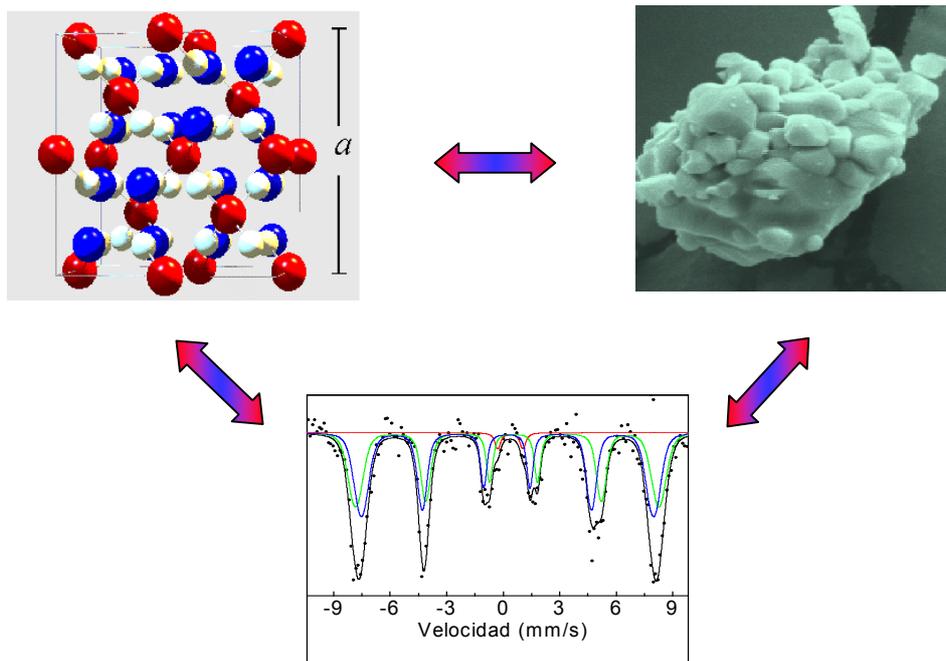




Tesis Doctoral

Preparación, caracterización y actividad catalítica de CuFe_2O_4 para el control de emisiones atmosféricas



Julia Elena Tasca

2010

Tasca, Julia E.

Preparación, caracterización y actividad catalítica de CuFe_2O_4 para el control de emisiones atmosféricas. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2011. E-Book.

ISBN 978-950-34-0807-0

1. Contaminación Atmosférica. 2. Catalizador. 3. Tesis de Doctorado. I. Título
CDD 541.395

Fecha de catalogación: 22/11/2011

Preparación, caracterización y actividad catalítica de CuFe_2O_4 para el control de emisiones atmosféricas

Tesis para optar por el grado de Doctor por

Julia Elena Tasca

**Facultad de Ciencias Exactas
Universidad Nacional de La Plata**

**Director de Tesis: Dra. Araceli Elisabet Lavat.
Co-Director de Tesis: Dra. María Gloria González.**

2010



A mis viejos

A mi hija

A la memoria de Claudia Quincoces

Este trabajo de Tesis fue realizado gracias a la Beca Interna de Postgrado tipo II del CONICET que me fue otorgada, y al apoyo financiero de las siguientes Instituciones:

Facultad de Ciencias Exactas, UNLP- CONICET

Facultad de Ingeniería, UNCPBA

Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica.

Agradecimientos

Es difícil resumir en unos pocos párrafos el camino recorrido en estos años, con sus vivencias, anécdotas, alegrías y tristezas, hasta concretar hoy este trabajo de tesis. Y sin lugar a dudas, es imposible nombrar a todas y cada una de las personas que de alguna manera colaboraron con este proyecto. Sin embargo, no puedo dejar de nombrar a aquellas personas, sin quienes este trabajo no hubiera sido posible.

En primer lugar quiero agradecer sincera y afectuosamente a las Dras. Araceli Lavat y María Gloria González, no solo por su trabajo paciente y comprensivo como directoras de esta tesis, sino por su ejemplo de mujeres sensibles y luchadoras, de quienes sigo aprendiendo a recorrer el camino de la investigación, pero también a compatibilizar el trabajo con el arte de ser mujer, madre, hija y amiga. Estaré eternamente agradecida por la oportunidad que me dieron. A la Dra. Claudia Quincoces, quien me ayudó y acompañó para completar las medidas hasta el final! No alcanzan las palabras para expresar mi agradecimiento y respeto. Siempre te recordaré.

También quiero agradecer a la Dra. Ana Alvarez por las medidas Mössbauer y su aporte a la discusión de los mismos, a las Dras. Esther Ponzi y Daniela Lick por las medidas TGA y de actividad, respectivamente; pero también por los cafés y las charlas compartidas y por hacerme sentir siempre parte de ustedes. A Marco, María Silvia, Gustavo, y toda la gente del CINDECA en general, por estar siempre dispuestos a darme una mano.

A mis compañeras de oficina y escritorio, Claudia, Alejandra y Cristina, por su compañerismo, sus aportes, su paciencia y también por las largas horas de mate y charlas compartidas.

A mis amigas: Marce, Lu, María Inés, Stella, Susana, Yanina y Gaby por comprender mis ausencias, por alentarme, escucharme y estar siempre dispuestas a tenderme una mano amiga para lo que fuera necesario.

Y quiero cerrar esta breve reseña de agradecimientos con el mayor de todos, el agradecimiento a mi familia. A mis viejos, mis amados viejos, quienes me enseñaron que siempre se debe seguir adelante, con honestidad y trabajo; y que están siempre dispuestos a colaborar para que yo cumpla

mis sueños y objetivos. Ellos son como siempre el pilar fundamental de mis logros y mi vida. Gracias por todo lo que me han dado y me siguen dando hoy en día. A mi hija preciosa, que con sus cuatro añitos de vida ha sido parte de esto y me ha acompañado en todas y cada una de las etapas de esta investigación, adaptándose a mis viajes, mis ausencias, mis horarios, y absolutamente a todo. A mis hermanas, Virginia y Sari, por alojarme, acompañarme, alentarme y cuidar a mi hija cada vez que lo necesité. A mi esposo, por apoyarme y alentarme siempre a terminar esta tesis. A mis suegros, por su tiempo, aliento y comprensión.

Es difícil nombrar sin olvidarse de nadie, por lo tanto, a todos aquellos que sin ser nombrados, conforman esa lista interminable de personas que han formado parte a lo largo del camino de este sueño cumplido.

INDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN. ASPECTOS GENERALES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	
1.1. CONTAMINACION ATMOSFÉRICA	2
1.2. CONTAMINANTES Y SUS EFECTOS	3
1.3. IMPACTOS DE LAS EMISIONES POR COMBUSTION EN LA CALIDAD DEL AIRE Y EL CLIMA	5
1.4. GAS LICUADO DE PETROLEO (GLP) Y GAS NATURAL COMPRIMIDO (GNC) COMO COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS DE LAS GASOLINAS CONVENCIONALES.	6
1.5. COMBUSTION CATALITICA	9
1.6. CATALIZADORES UTILIZADOS	12
1.6.1. Catalizadores basados en metales nobles	13
1.6.1.1. Catalizadores basados en paladio (Pd)	13
1.6.1.2. Catalizadores basados en platino (Pt)	17
1.6.1.3. Catalizadores basados en Rodio (Rh) y Oro (Au).....	18
1.6.2. Catalizadores basados en óxidos metálicos	19
1.6.2.1. Catalizadores basados en óxidos metálicos simples	19
1.6.2.2. Catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos.....	21
CAPITULO 2. DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ESPINELAS DE FÓRMULA AB_2O_4 Y DE LOS SOPORTES Al_2O_3, ZrO_2, ZSM-5.	
2.1. INTRODUCCION	38
2.2. ESTRUCTURA DE ESPINELA	38
2.2.1. Espinelas normales e inversas	41
2.2.3. Ferritas	45
2.2.3.1. Estructura de la ferrita $CuFe_2O_4$	47
2.2.4. Propiedades Superficiales y Actividad Catalítica de las ferrospinelas.	48
2.3. ESTRUCTURA DE LOS OXIDOS EMPLEADOS COMO SOPORTES	49
2.3.1. Estructura de alfa alúmina ($\alpha-Al_2O_3$).	49
2.3.2. Estructura de óxido de circonio (ZrO_2).	53
2.3.2.1. Estructura cúbica tipo fluorita	55
2.3.2.2. Estructura tetragonal.....	57
2.3.2.3. Estructura monoclinica	57

2.3.3. Estructura de zeolita ZSM-5	58
2.3.3.1. Composición y armazón estructural.	59
2.3.3.2. Zeolita ZSM-5	61
CAPITULO 3. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADARES	
3.1. INTRODUCCIÓN.....	68
3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	68
3.2.1 Catalizadores máxicos	69
3.2.1.1 Síntesis en fase sólida (FS) o Método Cerámico tradicional	70
3.2.1.2 Síntesis a partir de precursores nitratos (NIT)	70
3.2.1.3 Síntesis por ruta de precursores citratos (CI)	71
3.2.2 Catalizadores soportados	71
3.2.3 Descomposición térmica del precursor	73
3.2.4 Nomenclatura de los catalizadores.....	74
3.3 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES: DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS.	74
3.3.1. Difracción de Rayos X	74
3.3.2. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	79
3.3.3. Espectroscopia Mössbauer.....	84
3.3.4. Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	87
3.3.5. Análisis Térmico	90
3.3.6. Microscopia Electrónica de Barrido.....	93
3.3.7. Determinación de Superficie Específica	97
3.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	100
3.4.1. Cálculos cinéticos adicionales.....	105
CAPITULO 4. CATALIZADORES MASICOS. RESULTADOS Y DISCUSION	
4.1. INTRODUCCIÓN.....	111
4.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES MÁXICOS	111
4.2.1. Catalizadores máxicos obtenidos por el método cerámico tradicional	111
4.2.1.1. Difracción de rayos X (DRX).....	112
4.2.1.2. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	113
4.2.1.3. Espectroscopia Mössbauer	114

4.2.1.4. Reducción a temperatura programada con H ₂ (RTP).....	116
4.2.1.5. SEM	118
4.2.2. Catalizadores máxicos obtenidos por ruta de nitratos.	118
4.2.2.1. DRX	118
4.2.2.2. FTIR.....	119
4.2.2.3. Espectroscopía Mössbauer.....	121
4.2.2.4. RTP.....	123
4.2.2.5. SEM	124
4.2.2.6. Superficie Específica (BET).....	125
4.2.3. Catalizadores máxicos obtenidos por ruta de citratos.	125
4.2.3.1. DRX	125
4.2.3.2. FTIR.....	130
4.2.3.3. Análisis térmico.....	133
4.2.3.4. Espectroscopía Mössbauer.....	134
4.2.3.5. RTP.....	136
4.2.3.6. SEM-EDAX	137
4.2.3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	140
4.2.3.8. BET.....	143
4.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES	144

CAPITULO 5. CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZrO₂ OBTENIDOS POR RUTA DE CITRATOS. INFLUENCIA DE LA CARGA DE CATALIZADOR EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. INTRODUCCIÓN	153
5.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS OBTENIDOS POR RUTA DE CITRATOS.	154
5.2.1. Catalizadores soportados sobre ZrO₂ con una carga 10% P/P	154
5.2.1.1. DRX	154
5.2.1.2. FTIR.....	157
5.2.2. Catalizadores soportados sobre ZrO₂ con una carga 20% P/P	160
5.2.2.1. DRX	160
5.2.2.2. FTIR.....	161
5.2.2.3. RTP.....	162
5.2.3. Con una carga 30% P/P	163

5.2.3.1. Análisis Térmico.....	163
5.2.3.2. DRX	165
5.2.3.3. FTIR	167
5.2.3.4. Espectroscopia Mössbauer	169
5.2.3.5. RTP.....	171
5.2.3.6. SEM-EDAX	173
5.2.3.7. TEM.....	175
5.2.3.8. BET	178
5.2.4. Con una carga 50% P/P	179
5.2.4.1. DRX	179
5.2.4.2. FTIR	180
5.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA	181
5.3.1. Estabilidad Catalítica	188
5.4. RESULTADOS COMPARATIVOS DE ACTIVIDAD CATALITICA PARA CATALIZADORES OBTENIDOS POR RUTA DE NITRATOS CON 30% DE CARGA.	191
5.4.1. Caracterización Fisicoquímica de los catalizadores soportados obtenidos por ruta de nitratos.....	191
5.4.1.1. DRX	191
5.4.1.2. FTIR	193
5.4.1.3. RTP.....	194
5.4.1.4. SEM – EDAX.....	196
5.4.2. Resultados comparativos de Actividad Catalítica.....	198
CAPITULO 6. CATALIZADORES SOPORTADOS OBTENIDOS POR RUTA DE CITRATOS. INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	
6.1. INTRODUCCIÓN.....	206
6.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS.....	207
6.2.1. Catalizadores soportados sobre ZrO ₂ sulfatada (ZS).....	207
6.2.1.1. DRX	207
6.2.1.2. FTIR.....	211
6.2.1.3. Espectroscopia Mössbauer	216
6.2.1.4. RTP.....	218

6.2.1.5. SEM-EDAX	219
6.2.2. Catalizadores soportados sobre α-Al₂O₃.	220
6.2.2.1. DRX.	220
6.2.2.2. FTIR.....	222
6.2.2.3. Espectroscopía Mössbauer	223
6.2.2.4. RTP.....	225
6.2.2.5. SEM-EDAX	226
6.2.3. Catalizadores soportados sobre ZSM-5.	227
6.2.3.1. DRX.	227
6.2.3.2. FTIR.....	229
6.2.3.3. Espectroscopia Mössbauer	231
6.2.3.4. RTP.	233
6.2.3.5. SEM-EDAX	235
6.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA	236
CAPITULO 7. APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CuFe₂O₄ COMO CATALIZADOR, RECUPERABLE MAGNÉTICAMENTE, PARA LA DESACETILACIÓN SELECTIVA DE DERIVADOS DE CARBOHIDRATOS.	
7.1. INTRODUCCION	247
7.2. PROTECCION Y DESPROTECCION DE GRUPOS -OH	248
7.3. SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL CATALIZADOR	250
7.3.1. Preparación del catalizador	250
7.3.2. Procedimiento de desacetilación.....	250
7.4. RESULTADOS Y DISCUSION	251
7.4.1. DRX	251
7.4.2. FTIR.....	252
7.4.3. Separación del catalizador	253
7.4.4. Proceso de desacetilación.....	253
7.5. CONCLUSIONES	256
CONCLUSIONES GENERALES	261
PERSPECTIVAS A FUTURO	266

CAPITULO 1

Introducción. Aspectos generales y Revisión bibliográfica.

1.1. CONTAMINACION ATMOSFÉRICA

El término de “contaminación atmosférica” hace referencia a sustancias que ocasionan daños directos sobre animales, plantas y personas, es decir, ejercen un efecto local o regional [1].

Durante siglos, y especialmente en las ciudades, la contaminación del aire no fue un problema. Sin embargo, la expansión de la población y el desarrollo industrial ha modificado la naturaleza de la contaminación del aire. La presencia de grupos con alto consumo de materia y energía conduce necesariamente a la emisión de contaminantes por encima de las emisiones naturales. Esto perturba el desarrollo local y se hace crítico cuando la emisión de contaminantes es tal que el medio ambiente es incapaz de atenuar su impacto. En tal caso se producen cambios perdurables en las variables climáticas y en la concentración de agentes nocivos a la salud y el ecosistema. Los efectos nocivos de las emisiones, así como la necesidad de su control, se ponen de manifiesto frecuentemente, especialmente impulsada por el desarrollo tecnológico, en particular en lo que respecta a los sectores energéticos y del transporte.

La mayoría de los compuestos que contaminan el aire, producidos a causa de la actividad humana, son también producidos naturalmente, ya sea debido a emisiones biogénicas directas ó debido a reacciones químicas asociadas a las mismas. El proceso de combustión es naturalmente contaminante dando lugar a la generación de sustancias diversas, que contribuyen en elevado porcentaje a la contaminación que se produce en el mundo. Sin embargo, en cierta medida, la naturaleza posee mecanismos para removerlos de la atmósfera, convirtiéndolos en sustancias inofensivas para la vida. Tales compuestos pasan a considerarse contaminantes cuando su concentración, en un dado tiempo, supera la capacidad natural de conversión en sustancias inocuas.

El interés por el desarrollo de procesos limpios es, desde hace ya un tiempo al presente, una inquietud cada vez más extendida en las sociedades industrializadas actuales.

Es esta la fuerza impulsora inicial que tradujo en necesidad el desarrollar nuevas técnicas y procesos compatibles con el medio ambiente, sin dejar de lado la rentabilidad y la productividad que busca finalmente la actividad industrial; estableciéndose de esta manera una relación de compromiso entre intereses diferentes y planteando un desafío muy interesante en el ámbito de la investigación científica bajo el concepto de mejor tecnología viable.

Existe una gran cantidad de sustancias químicas que pueden contaminar el aire, las más comunes, sometidas a medidas de control, son: el monóxido de carbono, el dióxido de azufre, compuestos orgánicos, material particulado, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles.

1.2. CONTAMINANTES Y SUS EFECTOS.

En lo que respecta a las sustancias contaminantes no solo interesa destacar el origen, como se mencionó hasta ahora, sino también su importancia cuali y cuantitativa en cuanto a los efectos que provoca. La valoración de estos efectos es uno de los criterios fundamentales para establecer las normas de calidad o los niveles permitidos. Por ello también es útil estudiar la procedencia de los contaminantes.

Los contaminantes denominados primarios se encuentran presentes como tales (en la misma forma química) tanto en la atmósfera como en el foco de emisión; como por ejemplo SO_2 , H_2S , NO , NH_3 , CO , CO_2 , compuestos orgánicos volátiles (COV's, etc.). Los contaminantes denominados secundarios son originados por transformaciones químicas a partir de los primarios. Son ejemplos de estos el O_3 , SO_3 , H_2SO_4 , NO_2 , HNO_3 ; responsables además de la disminución de la capa de ozono, de la lluvia ácida y el smog fotoquímico

Para la mayoría de los propósitos de clasificación, las fuentes de contaminación se pueden agrupar en móviles y estacionarias, las primeras involucran el transporte automotor (automóviles, etc.) y las segundas involucran refinerías, plantas generadoras de electricidad, calderas,

incineradores de basura, uso de diferentes materiales de construcción tanto en la industria como en los hogares, solventes, etc.

A continuación se detallan las fuentes de emisiones principales, así como los principales efectos nocivos para la población, de los contaminantes sometidos a control en el mundo.

•MONÓXIDO DE CARBONO

El monóxido de carbono es un gas emitido por la combustión incompleta del carbono que contienen los combustibles. La principal fuente de emisión de CO es el transporte.

Como consecuencia de la implementación cada vez más frecuente de medidas de control de las emisiones y a mejoras en la eficacia energética, las emisiones de este contaminante han comenzado a disminuir.

El CO es una sustancia tóxica que provoca asfixia ya que desplaza el oxígeno unido a la hemoglobina. El hierro de la hemoglobina tiene más afinidad por el CO que por el O₂. La gravedad de estos efectos depende del nivel y del tiempo de exposición.

•DIOXIDO DE AZUFRE

Las principales fuentes antropogénicas de dióxido de azufre en la atmósfera son la combustión del carbón y la fundición de metales ferrosos y no ferrosos, especialmente el cobre.

El dióxido de azufre es un irritante pulmonar que resulta nocivo para personas con problemas respiratorios. Sin embargo, los efectos más perjudiciales no los origina el SO₂ sino su producto de oxidación, los aerosoles de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico irrita la región pulmonar, los pulmones se hinchan y los conductos respiratorios se bloquean, originando daños irreversibles en el sistema respiratorio.

•COMPUESTOS ORGANICOS TÓXICOS

Muchos compuestos orgánicos son tóxicos, pero solo un número limitado de ellos son contaminantes atmosféricos. Muchas de las toxinas presentes en el ambiente, y que son transportadas por el aire, no se inhalan en cantidades significativas sino que se depositan o se introducen en la cadena alimenticia. Los compuestos orgánicos que actúan como contaminantes son los aldehídos, benceno e hidrocarburos aromáticos.

•MATERIAL PARTICULADO

El interés por las partículas atmosféricas se debe a dos causas: afectan al balance de radiación terrestre y poseen efectos nocivos sobre la salud. Las partículas penetran en los pulmones, bloqueándolos y evitando el paso del aire, ocasionando efectos dañinos.

•OXIDOS DE NITRÓGENO y COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs) no son contaminantes primarios. Son los ingredientes principales en la formación del *smog fotoquímico*, la neblina amarillenta que recubre la mayoría de las grandes ciudades del mundo. Los efectos más dañinos del smog son originados por el ozono y otros oxidantes, los que se originan por la acción combinada de NO_x y COVs.

•OZONO Y OTROS OXIDANTES

Las emisiones antropogénicas destruyen el ozono estratosférico, pero favorecen la formación del ozono troposférico mediante el fenómeno del smog fotoquímico. El ozono presente a nivel del suelo ablanda el caucho, destruye las plantas, y en los humanos causa problemas respiratorios e irritación ocular a concentraciones muy bajas de ozono.

1.3. IMPACTOS DE LAS EMISIONES POR COMBUSTION EN LA CALIDAD DEL AIRE Y EL CLIMA

Un requisito previo para la revolución industrial que tuvo lugar a mediados del siglo XIX, fue la posibilidad de extraer trabajo de los combustibles a través de la combustión. La utilización de los combustibles desde entonces ha sido una importante fuerza motriz para la sociedad.

Sin embargo, ya desde los comienzos de la revolución industrial, se observaron problemas de contaminación y el hombre ha tenido que lidiar con los subproductos de la combustión. Estos subproductos incluyen los principales productos de la combustión, como dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) y vapor de agua (H₂O), junto con una variedad de trazas de gases y emisiones de aerosoles que tienen muchos impactos sobre la calidad del aire, la salud humana y el clima [2].

La contaminación por combustión fue considerada, en los comienzos, como un problema local. Sin embargo, el uso de combustibles se intensificó en el siglo XX y fue entonces que creció la toma de conciencia acerca de las emisiones como un problema ambiental mundial. Durante la década de 1940 y principios de 1950, la combustión de carbón con alto contenido de azufre llevó a la formación del denominado “smog asesino” [3]. Las emisiones generadas a partir de la combustión del carbón por parte de la industria y de la calefacción doméstica, dieron como resultado altos niveles de dióxido de azufre (SO_2) y partículas en suspensión (PM). Esto originó una concentración extremadamente alta de los contaminantes en las grandes ciudades, y por ende, una exposición de los habitantes de estas ciudades a niveles muy altos de contaminación, dando como resultado la muerte de miles de personas con diferentes afecciones de salud.

Hasta ese momento, la contaminación del aire era vista como el precio del progreso. Los desastres ecológicos, sin embargo, demostraron el potencial letal de la contaminación atmosférica y condujeron a la aprobación de nuevos reglamentos por parte de algunas legislaturas, que se pusieron en marcha para restringir el uso de combustibles sucios en la industria y la prohibición de las emisiones incontroladas de humo negro. Ejemplos de éstas legislaciones innovadoras son La Ley de la ciudad de Londres de 1954 y La Ley de Aire Limpio de Estados Unidos de 1956 y 1968 [2].

Actualmente, es bien sabido que los procesos de combustión dan como resultado un número de diferentes emisiones que se pueden conectar a los problemas ambientales locales y globales, tales como el calentamiento global, la lluvia ácida y el agotamiento de la capa de ozono.

1.4. GAS LICUADO DE PETROLEO (GLP) Y GAS NATURAL COMPRIMIDO (GNC) COMO COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS DE LAS GASOLINAS CONVENCIONALES.

El metano (gas natural), propano y butano se han propuesto como alternativas limpias de las gasolinas convencionales, líquidos y combustibles diesel.

El gas natural está compuesto principalmente de metano, pero puede contener pequeñas cantidades de propano, butano y alquenos. El gas natural se maneja normalmente en forma de gas comprimido, el cual se conoce como gas natural comprimido (GNC). El metano es un combustible atractivo desde muchos puntos de vista. Tiene una reactividad atmosférica baja y por lo tanto tiene bajo potencial para la formación de ozono troposférico.

El propano y butano son los componentes principales del denominado gas licuado de petróleo (GLP), que también posee una reactividad atmosférica razonablemente baja y bajo potencial de formación de ozono a nivel del suelo. Las reducciones en las emisiones de CO, las emisiones de hidrocarburos reactivos y óxidos de nitrógeno son posibles con el uso de estos combustibles, en particular si los motores están diseñados para estos combustibles y hacen uso de catalizadores apropiados para el control de emisiones [4-7].

El metano, propano y butano tienen reactividades bajas con el radical hidroxilo, lo que conduce a una larga vida atmosférica y un bajo potencial de formación de ozono [8, 9]. Sin embargo, las olefinas asociadas, tales como etileno, propileno y buteno son muy reactivos con el radical hidroxilo. Así, estos alquenos altamente reactivos, presentes en el GLP en bajas concentraciones, pueden causar problemas considerables en las emisiones de combustible no quemado. Estas emisiones pueden tener lugar en el escape de los recipientes de gas licuado de petróleo o durante la transferencia del combustible entre contenedores. Cuando se utiliza como combustible para el transporte, las emisiones de olefinas sin combustionar también son el resultado de los arranques en frío o en vehículos sin convertidores catalíticos.

Por otra parte, las tasas de emisión de CO están en función de la relación aire / combustible, y los vehículos que utilizan combustibles gaseosos tienen un gran potencial para reducir las emisiones de CO, ya que pueden operar en relaciones estequiométricas aire / combustible durante el arranque en frío, momento en el cual las emisiones de CO son más elevadas.

Estudios que comparan los vehículos con GNC, GLP, metanol, etanol y naftas mostraron que en los vehículos con GLP y GNC, en general, se registraron emisiones más bajas de CO, benceno, 1,3-butadieno, y aldehídos [10]. Las emisiones de COVs también se redujeron con el uso de GNC y GLP en comparación con la nafta o los combustibles de alcohol.

Se deben tener en cuenta otros problemas al considerar el cambio de combustibles líquidos a GNC o GLP [11]. El inconveniente principal y único para el metano se encuentra en su reactividad muy baja. Su permanencia en la atmósfera se ha estimado en aproximadamente 10 años [12]. El metano es un gas de efecto invernadero muy fuerte, con muchas fuentes naturales. Sin embargo, el potencial de las emisiones de metano a partir de fuentes fósiles tiene un impacto importante sobre el cambio climático. El uso de los fósiles para obtener el GNC y el GLP también aumentaría las emisiones de CO₂, aunque en cantidades menores que con el uso de la gasolina.

Es cada vez más evidente que tenemos que disminuir nuestro consumo de combustibles fósiles para hacer frente a los impactos sobre la calidad del aire y el cambio climático. El primer intento de lograr esto ha sido el intento de convertir a los biocombustibles renovables, como los combustibles de alcohol y biodiesel. Los estudios indican que mientras que la combustión de estos combustibles renovables, en algunos casos, generan una reducción de los contaminantes controlados por la legislación vigente, las emisiones pueden contener cantidades significativas de contaminantes igualmente importantes, todavía no reglamentados. El uso de combustibles de alcohol puede conducir a algunas reducciones en las emisiones de CO y COV, con el correspondiente aumento de las emisiones de NOx.

Dado que la mayor parte de las emisiones por combustión de hidrocarburos, como CO y aldehídos, se produce durante el arranque en frío del motor, la investigación está dirigida a mejorar el rendimiento del catalizador a bajas temperaturas y la incorporación de diseños de sistemas catalíticos precalentados, lo cual será importante para la reducción de las emisiones de los combustibles fósiles y los biocombustibles.

El gas natural comprimido es ciertamente un combustible más limpio que la gasolina. El uso principal del gas natural se da probablemente en plantas

de energía estacionaria en las que las emisiones por fugas pueden ser mejor controladas. La combustión incompleta de metano da lugar a emisiones de formaldehído, pero esto puede ser controlado con el uso de convertidores catalíticos.

Dado que la reactividad del propano es menor que la de los butanos, la concentración de los gases emitidos por los automóviles alimentados a GLP es mucho más alta. Por lo tanto, con la intención de controlar en este caso la emisión de hidrocarburos, se requiere de un catalizador eficiente para la combustión total de propano a bajas concentraciones.

1.5. COMBUSTION CATALITICA

La mayoría de las tecnologías impulsadas por la combustión emiten contaminantes como NO_x, CO e hidrocarburos no quemados. Como se ha visto anteriormente, la polución del aire atenta contra cualquier forma de vida y produce serios daños materiales, por lo que constituye un problema que requiere urgente solución. Como medida preventiva, la legislación de los países desarrollados impone límites de emisión de gases a la atmósfera cada vez más estrictos. Mientras tanto se trabaja exhaustivamente para reducir la cantidad de contaminantes.

Las tecnologías de control disponibles pueden clasificarse en dos grupos:

- 1) Medidas primarias, relacionadas con el control de la combustión.
- 2) Medidas secundarias, relacionadas con el control post-combustión, es decir, medidas relacionadas con el tratamiento de los gases emitidos a la atmósfera.

Las tecnologías secundarias, en general, implican procesos complicados y costosos, y existe actualmente un gran desarrollo comercial en este campo, como los catalizadores de tres vías que se utilizan comercialmente en los vehículos.

Las medidas primarias están relacionadas con el proceso de combustión en sí, modificando el contenido de nitrógeno de las naftas, disminuyendo las temperaturas de combustión o el sistema de combustión.

Este último es un enfoque más progresista, haciendo frente al problema de las emisiones antes de que se plantee. En este sentido, una de las tecnologías más prometedoras que utiliza este enfoque es la combustión catalítica a baja temperatura [13-15], lográndose niveles ultra bajos de NO_x, CO y combustibles no quemados.

La combustión catalítica, entendida en sentido amplio como la reacción de oxidación en la superficie del catalizador, ha sido ampliamente investigada en los últimos años [16]. El interés en este proceso surge por dos razones: para reducir la contaminación y para la generación de energía. Ha habido una creciente conciencia a propósito de los problemas ambientales y sanitarios derivados de la contaminación causada por las distintas industrias y los escapes de los automóviles, de la necesidad de herramientas que contribuyan a eliminar la contaminación generada por la combustión. Esta conciencia ha llevado a la promulgación de reglamentos estrictos para la emisión de diversos contaminantes (por ejemplo, NO_x, SO_x y los gases de efecto invernadero) [16].

La combustión catalítica se diferencia de la combustión homogénea en que se produce sobre una superficie catalíticamente activa. Esto permite que el mecanismo de reacción siga otra ruta, con menor energía de activación que facilita la reacción y permite operar a más bajas temperaturas.

La combustión catalítica se puede dividir en dos tipos: combustión catalítica a baja temperatura y alta temperatura. Además de la obvia diferencia en la temperatura de funcionamiento, los dos tipos tienen varias diferencias en términos de aplicación y condiciones de funcionamiento.

La combustión catalítica a baja temperatura se suele utilizar entre 150°C hasta aproximadamente 400°C. Una de las aplicaciones más importantes de este tipo de combustión es la reducción de los hidrocarburos volátiles (COV). En la mayoría de los casos, la concentración de los elementos combustibles está muy por debajo del límite de inflamabilidad inferior (hasta unos pocos miles de ppm) y por lo tanto, sería imposible de sostener una llama estable. Mediante el uso de un catalizador, la energía de activación de la reacción de combustión disminuye y la temperatura necesaria para la combustión completa es menor, lo que resulta en un coste energético más bajo.

La combustión catalítica de alta temperatura se suele utilizar entre 500°C a 1500°C para generar calor y electricidad, y la concentración de los componentes combustibles es mucho más elevada (normalmente por encima de 20000 ppm). Durante las últimas décadas, la investigación en el campo de la combustión catalítica ha sido extensa. El objetivo general ha sido, en la mayoría de los casos, reducir las emisiones procedentes de la combustión. La posibilidad de reducir las emisiones con la combustión catalítica proviene de la capacidad del catalizador para disminuir la energía de activación de las reacciones de combustión. Este descenso de la energía de activación significa que la combustión completa se puede conseguir a menor temperatura que para la combustión homogénea. Esto permite una combustión estable que debería alcanzarse en temperaturas más bajas que la temperatura umbral para la formación de NO_x térmico (1500°C). Por lo tanto, los bajos niveles de NO_x, CO e hidrocarburos no quemados se pueden alcanzar simultáneamente.

La combustión catalítica se propuso ya en los años 70, pero sólo recientemente están disponibles comercialmente algunos catalizadores para tal fin. Es una alternativa viable para reducir significativamente la temperatura de quemado de los combustibles fósiles en general y del GNC y GLP en particular, recurriendo al uso de catalizadores adecuados que permiten controlar la combustión en condiciones adversas para los procesos homogéneos [17].

La Figura 1, por ejemplo, muestra de manera esquemática los perfiles de temperatura de un quemador convencional y de un sistema catalítico. La concentración elevada de metano en los quemadores convencionales es necesaria para lograr la formación de llama estable. Esto produce zonas de elevadas temperaturas (>1500°C) que facilitan la reacción de N₂ y O₂ para formar NO. Cuando la combustión es asistida catalíticamente se puede operar con mezclas más pobres con una mejora en la eficiencia energética y significativa disminución en la producción de NO_x [17].

La tecnología más viable actualmente para llevar a la práctica la combustión catalítica en turbinas de gas es la llamada combustión híbrida. Esta consiste en una combinación de combustión catalítica y homogénea

(Figura 1, perfil b) que de acuerdo a como se lo ordena, conduce a diferentes condiciones de operación que presentan requerimientos variables para las formulaciones catalíticas a ser empleadas [15].

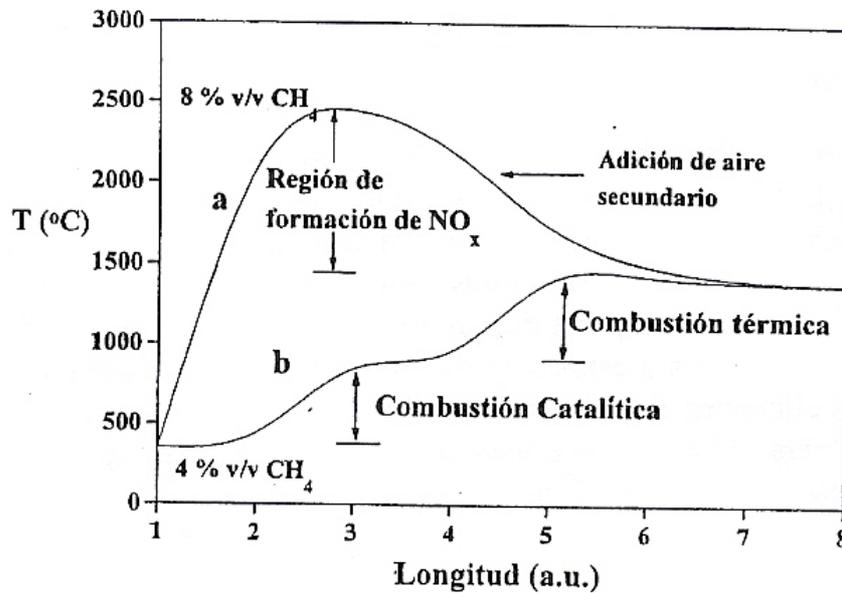


Figura 1. Perfiles de temperatura: a) Combustión a llama convencional. b) Sistema híbrido catalítico-homogéneo [15]

1.6. CATALIZADORES UTILIZADOS

Los sistemas de combustión catalítica, para ser competitivos, requieren alta actividad para quemar gas a la temperatura de entrada (250°C) y materiales que mantengan la superficie específica y la actividad a temperaturas del orden de 1000°C. Esto es imposible de lograr con un solo tipo de catalizador y por ello la solución práctica pasa por la utilización de al menos dos tipos de catalizadores capaces de operar en los dos extremos de temperaturas mencionados.

El sistema catalítico utilizado en la combustión, en general, consiste en un elemento activo y un soporte o sustrato. El gran número de permutaciones y combinaciones utilizadas en los sistemas catalíticos para el proceso de combustión hace que sea difícil clasificarlos de manera sistemática. Además, determinados componentes que actúan como catalizadores de combustión,

a su vez, se pueden utilizar como soportes o sustratos en otros sistemas catalíticos. En esta revisión se abordarán, en primer lugar, los catalizadores de metales nobles (Pd, Pt, Rh y Au), seguido por los catalizadores de diferentes óxidos de metales (óxidos metálicos simples, perovskitas, dopado con óxidos metálicos y hexa-aluminatos).

1.6.1. Catalizadores basados en metales nobles

La mayoría de las investigaciones dirigidas a la combustión catalítica ha involucrado a los metales nobles. Entre los varios metales nobles, sólo Pd y Pt se han considerado para la combustión de alcanos livianos, debido a la mayor volatilidad de los otros metales nobles. La mayor actividad catalítica por sitio y una mayor resistencia al envenenamiento de azufre (por debajo de 500 °C) son las principales ventajas de los catalizadores de metales nobles por sobre los catalizadores de óxidos metálicos [16].

1.6.1.1. Catalizadores basados en paladio (Pd)

Hay en la literatura varios estudios disponibles que tratan de determinar la naturaleza del sitio activo y los detalles sobre los mecanismos de las reacciones de oxidación de alcanos livianos sobre catalizadores basados en Pd [18-31]. Sin embargo, los puntos de vista sobre la naturaleza de la superficie activa y las especies de Pd involucradas en la combustión son contradictorias. En general, se reconoce ahora, que el Pd experimenta un proceso de oxidación durante el curso de la reacción de combustión y que el estado de oxidación del Pd juega un papel importante en la determinación de la actividad del catalizador [18, 20-22, 30, 32].

Una de las cuestiones claves en la literatura ha sido si la oxidación de metano es sensible o no a la estructura del paladio. Aunque la mayoría de los grupos de investigación ha informado que la reacción de oxidación de metano es sensible a la estructura [32-36], ha habido alguna sugerencia contradictoria [37].

Diversos grupos de investigación han estudiado el efecto del tamaño de partícula sobre el TOF para la oxidación de metano, como una medida de la actividad catalítica (TOF, Turn Over frequency: velocidad de reacción por sitio).

La sensibilidad a la estructura de la reacción de oxidación de metano se ha atribuido a las reactividades diferentes del oxígeno adsorbido en la superficie de Pd [18, 32]. Briot y Primet investigaron el efecto del envejecimiento de la muestra (a 873 K bajo la influencia de metano, oxígeno y nitrógeno; $O_2/CH_4 = 4$) sobre la actividad del Pd en la oxidación de metano [33]. En buen acuerdo con Hicks y colaboradores [32], observaron un aumento significativo en el TOF en las muestras envejecidas, que como resultado del envejecimiento sufrieron un aumento de tamaño de las partículas de 7 a 16 nm. Baldwin y Burch [38], por otra parte, no observaron una clara correlación entre el tamaño de partícula y la velocidad de la reacción.

La espectroscopia XPS y los estudios elipsométricos han sido efectivamente utilizados para adquirir los conocimientos en los sistemas basados en Pd [27, 34, 39]. Los resultados XPS de Haack y Otto [34] demostraron que sobre las partículas más pequeñas de Pd había una mayor tendencia a depositarse carbono durante la combustión incompleta de metano, en comparación con los catalizadores de partículas más grandes de Pd. La menor actividad en el caso de las partículas pequeñas de Pd se relacionó con el envenenamiento parcial de los sitios activos.

Los estudios cinéticos sobre catalizadores basados en Pd mostraron una dependencia respecto de los alcanos livianos de 0.5 hasta 1.0 [19, 24, 37, 40, 41], mientras que la dependencia del oxígeno fue muy débil o de orden cero [19, 40, 41].

Una gran variedad de soportes y combinaciones de estos ha sido empleada con Pd para la combustión de alcanos livianos a los fines de comprender el efecto del soporte y para optimizar la actividad y estabilidad del sistema catalítico [42-63].

Aunque la alúmina, por lo general, ha sido empleada como soporte de los catalizadores de Pd [20, 22, 23, 25, 28, 33, 64-70], otros soportes, como la

sílice [49], los óxidos de metales [71, 72], la circonia [43, 45], tamices moleculares [51-54, 73] y combinaciones de soportes [42, 56, 59] también han sido considerados.

Mizushima y Hori compararon la actividad de los catalizadores de paladio soportados sobre alúmina comercial y una alúmina preparada por el método aerogel [70]. Según los autores, la mejor actividad y la excelente resistencia al calor del catalizador de Pd/alúmina-aerogel estaban relacionadas con una mayor interacción de las partículas de Pd con el soporte sintetizado, y no con los atributos del soporte, como la superficie y la distribución de tamaño de poros. Pecchi y colaboradores [49] investigaron la oxidación de metano sobre catalizadores Pd/SiO₂ preparado por el método sol-gel. El método sol-gel, que proporciona un mayor control en la síntesis del catalizador, puede ser utilizado para obtener una mayor homogeneidad, una mayor superficie y más importante aún, una mayor estabilidad térmica de los catalizadores soportados [74-76].

K. Sekizawa y colaboradores [57] estudiaron el sistema Pd/ZrO₂ y revelaron una fuerte dependencia de la actividad, para la combustión de propano, de la fase cristalina del soporte; siendo la circonia en la fase monoclinica más eficaz que en la fase tetragonal. Yazawa y colaboradores [77] investigaron la influencia de la fuerza ácida del soporte en la actividad de combustión de propano a bajas temperaturas en diversas concentraciones de O₂/propano. El estado parcialmente oxidado del Pd resultó ser el más activo para la combustión de propano. El estado de oxidación y no el tamaño de las partículas de Pd fue alegado como el principal factor para la mejor actividad. Los soportes ácidos obstaculizaron la oxidación del paladio, mientras que los soportes básicos mejoraron la oxidación de Pd.

Uno de los aspectos de gran interés es el efecto del CO₂, el agua y los compuestos a base de azufre en la combustión de alcanos livianos. Mientras que el CO₂ y el agua son productos de la combustión, los compuestos a base de azufre suelen estar presentes en pequeñas cantidades en el gas natural.

Aunque la presencia de sulfuros causa la desactivación en ambos sistemas, Pd/alúmina [78, 79] y Pd/sílice, el efecto del envenenamiento es más indulgente en el primer caso [80] ya que la alúmina puede atrapar grupos sulfatos [81, 82]. Yu y colaboradores [83] atribuyen el efecto de envenenamiento por azufre sobre el sistema Pd/alúmina a la formación de sulfato de aluminio por encima de 473 K. La investigación FT-IR del catalizador post-reacción envenenado reveló la presencia de grupos sulfitos y sulfatos, que se tradujo en una disminución significativa del área superficial BET. Sin embargo, la reducción con H₂ a 873 K eliminó de la superficie los grupos SO_x regenerando el catalizador envenenado. Ferrandon y colaboradores [84] revelaron que una combinación de Pd con óxido de manganeso y óxido de cobre presenta una mayor resistencia al envenenamiento por azufre que el catalizador Pd/alúmina solo.

Aunque comúnmente el agua tiene un efecto de inhibición significativo sobre la de la reacción de combustión [19, 22, 24, 37, 85-92], el efecto del CO₂ es un poco controversial [24, 37, 86, 93]. Sin embargo las investigaciones realizadas por Schmal y colaboradores [89] pusieron de manifiesto que la eliminación del agua por aumento de la temperatura puede volver a desplazar el equilibrio de adsorción hacia la formación de sitios activos, lo que significa que el efecto inhibitor del agua es reversible. Por otra parte, Mowery y colaboradores [91] observaron que los grupos de SO_x en la superficie agravan aún más el efecto perjudicial del agua.

Nomura y colaboradores [88] estudiaron el efecto de la adición de agua para catalizadores soportados sobre materiales microporosos silicoaluminofosfatos (SAPO), Pd/SAPO-5 y Pd-Pt/SAPO-5 y encontraron que la adición de Pt fue favorable para suprimir el efecto inhibitorio del agua en la combustión de metano, a causa de un efecto sinérgico de Pd y Pt. Del mismo modo, un estudio realizado por Ryu y colaboradores [94] en los sistemas bimetálicos reveló que la adición de Ru a Pd fue favorable para la combustión de metano en presencia de H₂S. Esto se atribuyó a la dispersión mejorada de Pd en presencia de Ru y también a la mayor resistencia al envenenamiento por parte del Ru.

En general, las investigaciones sobre los sistemas bimetálicos han mostrado una mayor resistencia al envenenamiento por azufre y/o vapor. A su vez, se encontró que el método de preparación de los catalizadores bimetálicos de Pd-Pt tiene una profunda influencia sobre la oxidación de metano, propano y propileno [95].

1.6.1.2. Catalizadores basados en platino (Pt)

Aunque los catalizadores a base de paladio han sido mayormente preferidos para la combustión, los catalizadores a base de Pt han demostrado ser superiores en algunas condiciones [40, 96-99].

Los estudios cinéticos realizados por Aryafar y Zaera [40] sobre la oxidación completa de alcanos livianos (metano, etano, propano y n-butano) sobre láminas de Ni, Pd y Pt han demostrado que el Pt es más activo para la combustión de todos los compuestos, salvo para el metano. Los catalizadores de Pt soportados sobre circonia sulfatada ($\text{Pt}/(\text{SO}_4^-)/\text{ZrO}_2$) también fueron encontrados más eficaces para la combustión que los catalizadores basados en Pd [96].

Una serie de materiales, tales como la alúmina [32, 100-102], los tamices moleculares [103], sólidos superácidos [104], monolitos [99, 105-108], fibra de sílice [109], óxidos de metal [110] y circonia [111], han sido investigados como soportes para catalizadores de combustión a base de Pt.

Burch y colaboradores [98] detectaron la ausencia del efecto de tamaño de partícula sobre catalizadores de Pt soportados sobre alúmina, en contradicción directa con los resultados del trabajo previo de Hicks y colaboradores [32], quienes observaron un mayor TOF para las partículas más grandes de Pt. Chiba y colaboradores [100] investigaron el efecto de la presión parcial de oxígeno en la combustión de propano y propeno sobre Pt/alúmina. Si bien un aumento de la presión parcial de oxígeno mejora la combustión de propeno, una presión parcial de oxígeno superior a la cantidad estequiométrica mostró un efecto perjudicial en la combustión de propano. Ishikawa y colaboradores [104] investigaron el efecto de la acidez del soporte sobre la actividad para la combustión de propano sobre

catalizadores a base de Pt. Los soportes muy ácidos resultaron ser favorables para el proceso, ya que impiden la oxidación de los catalizadores de Pt soportado.

1.6.1.3. Catalizadores basados en Rodio (Rh) y Oro (Au)

Hay relativamente pocos estudios disponibles en la literatura acerca de combustión de alcanos sobre catalizadores basados en Rh [112-114]. Pecchi y colaboradores emplearon el método sol-gel para preparar los catalizadores soportados Rh/ZrO₂ [113] y Rh/ZrO₂-SiO₂ [114]. Mientras que el aumento de la dispersión de Rh y la presencia de especies Rh^{δ+} [113] son responsables por la mayor actividad de oxidación de etano, los iones cloruro mostraron ser inhibidores de la actividad del catalizador [114].

Hasta hace unos años, el oro se consideraba ineficiente como catalizador. Esta confusión se descartó cuando Haruta y colaboradores [115] observaron una alta actividad catalítica para la oxidación de CO en catalizadores de Au/TiO₂ con elevada dispersión (incluso a temperaturas por debajo de la ambiente). Aunque la oxidación de CO se ha investigado ampliamente sobre catalizadores de Au soportados [115-120], los estudios relacionados con la combustión de alcanos livianos sobre este tipo de catalizadores son relativamente escasos. Los estudios realizados por Waters y colaboradores [121] con catalizadores basados en Au co-precipitado indicaron que la actividad catalítica para la combustión de metano aumentaba en el siguiente orden:



Nieuwenhuys y colaboradores [122] investigaron el efecto del tamaño de las partículas de oro en la actividad de Au/Al₂O₃ para la combustión de metano. De modo similar al caso de la oxidación de CO, se ha reportado un fuerte efecto del tamaño de partícula sobre la actividad [115, 117], la cual fue mayor para las partículas pequeñas de oro. Se observó, también, una fuerte influencia del método de preparación del catalizador en la dimensión de las

partículas de Au y en consecuencia, también sobre la energía de activación del catalizador. Si bien la energía de activación para la reacción aumentó con el aumento del tamaño de las partículas, el factor pre-exponencial disminuyó.

1.6.2. Catalizadores basados en óxidos metálicos

Las consideraciones económicas y la escasez de metales nobles han hecho necesaria la búsqueda de materiales alternativos para emplear como catalizadores en los procesos de combustión. Dentro de los sistemas catalíticos más promisorios se encuentran los compuestos por óxidos metálicos. Estos materiales se proponen como sustitutos de los metales nobles, debido a su menor costo y mayor estabilidad térmica. Además, suprimen la formación de NO_x a partir de los combustibles con contenido de nitrógeno. Sin embargo, estos óxidos de metales poseen algunas desventajas, como por ejemplo, la reducción de la actividad catalítica por sitio. Entre los diversos óxidos de metales (óxidos metálicos simples, óxidos metálicos dopados, perovskitas, espinelas, otros óxidos metálicos mixtos), las perovskitas son las que han sido más ampliamente consideradas. En esta sección se presenta en primer lugar una revisión del empleo de óxidos metálicos simples, seguido de un debate sobre los óxidos mixtos de metales. Este grupo es muy amplio, razón por la cual, los óxidos mixtos han sido clasificados en pequeños grupos representativos.

1.6.2.1. Catalizadores basados en óxidos metálicos simples

Los óxidos simples de metales de transición, como el óxido de cobre, cobalto, manganeso y de cromo han mostrado ser catalizadores activos para la combustión [123-128]. Marion y colaboradores [123] encontraron que la carga de Cu tenía una profunda influencia en la estructura de la fase CuO formada en el catalizador CuO/alúmina. Una carga más pequeña condujo a una mayor dispersión y la formación de un óxido iónico, mientras que una carga más alta produjo la formación de un óxido más covalente. Una carga

superior de cobre dio como resultado una menor actividad catalítica para la combustión de metano por unidad de masa o por mol de cobre [123, 129]. Se encontró que el envejecimiento a temperaturas altas tenía un efecto perjudicial sobre la actividad catalítica debido a la reacción del CuO con el soporte. La posible reacción a altas temperaturas entre el componente activo y el soporte representa una desventaja importante para los catalizadores de óxido metálicos. Primet y colaboradores han promovido el uso de materiales con estructura de espinela (AB_2O_4) como soporte para eludir el problema anterior [130-137]. Su investigación reveló que el aluminato de zinc ($ZnAl_2O_4$), óxido de tipo espinela, no interactúa con el CuO a altas temperaturas y por lo tanto le otorga una gran estabilidad al catalizador. Sin embargo, al preparar el catalizador por métodos convencionales, se obtuvo una baja dispersión del CuO sobre el aluminato de zinc debido a su superficie específica reducida. Por otra parte, el aluminato de Zn preparado por método sol-gel [134] mostró una alta área específica y el catalizador resultante de la impregnación del aluminato de zinc preparado por este método exhibió una gran actividad para la combustión de metano. Park y Ledford [135] han investigado la dependencia de la actividad de los catalizadores para la oxidación de metano respecto de la estructura del catalizador CuO/alúmina. Al igual que en estudios previos [123, 129], encontraron una disminución de la actividad de oxidación de metano con el aumento de la carga de Cu sobre el soporte. Los autores afirman que las especies de Cu aisladas en la superficie fueron más activas que el CuO cristalino y, por ende, el aumento de carga de Cu se cree que resulta en la formación de cristallitos de CuO poco dispersos, dando lugar a la menor actividad.

Busca y colaboradores han llevado a cabo un estudio exhaustivo de la combustión de compuestos C_3 sobre catalizadores de óxidos metálicos simples [136-138]. Si bien los autores observaron huellas de propeno y etileno en la conversión incompleta de propano sobre Mn_3O_4 , sólo se detectó CO_2 en un ambiente altamente oxidante y conversión completa de propano [136]. Estudios posteriores realizados por el mismo grupo [137] revelaron que el catalizador Fe_2O_3 puro tenía menor actividad para la combustión de

propano y propeno en comparación con los valores de los catalizadores de óxido de manganeso.

Una investigación acerca de la combustión de metano sobre catalizadores basados en óxidos de Mn, MnOx, realizada por Zaki y colaboradores [124] sugirió que los soportes ácidos, como la sílice-alúmina fueron favorables para la oxidación del metano. El MgO, que es un óxido metálico térmicamente estable, se ha empleado como soporte para los catalizadores de metales nobles [139, 140]. Por otra parte, trabajos realizados por el grupo de Choudhary y colaboradores [141] han demostrado que una solución de CoO-MgO (calcinado a 900-1400 °C) es un catalizador prometedor y térmicamente estable, para la combustión de metano a altas temperaturas y altas velocidades espaciales. Estos autores encontraron que la energía de activación para la combustión de metano disminuye con el aumento de la relación Co/Mg. Sin embargo, dicha energía se incrementa con el aumento de la temperatura de calcinación del catalizador.

Empleando LaAlO₃, de alta superficie específica, como soporte de diversos catalizadores de óxidos metálicos simples, McCarthy y colaboradores [125] observaron la siguiente secuencia de la actividad para la oxidación de metano: Co₃O₄> CuO> NiO> Cr₂O₃> Mn₂O₃. Una investigación realizada por Arnone y colaboradores [126] acerca de la combustión de metano sobre óxidos de metales de transición (rango de temperatura: 300-600 °C) mostró actividades comparables para los óxidos de Cr, Co y Mn; y una baja actividad para el Fe₂O₃.

1.6.2.2. Catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos

Perovskitas

Los óxidos tipo perovskita están representados por la fórmula general ABO₃ y se caracterizan por sus buenas propiedades termo-mecánicas. Desde los primeros trabajos pioneros de Voorhoeve [143] y Voorhoeve y colaboradores [142], la literatura se ha visto colmada por estudios de óxidos con estructura de perovskitas como catalizadores de combustión. Las propiedades catalíticas de estos compuestos pueden ser modificadas

deliberadamente a medida, ya que con un gran número de elementos metálicos se pueden realizar diferentes permutaciones y combinaciones para dar óxidos con estructura de perovskita, de alta estabilidad térmica [144, 145].

Por otra parte, la sustitución parcial de los cationes A y B ($A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$) también da lugar a la modificación profunda de las actividades catalíticas. Los óxidos tipo perovskita han sido sintetizados, en general, por los métodos siguientes: ruta de citrato [146-149], cerámico tradicional [144] deshidratación por congelación [150-152], co-precipitación [153, 154] y secado por atomización [155]. La superficie de los catalizadores es fuertemente dependiente del método de preparación. Las altas temperaturas de calcinación necesarias para el método cerámico llevan a obtener estos óxidos con una superficie específica baja. La deshidratación por congelación y el método de citrato, por otra parte, pueden ser empleados a temperaturas más bajas y por lo tanto se pueden utilizar estas rutas preparativas para obtener perovskitas con una superficie específica superior a $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Otras investigaciones de Choudhary y colaboradores [156, 157] han demostrado que la superficie de los óxidos tipo perovskita, y por lo tanto su actividad de combustión de metano, puede ser aumentada por tratamientos hidrotérmicos.

En líneas generales, las investigaciones reportan que la actividad de los catalizadores soportados es mucho más alta que para los catalizadores de perovskita máscicos [158, 159]. Martí y colaboradores [160] emplearon varias espinelas como soportes para $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y encontraron que el tamaño de las partículas depositadas sobre el soporte dependía de la espinela. Posteriormente, el mismo grupo [161] observó que la perovskita LaAlO_3 era superior a $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ como soporte de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Del mismo modo, Zwinkels y colaboradores [162] informaron que era preferible el óxido Al_2O_3 a $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ como soporte (componente activo: LaCrO_3) para la combustión de metano. Klvana y colaboradores [163] investigaron la combustión de gas natural sobre una perovskita de hierro dopada con níquel y cobalto soportada en mantas de fibra comercial y midieron actividades comparables a las de los catalizadores de Pt soportados sobre fibras comerciales.

Para las perovskitas no sustituidas (ABO_3), la actividad de combustión depende principalmente del componente B [164]. Las muestras de óxidos con el catión Mn [148, 149, 165-167] y Co [168-172] en el sitio B han sido el foco de muchos estudios debido a su alta actividad catalítica, mientras que el lantánido La [173, 167, 169, 173-175] ha sido el catión más extensamente investigado en el sitio A. La sustitución parcial de los cationes en el sitio A ($A_{1-x}A'_xB_3O_3$) [154, 165, 166, 174, 177], o en el sitio B ($AB_{1-x}B'_xO_3$) [173, 176, 178] o en ambos, A y B, a la vez ($A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$) [151, 179-181] puede dar lugar a modificaciones de las propiedades catalíticas de estos compuestos. Cabe señalar que el grado de sustitución parcial juega un papel importante en la definición de la actividad catalítica de estos óxidos tipo perovskita [148, 168, 174, 176, 179]. La mayoría de los estudios han demostrado que la sustitución parcial, en los niveles óptimos, tiene un efecto favorable sobre la actividad catalítica de combustión [144, 145].

Óxidos metálicos dopados

El dopaje de óxidos metálicos simples puede dar lugar a un material que tiene propiedades muy diferentes al original. Este hecho ha sido explotado en numerosas investigaciones con el fin de sintetizar mejores catalizadores de combustión. Choudhary y colaboradores observaron un gran aumento en la actividad para la combustión de metano [182] o propano [183], tras el dopaje de circonia con metales de transición, tales como Mn, Co, Cr y Fe. Este grupo observó experimentalmente la participación de los átomos de oxígeno de la red confirmando que el mecanismo redox se activa en el proceso catalítico. La reactividad del oxígeno de red, en los catalizadores basados en circonia, resultó ser mucho mayor debido al dopaje con metales de transición. Este aumento en la reactividad del oxígeno de red, se especula que es debido a la creación de defectos en el cristal y al aumento de la movilidad de los oxígenos en la red.

Las investigaciones revelaron que los catalizadores de circonia dopados con metales de transición tuvieron una actividad mayor que los catalizadores tipo perovskita [184, 185] y comparables con los catalizadores soportados de metales nobles. En vista de que la circonia dopada con Mn mostró un

potencial excelente como catalizador de combustión, se investigó la influencia de la temperatura de calcinación y de la relación molar Mn/Zr en la superficie específica y en las propiedades catalíticas para la combustión de metano [186] y propano [183]. La actividad para la combustión de metano o propano resultó ser máxima para una relación Mn/Zr $\approx 0,25$. Un aumento en la temperatura de calcinación resultó en una disminución de la superficie.

Las propiedades únicas exhibidas por el óxido de Ce, como alta reducibilidad y capacidad de almacenamiento de oxígeno [187-190], lo convierten en un componente muy importante en los sistemas catalíticos de combustión. Se puede encontrar en la literatura un número de estudios relacionados con la oxidación de metano en sistemas basados en cerio modificados con metales de transición [191], metales nobles [192,193] y óxidos metálicos. [193-196]. Terribile y colaboradores [194] investigaron la combustión de hidrocarburos livianos sobre una serie de catalizadores de óxidos mixtos de cerio y circonia. Fue encontrado que la circonia promueve la estabilidad y la actividad. La introducción de MnOx y CuO en la red de cerio-circonia aumentó aún más la actividad para la combustión de metano.

Espinelas

Los óxidos tipo espinela están representados por la fórmula general AB_2O_4 . Los trabajos reportados sobre materiales con estructura de espinela para la combustión catalítica no son abundantes en la literatura, por lo que pareció interesante investigar este tipo de materiales en la reacción de combustión de hidrocarburos livianos en condiciones diluidas.

Arnone y colaboradores [197] estudiaron óxidos metálicos de Co, Mn, Cr y Fe, puros y mixtos, como catalizadores para la combustión de metano en condiciones diluidas y evaluaron el efecto de la composición del catalizador en el rendimiento catalítico y en las propiedades redox. Los óxidos puros de Cr, Co y Mn mostraron actividades comparables, en tanto que la mezcla de óxido de Co con Cr y Fe con óxido de Mg y Zn para dar espinelas, mejoraron la actividad catalítica con respecto a los compuestos puros. Las propiedades redox dependen, también en gran medida, de la composición del catalizador. Recientemente, Pantaleo y colaboradores [198] estudiaron catalizadores de

Cu-Cr soportados sobre sílice y alúmina. Las pruebas en la oxidación catalítica de CO indican un efecto sinérgico entre el Cu y Cr en la mezcla de óxidos soportados sobre sílice. Un aumento de la temperatura de calcinación afectó negativamente la actividad debido a la sinterización y la formación de fases menos activas. Por otra parte, Liu y colaboradores [199] estudiaron catalizadores de Co_3O_4 nanocristalinos preparados por medio de un procedimiento innovador de suave molienda reactiva (SRG). Los catalizadores mostraron excelentes actividades y estabildades para la combustión catalítica de propano. La conversión completa se logró a 240 °C, la temperatura más baja reportada hasta el momento.

En vista de los escasos trabajos reportados sobre el uso de espinelas para la combustión catalítica de alcanos livianos, se decidió estudiar la aplicación de la espinela CuFe_2O_4 para la combustión catalítica de propano diluido. A nuestro conocimiento, no se han reportado estudios que involucren estos materiales en este tipo de reacciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] T. G. Spiro, W. M. Stigliani. Química Medioambiental. Pearson Prentice Hall, Segunda Edición, 2004.
- [2] J. S. Gaffney, N. A. Marley, Atmospheric Environment 43 (2009) 23.
- [3] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, 2000, San Diego.
- [4] T. Fowler, D. Lander, D. B. Broomhall. Fuel 70 (1991) 499.
- [5] F. Stodolsky, D. J. Santini. Chemtech 23 (1993) 54.
- [6] T. Tabata, K. Baba, H. Kawashima. Applied Catalysis B 7 (1995)19.
- [7] Y-F. Chang, J. G. McCarty, Catalysis Today 30 (1996) 163.
- [8] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley & Sons, 1986, New York.
- [9] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr., Chemistry and Industry 18 (1993) 796.
- [10] P. A. Gabele, Journal of the Air and Waste Management Association 45 (1995) 770.
- [11] R. F. Eckhoff, Marine Pollution Bulletin 29 (1994) 304.
- [12] G. I. Senum, J. S. Gaffney. In: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Achaean to Present. Geophysical Monograph 32. American Geophysical Union, 1985, Washington DC, pp. 61-69.
- [13] Z. Zhong, K. Chen, Y. Ji, Q. Yan, Appl. Catal. A 156 (1997) 29.
- [14] V. G. Milt, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, J. Catal. 200 (2001) 241.
- [15] P. Ciambelli, V. Palma, S. F. Tikhov, V. A. Sadykov, L. A. Isupova, Lisi, Catal. Today 47 (1999) 199.
- [16] T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary, Appl. Catal. A 234 (2002) 1.
- [17] E. A. Lombardo. Capítulo 5 de la monografía del Proyecto V7 del Cyted, "Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno", Editado por E. A. Lombardo, 2003.
- [18] R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee, J. Catal. 122 (1990) 295.

- [19] K.-I. Fujimoto, F.H. Riberio, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, J. Catal. 179 (1998) 431.
- [20] M.G.C. Da Rocha, R. Frety, Stud. Surf. Sci. Catal. 110 (1997) 767.
- [21] R. Burch, F.J. Urbano, Appl. Catal. A 124 (1995) 121.
- [22] M. Lyubovsky, R. Weber, L. Pfeferle, in: Proceedings of the 26th International Symposium on Combustion, Vol. 1 (1996) p. 1779.
- [23] C.A. Mueller, M. Maciejewski, A.R. Koeppel, R. Tschan, A. Baiker, J. Phys. Chem. 100 (1996) 2006.
- [24] C. Descorme, P.W. Jacobs, G.A. Samorjai, J. Catal. 178 (1998) 668.
- [25] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, Appl. Catal. A 81 (1992) 227.
- [26] S.C. Su, J.N. Carstens, A.T. Bell, J. Catal. 176 (1998) 125.
- [27] G.W. Graham, D. Konig, B.D. Poindexter, J.T. Remillard, W.H. Weber, Top. Catal. 8 (1999) 35.
- [28] A.K. Datye, J. Bravo, T.R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, L. Pfefferle, Appl. Catal. A 198 (2000) 179.
- [29] J.A. Yeung, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 188 (1999) 132.
- [30] Y. Yazawa, H. Yoshida, S.-I. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, Appl. Catal. B 19 (1998) 261.
- [31] E. Garbowski, C. Feumi-Jantou, N. Mouaddib, M. Primet, Appl. Catal. A 109 (1994) 277.
- [32] R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee, J. Catal. 122 (1990) 280.
- [33] P. Briot, M. Primet, Appl. Catal. 68 (1991) 301.
- [34] P.L. Haack, K. Otto, Catal. Lett. 34 (1995) 31.
- [35] C.A. Mueller, M. Maciejewski, R.A. Koeppel, A. Baiker, Catal. Today 47 (1999) 245.
- [36] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, Catal. Today 35 (1997) 197.
- [37] F.H. Ribeiro, M. Chow, R.A. Dalla Betta, J. Catal. 146 (1994) 537.
- [38] T.R. Baldwin, R. Burch, Appl. Catal. 66 (1990) 337.
- [39] D. Konig, W.H. Weber, B.D. Poindexter, J.R. McBride, G.W. Graham, K. Otto, Catal. Lett. 29 (1994) 329.
- [40] M. Aryafar, F. Zaera, Catal. Lett. 48 (1997) 173.

- [41] A.K. Neyestanaki, L.-E. Lindfors, *Combust. Sci. Technol.* 110/111 (1995) 303.
- [42] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, *Catal. Today* 35 (1997) 197.
- [43] K. Narui, K. Furuta, H. Yata, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki, *Catal. Today* 45 (1998) 173.
- [44] E. Kikuchi, T. Matsuda, N. Takahashi, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* 42 (1997) 183.
- [45] R.A. Dalla-Betta, D.G. Loffler, S. Magno, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* 42 (1997) 163.
- [46] T.R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* 66 (1990) 359.
- [47] T.R. Baldwin, R. Burch, *Catal. Lett.* 6 (1990) 131.
- [48] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S.-I. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Catal.* 187 (1999) 15.
- [49] G. Pecchi, P. Reyes, I. Concha, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 179 (1998) 309.
- [50] Ch. Methivier, B. Beguin, M. Brun, J. Massardier, J.C. Bertolini, *J. Catal.* 173 (1998) 374.
- [51] C. Montes de Correa, H. Villa, L. Aida, *Appl. Catal. B* 10 (1996) 313.
- [52] A.K. Neyestanaki, N. Kumar, L.-E. Lindfors, *Appl. Catal. B* 7 (1995) 95.
- [53] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B* 3 (1994) 275.
- [54] P.P. Paul, M.A. Miller, M.J. Heimrich, S.T. Schwab, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Micropor. Mesopor. Mater.* 431 (1996) 117.
- [55] T.-G. Kang, J.-H. Kim, S.G. Kang, G. Seo, *Catal. Today* 59 (2000) 87.
- [56] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1999) 313.
- [57] K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa, K. Eguchi, *Catal. Today* 59 (2000) 69.
- [58] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, *Chem. Lett.* 6 (1998) 481.
- [59] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, *Catal. Today* 47 (1999) 95.
- [60] P. Broeckerhoff, B. Emonts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 61 (1991) 557.
- [61] Y-S. Seo, S.-K. Kang, M.-H. Han, Y.-S. Baek, *Catal. Today* 47 (1999) 421.
- [62] K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* 200 (2000) 211.

- [63] K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa, K. Eguchi, *Catal. Today* 59 (2000) 69.
- [64] P. Bera, K.C. Patil, M.S. Hegde, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 373.
- [65] M. Foka, J. Chaouki, C. Guy, D. Klvana, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 4269.
- [66] J. Chaouki, C. Guy, C. Sapundzhiev, D. Kusohorsky, D. Klvana, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 2957.
- [67] G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, P. Forzatti, *Catal. Today* 50 (1999) 399.
- [68] Y. Deng, T.G. Nevell, *Faraday Discuss.* 105 (1997) 33.
- [69] T. Maillet, C. Solleau, J. Barbier, D. Duprez, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 85.
- [70] Y. Mizushima, M. Hori, *Appl. Catal. A* 88 (1992) 137.
- [71] Z. Li, G.B. Hoflund, *React. Kinet. Catal. Lett.* 66 (1999) 367.
- [72] X. Wang, Y.C. Xie, *React. Kinet. Catal. Lett.* 72 (2001) 115.
- [73] N. Kumar, F. Klingstedt, L.-E. Lindfors, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130C (2000) 2981.
- [74] G. Pecchi, M. Morales, P. Reyes, *React. Kinet. Catal. Lett.* 61 (1997) 233.
- [75] W. Zou, R.D. Gonzalez, *Catal. Lett.* 12 (1992) 291.
- [76] T. Lopez, M. Asomoza, P. Bosch, E. Garcia-Fueroa, R. Gomez, *J. Catal.* 138 (1992) 463.
- [77] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S.-I. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Catal.* 187 (1999) 15.
- [78] S. Khairulin, B. Beguin, E. Garbowski, M. Primet, *J.C.S. Faraday Trans.* 93 (1997) 2217.
- [79] P.G. Tsyrunikov, O.N. Kovalenko, L.L. Gogin, T.G. Starostina, A.S. Noskov, A.V. Kalinkin, G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya, E.N. Kudrya, A.V. Bubnov, *Zh. Prikl. Khim.* 71(1998) 87.
- [80] L.J. Hoyos, H. Praliaud, M. Primet, *Appl. Catal. A* 98 (1993) 125.
- [81] H.S. Gandhi, M. Shelef, *Appl. Catal.* 77 (1991) 175.
- [82] S.W. Nam, G.R. Gavalos, *Appl. Catal.* 74 (1991) 53.
- [83] T-C. Yu, H. Shaw, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 105.

- [84] M. Ferrandon, J. Carno, S. Jaras, E. Bjornbom, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 153.
- [85] K. Nomura, K. Noro, Y. Nakamura, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Catal. Lett.* 58 (1999) 127.
- [86] L. van de Beld, M.C. van der Ven, K.R. Westerterp, *Chem. Eng. Process* 34 (1995) 469.
- [87] R. Burch, F.J. Urbano, P.K. Loader, *Appl. Catal.* 123 (1995) 173.
- [88] K. Nomura, K. Noro, Y. Nakamura, Y. Yazawa, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Catal. Lett.* 53 (1998) 167.
- [89] M. Schmal, D.A.G. Aranda, F.B. Noronha, A.L. Guimaraes, R.S. Monteiro, *Catal. Lett.* 64 (2000) 163.
- [90] G. Pecchi, P. Reyes, P. Zamora, J.L.G. Fierro, *Bol. Soc. Chil. Quim.* 43 (1998) 391.
- [91] L.D.L. Mowery, M.S. Graboski, T.R. Ohno, R.L. McCormick, *Appl. Catal. B* 21 (1999) 157.
- [92] G. Groppi, W. Ibashi, M. Valentini, P. Forzatti, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 831.
- [93] A.F. Ahlstrom-Silversand, C.U.I. Odenbrand, *Appl. Catal. A* 153 (1997) 157.
- [94] C.K. Ryu, M.W. Ryoo, I.S. Ryu, S.K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 141.
- [95] C. Micheaud, P. Marecot, M. Guerin, J. Barbier, *Appl. Catal. A* 171 (1998) 229.
- [96] W. Hua, Z. Gao, *Catal. Lett.* 42 (1996) 209.
- [97] M. Machida, H. Taniguchi, T. Kijima, J. Nakatani, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 781.
- [98] R. Burch, P.K. Loader, *Appl. Catal. B* 5 (1994) 149.
- [99] J.H. Lee, D.L. Trimm, N.W. Cant, *Catal. Today* 47 (1999) 353.
- [100] A. Chiba, M. Komoda, T. Kosumi, T. Nanba, N. Azuma, A. Ueno, *Chem. Lett.* 8 (1999) 801.
- [101] J.L. Contreras, L. Sanchez, S. Alfaro, G.A. Fuentes, *Inf. Technol.* 8 (1997) 131.
- [102] Z. Sarbak, S.L.T. Andersson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 3777.
- [103] A.K. Neyestanaki, N. Kumar, L.-E. Lindfors, *Fuel* 74 (1995) 690.

- [104] A. Ishikawa, S. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, Y. Murakami, *Appl. Catal. A* 110 (1994) 61.
- [105] T.C. Bond, R.A. Noguchi, C.-P. Chou, R.K. Mongia, J.-Y. Chen, R.W. Dibble, in: *Proceedings of the 26th International Symposium on Combustion*, Vol. 1, 1996, p. 1771.
- [106] G. Wang, G. Eigenberger, *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi* 13 (1997) 94.
- [107] F. Moallemi, G. Batley, V. Dupont, T.J. Foster, M. Pourkashanian, A. Williams, *Catal. Today* 47 (1999) 235.
- [108] O. Deutschmann, L.I. Maier, U. Riedel, A.H. Stroemman, R.W. Dibble, *Catal. Today* 59 (2000) 141.
- [109] A.K. Neyestanaki, L.-E. Lindfors, *Combust. Sci. Technol.* 97 (1994) 121.
- [110] K. Asakura, H. Nagahiro, N. Ichikuni, Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 313.
- [111] M. Marella, M. Tomaselli, L. Meregalli, M. Battagliarin, P. Gerontopoulos, F. Pinna, M. Signoretto, G. Strukul, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 327.
- [112] J.-W. Ha, *J. Ind. Eng. Chem.* 3 (1997) 105.
- [113] G. Pecchi, P. Reyes, R. Gomez, T. Lopez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 17 (1998) L7.
- [114] G. Pecchi, P. Reyes, F. Orellana, T. Lopez, R. Gomez, J.L.G. Fierro, *J. Chem. Technol. Biotechnol. B* 74 (1999) 897.
- [115] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175.
- [116] S.D. Lin, M. Bollinger, M.A. Vannice, *Catal. Lett.* 17 (1993) 245.
- [117] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647.
- [118] M. Valden, S. Pak, X. Lai, D.W. Goodman, *Catal. Lett.* 56 (1998) 7.
- [119] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [120] A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, K. Akasura, Y. Matsui, T. Kogure, T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 196 (2000) 56.
- [121] R.D. Waters, J.J. Weimer, J.E. Smith, *Catal. Lett.* 30 (1995) 181.

- [122] R.J.H. Grisel, P.J. Kooyman, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 191 (2000) 430.
- [123] M.C. Marion, E. Garbowski, M. Primet, *J.C.S. Faraday Trans.* 86 (1990) 3027.
- [124] M.I. Zaki, M.A. Hasan, L. Pasupulety, N.E. Fouad, H. Knozinger, *New J. Chem.* 23 (1999) 1197.
- [125] J.G. McCarthy, Y.-F. Chang, V.L. Wong, M.E. Johansson, *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.* 42 (1997) 158.
- [126] S. Arnone, G. Bagnasco, G. Busca, L. Lisi, G. Russo, M. Turco, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 65.
- [127] E. Finocchio, R.J. Willey, G. Busca, V. Lorenzelli, *J.C.S. Faraday Trans.* 93 (1997) 175.
- [128] X. Wang, J. Ma, L. Duan, Y. Xie, *Cui Hua Xue Bao (Chinese J. Catal.)* 19 (1998) 325.
- [129] L.T. Tsikoza, D.V. Torasova, S.V. Ketchik, N.G. Maksimov, V.V. Papovskii, *Kinet. Katal.* 22 (1981) 1022.
- [130] E. Garbowski, M. Guenin, M.C. Marion, M. Primet, *Appl. Catal.* 64 (1990) 209.
- [131] L. Blanchard, M.C. Marion, E. Garbowski, M. Primet, *Proc. Eur. Appl. Res. Conf. Nat. Gas* (1990) 345.
- [132] M.C. Marion, E. Garbowski, M. Primet, *J.C.S. Faraday Trans.* 87 (1991) 1795.
- [133] P. Artizzu, E. Garbowski, M. Primet, Y. Brulle, J. Saint-Just, *Catal. Today* 47 (1999) 83.
- [134] N. Guilhaume, M. Prime, *J.C.S. Faraday Trans.* 90 (1994) 1541.
- [135] P.W. Park, J.S. Ledford, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 221.
- [136] M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 43.
- [137] M. Baldi, V.S. Escibano, J.M.G. Amores, F. Milella, G. Busca, *Appl. Catal. B* 17 (1998) L175.
- [138] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, V.S. Escibano, *J.C.S. Faraday Trans.* 92 (1996) 1587.
- [139] Y. Hashimoto, O. Takayasu, I. Matsuura, *Chem. Express* 6 (1991) 81.

- [140] I. Matsuura, Y. Hashimoto, O. Takayasu, K. Nitta, Y. Yoshida, *Appl. Catal.* 74 (1991) 273.
- [141] V.R. Choudhary, S. Banerjee, A.S. Mamman, S.G. Pataskar, in: M.M. Maroto-Valer, C. Song, Y. Soong (Eds.), *Environmental Challenges and Greenhouse Gas Control for Fossil Fuel Utilization in the 21st Century*, Kluwer Academic Publishers/Plenum Press, Dordrecht/New York, 2001.
- [142] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, P.E. Freeland, B.T. Mathias, *Science* 177 (1972) 353.
- [143] R.J.H. Voorhoeve, *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York, 1977.
- [144] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, *Adv. Catal.* 36 (1989) 237.
- [145] T. Seiyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992) 281.
- [146] H.M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1987) 665.
- [147] A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *J.C.S. Faraday Trans.* 88 (1992) 2557.
- [148] S. Ponce, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193.
- [149] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo, M. Turco, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 243.
- [150] J. Kirchnerova, D. Klvana, J. Vaillancourt, J. Chaouki, *Catal. Lett.* 21 (1993) 77.
- [151] D. Klvana, J. Vaillancourt, J. Kirchnerova, J. Chaouki, *Appl. Catal. A* 109 (1994) 181.
- [152] Y.N. Lee, F. Sapina, E. Martinez, J.V. Folgado, V. Corberan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 747.
- [153] T. Nakamura, M. Misono, T. Uchijima, Y. Yoneda, *Nippon Kagaku Kaishi* (1978) 1462.
- [154] K.-S. Song, C.H. Xing Cui, S.D. Kim, S.-K. Kang, *Catal. Today* 47 (1999) 155.
- [155] H. Imai, K. Takami, M. Naito, *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 1293.
- [156] V.R. Choudhary, S. Banerjee, B.S. Uphade, *Appl. Catal. A* 197 (2000) L183.
- [157] S. Banerjee, V.R. Choudhary, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 112 (2000) 535.
- [158] H.M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Appl. Catal.* 41 (1988) 137.

- [159] B. De Collongue, E. Garbowski, M. Primet, J.C.S. Faraday Trans. 87 (1991) 2493.
- [160] P.E. Marti, M. Maciejewski, A. Baiker, Appl. Catal. B 4 (1994) 225.
- [161] P.E. Marti, M. Maciejewski, A. Baiker, Stud. Surf. Sci. Catal. 91 (1995) 617.
- [162] M.F.M. Zwinkels, O. Haussner, P. Govind Menon, S.G. Jaras, Catal. Today 47 (1999) 73.
- [163] D. Klvana, J. Kircnerova, J. Chaouki, J. Delval, W. Yaici, Catal. Today 47 (1999) 115.
- [164] T. Seiyama, N. Yamazoe, E. Eguchi, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24 (1985) 19.
- [165] C. Oliva, L. Forni, P. Pasqualin, A.D. Ambrosia, A.V. Vishniakov, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 355.
- [166] L. Marchetti, L. Forni, Appl. Catal. B 15 (1998) 179.
- [167] P.E. Marti, A. Baiker, Catal. Lett. 26 (1994) 71.
- [168] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, Appl. Catal. B 28 (2000) 55.
- [169] A. Baiker, P.E. Marti, P. Keusch, E. Fritsch, A. Reller, J. Catal. 146 (1994) 268.
- [170] C. Oliva, L. Forni, A.V. Vishniakov, Spectrochim. Acta A 56 (2000) 301.
- [171] M. O'Connell, A.K. Norman, C.F. Huttermann, M.A. Morris, Catal. Today 47 (1999) 123.
- [172] C. Oliva, L. Forni, A. De Ambrosia, F. Navarrini, A.D. Stepanov, Z.D. Kagramanov, A.I. Mikhailichenko, Appl. Catal. A 205 (2001) 245.
- [173] Z. Zhong, K. Chen, Y. Ji, Q. Yan, Appl. Catal. A 156 (1997) 29.
- [174] G. Saracco, F. Geobaldo, G. Baldi, Appl. Catal. B 20 (1999) 277.
- [175] F.M. Ortega, C. Batiot, J. Barrault, M. Ganne, J.M. Tatibouet, Stud. Surf. Sci. Catal. 119 (1998) 45.
- [176] M. Stojanovic, C.A. Mims, H. Moudallal, Y.L. Yang, A.J. Jacobson, J. Catal. 166 (1997) 324.
- [177] D. Ferri, L. Forni, Appl. Catal. B 16 (1998) 119.
- [178] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, Appl. Catal. B 29 (2001) 239.

- [179] H.M. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Catal.* 121 (1990) 432.
- [180] C. Athanasiou, G. Marnellos, P. Tsiakaras, *Proc. Symp. Electrochem. Soc.* 97 (1997) 983.
- [181] F. Froehlich, W. Burckhardt, F. Seifert, M. Schwefer, *Adv. Sci. Technol.* 16 (1999) 585.
- [182] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, S.G. Pataskar, A. Keshavraja, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 2393.
- [183] V.R. Choudhary, S. Banerjee, S.G. Pataskar, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 65.
- [184] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, S.G. Pataskar, G.A. Thite, *J.C.S. Chem. Commun.* (1996) 1021.
- [185] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, S.G. Pataskar, *Fuel* 78 (1999) 919.
- [186] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, S.G. Pataskar, *Appl. Catal. A* 227 (2002) 29.
- [187] Y. Zhang, S. Andersson, M. Muhammed, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 325.
- [188] M. Haneda, T. Mizushima, N. Kakuta, A. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67 (1994) 2617.
- [189] F. Zamar, A. Trovarelli, C. Deleitenburg, G. Dolcetti, *J.C.S. Chem. Commun.* 9 (1995) 965.
- [190] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439.
- [191] L. Kundakovic, M.F. Stephanopoulos, *J. Catal.* 179 (1998) 203.
- [192] A. Primavera, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. Llorca, *Proc. V Nat. Gas. Conv. Symp. in: St. Surf. Sc. Catal.* 119 (1998) 87.
- [193] C. Bozo, N. Guilhaume, E. Garbowski, M. Primet, *Catal. Today* 59 (2000) 33.
- [194] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G. Giuliano, *Catal. Today* 47 (1999) 133.
- [195] A.E.C. Palmqvist, E.M. Johansson, S.G. Jaras, M. Muhammed, *Catal. Lett.* 56 (1998) 69.
- [196] O. Connell, M.A. Morris, *Catal. Today* 59 (2000) 387.
- [197] S. Arnone, G. Bagnasco, G. Busca, L. Lisi, G. Russo, M. Turco, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 65.

[198] G. Pantaleoa, L.F. Liotta, A.M. Venezia, G. Deganello, E.M. Ezzo, M.A. El Kherbawi, H. Atia, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 604.

[199] Q. Liu, L-C Wang, M. Chen, Y. Cao, H-Y He, K-N Fan, *J. Catal.* 263 (2009) 104.

CAPITULO 2

Descripción Estructural de las espinelas de fórmula AB_2O_4 y de los soportes Al_2O_3 , ZrO_2 , ZSM-5.

2.1. INTRODUCCION

La estructura de los materiales es uno de los aspectos clave en el control de sus propiedades químicas y físicas. El conocimiento de la relación existente entre los elementos estructurales de un material y sus propiedades, ha permitido modificar o adaptar las características de estos materiales para satisfacer las necesidades de nuestra moderna y compleja sociedad. Las propiedades de los materiales pueden ser modificadas, por ejemplo, por tratamiento térmico o por adición de otras sustancias.

El avance en la comprensión de un tipo de material suele ser el precursor del progreso de una tecnología.

En este capítulo se presentan las características estructurales de los materiales que se emplean en la presente investigación, así como también una revisión de las propiedades más importantes de los mismos, que surgen como consecuencia de la estructura cristalina que adoptan.

En primer lugar se revisa la estructura de tipo espinela, en general, y las ferritas con estructura de espinela, en particular.

A continuación, se presenta una revisión de las estructuras y propiedades de los materiales empleados como soporte de los catalizadores.

Es importante presentar esta revisión estructural, ya que a lo largo de esta tesis se relacionarán las características estructurales de los materiales investigados con su actividad catalítica.

2.2. ESTRUCTURA DE ESPINELA

Las espinelas forman un grupo amplio de cristales inorgánicos, de fórmula general es AB_2O_4 , cuya estructura está relacionada con la del mineral mismo $MgAl_2O_4$ (cúbica, Grupo Espacial: $Fd3m$ N° 227, $a = 8.0800 \text{ \AA}$, $z = 8$, $v = 527.5 \text{ \AA}^3$).

A continuación se describe la estructura tipo espinela y una relación de los iones que la adoptan. Se discuten, también, los defectos de éstas estructuras.

En general, A es un ión divalente A^{2+} , y B es trivalente, B^{3+} . La estructura de una espinela normal se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de iones óxido, en el que los iones A^{2+} ocupan una porción de los huecos tetraédricos y los B^{3+} ocupan una porción de los huecos octaédricos. Un cristal de espinela que contiene nAB_2O_4 fórmulas tiene $8n$ huecos tetraédricos y $4n$ huecos octaédricos; en consecuencia, un octavo de los huecos tetraédricos está ocupado por iones A^{2+} y la mitad de los huecos octaédricos está ocupada por los iones B^{3+} [1].

La celda unidad, la cual se ilustra en la Figura 2.1, contiene 32 oxígenos en empaquetamiento compacto. Se ha dividido en ocho octantes, de los cuales hay dos tipos: con tetraedros AO_4 y cubos B_4O_4 alternados, los que se muestran a la izquierda de la Figura 2.1. Los iones A^{2+} ocupan las posiciones tetraédricas en los octantes tipo A junto con los vértices y el centro de las caras de la celda unidad. Los iones B ocupan los huecos octaédricos, que corresponden a la mitad de los vértices de los octantes tipo B.

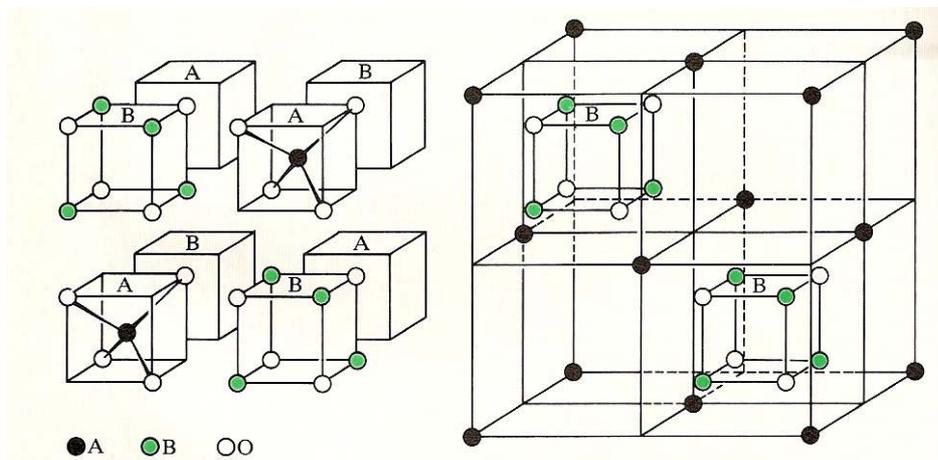


Figura 2.1. Estructura de la espinela AB_2O_4 .

Una visión diferente de la estructura del prototipo espinela $MgAl_2O_4$, se puede apreciar en la Figura 2.2, en la que se ve que los átomos de oxígeno tienen un ordenamiento cúbico compacto casi perfecto. En el esquema se

muestran las “cuerdas” de octaedros AlO_6 que comparten aristas, que se ubican paralelos unos a otros en el mismo nivel y con orientación perpendicular cuando están en planos o niveles adyacentes. Los iones Mg^{2+} se ubican entre las citadas “cuerdas”, en coordenadas tetraédricas. Estos tetraedros se enlazan a las “cuerdas” de los octaedros de costado, sólo compartiendo un vértice.

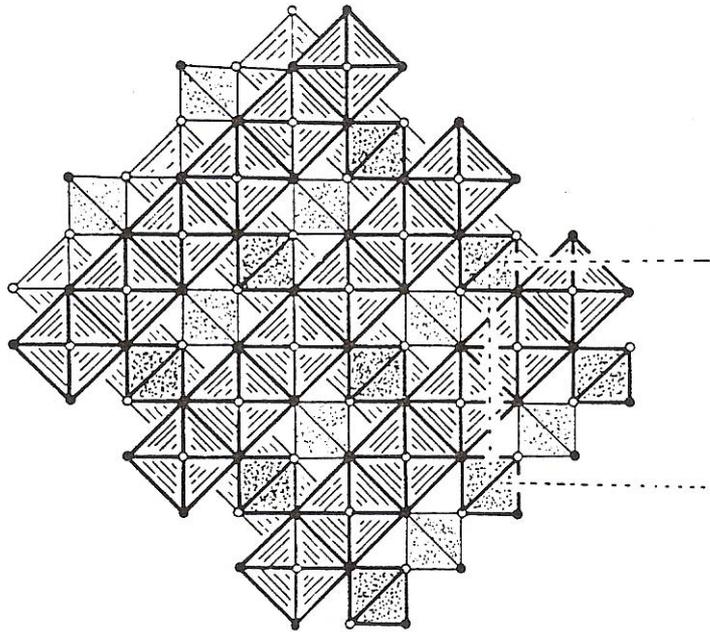
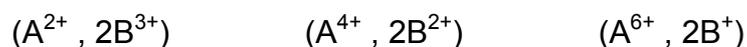


Figura 2.2. Estructura idealizada de la espinela MgAl_2O_4 , proyectada sobre el plano (001) [2]

Los dos factores que determinan la combinación de átomos que pueden formar una estructura de tipo espinela son la carga catiónica total y los tamaños relativos. Para óxidos de fórmula general AB_2O_4 hay 8 cargas negativas para neutralizar, y esto puede conseguirse mediante las tres combinaciones catiónicas siguientes:



A veces nos referimos a estas combinaciones como espinelas 3,2; 4,2 y 6,1, respectivamente. Las espinelas 3,2 son las más numerosas, ya que constituyen el 80 por 100 de los casos conocidos [3].

La mayor parte de los cationes bivalentes tienen radios comprendidos entre 0.65 y 1.0 Å, y en efecto, los iones grandes como Ca^{2+} (0.99 Å) y Hg (1.10 Å) no aparecen en óxidos con estructura de espinelas. El radio de los cationes trivalentes cae en el intervalo 0.6-0.76 Å, quedando afuera de éste margen tan sólo el Al^{3+} (0.50 Å) y el In^{3+} (0.81 Å).

Siguen, en cuanto a número, las espinelas 4,2 que representan un 15 por 100 de las espinelas conocidas.

La combinación de cargas menos frecuente es 6,1. Sólo se conocen sistemas de óxidos, por la gran polarización que producen los cationes 6+.

Sin embargo, hay un número muy grande de compuestos AB_2X_4 , principalmente óxidos y sulfuros, que pertenecen al tipo estructural de la espinela. Algunos ejemplos fueron dados por Wyckoff [4], incluyendo aquellos con distribución tetragonal y ortorrómbica; en tanto que Hill y colaboradores [5] han reportado 229 materiales con estructura cúbica (149 son óxidos y 80 son sulfuros, y eventualmente seleniuros, telurios y unos pocos sulfuros) [2].

Hay dos estructuras complejas muy relacionadas con la estructura de espinela: la ferrita “dura” $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ y la llamada β -alúmina, muy conocido conductor “superiónico”.

2.2.1. Espinelas normales e inversas

Muchos de los compuestos tipo espinela, formados por las combinaciones de iones mencionados anteriormente, no tienen la estructura normal en la que los cationes A están en posiciones tetraédricas y los B en octaédricas, representada por la fórmula $[\text{A}]^{\text{t}}[\text{B}_2]^{\text{o}}\text{O}_4$. En vez de eso, adoptan estructura de espinela inversa, en la que la mitad de los cationes B ocupan posiciones tetraédricas, mientras que la otra mitad de cationes B, y todos los cationes A, están distribuidos en posiciones octaédricas. En estos casos es mejor escribir la fórmula como $[\text{B}]^{\text{t}}[\text{AB}]^{\text{o}}\text{O}_4$. También, en algunos casos se adopta una configuración intermedia.

Además, ésta es una estructura con defectos específicos, ya que todas las posiciones idénticas, desde el punto de vista cristalográfico, dentro de la celda unitaria no están ocupadas por el mismo catión.

La naturaleza de una espinela se describe por un parámetro λ , que es la fracción de átomos B en huecos tetraédricos; algunos autores hacen referencia al grado de inversión y ($=2\lambda$). Para una espinela normal $\lambda=0$ y para una espinela inversa $\lambda=1/2$. Se encuentran valores intermedios, por lo que λ no es necesariamente constante para una espinela dada, pues puede ser alterada en algunos casos por un tratamiento térmico determinado [6]. Para $\lambda=1/3$ hay una completa desordenación de ambos, A y B. Esta distribución al azar podemos expresarla como $(B_{2\lambda} A_{1-2\lambda})_t [A_{2\lambda} B_{2-2\lambda}]_o O_4$.

Los valores de λ se han determinado por rayos X y por difracción de neutrones, por medidas de la magnetización de saturación y, también, por medidas de IR [7,8].

El grado de inversión de la mayoría de las espinelas es conocido, y los resultados aparecen resumidos en la Tabla 2.1, donde figuran el tipo de carga, el valor del parámetro λ , la dimensión a_0 de la celda unidad, y el parámetro de distorsión u , el cual puede variar entre 0.375 a 0.392.

Las estructuras de las espinelas presentan dos problemas interesantes. Primero, ¿por qué algunos compuestos adoptan la estructura de espinela normal y otros la de inversa? Segundo, hay algunas espinelas que muestran distorsiones de la simetría cúbica.

La tendencia de las espinelas para dar estructura inversa depende de 4 factores:

- Los tamaños relativos de A y B.
- Las constantes de Madelung
- La influencia de las energías de estabilización del campo de ligandos.
- Los efectos de polarización y covalencia.

Tabla 2.1. Estructura de algunas espinelas. Parámetros de celda. [3]

Tipo	Compuesto	$a_0, \text{Å}$	u	Tipo	Compuesto	$a_0, \text{Å}$	u
<i>Norma ($\lambda = 0,00$)</i>				<i>Norma ($\lambda = 0,00$)</i>			
2,3	MgAl ₂ O ₄	8,086	0,387	2,1	ZnK ₂ (CN) ₄	12,54	0,37
	MgTi ₂ O ₄	8,474			CdK ₂ (CN) ₄	12,84	0,37
	MgV ₂ O ₄	8,413	0,385		HgK ₂ (CN) ₄	12,76	0,37
	MgCr ₂ O ₄	8,333	0,385	6,1	MoNa ₂ O ₄	8,99	
	MgMn ₂ O ₄	8,07 (c 9,28)	0,385		WNa ₂ O ₄	8,99	
	MgRh ₂ O ₄	8,530			MoAg ₂ O ₄	9,26	0,364
	MnTi ₂ O ₄	8,600		4,2	GeMg ₂ O ₄ alta pres.	8,255	
	MnV ₂ O ₄	8,522	0,388		GeFe ₂ O ₄	8,411	0,375
	MnCr ₂ O ₄	8,437			GeCo ₂ O ₄	8,317	0,375
	Mn ₂ O ₄	8,13			GeNi ₂ O ₄	8,221	0,375
	MnRh ₂ O ₄	8,613		<i>Inversa ($\lambda = 0,50$)</i>			
	FeCr ₂ O ₄	8,377		2,3	MgIn ₂ O ₄	8,81	0,372
	CoAl ₂ O ₄	8,105	0,390		Fe ₃ O ₄	8,394	0,379
	CoV ₂ O ₄	8,407			*FeCo ₂ O ₄	8,254	
	CoCr ₂ O ₄	8,332			FeGa ₂ O ₄	8,360	
	CoMn ₂ O ₄	8,1 (c 9,3)			CoFe ₂ O ₄	8,390	
	Co ₃ O ₄	8,083			*NiMn ₂ O ₄	8,39	0,383
	CoRh ₂ O ₄	8,495			NiFe ₂ O ₄	8,325	0,381
	NiCr ₂ O ₄	8,248 (c 8,454)			*NiCo ₂ O ₄	8,121	
	NiRh ₂ O ₄	8,36 (c 8,67)			NiGa ₂ O ₄	8,258	0,387
	CuCr ₂ O ₄	8,532 (c 7,788)			CuFe₂O₄	8,445	0,380
	CuMn ₂ O ₄	8,33	0,390		MgIn ₂ S ₄	10,687	< 0,387
	CuRh ₂ O ₄	8,702 (c 7,914)			CrAl ₂ S ₄	9,914	0,384
	ZnAl ₂ O ₄	8,086			CrIn ₂ S ₄	10,59	0,386
	ZnV ₂ O ₄	8,414			FeIn ₂ S ₄	10,598	< 0,387
	ZnCr ₂ O ₄	8,327			CoIn ₂ S ₄	10,559	0,384
	ZnMn ₂ O ₄	8,087 (c 9,254)			NiIn ₂ S ₄	10,464	0,384
	ZnFe ₂ O ₄	8,416	0,380	2,1	NiLi ₂ F ₄	8,31	0,381
	ZnCo ₂ O ₄	8,047		4,2	TiMg ₂ O ₄	8,445	0,390
	ZnGa ₂ O ₄	8,37			VMg ₂ O ₄	8,39	0,386
	ZnRh ₂ O ₄	8,54			SnMg ₂ O ₄	8,60	
	CdCr ₂ O ₄	8,567	0,385		TiMn ₂ O ₄	8,67	
	CdMn ₂ O ₄	8,22 (c 9,87)			SnMn ₂ O ₄	8,865	
	CdFe ₂ O ₄	8,69			TiFe ₂ O ₄	8,50	0,390
	CdGe ₂ O ₄	8,39			TiCo ₂ O ₄	8,465	
	CdRh ₂ O ₄	8,781			VCo ₂ O ₄	8,379	
	CaIn ₂ S ₄	10,774	< 0,393		SnCo ₂ O ₄	8,644	0,375
	MnCr ₂ S ₄	10,129			TiZn ₂ O ₄	8,445	0,380
	FeCr ₂ S ₄	9,998			VZn ₂ O ₄	8,38	
	CoCr ₂ S ₄	9,934			SnZn ₂ O ₄	8,665	0,390
	CoRh ₂ S ₄	9,71		<i>Parcialmente invertida (0,00 < λ < 0,50)</i>			
	CuTi ₂ S ₄	9,880	0,382	2,3	MgFe ₂ O ₄ (λ 0,45)	8,389	0,382
	CuV ₂ S ₄	9,824	0,384		MgGa ₂ O ₄ (λ 0,33)	8,280	0,379
	CuCr ₂ S ₄	9,629	0,381		MnAl ₂ O ₄ (λ 0,15)	8,242	
	CuRh ₂ S ₄	9,72			MnFe ₂ O ₄ (λ 0,10)	8,507	0,835
	ZnAl ₂ S ₄	9,988	0,384		MnGa ₂ O ₄ (λ 0,10)	8,435	
	ZnCr ₂ S ₄	9,983			FeMn ₂ O ₄ (λ 0,33)	8,31 (c 8,85)	
	CdCr ₂ S ₄	10,207	0,375		CoGa ₂ O ₄ (λ 0,45)	8,307	
	CdIn ₂ S ₄	10,797	0,386		NiAl ₂ O ₄ (λ 0,375)	8,046	0,831
	HgCr ₂ S ₄	10,206	0,392		CuAl ₂ O ₄ (λ 0,20)	8,086	
	HgIn ₂ S ₄	10,812	< 0,403		MnIn ₂ S ₄ (λ 0,33)	10,694	< 0,390
	CuCr ₂ Se ₄	10,365	0,380	4,2	VMn ₂ O ₄ (λ 0,40)	8,575	0,382
	ZnCr ₂ Se ₄	10,443	~ 0,378				
	CdCr ₂ Se ₄	10,721	0,383				
	CuCr ₂ Te ₄	11,049	0,379				

* $\sim (\text{Co}^{2+})_t[\text{Fe}^{3+}+\text{Co}^{3+}]_0\text{O}_4$; $\sim (\text{Co}^{2+})_t[\text{Co}^{2+}]_t[\text{Co}^{3+}+\text{Ni}^{3+}]_0\text{O}_4$; $(\text{Mn}_{\frac{1}{2}}^{2+}+\text{Mn}_{\frac{1}{2}}^{3+})_t[\text{Ni}^{2+}+(\text{Mn}_{\frac{1}{2}}^{3+}+\text{Mn}_{\frac{1}{2}}^{4+})]_0\text{O}_4$

Debe subrayarse que la configuración que adopta una espinela es el resultado de la acción recíproca de una serie de factores tales como tamaño, carga, parámetro de distorsión, energías de Madelung, la posibilidad de ordenar estructuras inversas y la influencia de los efectos de estabilización del campo cristalino. En todos los casos, la diferencia de energía entre las

estructuras normal e inversa, debida a estos factores, es sólo una pequeña fracción de la energía reticular total del sistema, y pueden ser suficientes pequeñas variaciones para favorecer una estructura frente a la otra.

Los cálculos de energía reticular muestran que, en ausencia de efectos de la Energía de Estabilización de Campo Cristalino (EECC), las espinelas 3,2 (por ejemplo $MgAl_2O_4$) tienden a ser normales, mientras que las 4,2 (por ejemplo $TiMg_2O_4$) tienden a ser inversas. Sin embargo, estas preferencias pueden cambiar al intervenir los efectos de EECC [9, 10].

Teniendo en cuenta que los metales de transición en un campo de ligando de óxidos, como en las espinelas, presentan configuración de alto spin, la configuración de las espinelas pueden ser normal o inversa, dependiendo del ordenamiento de los cationes.

Se puede estimar la EECC, expresada como exceso de estabilización octaédrica $\Delta(EECC_{oct}-EECC_{tet})$, según la Tabla 2.2, para algunos metales de la primera serie de transición.

Tabla 2.2. Excesos de energía de estabilización octaédrica en KJ/mol [9]

A ^{II}					B ^{III}				
Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺
d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵
0	17	31	86	64	29	54	158	95	0

Como se puede apreciar, por ejemplo en el caso del Cr^{3+} , el exceso de energía de estabilización octaédrica es de 158 KJ/mol, por lo que este ión tendrá preferencia por un sitio octaédrico y la espinela resultará normal (ejemplo: $NiCr_2O_4$). La mayoría de las espinelas 3,2 de Mg^{2+} (sin exceso de energía de estabilización octaédrica, d⁰) son normales, fuera de $MgFe_2O_4$ que es inversa, ya que el exceso de energía de estabilización del Fe^{3+} es nulo.

Entre los óxidos de valencias mixtas, Co_3O_4 , Mn_3O_4 son normales; mientras que el Fe_3O_4 es inversa, por efecto de la energía de estabilización octaédrica en cada caso.

2.2.3. Ferritas

El nombre de ferrita se dio originalmente a una clase de óxidos mixtos que tienen una estructura de espinela usualmente inversa y fórmula MFe_2O_4 , donde M es un ión metálico divalente. El término se ha extendido a veces para incluir otros óxidos, que no necesariamente contienen Fe, pero que poseen propiedades magnéticas similares. Sin embargo, en el desarrollo de esta tesis será empleado en el estricto significado original.

La mayoría de las “ferritas” son espinelas inversas, careciendo el Fe^{3+} de energía de estabilización para las posiciones octaédricas. Las únicas ferritas normales, o aproximadamente normales, son las de Zn^{2+} y Mn^{2+} , debido a que estos iones divalentes no tienen energía de estabilización octaédrica.

Las ferritas son técnica y comercialmente conocidas como materiales cerámicos magnéticos o espinelas magnéticas.

Las espinelas MFe_2O_4 son ferrimagnéticas [11] y existen, como en los materiales ferromagnéticos, ferritas duras y blandas, en función de sus curvas de histéresis [12].

Las ferritas blandas se usan en dispositivos de baja señal, núcleos de memoria, aparatos audiovisuales y cabezas de grabación. Por el contrario, las ferritas duras, como la ferrita de bario $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), se aplican como imanes permanentes.

Las interacciones de superintercambio entre los diferentes sitios cristalinos es compleja, no obstante, el efecto global es que, en la fase magnética hay un ordenamiento de los spines de todos los sitios octaédricos en una dirección dada, y de los sitios tetraédricos en la dirección opuesta. Por lo tanto, si los cationes divalentes M tienen electrones desapareados, estos tenderán a alinear sus spines paralelos a los spines de los del Fe^{3+} octaédricos adyacentes, como lo muestra la estructura magnética de la Figura 2.3, y que produce una interacción ferrimagnética.

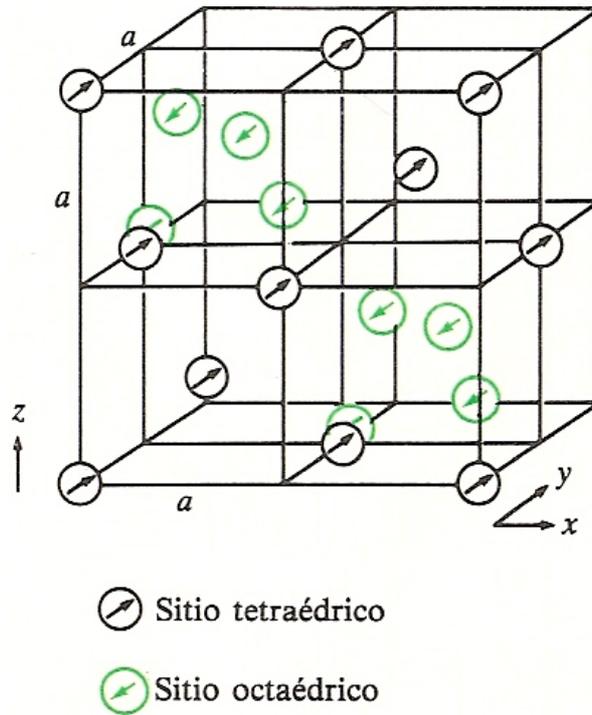


Figura 2.3. Estructura magnética de la espinela inversa ferrimagnética.

Las ferritas son los constituyentes de materiales cerámicos magnéticos, debido a su saturación magnética, coercitividad y magnetización, entre otras. En todos ellos, el tamaño de las partículas tiene una influencia drástica sobre las principales propiedades magnéticas. Las nanopartículas de estos materiales se aplican en: grabación en alta densidad, imágenes a color, ferrofluidos, dispositivos de alta frecuencia y refrigeración magnética, también en usos biomédicos, agentes de contraste, en diagnóstico por imágenes por NMR y como reemplazo de los materiales radioactivos que se usan como trazadores y portadores de fármacos en áreas específicas del cuerpo [13].

2.2.3.1. Estructura de la ferrita CuFe_2O_4 .

El compuesto objeto de estudio, cuyos resultados se presentarán a lo largo del presente trabajo, es la llamada “ferrita de cobre”, de fórmula CuFe_2O_4 .

La celda elemental de la ferrita de cobre contiene 32 átomos de oxígeno en empaquetamiento aproximadamente cúbico compacto. Se espera que las 8 posiciones tetraédricas estén ocupadas por la mitad de los iones Fe^{3+} . El resto de los mismos, junto con los 8 iones Cu^{2+} , están dispuestos al azar en las 16 posiciones octaédricas. El parámetro λ esperado para esta espinela es 0.5; sin embargo, el grado de inversión de esta espinela depende del tratamiento térmico [14], como lo demuestran los estudios realizados por Janicki y colaboradores [15], quienes encontraron que, para la ferrita “quencheada”, la distribución de cationes calculada no correspondía a una espinela completamente inversa.

Otra característica de esta ferrita, además, se refiere a las desviaciones de la simetría cúbica.

La ferrita de cobre cristaliza con simetría tetragonal (T) o cúbica (C) dependiendo de la distribución catiónica en la espinela [16].

La fase tetragonal es estable a temperatura ambiente; y es una espinela inversa en la cual los iones Fe^{3+} ocupan los huecos tetraédricos A y octaédricos B con aproximadamente igual ocupación, mientras que los iones Cu^{2+} ocupan los sitios octaédricos B [16]. En esta espinela inversa, con el Fe^{3+} en las posiciones tetraédricas, es interesante resaltar que los tetraedros FeO_4 no están distorsionados. La simetría tetragonal se debe a los iones Cu^{2+} (d^9) ubicados en sitios B, lo que causa la distorsión tetragonal por alargamiento de los octaedros $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6$ debido al efecto Jahn Teller cooperativo [16], predicha por la Teoría del campo de ligandos.

La ferrita CuFe_2O_4 cúbica es estable a temperaturas superiores a $360\text{ }^\circ\text{C}$, pero se puede obtener como fase metaestable a temperatura ambiente, si se enfría rápidamente (“quencheado”) a altas temperaturas [16].

Kucera y colaboradores [17] reportaron que las muestras calcinadas en aire a altas temperaturas (mayores a $800\text{ }^\circ\text{C}$), y enfriadas lentamente a

temperatura ambiente, resultan tetragonales, mientras que las que son enfriadas bruscamente son cúbicas. Las diferencias se han atribuido a la migración de cationes entre los sitios tetraédricos y octaédricos, y a la distorsión Jahn Teller cooperativa en el retículo de la espinela, ya mencionada. Por encima de 350-400 °C, los iones Cu^{2+} se mueven parcialmente a los sitios tetraédricos y esto da lugar a la transición estructural tetragonal a cúbica. Los iones Cu^{2+} pueden quedarse “congelados” en los sitios tetraédricos cuando la muestra es rápidamente “quencheada” desde temperaturas suficientemente altas, y resulta la estructura cúbica metaestable.

Roy y colaboradores [18] informaron que la ferrita CuFe_2O_4 es una espinela inversa con $c/a > 1$. La cual presenta una transición de fase tetragonal a cúbica a 360 °C y que puede ser obtenida en su forma cúbica por “quencheado” desde temperaturas mayores o iguales a 900 °C; en total concordancia con los demás reportes.

2.2.4. Propiedades Superficiales y Actividad Catalítica de las ferrospinelas.

Las propiedades catalíticas de las ferrospinelas dependen crucialmente de la distribución de cationes entre los huecos tetraédricos y octaédricos de la estructura de espinela [19].

La principal e interesante cuestión a responder es sobre la valencia y coordinación responsables de la actividad catalítica y la selectividad que presentan estos óxidos. Jacobs y colaboradores [20] establecieron que, en las espinelas, los sitios octaédricos están casi exclusivamente expuestos en los cristalitos y que la actividad catalítica se debe principalmente a los cationes en posiciones octaédricas. Los únicos planos cristalinos que satisfacen esta condición son los 111 y 110. Mediante la combinación de medidas de actividad catalítica y análisis cuantitativo de la superficie, relacionaron la performance catalítica con la composición superficial. Si bien los autores estudiaron la sustitución de Mn y Co en las espinelas Mn_3O_4 y

Co_3O_4 por otros cationes, se cree que esta es una propiedad general de todas las espinelas.

El hecho de que los sitios tetraédricos no sean activos podría originarse por los fuertes enlaces metal-oxígeno debido al bajo número de valencia y número de coordinación. La otra posible explicación es que los sitios tetraédricos no son accesibles por los reactantes.

En numerosos trabajos referidos a óxidos mixtos AB_2O_4 tipo espinela (como ZnMn_2O_4 , ZnCo_2O_4 y CoAl_2O_4) [21] se encontró, en diferentes reacciones, que los iones A superficiales ubicados en posiciones octaédricas de la matriz de espinela, exceden considerablemente su actividad catalítica, en relación con los iones A en sitios tetraédricos.

Por lo tanto, en la ferrita de cobre, de configuración inversa, el Cu ocupa huecos octaédricos; lo que sería beneficioso para el desempeño catalítico.

En el presente trabajo se pretende relacionar cómo se ven afectadas las propiedades catalíticas al modificar las diferentes variables de síntesis, como la temperatura de tratamiento térmico, el uso de diferentes precursores, de diferentes soportes, y de diferentes cargas de material activo sobre el mismo soporte. Esta correlación se lleva a cabo a través del empleo de una variedad de técnicas de caracterización aplicadas a todos los catalizadores preparados.

2.3. ESTRUCTURA DE LOS OXIDOS EMPLEADOS COMO SOPORTES

2.3.1. Estructura de alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

El óxido de aluminio, Al_2O_3 , es un material polimórfico que existe en diversas fases cristalográficas como γ , δ , θ , η , ξ , κ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La forma natural de la alúmina (óxido de aluminio, Al_2O_3) es el corindón. Sus monocristales son incoloros y transparentes, pero si contienen microcristales, íntimamente mezclados, de Fe_3O_4 (magnetita) o Fe_2O_3 (hematita) constituyen el esmeril, de color gris. En cambio, por la sustitución isomórfica de Al^{3+} en su estructura, por otros elementos, se forman piedras preciosas o semi-preciosas, como: zafiro-azul (Fe, Ti), rubí-rojo (Cr), topacio-

amarillo (Fe^{3+} , Fe^{2+}), amatista-púrpura (Fe, Mn, Ti), esmeralda-verde (Fe^{2+}) [22].

El material tiene varias propiedades únicas que lo convierten en un candidato versátil y útil para diversas industrias, como la catálisis heterogénea, los abrasivos, refractarios y absorbentes, entre otros. Es un material cerámico de importancia industrial debido a sus excelentes propiedades estructurales, químicas y morfológicas [23]. La alúmina es un material altamente inerte y resistente a la mayoría de los ambientes corrosivos, incluyendo el cuerpo humano.

Actualmente, la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tiene uso como material cerámico, tanto tradicional como de avanzada; particularmente importante como sustrato para el crecimiento de películas superconductoras y semiconductoras por epitaxis [22]. Los polvos de corindón, son tradicionalmente usados como soportes catalíticos, debido a la baja acidez de Lewis, con muy alta resistencia mecánica y térmica. En tanto que la actividad catalítica de las alúminas de transición está indudablemente vinculada a la acidez de Lewis debido al número pequeño de iones Al^{3+} superficiales, de baja coordinación, así como también la alta ionicidad de los enlaces Al-O superficiales [24].

Las llamadas “alúminas de transición”, tratadas térmicamente por debajo de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, son materiales complejos, pobremente cristalinos u amorfos, debido a lo cual tienen importantes propiedades como absorbentes. Por encima de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ cambian la estructura cristalina convirtiéndose en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [22].

La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se prepara entonces por calcinación, a unos $1200\text{ }^\circ\text{C}$, de hidróxido de aluminio. Esta es la forma termodinámicamente más estable del óxido de aluminio, es un polvo micrométrico con estructura de corindón y puede pasar por una variedad de transiciones hasta formar esta fase, más estable a altas temperaturas [25-28].

Existen cinco formas cristalinas de “alúminas” (oxo-hidróxidos de aluminio): Gibbsita, Bayerita, Nordstandita, Diáspora y Bohemita; las que se deshidroxilan por calcinación en el rango térmico $300 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ [22].

La deshidroxilación de estas “alúminas” cristalinas, tradicionalmente ha sido un tema de interés técnico; en especial la Gibbsita, que es la fase que

se forma en el llamado “proceso Bayer”. Este proceso de preparación de alúmina a partir de Bauxita (mineral a partir del cual se fabrica Al metálico), es de gran importancia comercial. Un paso intermedio relevante es la calcinación y secado del precipitado de Gibbsita hasta SGA alúmina (smelter grade alúmina), ya sea en un horno rotativo o por calcinación en lecho fluidizado [29].

Actualmente se sabe que el tipo o estructura de cada alúmina y su rango de existencia depende de la estructura del hidróxido precursor, siendo diferentes para Gibbsita, Bayerita, Nordstrandita, Bohemita o Diáspora [22], como lo muestra el diagrama de la Figura 2.3.

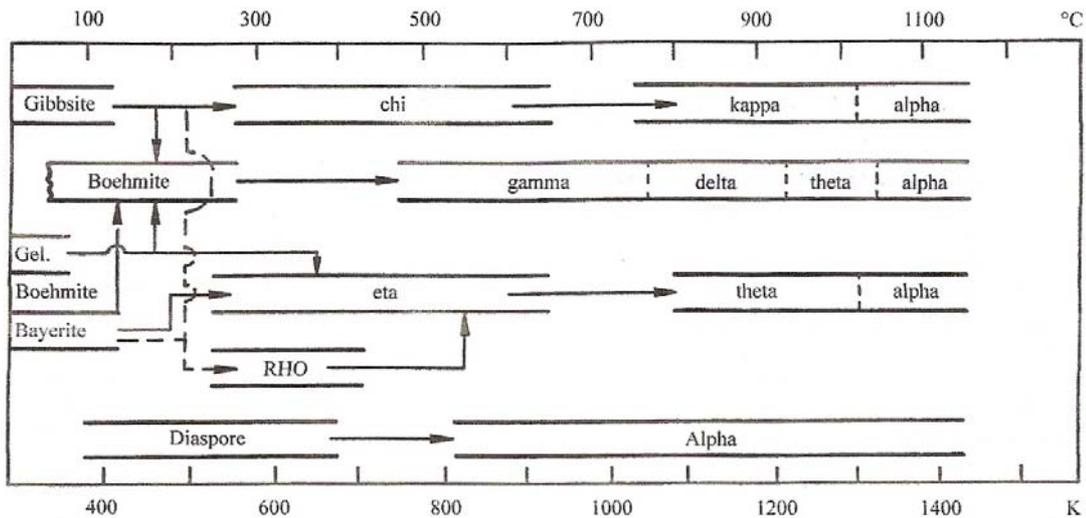


Figura 2.3. Secuencia de transformación térmica de los hidróxidos de aluminio [22].

Como se observa en la Figura 2.3, hay siete “alúminas de transición”, que se identifican por las letras griegas α (alfa), δ (delta), κ (kappa), ξ (chi), η (eta), θ (theta) y γ (gamma). Todas las alúminas de transición son sintéticas y pueden ser producidas a partir de Gibbsita, de allí la importancia del proceso Bayer.

Se ha reportado en la literatura [24] que los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de área media-baja ($\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$) se preparan usualmente por descomposición topotáctica de Diáspora ($\alpha\text{-AlO(OH)}$) entre $477 - 547 \text{ }^\circ\text{C}$, o por calcinación de Gibbsita (Al(OH)_3) a $\sim 1027 \text{ }^\circ\text{C}$; y como polvo de baja área superficial ($\sim 1 - 3 \text{ m}^2/\text{g}$) por calcinación de cualquier alúmina en polvo por encima de $727 - 1027 \text{ }^\circ\text{C}$. Además, los polvos generados por el sinterizado a altas temperaturas de las alúminas de transición retienen la memoria de la estructura laminar de los precursores, pero con un crecimiento significativo del espesor de las láminas a consecuencia del proceso de sinterizado.

El material utilizado en el presente trabajo como soporte catalítico es una $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial y por tanto se presentan a continuación detalles estructurales de la misma.

Como se dijo, la estructura que adopta la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se conoce con el nombre de corindón, la cual se mantiene hasta el Punto de Fusión ($2050 \text{ }^\circ\text{C}$). Al calcinarla, las partículas coalescen, sinterizan y recristalizan con aspecto de microplanos hexagonales y hasta prismas hexagonales.

La red de corindón se limita a óxidos con fórmula general M_2O_3 y la adoptan los compuestos también llamados sesquióxidos como Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y Rh_2O_3 .

La estructura de corindón consiste en un ordenamiento de átomos de oxígeno en empaquetamiento hexagonal compacto (e.h.c.), con dos tercios de los huecos octaédricos ocupados por átomos de aluminio.

En la Figura 2.4 se muestra un plano basal de la red de corindón visto a lo largo del eje vertical de la celda. Los hexágonos superpuestos destacan este patrón familiar. La colocación de los iones Al^{3+} en este plano se puede ver de dos maneras. En primer lugar, los cationes ocupan dos tercios de los intersticios en la apretada red de oxígenos; en segundo lugar, los cationes forman un plano basal hexagonal.

Los hexágonos dibujados en la Figura 2.4 pueden considerarse como la celda unidad del corindón en dos dimensiones. Cada hexágono contiene dos Al^{3+} totalmente dentro de sus límites. Cada uno de los seis aniones, que forman la periferia de los hexágonos, se comparten entre las tres unidades de este tipo, de modo que dos de los oxígenos periféricos están asignados a

cada hexágono. Junto con el anión central, la celda unitaria plano contiene tres iones oxígeno. La estequiometría del cristal es Al_2O_3 , según es requerido.

La celda unidad tridimensional de corindón contiene seis apretados planos de átomos de oxígeno dispuestos en la secuencia de apilado de la red ehc. Cada uno de estos planos se diferencia por la colocación de los pares de cationes, que ocupan sucesivamente las seis posibles posiciones adyacentes intersticiales en el hexágono de aniones.

Las limitaciones geométricas determinan que la coordinación octaédrica de los aluminios obstaculice la coordinación tetraédrica de los oxígenos. No obstante se sugiere que adopte esta estructura con preferencia a otras posibles estructuras, porque los cuatro aluminios que rodean a un oxígeno se aproximan mucho a un tetraedro regular.

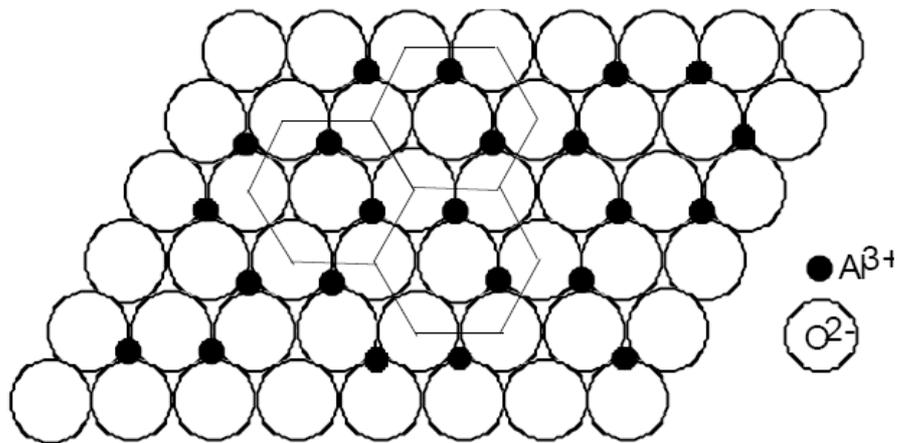


Figura 2.4. Vista superior de la celda unidad de corindón.

2.3.2. Estructura de óxido de circonio (ZrO_2).

El óxido de circonio es un material polimórfico a presión atmosférica, que presenta tres estructuras termodinámicamente estables, en tres rangos térmicos diferentes. La circonia monoclinica (baddeleyita, G. E.: P21/a, z=4) es la forma estable a temperatura ambiente, la forma tetragonal (G.E.:

P42/nmc, $z=2$), estable por encima de 927 °C y la circonia cúbica (G.E.: $Fm\bar{3}m$, $z=4$) que es estable por encima de 2127 °C [24] con estructura de fluorita (CaF_2). Existe una forma ortorrómbica, también asociada a la red de fluorita, forma cristalina que no tiene demasiada importancia tecnológica [30]. Este polimorfismo presenta varios puntos de interés.

No obstante, la circonia cúbica y tetragonal, pueden existir como formas metaestables a temperatura ambiente, principalmente si se las estabiliza con dopantes como Y.

Con frecuencia, la circonia en polvo es una mezcla de tetragonal y monoclinica.

La “circonia” (dióxido de circonio, ZrO_2) es un material cerámico de avanzada y de los materiales nanoestructurados de mayor interés tecnológico por sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas [31-33].

Los materiales nanoestructurados son sólidos que tienen una alta densidad de defectos (bordes de grano, defectos puntuales, etc.), de modo que la distancia entre defectos vecinos es cercana a las distancias interatómicas. Debido a este alto grado de desorden, estos materiales pueden presentar nuevas propiedades (ópticas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, etc.). También se ha encontrado la retención de fases que no son termodinámicamente estables que, en muchos casos, tienen mejores propiedades que las estables.

Una de las aplicaciones técnicas de relieve es su uso en motores de combustión interna. Esto se debe a la capacidad de resistir las altas temperaturas de operación del motor, aumentando así el rendimiento de combustible; excelente resistencia al desgaste y a la corrosión; menores pérdidas por fricción; capacidad de operar sin sistemas de refrigeración; menores densidades. No obstante, la baja tenacidad a la fractura es una desventaja.

Este inconveniente puede ser resuelto “estabilizando” la circonia, agregando alrededor del 9% de un óxido como MgO, CaO o Y_2O_3 .

La transformación de fase de ZrO_2 pura, de estructura tetragonal a monoclinica, es martensítica y no puede ser suprimida por enfriamiento rápido. Además, esta transformación se acompaña de un incremento de

volumen del ~9% y por ello es imposible fabricar artículos de ZrO_2 pura. El agregado de los óxidos mencionados, estabiliza la forma cúbica metaestable a temperatura ambiente y suprime la transición de fase expansiva, desfavorable desde el punto de vista de las propiedades mecánicas de la circonia [1].

Las fases de la circonia han demostrado influir en la performance catalítica [34-39], en las características ácidas [40] y en la adsorción de CO y CO_2 [41] para catalizadores basados en circonia. Li y colaboradores [34] observaron que, para la reacción de hidrogenación de CO, la circonia monoclinica (ZM) tenía mayor selectividad para producir buteno, mientras que para la circonia tetragonal (ZT) los productos fueron principalmente metano, eteno y propeno. Stichert y colaboradores [36], como también Zhao y colaboradores [37] encontraron que la zirconia monoclinica sulfatada es menos efectiva que la zirconia tetragonal sulfatada para la isomerización de n-butano. Los resultados de Jung y Bell [38] para la síntesis de metanol a partir de CO/H_2 y CO_2/H_2 sobre catalizadores de Cu/ZrO_2 mostraron que la ZM es mejor soporte que la ZT.

El ZrO_2 es un buen soporte ya que es anfotérico, posee alta estabilidad térmica y puede ser preparado con una razonable superficie específica [42, 43].

Los estudios de caracterización de circonia pura han demostrado que es un material típicamente iónico, de acidez de Lewis media, de basicidad superficial significativa y muy baja (casi nula) acidez de Brønsted.

La fase tetragonal, también ha sido estabilizada a temperatura ambiente al prepararse por precipitación en disolución acuosa. Al parecer, se estabiliza por la mayor energía superficial, que proviene del tamaño menor de las partículas, las que no deben exceder los 300 Å [44].

2.3.2.1. Estructura cúbica tipo fluorita

La estructura de la fluorita consiste en un empaquetamiento cúbico compacto (e.c.c.) de cationes en el que todos los huecos tetraédricos están

ocupados por aniones, o como empaquetamiento cúbico primitivo de aniones; como se muestra en la Figura 2.5.

Puede advertirse también que los huecos octaédricos, más grandes, están vacíos en esta estructura; uno de ellos puede verse en el centro de la celda unitaria de la Figura 2.5.a). Esto es una característica muy importante para el movimiento de iones cuando se producen defectos estructurales, lo que explica el uso como sensor de O_2 , debido a los iones rápidos.

La celda unitaria vista como cubo primitivo de aniones puede dividirse en ocho cubos pequeños, llamados octantes. Cada segundo octante está ocupado por un catión de Zr^{4+} . Los 8 oxígenos ubicados en los vértices de cada octante equidistan del catión central Zr^{4+} .

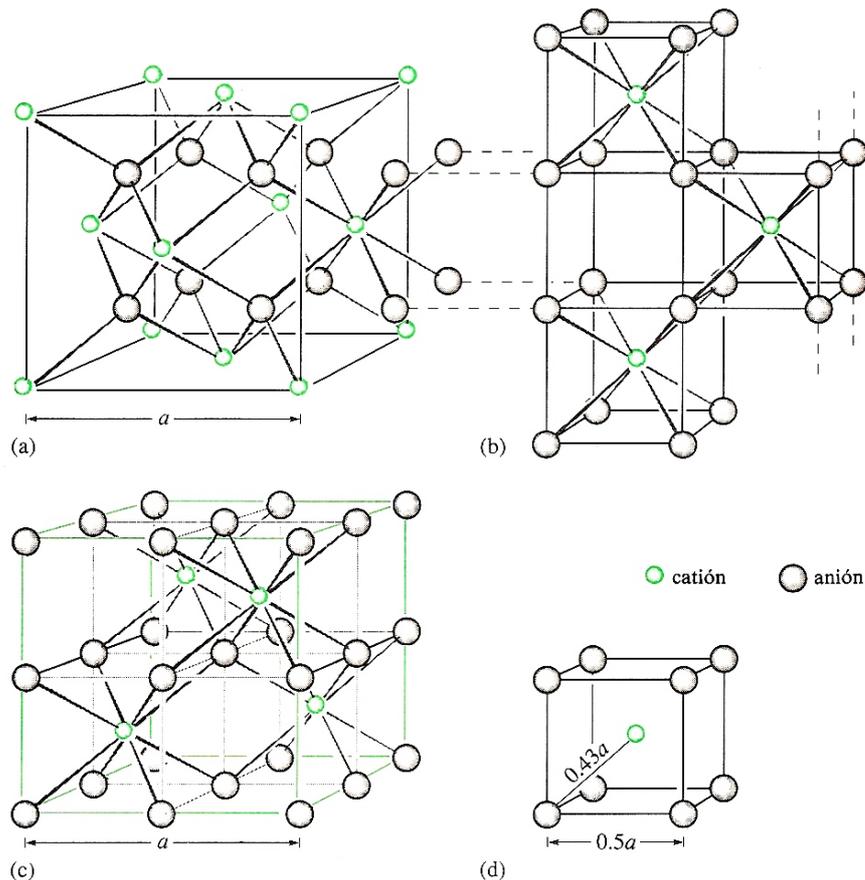


Figura 2.5. Estructura cristalina tipo fluorita (CaF_2). a) Celda unitaria como empaquetamiento cúbico primitivo de cationes. b) y c) La misma estructura como empaquetamiento cúbico primitivo de aniones. d) Relación entre las dimensiones de la celda unitaria y el cubo primitivo de aniones [1].

2.3.2.2. Estructura tetragonal

La forma tetragonal tiene una estructura de fluorita distorsionada [45]. Presenta los aniones O^{2-} apenas desplazados en el eje c , y el parámetro c es levemente mayor que el a (el cociente axial c/a está típicamente entre 1 y 1.015). La misma se muestra en la Figura 2.6.

En vez de 8 oxígenos equidistantes del catión Zr^{4+} , como en la forma cúbica, hay dos conjuntos de 4 O, formando grupos tetraédricos achatados y alargados.

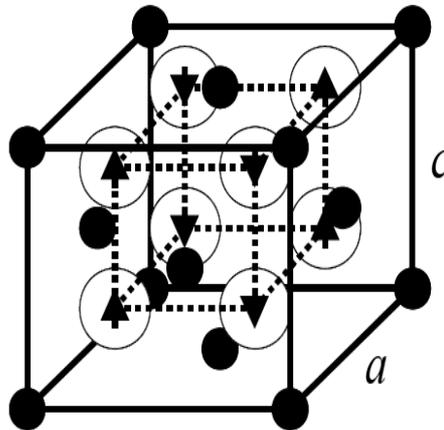


Figura 2.6. Estructura cristalina de la fase tetragonal de la zirconia. Los círculos negros representan a los cationes Zr^{4+} y los blancos a los aniones O^{2-} . Las flechas señalan los desplazamientos de los aniones O^{2-} a lo largo del eje c en la fase tetragonal con respecto a sus posiciones en la fase cúbica [46].

2.3.2.3. Estructura monoclinica

En el ZrO_2 monoclinico, el catión Zr^{4+} está 7-coordinado y números iguales de O^{2-} están 3- y 4- coordinados [43, 47]. Estos iones 3-coordinados (O_I) tienen una disposición casi coplanaria de tres vecinos de Zr, con ángulos entre los enlaces de 104° , 109° y 143° ; mientras que los restantes (O_{II}) tienen 4 vecinos tetraédricos.

En la Figura 2.7 se muestra en forma idealizada el grupo de coordinación 7 del Zr^{4+} .

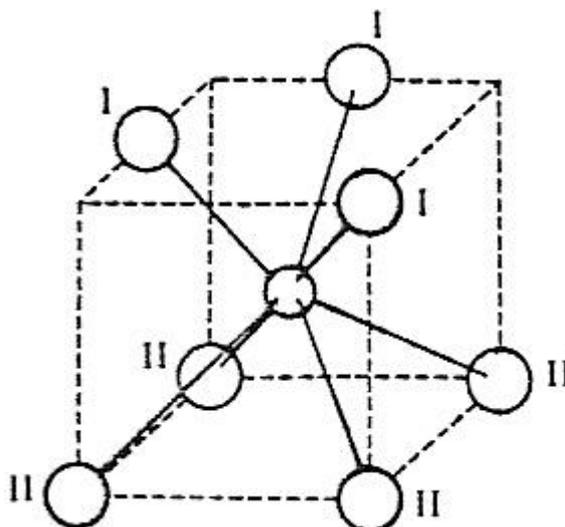


Figura 2.7. Coordinación del Zr^{4+} en el ZrO_2 monoclinico (idealizada). El círculo central más pequeño corresponde al átomo de Zr, los restantes corresponden a oxígenos.

2.3.3. Estructura de zeolita ZSM-5

Durante muchos años las zeolitas han sido muy útiles como intercambiadores catiónicos. Sin embargo, en la actualidad las investigaciones se han enfocado en su capacidad para actuar como catalizadores en una gran variedad de reacciones, muchas de ellas altamente específicas, y ahora se utilizan en la industria para éste propósito.

Se han caracterizado aproximadamente 40 zeolitas que existen en la naturaleza, pero en la búsqueda de nuevos catalizadores se han desarrollado más de 130 estructuras sintéticas.

Son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na^+ , K^+ , etc.) y pueden retener moléculas huésped removibles y reemplazables (agua en las zeolitas naturales) [1].

2.3.3.1. Composición y armazón estructural.

La fórmula general de la composición de una zeolita es



donde los cationes M de valencia n neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural de aluminosilicato. Estas especies son incorporadas durante la síntesis y normalmente están situados en el sistema de poros y pueden ser fácilmente intercambiables con un adecuado tratamiento con sales en solución.

La tercera componente estructural está representada por la fase adsorbida, agua en el caso de la fórmula general presentada [48].

Las unidades de construcción primarias de las zeolitas son los tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales como se muestra en la Figura 2.8.

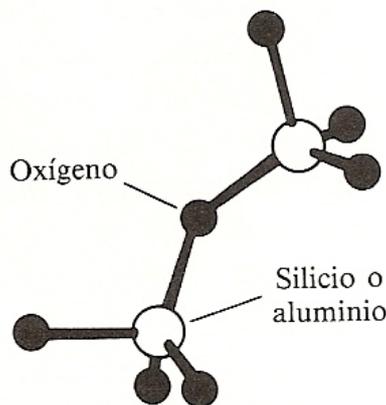


Figura 2.8. Unidades de construcción de las zeolitas. Dos tetraedros SiO_4/AlO_4 unidos por compartición de vértices.

Los tetraedros silicio-oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo, SiO_2 . Sin embargo, la sustitución de Si(IV) por Al(III) en tal estructura crea un

desequilibrio eléctrico, y para preservar la neutralidad eléctrica es necesario equilibrar cada tetraedro de $[AlO_4]$ con una carga positiva. Esta carga la proporcionan los cationes intercambiables, que se sostienen electrostáticamente dentro de la zeolita.

Los tetraedros pueden unirse compartiendo dos, tres o cuatro vértices; formando así una variedad de estructuras diferentes. Muchas estructuras de zeolitas se basan en una construcción de 24 tetraedros de Si o Al, unidos entre sí mediante anillos de 4 o 6 vértices; conformando "jaulas" con forma de octaedro truncado. Esta es la estructura de la Sodalita o "jaula β ".

En la Figura 2.9 se muestran las armazones estructurales de algunas zeolitas, construidas a partir de la estructura de sodalita.

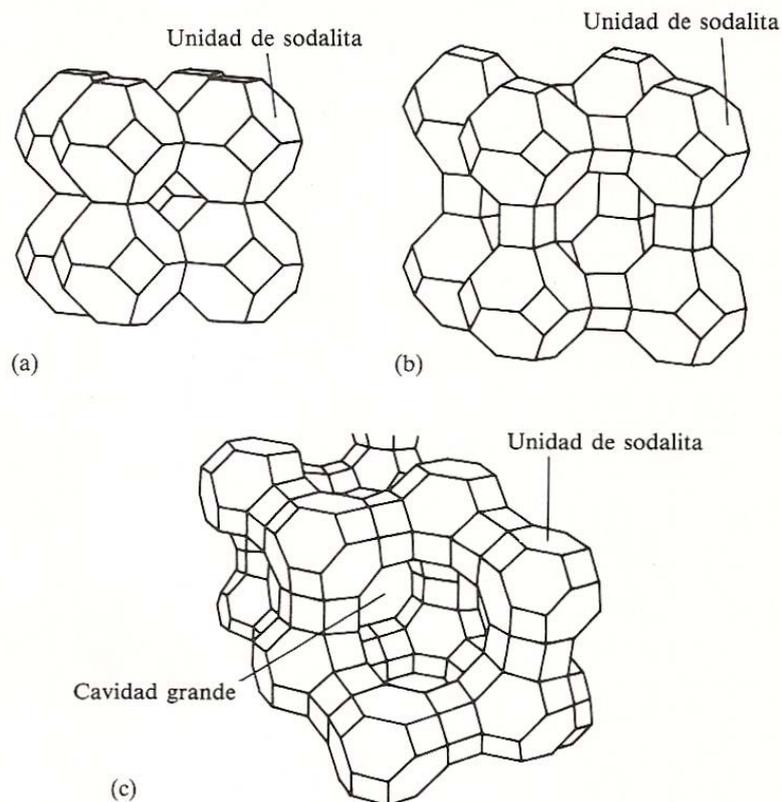


Figura 2.9. Armazones estructurales de zeolita construidos a partir de unidades de sodalita.

(a) Sodalita, (b) Zeolita A, (c) Faujasita (Zeolitas X e Y)

Estas “jaulas” forman canales que corren paralelos a los 3 ejes del sistema cúbico. En la llamada Zeolita A (Figura 2.9. b), las unidades de sodalita se unen mediante puentes de oxígeno entre los anillos de 4 átomos, definiendo canales de sección transversal tetragonal. Dado que la proporción de Si/Al es 1, estos átomos están estrictamente alternados. Si las uniones son mediante 4 de los anillos de 6 átomos, se forman canales más grandes, con sección de anillos de 12 átomos, que forman una “super jaula” α , como en la Faujasita (Figura 2.9. c)

A su vez la relación Si/Al puede variar considerablemente. Muchas de las zeolitas sintéticas que se han desarrollado para la catálisis, como la ZSM-5, pueden tener una relación Si/Al de entre 20 e infinito (La última es virtualmente SiO₂ puro); que sobrepasa la relación 5.5 observada en la mordenita, que es el más silíceo de los minerales naturales. Además, cuanto menor sea el contenido de Al, habrá menor cantidad de cationes intercambiables.

Las zeolitas altamente silíceas son de carácter inherentemente hidrofóbico, y tienen afinidad hacia los hidrocarburos.

2.3.3.2. Zeolita ZSM-5

La ZSM-5 (Zeolita Socony-Mobil) es una zeolita sintética altamente silícea desarrollada para la catálisis a mediados de los años setenta del siglo pasado por la compañía petrolera Mobil, junto con un grupo de otras zeolitas con una estructura o armazón que se genera a partir de la unidad llamada genéricamente *pentasil*, mostrada en la Figura 2.10.

Estas unidades se conectan en cadenas, las cuales se agrupan para formar láminas. Un apilamiento adecuado de éstas láminas produce las diferentes estructuras de pentasil.

La ZSM-5 se caracteriza por canales con ventanas de anillos de 10, de unos 550 pm. Los sistemas de poros de estas zeolitas no conectan cavidades grandes, pero si contienen intersecciones donde están disponibles grandes cantidades de espacio libre para que se lleven a cabo interacciones moleculares.

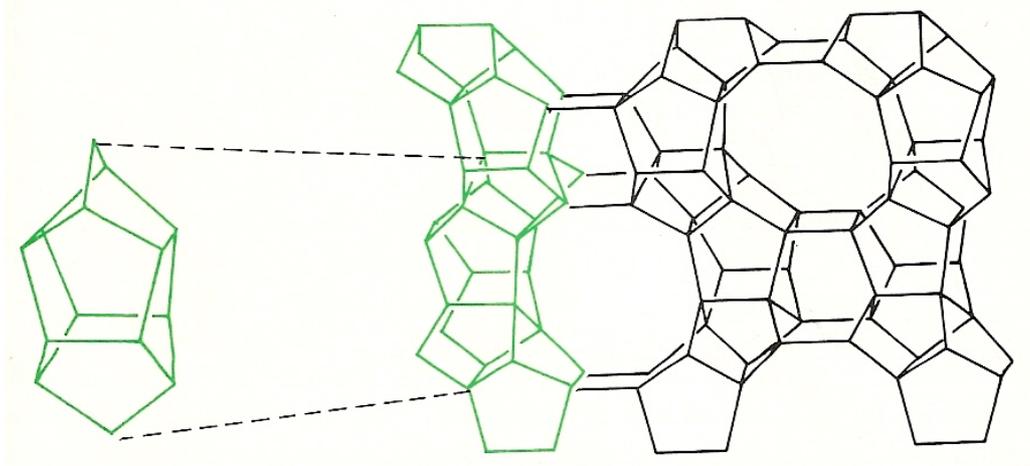


Figura 2.10. Unidad pentasil (en color) junto con un corte de la estructura del ZSM-5, que muestra una cadena de unión entre unidades pentasil remarcada en color.

La Figura 2.10 muestra el sistema de poros de la ZSM-5 con canales casi circulares tipo zigzag que se intersecan con canales rectos de sección transversal elíptica.

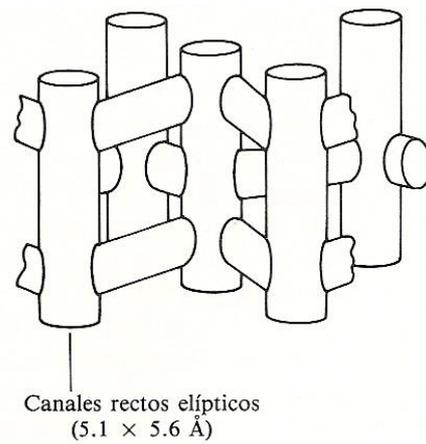


Figura 2.10. Sistema de canales interconectados en el ZSM-5

Uno de los procesos industriales que emplea ZSM-5 es la producción de 1,4 – paraxileno, que se utiliza en la síntesis de ácido tereftálico, el cual es la materia prima para la fabricación de fibras de poliésteres como el PET (Poliestereftalato). Los xilenos se producen por alquilación del tolueno con metanol. La selectividad de la reacción sobre ZSM-5 se debe a la diferencia de velocidad de difusión de los distintos isómeros a través de los canales [1].

El ZSM-5 se utiliza comercialmente en la desproporción de tolueno (un subproducto de la refinación de petróleo) para formar benceno y para-xileno, ambos productos muy valiosos. Es también el catalizador empleado para convertir el metanol en hidrocarburos [49, 50].

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] L. Smart, E. Moore, "Química del estado sólido, una introducción", Addison –Wesley Iberoamericana S. A., 1995, Wilmington, E.E.U.U.
- [2] B. G. Hyde, S. Anderson, Inorganic Crystal Structures, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [3] N.N. Greenwood, "Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría", primera edición española, Editorial Alhambra S. A., 1970, Madrid.
- [4] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 3, Wiley, New York, 1965.
- [5] R. J. Hill, J. R. Craig, G. B. Gibbs, Phys. Chem. Miner. 4 (1979) 317.
- [6] B. Boucher, R. Buhl and M. Perrin, Acta Cryst. B25 (1969) 2326.
- [7] P. Tarte, Acta Cryst. 16 (1963) 228.
- [8] G. E. Bacon, Acta Cryst. 5 (1952) 684.
- [9] M. T. Weller, Inorganic Materials Chemistry, Oxford University Press, New York, 1994.
- [10] A. R. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley, New York, 1984.
- [11] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, New Directions in Solid State Chemistry, Cambridge University Press, Gran Bretaña, 1997.
- [12] W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, McGraw-Hill, Madrid, 1993.
- [13] M. George, A. M. John, S. S. Nair, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, J. Magn. Mater. 302 (2006) 190.
- [14] M. Ristić, B. Hannover, S. Papović, S. Musić, N. Bajraktaraj, Mater. Sc. Eng. B 77 (2000) 73.
- [15] J. Janicki, J. Pietrzak, A. Porebska, J. Suwalski, Phys. Stat. Sol. A 72 (1982) 95.
- [16] D. Gingasu, I. Mindru, L. Patron, C.-B. Cizmas, J. Alloys Compd. 460 (2008) 627
- [17] M. Kučera, V. Kolinský, S. Višňovský, D. Chvostová, N. Venkataramani, S. Prasad, P. D. Kulkarni, R. Krishnan, J. Magn. Mater. 316 (2007) 688.
- [18] S. Roy, J. Ghose, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 1805.

- [19] C. G. Ramankutty, S. Sugunan, *Appl. Catal. A* 218 (2001) 39.
- [20] J. P. Jacobs, A. Maltha, J. G. H. Reintjes, J. Drimal, V. Ponc, H. H. Brongersma, *J. Catal.* 147 (1994) 294.
- [21] P. Stefanov, I. Avramova, D. Stoichev, N. Radic, B. Grbic, Ts. Marinova, *Appl. Surf. Sc.* 245 (2005) 65.
- [22] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S. P. Toledo, *Mater. Res.* 3 (2000) 104.
- [23] M. Bodaghi, A. R. Mirhabibi, H. Zolfonoon, M. Salehie, M. Tahriri, *Mater. Res. Innov.* 12 (2008) 157.
- [24] G. Busca, capítulo 9 en: "Metal Oxides: Chemistry and Applications". Ed.: J. L. G. Fierro, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [25] I. Levin, D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 1995.
- [26] M. Kumagai, J. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 500.
- [27] M. Bodaghi, A. Mirhabibi, M. Tahriri, H. Zolfonoon, M. Karimi, *Mater. Sc. Eng. B* 162 (2009) 155.
- [28] B. C. Lippins, J. H. DeBoer, *Acta Cryst.* 17 (1964) 1314.
- [29] B. Whittington, D. Ilievski, *Chem. Eng. J.* 98 (2004) 89.
- [30] A.F. Wells, *Química Inorgánica Estructural*, Editorial Reverté, 1978, Barcelona.
- [31] J. Nowotny, "Science of ceramic interfaces II", Elsevier Science, Amsterdam, 1994.
- [32] W.E. Lee y W.M. Rainforth, "Ceramic microstructures: property control by processing", Chapman & Hall, London, 1994.
- [33] R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, R.T. Pascoe, *Nature* 258 (1975) 703.
- [34] W. Li, Y. Yin, R. Gao, R. Hou, *J. Mol. Catal. (China)* 13 (1999) 186.
- [35] J. C. Yori, J. M. Parera, *Catal. Lett.* 65 (2000) 205.
- [36] W. Stichert, F. Schüth, S. Kuba, H. Knözinger, *J. Catal.* 198 (2001) 277.
- [37] Y. Zhao, Y. Zeng, K. Tao, *Chinese J. Catal.* 23 (2002) 168.
- [38] K. T. Jung, A. T. Bell, *Catal. Lett.* 80 (2002) 63.
- [39] Y. Zhao, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Acta Petrolei Sinica (Petrol. Processing Section)* 18 (2002) 21.
- [40] Y. Zhao, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Catal. Commun.* 3 (2002) 239.
- [41] Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell, *Langmuir* 17 (2001) 4297.

- [42] T. Yamaguchi, *Catal. Today* 20 (1994) 199.
- [43] V. Ramaswamy, M Bhagwat, D. Srinivas, Arumugamangalam V. Ramaswamy, *Catal Today* 97 (2004) 63.
- [44] R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1238.
- [45] G. Teufer, *Acta Cryst.* 15 (1962) 1187.
- [46] D.G. Lamas, A.M. Rosso, M. Suarez Anzorena, M.G. Bellino, A. Fernández, M.D.Cabezas, N.E. Walsöe de Reca y A.F. Craievich, CONGRESO CONAMET/SAM 2004.
- [47] D. K. Smith and W. Newkirk, *Acta Cryst.* 18 (1965) 983.
- [48] A. K. Cheetman and P. Day, *Solid State Chemistry compounds*. Oxford University Press, 1992, New York.
- [49] G. J. Hutchings, *Chemistry in Britain* (1987) 762.
- [50] S. L. Miesel, *Chemtech.* (1988) 32.

CAPITULO 3
Síntesis y Caracterización de los Catalizadores.

3.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se detallan los métodos de síntesis utilizados para obtener los catalizadores CuFe_2O_4 másico y soportado sobre diversos materiales (ZrO_2 , Al_2O_3 , ZS y ZSM-5); así como también las técnicas de análisis instrumental que permiten la caracterización completa de los sólidos.

Distintos procedimientos de síntesis de nanopartículas de ferritas han sido intensamente investigados en años recientes para aplicaciones catalíticas y otras aplicaciones. Entre los métodos de síntesis podemos mencionar la ruta de citratos [1-5], los métodos sol-gel [6, 7], ruta hidrotérmica [8], co-precipitación [9-11], método cerámico tradicional [12], síntesis por combustión [13], micela inversa [14], ruta electroquímica [15], entre otras.

En el presente trabajo se pretende obtener el material catalítico a baja temperatura, con un tamaño de partícula en el rango de la nanoescala y con una distribución homogénea. En general, interesa estudiar la influencia de la temperatura y la ruta de síntesis en la estructura de los materiales. Teniendo en cuenta estos aspectos se seleccionaron algunos de los métodos de preparación reportados en la bibliografía, contemplando una serie de factores. El factor fundamental fue la necesidad de seleccionar aquellos métodos que nos permitieran estudiar y analizar la correlación entre la ruta de síntesis y los resultados catalíticos. También se tuvo en cuenta la disponibilidad de los materiales y equipamiento con los que se contaba.

Las técnicas que finalmente se emplearon para la preparación de los óxidos mixtos fueron las siguientes: fase sólida, ruta de nitratos y ruta de citratos.

3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Utilizando las técnicas de síntesis seleccionadas se prepararon una serie de catalizadores de ferrita de cobre, CuFe_2O_4 , con estructura de espinela, másicos y soportados.

Se describe, a continuación, la preparación de cada uno de los materiales catalíticos estudiados, la nomenclatura utilizada a lo largo de las tesis, un

estudio detallado de la descomposición del material precursor del catalizador y las características básicas de las técnicas empleadas para la caracterización.

3.2.1 Catalizadores másicos

Normalmente la precipitación es la primera operación de síntesis para obtener un sólido; excepto en los casos en los que partimos de materiales sólidos, al aplicar el llamado método cerámico tradicional.

El objetivo de este paso es precipitar un sólido precursor, a partir de una solución, ya sea como precipitado o como gel. La naturaleza del precursor determina la estructura y propiedades finales del catalizador, que se forma luego de operaciones sucesivas.

El precursor puede ser un sólido cristalino, un gel o un precipitado floculado.

La *precipitación* de un sólido cristalino puede ser dividida en tres pasos: supersaturación, nucleación y crecimiento. Es uno de los métodos de preparación más extensamente usados y puede ser usado tanto para preparar catalizador y soporte de componentes simples como mezcla de catalizadores.

La *ruta de gelación* es un proceso homogéneo el cual resulta en una continua transformación de una solución en un sólido precursor hidratado (hidrogel). El área superficial del sólido resultante depende del tamaño de la micela original y también de las condiciones de maduración y secado del gel.

Los *métodos sol-gel* son ampliamente empleados para la síntesis de materiales micro y mesoporosos (óxidos mixtos, hidróxidos dobles laminares, hidroxiapatitas y polvos compuestos), ya que es posible obtener, por esta ruta de síntesis, sólidos con alta superficie específica, composición homogénea y porosidad controlada [16].

3.2.1.1 Síntesis en fase sólida (FS) o Método Cerámico tradicional

Se pesaron cantidades estequiométricas de óxido de hierro (Fe_2O_3) p.a. Riedel-de Haën y óxido de cobre (CuO) p.a. Riedel-de Haën. Se realizó una adecuada homogenización por molienda, previo al inicio del tratamiento térmico, con aumento gradual de la temperatura, hasta $950\text{ }^\circ\text{C}$. Se dejaron las muestras 8 horas a esta temperatura, realizando moliendas intermedias cada hora. En el caso de la espinela CuFe_2O_4 fue necesario realizar un enfriamiento rápido luego del tratamiento térmico para obtener la estructura cúbica, la cual es estable a altas temperaturas. Si se enfría lentamente hasta la temperatura ambiente, el material cristaliza con distorsión tetragonal, predicha por la teoría del campo de ligandos, teniendo en cuenta el marcado efecto Jahn Teller del catión Cu(II) . El enfriamiento rápido debe realizarse desde temperaturas superiores a $760\text{ }^\circ\text{C}$ [17].

3.2.1.2 Síntesis a partir de precursores nitratos (NIT)

Se pesaron cantidades estequiométricas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Riedel-de Haën y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Malinckrodt para obtener la ferrita de Cu. Las sales correspondientes se disolvieron en 50 ml de agua destilada. La solución obtenida se calentó con agitación continua, sin alcanzar la temperatura de ebullición, hasta la evaporación del líquido y cuidadosa descomposición de los nitratos. El sólido residual fue calcinado en horno hasta los $700\text{ }^\circ\text{C}$, previa molienda. La muestra se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas, con moliendas intermedias cada hora.

Este método permitió la obtención de la espinela a menor temperatura de trabajo que en el método cerámico tradicional (una reducción de 250°C) y una distribución más homogénea del tamaño de las partículas ya que utiliza las soluciones de los metales involucrados como punto de partida.

3.2.1.3 Síntesis por ruta de precursores citratos (CI)

Para obtener la ferrita de Cu por esta ruta de síntesis se pesaron cantidades estequiométricas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Riedel-de Haën, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Malinckrodt. Las sales correspondientes se disolvieron en agua destilada. A la solución obtenida se le adicionó una solución de ácido cítrico en una relación molar 1:1 del ácido respecto del total de iones metálicos, más un exceso del 10% del mismo. La solución obtenida se calentó con agitación continua, sin alcanzar la temperatura de ebullición hasta obtener un líquido viscoso. Se completó la evaporación en baño de arena a 70°C y finalmente en estufa de vacío a 95°C (con un 65% de vacío en estufa armada en el laboratorio). El sólido residual fue llevado a horno, previa molienda, con el siguiente programa de calentamiento: 4 horas a 150°C , 4 horas a 400°C y finalmente 4 horas a 700°C , con moliendas intermedias cada hora.

3.2.2 Catalizadores soportados

Los catalizadores soportados consisten en una fase activa dispersa sobre un portador. La reacción catalítica ocurre fundamentalmente en la superficie interna dada por los poros del catalizador.

Un buen soporte combina alta dispersión, con alta estabilidad térmica de los componentes catalíticos.

La impregnación es un procedimiento por el cual cierto volumen de solución, conteniendo el precursor de la fase activa, se pone en contacto con el soporte sólido el cual, en una etapa subsecuente se seca para remover el solvente embebido.

Dependiendo del volumen de solución empleado, hay dos métodos de contacto distinguibles: impregnación húmeda e impregnación a volumen de poro o humedad incipiente.

a) Impregnación Húmeda. (*Wet impregnation*)

Se sumerge el soporte en un exceso de solución conteniendo los componentes activos y se lo deja cierto tiempo en contacto mediante agitación. Luego el sólido se separa y el exceso de solvente se remueve por secado.

La composición de la solución del batch cambiará y la liberación de residuos puede formar un “barro” que dificulta el uso total de la solución. El calor de adsorción es liberado en corto tiempo.

b) Impregnación a Volumen de Poro. (*Incipient Wetness Impregnation*)

En este caso el volumen de la solución de concentración apropiada es ligeramente superior o igual que el volumen de los poros del soporte.

El control de la operación debe ser adecuado y pueden realizarse repetidas aplicaciones de la solución.

La máxima carga está limitada por la solubilidad del precursor de la solución.

En ambos métodos la variable operativa es la temperatura, la cual influye tanto en la solubilidad del precursor como en la viscosidad de la solución y en consecuencia en el tiempo de impregnación.

El perfil de concentración del compuesto impregnado depende del transporte de masa en el interior de los poros durante la impregnación y el secado [16].

Para la preparación de los catalizadores soportados se seleccionaron los siguientes soportes: ZrO_2 , ZrO_2 sulfatada, $\alpha-Al_2O_3$ y ZSM-5, los que presentan distintas características desde el punto de vista catalítico.

Dada la diferencia que existe, tanto de estructura como de reactividad, entre los diferentes soportes seleccionados se presenta la posibilidad de estudiar y analizar como se ve afectado el comportamiento del material catalítico, en este caso $CuFe_2O_4$, y su actividad con los distintos soportes. La circonia (ZrO_2) es un material muy estable y poco reactivo. La sulfatación de este material permite en principio aumentar la reactividad de la circonia, retrasando la sinterización del material con la temperatura. La alfa alúmina ($\alpha-Al_2O_3$) es también un material muy estable, no obstante es posible que,

con el aumento de la temperatura de síntesis del catalizador y teniendo en cuenta la naturaleza de los cationes Al^{+3} que podrían intercambiarse con el Fe^{+3} , se aumente la reactividad de este soporte. Finalmente, la zeolita ZSM-5 es un soporte con una alta porosidad, que tiene propiedades catalíticas por sí misma y ha sido empleada por el grupo de investigación con resultados muy buenos en investigaciones anteriores en el estudio de la eliminación de NO [18].

En este trabajo se plantea llevar a cabo la formación *in situ* del óxido mixto sobre el soporte. Se intenta precipitar la fase activa en la superficie del catalizador evitando su formación en el seno de la solución. Esto se logra debido a que la energía requerida para la deposición sobre una estructura ya formada es menor que aquella para crear nuevos gérmenes de cristalización [19].

Para impregnar cada uno de los soportes se utilizaron, de manera alternativa, la solución de nitratos metálicos o esa solución conteniendo ácido cítrico, descrita en la ruta Cl. La impregnación se llevó a cabo con agitación magnética de la mezcla heterogénea, durante 4 horas. A continuación se realizó la evaporación de la solución y posterior tratamiento térmico, siguiendo la técnica empleada por ruta de citratos empleada para el catalizador másico. Se utilizaron proporciones ferrita-soporte de 10, 20, 30 y 50% P/P, con el fin de analizar la influencia de la carga metálica en las propiedades catalíticas de los materiales.

3.2.3 Descomposición térmica del precursor

Con el objetivo de estudiar la descomposición térmica del precursor de citratos se tomó una muestra del sólido residual de la ferrita de cobre, obtenida por ruta de citratos a la salida de la estufa de vacío, sin soportar y soportada con 30% de carga, y se llevó a un horno mufla entre 100-400 °C con intervalos de 50°C y moliendas intermedias, manteniendo las muestras durante 2 horas a cada temperatura y finalmente 4 horas a 700 °C. Se analizaron las muestras extraídas a cada temperatura.

3.2.4 Nomenclatura de los catalizadores

Se estableció una nomenclatura para una mejor identificación de los catalizadores de acuerdo al método de síntesis y tratamiento térmico efectuado. En el caso de los catalizadores másicos los mismos se identifican con las iniciales que corresponden al método de síntesis utilizado, adicionando la temperatura a la que fue llevado el material; por ejemplo, la denominación FS900 corresponde al catalizador de CuFe_2O_4 obtenido en fase sólida a partir de los óxidos a 900°C .

En el caso de los catalizadores soportados la nomenclatura se compone de las iniciales del método de síntesis adicionando la denominación del soporte, seguido de la carga de fase activa y la temperatura de síntesis; por ejemplo, la denominación CiZr20-150 corresponde al catalizador obtenido por ruta de citratos soportado sobre ZrO_2 con 20% de carga y sintetizado a 150°C .

3.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES: DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS.

3.3.1. Difracción de Rayos X

En general los catalizadores utilizados son sólidos cristalinos, aunque puede ocurrir que en algunas ocasiones esa estructura cristalina sea pobre, especialmente cuando los métodos de preparación producen sólidos formados por partículas muy pequeñas o se llevan a cabo a bajas temperaturas de síntesis. Sin embargo, la técnica de difracción de Rayos X (DRX) es un método estándar para la caracterización de catalizadores que es generalmente utilizado para determinar las fases cristalinas presentes en un sólido y para estimar el tamaño de partícula. También es posible a través de este método seguir los cambios estructurales que ocurren en un sólido al ser calentado. Comparado con los métodos de análisis químico ordinario, el método de difracción tiene la ventaja adicional que es mucho más rápido, requiere pequeñas cantidades de muestra y es no destructivo.

3.3.1.1. Fundamentos teóricos de la técnica

La difracción no es un fenómeno nuevo: ya fue citada por Leonardo da Vinci, aunque su asociación con la naturaleza ondulatoria de la luz fue explicada en primer lugar por Fresnel, en el siglo XIX. Su aplicación a las estructuras químicas tuvo que esperar hasta el descubrimiento de radiaciones de longitudes de ondas apropiadas en forma de rayos X, por Röntgen, en 1895. Laue, en 1912, desarrolló la teoría física de los rayos X, en tanto que en el mismo año Friedrich y Knipping demostraron su naturaleza ondulatoria utilizando como red de difracción un cristal de blenda. Su comunicación constituye el punto de partida de la nueva ciencia, la cristalografía de rayos X. W. L. Bragg la adoptó inmediatamente y demostró la relación entre diagrama de difracción y estructura del cristal. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda comparables con la magnitud de las distancias interatómicas en un cristal, por lo que una red cristalina es capaz de difractar los rayos X. Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X.

Conforme se fueron refinando las técnicas se fueron aplicando a un número creciente de compuestos. La difracción de rayos X ha extendido su alcance desde sales sencillas y metales hasta estructuras complejas como las enzimas.

La difracción de rayos X (DRX) se refiere a la dispersión de los rayos X producida por las unidades de sólido cristalino. Los diagramas de difracción se utilizan para deducir el arreglo de las partículas en el retículo de un sólido.

Cuando los rayos X inciden sobre dos planos paralelos en un retículo, cada plano dispersa ondas como se muestra en la Figura 3.1. La onda superior es dispersada por un átomo del primer plano, mientras que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estos dos rayos vuelvan a entrar en fase después de la difracción, o sea, que ocurra un máximo en el patrón de difracción a cualquier ángulo de incidencia θ (respecto de los planos cristalinos hkl) debe de satisfacerse la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

conocida como ecuación de Bragg, donde:

d_{hkl} = distancia entre los planos (hkl).

n = orden de difracción.

λ = longitud de onda de los rayos X incidentes.

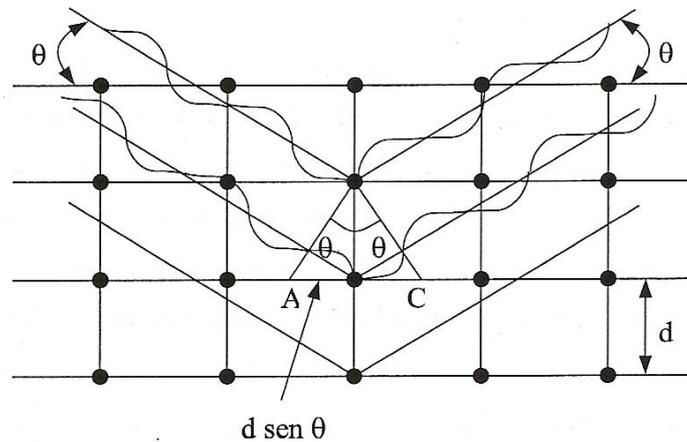


Figura 3.1. Reflexión de rayos X de planos de átomos. La onda superior fija a una distancia $2d \sin \theta$ mayor que la onda superior. Para que las ondas entren en fase se debe satisfacer la ecuación de Bragg.

3.3.1.2. Aplicaciones de esta técnica

En cuanto a las aplicaciones que surgen del análisis de los diagramas de DRX, para los catalizadores estudiados, debe mencionarse: el control de pureza de los materiales sintetizados, la determinación y refinamiento de los parámetros de celda y estimación del tamaño de las partículas, así como también la identificación de las fases cristalinas desconocidas, cuando este dato sea de interés. Cuando se utilizan rutas de síntesis con precursores (nitratos, citratos o de otros complejos metálicos) la técnica DRX de los

polvos resultantes del tratamiento térmico, a temperaturas definidas hasta alcanzar la fase deseada, es útil para evaluar el grado de cristalinidad en cada escalón térmico.

Para llevar a cabo el refinamiento de la celda unitaria, usualmente se ajusta el conjunto de datos experimentales pertenecientes a los picos del difractograma con los valores de “h k l” corregidos en base a valores conocidos de los parámetros de celda.

El procedimiento más común es utilizar el método de los mínimos cuadrados que minimice el cuadrado de los errores entre los datos calculados y experimentales.

$$Q_{hkl} = 1/d^2 = 4 (\text{sen}^2\theta)/\lambda^2$$

Esto es sumas de $Q_{\text{observado}} - Q_{\text{calculado}}$ que se minimiza en el cálculo [20].

Luego de la secuencia de cálculos, este procedimiento normalmente converge en menos de 10 ciclos.

Los DRX de las ferritas de Cu(II) fueron indiceados como única fase utilizando una versión modificada del programa PIRUM de Werner [21].

La comparación entre los valores de los parámetros de celda refinados es la medida más sensible de las diferencias sutiles que puede haber entre materiales similares. Los datos de las constantes de la celda unidad pueden ser la mejor metodología para estudiar los cambios sistemáticos en compuestos con sustitución cristaloquímica o con cambios ambientales, como temperatura, presión o tipo de atmósfera.

También es posible realizar el seguimiento de la evolución del tamaño de los cristalitos.

Como se sabe, para observar picos de difracción de alta definición, los cristalitos deben tener el tamaño suficiente que garantice que la interferencia destructiva sea mínima. En materiales formados por partículas muy pequeñas, con pocos planos y la intensidad de los rayos difractados muy cercanos al ángulo de Bragg, la interferencia destructiva no es total por lo cual se produce un ensanchamiento de la difracción.

La fórmula de Scherrer relaciona el espesor de los cristalitos con el ancho de pico (a la mitad de la altura de pico) del patrón de DRX [22].

$$t = \frac{0.9 \lambda}{[\sqrt{(B_M^2 - B_S^2)}] \cos \theta}$$

donde:

t= ancho de los cristalitos

λ = longitud de onda de los Rayos X

θ = la mitad del ángulo 2θ de Bragg.

B_M = ancho en radianes del pico de difracción de la muestra a la mitad de la altura del pico.

B_S = ancho en radianes del pico de difracción de un estándar. (o también llamado ancho instrumental)

El B_S se obtiene de un material completamente cristalino con un pico de difracción en la misma zona que la muestra bajo estudio.

3.3.1.3. Descripción del equipo utilizado

El análisis de difracción de rayos X se realizó en un difractómetro Philips PW 3710 con ánodo de Cu y monocromador de grafito, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.540589$). Se realizó un barrido de difracción en el intervalo de ángulos 2θ ente 5° y 70° con una velocidad de barrido de $1.2^\circ \text{ min}^{-1}$.

Las fases cristalinas fueron identificadas con referencia a los datos estándares de difracción de polvos JCPDS, empleando un software específico provisto con el difractómetro para la identificación de los picos.

En catalizadores soportados no siempre es posible ver todas las líneas de difracción de la fase soportada y por tanto identificar la fase ferrita mediante esta técnica. Sin embargo, es posible utilizarla en forma complementaria con

las otras técnicas de caracterización (como FTIR, Mössbauer, etc.), que se detallan en este capítulo.

3.3.2. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta técnica son las siguientes:

- ✓ Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo
- ✓ Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos; los espectros infrarrojos serán distintos.
- ✓ A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares.
- ✓ Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de los componentes individuales.
- ✓ El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

La espectroscopia vibracional es una herramienta útil para muy numerosas aplicaciones, teniendo en cuenta que la muestra a analizar puede ser gaseosa, líquida o sólida, pudiendo ser esta cristalina o amorfa.

Utilizando bases de datos y atlas de espectros tabulados es posible la identificación de sustancias, llevar a cabo el seguimiento de una reacción y verificar la pureza, detectando posibles contaminantes en un control de calidad. Por tanto esta técnica tiene amplias aplicaciones en catálisis.

La asignación segura de algunas bandas permite la identificación de especies o grupos característicos permitiendo dilucidar un mecanismo de reacción.

La espectroscopia IR se utiliza ampliamente también para caracterizar la acidez y basicidad superficial, utilizando moléculas zonda apropiadas, como por ejemplo amoníaco (NH_3), piridina (Py) u otras aminas para la determinación de acidez de Brønsted y CO para acidez de Lewis [23].

Un análisis mas completo, utilizando los espectros vibracionales IR y Raman, en forma cooperativa permite determinar la simetría del poliedro de coordinación de una especie. Conocida la geometría molecular pueden calcularse los parámetros estructurales como constantes de fuerza de enlace y funciones termodinámicas.

Es decir que las espectroscopias IR y Raman proveen información complementaria esencial sobre las vibraciones de átomos y moléculas en sólidos. El análisis completo del espectro vibracional de un sólido en términos de modos normales y reglas de selección puede complementar la determinación estructural accesible por métodos difractométricos.

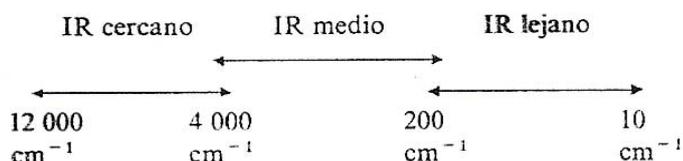
En este trabajo ha sido crucial para estudiar la evolución de los precursores de los catalizadores, permitiendo la identificación de fases en mezclas conteniendo material amorfo o de baja cristalinidad.

3.3.2.1. Antecedentes de la Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja tiene casi 125 años de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing [24], quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. En 1892, Julius obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen metilo (CH_3) exhiben una misma banda de absorción y llego a la conclusión de que la absorción se debe a movimientos intramoleculares [24]; es decir la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción.

3.3.2.2 Origen de las transiciones infrarrojas. El espectro infrarrojo.

La espectroscopia infrarroja (IR) se divide generalmente en tres regiones:



La región del infrarrojo lejano está relacionada con los movimientos de rotación pura de las moléculas. Debido a las dificultades para la producción y detección de frecuencias bajas, el IR lejano se utiliza raramente en espectroscopia química.

Existen vibraciones básicas que llevan a una molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase y pasan por su posición de equilibrio al mismo tiempo. Estas oscilaciones periódicas son llamadas *modos normales de vibración*, en los cuales todos los átomos de la molécula se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula y la “elasticidad” de los enlaces químicos.

La interacción de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de una molécula es posible si la radiación incidente tiene la misma frecuencia que la molécula.

En un sólido los grupos atómicos o poliedros que componen la estructura se encuentran fijos, impedidos de rotación, por lo cual los espectros en estado sólido difieren de aquellos que corresponden a los mismos grupos/poliedros libres.

Debido a las interacciones intermoleculares, la simetría de una molécula es generalmente inferior en estado sólido que en fase gaseosa (molécula aislada). Este cambio en la simetría puede ocasionar que se presenten 2 tipos de cambios en los espectros: a) que aparezcan como permitidas bandas que son prohibidas en IR o Raman para la molécula libre; b) es posible que las bandas procedentes de vibraciones degeneradas aparezcan desdobladas en el sólido, por la menor simetría de las posiciones del cristal.

En primer lugar, las reglas de selección que operan están afectadas por la “simetría puntual” de la molécula/ión, como así también por la simetría de la red cristalina.

En segundo lugar aparecen los llamados “modos de red”, que se conocen como modos externos para distinguirlos de las vibraciones internas de las moléculas/iones individuales.

En la asignación completa de los espectros vibracionales de un sólido se aplican dos métodos aproximados que permiten establecer en base a reglas de selección cuales son los modos de vibración activos en IR y Raman: el análisis por simetría de los sitios y por Grupo factor [25, 26].

3.3.2.3. El espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. Se hará la descripción de este último, que es el que se dispone en el laboratorio.

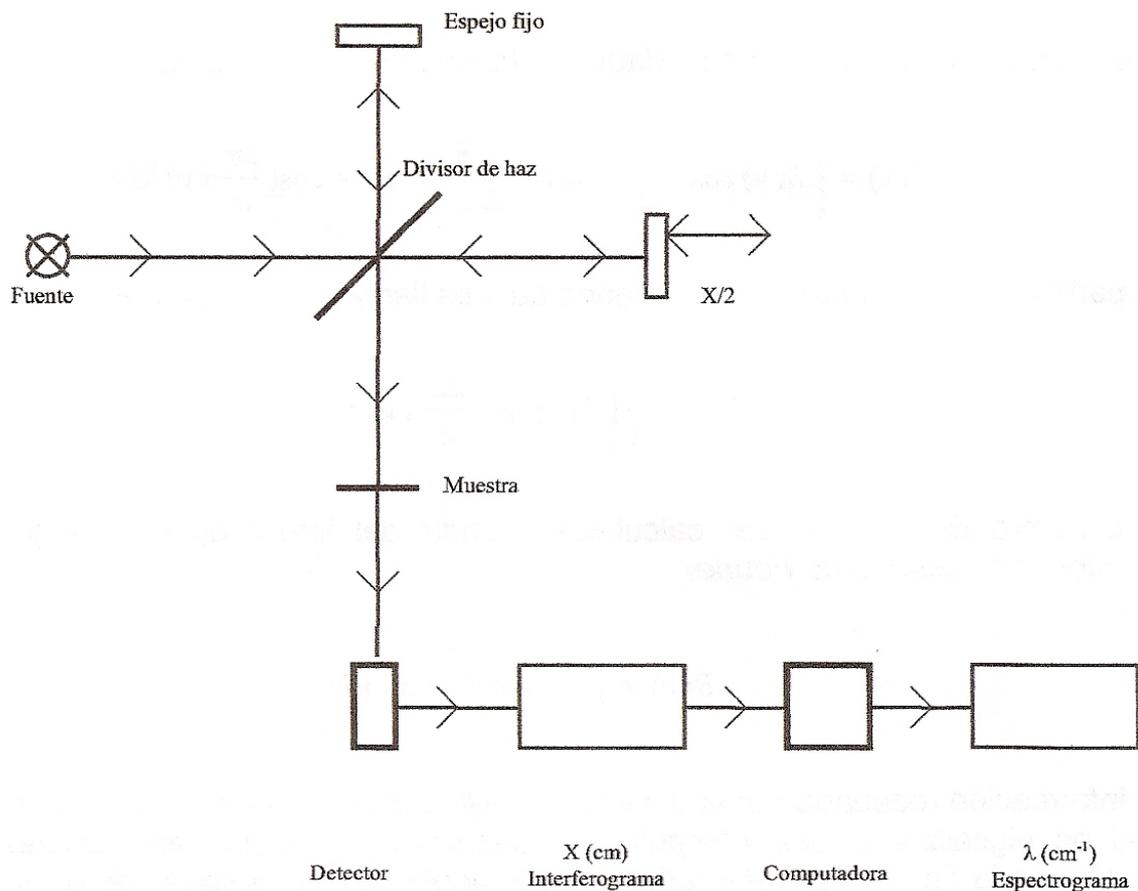


Figura 3.2. Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.

Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector. En la Figura 3.2 se muestra un diagrama simplificado.

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz consistente de una película muy delgada (el tipo de divisor utilizado depende de la región de infrarrojo que se quiera detectar). El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto al espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en la que sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector.

La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma, debido a que después de digitalizar la información ya no se puede trabajar con variables continuas.

3.3.2.4. Experimental

El equipo utilizado para recabar los datos experimentales es un espectrómetro por transformada de Fourier marca Nicolet Magna 550 con óptica de Csl. La fuente utilizada es Mid-Far IR ($9600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$), el beamsplitter de Csl y el detector es DTGS Csl.

Los materiales sólidos generalmente presentan demasiada absorción como para permitir la transmisión directa de la radiación infrarroja. Sólo en algunos casos se pueden lograr películas muy delgadas del material que permitan, sin mezclarlo con otros, obtener un espectro por transmisión.

En nuestro caso se aplicó la técnica de “pellets” de bromuro de potasio (KBr). El bromuro de potasio es un material transparente en las bandas de radiación del infrarrojo medio, y se utiliza como diluyente de la muestra, la

cual se muele con KBr pulverizado y luego se comprime en un troquel, a una presión de 700 kg/cm^2 , en una prensa hidráulica. El delgado disco así formado es suficientemente transparente y no muestra dispersión apreciable. Como el KBr es muy higroscópico, y es casi imposible eliminar el agua atmosférica, en las muestras se observa siempre la banda del OH.

Esta técnica es destructiva ya que es necesario pulverizar y mezclar el material con el KBr.

3.3.3. Espectroscopia Mössbauer

Existen espectroscopias relacionadas con las propiedades del estado fundamental de los núcleos atómicos, como la RMN. Sin embargo, existe otra clase de espectroscopias relacionada tanto con las propiedades del estado excitado como con las del estado fundamental.

Consideremos un núcleo radiactivo de cierta especie isotópica en el estado excitado de energía E_e , que experimenta una transición resonante al estado fundamental de energía E_f emitiendo rayos γ lentos. Bajo ciertas condiciones, esta radiación emitida puede ser absorbida por otro núcleo de la misma especie isotópica en su estado fundamental. Este fenómeno se llama *absorción γ resonante nuclear*. Esto se muestra en la Figura 3.3. El sentido inverso de este proceso determina la *emisión γ resonante nuclear*.

Después de producirse la absorción resonante del rayo γ por el segundo núcleo, este permanece en el estado excitado por el tiempo de vida media τ y luego decae al estado fundamental por emisión γ o conversión interna. Este proceso se denomina fluorescencia nuclear de rayos γ . Debido al tiempo de vida finito asociado con el estado excitado, existe una incertidumbre en la energía de los rayos γ emitidos. Se define una anchura de línea emitida (Γ).

En una experiencia de fluorescencia nuclear, los cuantos de rayos gamma emitido poseen una cantidad de movimiento determinada. La conservación de la cantidad de movimiento lineal requiere que el núcleo retroceda con una cantidad de movimiento igual en la dirección opuesta. Similarmente el núcleo absorbente después de recibir el rayo γ puede también retroceder.

Consecuentemente, parte de la energía de la transición γ se transforma en energía de retroceso. Para tener resonancia de absorción, la anchura de línea Γ debe ser mayor o igual a la pérdida de energía del rayo γ debida al retroceso.

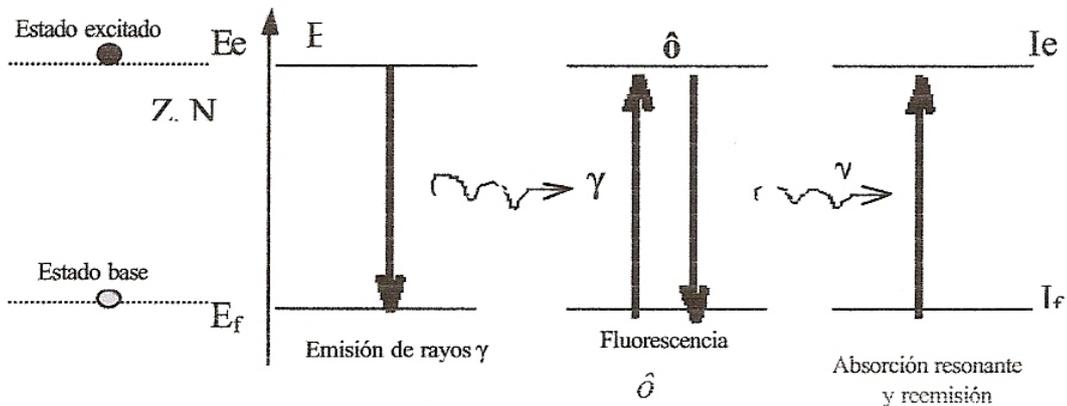


Figura 3.3. Representación esquemática del proceso de absorción y emisión resonantes de rayos gamma (γ).

La emisión/absorción nuclear resonante de rayos γ ocurre con muy baja probabilidad en átomos aislados (como en el estado líquido o gaseoso), debido a la pérdida de energía por los efectos de retroceso. Los primeros intentos para observar resonancia se hicieron comunicándole a la fuente un desplazamiento Doppler, moviendo la fuente hacia el absorbente. De esta manera se recupera la pérdida de energía debida al retroceso y se satisface la condición de resonancia.

Lo que R. L. Mössbauer descubrió en 1958 [27] fue que, observando la resonancia de núcleos unidos en un sólido, a bajas temperaturas, no se perdía energía de retroceso, pudiendo obtenerse líneas extremadamente netas correspondientes a su tiempo de vida natural. Debido a su descubrimiento, la espectroscopía de fluorescencia de rayos γ es ahora comúnmente conocida como *efecto Mössbauer*.

La utilidad de la Espectroscopia Mössbauer reside en el hecho de que en la actualidad es posible investigar cambios muy pequeños en los niveles de energía nuclear que están influenciados por la estructura electrónica de las moléculas.

Entre los núcleos en los que se ha encontrado el efecto Mössbauer están el Fe^{57} , Ni^{61} , Zn^{67} , Sn^{117} , I^{127} , I^{129} , Xe^{131} , Pt^{195} y el Au^{197} .

El estudio de los espectros Mössbauer en las ferritas de Cu(II) apunta a completar la información obtenida por DRX y espectroscopia FTIR con el fin de obtener las características estructurales detalladas de este material.

Los espectros Mössbauer dan información sobre el ordenamiento magnético y la configuración de spin en ferritas ya que el Fe^{57} es uno de los núcleos en los que se ha encontrado el efecto Mössbauer. Así es posible acceder a la distribución de los átomos de Fe en los sitios cristalinos de la estructura de tipo espinela y también tener información sobre el grado de inversión.

3.3.3.1. Teoría

En los sólidos, la energía del átomo que retrocede puede ser disipada entre la vibración de red o el sólido como un todo

El efecto Mössbauer se explica bajo la consideración que el átomo, absorbente o emisor, no está libre sino que forma parte de una red cristalina. Así, la pérdida de energía por retroceso y el posible intercambio de energía con la red están gobernados por la dinámica del sólido cristalino. La energía de retroceso impartida a todo el cristal resulta despreciable debido al gran número de átomos presentes en un cristalito.

Los núcleos se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados por electrones del mismo átomo y por cationes vecinos. El núcleo Mössbauer, además de estar cargado positivamente y poseer un tamaño finito, tiene un momento magnético e interactúa con los campos eléctricos y magnéticos del entorno produciendo muy pequeñas alteraciones en los niveles de energía del sólido al que pertenecen. Estas interacciones

en que participan los núcleos se llaman “Interacciones Hiperfinas”. Las interacciones consideradas en la Espectroscopía Mössbauer son tres:

1. La interacción electrostática entre los orbitales electrónicos “s” en el átomo y la carga nuclear, descrito por el parámetro hiperfino llamado “*Corrimiento Isomérico*” (ISO o δ).
2. La interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear, descrita por el llamado “*corrimiento cuadrupolar*” (2ε) o por el desdoblamiento cuadrupolar.
3. La interacción magnética entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo al núcleo llamada interacción Zeeman nuclear, que depende del “*campo hiperfino*” (Hhf)

3.3.3.2. Experimental

Los espectros Mössbauer, registrados a temperatura ambiente, fueron obtenidos en un espectrómetro con geometría de transmisión, de 512 canales, con aceleración constante. Se utilizó una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh de 50 mCi nominales. La calibración de la velocidad se llevó a cabo utilizando una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de 12 μm de espesor. Todos los corrimientos isoméricos (δ) mencionados en este trabajo se refieren a ese estándar. Los espectros Mössbauer fueron evaluados usando un programa comercial de ajuste denominado Recoil, utilizando líneas lorentzianas. Todos los espectros fueron doblados para minimizar efectos geométricos.

3.3.4. Reducción a Temperatura Programada (RTP)

3.3.4.1. Introducción

La reducción a temperatura programada es una técnica usada para la caracterización química de sólidos en general, y de catalizadores en particular. Esta técnica se basa en la reducción de un sólido por un gas al mismo tiempo que la temperatura del sistema es variada en un camino predeterminado. La información química es derivada del registro de los

análisis de productos gaseosos, detectados a la salida del detector de conductividad térmica.

Un perfil típico de reducción consiste en una serie de picos. Cada pico representa un proceso de reducción de una especie o componente particular del sólido. La posición del pico en el termograma es determinada por la naturaleza química y el entorno del componente químico en tanto que el área refleja la concentración del componente en el sólido [28]. La reducibilidad de las sustancias es función del compuesto a analizar y en cada caso factores como el tamaño de partícula, la superficie específica, la cristalinidad, etc., pueden modificar uno de los parámetros fundamentales de esta técnica que es la temperatura de reducción.

Esta técnica es relativamente nueva para caracterización de sólidos. Es altamente sensible y no depende de ninguna otra propiedad específica del sólido que no sea la reducibilidad. En 1982 se publica la primera revisión sobre el tema. [29]

Esta técnica integra una familia de técnicas a temperatura programada, las cuales permiten obtener una información valiosa sobre diferentes tipos de reacciones químicas. Usando el mismo o similar aparato han sido reportadas oxidaciones [30, 31] y carburizaciones [32] a temperatura programada.

Los perfiles de reducción a temperatura programada de sólidos complejos pueden mostrar una gran cantidad de detalles, reflejando los complejos procesos de reducción. El uso de tales perfiles como huella digital para una rápida valoración de las correcciones de las composiciones de un sólido ha sido útil en muchas aplicaciones. En particular, los perfiles de reducción a temperatura programada como huellas digitales han encontrado una aplicación como herramienta para entender el rol del catalizador y también como herramienta para el control de calidad en la preparación de catalizadores industriales.

Desde el punto de vista del análisis químico, la técnica permite la identificación de los estados de valencia de los componentes metálicos, la caracterización de carbones, sulfuros y la naturaleza de las especies reducibles.

Esta técnica se utiliza en las ferritas, estudiadas en el marco de esta tesis, con el fin de aplicar un método sensible para caracterizar la pureza, las propiedades superficiales, la reducibilidad de los cationes Cu^{2+} y Fe^{3+} y la interacción entre las fases presentes, especialmente cuando se estudian los catalizadores soportados.

3.3.4.2. Funcionamiento e instrumentación.

Se registra la señal que genera la corriente de salida al atravesar un detector de conductividad térmica (DCT) en función de la temperatura. Al reducirse parte de la muestra, disminuye la cantidad de H_2 en la corriente de salida, generándose un pico de reducción de los elementos presentes en el material.

3.3.4.3. Experimental

Las experiencias se realizaron en un equipo convencional construido en el laboratorio, ver Figura 3.4, constituido por un reactor de flujo ubicado en el interior de un horno operable hasta 1000°C , conectado a un programador de temperatura. El gas reductor consistió en una mezcla de 10% de hidrógeno en nitrógeno. La variación de concentración de hidrógeno fue medida en un detector de conductividad térmica. El agua y los gases generados en la reacción de reducción fueron eliminados mediante una trampa fría seguida de una de sílica gel.

La temperatura de la muestra y la diferencia de conductividad térmica fueron registradas simultáneamente, obteniéndose los perfiles de consumo de hidrógeno en función de la temperatura.

Las condiciones experimentales fueron:

- Caudal de la mezcla reductora: $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
- Masa de muestra: 0,05 g
- Rango de temperatura: ambiente hasta 900°C
- Velocidad de calentamiento: $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$

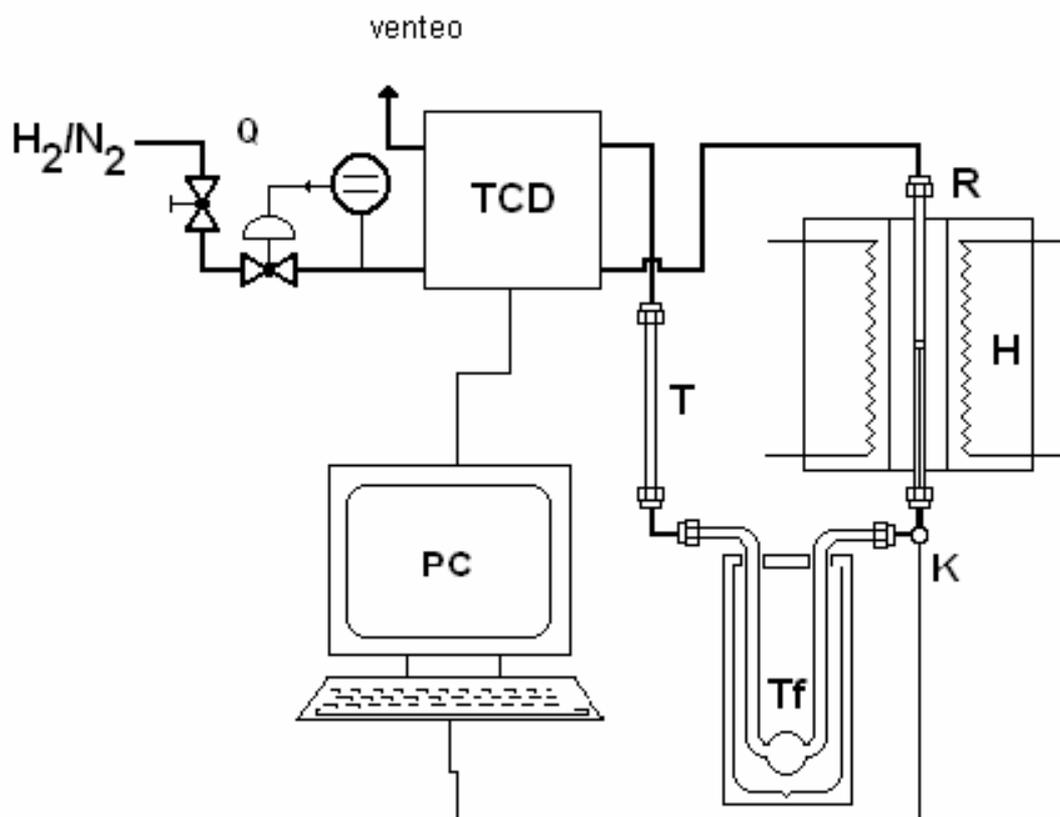


Figura 3.4. Esquema del equipo de reducción a temperatura programada. (TCD) detector térmico diferencial. (Q) entrada y regulación de caudal de gas. (R) reactor. (H) horno eléctrico programable. (K) termocupla tipo K. (Tf) trampa fría. (T) trampa de seguridad. (PC) registro y almacenamiento de datos.

3.3.5. Análisis Térmico

El calor puede usarse como reactivo. Al someterse a un amplio intervalo de temperaturas, una sustancia puede sufrir cambios físicos y químicos, reaccionar con la atmósfera circundante o desprender agua de cristalización y otros productos. Todos los cambios van acompañados por absorción o liberación de energía en forma de calor. Algunos cambios implican una ganancia o pérdida de peso y pueden presentarse también cambios termomecánicos o de conductividad eléctrica. La velocidad y la temperatura a la que los materiales presentan transiciones físicas y químicas a medida

que se calientan y enfrían, así como los cambios de energía y de peso involucrados en dichas transiciones, constituye el tema del análisis térmico.

Esta técnica se aplicó principalmente en la caracterización de los materiales catalíticos obtenidos por ruta de nitratos y citratos, másicos y soportados.

Fue posible estudiar la descomposición térmica del precursor y establecer claramente la temperatura de descomposición que da lugar a la formación de la ferrita; identificando, con el complemento de DRX y FTIR, las fases que se forman después de cada señal térmica.

3.3.5.1. Análisis Termogravimétrico (ATG)

El *análisis termogravimétrico* (ATG) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado con las transformaciones térmicas del material, por ejemplo debidas a reacciones redox, cambios de fases, etc. Las curvas termogravimétricas son características de cada compuesto, debido a la secuencia singular de reacciones fisicoquímicas que se verifican en determinados intervalos de temperatura y a velocidades que son función de la estructura molecular/cristalina. Las variaciones de peso son resultado de la ruptura y/o formación de enlaces físicos y químicos, que producen el desprendimiento de materiales volátiles o la formación de productos de la reacción más pesados. Con estas curvas se obtienen datos relacionados con la termodinámica y la cinética de diversas reacciones químicas, de los mecanismos de reacción y de los productos intermedios y finales de reacción.

En la *termogravimetría diferencial* (TGD), la señal de medición real aparece como una gráfica derivada de la pérdida de peso o ganancia de peso, que ayuda a la asignación precisa de los puntos de iniciación y terminación de reacciones superpuestas, que por lo general aparecen como picos combinados en el ATG.

Para el ATG, la muestra se pesa continuamente a medida que se calienta hasta una temperatura final determinada. Las muestras se colocan en un crisol o en un porta muestras de poco fondo, que se conecta a una balanza

de registro automático. La balanza incorpora un elemento sensor que detecta cualquier desviación del fiel de la balanza con respecto a la posición de equilibrio.

El recipiente de la muestra se monta dentro de un porta-muestras de pyrex o cuarzo que está situado en el interior del horno. La temperatura del horno se registra continuamente por medio de un termopar cuya señal se aplica al eje x del registrador. Por lo general se emplean velocidades lineales de calentamiento de 5-10 °C por minuto.

3.3.5.2. Análisis térmico Diferencial

En el análisis térmico diferencial (ATD) se miden las temperaturas de la muestra y de un material de referencia térmicamente inerte en función de la temperatura programada. Cualquier transición de la muestra que resulta en un desprendimiento o absorción de energía, se presenta como una desviación en la temperatura de dicha muestra con respecto a la de referencia. Esta temperatura diferencial (ΔT) graficada en función de la temperatura programada (T) a la que está siendo sometido todo el sistema, indica la temperatura a la que se verifica una transición térmica y si ésta es endotérmica o exotérmica.

El horno contiene un bloque para muestras con cámaras idénticas situadas simétricamente. Cada cámara contiene un termopar centrado. La muestra se introduce en una cámara y el material de referencia, tal como α -Al₂O₃, en la otra. La temperatura del horno y del bloque se aumenta a una velocidad lineal, generalmente de 5 a 12 °C por minuto.

3.3.5.3. Experimental

Las medidas se realizaron en un equipo no simultáneo Shimadzu TGA-50 y DTA-50 sobre 20 mg de muestra en atmósfera de aire y en un rango de temperatura hasta 1000 °C. El flujo de aire fue de 20 cm³min⁻¹ con una velocidad de calentamiento de 5 °Cmin⁻¹.

3.3.6. Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido o SEM (de Scanning Electron Microscopy) es un instrumento de gran utilidad para examinar y analizar características morfológicas de muestras sólidas. Las razones de esta gran utilidad son la alta resolución, la gran profundidad de foco que le da apariencia tridimensional y la fácil preparación de las muestras e interpretación de los resultados. La información que se obtiene corresponde a una profundidad de hasta 1-3 micrones.

La microscopía SEM produce imágenes topográficas de sencilla interpretación.

Hasta el presente, el aspecto más importante de la microscopía electrónica en la química del estado sólido está basado en la habilidad de resolver problemas que están fuera del alcance de la cristalografía, tanto de DRX como de difracción de neutrones.

El análisis por microscopía EDX es actualmente la herramienta más sofisticada disponible para estudiar la microestructura de un material. Por éste método se pueden obtener, simultáneamente, la estructura y composición elemental de una especie. Es probablemente la mejor técnica para obtener la composición elemental localizada en una pequeña región en un sólido heterogéneo.

3.3.6.1. Teoría

Cuando un haz de electrones focalizados incide sobre una muestra se producen distintos fenómenos, siendo los más comunes las dispersiones elásticas. Si la interacción es elástica con los electrones más externos del material analizado, estos electrones pueden ser eyectados fuera de la muestra como “electrones secundarios”. Debido a su baja energía estos electrones escapan de zonas poco profundas, lo que los hace sensibles a la topografía de la muestra. Con este método la superficie de la muestra es visible dado que el campo de electrones secundarios depende del ángulo de

la superficie con respecto al rayo incidente y al sistema colector de electrones [33].

Si la interacción se produce cerca del núcleo la dirección del haz de electrones sufre una gran deflexión. La fracción de electrones que salen en la dirección contraria a la de incidencia se conoce como “electrones retrodispersados”, y depende del número atómico de la muestra.

Cuando la interacción es inelástica con los núcleos, ésta provoca en el electrón incidente un cambio en su dirección inicial, y en algunos casos se emiten fotones de rayos X, perdiendo el electrón una cantidad equivalente de energía. Esto da lugar al “espectro continuo de rayos X”.

Si la interacción es inelástica con los electrones de las capas más internas del átomo de la muestra se produce el “espectro de rayos X de líneas características” de los elementos de las muestras. Esto se origina cuando electrones de una capa interna son arrancados, dejando una vacancia, la cual es llenada por otro electrón de otra capa más externa y así sucesivamente. Cada transmisión implica una pérdida de energía que aparece como un fotón característico o fluorescente.

Algunas veces la energía disponible de una transmisión es utilizada para eyectar otro electrón en lugar de emitir un fotón fluorescente. Este efecto se denomina “efecto Auger”, y también puede ser utilizado para el análisis espectrométrico, debido a que la energía de los mismos depende de los niveles de energía del átomo en cuestión.

3.3.6.2. Principio de funcionamiento.

En la Figura 3.5 se esquematiza el principio del funcionamiento del SEM.

Como fuente de electrones o cátodo se utiliza un filamento de tungsteno de 100 μm de diámetro en forma de V, el cual es calentado en vacío por medio de una corriente eléctrica. Este haz de electrones se acelera a través de un potencial de hasta 30 kV entre el cátodo y el ánodo. Simultáneamente un cilindro polarizado negativamente respecto del cátodo obliga al haz a converger en una sección eficaz de 10-50 μm de diámetro. Un sistema de

lentes demagnifican esta sección eficaz para obtener una sonda de electrones cuyo diámetro puede variarse entre 10 y 500 μm .

La señal más comúnmente utilizada es la provocada por los electrones secundarios debido a su alta resolución espacial. El detector utilizado para estos electrones es el de centelleo-fotomultiplicador, el cual contiene un material centelleador que emite luz al ser alcanzado por electrones de alta energía. Estos fotones son llevados hasta la ventana de un fotomultiplicador a través de una guía. Allí se produce una cascada de electrones que luego genera una señal eléctrica en el sistema de video que posibilita la formación de la imagen.

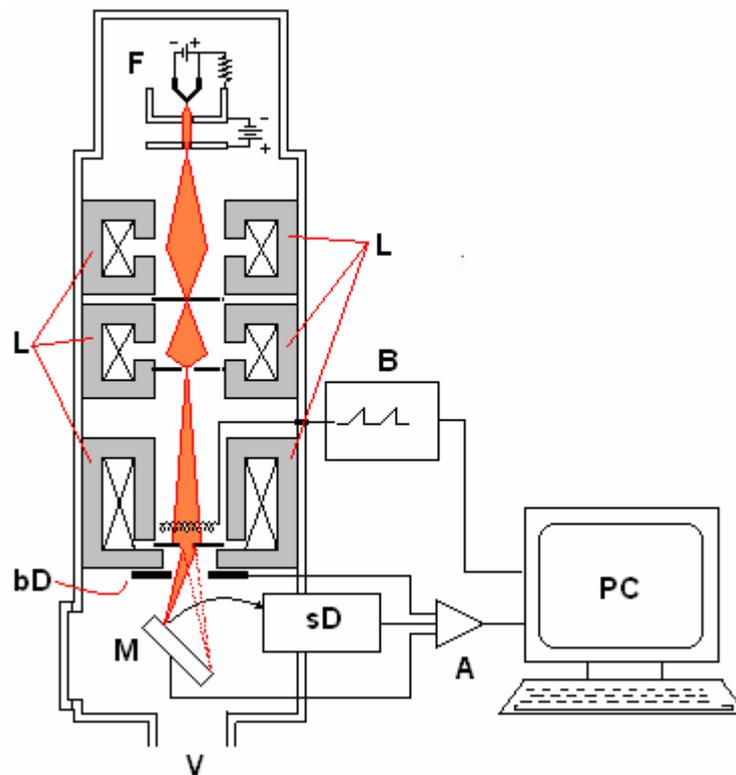


Figura 3.5. Esquema del microscopio electrónico de barrido. F, fuente de electrones y su voltaje acelerador. L, Primera y segundas lentes magnéticas condensadoras y lente objetivo, permiten enfocar el haz de electrones. B, sistema de barrido del haz. M, Muestra. V, sistema de vacío, A amplificador operacional. sD, detector de electrones secundarios. bD, detector de electrones retrodispersados. PC, registro y almacenamiento de datos e imágenes.

El sistema de visualización de imágenes del microscopio cuenta con dos tubos de rayos catódicos, uno destinado a la observación de la imagen y el otro al registro fotográfico.

Cuando se anexa a estos equipos un microanalizador dispersivo en energía (EDXS), la sonda del analizador EDXS utiliza los rayos X característicos emitidos por el mismo bombardeo de electrones que origina el microscopio. Esto permite realizar un análisis de superficie semicuantitativo de los elementos presentes en la zona donde se enfocó el haz. También es posible barrer una zona determinada y realizar un mapeo en busca de un dado elemento o sondeando su dispersión.

3.3.6.3 Experimental

El equipo utilizado es un microscopio Philips SEM 505 con un microanalizador dispersivo en energía (EDXS) marca EDAX DX PRIME 10. La sonda EDAX se utilizó para estimar la distribución de Cu y de Fe sobre el soporte.

Las muestras en polvo se depositaron sobre porta muestras con base de carbono. Antes de ser utilizadas se las cubre con una capa muy delgada de un material conductor, en nuestro caso de oro. Esto se realiza para evitar una distorsión de la imagen y lograr una buena resolución, debido a que, cuando un haz de electrones incide sobre un material aislante, se produce una acumulación de electrones en la superficie de la muestra generando una región de carga que puede reflejar el haz incidente en los reiterados barridos. Por otro lado, cuando se desea analizar la imagen y además los elementos presentes usando la sonda EDAX, el oro puede interferir con la señal, por lo que se asegura la conexión de la muestra sin tratar, a través de un adhesivo de grafito o también de pintura de plata.

3.3.7. Determinación de Superficie Específica

3.3.7.1. Isotermas de adsorción

Las reacciones catalíticas heterogéneas tienen lugar en la superficie del sólido; por lo cual es importante la determinación del área superficial a través de la adsorción de una especie molecular, un gas ó un líquido sobre la superficie a determinar.

La concentración en la superficie depende de la presión de la fase gaseosa, de la temperatura, de la extensión de la superficie y de la naturaleza del sistema reaccionante. Para determinar la concentración lo más frecuente es mantener la temperatura constante y medir la cantidad adsorbida a distintas presiones; se obtiene así una “isoterma de adsorción”.

Las isotermas de adsorción física se acostumbra a representar en términos del volumen de gas adsorbido en condiciones normales de presión y temperatura, en función de P/P^0 ; en donde P es la presión parcial del adsorbato y P^0 la de saturación.

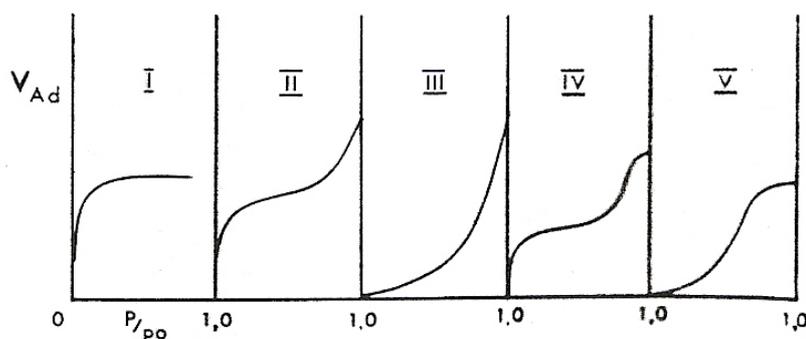


Figura 3.6. Isotermas características de Brunauer [32]

Las formas de las isotermas experimentales de adsorción pueden ser muy variadas, pero Brunauer [34] observó que todas ellas pueden representarse por los cinco tipos característicos consignados en la Figura 3.6. En donde V_{Ad} representa el volumen de gas adsorbido en la superficie en CNPT cuando se ha alcanzado la presión P de equilibrio de adsorción. El tipo de

isoterma depende de la porosidad del sólido, el valor relativo del calor de adsorción y el calor de licuefacción de la molécula adsorbida [35].

Estas distintas formas de las isotermas son una clara demostración de lo difícil que es establecer una teoría general de la adsorción física que contemple sus distintos casos particulares [36].

Así es que desde los intentos originales de Freundlich y Langmuir, son varias las teorías que han sido propuestas a fin de expresar analíticamente la variación del volumen de gas adsorbido en función de la presión, e interpretar los cinco tipos de isotermas de Brunauer.

3.3.7.2 Superficie Específica

Se entiende por superficie específica de un sólido el área total que expone por gramo. El método más extendido para la determinación del área específica de un sólido poroso consiste en medir la cantidad de gas adsorbida (de superficie específica molecular conocida) sobre la superficie del sólido por adsorción física no selectiva. El nitrógeno a baja temperatura es el adsorbato más apropiado. Manifiesta una adsorción física reversible y rápida en la mayoría de los sólidos. La adsorción se efectúa a la temperatura de condensación del nitrógeno a presión atmosférica (-195°C).

El método clásico para determinar áreas superficiales se basa en admitir cantidades crecientes de nitrógeno que se adsorbe sobre el material sólido (que ha sido previamente secado, pesado y librado de gases y vapores por calentamiento en vacío), midiendo el volumen de nitrógeno adsorbido y la presión de equilibrio. Los datos obtenidos son volúmenes de gas adsorbido a una serie de presiones de equilibrio.

El método BET [37] es el más apropiado para analizar los datos de adsorción, el cual propone una expresión para interpretar la adsorción física de un gas sobre una superficie bajo las siguientes hipótesis:

- Las moléculas de gas se adsorben en multicapas después de haber completado toda la monocapa.
- Las capas están densamente formadas.

- El calor de adsorción para la primer capa es mucho más grande que para la segunda y sucesivas capas adsorbidas.
- El calor de adsorción de todas las moléculas de la primera capa es constante.
- El calor de adsorción para las capas sucesivas es igual al calor de licuefacción del gas.

El método BET ha tenido su mayor éxito en la determinación de V_m , que es el volumen de gas en condiciones normales de presión y temperatura con un número de partículas suficiente para cubrir toda la superficie del sólido con una monocapa.

Una vez obtenidos los valores de la isoterma se grafican los datos de acuerdo con la siguiente ecuación, que es la más sencilla obtenida del modelo BET.

$$\frac{P}{V_{ad}(P^0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P^0}$$

donde:

V_{ad} = cantidad de gas adsorbida en equilibrio con la presión P

V_m = cantidad adsorbida por una monocapa

P_0 = presión de vapor del adsorbato en el estado condensado a la temperatura de adsorción.

C = constante que relaciona el calor de adsorción en la primera capa y el calor de condensación del adsorbato. Esta constante determina en parte la forma de la isoterma.

Si se grafica $P/[V_{ad}(P-P^0)]$ vs. P/P^0 debe lograrse una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permiten obtener V_m .

Se determina la superficie específica A_{esp} de la ecuación:

$$A_{esp} = \frac{n_m \cdot N_A \cdot A_{mol}}{g}$$

donde n_m es el número de moles adsorbidos en la monocapa, N_A la constante de Avogadro, A_{mol} la superficie ocupada por una molécula de adsorbato sobre el sólido y g es el peso de la muestra sólida.

Los moles de la monocapa se calculan mediante la ecuación de estado:

$$n_m = \frac{P^0 V_m}{R T^0}$$

Es recomendable determinar la isoterma en el rango $0.05 < P/P^0 < 0.35$, pues en esta zona el diagrama BET exhibe buena linealidad [34]. El área específica BET es un valor reproducible y correcto para la mayoría de los materiales catalíticos.

3.3.7.3. Procedimiento experimental.

Las superficies específicas de los catalizadores estudiados en esta tesis fueron determinadas a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K por el método BET. Las medidas se llevaron a cabo en un sortómetro Micrometrics Accusorb 2100E, sobre la muestra previamente desgasificada a 120°C en vacío durante 12 horas.

3.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

La actividad catalítica se determinó empleando como reacción test la combustión de propano. Para las medidas de actividad catalítica para la reacción test se utilizó un equipo de flujo construido en el laboratorio. El mismo se esquematiza en la Figura 3.7 y la descripción se encuentra en la Tabla 3.1.

Se trata de un micro reactor de lecho fijo construido por soldadura entre dos tubos de cuarzo de 9 y 6 mm de diámetro interno y una longitud total de 40 cm. Los diferentes diámetros de tubo constituyen un escalonamiento interno que permite asentar el lecho catalítico en idéntica posición en reiterados ensayos usando un pequeño tapón de fibra cerámica. Este micro

reactor se encuentra dentro de un horno eléctrico de la firma ESTIGIA controlado a través de una unidad DHACEL modelo SD17-PR3 y utiliza como elemento de medida una termocupla tipo K colocada en contacto con el material del lecho de reacción.

La alimentación de los reactivos gaseosos al reactor se realiza mediante la mezcla de corrientes gaseosas (O_2 , He, NO-He, C_3H_8 - He), cuya composición se fija por medio de los controladores de flujo másico o válvulas caudalostáticas. Para el control de flujo se verifica la constancia de los caudales individuales y total a la salida del reactor con un caudalímetro de burbuja.

La salida del micro reactor está conectada en línea a un lecho de secado de gel de sílice y a un cromatógrafo gaseoso Shimatzu GC-8A con detector térmico diferencial (TCD) y columna empacada de doble relleno coaxial CTR1 de ALTECH. La columna externa es de 6 ft x 1/4" rellena con Tamiz molecular activado y la interna es de igual longitud y 1/8" rellena con Porapak Mixture, que opera a 30°C con He como gas portador con un caudal total de 20 ml. min⁻¹, la temperatura de inyección fue fijada a 90°C.

La inyección de la muestra se lleva a cabo por medio de una válvula de seis vías (VALCO) de acero inoxidable comandada neumáticamente y automatizada de manera de poder programar su acción desde el sistema de comunicación que posee la electrónica de integración (Varian) y el control del cromatógrafo.

El equipo así armado se opera colocando los valores deseados de caudal mientras la válvula 4 b (Figura 3.7) se encuentra comunicando el sistema de ingreso de gases con el cromatógrafo a través del reactor a temperatura ambiente.

Una vez seleccionada la composición de la corriente de alimentación se registran, mediante los cromatogramas, las concentraciones de alimentación al reactor. Previamente se calibraron las señales cromatográficas para los componentes del efluente gaseoso. Se optó por una corriente de alimentación constituida por 1000 ppm de propano, 2% de O_2 y He como balance para un caudal total de 100 cm³.min⁻¹. Con el objetivo de analizar el efecto del NO (componente habitual en la combustión), se realizaron

experiencias adicionando 1000 ppm de este componente a la alimentación anterior.

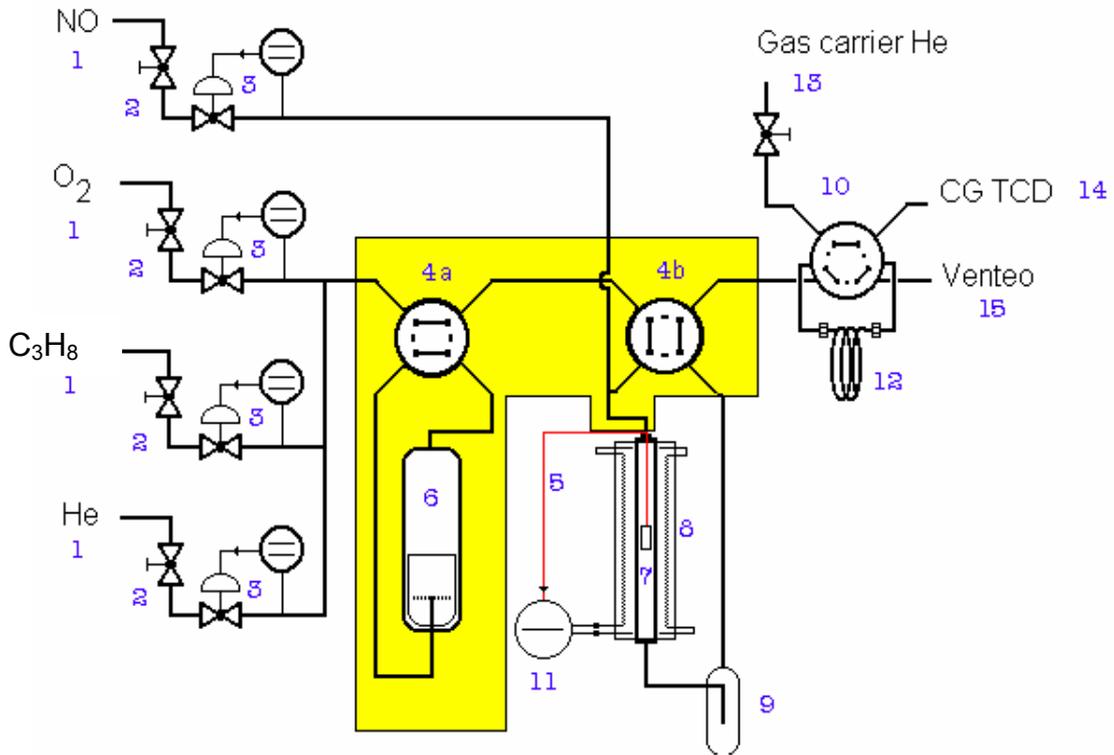


Figura 3.7. Esquema del equipo utilizado para los ensayos catalíticos de los materiales estudiados en la combustión de propano con y sin NO. La zona en amarillo se calienta en caso de realizar ensayos con agua en la alimentación. Para las referencias ver tabla [38].

Este equipo podría operar con alimentación para hidrotratamiento, en tal caso se precalentarían los gases y las conexiones mostradas en la zona remarcada en amarillo en la figura 3.7 para evitar la condensación. El vapor en la alimentación se obtiene desviando parte de los gases de alimentación a través del saturador 6 operando sobre la válvula 4 a (figura 3.7).

Tabla 3.1. Descripción del equipo de medidas catalíticas

	Descripción	Observación
1	Tubo de gas puro o mezcla certificada con manoreductor	AGA
2	Válvula on/off	ss* Parker
3	Controlador másico de caudal	ss Aalborg
4 a-b	Válvula de 4 vías	ss Parker
5	Termocupla K	Meditern
6	Equipo para saturar de agua la corriente de alimentación	
7	Reactor	Tubos de cuarzo soldados
8	Horno eléctrico	Estigia
9	Trampa de agua	
10	Válvula de inyección de 6 vías con comando neumático	Valco
11	Controlador y lectura de temperatura del horno	DAHCEL
12	Reservorio de inyección (rulo)	Ss
13	Entrada de gas He portador	
14	Cromatógrafo gaseoso con columna empacada y TCD	Shimatzu GC-8A
15	Venteo y conexión al caudalímetro de burbuja	

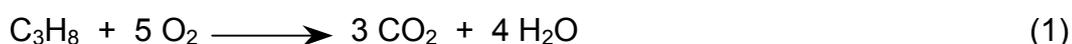
* ss = acero inoxidable

Una vez determinada la composición de alimentación se calienta el reactor con un programa de temperatura, en un rango desde 200 °C hasta

conversión total; con una velocidad de calentamiento de 2°/min. El elemento sensor de temperatura es una termocupla de cromel-alumel en contacto con el lecho catalítico, constituido por 0.06 g de catalizador.

La composición de salida del reactor se registra en los cromatogramas a las diferentes temperaturas alcanzadas. De esta manera, después de procesar los datos, se obtienen las curvas de conversión versus temperatura para la combustión de C₃H₈, con y sin NO.

La reacción de combustión de propano se expresa por la ecuación (1), para todos los catalizadores ensayados.



En presencia de NO en la alimentación puede ocurrir la reacción de reducción selectiva de NO, en simultáneo con la combustión de propano, de acuerdo al siguiente esquema:



La conversión para la reacción de combustión de propano (1) es calculada en términos de producción de CO₂ de acuerdo a la expresión:

$$X_{\text{CO}_2} = 1/3 \cdot [\text{CO}_2]/[\text{C}_3\text{H}_8]$$

donde [CO₂] corresponde a la concentración de CO₂ a la salida del reactor y [C₃H₈] la concentración de propano en la alimentación.

La conversión para la reacción (3) es calculada en términos de la producción de N₂ según,

$$X_{\text{N}_2} = 2 \cdot [\text{N}_2]/[\text{NO}]$$

donde $[N_2]$ corresponde a la concentración de N_2 a la salida del reactor, mientras que $[NO]$ es la concentración de alimentación al reactor.

3.4.1. Cálculos cinéticos adicionales

Con el objetivo de disponer de parámetros de actividad que permitan una evaluación racional de los distintos catalizadores estudiados, fueron estimadas energías de activación aparentes y constantes específicas de velocidad de reacción. Para ello es necesario transformar las curvas conversión-temperatura, tomando la habitual aproximación de primer orden con respecto a la presión parcial de propano y orden cero respecto del oxígeno [39], de forma tal que la velocidad de reacción queda expresada por:

$$r_A = k \cdot P_{C_3H_8}$$

donde $P_{C_3H_8}$ es la presión parcial de propano y k la constante específica de velocidad que depende de la temperatura. La dependencia con la temperatura es expresada por la ecuación de Arrhenius que incluye la energía de activación aparente (E_{ap}):

$$k = k_0 \exp(-E_{ap}/RT)$$

Para evaluar los parámetros cinéticos (k , E_{ap}) se supone válida la hipótesis de flujo pistón isotérmico para el reactor experimental de lecho fijo [35,40]. El balance de materia se expresa por la siguiente ecuación:

$$F_{C_3H_8}^0 \frac{dx_i}{dm} = r_A$$

donde $F_{C_3H_8}^0$ es el caudal molar alimentado y x_i la conversión de propano. Por lo tanto la constante específica de velocidad de reacción se estima a partir de la expresión:

$$k = \frac{F_{C_3H_8}^0}{m_{cat}} \int \frac{dx_i}{P_{C_3H_8}}$$

con m_{cat} como la masa de catalizador empleado.

Los valores estimados de los parámetros k , E_{ap} para los catalizadores estudiados se presentan en los capítulos de resultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 217.
- [2] Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui, L. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* 270 (2004) 216.
- [3] Y Huang, Y. Tang, Y. Wang, Q. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 394.
- [4] L. Ju, S. Cao, Y. Liu, J. Wang, C. Jing, J. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 301 (2006) 100.
- [5] M. Mouallem-Bahout, S. Bertrand, O. Peña, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1080.
- [6] J.B. Silva, C.F. Diniz, R.M. Lago, N.D.S. Mohallem, *J. Non-Cryst. Sol.* 348 (2004) 201.
- [7] M. George, A.M. John, S.S. Nair, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006) 190.
- [8] D. Guin, B. Baruwati, S. V. Manorama, *J. Molec. Catal. A* 242 (2005) 26.
- [9] C.G. Ramankutty, S. Sugunan, *Appl. Catal. A* 218 (2001) 39.
- [10] T. Mathew, S. Shylesh, B.M. Devassy, M. Vijayaraj, C.V.V. Satyanarayana, B.P. Rao, C.S. Gopinath, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 35.
- [11] S. Tao, F. Gao, X. Liu, O.T Sørensen, *Mater. Sci. Eng. B* 77 (2000) 172.
- [12] M. Ristić, B. Hannoyer, S. Popović, S. Musić, N. Bajraktaray, *Mater. Sc. Eng. B* 77 (2000) 73.
- [13] R.K. Selvan, C.O. Augustin, L.J. Berchams, R. Saraswathi, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 41.
- [14] J. Du, Z. Liu, W. Wu, Z. Li, B. Han, Y. Huang, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 928.
- [15] S.D. Sartale, G.D. Bagde, C.D. Lokhande, M. Giersig, *Appl. Surf. Sc.* 182 (2001) 366.
- [16] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catal. Today* 77 (2003) 299.
- [17] A.F. Wells, *Química Inorgánica Estructural*, Capítulo 13 (1978), Editorial Reverté S. A.
- [18] A. Lavat, C.E. Quincoces, M.G. González, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2986.

- [19] J. Geus, A. Pillen, "Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation" en "Preparation of solid catalysts" G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (editores) Wiley-VCH (1999) Germany.
- [20] D. L. Bish, J. E. Post, Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy 20 (1989) Mineralogical Society of America; Washington, DC.
- [21] P.E. Werner, Ark. Kemi 31(1969) 513.
- [22] Mark T. Weller, Inorganic Materials Chemistry (1994) Oxford Chemistry Primers. Oxford University Press.
- [23] G. Busca, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 723.
- [24] Citado en: B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy, (1995) VCH, New York.
- [25] S. D. Ross, Inorganic IR and Raman's Spectra. (1972) Mc Graw-Hill Book Company (UK) Limited.
- [26] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4th Edition (1986) John Wiley & Sons, Inc.
- [27] R. L. Mössbauer, Naturwissenschaften 22 (1958) 538.
- [28] A. Jones, B MacNicol, Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization, Chemical industries 24 (1986).
- [29] N. H. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones and B. D. McNicol, Catal. Rev. 24 (1982) 233.
- [30] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. de Baas, S. C. Kloet and J. W. Jenkins, J. Catal. 37 (1975) 424.
- [31] T. Uda, T. T. Lin and G. W. Keulks, J. Catal. 62 (1980) 26.
- [32] E. E. Unmuth, L. H. Schwartz and J. B. Butt, J. Catal. 63 (1980) 404.
- [33] A. Howie, "Characterization of catalyst", Ed. J.M.Thomas, R.M.Lambert (1980).
- [34] S. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapors, University Press, Princeton, R. I. (1943).
- [35] K. S. W. Sing, "Characterization of Catalyst", Ed. J. M. Thomas, R. M. Lambert (1980)
- [36] R. E. Cunningham, J. L. Lombardi, "Fundamentos del Diseño de Reactores", Editorial Universitaria de Buenos Aires - EUDEBA (1972).

[37] J. R. Anderson, K. C. Pratt, "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", Academia Press (1985).

[38] A. A. Rubert, Tesis doctoral: "Reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno por metano en atmósfera oxidante: Comportamiento de los óxidos de Co y Pd soportados sobre circonia sulfatada" (2008) Facultad de Cs. Exactas. UNLP.

[39] T. F. Garetto, E. Rincón, C. R. Apesteguía, Appl. Catal. B 48 (2004) 167.

[40] G.F.Froment, K.B.Bischoff, Chemical Reactors Analysis and Design, 2th Edition (1990) John Wiley & Sons, Inc., New York.

CAPITULO 4

Catalizadores másicos. Resultados y Discusión.

4.1. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos de los estudios en catálisis es el de correlacionar las propiedades estructurales de los catalizadores con la actividad catalítica para lograr diseñar catalizadores activos, selectivos y estables para una reacción dada. Por esta razón, la caracterización fisicoquímica de los materiales es de fundamental importancia en el campo de la catálisis. En este trabajo se han empleado varias técnicas de caracterización, con el objetivo de dilucidar la estructura cristalina y microestructura de los sólidos. Se investigó como el método de síntesis, vía sólida o vía húmeda, y la temperatura afectan las propiedades fisicoquímicas más relevantes para la actividad catalítica. Así se determinaron las características estructurales y distribución de cationes en los sitios de la espinela, la microestructura, el área específica y la reducibilidad de los catalizadores máxicos obtenidos por las diferentes rutas preparativas.

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores máxicos preparados por el método cerámico tradicional, por ruta de nitratos y por ruta de citratos y algunas correlaciones que surgen de la comparación de los resultados obtenidos para cada método de síntesis. Además se presenta un estudio de descomposición térmica realizado sobre el precursor del catalizador obtenido por ruta de citratos, con el fin de determinar las especies presentes y su evolución con la temperatura.

En la segunda parte de este capítulo se estudia la actividad catalítica de estos catalizadores en la reacción de prueba de combustión catalítica de propano.

4.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES MÁXICOS

4.2.1. Catalizadores máxicos obtenidos por el método cerámico tradicional

4.2.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.1 se muestra la evolución del catalizador preparado a partir de los óxidos a varias temperaturas entre 700 y 950 °C (FS). En el mismo se aprecia claramente que a 700 °C no se ha producido la formación de la fase espinela. Sólo se distinguen los picos característicos de las fases CuO y Fe₂O₃ (hematita). Los mismos fueron asignados con el patrón JCPDF N° 24-0072 para el óxido de hierro y JCPDF N° 05-0661 para el óxido de cobre.

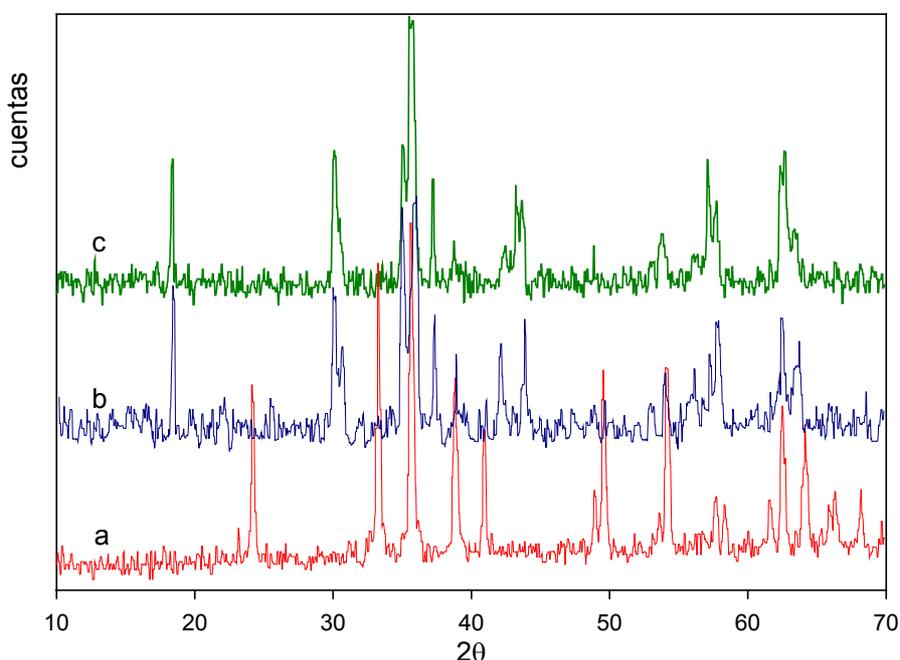


Figura 4.1. DRX del catalizador a) FS700. b) FS900. c) FS950

Recién a partir de los 800 °C se reconocen los picos correspondientes a la ferrita de cobre, aunque siguen presentes las señales de los óxidos puros, lo cual demuestra que la reacción no ha sido completa. A los 950 °C la totalidad de los picos fueron asignados a la fase espinela CuFe₂O₄, como única fase, lo que demuestra que no quedan óxidos puros remanentes y la reacción se ha completado.

El difractograma de la muestra FS950 fue indiciado en base a estructura cúbica, siendo el valor del parámetro de celda refinado de 8.356(8) Å, coincidente con el patrón JCPDF N° 25-0583.

La temperatura de transición de fase de la espinela, de tetragonal a cúbica, que se encuentra reportada es de 360 °C [1]. La estructura cúbica es estable a altas temperaturas, sin embargo, al descender la temperatura, la ferrita de cobre adopta la estructura tetragonal, estable a temperatura ambiente, con redistribución de cationes en los sitios de la espinela [2].

En esta experiencia se realizó un enfriamiento brusco desde los 950 °C, lo que nos permitió obtener la espinela con estructura cúbica metaestable a temperatura ambiente [3]. La transición de fase tetragonal –cúbica por encima de los 350 - 400 °C es acompañada por difusión de iones, siendo posible obtener una estructura metaestable a temperatura ambiente, por enfriamiento brusco desde temperaturas superiores a 900 °C [2].

Se han reportado en la literatura anomalías asociadas a esta transición. Estas anomalías han reflejado una tendencia a la segregación interna de regiones ricas en Cu y otras pobres de Cu [4]. Esta segregación depende de la velocidad de enfriamiento y de la temperatura alcanzada antes del enfriamiento.

4.2.1.2. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 4.2 se muestra el espectro IR del material obtenido por reacción en fase sólida a 950°C, confirmándose la presencia de las dos bandas características de la espinela inversa, alrededor de 600 cm⁻¹ (ν_1) y 400 cm⁻¹ (ν_2) [5,6].

En ferritas inversas (Fe^{III})_t(Cu^{II}Fe^{III})_oO₄ como la estudiada, la banda ν_1 es debida a los estiramientos de los tetraedros Fe^{III}O₄, en tanto que la banda ν_2 centrada en 400 cm⁻¹, que se ensancha hacia la zona de baja energía, es de origen más complejo, ya que involucraría tanto a grupos octaédricos Fe^{III}O₆ como Cu^{II}O₆, con predominio de los primeros. Si bien las dos bandas principales se atribuyen a los enlaces Fe³⁺-O de los respectivos poliedros y corresponden a los enlaces más fuertes presentes en el retículo cristalino,

debe tenerse en cuenta que los iones Cu^{2+} ocupan principalmente los sitios octaédricos, y que alguna fracción de ellos podría también ubicarse en sitios tetraédricos [7].

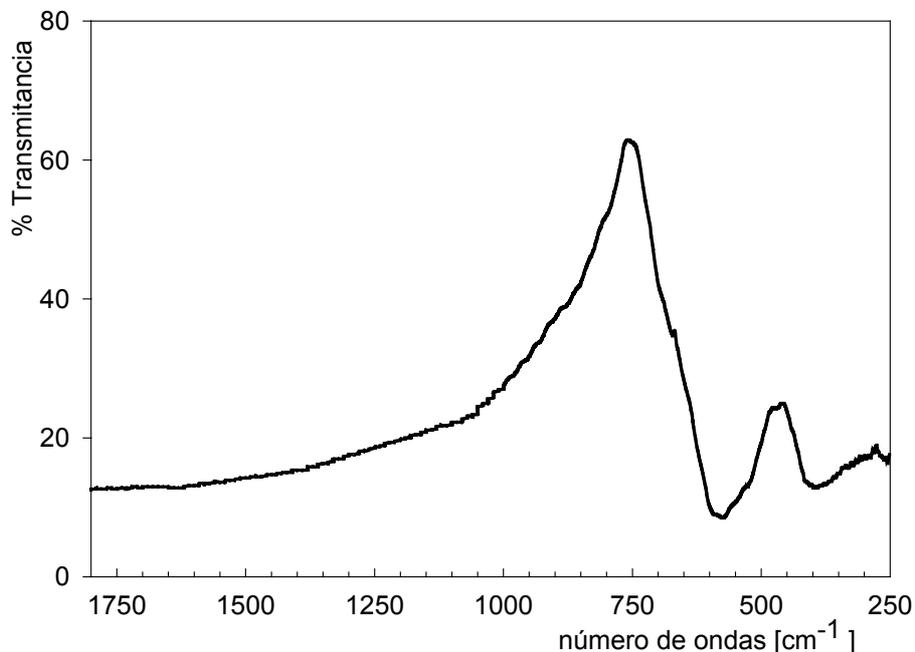


Figura 4.2. FTIR de espinela de CuFe_2O_4 sintetizada en fase sólida a 950 °C

Por ello la débil absorción en 680 cm^{-1} , en el borde de alta energía de la banda más intensa, se atribuye a la posible ocupación de Cu^{2+} en sitio tetraédrico, como es esperable en la ferrita cúbica. En base a este análisis la distribución de los iones en la estructura espinela invertida de la ferrita sería: $[\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}\text{Cu}^{\text{II}}_{\delta x}]_t [\text{Fe}^{\text{III}}_{1+x}\text{Cu}^{\text{II}}_{1-\delta x}]_o \text{O}_4$ [7]. Esto indicaría que la ferrita no es completamente inversa.

Los estudios por espectroscopía Mössbauer que a continuación se detallan permiten corroborar este punto.

4.2.1.3. Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer fueron registrados con el objeto de analizar la distribución de cationes Fe^{3+} en la red de la espinela CuFe_2O_4 y relacionarla con el método de síntesis y los tratamientos térmicos realizados.

En la Figura 4.3 se muestra el espectro Mössbauer del catalizador FS950 y sus correspondientes parámetros de ajuste en la Tabla 4.1.

El espectro Mössbauer de la ferrita máscica CuFe_2O_4 , está compuesto por dos sextupletes magnéticos (M_O y M_T) con campos hiperfinos (H) de 51.0 y 48.3 T a temperatura ambiente, que corresponden a iones Fe^{3+} , ubicados en huecos octaédricos (sitios B) y tetraédricos (sitios A) de la red [8-10].

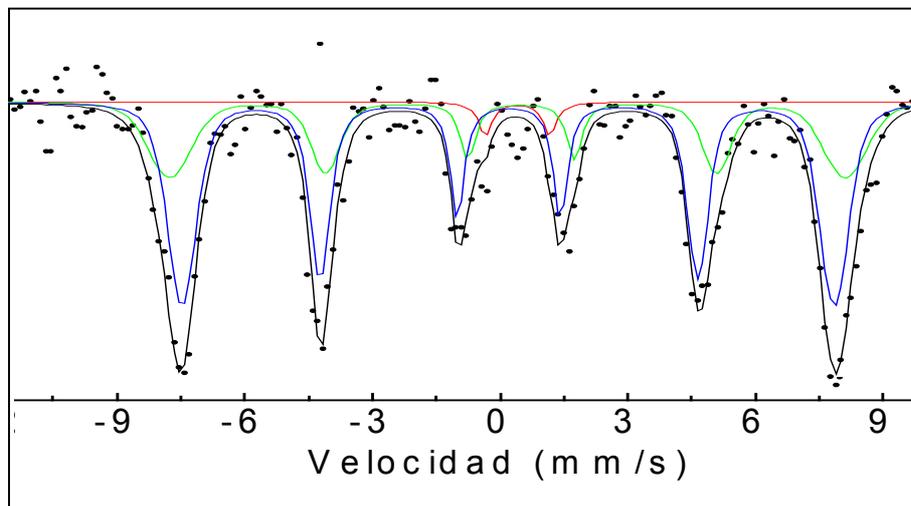


Figura 4.3. Espectro Mössbauer del catalizador FS950 registrado a temperatura ambiente.

La distribución de cationes en esta clase de estructura puede representarse de la siguiente manera: $[\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x} \text{Cu}^{\text{II}}_{\delta x}]_t [\text{Fe}^{\text{III}}_{1+x} \text{Cu}^{\text{II}}_{1-\delta x}]_o \text{O}_4$, donde x es el parámetro de inversión cuyo valor variará entre 0 y 1 para los casos de espinela invertida y normal respectivamente.

Estos dos sextupletes correspondientes a la espinela CuFe_2O_4 tienen, en total, un área espectral relativa de alrededor del 97% de la señal resonante. Los porcentajes de áreas espectrales correspondientes a M_O y M_T son 33 y 64% respectivamente. Estos valores nos permiten pensar en una distribución

no igualitaria de los cationes Fe^{3+} en los huecos tetraédricos y octaédricos, y por lo tanto suponer un grado de inversión parcial de la espinela.

El 3% aproximadamente de la señal resonante está constituida por un doblete paramagnético con parámetros hiperfinos correspondientes a Fe^{3+} . Esto podría estar indicando la presencia de algunas partículas nanométricas de ferrita con temperatura de bloqueo inferior a la ambiente, como ya ha sido observado [9].

Tabla 4.1. Parámetros Mössbauer obtenidos por ajuste del espectro del catalizador FS950 fresco, registrado a 298 K

Parámetro	M_O	M_T	P_1
H(T)	49.2	47.5	—
δ (mm/s)	0.41	0.28	0.49
2ε (mm/s)	-0.16	-0.01	—
Δ (mm/s)	—	—	1.52
Γ (mm/s)	0.191	0.191	0.191
A (%)	33.0	64.0	3.0

(H)campo magnético hiperfino, (δ)corrimiento isomérico, (Δ)desdoblamiento cuadrupolar, (ε)corrimiento cuadrupolar, (Γ)ancho de línea, (A)área relativa.

4.2.1.4. Reducción a temperatura programada con H_2 (RTP)

El perfil de reducción a temperatura programada con H_2 fue registrado para el catalizador FS950. El mismo se muestra en la Figura 4.4.

Se observan distintivamente dos picos. La primera señal aparece en el rango térmico 300-400°C y puede ser asignado a la reducción de CuFe_2O_4 a Cu metálico y Fe_2O_3 , y la subsecuente reducción de Fe_2O_3 -hematita a Fe_3O_4 -magnetita [11,12]. El pico que aparece a mayor temperatura, por

encima de 500°C, es atribuido a la reducción de Fe_3O_4 a FeO , seguido por la reducción a Fe metálico.

Estos resultados están en concordancia con los valores reportados previamente [11,12].

La reducción a Fe^0 , en general, ocurre a temperaturas alrededor de los 600°C [11]. La presencia de la señal a menor temperatura indicaría que la reducción de los óxidos de hierro es promovida por la presencia del Cu . Este comportamiento es atribuido a un fenómeno de spillover, por migración del hidrógeno del cobre a los óxidos de hierro. El spillover se define como el transporte de una fase activa adsorbida o formada en una primera fase (donador) hacia otra (aceptor) que, en esas mismas condiciones, no adsorbería o formaría dicha especie. Esto puede dar como resultado la reacción de dichas especies en la segunda fase (aceptor) con otras moléculas adsorbidas y/o la reacción y/o activación de la segunda fase [13].

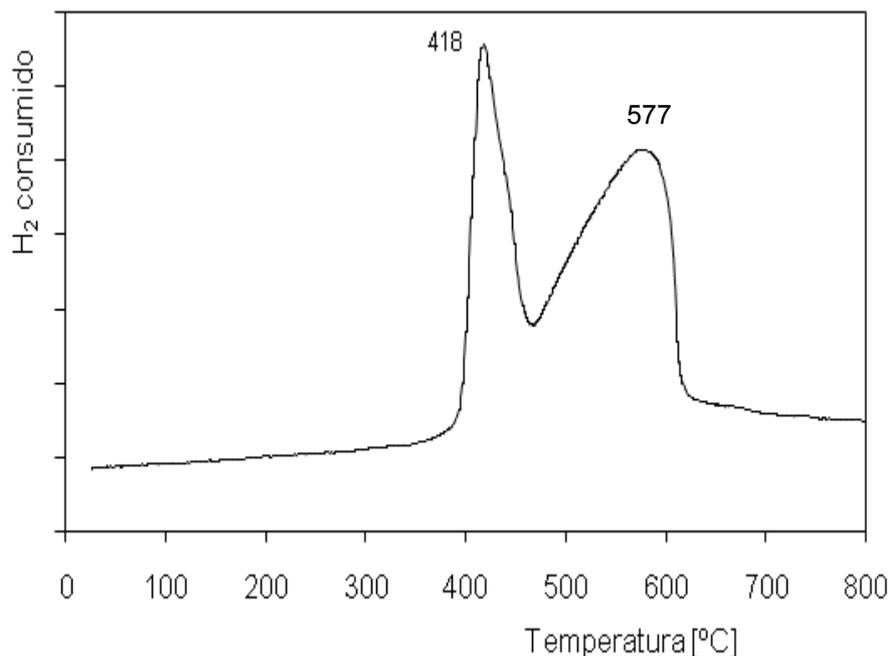


Figura 4.4. RTP de la muestra FS950

4.2.1.5. SEM

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido con el fin de estudiar la morfología de los catalizadores máxicos obtenidos con los diferentes métodos de síntesis. En la Figura 4.5 se presenta la micrografía SEM de la muestra FS950.

Este material parece denso, presenta granos grandes, con caras cristalinas definidas y bordes redondeados. Esto se debería a que los polvos policristalinos de partida son de grano grueso, con una importante dispersión en cuanto a su tamaño, sumado a que la obtención de la fase espinela se produce a temperaturas altas, lo que favorece el crecimiento de granos, durante el tratamiento térmico.

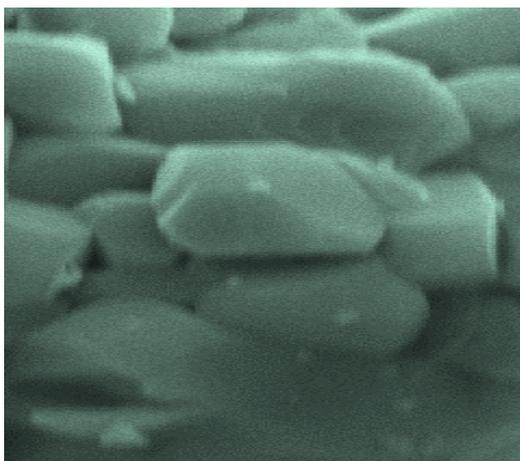


Figura 4.5. Micrografía SEM de la muestra FS950. (1cm=1.5 μ m)

4.2.2. Catalizadores máxicos obtenidos por ruta de nitratos.

4.2.2.1. DRX

En la Figura 4.6 se muestra el difractograma de CuFe_2O_4 obtenida a partir de nitratos metálicos como precursores, tratado a 700°C (NIT700). Los picos del difractograma indican que se obtuvo una espinela con estructura tetragonal [7,9].

Este difractograma es coincidente con el patrón JCPDF N° 06-0545 y fue indiciado en base a estructura tetragonal, siendo los parámetros de celda calculados $a=8.234(1) \text{ \AA}$ y $c=8.646(3) \text{ \AA}$, con $c/a= 1.06$, coincidentes con los valores reportados [9]. A través de esta técnica, además, se verificó que no se observan fases segregadas.

La diferencia que se produce en las estructuras finales entre la ferrita obtenida por método cerámico tradicional y por ruta de nitratos es asignable al hecho de que en este último caso el enfriamiento se llevó a cabo dentro del horno, en equilibrio.

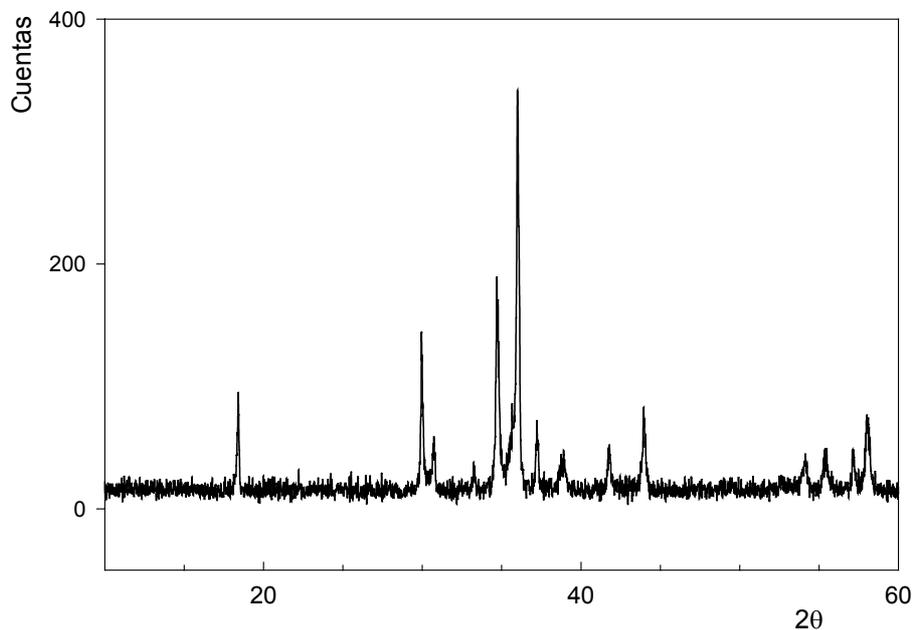


Figura 4.6. DRX del catalizador NIT700

La menor temperatura de síntesis de la ferrita, en comparación con el método tradicional, se debe al íntimo nivel de mezclado, en la escala atómica, de los metales que constituyen el precursor.

4.2.2.2. FTIR

En la Figura 4.7 se muestra el espectro FTIR de la muestra NIT700. En el mismo se observan las dos bandas características de la espinela inversa alrededor de 600 cm^{-1} (ν_1) y 400 cm^{-1} (ν_2) [5,6].

La banda de mayor frecuencia es asignada a los estiramientos de los tetraedros $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$. La otra banda centrada en 400 cm^{-1} se ensancha hacia la zona de baja energía del espectro e involucraría tanto a los grupos octaédricos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$ como $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6$, con predominio de los primeros [7,14].

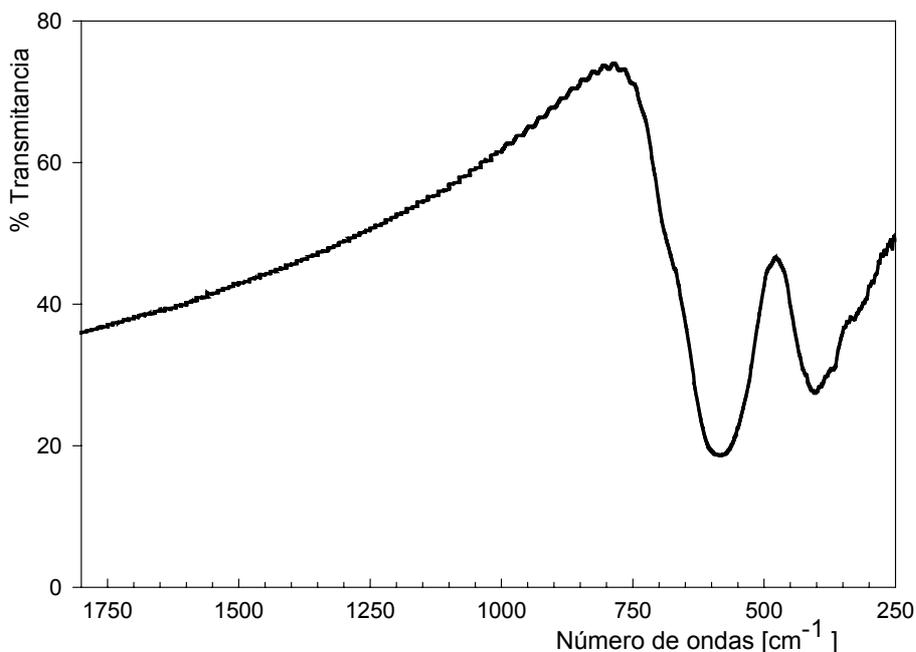


Figura 4.7. Espectro FTIR de la muestra obtenida por ruta de nitratos a 700°C

En este espectro, a diferencia del espectro de la muestra FS950, no se aprecia tan definida la banda en 680 cm^{-1} , que se origina por los iones Cu^{+2} en sitio tetraédrico, como corresponde a la ferrita tetragonal. En este caso solo se aprecia un hombro en esta zona del espectro que atribuible a la posible ocupación de Cu^{2+} en sitios tetraédricos.

Teniendo en cuenta la distribución de iones mencionada anteriormente, $[\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}\text{Cu}^{\text{II}}_{\delta x}]_t [\text{Fe}^{\text{III}}_{1+x}\text{Cu}^{\text{II}}_{1-\delta x}]_o \text{O}_4$, esto indicaría que la ferrita no es totalmente inversa y que el grado de inversión es dependiente del tratamiento térmico y del método de síntesis. Por lo cual, la distribución de los cationes Fe^{III} y Cu^{II} en la red de la espinela tetragonal, es diferente a la del material obtenido por reacción en fase sólida, quencheada a 950°C , con estructura cúbica metaestable.

En este caso, también se analizaron los espectros Mössbauer que nos permiten corroborar esta hipótesis.

4.2.2.3. Espectroscopía Mössbauer

En la Figura 4.8 se muestra el espectro Mössbauer del catalizador NIT700 y sus correspondientes parámetros de ajuste en la Tabla 4.2.

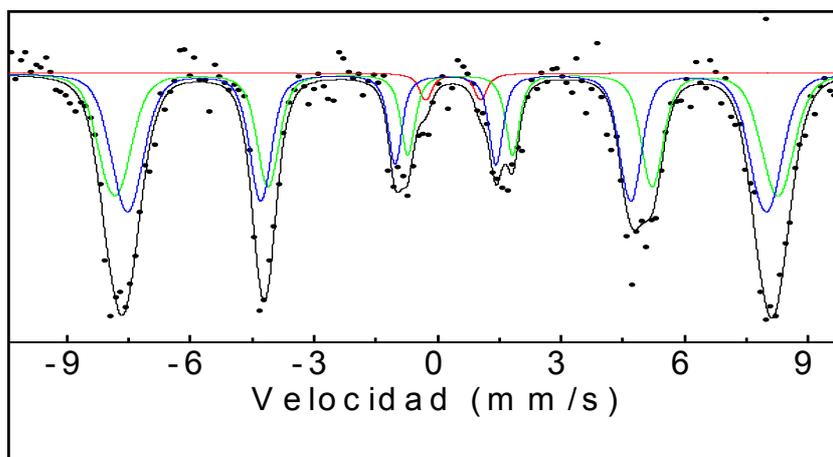


Figura 4.8. Espectro Mössbauer del catalizador NIT700 registrado a temperatura ambiente.

El espectro Mössbauer de la ferrita máscica CuFe_2O_4 tetragonal obtenida por ruta de nitratos, está compuesto por dos sextupletes magnéticos (M_O y M_T) con campos hiperfinos (H) de 49.9 y 48.1 T a temperatura ambiente. Estos valores se ajustan significativamente a los publicados, de 51.0 y 48.2 T para M_O y M_T respectivamente [9]; que corresponden a iones Fe^{3+} , ubicados en huecos octaédricos (sitios B) y tetraédricos (sitios A) de la red. Teniendo en cuenta las áreas relativas de ambos sextupletes (46.2 y 51.4%) podemos inferir que la distribución de cationes Fe^{3+} entre los huecos octaédricos y tetraédricos es ciertamente homogénea.

Si comparamos estos valores con los obtenidos para la ferrita obtenida por el método cerámico tradicional (33 y 64% para M_O y M_T respectivamente) podemos decir que la espinela obtenida por ruta de nitratos posee un grado

de inversión diferente del que presenta el material obtenido en fase sólida, antes descrito.

Tabla 4.2. Parámetros Mössbauer obtenidos por ajuste del espectro del catalizador NIT700 fresco, registrado a 298 K.

Parámetro	M _O	M _T	M _R	P ₁
H (T)	49.9	48.1		—
δ (mm/s)	0.38	0.21		0.37
2ε (mm/s)	-0.17	0.01		—
Δ (mm/s)	—	—		1.33
Γ (mm/s)	0.147	0.147		0.147
A (%)	46.2	51.4		2.4

(H)campo magnético hiperfino, (δ)corrimiento isomérico, (Δ)desdoblamiento cuadrupolar, (ε)corrimiento cuadrupolar, (Γ)ancho de línea, (A)área relativa.

Por otra parte, el mayor valor de campo hiperfino (H) fue asignado a Fe³⁺ en sitios octaédricos (B), mientras que los valores más bajos están asociados a Fe³⁺ en sitios tetraédricos (A), a temperatura ambiente. Esta asignación se debe a la fuerte interacción hiperfina A-O-B en los sitios B y también a la baja covalencia del enlace Fe–O en los sitios octaédricos [15].

Para el catalizador NIT700 se observa que algo menos del 3% aproximadamente de la señal resonante está constituida por un doblete paramagnético con parámetros hiperfinos correspondientes a Fe³⁺, de manera similar que en el catalizador FS950. Indicando, también, la posible presencia de partículas nanométricas de CuFe₂O₄ con temperatura de bloqueo inferior a la ambiente [9].

4.2.2.4. RTP

En la Figura 4.9 se muestra el termograma de la muestra NIT700.

Este material presenta temperaturas de reducción débilmente menores que las registradas para los catalizadores obtenidos por el método cerámico tradicional, a partir de lo cual podría esperarse que mejore la performance catalítica, si tenemos en cuenta que mejora la reducibilidad del mismo.

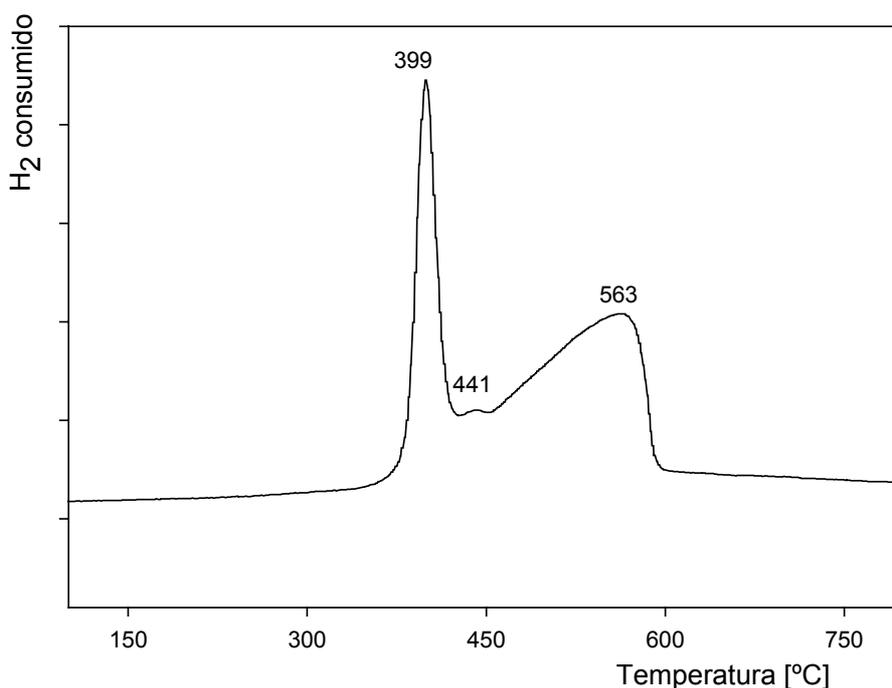


Figura 4.9. RTP del sólido obtenido a partir de nitratos a 700°C.

De igual modo que para el catalizador FS950, se atribuyen los picos de bajas temperaturas a la reducción de CuFe_2O_4 a CuO y Fe_3O_4 ; y el pico a mayor temperatura a la reducción de Fe_3O_4 a Fe^0 [11], lo que concuerda con estudios realizados por RTP sobre los óxidos monometálicos [16]. Como se ha mencionado, estos estudios muestran que la reducción del Fe_2O_3 ocurre en dos pasos. El primer paso es la reducción del Fe_2O_3 a Fe_3O_4 con un pico a bajas temperaturas y el siguiente paso es la reducción de Fe_3O_4 a FeO , a más altas temperaturas.

En general la reducción a FeO ocurre a temperaturas alrededor de 600 °C [7]. La presencia de la señal a menor temperatura indicaría que la reducción de los óxidos de Fe es promovida por la presencia del Cu, como para el catalizador obtenido por método cerámico tradicional. Este comportamiento, como ya se ha dicho, es atribuido a un fenómeno de spillover por migración del hidrógeno del cobre a los óxidos de Fe [11].

4.2.2.5. SEM

Se obtuvo la microscopia SEM de la muestra NIT700 la cual se muestra en la Figura 4.10. En la misma puede observarse que los granos del sólido obtenidos por esta vía de síntesis son más pequeños que los observados para el catalizador FS950, lo cual podría justificar que el material NIT700 se reduce a menor temperatura que el catalizador FS950, tal cual fue observado por las medidas de RTP.

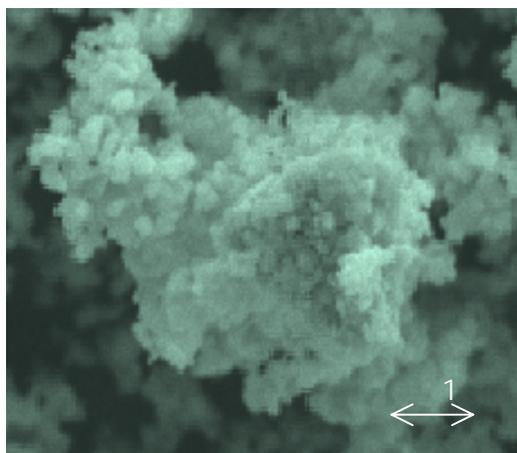


Figura 4.10. Micrografía SEM de la muestra NIT700. (Magnificación=1000, 1cm=20 μ m)

A su vez, las superficies son más irregulares que las observadas para el material obtenido en fase sólida, con bordes redondeados; y muestran aglomeración. Esta textura podría asignarse a que, debido a la evaporación de la solución de nitratos, las partículas resultantes sean un polvo más fino,

posiblemente con distribución de tamaño más uniforme. Por otra parte, la menor temperatura de síntesis empleada provocaría un menor crecimiento de grano, en comparación con el material obtenido por vía sólida.

4.2.2.6. Superficie Específica (BET)

Con el fin de analizar las propiedades texturales y poder comparar los resultados catalíticos, fueron determinados los valores de superficie específica (Sg) y volumen de poro (Vp), los cuales se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 4.3. Propiedades texturales

Material	Sg (m²g⁻¹)	Vp (cm³g⁻¹)
NIT700	2,7	0,005

Estos valores se encuentran por debajo de los reportados para materiales obtenidos por otros métodos de síntesis por vía húmeda, como el de precursores con ácido cítrico [18], lo cual indicaría que el uso de la adición de iones citratos mejoraría las propiedades texturales del material catalítico final. Debido a esto, se exploró también esta vía de síntesis.

4.2.3. Catalizadores másicos obtenidos por ruta de citratos.

4.2.3.1. DRX

En la Figura 4.11 se muestran los difractogramas de las muestras CIT150, CIT400 y CIT700, comparativamente; siendo posible apreciar la evolución del material catalítico con la temperatura.

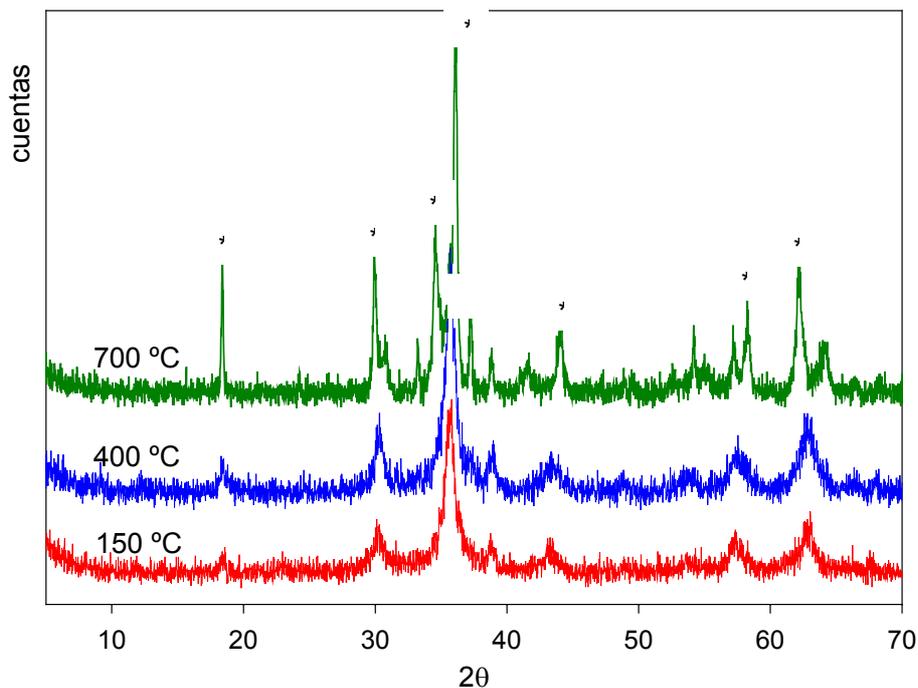


Figura 4.11. DRX de los catalizadores obtenidos por ruta de citratos.* CuFe_2O_4

El material precursor, extraído de la estufa de vacío, cuyo DRX no se muestra en la figura, es amorfo. Luego del tratamiento térmico a 150°C comienzan a detectarse picos de baja intensidad, asignables a espinela CuFe_2O_4 de estructura tetragonal, como fase única, lo que sugiere la formación de partículas de este óxido con baja cristalinidad.

Estos experimentos demuestran que el ácido cítrico es un agente importante en la formación del gel, sirviendo de puente para unir a los cationes metálicos con los que forma el complejo precursor de citrato. En consecuencia se reduce la distancia de difusión de los cationes respecto de la reacción en fase sólida, por lo cual se reduce marcadamente la temperatura de calcinación requerida para la formación de la fase espinela.

Como puede verse en la Figura 4.11 estos picos crecen en intensidad con el aumento de la temperatura producto de la total descomposición térmica del precursor, evolucionando hacia la formación total de la fase espinela tetragonal de mayor cristalinidad, alcanzando su máxima intensidad a 700°C.

El ancho definido de los picos de difracción observados en la muestra CIT150 es un indicador que el material sintetizado se encontraría en el rango nanométrico. Seguidamente, un pronunciado incremento de la naturaleza cristalina fue detectado, como resultado del aumento de la temperatura, lo cual es registrado como un decrecimiento en el ancho de los picos en el patrón de DRX. Esto claramente indica que, además, el tamaño de partícula ha crecido con el incremento de la temperatura de síntesis.

Los parámetros de celda refinados para el catalizador CIT700 son $a=8.205(3) \text{ \AA}$ $c=8.725(9) \text{ \AA}$, en buen acuerdo con otros valores reportados en la literatura [3, 7, 9].

Con el fin de completar la caracterización de este catalizador se realizó un estudio por DRX sobre la descomposición térmica del precursor extraído de la estufa de vacío (CITprecursor).

En la Figura 4.12 se muestra la variación de intensidad del pico característico de la espinela ($d=2.49 \text{ \AA}$) con el tratamiento térmico.

El material precursor, extraído de la estufa de vacío a 90°C , es amorfo y por tanto no presenta estos picos característicos. Como puede verse en este gráfico, los picos característicos de la espinela comienzan a detectarse débilmente, con el tratamiento térmico, a partir de los 100°C .

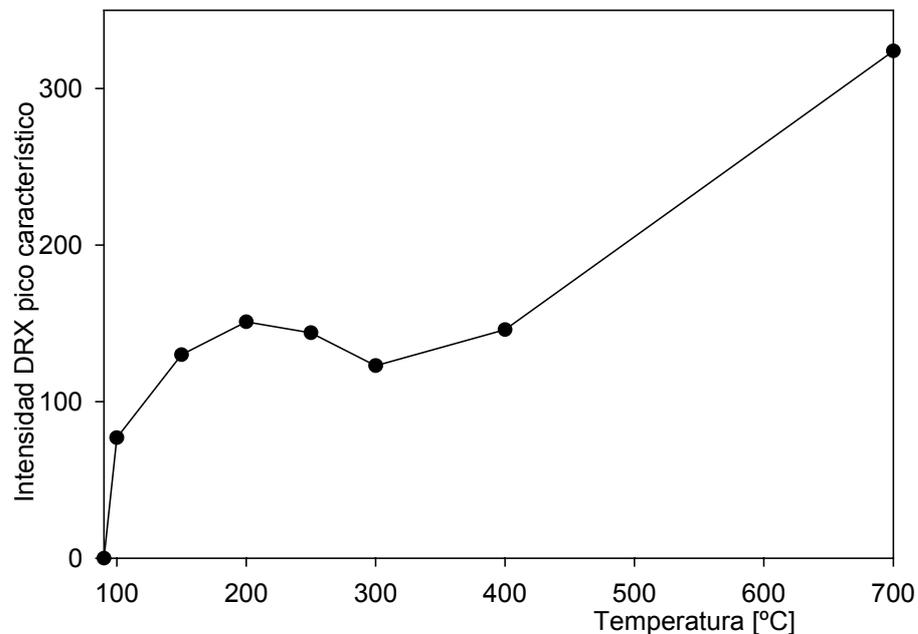


Figura 4.12. Variación de I/I_0 del pico característico de la espinela ($d=2.49 \text{ \AA}$) con la temperatura.

La intensidad del pico correspondiente a $d=2.49\text{\AA}$ va creciendo levemente con el aumento de la temperatura, hasta los 150°C . Entre los 150 y 400°C se produce una especie de meseta en la evolución de la intensidad relativa. Esto es debido a que en esta etapa se ubica la descomposición final del precursor, lo cual se confirma por las medidas FTIR y TGA-DTA.

En base a la información de DRX, se realizó un cálculo del tamaño de las cristalitas, utilizando la ecuación de Sherrer, para cada una de los materiales, tratados a las distintas temperaturas. A su vez, y asumiendo que todas las partículas son esféricas, se calculó la superficie específica con la ecuación:

$$S = \frac{6000}{D\rho}$$

donde D es el diámetro de partícula en nm, que se toma como el calculado previamente con la ecuación de Sherrer, y ρ es la densidad en g/cm^3 [17]. Estos resultados se muestran resumidos en la Tabla 4.3 y graficados en la Figura 4.13.

Como puede verse en la Figura 4.13, los resultados concuerdan con lo analizado desde el punto de vista de la cristalinidad del material, estimada con las cuentas de DRX. Se observa claramente la meseta aproximada en el rango térmico de 100 - 400°C , tanto para el tamaño de partícula como para la superficie específica. Y finalmente, a 700°C se produce un aumento del tamaño de partícula acompañado de una caída en el valor del área superficial.

Esto ha sido observado, también, por otros autores y es atribuible al “encogimiento” o sinterizado de las partículas, ya que el crecimiento en el tamaño de las cristalitas y la reducción de porosidad disminuyen el área específica [18].

Tabla 4.3. Resumen de los valores de diámetro y superficie específica (S) de los materiales, calculados con las ecuaciones citadas.

MUESTRA	densidad [g/cm ³]	diámetro [nm]	superficie específica [m ² /g]
CIT100	5.500(1)	9.6	11.363(3)
CIT150	5.450(9)	9.6	11.466(0)
CIT200	5.470(5)	9.9	11.078(6)
CIT250	5.474(5)	10.8	10.148(1)
CIT300	5.474(5)	9.9	11.070(7)
CIT400	5.472(5)	10.1	10.855(3)
CIT700 (*)	5.411(7)	29.8	3.720(5)

(*) en base a estructura tetragonal con $c/a=1.06$

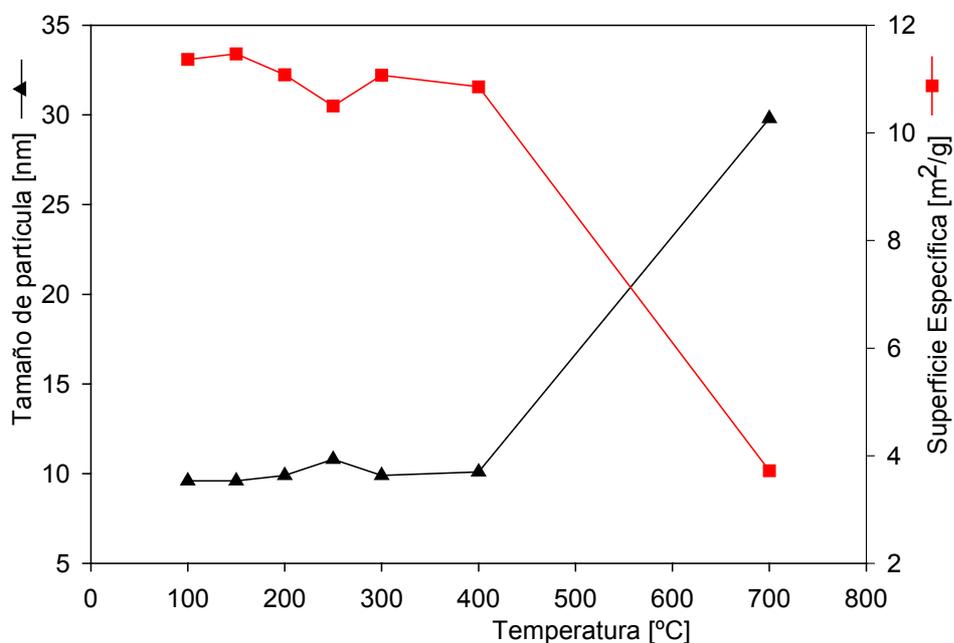


Figura 4.13. Tamaño de partícula calculado con la ecuación de Scherrer y Superficie específica calculada para el catalizador másico obtenido por ruta de citratos en función de la temperatura.

Como puede observarse a partir de la Figura 4.13, el tamaño medio de los cristales aumenta de 10 a 30 nm en el intervalo térmico investigado, con un crecimiento brusco a partir de 400°C, acompañado por una caída brusca de la superficie específica.

4.2.3.2. FTIR

Se midieron los espectros FTIR del material precursor, extraído de la estufa de vacío y de los materiales tratados térmicamente a 150, 400 y 700°C.

Los espectros infrarrojos brindan información útil sobre los cambios estructurales que experimenta el material precursor durante su activación hasta la total conversión a espinela como fase única. Esta evolución se muestra en la Figura 4.14.

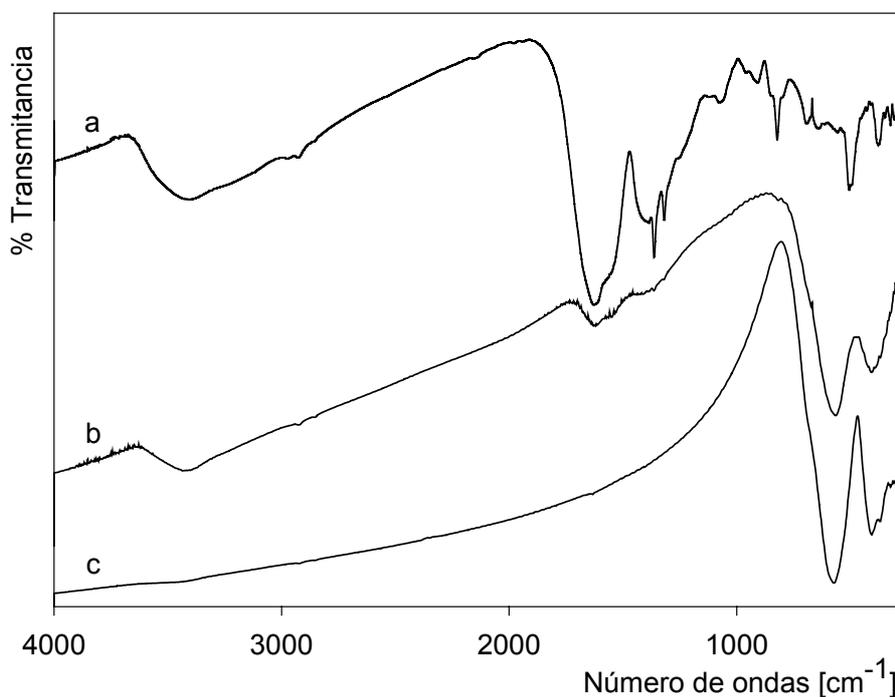
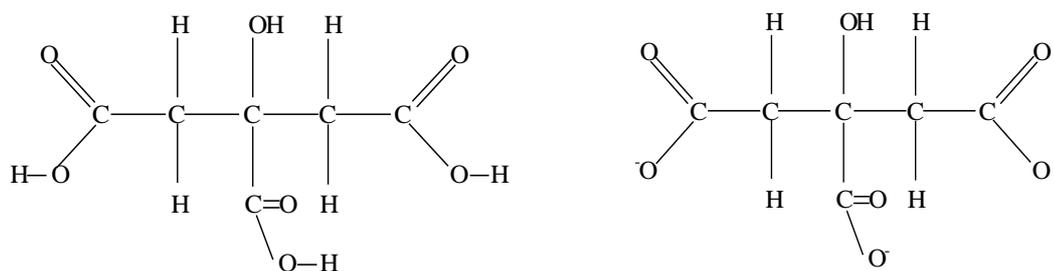


Figura 4.14. FTIR del catalizador obtenido por ruta de citratos.
(a) precursor (b) CIT150 (c) CIT700

El espectro del material a la salida de la estufa de vacío fue analizado teniendo en cuenta la formación de los quelatos de los metales involucrados, mediante la ruta de citratos.

En la Figura 4.15 se muestra la estructura del ácido cítrico utilizado como ligando en esta preparativa.



(a)

Figura 4.15. (a) ácido cítrico (b) ión citrato

Si bien no se dispone de información estructural detallada se espera que el ión citrato compleje tanto al Fe^{3+} como al Cu^{2+} , como ligando tridentado. Este ligando puede coordinarse a los centros metálicos mediante los oxígeno (O) de sus grupos carboxilatos terminales, del carboxilato central y el O del grupo oxidrilo. El resto de la esfera de coordinación puede completarse con moléculas de agua. El espectro del precursor se analiza por comparación con el ligando libre.

El ácido cítrico es un ácido tricarbónico, que posee además un grupo oxidrilo sobre el carbono central y presenta, por tanto, las vibraciones típicas de los grupos OH y COOH, además de los de la cadena carbonada. Se encuentra que el espectro FTIR del complejo precursor de la ferrita de cobre es comparable con el de otros complejos de citrato que aparecen en la literatura [19].

En el espectro del material precursor extraído de la estufa de vacío se destacan las siguientes absorciones, las que aparecen desplazadas a menor longitud de onda respecto del ligando libre, debido a la formación de los complejos metálicos: en 3400 cm^{-1} el estiramiento $\nu(\text{OH})$ de mediana intensidad; la banda más intensa del espectro, centrada en 1630 cm^{-1} , corresponde a la combinación de varios modos de vibración tales como $\nu(\text{C=O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\delta(\text{H}_2\text{O})$; el triplete intenso 1385 , 1362 y 1318 cm^{-1} que también proviene de la combinación de $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{C-OH})$ y $\delta_{\text{w}}(\text{CH}_2)$.

Las vibraciones por debajo de 1000 cm^{-1} son complicadas de asignar debido al acoplamiento entre modos de vibración diferentes del ligando y de los enlaces metal-ligando. El ensanchamiento de la absorción cercana a 1300 cm^{-1} se asocia a la banda de NO_3^- que se encuentra superpuesta en esa región.

Luego del tratamiento térmico a $150\text{ }^\circ\text{C}$, los espectros muestran que la mayoría de las bandas asignadas al complejo precursor han desaparecido, aunque todavía se observan con baja intensidad algunas de las absorciones características. La presencia de las dos bandas intensas típicas de la espinela, en la región de baja energía del espectro, sugiere que la pirólisis del complejo precursor a $150\text{ }^\circ\text{C}$ conduce, en su mayor parte, a la formación del óxido mixto CuFe_2O_4 , quedando un escaso remanente del mismo sin descomponer.

Luego del tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se confirma que el remanente de precursor ha desaparecido como consecuencia de su completa descomposición térmica.

El material tratado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a espinela pura, como se desprende del espectro CIT700 que se muestra en la Figura 4.14., en total concordancia con los diagramas DRX.

Finalmente, la evolución de los espectros con el tratamiento térmico es similar a la observada en otros geles de ferritas obtenidas por la misma ruta de síntesis [20].

4.2.3.3. Análisis térmico

Con el fin de estudiar el comportamiento térmico del material precursor extraído de la estufa de vacío se registró su termograma, el cual se muestra en la Figura 4.16.

El análisis termogravimétrico es una herramienta útil que nos permite estudiar la evolución del material precursor durante su descomposición térmica hacia la fase ferrita pura.

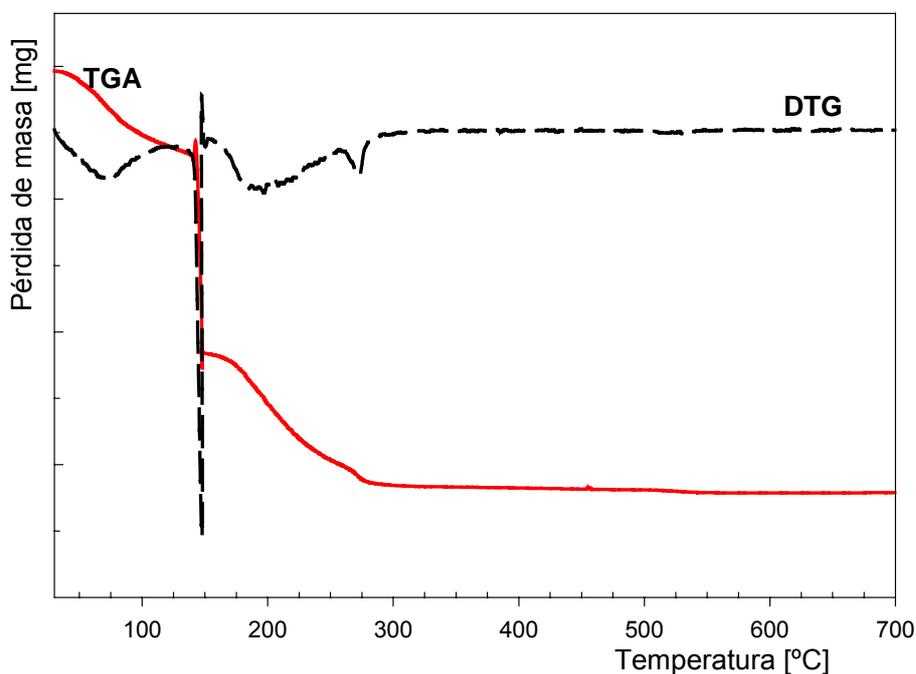


Figura 4.16. TGA del material precursor extraído de la estufa de vacío y su derivada.

Para analizar los termogramas se tuvo en cuenta que el ácido cítrico además de ser el agente quelante para los metales, es también el combustible para la reacción.

Al analizar la curva TG se observa que, por debajo de los 140 °C, se produce una pérdida de peso, equivalente al 15% aproximadamente. Este primer escalón se asigna a la pérdida de agua por vaporización de la humedad remanente adsorbida en la superficie del material precursor extraído de la estufa de vacío [21].

A los 150°C se produce una importante pérdida de peso, equivalente al 39% aproximadamente. A esta temperatura se produce la descomposición térmica de los nitratos metálicos y comienza la descomposición térmica del complejo, es decir de los citratos metálicos [21].

Por encima de 150°C se detecta una pérdida de peso que se sostiene hasta los 350°C. Estas señales corresponderían, de acuerdo a la información obtenida a partir de las medidas DRX y FTIR ya discutidas, a la degradación térmica del resto de citrato precursor aún presente en el material, liberándose principalmente CO₂, H₂O y NO₂. En la reacción de óxido-reducción que ocurre durante el calentamiento del gel, en este rango térmico, los iones NO₃⁻ actúan como oxidantes y los carbohidratos como reductores.

A partir de los 350 °C se observa un ligero descenso de masa en el termograma, que se sostiene hasta unos 600°C, el cual podría asignarse a la pérdida de agua residual atrapada en la porosidad del material.

4.2.3.4. Espectroscopía Mössbauer

En la Figura 4.17 se muestra el espectro Mössbauer del catalizador CIT700 medido a temperatura ambiente y sus correspondientes parámetros de ajuste en la Tabla 4.4.

El espectro Mössbauer de la ferrita máxica CuFe₂O₄ tetragonal obtenida por ruta de citratos, está compuesto por dos sextupletes magnéticos (M_O y M_T) con campos hiperfinos (H) de 51.4 y 47.7 T a temperatura ambiente, que representan el 100% de la señal resonante y corresponden a iones Fe³⁺ ubicados en huecos octaédricos (sitios B) y tetraédricos (sitios A) de la red.

Al analizar las áreas espectrales relativas correspondientes a M_O y M_T, de 63 y 37% respectivamente, es posible observar que la distribución del catión Fe³⁺ en los diferentes tipos de huecos no es homogénea. Dado que el área correspondiente a M_O, asociado a la ocupación de los cationes de hierro en huecos octaédricos, es superior a 0.5, nos estaría indicando un cierto grado de distribución al azar de la espinela y no una completa inversión de la

misma, como se observa para la ferrita obtenida por ruta de nitratos a la misma temperatura, con estructura tetragonal.

Tabla 4.4. Parámetros Mössbauer obtenidos por ajuste del espectro del catalizador CIT700 fresco, registrado a 298 K.

Parámetro	M _O	M _T
H(T)	51.4	47.7
δ (mm/s)	0.37	0.27
2 ε (mm/s)	-0.10	-0.04
Δ (mm/s)	—	—
Γ (mm/s)	0.240	0.240
A (%)	63.0	37.0

(H)campo magnético hiperfino, (δ)corrimiento isomérico, (Δ)desdoblamiento cuadrupolar, (ε)corrimiento cuadrupolar, (Γ)ancho de línea, (A)área relativa.

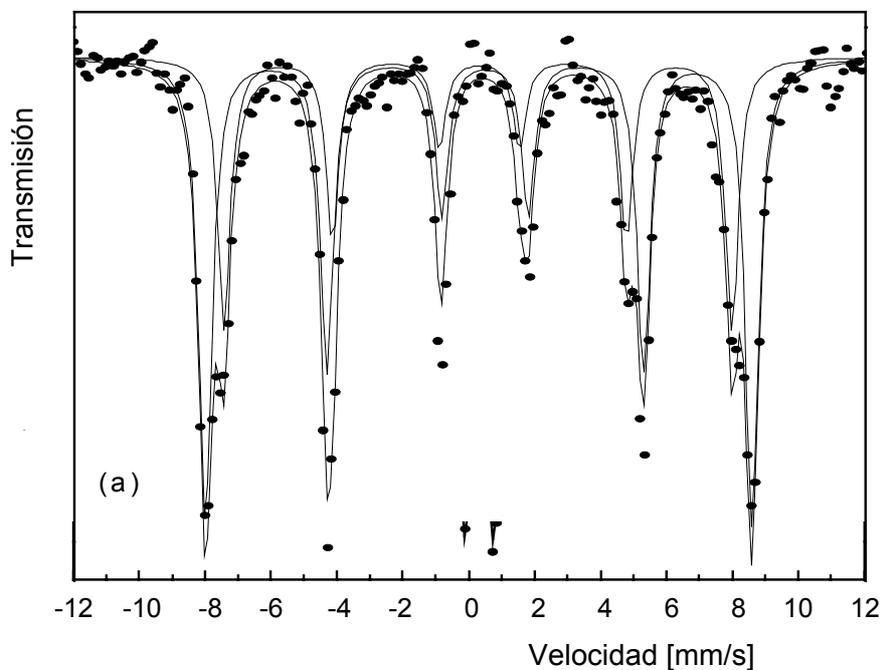


Figura 4.17. Espectro Mössbauer del material catalítico CIT700

De la comparación de los espectros Mössbauer de la ferrita obtenida por distintas rutas sintéticas, surge que la distribución de cationes en los sitios disponibles es fuertemente dependiente de la ruta de síntesis, de la temperatura del tratamiento térmico y de la velocidad de enfriamiento [9].

4.2.3.5. RTP

En la Figura 4.18 se muestra el estudio por RTP del catalizador CIT700. Se observa un termograma complejo con señales en una zona de temperaturas bajas alrededor de 300 °C y otros picos menos definidos a más altas temperaturas.

La señal centrada en 320 °C puede atribuirse a la reducción de CuFe_2O_4 a Cu^0 y Fe_3O_4 , en concordancia con lo reportado por la bibliografía [11, 13]. La reducción de la ferrita se produce a temperaturas un tanto más bajas que las registradas para el catalizador FS950 y NIT700, lo cual indicaría que el material obtenido por esta vía de síntesis permite, con mayor facilidad, la reducción de la ferrita de cobre.

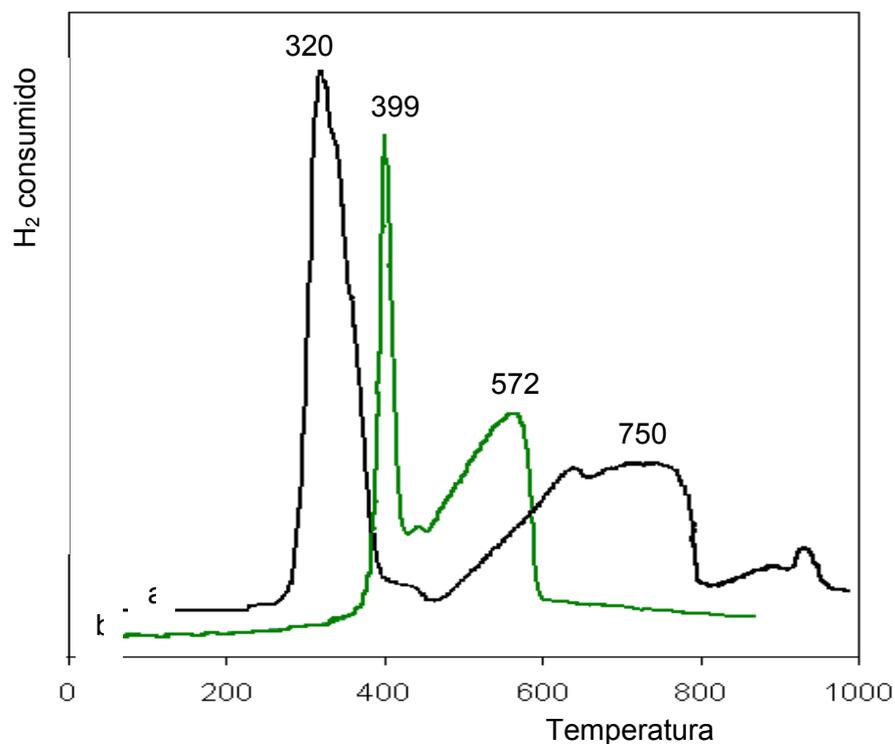


Figura 4.18. TPR del catalizador a) CIT700 b) NIT700

Cabe agregar que Faungnawakij y colaboradores reportan para la ferrita de Cu, obtenida por ruta de citratos que los materiales obtenidos a más bajas temperaturas contienen especies más reducibles [18].

En tanto que, la reducción de Fe_3O_4 a Fe^0 se corre a mayores temperaturas respecto de los catalizadores másicos obtenidos en fase sólida y por ruta de nitratos. Estos valores se ajustan a los esperados para la reducción a Fe^0 [13]. En este caso la reducción de los óxidos de hierro no sería promovida por la presencia de Cu como en los dos casos anteriores.

Por lo tanto, la diferencia de temperatura entre el primer y segundo pico es la más alta de los tres sistemas estudiados, lo que sugiere que se lograría en este material un sistema redox más eficiente para la transferencia de electrones.

4.2.3.6. SEM-EDAX

En la Figura 4.19 se muestran las micrografías SEM del catalizador CIT700 con un progresivo aumento de la magnificación de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. En la micrografía mostrada abajo a la derecha se puede apreciar el conglomerado de partículas, de forma irregular.

Liming Yu y colaboradores [21] sintetizaron ferritas de NiCuZn por ruta de citratos. Las micrografías SEM de estos materiales muestran que los geles forman un tejido hinchado, muy ligero, de color marrón, similar a una colmena. Después de amplificada 5000 veces, la fotografía muestra efectivamente un tejido de colmena. Cuando se amplía a 10.000 veces, se puede ver claramente que estos tejidos consisten de muy numerosos cristalitos. Los autores proponen que el gel hierve en primer lugar, liberando luego una gran cantidad de gases de los geles durante el proceso de secado. Debido a la tensión superficial de las sustancias orgánicas, el gel (como las burbujas de jabón) explota. El calor actúa como catalizador de esta reacción, por el debilitamiento del vínculo de los complejos de los metales, cuando los iones metálicos son empujados a la superficie de la burbuja. El gas en expansión provocaría la ruptura de la tensión superficial.

Una vez alcanzado el punto de ignición de las sustancias inflamables en el gel, se quema de forma automática y con violencia. La combustión súbita causa la reunión de los complejos orgánicos juntos y una gran cantidad de nanopartículas. La combustión súbita proporciona una ruta corta y una rápida difusión entre los óxidos metálicos, lo que acelera la reacción en fase sólida. Los resultados son la formación de la ferrita nanocristalina a más baja temperatura.

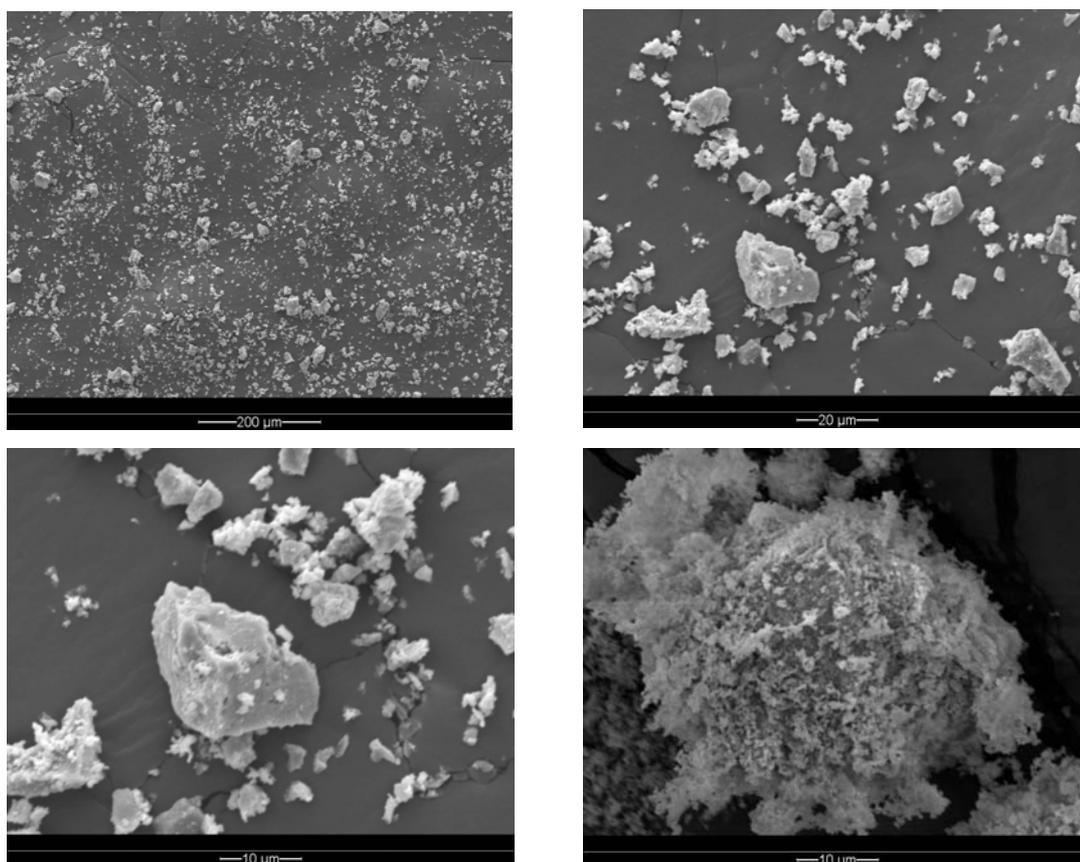


Figura 4.19. Micrografías SEM del catalizador CIT700 con diferentes magnificaciones.

Similares resultados mostraron las imágenes TEM de los óxidos mixtos de Co, Mn, Cr y Fe, que fueron investigados como catalizadores para la combustión de metano en condiciones diluídas [22].

En la Figura 4.20 se presenta un esquema simulado del proceso de cristalización por auto-combustión propuesto por Liming Yu y colaboradores [21].

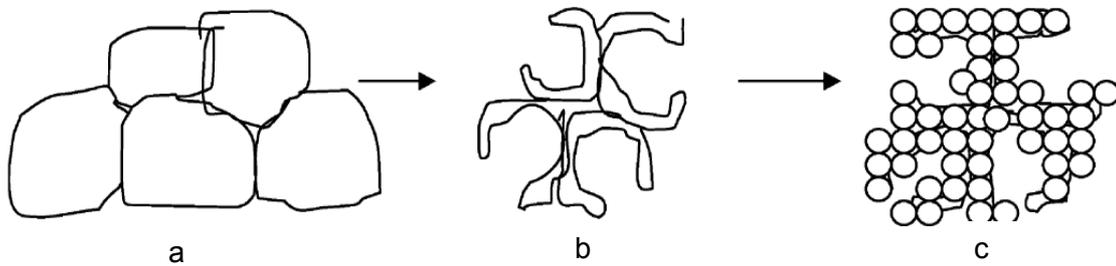


Figura 4.20. Esquema simulado del proceso de cristalización por autocombustión [21].

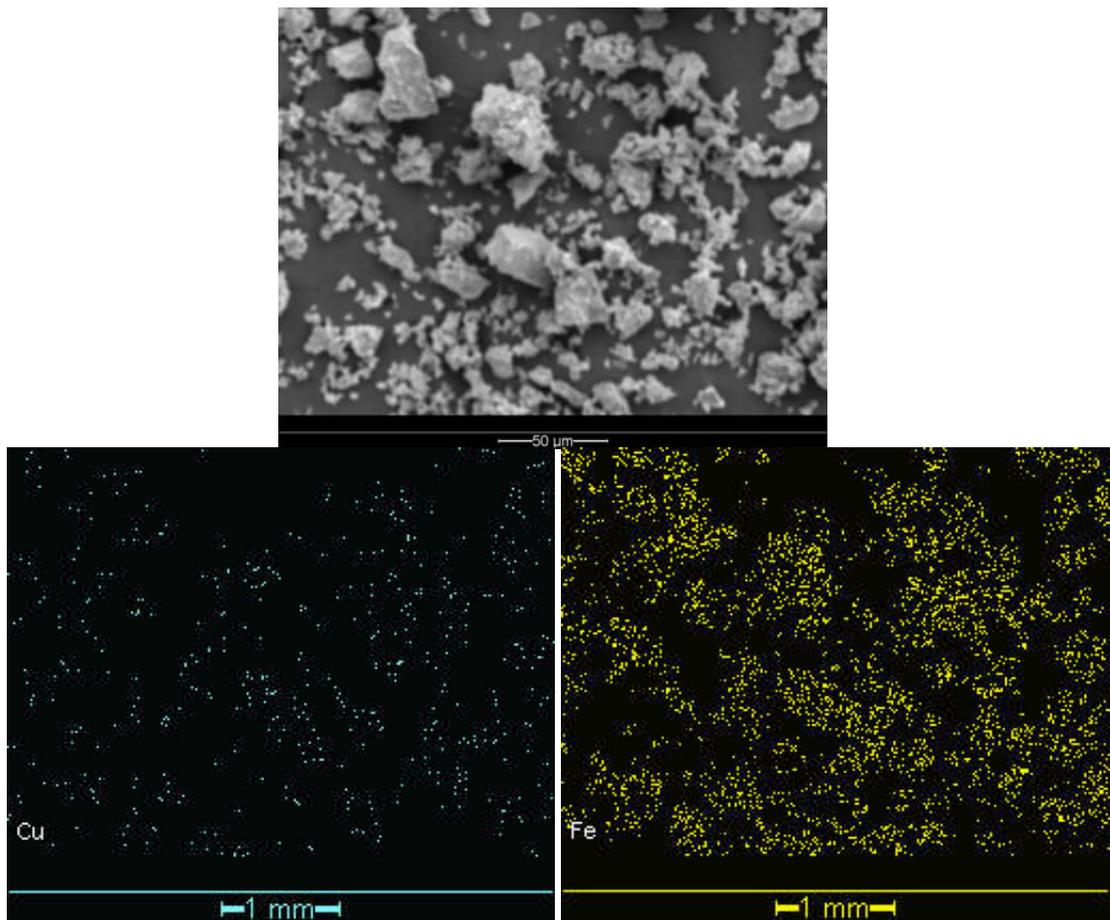


Figura 4.21. Barrido EDAX de Cu y Fe de la muestra CIT700.

Este mismo mecanismo se llevaría a cabo durante la síntesis de la ferrita CuFe_2O_4 bajo estudio. Las micrográficas realizadas sobre este material no poseen la magnificación utilizada en las fotografías reportadas. Sin embargo, si aumentáramos la magnificación, se podría observar una morfología tipo tejido esponjoso con huecos, como se propone en la bibliografía [21], ya que el material obtenido exhibe la superficie del óxido con aspecto esponjoso, partículas poco definidas y sin bordes claros.

En la Figura 4.21 se muestra el mapeo de Cu y de Fe realizado sobre la micrografía SEM del catalizador CIT700.

En este barrido se aprecia a simple vista, aproximadamente, la relación $\text{Fe}/\text{Cu} = 2$ y se observa, además, una buena dispersión de los sitios de cobre y de hierro en el material.

4.2.3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se registraron los TEM del catalizador CIT300 y CIT700, los cuales se muestran en la Figura 4.22. Se observa que la morfología y microestructura del material es del tipo *nanoplaquetas* y nanopartículas. Qi Liu y colaboradores reportaron similar morfología para la ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , obtenida por síntesis hidrotérmica a partir de los nitratos metálicos y ácido málico. El tamaño de partícula de estas nanoplaquetas y nanopartículas estaban dentro del rango de 8 a 30 nm [23].

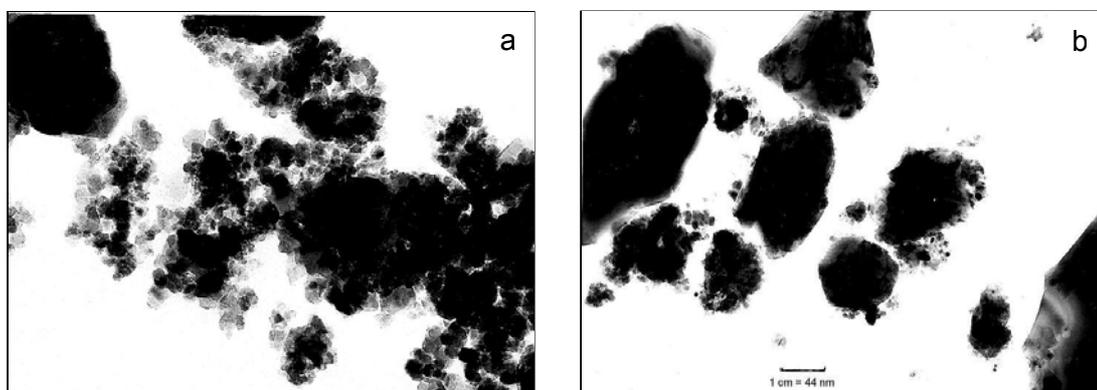


Figura 4.22. Imágenes TEM de los nanocristales de CuFe_2O_4 obtenido por ruta de citratos. a) CIT300 b) CIT700 (1 cm = 44nm)

Las fotos muestran aglomeración, lo que es atribuible a la magnetización de esta ferrita [24].

Se realizó un análisis estadístico sobre la imagen para analizar el tamaño de partícula de estas muestras. El tamaño medio de las partículas fue estimado a partir de las fotografías TEM, en base al cálculo del diámetro medio superficial $d_p = \frac{\sum nd_i^3}{\sum nd_i^2}$ [25]. En catalizadores, la correlación con el diámetro medio superficial es más útil para determinar la distribución de tamaños, ya que las propiedades catalíticas están directamente relacionadas con la superficie.

En la Figura 4.23 se presenta el histograma con la distribución estadística del tamaño de partículas y en las tablas adjuntas se muestran los resultados del recuento de aproximadamente 1000 partículas en los intervalos indicados. Como puede observarse, el tratamiento térmico afecta significativamente el tamaño de las partículas.

Se observa que, para la muestra CIT-300, la distribución es claramente monomodal y más angosta que en el material tratado a 700 °C, con una frecuencia de 51% de las partículas con tamaños entre 10 y 15 nm.

A 700°C la mayoría de las partículas, aproximadamente el 75 %, poseen tamaños menores a 30 nm y la distribución es más amplia, ya que una fracción menor alcanza tamaños de hasta 270 nm.

En la Tabla 4.5 se presentan los valores medios calculados a partir de estos histogramas.

El crecimiento global en el tamaño de partícula es atribuido al sinterizado de las partículas como consecuencia del tratamiento térmico.

Se observa una aceptable concordancia con los valores calculados en base a las medidas de DRX. Las discrepancias que puedan presentarse se deben a la aglomeración de las partículas nanocristalinas [26], y en nuestro caso particular, a la aglomeración por magnetización, propia de este material [24].

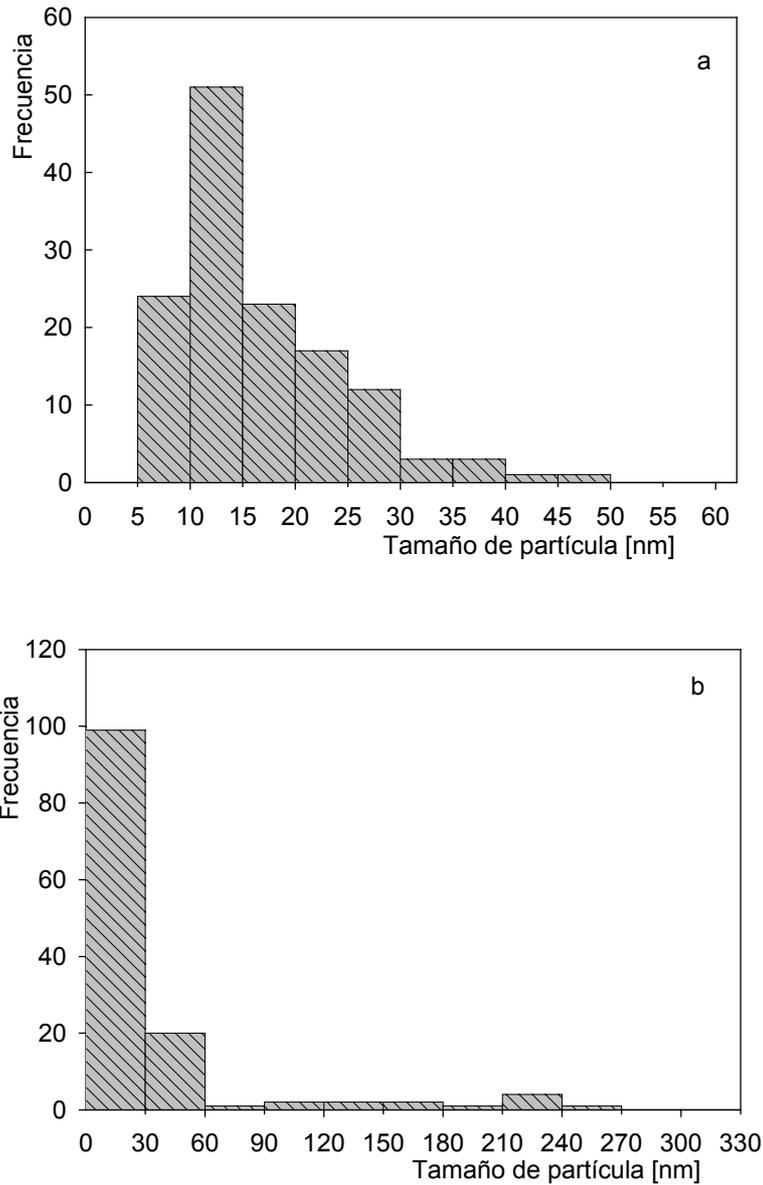


Figura 4.23. Histogramas obtenidos del análisis estadístico de las micrografías TEM.

a) CIT300 b) CIT700

Tabla 4.5 Tamaño de partícula estimado a partir de las medidas TEM

Catalizador	Dln (nm)	Dva(nm)	Dvw(nm)
CIT300	16.28	24.63	28.84
CIT700	33.79	184.9	211.84

Dln=media aritmética Dva= promedio volumen-área Dvw= promedio volumen-peso

4.2.3.8. BET

Se midieron las isotermas BET para evaluar la variación de la superficie específica de los materiales catalíticos: CIT150, CIT400 y CIT700. Los resultados correspondientes a Superficie Específica y Volumen de Poro se muestran en la Tabla 4.6. Los valores están de acuerdo con reportes previos para el mismo material obtenido por la misma vía de síntesis [18].

Si bien los resultados experimentales presentan alguna diferencia con los valores obtenidos por cálculo, suponiendo partículas esféricas, es importante resaltar que, para el material CIT-700 esta diferencia es despreciable, al comparar el valor calculado con el DIn. Por otra parte, tanto los valores experimentales como los calculados, concuerdan en la tendencia; puesto que los valores de superficie específica se mantienen a lo largo del intervalo térmico 150-400°C y decaen para el catalizador tratado a 700°C.

La diferencia observada entre los valores calculados y los medidos experimentalmente se explica en función del error que se comete al suponer la esfericidad de las partículas.

Tabla 4.6. Superficie Específica y Volumen de Poro obtenido por método BET

Material	S_g (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})
CIT150	6.1	0.006
CIT400	6.4	0.007
CIT700	3.8	0.003

Los valores de superficie específica decrecen a medida que se aumenta la temperatura de síntesis, al igual que el volumen de poro. Esto se debe a la sinterización de las partículas y de los aglomerados de las mismas, lo que

provoca el cierre o sellado de poros superficiales, con la consecuente disminución de superficie específica y porosidad.

4.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES

Para analizar el comportamiento catalítico de las muestras se seleccionó la combustión de propano como reacción prueba. La combustión de propano se analizó en presencia de trazas de NO y sin ellas, con el fin de estudiar la posible actividad de estos catalizadores para la reducción de NO por hidrocarburos, teniendo en cuenta que el NO es el contaminante habitual en los gases de escape de los procesos de combustión.

En la Figura 4.24 se muestra la conversión de propano a CO_2 , sin presencia de NO, en función de la temperatura, para los catalizadores másicos obtenidos por las tres vías de síntesis presentadas en este capítulo.

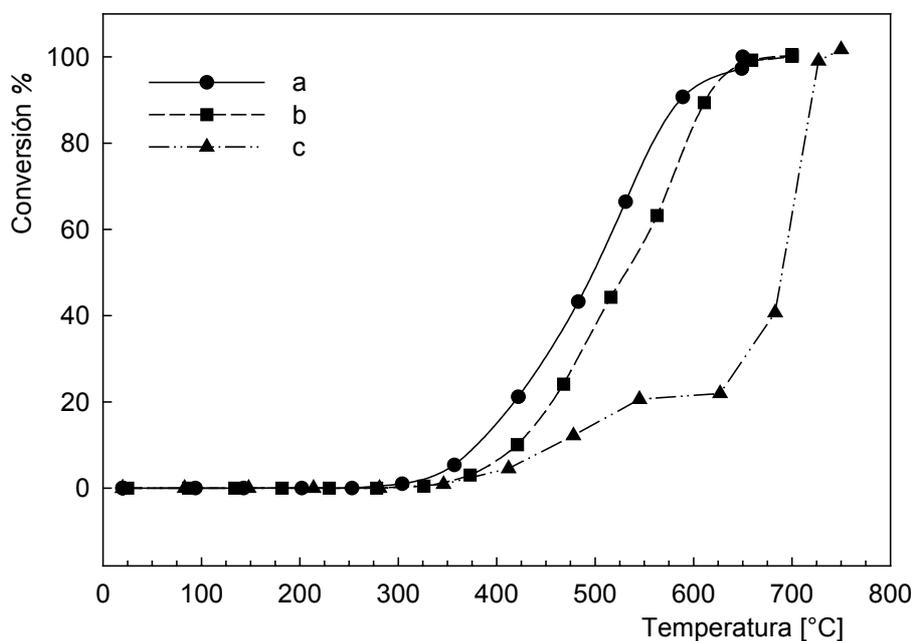


Figura 4.24. Conversión de propano a CO_2 (sin NO) vs. Temperatura.

a) NIT700 b) CIT700 c) FS950

Los catalizadores sintetizados a partir de los óxidos metálicos, que fueron sometidos a una mayor temperatura de síntesis, necesitan temperaturas mayores (de alrededor de 750 °C), respecto de los catalizadores obtenidos a partir de precursores, para alcanzar la combustión total.

Los materiales obtenidos, tanto por ruta de nitratos como por ruta de citratos, alcanzan la conversión total a 650 °C. En los tres casos la reacción comienza alrededor de los 350 °C, sin embargo difiere la temperatura de encendido de la reacción. Como puede observarse en la Figura 4.24, para las muestras procedentes de precursores obtenidos por ruta de nitratos y citratos, el “encendido” se produce entre los 400–450 °C, temperaturas marcadamente menores que la registrada para los materiales sintetizados en fase sólida, cuya temperatura de encendido es superior a 660 °C. Durante los ensayos no se observó la aparición de CO en los gases de salida.

A partir de los datos de conversión, y haciendo uso de las ecuaciones del capítulo 3, se determinó la constante de velocidad de combustión de propano (k) a distintas temperaturas de reacción [27-29], con el objetivo de comparar la actividad de los catalizadores por unidad de masa de fase activa. En la Tabla 4.7 se muestra estos resultados, lo que demuestra que k es función del método de síntesis del material.

A partir de estos resultados podemos observar que, si bien los valores de las constantes de velocidad de reacción son bajas para todos los catalizadores, aquellos obtenidos a partir de precursores presentan una mejoría frente al material obtenido por método cerámico tradicional.

La dependencia de la velocidad de combustión de propano con la temperatura de reacción para los catalizadores, se obtuvo siguiendo la metodología tipo Arrhenius, y la misma se representa en la Figura 4.25. para los tres catalizadores.

Es importante aclarar que el ajuste tipo Arrhenius realizado sobre el catalizador FS950 se aplicó sobre el primer tramo recto de la curva de conversión, entre 400 y 500 °C, dada la particularidad de la forma de ésta curva.

Tabla 4.7. Comparación de la actividad para la combustión de propano, a diferentes temperaturas, de los catalizadores másicos.

Velocidad de reacción. 10^3 [moles _{C₃H₈} /h.g _{CuFe₂O₄}]			
Catalizador	FS950	CIT700	NIT700
Temperatura(°C)			
350 °C	0.02	0.07	0.22
400 °C	0.08	0.17	0.60

Condiciones de operación: presión atmosférica, caudal total de alimentación: 100 cm³/min, masa de catalizador: 120 mg, mezcla de alimentación: C₃H₈: 1000ppm, NO: 1000ppm, O₂: 4%

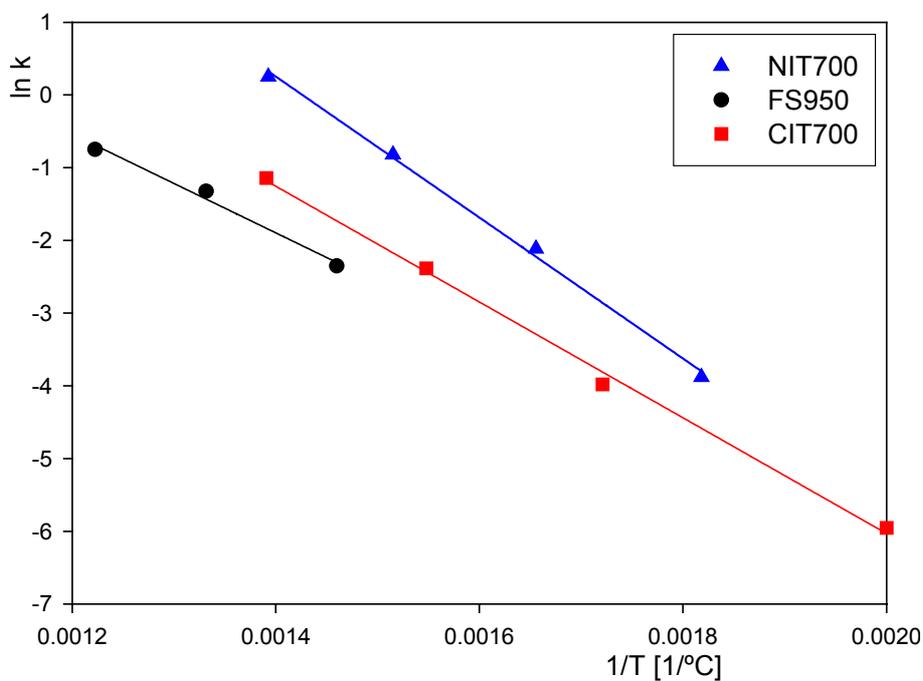


Figura 4.25. Representación de la ecuación de Arrhenius para los catalizadores másicos.

En la Tabla 4.8 se muestran los valores de T_{50} y T_{90} , correspondiente a las temperaturas necesarias para alcanzar el 50 y 90% de conversión de propano a CO_2 y H_2O , respectivamente, junto con los datos de energía de activación aparente (E_{ap}) y constante de velocidad a $350\text{ }^\circ\text{C}$ ($k_{350^\circ\text{C}}$), calculados a partir de los ajustes de Arrhenius presentados en la Figura 4.25.

Tabla 4.8. Valores de T_{50} , T_{90} y datos cinéticos, para la combustión de propano sin NO, de los catalizadores obtenidos por los tres métodos de síntesis.

MUESTRA	T_{50} [$^\circ\text{C}$]	T_{90} [$^\circ\text{C}$]	$k_{350^\circ\text{C}}$ [mol/h g _{CuFe₂O₄]}	E_{ap} [Kj/mol]
FS950	680	720	0.02	56.43
NIT700	448	520	0.22	80.56
CIT700	530	619	0.07	66.15

Según estos resultados, la espinela CuFe_2O_4 se muestra como un catalizador activo para la combustión de propano, observándose que el método de síntesis tiene influencia tanto en la estructura del cristal, la distribución de cationes en los sitios de la espinela, la morfología, la superficie activa, y por lo tanto en la actividad catalítica.

Comparando los métodos de síntesis y temperaturas aplicadas, vale la pena hacer notar que la muestra FS950 exhibió una menor actividad catalítica para la combustión de propano, a pesar de tener la menor energía de activación aparente. La menor actividad podría explicarse teniendo en cuenta que esta muestra fue sintetizada a una temperatura más alta y se caracteriza por tener estructura cúbica, parcialmente inversa (de acuerdo a los espectros de Mössbauer) y una microestructura sinterizada.

Por otra parte, las muestras obtenidas por vía húmeda, en condiciones más suaves, muestran una mejor performance catalítica. En el caso de los materiales NIT700 y CIT700, la menor temperatura de síntesis asegura la presencia de partículas de espinela tetragonal, con alta superficie BET. Seguramente esto también es debido a la presencia de partículas de pequeño tamaño y a la morfología irregular, observada por SEM. Se caracterizan, también, por una mayor reducibilidad. Además, los principales parámetros fisicoquímicos medidos parecen más favorables para la actividad catalítica.

De hecho, para el catalizador CIT700, la presencia de partículas nanométricas fue confirmado por el análisis TEM, la superficie específica fue la más alta y un comportamiento redox eficiente fue confirmado por RTP.

Sin embargo, la eficiencia de la conversión de HC es de alguna manera más baja para CIT700 que para NIT700.

A fin de encontrar una posible explicación a este comportamiento, se llevó a cabo la comparación de la distribución de los cationes en las subredes de la espinela, entre NIT700 y CIT700.

En base a los datos Mössbauer obtenidos, se puede observar que en NIT700 el catión Fe^{3+} ocupa, en casi la misma proporción, los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura de la espinela, esto implica una distribución homogénea, con la mitad de los cationes Fe^{3+} en huecos octaédricos y la otra mitad en huecos tetraédricos. Mientras tanto, una ocupación más alta de los sitios octaédricos por parte de los iones Fe^{3+} se observa en CIT700, lo que indica que se logró una espinela parcialmente invertida.

Esto parece indicar que la estructura de la espinela típicamente invertida de NIT700 estaría favoreciendo también la distribución homogénea de los cationes Cu^{2+} y Fe^{3+} en los huecos octaédricos superficiales lo que contribuye a mejorar la actividad catalítica.

Para analizar el efecto de la presencia de NO_x en el medio se realizaron experiencias con mezclas gaseosas utilizando el catalizador másico obtenido por ruta de nitratos, que mostró mayor actividad catalítica para la combustión de propano. Se agregaron 1000 ppm de NO a la corriente gaseosa de

propano. Las curvas de conversión de propano obtenidas en esta experiencia se muestran en la Figura 4.26.

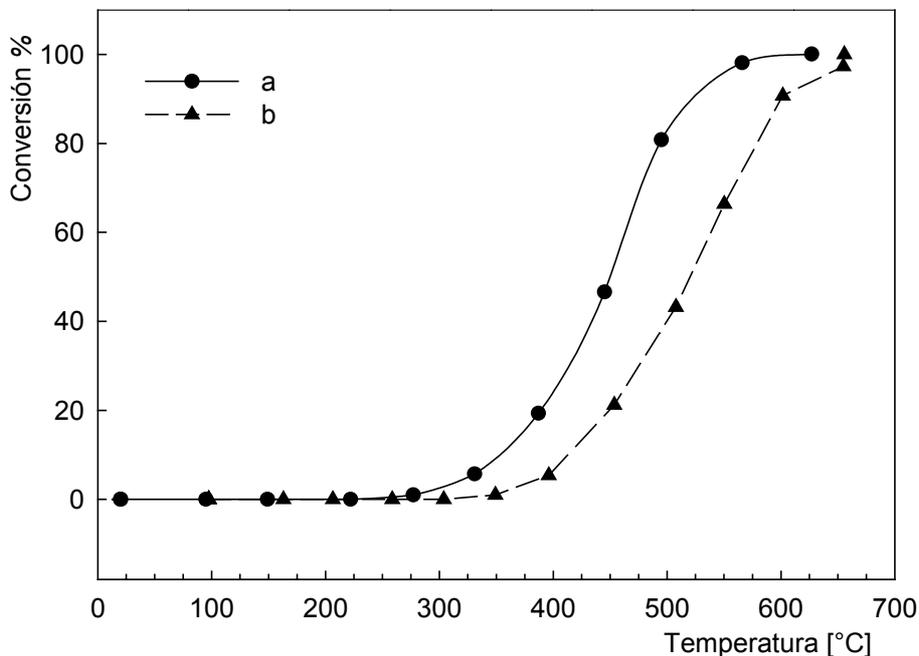


Figura 4.26. Combustión de propano sobre CuFe_2O_4 sintetizada a partir de nitratos (NIT700). a) en presencia de NO. b) sin NO.

Se observa que la curva de conversión de propano se desplaza hacia menores temperaturas, sugiriendo que la activación del hidrocarburo es modificada por la presencia de NO. Esto es atribuido a la formación de NO_2 de mayor capacidad oxidante que el oxígeno.

Ensayada la misma muestra en dos días sucesivos, repitió igual comportamiento de la conversión vs. Temperatura; sugiriendo que el catalizador es estable aún después de la reacción.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] S. Roy, J. Ghose, J. Solid State Chem. 144 (1999) 159.
- [2] D. Gingasu, I. Mindru, L. Patron, C-B. Cizmas, J. Alloy Compd. 460 (2008) 627.
- [3] M. Kučera, V. Kolinový, S. Višňovský, D. Chvostová, N. Venkataramani, S. Prasad, P. D. Kulkarni, R. Krishnan, J. Magn. Mater. 316 (2007) 688.
- [4] X. Tang, A. Manthiram, J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. 79-2 (1989) 250.
- [5] P. Tarte, J. Preudhomme, Spectrochim. Acta 26A (1970) 2207.
- [6] S. D. Ross, Inorganic IR and Raman's Spectra. (1972) Mc Graw-Hill Book Company (UK) Limited.
- [7] R.K. Selvan, C.O. Augustin, L.J. Berchams, R. Saraswathi, Mater. Res. Bull. 38 (2003) 41.
- [8] J.C. González, M.G. González, M.A. Laborde, N. Moreno, Appl. Catal. 20 (1986) 3.
- [9] G. F. Goya and H. R. Rechenberg, J. Z. Jiang, J. Appl. Phys., 84 (1998) 1101.
- [10] J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. Phys.: Condens. Matter 11(1999) 4063.
- [11] S. Kameoka, T. Tanabe, A. P. Tsai, Catal. Lett. 100(2005) 89.
- [12] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, T. Fukunaga, K. Eguchi, Catal. Today 138 (2008) 157.
- [13] W. C. Conner Jr., G. M. Pajonk, S. J. Teichner, Adv. Catal. 34 (1986) 1.
- [14] M. Mouallem-Bahout, S. Bertrand, O. Peña, J. Sol. St. Chem. 178 (2005) 1080.
- [15] R. K. Selvan, C.O. Augustin, M.I. Oshtrakh, O.B. Miller, V.A. Semionkin, Hyperf. Inter. 165 (2005) 231.
- [16] A. Jones, B. McNicol, Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization, chapter 4; Chemical industries (1986) 24.
- [17] M. George, A. M. John, S. S. Nair, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, J. Magn. Mater. 302 (2006) 190.

- [18] K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 144.
- [19] Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley & J. D. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, 1991, Boston.
- [20] Y. Huang, Y. Tang, J. Wang, Q. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 394.
- [21] Liming Yu, Shixun Cao, Yongshen Liu, Jiujiang Wang, Chao Jing, Jincang Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 301 (2006) 100.
- [22] S. Arnone, G. Bagnasco, G. Busca, L. Lisi, G. Russo, M. Turco, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 65.
- [23] Q. Liu, J. Sun, H. Long, X. Sun, X. Zhong, Z. Xu, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 269.
- [24] T. Liu, L. Wang, P. Yang, B. Hu, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4056.
- [25] P. Gallezot, C. Leclercq, *Catalyst Characterization*, B. Jmelik and J. C. Lerdine (ed), Plenum Press, N.Y. (1994). ISBN 0-306-43950.
- [26] J. Li, Y. Pan, Ch. Xiang, Q. Ge, J. Guo, *Ceram. Internat.* 32 (2006) 587.
- [27] M. Alifanti, N. Blangenois, M. Florea, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 280 (2005) 255.
- [28] T. F. Garetto, E. Rincón, C. R. Apesteguía, *Appl. Catal. B* 48 (2004) 167.
- [29] V. R. Choudhary, S. Banerjee, S. G. Pataskar, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 65.

CAPITULO 5

Catalizadores soportados sobre ZrO₂ obtenidos por ruta de citratos.

Influencia de la carga de catalizador en la Actividad Catalítica.

Resultados y Discusión.

5.1. INTRODUCCIÓN

Los catalizadores basados en cobre son extensamente estudiados debido a su buena performance catalítica y su selectividad para muchas reacciones técnicamente importantes. La mayor dificultad que presentan estos sistemas es disponer de una dispersión homogénea de partículas de Cu. Por este motivo, se necesita de un método de síntesis apropiado, que permita obtener una adecuada distribución de los sitios de Cu, como así también un soporte con una estructura abierta, con elevada superficie específica, lo que conduce a un aumento efectivo en el grado de dispersión de los sitios activos; incrementando así su concentración en las capas superiores de la superficie de los catalizadores soportados [1].

En el capítulo anterior se presentaron los resultados obtenidos en catálisis utilizando el óxido mixto $CuFe_2O_4$, sin soportar, como catalizador “bulk”; ofreciendo el mismo material, por sus características, una cierta distribución de los sitios de Cu, en coexistencia con Fe; cuya interacción parece ser clave para la actividad catalítica.

Teniendo en cuenta los resultados catalíticos obtenidos para los catalizadores máscicos y priorizando la utilización de una técnica de química suave, se seleccionó como método de síntesis para estudiar la influencia de la carga sobre ZrO_2 y de los tratamientos térmicos, la ruta de citratos.

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores soportados sobre ZrO_2 comercial obtenidos por ruta de citratos con 10, 20, 30 y 50% de carga.

En la primera parte del capítulo se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada sobre los catalizadores y el soporte, aplicando las técnicas de caracterización presentadas en el capítulo 3 de esta Tesis.

En la segunda parte del capítulo se analizan los datos de la actividad catalítica para la combustión de propano de los mismos. Mientras que, al final del capítulo se presenta en forma comparativa el desempeño catalítico

de los catalizadores soportados sobre ZrO_2 , con 30% de carga, obtenidos por ruta de nitratos, acompañada de la caracterización de dichos materiales.

Tanto para la caracterización fisicoquímica, como para el análisis de la actividad catalítica, se utilizaron como referencia los resultados obtenidos para el catalizador másico obtenido por ruta de citratos.

5.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS OBTENIDOS POR RUTA DE CITRATOS.

5.2.1. Catalizadores soportados sobre ZrO_2 con una carga 10% P/P

5.2.1.1. DRX

Soporte catalítico ZrO_2

La ZrO_2 presenta un polimorfismo interesante. La forma normal perteneciente al sistema cristalino monoclinico, corresponde a la especie mineral denominada baddeleyita. Esta cambia a ~ 1100 °C a la forma tetragonal (de alta temperatura) y a ~ 2300 °C a una forma cúbica (estructura tipo fluorita) [2].

Para catalizadores basados en zirconia, se ha demostrado que las fases de zirconia influyen en el comportamiento catalítico [3-8], en las características ácidas [9] y en la adsorción de CO y CO_2 [10].

Con el objetivo de conocer la estructura cristalina del soporte a utilizar se realizó un análisis por DRX del mismo. El diagrama DRX del soporte se muestra en la Figura 5.1.

Los picos de difracción más intensos del soporte fueron perfectamente asignados a ZrO_2 monoclinica JCPDF N° 37-1484. Sin embargo, es importante destacar la presencia de un pico de difracción con una intensidad relativa importante en $2\theta = 26.9$, asignable a SiO_2 (JCPDF N° 38-0360).

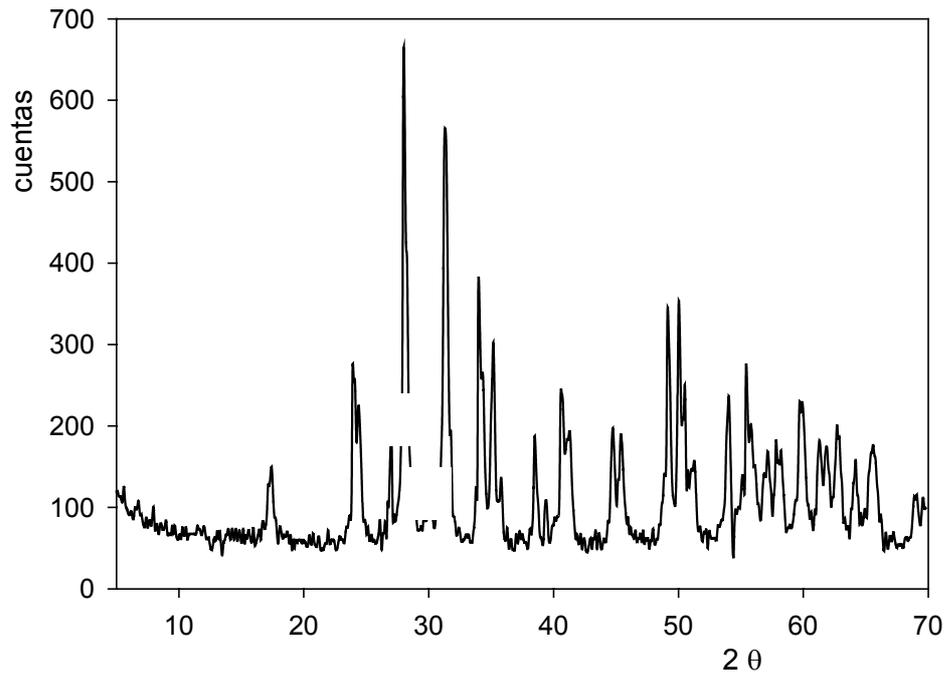


Figura 5.1. Diagrama DRX del ZrO_2 comercial.

El óxido de zirconio utilizado es un material comercial de Z-TECH CORPORATION, conocido como ZrO_2 calidad CF-Extra. El análisis típico de la composición de este producto, que certifica la calidad del mismo, se presenta en la Tabla 5.1.

Estos datos de composición explican la presencia de picos de difracción de SiO_2 , debido a la presencia del mismo en la composición del material. Si bien la proporción del SiO_2 (posiblemente cuarzo) es inferior al 1%, este óxido se presenta siempre con una alta cristalinidad, lo que se ve reflejado en la importante intensidad relativa del pico de difracción en $2\theta = 26.9$.

El patrón de difracción de HfO_2 es coincidente con el de ZrO_2 , motivo por el cual no puede hacerse una distinción del mismo en el difractograma de la Figura 5.1. Ambos óxidos, ZrO_2 y HfO_2 , son tan similares en muchos aspectos físicos y químicos que son llamados óxidos dobles, y su similitud se atribuye a sus estructuras cristalinas similares e idénticos radios iónicos, como consecuencia del llamado “efecto de contracción de lantánidos”.

Ambos óxidos tienen polimorfismo: monoclinico (m), tetragonal (t) y cúbico (c). Ambos son isomorfos en cada fase y tienen, como es esperable, parámetros de red monoclinica similares y el mismo grupo espacial (P2_{1/c}) [11,12].

Tabla 5.1. Composición porcentual del ZrO₂ calidad CF-Extra

COMPONENTE	COMPOSICION PORCENTUAL
ZrO ₂	96.92 %
HfO ₂	1.83 %
SiO ₂	0.70 %
Na ₂ O	0.04 %
Al ₂ O ₃	0.12 %
Fe ₂ O ₃	0.03 %
CaO	0.03 %
TiO ₂	0.15 %
Y ₂ O ₃	0.14 %
MgO	0.01 %
U	0.024 %
Th	0.011 %

Catalizadores soportados

Los diagramas de rayos X de la serie CiZr10-150, CiZr10-400 y CiZr10-700, uno de los cuales se muestra en la Figura 5.2, no dan información sobre las fases que se forman durante la activación del catalizador, ya que

en ninguno de los tres casos es posible detectar los picos característicos de la espinela.

Los DRX de los catalizadores, en todo el rango térmico, están dominados por los picos característicos del soporte ZrO_2 , ajustados en su totalidad con el patrón JCPDF 37-1484, correspondiente a la forma monoclinica. Es posible asegurar que no se encuentra ninguna de las otras formas cristalinas ya que los picos correspondientes al 100% de las mismas se diferencian claramente de los picos de la forma monoclinica, y no se encuentran presentes en los difractogramas de la serie CiZr10T.

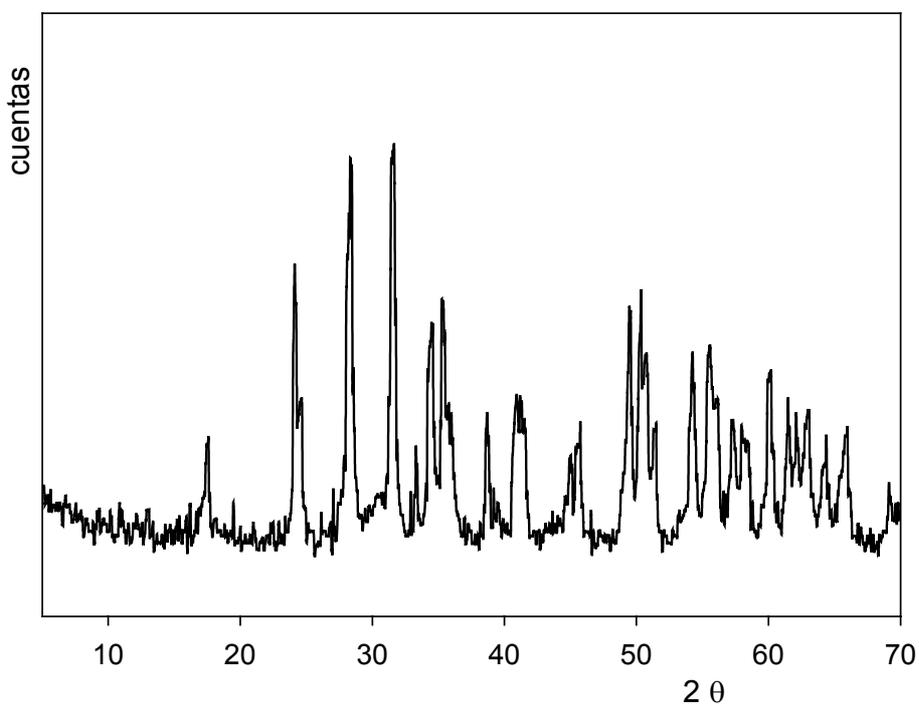


Figura 5.2. DRX del catalizador CiZr10700

5.2.1.2. FTIR

Soporte catalítico ZrO_2

Se presenta en primer lugar el análisis del espectro vibracional del soporte ZrO_2 , el cual se muestra en la Figura 5.3.

En general, esta técnica brinda una información reducida en cuanto a la caracterización del soporte, debido a que debajo de 1000 cm^{-1} resulta difícil diferenciar las vibraciones de los enlaces Zr-O de las diferentes variedades estructurales [13].

Sin embargo, en nuestro caso, es posible asignar las anchas bandas de absorción entre $250\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ a las vibraciones Zr-O-Zr y Zr-O del esqueleto de poliedros que forman la estructura de la circonia [14].

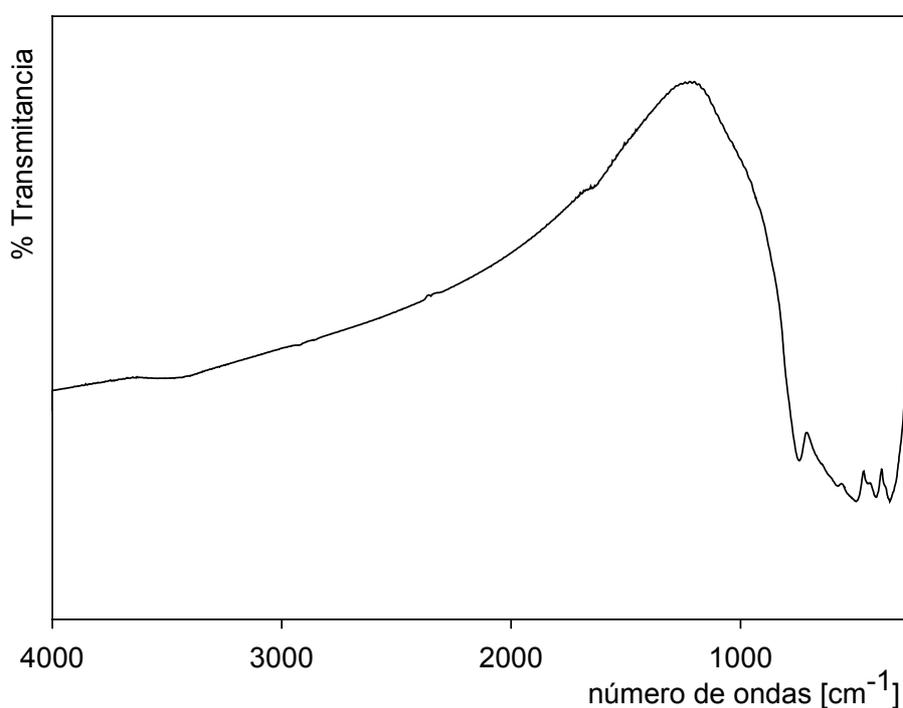


Figura 5.3. Espectro infrarrojo del catalizador ZrO_2 .

Neumayer y Cartier [15] realizaron la caracterización espectroscópica de ZrO_2 conteniendo bajos porcentajes de HfO_2 y asignaron las bandas observadas a $722, 574, 490, 409, 343, 258$ y 228 cm^{-1} a ZrO_2 monoclinica. Estos valores son comparables con las bandas observadas en nuestro espectro de $742, 576, 495, 409, 349$ y 264 cm^{-1} , lo que refuerza la caracterización estructural realizada por DRX del soporte ZrO_2 .

Catalizadores soportados

Todos los espectros vibracionales de la serie exhiben las intensas y anchas absorciones de la circonia, en la zona de baja frecuencia del espectro. Las mismas tapan las vibraciones del citrato precursor que se encuentran en esta región y las de la fase espinela que pueda formarse. Sin embargo en la región media del espectro es posible analizar la descomposición del precursor por comparación con el catalizador másico.

En la Figura 5.4 se muestran, con fines comparativos, los espectros del catalizador $CiZr10-150$, $CIT150$ junto con el espectro del soporte ZrO_2 .

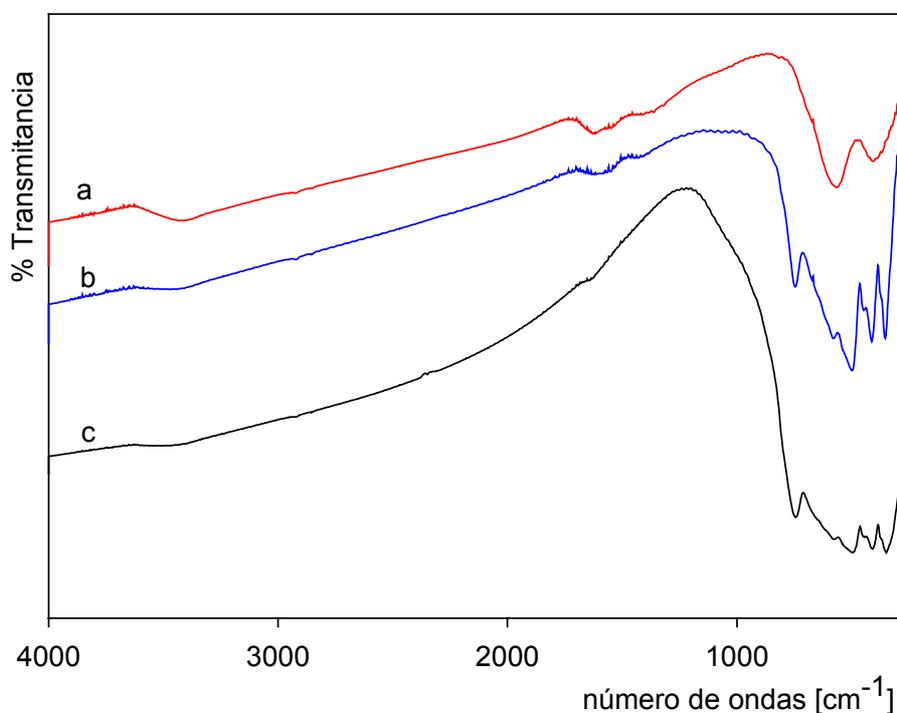


Figura 5.4. Espectros FTIR del catalizador a) $CIT150$ b) $CiZr10-150$ c) soporte ZrO_2 .

En la región intermedia del espectro del catalizador soportado, tratado térmicamente a 150 °C, se observa, débilmente, la señal atribuible al precursor másico, la que luego del tratamiento térmico a más alta temperatura, desaparece completamente.

En la zona de baja frecuencia, en todo el rango térmico, se detectan sólo las absorciones del soporte. El comportamiento espectroscópico es similar al observado, en el mismo rango térmico, para el catalizador másico; sugiriendo que los cambios en la formación de fases durante las etapas investigadas son equivalentes en ambos casos.

5.2.2. Catalizadores soportados sobre ZrO_2 con una carga 20% P/P

5.2.2.1. DRX

En la Figura 5.5 se muestran los difractogramas de dos de los materiales correspondientes a la serie.

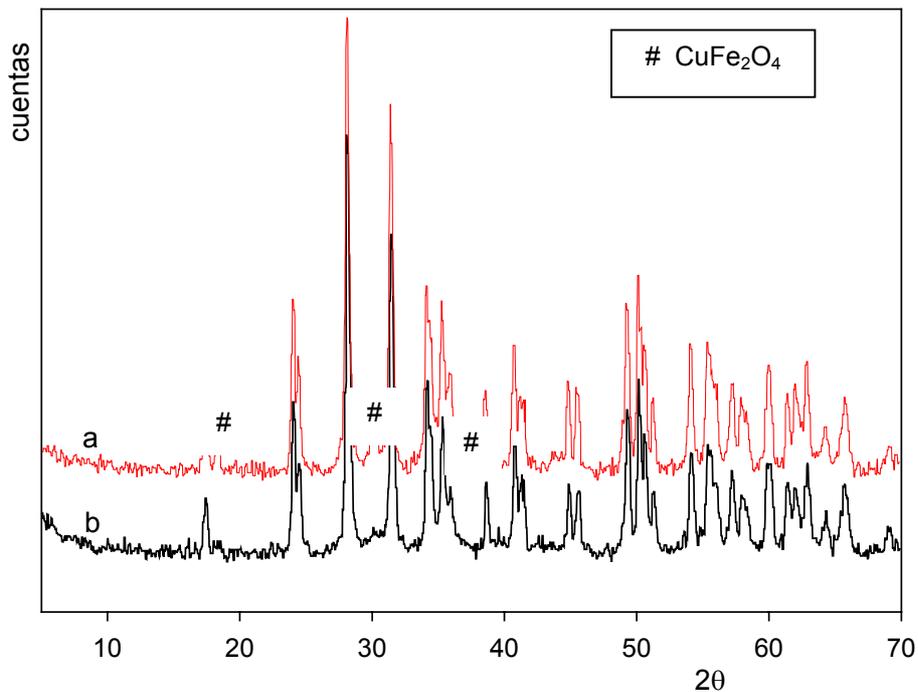


Figura 5.5. DRX de los catalizadores soportados a) $CiZr20-700$ b) $CiZr20-150$.

En dicha figura se observa claramente que, también en este caso, los diagramas de DRX están dominados por los picos característicos del soporte.

En el patrón de difracción del material tratado a $150\text{ }^\circ\text{C}$ no se detectan las difracciones características de la espinela. Sin embargo, al aumentar la temperatura de síntesis, estos picos característicos son perfectamente distinguibles. Los mismos son asignables a la espinela tetragonal, de acuerdo con el patrón JCPDF 34-0425. Esto demuestra que el material en la primera etapa de activación es amorfo y su cristalinidad aumenta con el tratamiento térmico a mayores temperaturas, de manera similar al catalizador másico.

5.2.2.2. FTIR

Para los catalizadores soportados sobre circonia con este nivel de carga, los resultados espectroscópicos son en todo concordantes con los obtenidos para un nivel de carga menor, mostrados anteriormente.

En la Figura 5.6 se muestran los espectros del catalizador $CiZr20-150$, $CIT150$ junto con el espectro del soporte ZrO_2 .

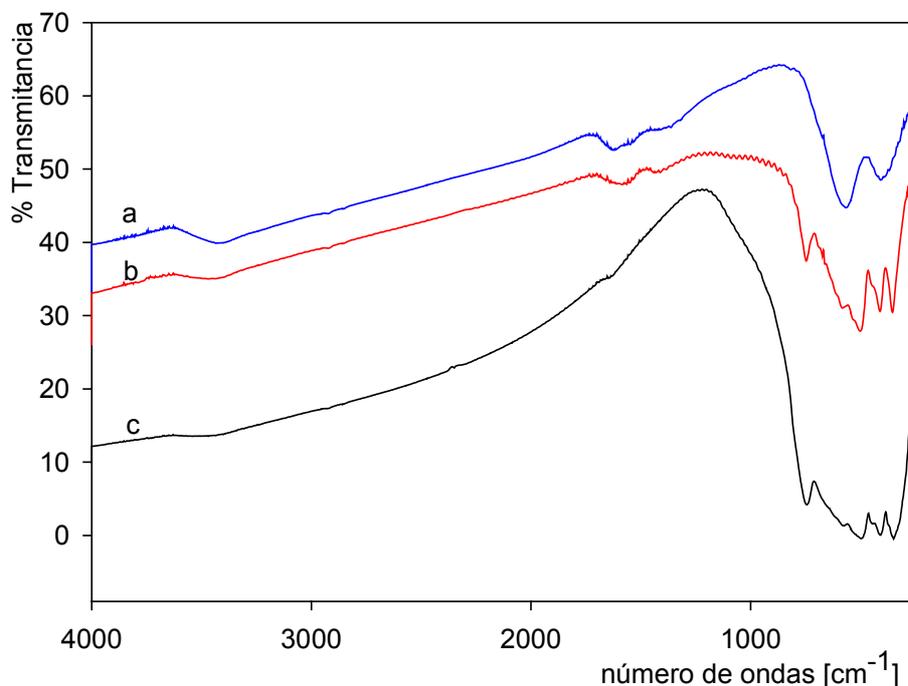


Figura 5.6. Espectros FTIR de los catalizadores a) $CIT150$ b) $CiZr20-150$ c) ZrO_2 .

Todos los espectros vibracionales de la serie exhiben las absorciones de la circonia, en la zona de baja frecuencia del espectro. Las mismas tapan las vibraciones del citrato precursor que se encuentran en esta región y las de la fase espinela formada sobre el soporte, observada por DRX.

En la región media del espectro es posible analizar la descomposición del precursor por comparación con el catalizador másico y con el catalizador CiZr10-150, encontrándose una absoluta correspondencia entre los resultados.

5.2.2.3. RTP

En la Figura 5.7 se muestran los TPR de los catalizadores soportados CiZr20-150 y CiZr20-700 junto con el correspondiente másico CIT-700.

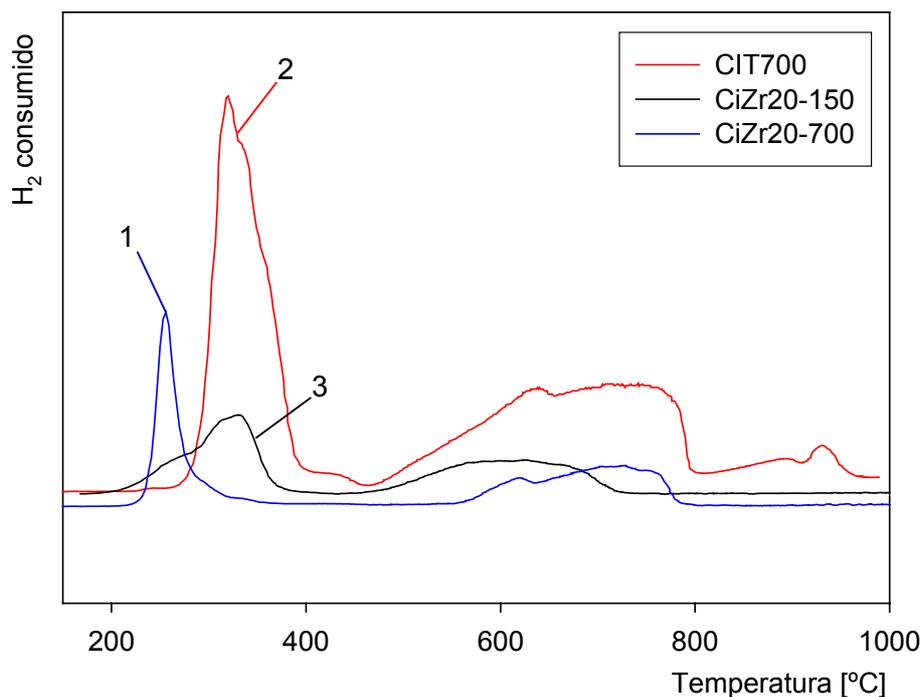


Figura 5.7. RTP de los catalizadores 1) CiZr20-700 2) CIT700 3) CiZr20-150.

En las muestras másica y soportada, tratadas a 700 °C se observa un termograma similar, con señales en una zona de bajas temperaturas y otros

picos menos definidos a altas temperaturas. Los picos a bajas temperaturas pueden atribuirse a la reducción de $CuFe_2O_4$ a Cu^0 y Fe_3O_4 , en tanto que los picos a mayores temperaturas son asignables a la reducción de Fe_3O_4 a Fe^0 [16].

En esta figura puede observarse con claridad que los picos de reducción se separan. La reducibilidad del Cu es menor en el catalizador soportado $CiZr20-700$ ($256^\circ C$) que en el catalizador másico ($320^\circ C$). En tanto que la reducibilidad de las especies de Fe se mantiene en temperaturas cercanas y con el mismo perfil que el catalizador másico, ubicándose en valores comparables con los esperados para el óxido de Fe puro [17].

5.2.3. Con una carga 30% P/P

5.2.3.1. Análisis Térmico

El análisis TGA/DTA se llevó a cabo con el fin de evaluar los cambios que se producen durante la descomposición térmica del precursor de citrato soportado sobre ZrO_2 .

En la Figura 5.8 se muestra el espectro TGA-dTG del material extraído de la estufa de vacío.

Los resultados indican que la pérdida de masa se produce en tres pasos. En la región de temperaturas entre $25-125^\circ C$ se detecta un pequeño pico endotérmico acompañado de una pérdida de masa de 18% aproximadamente, la cual es atribuible a la evaporación del agua planar e interior [18,19]. En el rango de temperaturas entre $125-325^\circ C$ se presentan dos picos exotérmicos a $\sim 145^\circ C$ y $\sim 187^\circ C$, acompañados de una importante pérdida de masa que representan el 24 y 34.5%, respectivamente, asociadas a la pérdida de cantidades de NO, NO_2 , CO_2 y H_2O .

Analizando los resultados termogravimétricos se puede concluir que a los $145^\circ C$ se produce la descomposición térmica de los nitratos metálicos y comienza la descomposición térmica del complejo de citratos [18], en tanto

que la pérdida de masa más importante estaría indicando que la descomposición de los citratos metálicos se produce casi en su totalidad y en forma brusca a 187 °C.

Por encima de 187°C se detecta una pérdida de masa que se sostiene hasta los 350-400 °C. Esta señal simple correspondería a la degradación térmica del resto de citrato precursor remanente.

Las asignaciones realizadas para cada paso se confirman con las medidas DRX y FTIR realizadas y que se presentan en las secciones siguientes.

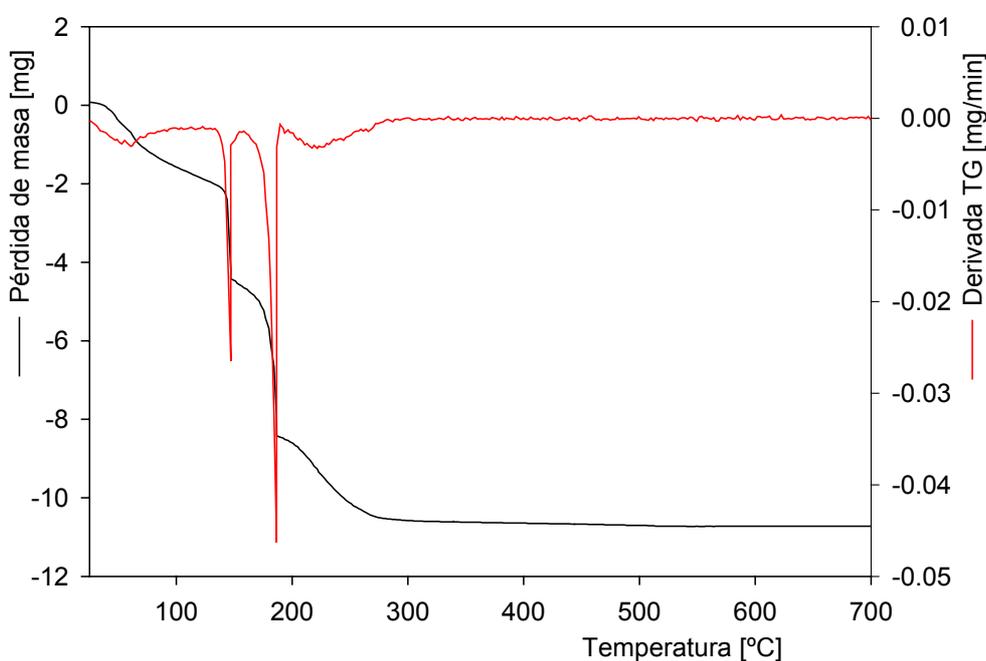


Figura 5.8. Termograma TGA) del precursor a la salida de la estufa de vacío.

Por último, si comparamos los datos termogravimétricos registrados para el material soportado (Figura 5.8) con su equivalente másico (Figura 4.18) se observa una clara diferencia. Para el material bulk la descomposición del precursor de citratos se produce en un solo paso, acompañado de una drástica pérdida de masa; mientras que el material soportado presenta dos señales en el mismo rango térmico, lo que indicaría que el proceso de degradación de los citratos metálicos se produce en 2 pasos. La presencia

del soporte ZrO_2 estaría de alguna manera retrasando el proceso de descomposición del complejo precursor.

5.2.3.2. DRX

En base a los accidentes térmicos encontrados en las curvas TG/DTG, se llevó a cabo el análisis DRX y FTIR, de las muestras tratadas a 150, 400 y 700 °C, con el fin de caracterizar las distintas fases en cada uno de los rangos térmicos.

En el caso de los materiales soportados sobre ZrO_2 con 30% de carga, los diagramas de rayos X dan escasa información sobre las fases que se forman durante su activación, ya que, aún con este nivel de carga, los mismos están dominados por los picos característicos del soporte, en todo el rango térmico investigado.

En la Figura 5.9 se muestran los resultados del estudio difractométrico por DRX de la serie de catalizadores con 30% P/P de carga, a las temperaturas de síntesis: 150, 400 y 700°C.

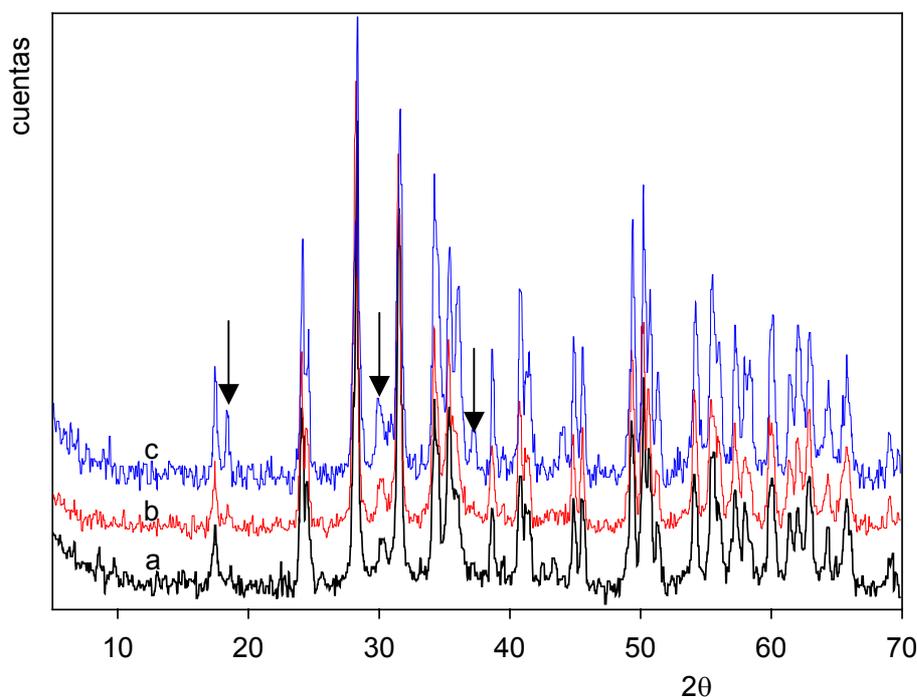


Figura 5.9. DRX de los catalizadores a) $CiZr30150$ b) $CiZr30400$ c) $CiZr30700$. Se indican en el gráfico los picos correspondientes a la espinela $CuFe_2O_4$.

A 700 °C se detecta claramente el patrón de difracción típico de la fase espinela formada, con buena cristalinidad; como se aprecia en la Figura 5.9.

Sin embargo, durante el proceso de descomposición del precursor, extraído de la estufa de vacío, y activación del catalizador, es posible detectar picos asignables a espinela $CuFe_2O_4$ de estructura tetragonal, aunque de baja intensidad. Inclusive en este material se observan algunos picos de esta fase incipientemente formada en la muestra extraída de la estufa de vacío. La existencia de débiles difracciones características de espinela, a las primeras temperaturas analizadas, demuestra que el material en la primera etapa de activación es amorfo y que su cristalinidad aumenta con el tratamiento térmico a mayores temperaturas, de manera similar al catalizador másico; alcanzando un máximo a 700 °C.

En la Figura 5.10 se presenta la evolución del pico característico de la espinela $CuFe_2O_4$ ($d=2.49\text{Å}$) con el tratamiento térmico, en comparación con el mismo análisis hecho sobre el catalizador másico y presentado previamente en esta tesis.

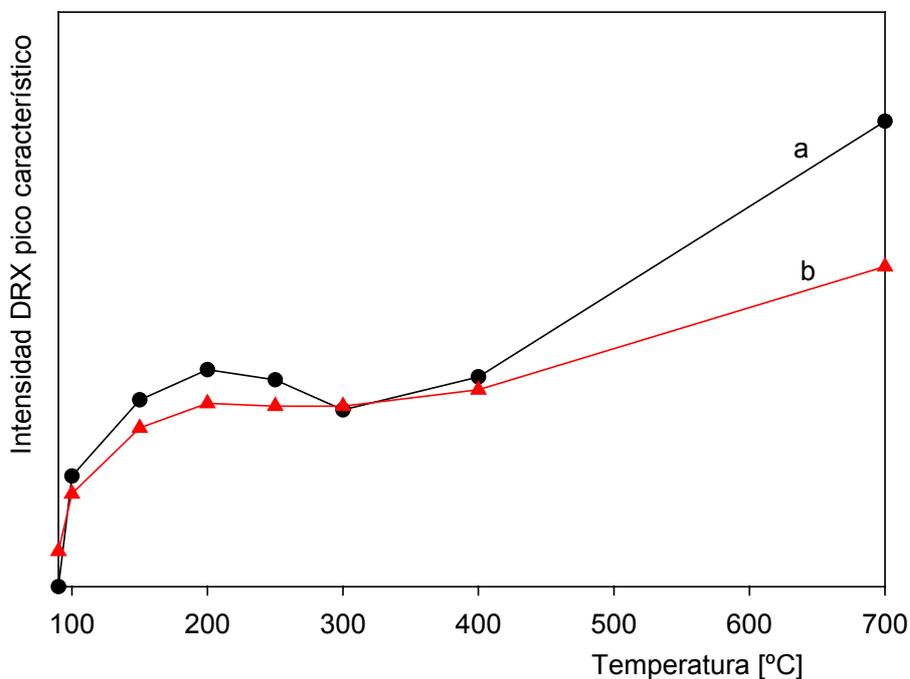


Figura 5.10. Variación I/I₀ del pico característico de la espinela ($d=2.49\text{Å}$) con la Temperatura. a) catalizador másico obtenido por ruta de citrato b) catalizador CiZr30%

Tanto el catalizador másico como el soportado presentan una meseta en la cristalinidad de la ferrita en el rango térmico 150-400 °C, como se aprecia en la Figura 5.10. En esta etapa, como ha sido observado por TG/DTG, se ubica la descomposición final del precursor.

Por lo tanto, de acuerdo a la información de DRX, el comportamiento del material catalítico soportado sobre ZrO_2 es similar al observado para el catalizador sin soportar. Por lo que se puede inferir que en las muestras soportadas no hay interacciones importantes entre la espinela y el soporte; y este actúa mayormente como anclaje de las partículas de óxido mixto.

5.2.3.3. FTIR

En la Figura 5.11 se muestran, con fines comparativos, los espectros vibracionales de las muestras a la salida de la estufa de vacío para el material sin soportar y para el material soportado.

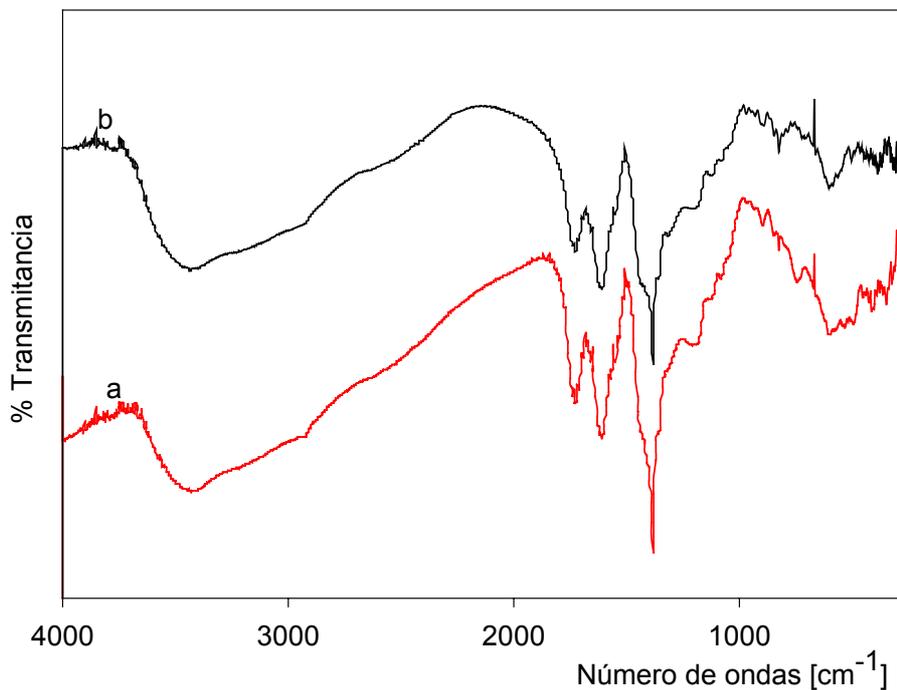


Figura 5.11. FTIR (a) precursor $CiZr30$ precursor (b) precursor del catalizador másico.

En esta figura se aprecia que los espectros de ambos precursores son prácticamente iguales, lo que indica que la formación del complejo precursor se da de la misma forma en uno y otro material. La única diferencia sustancial entre ambos espectros se observa en la zona de bajas frecuencias, donde se distinguen una serie de bandas correspondientes a las absorciones del soporte.

En la Figura 5.12 se muestra la evolución de los espectros vibracionales de las muestras soportadas, en las primeras etapas del tratamiento térmico. En ellos se observa que las intensas y anchas absorciones de la circonia, en la zona de baja frecuencia del espectro, tapan las vibraciones del citrato precursor que se encuentran en esta región, y también a las de la fase espinela formadas a partir de este a más alta temperatura, detectadas por DRX.

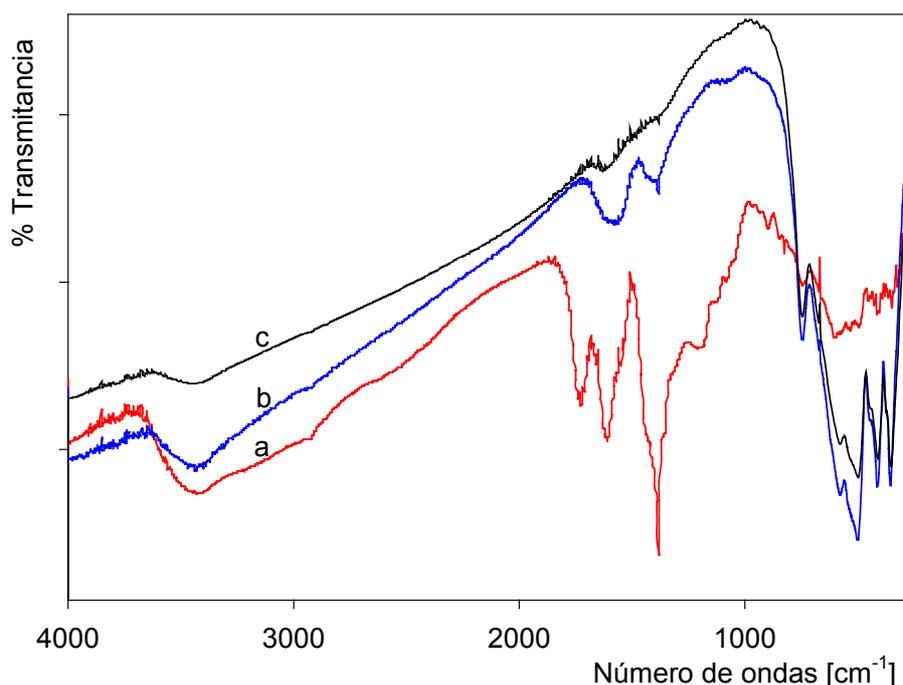


Figura 5.12. FTIR del catalizador soportado a) salida estufa de vacío b) a 100 °C c) a 150 °C

No obstante en la zona de mediana y alta frecuencias se detectan en la primera etapa del tratamiento térmico, las bandas características de citrato y

con muy baja intensidad de nitrato. A medida que el material es calentado los espectros evolucionan, de manera similar a lo descrito para el catalizador másico, hasta que las bandas del precursor desaparecen totalmente, por encima de 400 °C, indicando la destrucción total del complejo. El comportamiento espectroscópico es similar al observado, en el mismo rango térmico, para el catalizador másico; confirmando que los cambios en la formación de fases durante las etapas investigadas son equivalentes en ambos casos.

El comportamiento espectroscópico es concordante con los resultados de DRX y TG/DTG analizados previamente en este capítulo.

5.2.3.4. Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer de los catalizadores CiZr30-150 y CiZr30-700, registrados a temperatura ambiente, se muestran en la Figura 5.13 y sus correspondientes parámetros de ajuste se detallan en la Tabla 5.2.

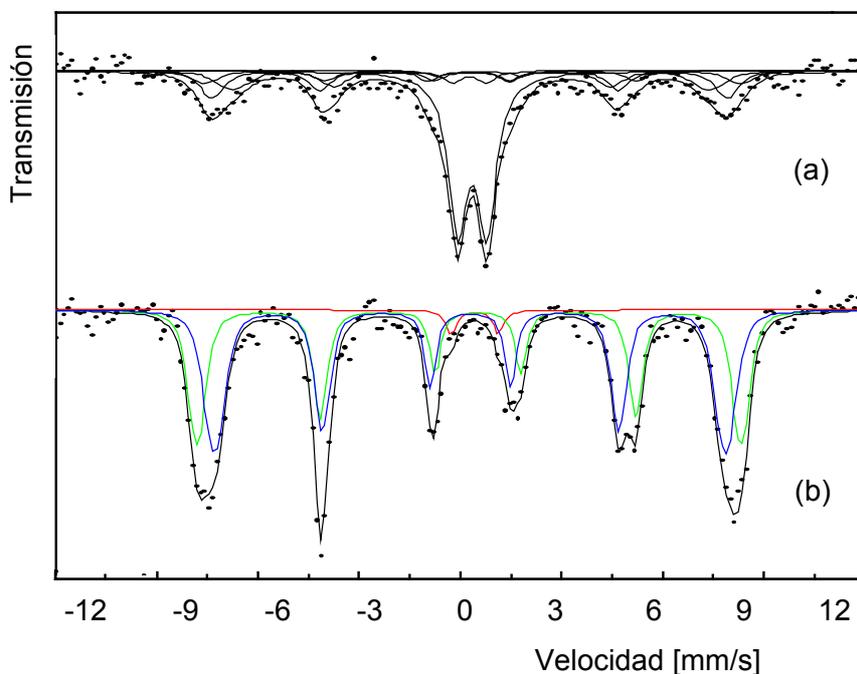


Figura 5.13. Espectros Mössbauer a 298 K (a) CiZr30-150 (b) CiZr30-700

El espectro Mössbauer de la ferrita másica CuFe₂O₄ tetragonal, está compuesto por dos sextupletes magnéticos (M₀ y M_T) con campos hiperfinos (H) de 51.0 y 48.2 T a temperatura ambiente, que corresponden a iones Fe³⁺ ubicados en huecos octaédricos (sitios B) y tetraédricos (sitios A) de la red [20]. Estos dos sextupletes correspondientes a la espinela CuFe₂O₄ están presentes en los dos catalizadores de la serie mostrados.

Tabla 5.2. Parámetros Mössbauer obtenidos por ajuste de los espectros de los catalizadores frescos, registrados a 298 K.

Catalizador	Parámetro	M _O	M _T	M _R	P ₁	P ₂
CiZr30-700	H(T)	50.0	46.9		—	
	δ (mm/s)	0.37	0.27		0.40	
	2ε (mm/s)	-0.14	-0.01		—	
	Δ (mm/s)	—	—		1.41	
	Γ (mm/s)	0.189	0.189		0.189	
	A (%)	43.7	53.6		2.7	
CiZr 30-150	H(T)	49.2	47.3	43.8	—	—
	δ (mm/s)	0.44	0.24	0.30	0.33	0.24
	2ε (mm/s)	-0.11	0.01	-0.02	—	—
	Δ (mm/s)	—	—	—	0.87	1.04
	Γ (mm/s)	0.332	0.332	0.332	0.332	0.332
	A (%)	10.	20.0	18.0	48.0	4.0

(H)campo magnético hiperfino, (δ)corrimiento isomérico, (Δ)desdoblamiento cuadrupolar, (ε)corrimiento cuadrupolar, (Γ)ancho de línea, (A)área relativa.

Para el catalizador CiZr30-700, el área espectral relativa de estos sextupletes es de alrededor del 97% del total de la señal resonante. El 3% restante de la señal está constituida por un doblete paramagnético con parámetros hiperfinos correspondientes a Fe^{3+} . Estos valores son distintos a los presentados por el catalizador bulk CIT700, pero concordante con los obtenidos para el catalizador NIT700. Esto podría estar indicando la presencia de algunas partículas nanométricas de $CuFe_2O_4$ con temperatura de bloqueo inferior a la ambiente [20].

El espectro de CiZr30-150 es significativamente distinto al anterior. La señal más importante resulta ser un doblete central de líneas ensanchadas. Se observa también un sextuplete de líneas anchas que representa el 48% de la señal espectral. Este espectro fue ajustado con tres sextupletes magnéticos y dos dobletes.

Dos de los sextupletes fueron asignados a Fe^{3+} ocupando los huecos octaédricos y tetraédricos de $CuFe_2O_4$ másico. El tercero (M_R), de campo magnético hiperfino muy disminuido, sugiere un grado significativo de relajación y/o desorden magnético [21] respectivamente.

Los dos dobletes paramagnéticos (P_1 y P_2) podrían ser asociados con iones Fe^{3+} en la superficie y en el núcleo de nanopartículas de $CuFe_2O_4$ [19]. Del análisis del espectro Mössbauer de este sólido podría deducirse que la espinela se encuentra presente con una amplia distribución de tamaños de partícula sobre la superficie del soporte.

5.2.3.5. RTP

Las curvas de TPR de la ferrita de Cu bulk (CIT700) y de las muestras soportadas sobre ZrO_2 (CiZr30), preparadas por ruta de citrato y tratadas térmicamente a 100 y 700 °C, se muestran en la Figura 5.14.

Los catalizadores, másico y soportado, sintetizados a 700 °C presentan dos regiones de consumo de H_2 bien diferenciadas. El gran pico de consumo a baja temperatura, con un máximo aproximadamente en 320 °C para el catalizador másico CIT700, se corre a ~280 °C para el catalizador soportado

CiZr30-700. El corrimiento de esta señal hacia menores temperaturas para los materiales soportados, respecto del catalizador másico, indicaría, como ya se dijo, que la presencia del soporte aumenta la reducibilidad de la ferrita de Cu. En la región comprendida entre 500 y 800 °C se observa una ancha señal de consumo de hidrógeno en la que pueden distinguirse dos máximos alrededor de 630 y 760°C.

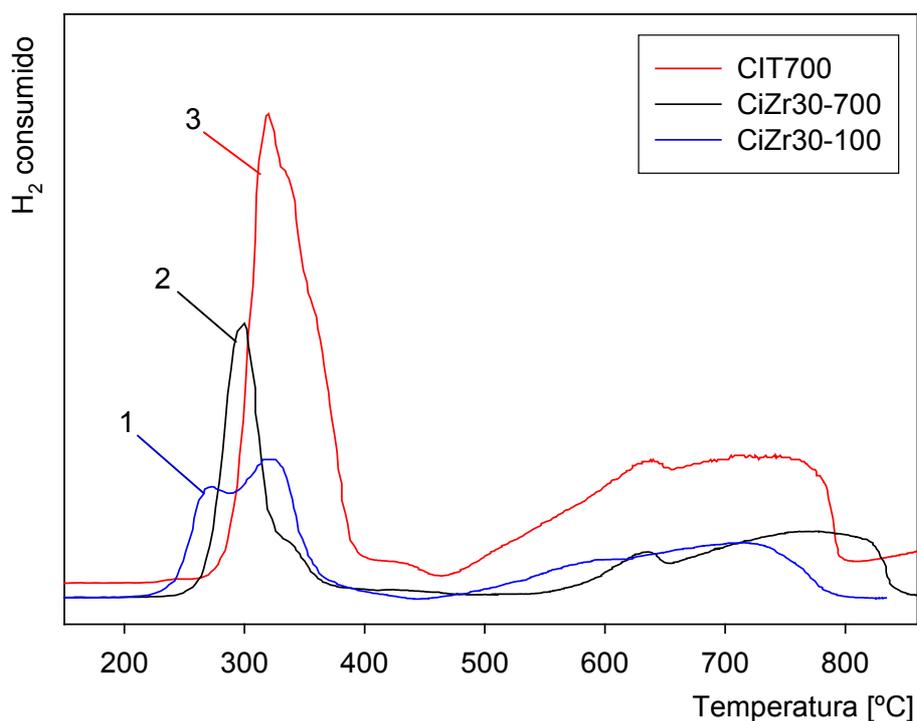


Figura 5.14. Reducción a Temperatura programada con H_2 de los catalizadores bulk y soportados. 1) CiZr30-150 2) CiZr30-700 3) CIT700

Para el catalizador soportado tratado térmicamente a 100°C, el termograma presenta alguna diferencia respecto de lo observado para la muestra CiZr30-700. La señal a bajas temperaturas se desdobra en dos picos de consumo de hidrógeno, acoplados. A mayores temperaturas, el perfil de reducción para esta muestra se aproxima al de los demás catalizadores analizados en este punto.

Los picos de consumo de H_2 registrados por debajo de $400\text{ }^\circ\text{C}$ son asignables, en todos los casos, a la reducción de $CuFe_2O_4$ a Cu^0 y Fe_3O_4 [16] En particular, para el catalizador CiZr30-100, el desdoblamiento de el pico a bajas temperaturas podría asignarse a la presencia de remanente del complejo precursor sin reaccionar, lo cual fue observado por FTIR.

En tanto que, los picos de consumo registrados por encima de 400°C pueden asignarse a la reducción de la magnetita a FeO , en primer lugar, y la reducción del óxido ferroso a Fe^0 posteriormente [22]. En estos materiales la señal se desdobla, lo cual indicaría que el proceso de reducción de la magnetita se completa en dos etapas bien diferenciables.

5.2.3.6. SEM-EDAX

En la Figura 5.15 se muestran las micrografías de la serie de catalizadores con 30% de carga con la misma magnificación y el correspondiente soporte.

Los granos del soporte (Figura 5.15.a) tienen bordes definidos y redondeados.

En el material tratado a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.15.b) se distinguen granos de diferentes tamaños, los cuales tienen forma redondeada aunque con bordes menos definidos que lo apreciado en el soporte. La superficie presenta una rugosidad uniforme, que se debería a la fase activa soportada sobre los granos del soporte.

En el caso del material tratado térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.15.c) se observan cambios en la morfología de los granos, ya que estos presentan una superficie más irregular que en los dos casos anteriores. Se observa además, material suelto, no adosado a estas partículas más grandes e irregulares.

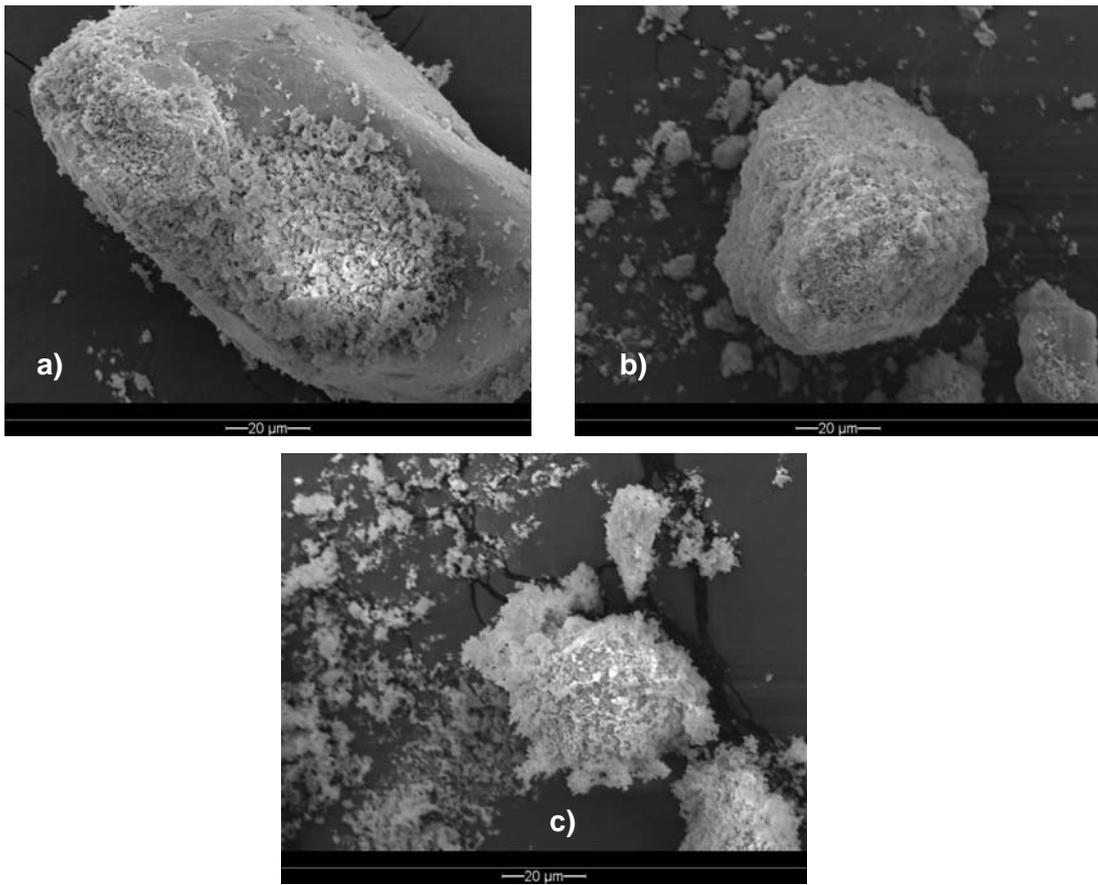


Figura 5.15. Micrografías SEM (Magnificación: 1000). a) ZrO_2 . b) CiZr30-150. c) CiZr30-700.

En la Figura 5.16 se presenta, en forma comparativa, las micrografías SEM, y los correspondientes mapeos de Cu y Fe, para los catalizadores “bulk” y soportado con 30% de carga, a dos temperaturas distintas.

Al comparar el barrido EDAX de las muestras soportadas, CiZr30150 y CiZr30700, es posible apreciar que en la primera los sitios de cobre y de hierro se presentan en un número mayor sobre la superficie de los granos de circonia, con una buena dispersión de los mismos.

Si comparamos los mapeos de las muestras soportadas con el mapeo del catalizador CIT700 vemos que en éste último los sitios de Cu y Fe que quedan expuestos en la superficie son notablemente menores, a pesar de estar constituido solo por ferrita (material “bulk”). Esto nos permite inferir que

existiría una disposición preferencial de la ferrita sobre el soporte a pesar de no haberse observado, por RTP, ningún cambio significativo que suponga una gran interacción ferrita-soporte.

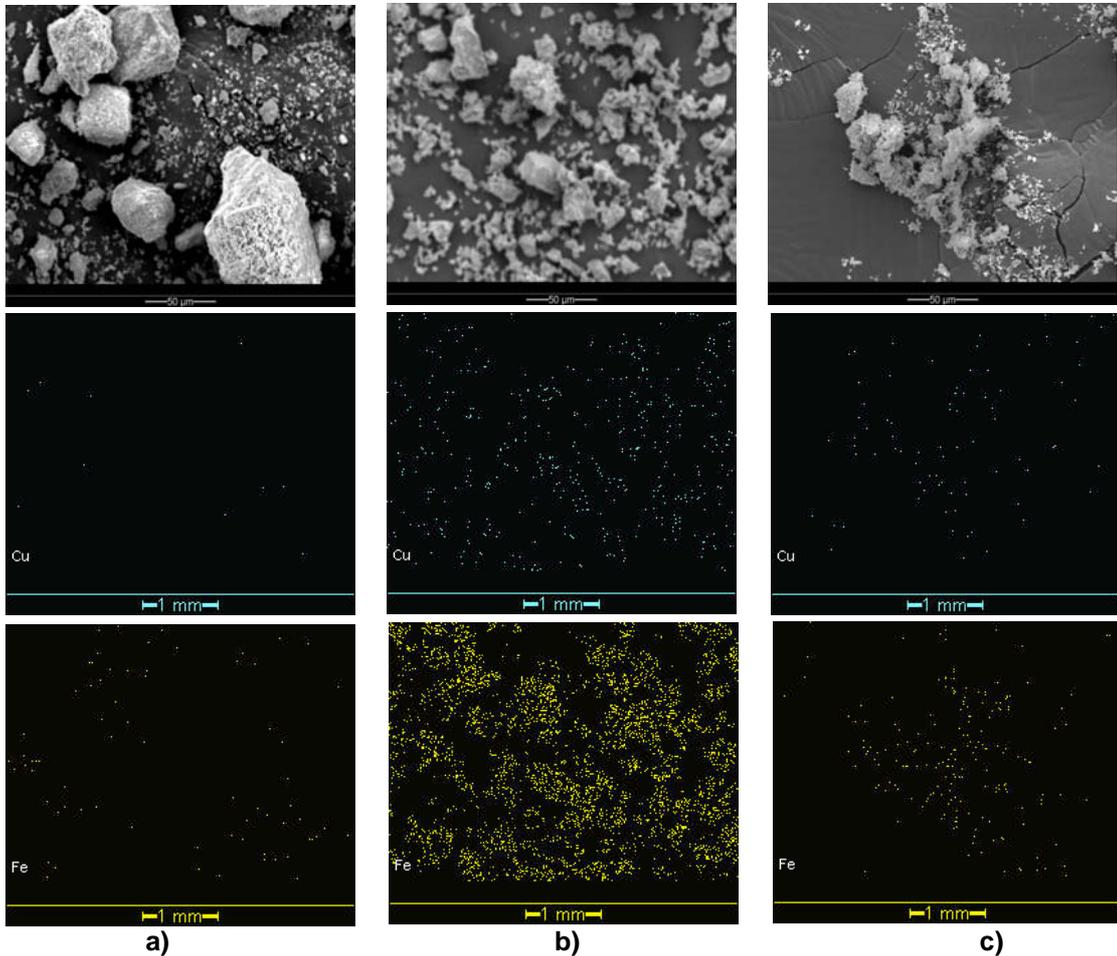


Figura 5.16. Micrografías SEM-EDAX de los catalizadores a) CIT-700 b) CiZr30-150 c) CiZr30-700

5.2.3.7. TEM

Se registraron los TEM del catalizador CiZr30-300 y CiZr30-700 los cuales se muestran en la Figura 5.17

En las fotos se observa, tanto en el material obtenido a 300 °C como a 700 °C, que además de partículas grandes de ZrO_2 hay partículas pequeñas

soportadas y algunas partículas pequeñas sueltas y agrupadas. También se puede apreciar que el tratamiento térmico conlleva un crecimiento importante del tamaño; especialmente en las partículas originalmente más pequeñas.

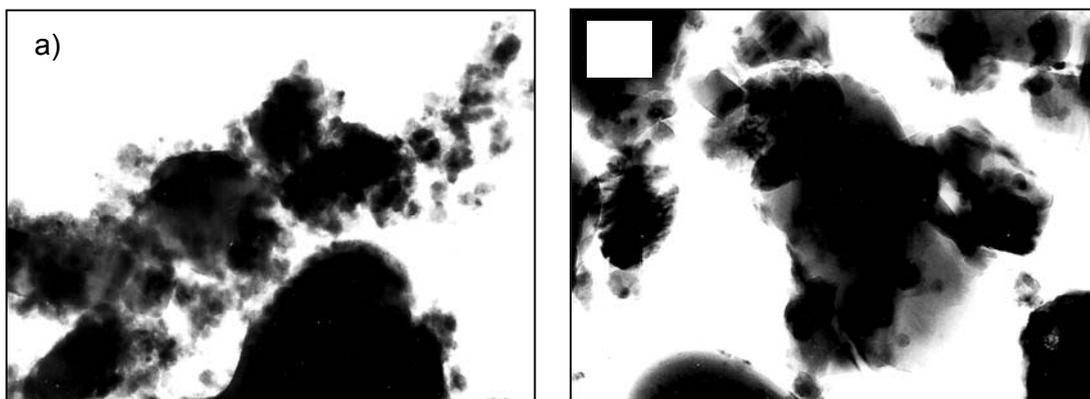


Figura 5.17. Imágenes TEM. a) $CiZr30-300$ b) $CiZr30-700$

Se realizó un análisis estadístico sobre la imagen para analizar el tamaño de partícula de estas muestras, aplicando un procedimiento similar al utilizado en los catalizadores másicos [23]. En la Figura 5.18 se presenta el histograma con la distribución estadística del tamaño de partículas y en la Tabla 5.3 se presentan los valores medios calculados a partir de estos histogramas.

Para la muestra $CiZr30-300$ se observa una distribución similar a la del catalizador másico, pero algo menos homogénea. El 92% de partículas, aproximadamente, tiene tamaños menores a 25 nm.

En el caso del material $CiZr30-700$, si bien se siguen observando una importante cantidad de partículas pequeñas (~ 52% de partículas con tamaños menores a 30 nm), otras son sumamente grandes, de aproximadamente un orden más de tamaño. Esto es atribuible a que las partículas pequeñas presentes a 300 °C crecen al calentar el material hasta 700 °C, comportamiento similar al observado para la muestra CIT másico.

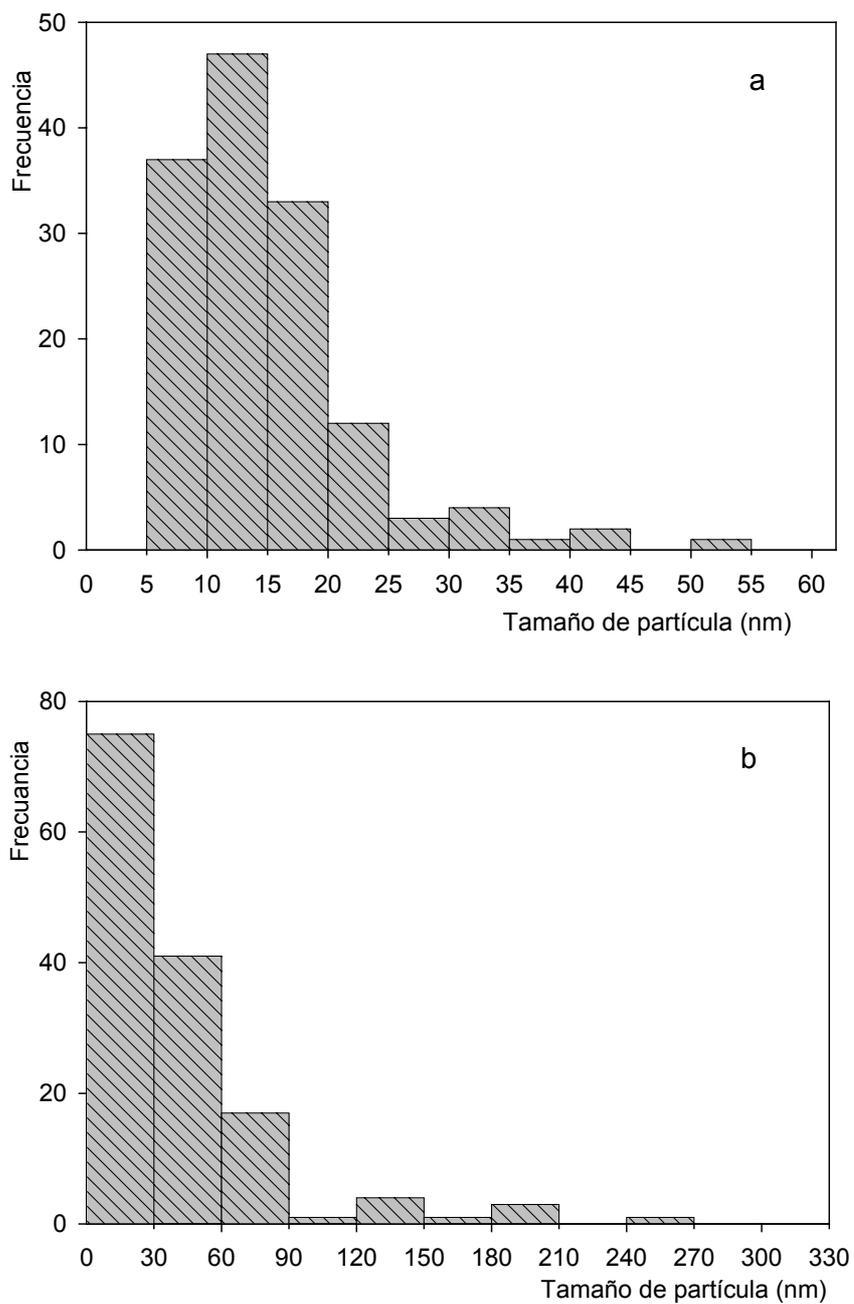


Figura 5.18. Histogramas obtenidos del análisis estadístico de las micrografías TEM.

a) CiZr30-300 b) CiZr30-700

Tabla 5.3 Tamaño de partícula estimado a partir de las medidas TEM.

Catalizador	Dln (nm)	Dva(nm)	Dvw(nm)
CiZr30-300	14.64	23.82	29.86
CiZr30-700	40.56	137.46	179.11

Dln= media aritmética, Dva= promedio volumen-área, Dvw= promedio volumen-peso

5.2.3.8. BET

En orden de analizar el efecto de la temperatura y el soporte sobre la superficie específica se midieron las isothermas BET para obtener la superficie específica de los materiales catalíticos CiZr20-150, CiZr30-150, CiZr30-400 y CiZr30-700, y del soporte ZrO_2 . Los resultados correspondientes a Superficie Específica y Volumen de Poro se muestran en la Tabla 5.4. Con fines comparativos se incluyen los valores correspondientes al catalizador másico CIT700.

A partir de estos resultados puede observarse que la presencia del soporte produce un incremento significativo del área superficial para los catalizadores soportados. El tratamiento térmico llevado a cabo sobre las muestras produce un importante efecto de reducción de la superficie específica de los catalizadores, lo cual es atribuido a la sinterización de la fase activa y del soporte, que se produce con el aumento de la temperatura de síntesis.

El valor de V_p del soporte es de $0.055 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Este número se duplica para el catalizador CiZr30-150 y disminuye, con el tratamiento térmico, hasta valores por debajo de los del soporte, para el catalizador CiZr30-700.

Tabla 5.4. Superficie Específica (S_g) y Volumen de Poro (V_p) obtenido por método BET

Materiales	S_g (m²g⁻¹)	V_p (cm³g⁻¹)
CIT700	3.8	0.003
CiZr20-150	28.2	0.053
CiZr30-150	34.8	0.103
CiZr30-400	19.4	0.08
CiZr30-700	8.77	0.03
ZrO ₂ (soporte)	31.7	0.055

El aumento en los valores de volumen de poro, al soportar la fase activa sobre la circonia, puede asignarse al hecho de que, durante la síntesis por ruta de citratos, se forma un material muy esponjoso. Durante la etapa de secado lento, y principio de la descomposición del material precursor, llevado a cabo en estufa de vacío y posterior baño de arena, el volumen total del material aumenta casi el doble, producto del escape lento de los gases como NO₂, CO₂, CO y H₂O, los cuales van aireando y generando pequeñas cavidades al escapar de la superficie, luego de generarse en el seno del material precursor, consistente en un “barro”.

5.2.4. Con una carga 50% P/P

5.2.4.1. DRX

En la Figura 5.19 se muestran los difractogramas de la serie CiZr50-150, CiZr50-400 y CiZr50-700. El diagrama DRX del material precursor a la salida de la estufa de vacío presenta solamente el patrón de difracción del soporte

y no se distinguen picos adicionales, por este motivo no se muestra en la figura.

Los picos característicos de la espinela $CuFe_2O_4$ se observan claramente en el rango térmico 150-700 °C. La intensidad relativa de estos picos aumenta con la temperatura, evidenciando que la cristalinidad de la ferrita aumenta con el tratamiento térmico, del mismo modo que fuera observado en los catalizadores con 30% de carga.

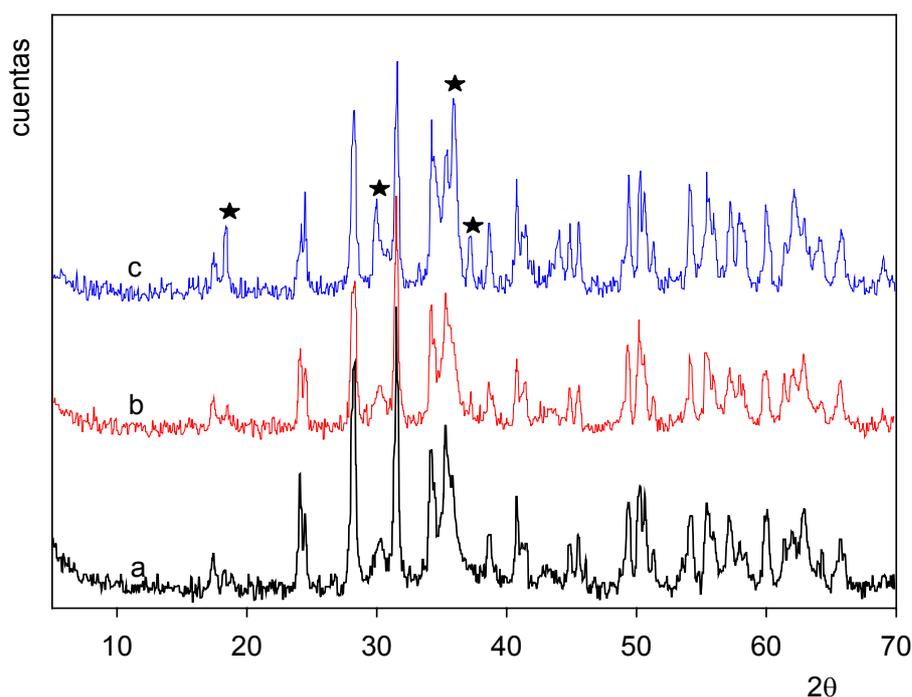


Figura 5.19. Difractogramas de los catalizadores a) $CiZr50-150$ b) $CiZr50-400$ c) $CiZr50-700$.

★ $CuFe_2O_4$

5.2.4.2. FTIR

Se midieron los espectros FTIR de la serie, los cuales se presentan en la Figura 5.20.

La curva obtenida para el material extraído de la estufa de vacío presenta las señales correspondientes al precursor de citrato en la zona de frecuencias medias, de gran intensidad. La evolución de estas bandas es

similar a la observada para el catalizador másico y el soportado con 30% de carga, en la misma región del espectro. Esto indica que la descomposición térmica de los citratos metálicos sigue el mismo mecanismo en todos los casos.

Sin embargo, a 150 °C se observa que las intensas bandas del complejo precursor se han reducido casi en su totalidad. Podemos deducir, entonces, que la mayor parte de los citratos metálicos han evolucionado hacia la fase ferrita, lo cual concuerda con el hecho de obtener, por DRX, el patrón de difracción de la espinela de Cu con baja cristalinidad a esta temperatura.

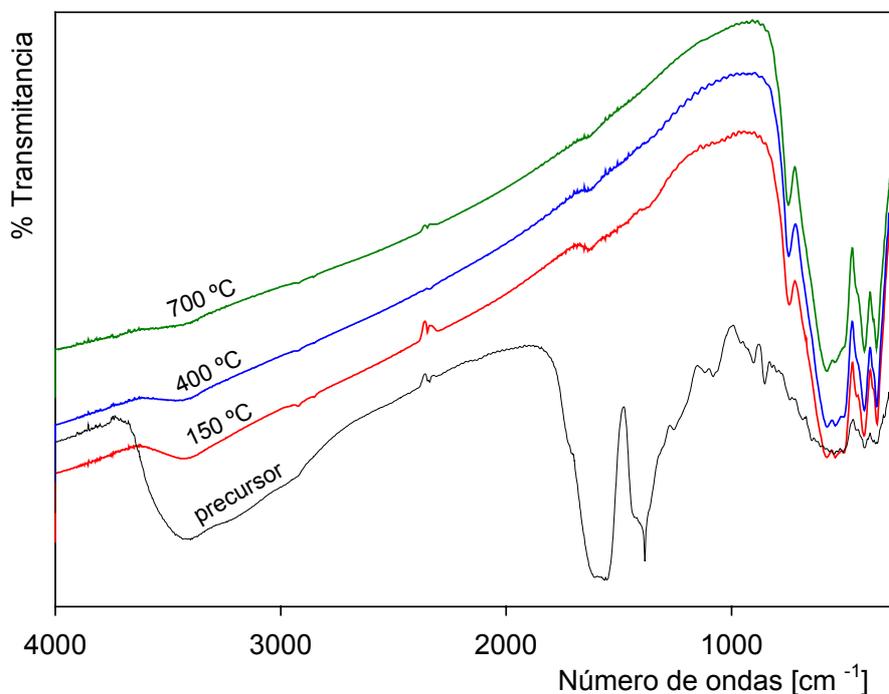


Figura 5.20. FTIR de la serie CuZr50%.

5.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para analizar el comportamiento catalítico de las muestras soportadas sobre ZrO_2 se seleccionó la combustión de propano y se operó en las condiciones descritas en el capítulo 3.

En la Figura 5.21 se muestra la conversión de propano a CO_2 en función de la temperatura de combustión, en presencia de NO , para los catalizadores CIT másicos y soportados sobre ZrO_2 sintetizados a $700\text{ }^\circ C$. Se adicionó la curva de conversión para el soporte con fines comparativos.

Como puede observarse claramente, los catalizadores soportados exhiben mayor conversión de propano a menor temperatura que el catalizador másico e incrementan esta conversión al aumentar la carga de $CuFe_2O_4$ sobre el soporte hasta un 30%. Esto podría explicarse en función de la cantidad de sitios activos disponibles y expuestos en la superficie del catalizador. Al aumentar la cantidad de ferrita sobre el soporte crecería el número de sitios activos. Sin embargo, la actividad no aumenta indefinidamente con el aumento de la carga. Esto se demuestra con las medidas de actividad hechas para el material $CiZr50-700$, las cuales se presentan en la Figura 5.21.

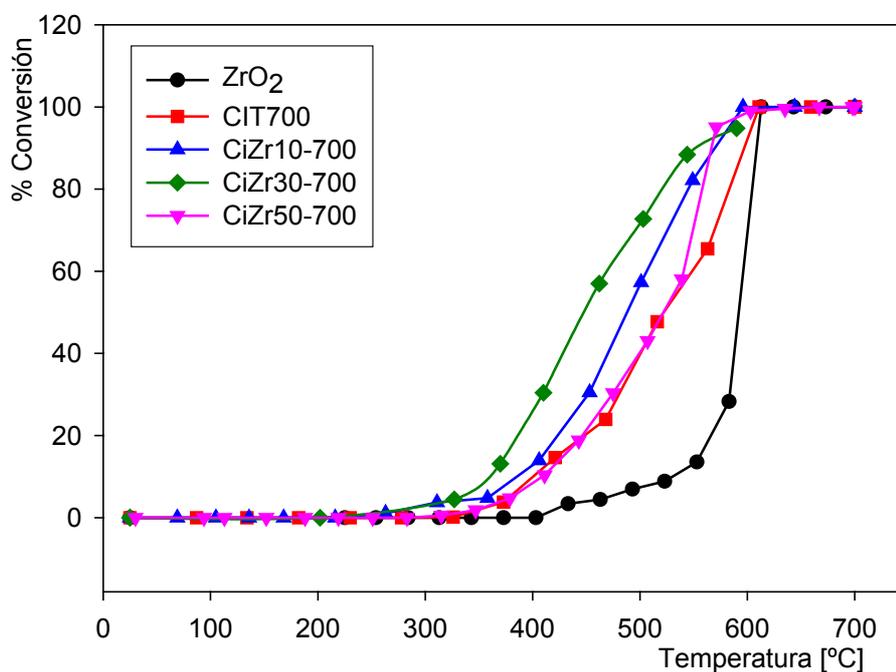


Figura 5.21. Conversión de propano a CO_2 vs. Temperatura para los catalizadores a una misma temperatura de síntesis.

La curva de conversión vs. Temperatura para el catalizador con 50% de carga de ferrita se aproxima a la obtenida para el material CIT700, sin soportar. A partir de estos resultados, podemos inferir que toda la ferrita formada en este catalizador, esté soportada o no, funcionaría como un catalizador másico, siendo tan alta la carga que el material no se vería afectado ni modificado por la presencia del soporte.

A partir de los datos de conversión, y haciendo uso de las ecuaciones del capítulo 3, se determinó la constante de velocidad de combustión de propano (k) a distintas temperaturas de reacción [24-26], con el objetivo de comparar la actividad de los catalizadores por unidad de masa de fase activa. En la Tabla 5.5 se muestra que k es función de si la $CuFe_2O_4$ está soportada o no, y también de la temperatura de síntesis del material.

Tabla 5.5. Comparación de la constante de velocidad para la combustión de propano, a diferentes temperaturas, de los catalizadores soportados sobre ZrO_2 por ruta de citratos

Velocidad de reacción. 10^3 [moles $_{C_3H_8}$ /h.g $_{CuFe_2O_4}$]				
Catalizador	CiZr30-150	CiZr30-400	CiZr30-700	CIT700
Temperatura(°C)				
300 °C	1.52	0.64	0.02	0.00
350 °C	4.73	2.30	0.51	0.07
400 °C	12.1	7.17	1.52	0.17

La actividad de combustión de propano difiere ampliamente en los catalizadores cuando se mide en términos de la velocidad de reacción expresada por unidad de masa de fase activa.

Como se preveía, los materiales soportados son considerablemente más eficientes como catalizadores, comparados con el material “bulk” sin soportar.

La dependencia de la velocidad de combustión de propano con la temperatura de reacción se obtuvo siguiendo la metodología tipo Arrhenius, la cual se representa en la Figura 5.22 para los catalizadores por vía de citratos conteniendo 30% de ferrita, en el rango de temperatura entre 300 y 500 °C.

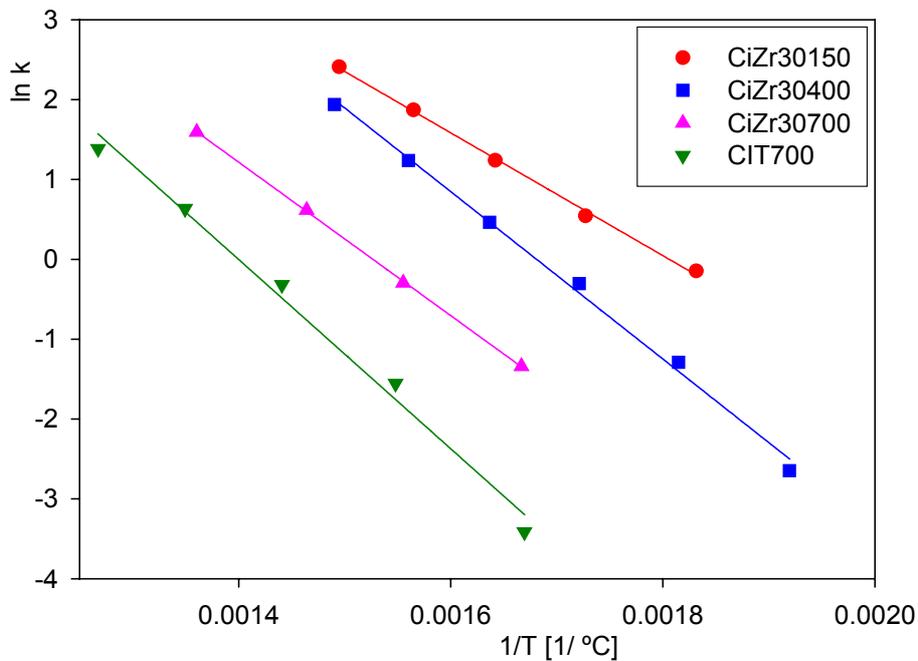


Figura 5.22. Representación de la ecuación de Arrhenius para los catalizadores por vía de citratos conteniendo 30% de ferrita.

En la Tabla 5.6 se muestran los valores de T_{50} y T_{90} , correspondiente a la temperatura necesaria para alcanzar el 50 y 90 % de conversión de propano a CO_2 y H_2O y los parámetros cinéticos correspondientes a la constante

específica de velocidad de reacción a 350 °C (k_{350} , mol_{C₃H₈} h⁻¹ g_{CuFe₂O₄}) y la energía de activación aparente (E_{ap} , KJ.mol⁻¹) para la reacción de combustión de propano [24-26]. De acuerdo con la bibliografía [24] la constante de velocidad se determinó suponiendo una reacción de primer orden para el hidrocarburo y orden cero para el oxígeno, considerando un reactor flujo pistón en control químico. Los valores de E_{ap} fueron obtenidos de las pendientes de la curvas de la Figura 5.22.

Se observa claramente que todos los catalizadores soportados muestran un valor de T_{50} menor que el catalizador másico CIT700. Además, T_{50} , definida como parámetro de actividad catalítica, decrece con el aumento de carga de ferrita hasta alcanzar el 30% de carga para una misma temperatura de síntesis. Alifanti y colaboradores [24] reportan idéntica respuesta catalítica para catalizadores de perovskita LaCoO₃ soportada sobre Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, obtenidos con el mismo método de síntesis.

Por otra parte, se puede observar que, en el catalizador soportado más activo, la curva de encendido es más abrupta en correspondencia con el aumento de la velocidad de reacción.

Tabla 5.6. Valores de T_{50} y T_{90} para la combustión de propano; y valores calculados de k y E_{ap} .

MUESTRA	T_{50} [°C]	T_{90} [°C]	$k_{350°C}$ [mol/h g _{CuFe₂O₄}]	E_{ap} [KJ/mol]
CiZr30-700	447	557	0.51	78.95
CiZr30-400	369	443	2.30	87.26
CiZr30-150	345	414	4.73	64.34
CIT-700	530	619	0.07	66.15

Los valores de E_{ap} obtenidos están dentro del intervalo de 64 a 96 KJ/mol, en concordancia con los valores encontrados en la bibliografía para esta reacción [26]. De estos resultados, puede observarse que los catalizadores sintetizados a 150 °C presentan una menor energía de activación aparente de su serie, en concordancia con la mayor actividad catalítica mostrada.

Como se espera, los materiales soportados son considerablemente más eficientes como catalizadores de oxidación, alrededor de 40 veces más, comparados con el material másico sin soportar, lo que estaría de acuerdo con una mayor concentración de sitios activos superficiales.

Ahora bien, tomando el catalizador con 30% de carga de ferrita, que se presenta como el más activo de la serie, analizaremos la influencia de la temperatura de síntesis.

En la Figura 5.23 se presenta la conversión de propano a CO_2 para la serie CiZr30T. Como puede observarse en esta figura, la conversión disminuye conforme se aumenta la temperatura de síntesis.

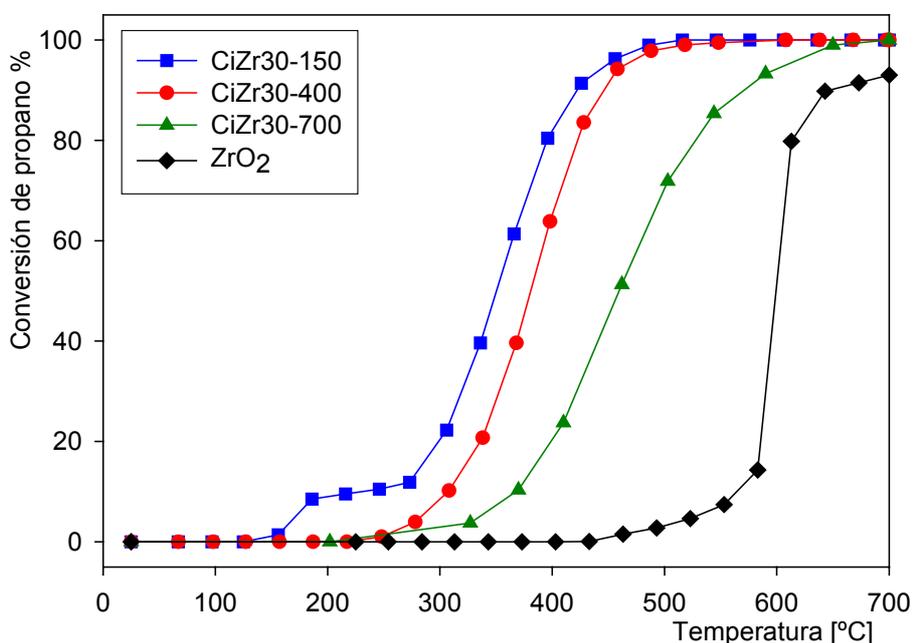


Figura 5.23. Conversión de propano a CO_2 vs. Temperatura para la serie CiZr30-T.

Así, entre los catalizadores soportados, el material tratado a 150 °C muestra la mayor actividad catalítica. Por otra parte, la curva de conversión del catalizador CiZr30-150 presenta una leve mejora en el desempeño catalítico respecto de la muestra CiZr30-400. Se observa que la T_{50} varía 24°C entre los catalizadores CiZr30-150 y CiZr30-400, en tanto la velocidad de reacción del primero es el doble del valor obtenido para el catalizador tratado a 400 °C.

Estos resultados se explican en función de la cristalinidad del material y tamaño de partícula, analizado por DRX; puesto que, como pudimos observar en la Figura 5.8, la variación I/I_0 del pico característico de la espinela ($d=2.49 \text{ \AA}$) con la temperatura presenta una meseta en el rango térmico 150-300 °C, y un leve aumento para la muestra tratada térmicamente a 400 °C.

La actividad catalítica, definida como T_{50} , se reduce notablemente para la muestra CiZr30-700, en comparación con los mismos materiales tratados a menor temperatura, como resultado de un aumento de la cristalinidad, acompañado de una disminución drástica de la superficie específica, generada por la sinterización, una disminución de la reducibilidad de Cu^{+2} y Fe^{+3} , de acuerdo al RTP, y un aumento del tamaño de partícula, como se muestra por TEM.

Resulta interesante comparar cuantitativamente el desempeño de estos catalizadores con los materiales relacionados, formados cuando la circonia (cúbica) es estabilizada por dopaje con metales de transición [26], para la combustión de propano, a la misma velocidad espacial ($51000 \text{ cm}^3/\text{g h}$). Puede observarse en la Tabla 5.7, publicada por Choudhary y colaboradores [26], que se detallan los valores de T_{50} para los materiales con relación molar metal de transición- ZrO_2 de 0.25. Estos valores, tanto para Cu como para Fe, son algo superiores a los obtenidos para el material CiZr30-700.

Cabe aclarar que en el caso de la circonia dopada, el aumento en la actividad catalítica respecto del soporte puro se atribuye a la participación del oxígeno reticular, confirmando que el mecanismo redox actúa en el proceso catalítico. Se especula que el aumento en la reactividad del oxígeno

reticular, en el material dopado, es debida a la creación de defectos que incrementan la movilidad de estos oxígenos.

Tabla 5.7. Valores de T_{50} para catalizadores de ZrO_2 dopado con metales de transición [26].

Catalizador	T_{50} [°C]
Fe dopado- ZrO_2	503
Cu dopado- ZrO_2	565

Por otro lado, Garetto y colaboradores [25] determinaron valores de T_{50} para catalizadores soportados de metales nobles Pt/MgO (442 °C) y Pt/ Al_2O_3 (357 °C) similares a los obtenidos para nuestros materiales; y valores marcadamente menores, alrededor de 100 °C menos, para Pt soportado sobre zeolitas ácidas, todos ellos ensayados en reacción de combustión de propano. De acuerdo con esto, los catalizadores soportados estudiados en el presente capítulo se presentan como materiales activos para la combustión de propano, con valores de T_{50} comparables a los obtenidos para catalizadores con metales nobles.

5.3.1. Estabilidad Catalítica

En la Figura 5.24 se muestra la variación de la conversión de propano con el tiempo sobre el catalizador CiZr30-150 con el fin de analizar la estabilidad del material en reacción.

La conversión de propano permanece constante durante 6 horas en flujo a una temperatura de 450 °C, indicando una buena estabilidad del catalizador durante el test.

También se analizó la respuesta de los materiales catalíticos en corridas sucesivas de combustión de propano, indicadas en el gráfico entre paréntesis, en idénticas condiciones de reacción. Los resultados se muestran en la Figura 5.25.

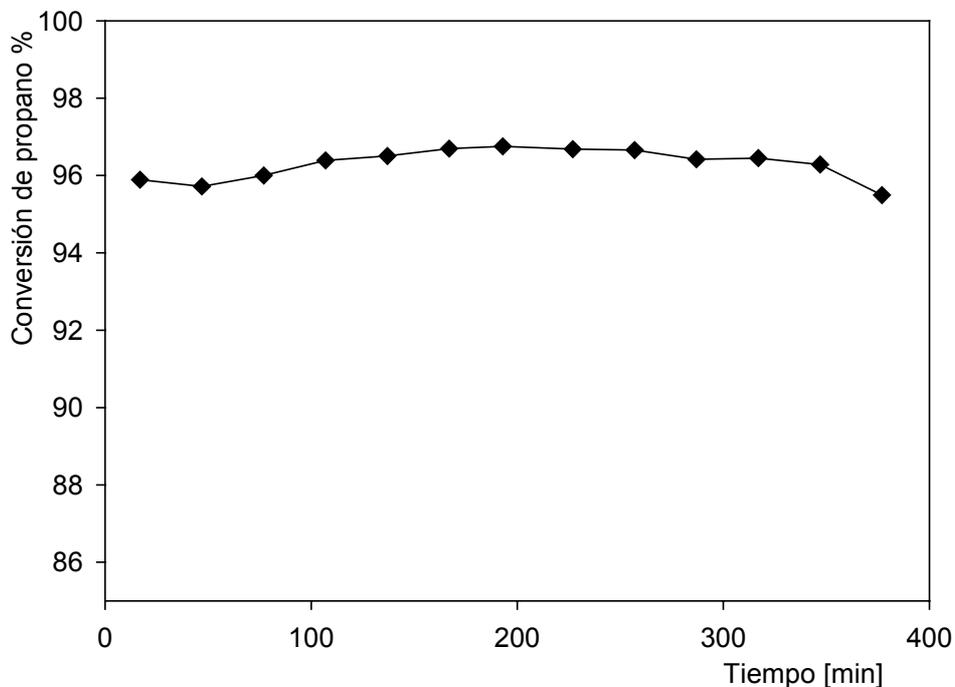


Figura 5.24. Conversión a CO_2 vs. tiempo en flujo a $450\text{ }^{\circ}C$ sobre $CiZr30-150$

Cuando sometemos el catalizador $CiZr30-150$ a sucesivas exposiciones en el reactor al flujo de propano se presentan diferentes respuestas dependiendo de la temperatura alcanzada en el reactor durante la combustión. Cuando la temperatura de reacción alcanza los $650\text{ }^{\circ}C$, la curva de conversión de la segunda corrida de este material se ubica coincidente con la de los resultados obtenidos para el catalizador $CiZr30-700$. Sin embargo, cuando se somete el mismo catalizador $CiZr30-150$ a temperaturas de hasta $450\text{ }^{\circ}C$, alcanzando un grado de conversión del 96%, las medidas sucesivas de combustión de propano, segunda y tercera corrida, presentan resultados comparables con los obtenidos durante la primera corrida para el material $CiZr30-400$.

Para el catalizador CiZr30-400 las corridas sucesivas realizadas en el reactor también presentan resultados diferentes, dependiendo de la temperatura alcanzada durante la reacción; del mismo modo que para el material tratado térmicamente a 150 °C.

Esto es coincidente con los cambios morfológicos que sufren las ferritas por efecto de la temperatura.

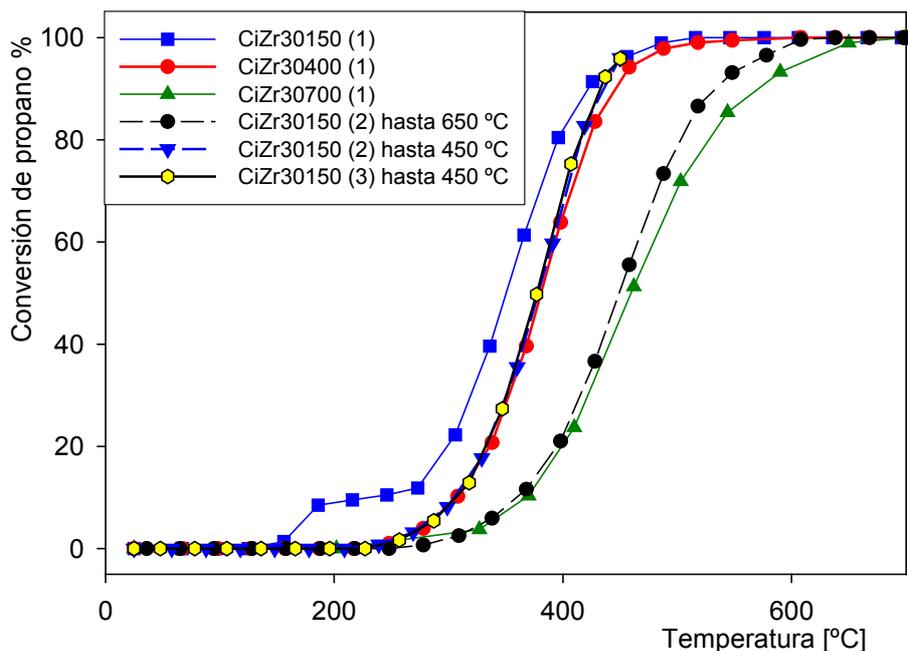


Figura 5.25. Conversión de propano a CO_2 en función de la temperatura con trazas de NO .
(2) segunda corrida, (3) tercera corrida

Aparecería entonces, dentro de todos los materiales estudiados, el catalizador CiZr30-400 como el más conveniente, teniendo en cuenta que:

- Se obtiene la ferrita prácticamente en su totalidad por descomposición del precursor de citrato, según los resultados obtenidos por DRX y FTIR.
- La actividad catalítica del material se mantiene en el tiempo y durante sucesivas corridas en el reactor cuando la temperatura de reacción alcanzada es de 450 °C.

- La conversión de propano alcanzada a 450 °C sobre este material es prácticamente total (96%).
- La T_{50} es mucho menor que la obtenida para el catalizador CiZr30700.

5.4. RESULTADOS COMPARATIVOS DE ACTIVIDAD CATALITICA PARA CATALIZADORES OBTENIDOS POR RUTA DE NITRATOS CON 30% DE CARGA.

Por último, es interesante comparar la actividad de los catalizadores soportados obtenidos por ruta de citratos con sus equivalentes obtenidos por ruta de nitratos.

A tal efecto se consideraron, para realizar la comparación, los datos obtenidos para el catalizador CiZr con 30% de carga, ya que los mismos se presentan como los más eficientes y con mejor desempeño catalítico.

En primer término, se presenta la caracterización fisicoquímica de los catalizadores NiZr30-150, NiZr30-400 y NiZr30-700; aplicando las técnicas más relevantes de todas las empleadas a lo largo de este trabajo. En segundo lugar, se muestran los resultados comparativos de conversión de propano.

Para analizar la respuesta catalítica, se consideraron los resultados obtenidos para los catalizadores másicos, sintetizados por las dos rutas preparativas.

5.4.1. Caracterización Fisicoquímica de los catalizadores soportados obtenidos por ruta de nitratos.

5.4.1.1. DRX

En la Figura 5.26 se muestran los difractogramas de los catalizadores de la serie NiZr30-Temperatura.

De la misma forma que para los catalizadores soportados sobre circonia obtenidos por ruta de citratos, los DRX de estos catalizadores están dominados por los picos del soporte en todo el rango térmico.

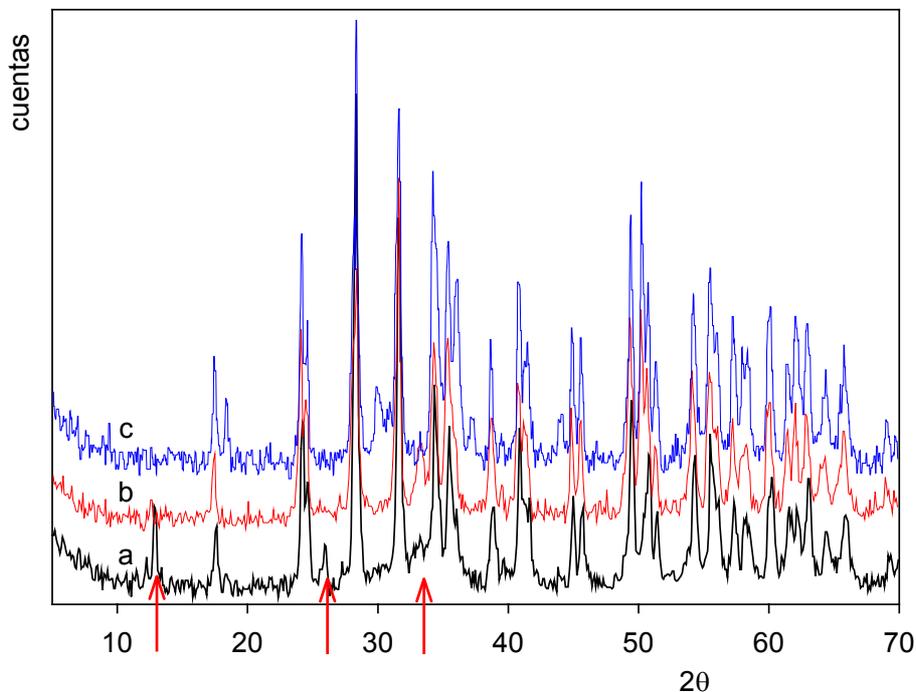


Figura 5.26. Diagramas DRX de los catalizadores a) NiZr30-150 b) NiZr30-400 c) NiZr30-700. (Se indican con una flecha las difracciones asignadas a la ferrita de cobre)

Sin embargo, es interesante analizar algunas diferencias observadas en la evolución térmica de este material respecto de los catalizadores obtenidos por el método de citratos. El DRX del catalizador NiZr30-150 exhibe tres picos de difracción con intensidad relativa importante en $2\theta = 12.8, 25.8$ y 33.5° (señalados en la Figura 5.26), los que fueron asignados a hidroxonitrato de cobre $Cu_2(OH)_3NO_3$ (JCPDF N° 15-0014). Este compuesto se formaría como intermediario de reacción a partir de los precursores, sin obtenerse aún indicios de que la fase ferrita se haya formado sobre el soporte, como si se observa claramente en el catalizador CiZr30-150.

Por su parte, en el diagrama DRX de la muestra NiZr30-400 las difracciones correspondientes al hidroxonitrato de cobre han desaparecido,

producto de la descomposición total del precursor con el tratamiento térmico a $400^\circ C$. Si bien no se detectan picos asignables a $CuFe_2O_4$, se observa un pico en $2\theta=33^\circ$ que podría asignarse a Fe_2O_3 .

Finalmente, en el difractograma del catalizador NiZr30-700 se observan los picos del soporte y los picos característicos de la ferrita de Cu tetragonal (JCPDF N° 06-0545), junto a difracciones de Fe_2O_3 (JCPDF N° 24-0072). Es de esperar que exista también CuO segregado. Sin embargo, las difracciones características de este óxido se superpondrían a las de la ferrita, por lo cual no es posible distinguirlas con claridad en el diagrama.

5.4.1.2. FTIR

Se analizaron los espectros FTIR de los catalizadores de la serie NiZr30-T, a distintas temperaturas.

En la Figura 5.27 se presentan los perfiles obtenidos para estos catalizadores. Los mismos se analizan comparativamente con los obtenidos para la serie CiZr30-T.

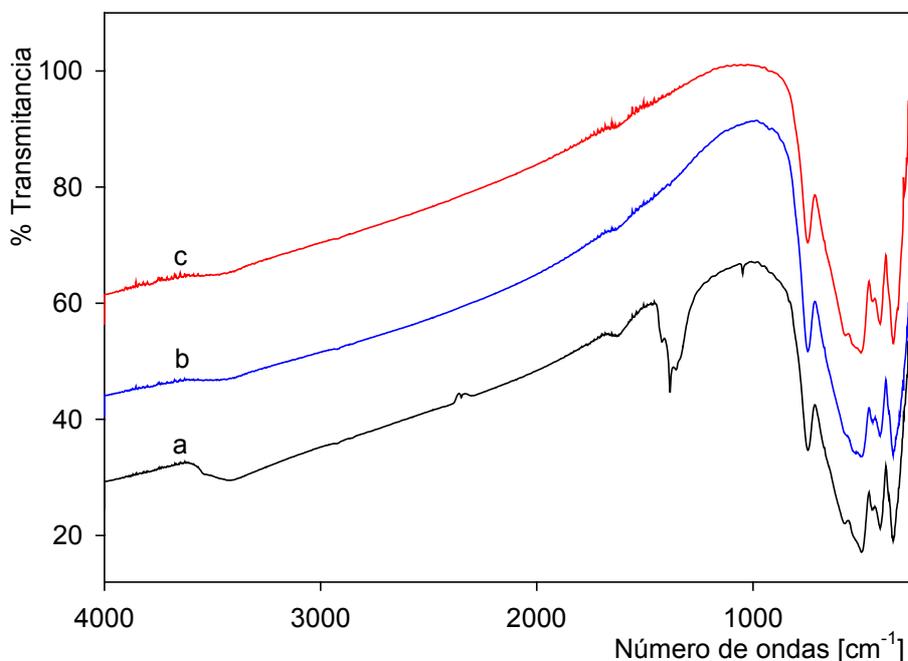


Figura 5.27. FTIR de los catalizadores a) NiZr30-150 b) NiZr30-400 c) NiZr30-700

Todos los espectros presentan las anchas bandas de absorción entre 250 – 700 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones Zr-O-Zr y Zr-O del esqueleto de poliedros que forman la estructura de la circonia.

En el catalizador NiZr30-150 se observan las siguientes bandas de absorción: en 3400 cm^{-1} el estiramiento $\nu(OH)$ de baja intensidad; en la zona media del espectro, la débil señal alrededor de los 1630 cm^{-1} , es asignada a la $\delta(H_2O)$ y el ensanchamiento de la absorción cercana a 1300 cm^{-1} que se asocia a la banda de NO_3^- .

En el catalizador NiZr30-700, las absorciones de la circonia, en la zona de baja frecuencia del espectro, tapan las vibraciones de la fase espinela formada sobre el soporte, observada por DRX a esta temperatura.

5.4.1.3. RTP

Con el fin de analizar la reducibilidad de las especies metálicas en estos catalizadores, se registraron los perfiles de reducción a temperatura programada con H_2 , los cuales se muestran en la Figura 5.28. Estos termogramas se compararon con los obtenidos para la serie CiZr30-T y con el catalizador másico respectivo.

El catalizador másico, sintetizado a 700 °C, y los catalizadores soportados, sintetizados a 150 y 400 °C, presentan todos dos grandes zonas de consumo de H_2 , pero en el material obtenido a mayor temperatura la señal a bajas temperatura se desdobla en tres picos de igual intensidad; y el segundo pico se desdobla claramente en dos señales.

En los materiales soportados obtenidos a 150 y 400°C, el gran pico de consumo a baja temperatura, con un máximo aproximadamente en 399 °C para el catalizador másico NIT700, se corre a ~300 °C para estos catalizadores soportados. Esta señal es asignable a la reducción de $CuFe_2O_4$ a Cu^0 y Fe_3O_4 [16]. El corrimiento de esta señal hacia menores temperaturas para los materiales soportados, respecto del catalizador másico NIT700, indicaría que la presencia del soporte aumenta la

reducibilidad de la ferrita de Cu, del mismo modo que ocurre en el caso de los materiales obtenidos por ruta de citratos.

Los picos de consumo registrados por encima de $500^{\circ}C$ pueden asignarse a la reducción de la magnetita a FeO , en primer lugar, y la reducción del óxido ferroso a Fe^0 posteriormente [22].

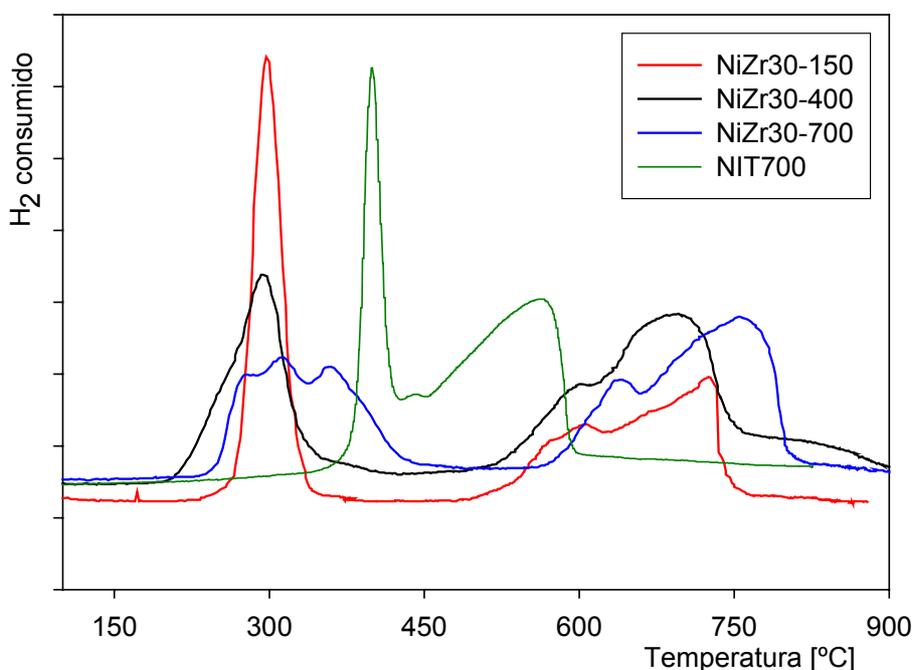


Figura 5.28. Termogramas RTP de los catalizadores de la serie NiZr30-T

En el catalizador soportado tratado térmicamente a $700^{\circ}C$ el termograma es algo más complejo. Presenta tres señales a bajas temperaturas y dos señales de mediana intensidad en el rango $500-800^{\circ}C$. La presencia de tres señales por debajo de los $400^{\circ}C$ estaría indicando la presencia de distintos tipos de Cu. Esto refuerza la idea de la existencia de óxidos puros segregados, no solo de Fe, sino también de Cu; lo cual fue analizado por DRX. Por lo tanto, los picos de consumo de H_2 registrados por debajo de $400^{\circ}C$ son asignables a la reducción de $CuFe_2O_4$ a Cu^0 y Fe_3O_4 [16] y a la reducción de CuO a Cu^0 .

En tanto que los picos de consumo registrados por encima de $500^\circ C$ pueden asignarse, al igual que en los catalizadores NiZr30-150 y NiZr30-400, a la reducción de la magnetita a FeO, en primer lugar, y la reducción del óxido ferroso a Fe^0 posteriormente [22]; pero también a la reducción del Fe_2O_3 segregado a Fe^0 . En todos los catalizadores soportados este proceso de reducción se presenta como dos señales ensanchadas alrededor de los $600-650^\circ C$ y $720-780^\circ C$.

También se observa una mayor separación de los picos de reducción, en comparación con el catalizador NIT700, lo cual es favorable para la actividad catalítica, ya que sería un sistema redox más eficiente para el transporte electrónico.

Por último, el catalizador CiZr30700 tiene una temperatura de reducibilidad menor que la del catalizador NiZr30700, por lo tanto también presentaría mayor eficiencia redox y mejores propiedades catalíticas.

5.4.1.4. SEM – EDAX

En la Figura 5.29 se presentan las micrográficas SEM de la serie NiZr30-T y sus correspondientes mapeos EDAX.

Las micrográficas de la figura fueron todas tomadas con la misma magnificación. Esto nos permite comparar los tamaños relativos de las partículas de los tres catalizadores; pudiendo observar que el tamaño de las mismas aumenta considerablemente con la temperatura de síntesis del material.

Alrededor de estos granos más grandes, como puede apreciarse en la Figura 5.29, se encuentra material suelto, de división mucho más fina, correspondiente no sólo a ferrita sin soportar, sino también a partículas soportadas más pequeñas, lo cual se deduce de observar, en los mapeos EDAX, sitios de Zr posicionados sobre estas partículas más pequeñas.

En todos los casos, se distinguen granos de diferentes tamaños, los cuales tienen forma redondeada, aunque con bordes menos definidos que lo apreciado en el soporte (Figura 5.15.a). Las superficies presentan una

rugosidad uniforme, que se debería a la fase activa soportada sobre los granos del soporte.

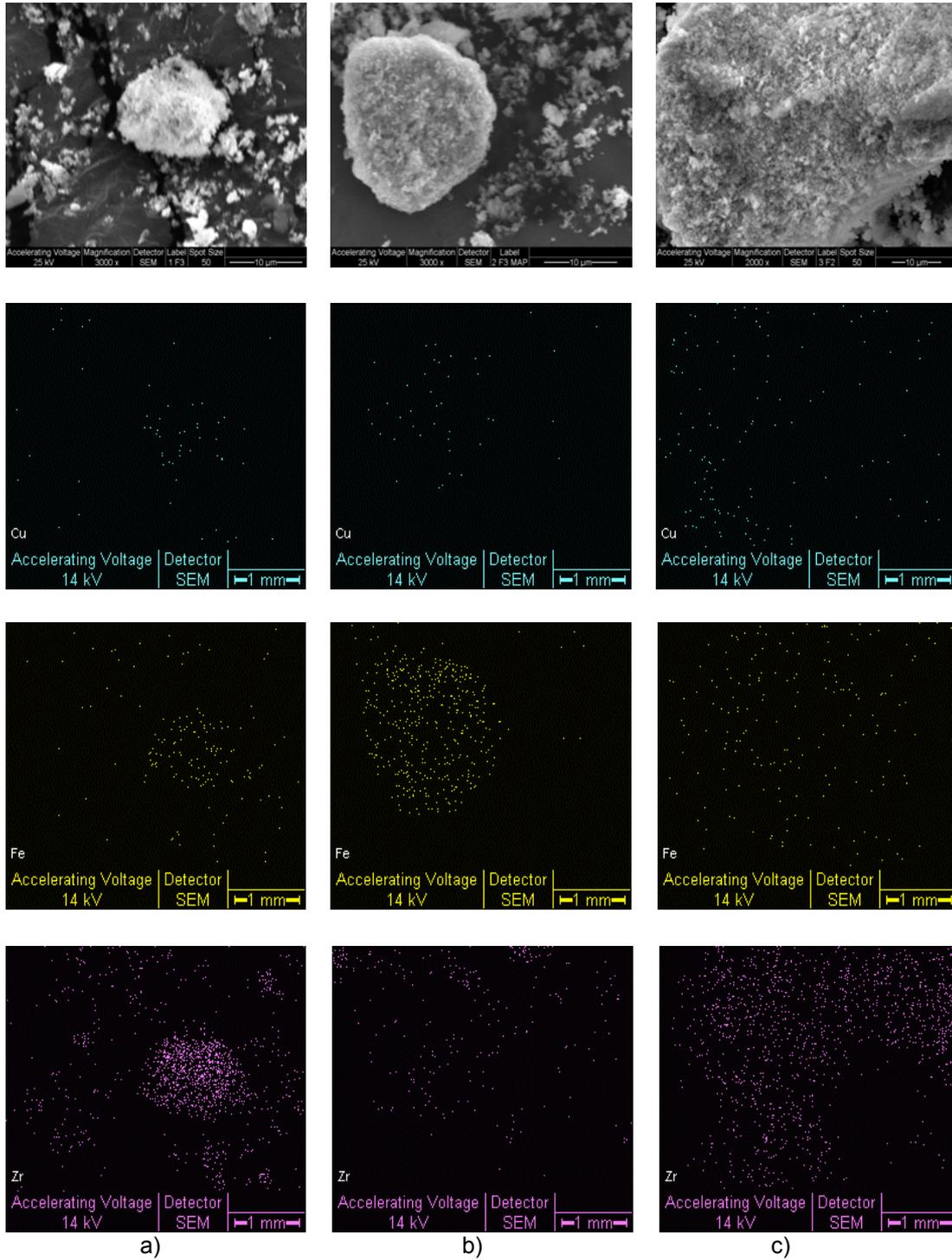


Figura 5.29. Micrografías SEM y mapeos DEAX a) NiZr30-150 b) NiZr30-400 c) NiZr30700.

Al comparar el barrido EDAX de las muestras soportadas, es posible apreciar que, en los tres catalizadores, los sitios de cobre y de hierro se presentan sobre la superficie de los granos de circonia con una buena dispersión. Por otra parte, se distinguen, también en los tres casos, sitios de Zr expuestos en la superficie; lo que indicaría que el recubrimiento del soporte con la fase activa no es total.

5.4.2. Resultados comparativos de Actividad Catalítica

Se analizó el comportamiento catalítico para la combustión de propano de las muestras soportadas sobre ZrO_2 obtenidas por ruta de nitratos, en idénticas condiciones a las empleadas para los catalizadores obtenidos por el método de citrato.

Los resultados de conversión de propano a CO_2 vs. Temperatura se presentan en la Figura 5.30, conjuntamente con los resultados obtenidos para la serie $CiZr30\%$, los cuales fueron analizados previamente.

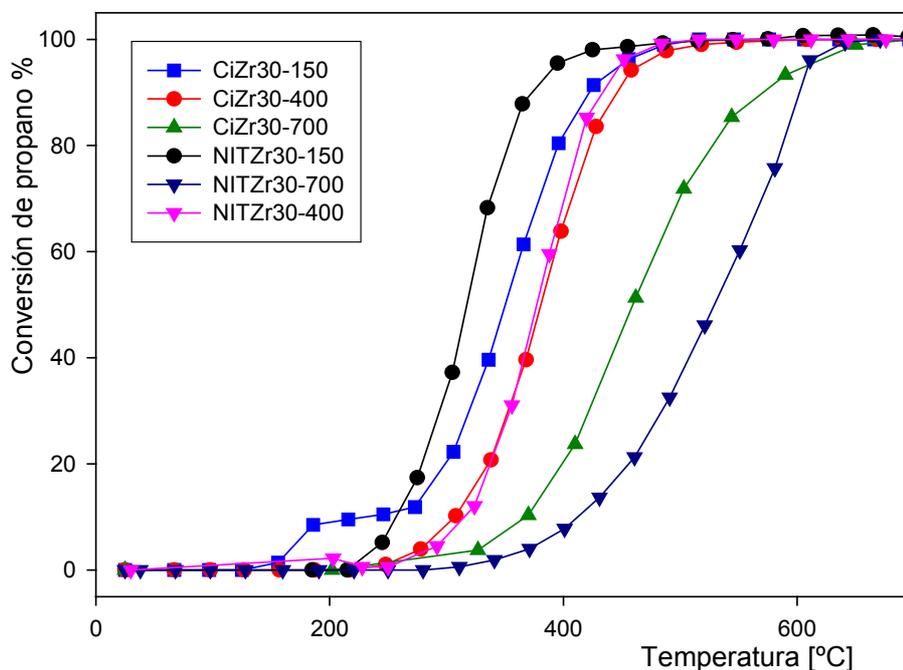


Figura 5.30. Conversión de propano vs Temperatura.

Los materiales obtenidos a temperaturas más bajas, tanto por ruta de nitratos como por ruta de citratos, alcanzan la conversión total aproximadamente a 450 °C, mientras que los catalizadores sintetizados a mayores temperaturas lo hacen alrededor de 650 °C. Por otra parte, para los catalizadores obtenidos a temperaturas de síntesis más bajas la reacción comienza por debajo de los 300 °C. Como puede observarse en la Figura 5.30, para estas muestras, el “encendido” se produce entre los 250-300 °C, temperaturas marcadamente menores que la registrada para los materiales másicos, cuyas temperaturas de encendido se encontraron entre los 400-450 °C. Durante los ensayos no se observó la aparición de CO en los gases de salida.

Con los mismos criterios aplicados para los catalizadores soportados obtenidos por ruta de citratos, se determinó la velocidad de combustión de propano (k) a distintas temperaturas de reacción [24-26], con el mismo objetivo de comparar la actividad de los catalizadores por unidad de masa de fase activa. En la Tabla 5.8 se muestra, nuevamente para este caso, que k es función de si la $CuFe_2O_4$ está soportada o no, y también de la temperatura de síntesis del material.

En este caso se observa que los materiales soportados tratados térmicamente a menores temperaturas son considerablemente más eficientes como catalizadores, comparados con el material másico sin soportar. Sin embargo, el material NiZr30700 presenta velocidades de reacción inferiores a las del material sin soportar NIT700, lo que indicaría que el material soportado pierde rápidamente sus propiedades catalíticas con el tratamiento térmico a 700 °C.

La dependencia de la velocidad de combustión de propano con la temperatura de reacción para los catalizadores por vía de nitratos, conteniendo 30% de ferrita, se obtuvo siguiendo la misma metodología tipo Arrhenius empleada para los catalizadores soportados obtenidos por ruta citratos. La misma se representa en la Figura 5.31.

Tabla 5.8. Comparación de la actividad catalítica para la combustión de propano, a diferentes temperaturas, de los catalizadores NiZr30T.

Velocidad de reacción. 10^3 [moles $_{C_3H_8}$ /h.g $_{CuFe_2O_4}$]				
Catalizador	NiZr30-150	NiZr30-400	NiZr30-700	NIT700
Temperatura(°C)				
300 °C	2.83	0.45	0.01	0.06
350 °C	10.34	2.19	0.18	0.22
400 °C	110.09	8.28	0.55	0.60

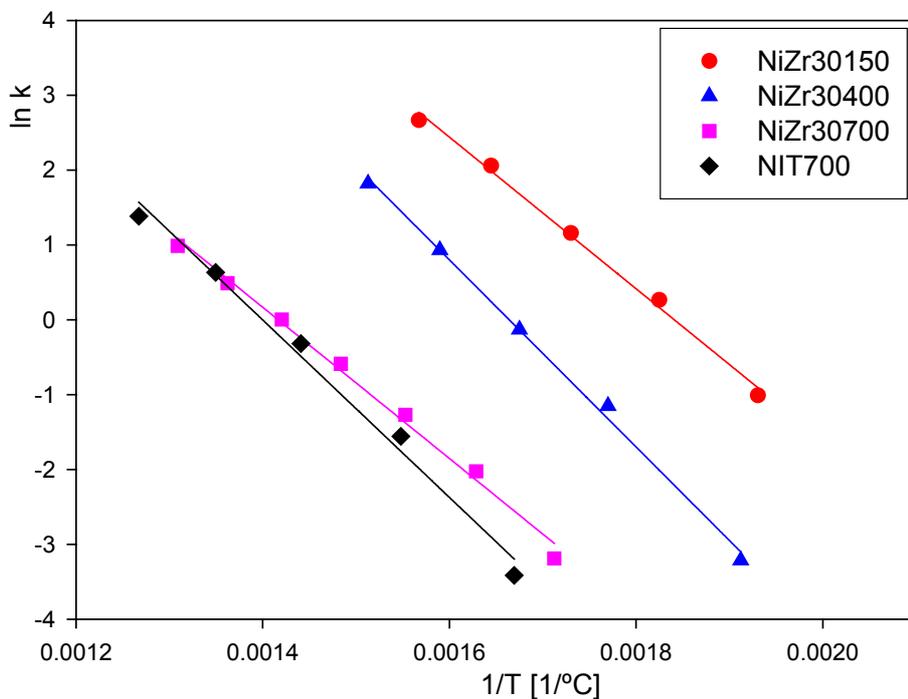


Figura 5.31. Representación de la ecuación de Arrhenius para los catalizadores por vía de nitratos conteniendo 30% de ferrita.

En la Tabla 5.9 se muestran los valores de T₅₀ y T₉₀, correspondiente a las temperaturas necesarias para alcanzar el 50 y 90% de conversión de propano a CO₂ y H₂O, respectivamente; y los parámetros cinéticos de los materiales que surgen de los datos representados en la Figura 5.31.

Si bien el material NiZr30-150 se presenta como el más activo para la combustión de propano, el mismo contiene especies precursoras que se descomponen al ser sometidas a la temperatura de reacción en el reactor. Con lo cual, su actividad decae inmediatamente después de ocurrida la primer corrida de combustión de propano.

Tabla 5.9. Valores de T₅₀ y T₉₀ para la combustión de propano sin NO y valores calculados de k y E_{ap}, para los catalizadores obtenidos por los dos métodos de síntesis.

MUESTRA	T ₅₀ [°C]	T ₉₀ [°C]	k _{350°C} [mol/h g _{CuFe2O4}]	E _{ap} [Kj/mol]
CiZr30-150	345	414	4.73	64.34
NiZr30-150	317	356	0.34	84.16
CiZr30-400	369	443	2.30	87.26
NiZr30-400	377	422	2.19	103.87
CiZr30-700	447	557	0.51	78.95
NiZr30-700	529	613	0.18	83.91
NIT-700	448	520	0.22	80.56
CIT-700	530	619	0.07	66.15

Condiciones de operación: presión atmosférica, caudal total de alimentación: 100 cm³/min, masa de catalizador: 120 mg, mezcla de alimentación: C₃H₈: 1000ppm, NO: 1000ppm, O₂: 4%

Los materiales obtenidos a 400 °C, por los dos métodos de síntesis, poseen valores comparables de conversión de propano y velocidad de reacción; y sólo se observa una diferencia en la energía de activación aparente calculada, la cual es mayor para el catalizador obtenido por ruta de nitratos, aunque no permite suponer diferentes mecanismos de reacción.

En general podemos destacar las siguientes conclusiones:

✓La utilización del soporte, en todos los casos, afectó positivamente la reacción disminuyendo la temperatura de combustión, T_{50} , con respecto a los catalizadores másicos.

✓La presencia del soporte ZrO_2 produce un incremento significativo del área superficial respecto de los catalizadores másicos, lo que proporciona un número mayor de sitios activos expuestos. Esto se ve reflejado en una mayor actividad catalítica de los materiales soportados.

✓Los catalizadores soportados incrementan la conversión al aumentar la carga de $CuFe_2O_4$ sobre el soporte. Esto podría explicarse en función de la cantidad de sitios activos disponibles y expuestos en la superficie del catalizador. Sin embargo el aumento de la actividad con la carga tiende hacia una estabilización a partir de cierto valor de carga.

✓Los materiales obtenidos a 400 °C, por ambos métodos de síntesis, se presentan como los catalizadores más convenientes para la reacción de combustión de propano, ya que, la ferrita se ha obtenido en su totalidad por descomposición de los precursores, la conversión de propano alcanzada a 400 °C es prácticamente total (96%) y los valores de T_{50} son menores que los obtenidos para los materiales obtenidos a 700 °C.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] G. Pantaleo, L. F. Liotta, A. M. Venezia, G. Deganello, E. M. Ezzo, M. A. El Kherbawi, H. Atia, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 604.
- [2] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Univ. Press. N. Y. (1986) 542.
- [3] W. Li, Y. Yin, R. Gao, R. Hou, *J. Mol. Catal. (China)* 13 (1999) 186.
- [4] J.C. Yori, J.M. Parera, *Catal. Lett.* 65 (2000) 205.
- [5] W. Stichert, F. Sch€uth, S. Kuba, H. Kn€ozinger, *J. Catal.* 198 (2001) 277.
- [6] Y. Zhao, Y. Zeng, K. Tao, *Chinese J. Catal.* 23 (2002) 168.
- [7] K.T. Jung, A.T. Bell, *Catal. Lett.* 80 (2002) 63.
- [8] Y. Zhao, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Acta Petrolei Sinica (Petrol. Processing Section)* 18 (2002) 21.
- [9] Y. Zhao, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Catal. Commun.* 3 (2002) 239.
- [10] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, *Langmuir* 17 (2001) 4297.
- [11] J. Tang, F. Zhang, P. Zoogman, J. Fabbri, S-W. Chan, Y. Zhu, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1595.
- [12] F. Cardarelli, *Materials Handbook*, Springer, London (2000).
- [13] I. D. Lick, Tesis doctoral "Eliminaci3n catal3tica de 3xidos de nitr3geno", Facultad de Ciencias Exactas, UNLP (2004).
- [14] L. Liang, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 252.
- [15] D. A. Neumayer, E. Cartier, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1801.
- [16] S. Kameoka, T. Tanabe, A. P. Tsai, *Catal. Letters* 100(2005) 89.
- [17] W. C. Conner Jr., G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *Adv. Catal.* 34 (1986) 1.
- [18] Liming Yu, Shixun Cao, Yongshen Liu, Jiuqing Wang, Chao Jing, Jincang Zhang, *J. Magn. Mater.* 301 (2006) 100.
- [19] Y. Huang, Y. Tang, J. Wang, Q. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 394.
- [20] G.F. Goya and H.R. Rechenberg, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 1101.
- [21] J.Z. Jiang, G.F. Goya and H.R. Rechemberg, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 4063.
- [22] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, T. Fukunaga, K. Eguchi, *Catal. Today* 138 (2008) 157.

- [23] P. Gallezot, C. Leclercq, Catalyst Characterization, B. Jmelik and J. C. Lerdine (ed), Plenum Press, N.Y. (1994). ISBN 0-306-43950.
- [24] M. Alifanti, N. Blangenois, M. Florea, B. Delmon, Appl. Catal. A 280 (2005) 255.
- [25] T. F. Garetto, E. Rincón, C. R. Apesteguía, Appl. Catal. B 48 (2004) 167.
- [26] V. R. Choudhary, S. Banerjee, S. G. Pataskar, Appl. Catal. A 253 (2003) 65.

CAPITULO 6

Catalizadores soportados obtenidos por ruta de citratos. Influencia del soporte en la Actividad Catalítica. Resultados y Discusión.

6.1. INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 4 de esta tesis se presentaron los catalizadores usados en estado puro (el agente activo solo). Sin embargo, la mayoría de los catalizadores están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

- El agente activo.
- Promotores: son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el fin de mejorar sus cualidades en una proporción muy inferior a la del material activo.
- SOPORTE: es generalmente una sustancia de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área de contacto del agente activo con los reactivos, favoreciendo la reacción.

Sin embargo, en la realidad, los soportes muchas veces poseen el rol promotor y otras un rol modificador de las especies activas. En ocasiones la fase activa se encuentra influenciada por las propiedades redox del soporte.

Queda claro que el soporte puede jugar diferentes roles a la hora de analizar la actividad catalítica, y por este motivo es interesante analizar la influencia del soporte en los resultados catalíticos.

El objetivo de este capítulo es presentar una serie de soportes, estudiando los efectos cooperativos entre las especies de los metales soportados entre si, como en los capítulos anteriores, correlacionando la actividad catalítica y estabilidad del catalizador sobre los distintos soportes.

Se prepararon en todos los casos catalizadores con 30% de carga, utilizando ruta de citratos, teniendo en cuenta los resultados catalíticos obtenidos en el capítulo anterior en cuanto a la influencia de la carga.

En la primera parte de éste capítulo se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada sobre los catalizadores con cada uno de los soportes. En la segunda parte se presentan y analizan los datos de la actividad catalítica para la combustión de propano de los mismos.

Tanto para la caracterización fisicoquímica, como para el análisis de la actividad catalítica, se utilizan como referencia los resultados obtenidos para el catalizador másico obtenido por ruta de citratos.

6.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS

6.2.1. Catalizadores soportados sobre ZrO₂ sulfatada (ZS)

El soporte utilizado para obtener los catalizadores que se presentan a continuación es la circonia sulfatada ZrO₂/SO₄²⁻ (ZS), uno de los sólidos ácidos más resistentes a temperaturas cercanas a los 700°C; extensamente usado en catálisis de esterificación [1], isomerización [2] y deshidratación [3]. Posee excelentes condiciones para soportar especies activas bien dispersas debido a su alta superficie específica.

La ZS utilizada es un material comercial provisto por Mel Chemical Co. El mismo consiste en un hidrato: Zr₂(OH)₂(SO₃)_m.nH₂O (XZO1249) con una alta superficie específica de 470 m².g⁻¹ y alrededor de 7%P/P de SO₃, con un tamaño de partícula promedio de 5 nm [4].

El rol de los sulfatos presentes en la ZrS no se limita solo a proveer la acidez del sólido, sino que los sulfatos estabilizan la forma tetragonal de la circonia [5].

El uso de ZrS en este estudio está justificado puesto que la sulfatación rinde un soporte de más alta superficie específica, que inhibe la sinterización de los óxidos soportados y retrasa la aparición de cristalinidad [6].

6.2.1.1. DRX

En la Figura 6.1 se presenta el diagrama DRX del soporte ZrS, típico de un material amorfo, cuyas envolventes principales están centradas en 2θ ≈ 30° y 50°; alrededor de las señales típicas de la fase tetragonal de la circonia (JCPDF N° 34-1084).

En la Figura 6.2 se muestran los difractogramas del catalizador CiZrS30 a diferentes temperaturas de síntesis.

El material precursor a la salida de la estufa de vacío presenta una reducción en el número de cuentas de DRX respecto del soporte ZrS. Esto se debe a la deposición del complejo sobre la superficie del soporte, lo que

denota un carácter más amorfo del mismo.

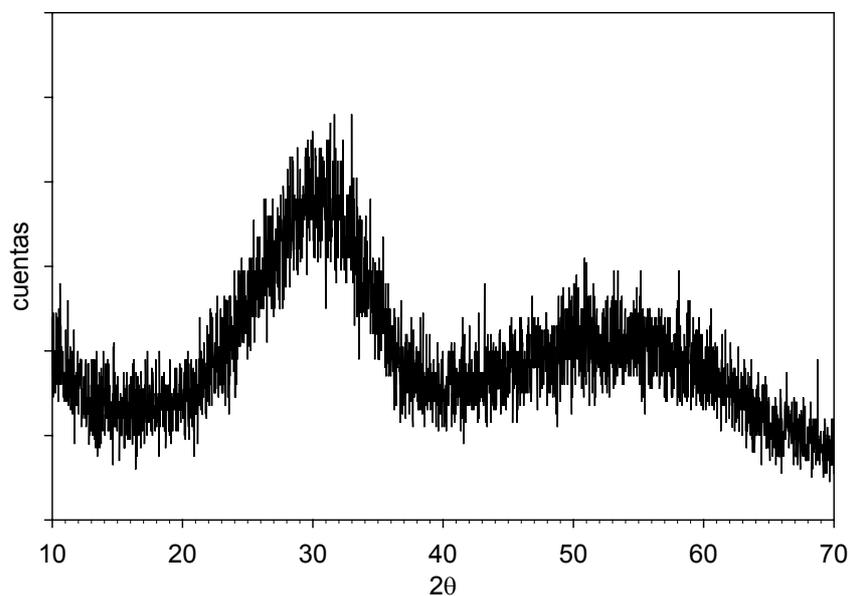


Figura 6.1. DRX del soporte ZrS comercial

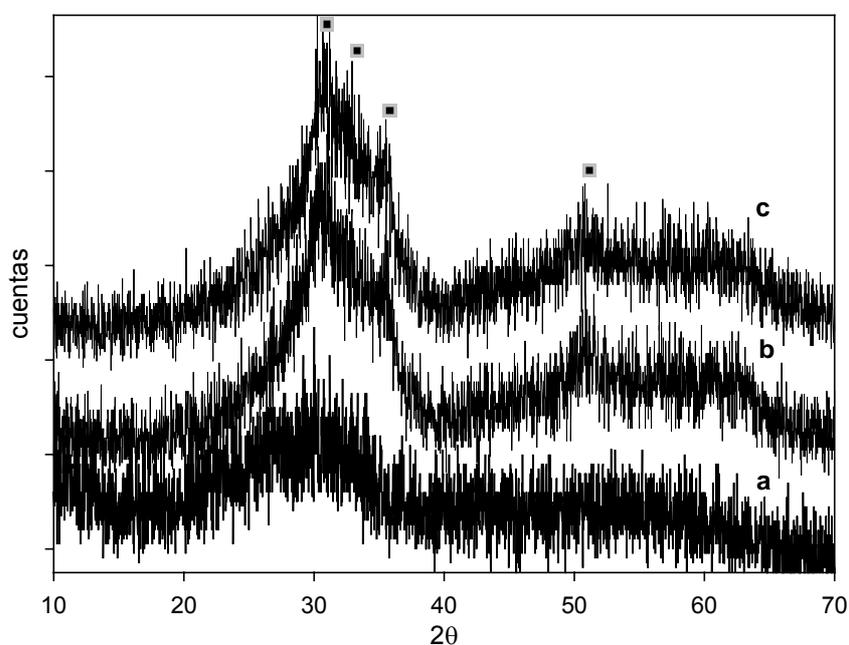


Figura 6.2. DRX catalizador soportado sobre circonia sulfatada. a) precursor a la salida de la estufa de vacío. b) tratado a 150 °C. c) tratado a 400 °C. CuFe₂O₄ (■)

Al analizar el patrón de difracción del material precursor, a la salida de la estufa de vacío, no se detectan los picos de la fase espinela; a diferencia de lo observado en el caso del soporte sin sulfatar (Capítulo 5 - 5.2.1.3.1). Esto sugiere que la sulfatación causaría un retardo en la cristalización de la fase espinela, incipientemente formada sobre el soporte [6].

Al aumentar la temperatura, entre 150 – 400 °C, comienzan a distinguirse picos anchos atribuibles al reordenamiento del soporte y también algunas difracciones agudas correspondientes a la ferrita de Cu. En este rango térmico no hay cambios apreciables en la cristalinidad del soporte, lo cual se evidencia en las cuentas de DRX que se mantienen prácticamente constantes. Los picos de CuFe_2O_4 apenas se destacan como débiles señales bien definidas que se esbozan sobre los domos basales centrados en $2\theta = 30$ y 50° , sugiriendo una baja cristalinidad de la fase formada.

En cambio, el difractograma del catalizador CiZS30-700, tratado térmicamente a 700 °C, el cual se muestra en la Figura 6.3, es notoriamente diferente al de los materiales tratados a menor temperatura.

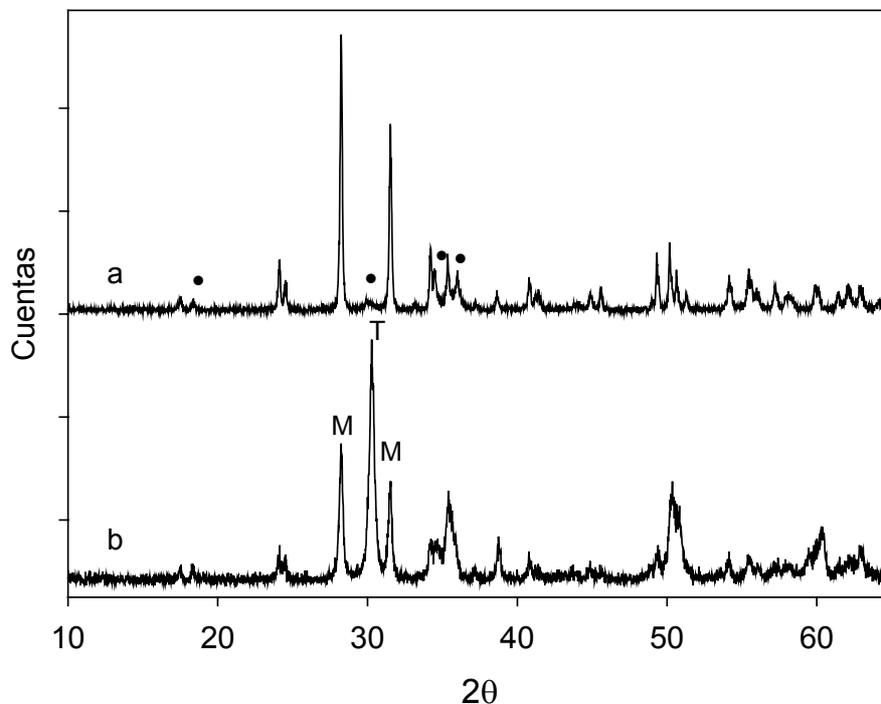


Figura 6.3. DRX catalizador tratado térmicamente a 700 °C. a) CiZr30700 b) CiZS30700

• CuFe_2O_4

En el catalizador CiZS30700 se detectan claramente los picos correspondientes a la fase espinela y ZrO_2 cristalina, tetragonal y monoclinica; aunque con menor grado de cristalinidad que la ZrO_2 sin sulfatar, utilizada como soporte previamente, y cuyo DRX se mostró en la Figura 5.2.

En base al estudio de los espectros FTIR, los cuales se presentan al término de este ítem; se infiere que la desulfatación del soporte, observada espectroscópicamente, causa la cristalización completa del mismo a 700 °C, como se observa por DRX.

Con respecto a la estructura cristalina del ZrO_2 obtenida como producto de este proceso térmico, puede asegurarse que está compuesta en un 65% por la fase tetragonal (JCPDF N° 34-1084), junto con otra monoclinica (JCPDF N° 37-1484), minoritaria.

El porcentaje de la fase circonia tetragonal fue estimado con la siguiente fórmula [7,8]:

$$\% \text{ Tetragonal} = \left(\frac{I_{T(2\theta=30.15)}}{I_{T(2\theta=30.15)} + (I_{M(2\theta=28.16)} + I_{M(2\theta=31.44)})/2} \right) \times 100$$

donde I_T es la intensidad integrada de la fase tetragonal a $2\theta = 30.15^\circ$ y I_M es la intensidad integrada de la fase monoclinica a $2\theta = 28.16^\circ$ y $2\theta = 31.44^\circ$.

Ahmed y colaboradores [7] estudiaron la evolución de la estructura cristalina de la circonia sulfatada con la temperatura y encontraron que al incrementar la temperatura de calcinación entre 600 y 700 °C el porcentaje de fase tetragonal decrece gradualmente. A partir de los 700 °C la fase monoclinica se convierte en mayoritaria. En nuestro caso, el soporte mantiene la fase tetragonal como mayoritaria, aún a 700 °C.

Sin embargo, queda claro que al aumentar la temperatura de calcinación aumenta la proporción de la fase monoclinica [7, 9-12]. Esto viene acompañado de una pérdida de superficie específica [13].

6.2.1.2. FTIR

En primer lugar es interesante comparar los espectros de la ZrO_2 pura y ZrO_2 sulfatada (ZS), los cuales se muestran en la Figura 6.4.

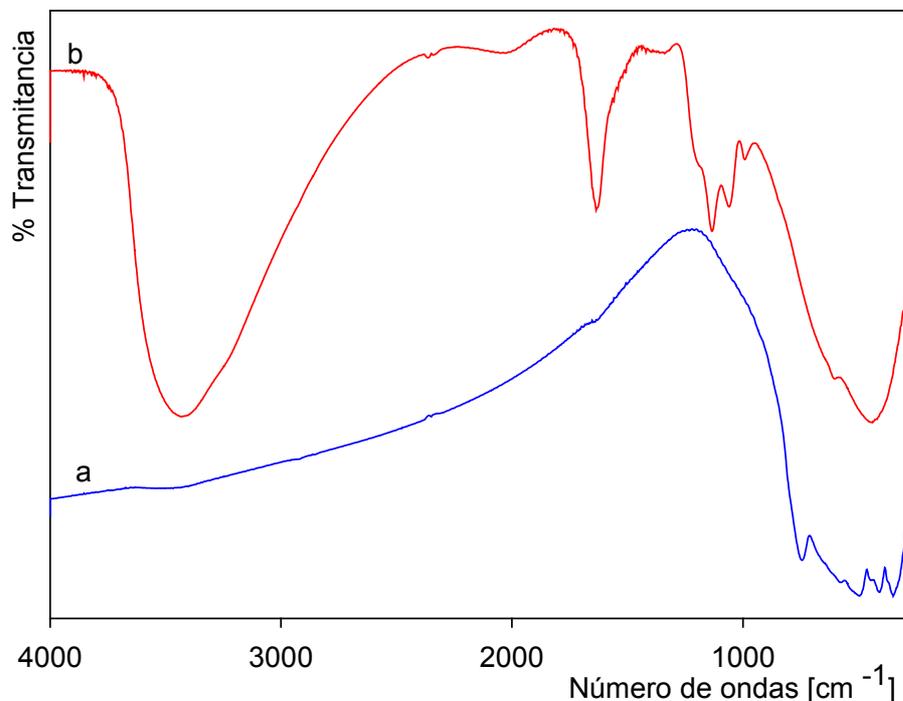


Figura 6.4. FTIR de los soportes a) ZrO_2 pura b) ZrO_2 sulfatada (ZS)

De esta comparación surge que, en el material sulfatado, de naturaleza amorfa, se observan las bandas correspondientes a $\nu(OH)$ y $\delta(HOH)$ de las moléculas de agua que se encuentran adsorbidas sobre la superficie del material, ubicadas en 3434 y 1635 cm^{-1} , respectivamente. En tanto que las absorciones del anión SO_4^{2-} se presentan, principalmente, como una banda triplemente desdoblada en 1113, 1079 y 992 cm^{-1} , debidas al estiramiento antisimétrico del tetraedro (ν_3). Esto refleja la baja simetría de la especie en comparación con el anión libre, caracterizado por una banda única en 1104 cm^{-1} .

Por otra parte, Morterra y colaboradores [13] presentaron un estudio que relaciona la fase cristalina del soporte y las características espectroscópicas

que presenta el sistema $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^-$. Registraron los espectros FTIR de cuatro diferentes sistemas de ZS, obtenidos por diferentes métodos de síntesis y encontraron que todas las muestras exhibieron intensas bandas en el rango $1430\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, debido a las vibraciones $\nu_{\text{S=O}}$, y en el rango $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, asignadas a las vibraciones $\nu_{\text{S-O}}$, la cual se divide en varios componentes que van entre 1100 cm^{-1} y 900 cm^{-1} . En particular, algunas de estas bandas se mostraron bien resueltas y una fuerte absorción en 1080 cm^{-1} , y en $\leq 970\text{ cm}^{-1}$. Bensitel y colaboradores [14] analizaron en detalle las distintas bandas características de sulfatos en la superficie de ZrO_2 y concluyeron que al menos tres especies de sulfatos ligeramente diferentes estaban presentes en la estructura, posiblemente ubicados en diferentes situaciones cristalográficas. Los autores proponen que los componentes espectrales $\nu_{\text{S-O}}$ resueltos en 1080 y $950\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ están muy probablemente correlacionados, y llegan a ser característicos de algunas de las especies covalentes de sulfato formados en la superficie de ZrO_2 . Las vibraciones observadas en el rango $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ son concordantes con las bandas observadas en el catalizador SZ comercial, utilizado en esta investigación; no así las bandas alrededor de 1400 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones $\nu_{\text{S=O}}$, las cuales no fueron observadas en los espectros FTIR del soporte.

En cuanto a las absorciones debidas a las vibraciones del tetraedro ZrO_4 , constituyente del retículo del soporte, podemos decir que se detectan, en el material sulfatado, por debajo de 600 cm^{-1} como una banda con poca resolución, en la misma región, aunque algo más angosta, que la que muestra el espectro de la circonia pura cristalina correspondiente al soporte sin tratamiento. Precisamente se atribuye esta diferencia a la naturaleza amorfa de ZrO_2 sulfatada. La $\delta_{\text{asim}}(\nu_4)$ del anión sulfato no se detecta, debido al solapamiento con esta banda.

Al analizar el espectro del material precursor a la salida de la estufa de vacío, el cual se muestra en la Figura 6.5, se observan, con gran intensidad, las bandas características de los complejos de citrato, con Cu y Fe. Estas bandas se distinguen claramente respecto de las del soporte ZS, antes

discutidas, en la zona intermedia.

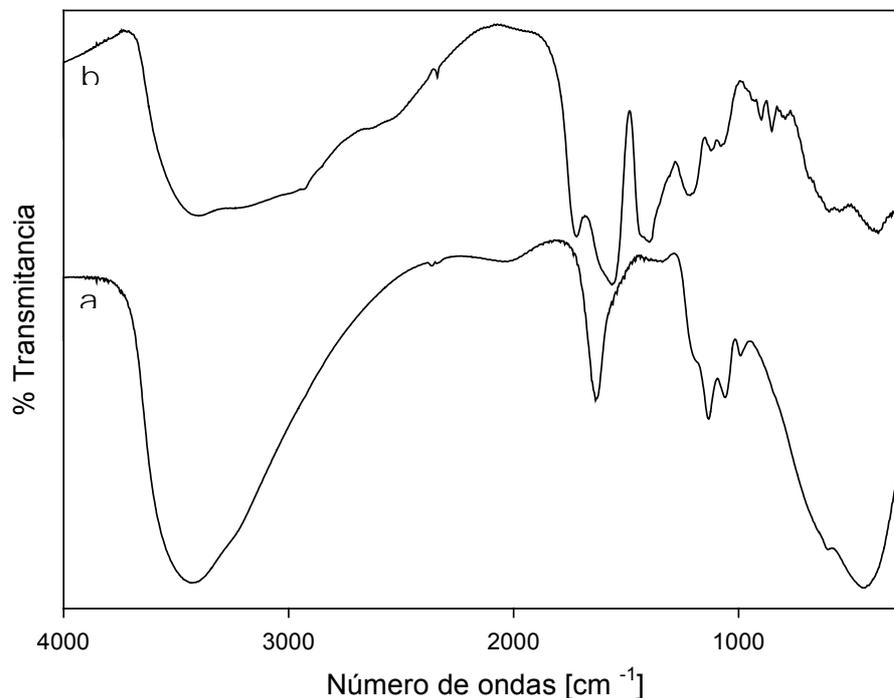


Figura 6.5. Espectros FTIR (a) ZrO_2 sulfatada (ZS). (b) precursor a la salida de la estufa de vacío.

Cabe remarcar que las absorciones características del complejo precursor en el catalizador soportado sobre ZS, aparecen exactamente a los mismos valores de frecuencia que las observadas utilizando circonia sin sulfatar, correspondiente a la serie anteriormente investigada. Esta evidencia confirma que la mezcla de complejos bimetálicos, durante la impregnación, forma sobre el soporte las mismas especies químicas a la salida de la estufa de vacío. Se observa un ensanchamiento hacia menores frecuencias de la banda asignable a los estiramientos de enlace $-OH$, alrededor de 3234 cm^{-1} , debido al solapamiento de estas absorciones provenientes tanto del soporte como del complejo formado sobre su superficie. En la zona media del espectro se distinguen las vibraciones características de los grupos funcionales de los complejos metálicos correspondientes, como fuera asignado en el caso de los materiales soportados sobre ZrO_2 sin sulfatar: la

banda centrada en 1620 cm^{-1} perteneciente a la combinación de los modos de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$ junto a la $\delta(\text{HOH})$ de H_2O ; y la banda desdoblada más intensa del espectro con una componente central ubicada en 1384 cm^{-1} atribuible a la combinación de las vibraciones $\nu(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C}-\text{OH})$ y $\nu(\text{CH}_2)$ de las moléculas de citrato coordinadas a Fe^{3+} y Cu^{2+} .

También se distingue el triplete ubicado en $1737, 1727$ y 1712 cm^{-1} , perteneciente al ligando libre, aunque de baja intensidad, debido a que se utiliza en la preparación un ligero exceso de citrato, a fin de asegurar la formación total de los complejos de ambos metales, durante el tratamiento en estufa de vacío. Es posible comprobar que la reacción de las sales metálicas con el ácido cítrico fue completa ya que no se observan las bandas características del anión nitrato en 825 cm^{-1} .

Los espectros del catalizador soportado sobre ZS tratados térmicamente entre 150 y $700\text{ }^\circ\text{C}$ se presentan en la Figura 6.6. Los mismos muestran una evolución en las bandas sobre cuya base se discute la descomposición térmica de la mezcla de complejos metálicos “anclados” sobre el soporte.

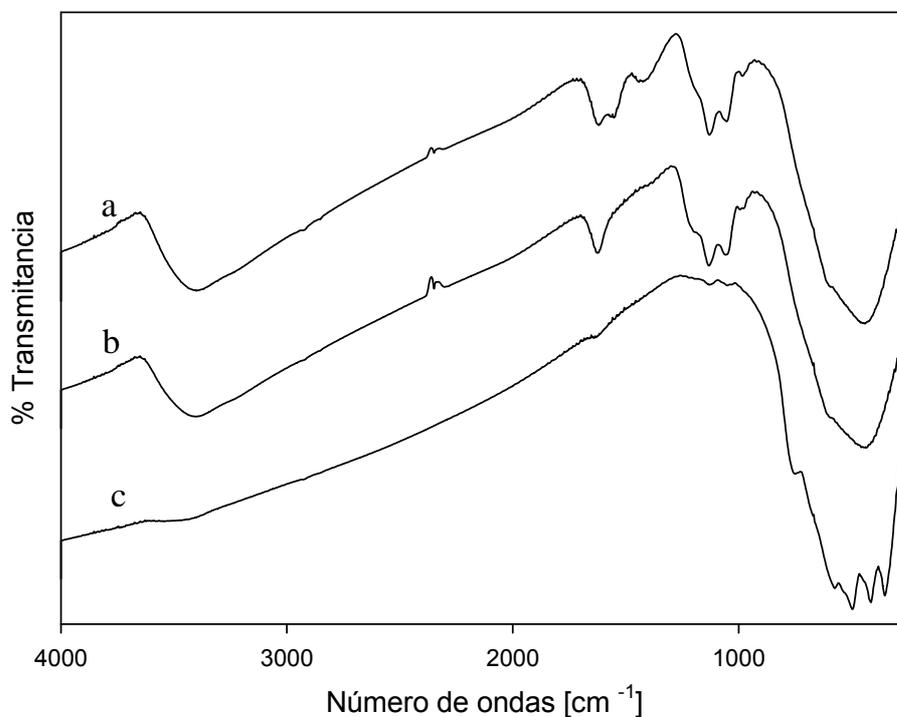


Figura 6.6. FTIR del catalizador CiZS30% (a) a $150\text{ }^\circ\text{C}$. (b) a $400\text{ }^\circ\text{C}$. (c) a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Si bien en el material obtenido a la salida de la estufa de vacío se detectan las bandas debidas al citrato, luego del tratamiento térmico a 150°C, el rasgo más distintivo que muestran los espectros es que las bandas del complejo precursor se reducen notablemente y desaparecen las absorciones del ligando libre indicando la completa descomposición térmica del exceso de ácido cítrico. A 400°C las bandas del complejo precursor ya no se detectan; lo que hace suponer, por comparación con el espectro del precursor sin soportar a igual temperatura, que el mismo se ha transformado en fase espinela. Y siguen siendo observables las vibraciones de los grupos OH y SO_4^- , superficiales.

En el espectro del material tratado a 700 °C se observa que las bandas asociadas al estiramiento antisimétrico (ν_3) del anión SO_4^- desaparecen completamente. Esta evidencia junto al hecho que, a esta temperatura, el catalizador soportado se convierte en un material completamente cristalino, de acuerdo al análisis realizado por DRX, sugiere que la desulfatación del soporte está acompañada de una transición “amorfo a cristalino” de ZrO_2 .

A 700 °C, los espectros muestran sólo bandas debidas a ZrO_2 , distinguiéndose todos los componentes de ν_3 del tetraedro ZrO_4 que forma la estructura, lo que revela, en concordancia con los DRX, que a ésta temperatura el material desulfatado ha evolucionado hacia su completa cristalinidad.

Desafortunadamente las vibraciones características de la fase espinela que cristaliza sobre la superficie del soporte, claramente detectable por DRX a esta temperatura, no son observables ya que se encuentran solapadas completamente con la ancha e intensa banda del soporte en la región de baja energía del espectro.

En el caso del catalizador soportado sobre ZS es detectable un remanente del complejo precursor a 150 °C, a diferencia de lo que sucede para el catalizador soportado sobre ZrO_2 pura cristalina, en el que la desaparición de las bandas del precursor es prácticamente total luego del tratamiento térmico a esta misma temperatura.

Esta evidencia apunta a que, la descomposición térmica del precursor para generar la fase espinela, estaría retardándose debido a la naturaleza amorfa del soporte y a la presencia de iones SO_4^- y OH^- sobre su superficie.

En cuanto a la deshidroxilación causada por calcinación se puede observar, en base a los espectros FTIR de la Figura 6.6, que las bandas de $-\text{OH}$ se observan claramente hasta 400°C , a diferencia de lo que ocurre con la ZrO_2 pura. Recién en el espectro del material obtenido a 700°C se observa la completa deshidroxilación, acompañada por desulfatación; lo que demuestra que en las muestras sulfatadas hay un retardo de la deshidroxilación por tratamiento térmico, en comparación con los materiales soportados sobre ZrO_2 .

6.2.1.3. Espectroscopía Mössbauer

Se registró el espectro Mössbauer a temperatura ambiente del catalizador soportado sobre ZS con 30% de carga, obtenido a 150°C . El mismo se muestra en la Figura 6.7 y sus correspondientes parámetros de ajuste en la Tabla 6.1.

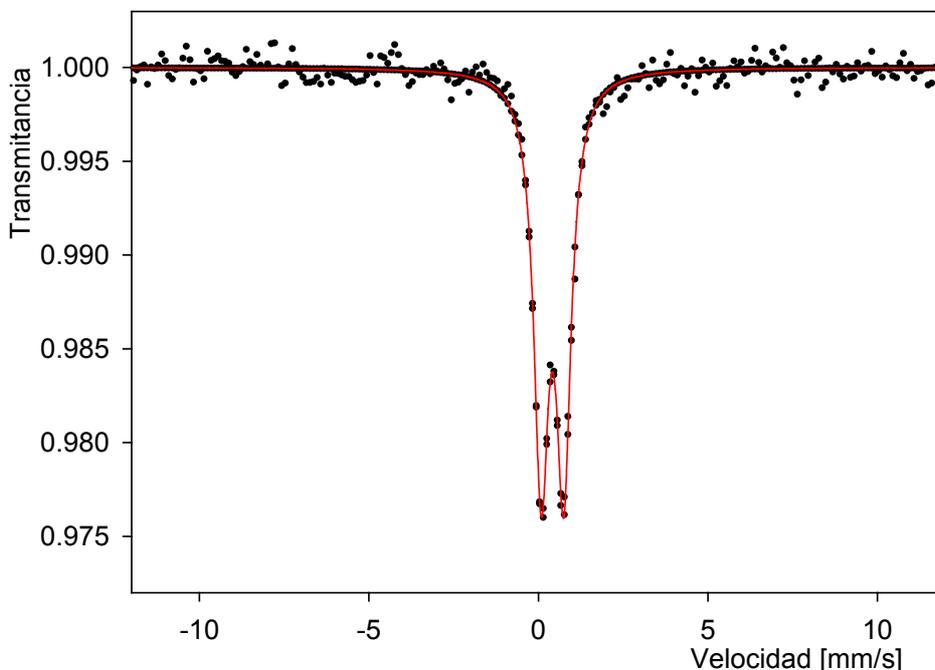


Figura 6.7. Espectro Mössbauer registrado a temperatura ambiente del catalizador CiZS30-150 .

Como se mencionó en los capítulos anteriores, el espectro Mössbauer de la ferrita másica CuFe_2O_4 tetragonal, está compuesto por dos sextupletes magnéticos (M_O y M_T) con campos hiperfinos (H) de 51.0 y 48.2 T a temperatura ambiente, que corresponden a iones Fe^{3+} ubicados en huecos octaédricos (sitios B) y tetraédricos (sitios A) de la red [15, 16].

Tabla 6.1. Parámetros Mössbauer obtenidos por ajuste del espectro del catalizador fresco CiZS30-150, registrado a 25 °C.

Parámetros	M_O	M_T	P_1
H(T)	—	—	—
δ (mm/s)			0.41
2ε (mm/s)			—
Δ (mm/s)			0.67
A (%)			100

(H) campo magnético hiperfino, (δ) corrimiento isomérico, (Δ) desdoblamiento cuadrupolar, (ε) corrimiento cuadrupolar, (A) área relativa.

Esta muestra presenta una sola señal central, que fue ajustada con un doblete paramagnético, cuyos parámetros hiperfinos se corresponden con especies de Fe^{3+} . Para llevar a cabo una asignación más específica de esta especie sería necesario obtener el espectro a temperaturas más bajas. Sin embargo, el hecho de que toda la señal sea paramagnética a temperatura ambiente, estaría indicando que las partículas, probablemente de CuFe_2O_4 , estén presentes en tamaños muy pequeños.

6.2.1.4. RTP

Las curvas de RTP de la ferrita de cobre másica (CIT700) y de las muestras soportadas sobre $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^-$ (CiZS30), preparadas por ruta de citrato y tratadas térmicamente a 150, 400 y 700 °C, se muestran en la Figura 6.8.

Los catalizadores, tanto másico como soportado, sintetizados a 700 °C presentan dos picos de consumo de H_2 , en tanto que en los materiales obtenidos a menores temperaturas aparece una señal adicional por encima de los 600 °C.

El gran pico de consumo a baja temperatura, con un máximo aproximadamente en 385 °C para el catalizador másico, se corre a ~280 °C para todos los catalizadores soportados sobre ZS. El corrimiento de esta señal hacia menores temperaturas para los materiales soportados, respecto del catalizador másico CIT700, indica que la presencia del soporte aumenta la reducibilidad de la ferrita de Cu.

En los catalizadores soportados tratados térmicamente a 150 y 400 °C los termogramas presentan una señal importante alrededor de los 280 °C y a mayores temperaturas presentan, una señal de mediana intensidad cercana a los 500 °C que además exhibe un leve hombro, y una señal más pequeña por encima de los 600 °C. Los picos de consumo de H_2 registrados por debajo de 400 °C son asignables a la reducción de CuFe_2O_4 a Cu^0 y Fe_3O_4 [17]. En tanto que los picos de consumo registrados alrededor de los 500 °C pueden asignarse a la reducción de la magnetita a FeO , en primer lugar, y la reducción del óxido ferroso a Fe^0 posteriormente [18]. La señal registrada a los 600 °C es asignada a la reducción de los sulfatos presentes en el soporte. Se incluyó en la Figura 6.8 el diagrama RTP del soporte, con fines comparativos. De esta comparación podemos observar que los picos de reducción de los sulfatos se ensanchan con un corrimiento hacia menores temperaturas.

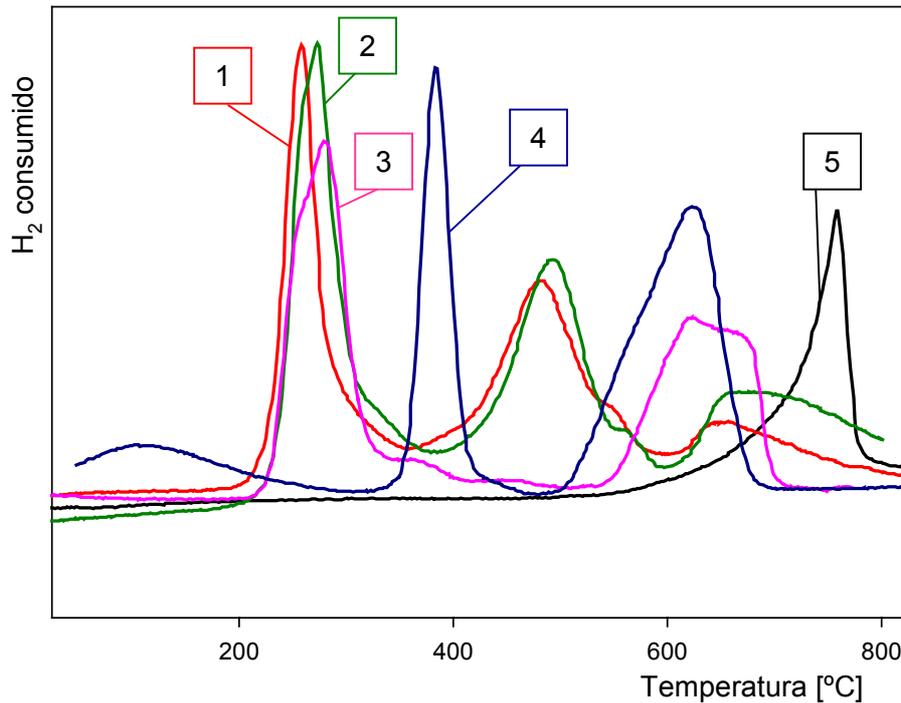


Figura 6.8. Reducción a Temperatura programada con H₂ de los soportados.

1) CiZS30-150, 2) CiZS30-400, 3) CiZS30-700, 4) CIT700, 5) ZS

En el catalizador CiZS30-700 este proceso de reducción de los sulfatos no se observa, puesto que este material se ha desulfatado por completo, como se demostró por FTIR. También es interesante destacar que los picos de reducción de la ferrita soportada, se separan respecto del material másico, lo que beneficiaría las propiedades redox del material.

6.2.1.5. SEM-EDAX

En la Figura 6.9 se muestra la micrografía SEM del catalizador con 30% de carga obtenido a 400 °C.

La superficie del catalizador presenta aspecto irregular, con partículas poco definidas, pero de bordes redondeados. Se distingue el crecimiento de partículas sobre el soporte y zonas donde existirían depresiones o canales.

Los mapeos indican una buena dispersión de los sitios de Cu sobre la

superficie. De acuerdo a lo esperado, los sitios de Fe duplican los de Cu.

También es posible observar, en esta micrografía, la presencia de partículas sueltas, mucho más pequeñas. Esto podría indicar la existencia de partículas de ferrita nanométrica, sin soportar.

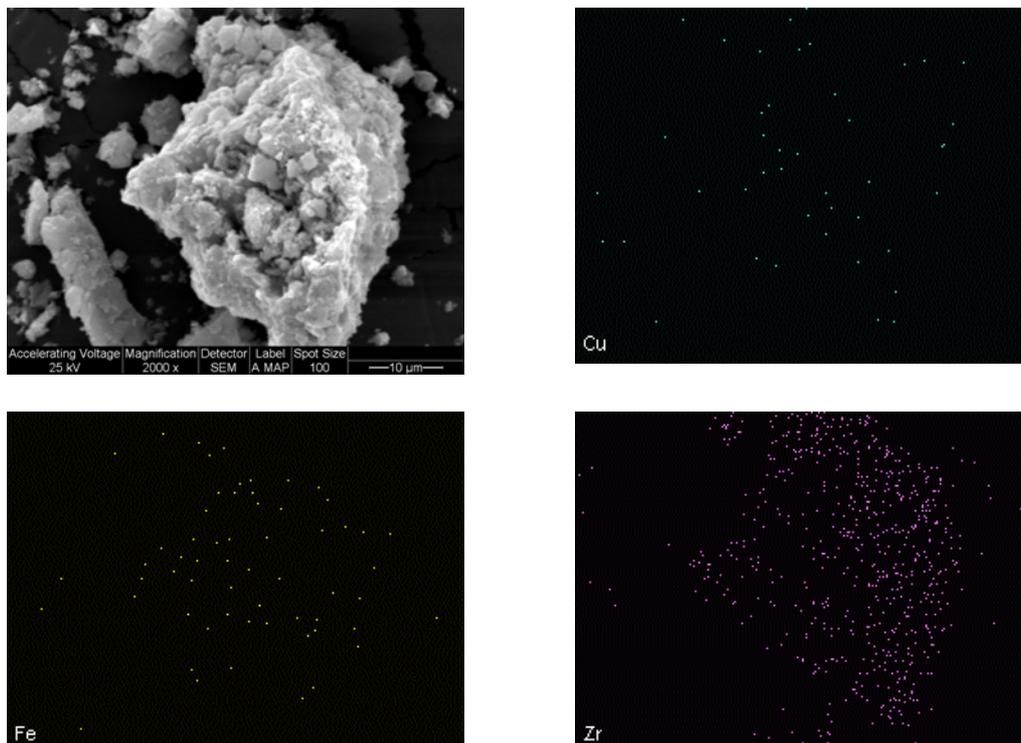


Figura 6. 9. Micrografía SEM del catalizador CiZS30-400 y sus respectivos mapeos de Cu, Fe y Zr. (Magnificación: 2000)

6.2.2. Catalizadores soportados sobre α -Al₂O₃.

6.2.2.1. DRX.

En este caso, se utilizó como soporte alfa alúmina cristalina, cuyo difractograma se ajusta al patrón de difracción JCPDF N° 43-1484.

Los difractogramas de algunos de los materiales soportados sobre alúmina se presentan en la Figura 6.10.

Estos diagramas muestran claramente la estructura del soporte a lo largo de todo el rango de temperaturas. El soporte no ve afectada su cristalinidad por impregnación con el complejo precursor de citratos. Esto se evidencia en el hecho de que las difracciones del soporte no sufren modificaciones significativas en el número de cuentas durante la impregnación del mismo y posterior tratamiento térmico. Solo se observa un aumento progresivo de la cristalinidad de la ferrita con el aumento de la temperatura.

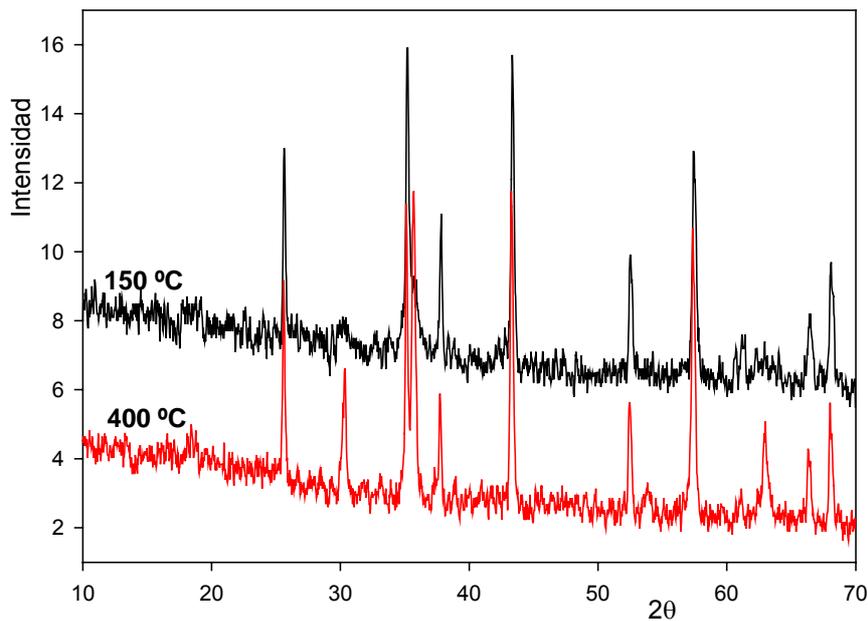


Figura 6.10. Difractogramas de los catalizadores soportados sobre alúmina tratados térmicamente a 150 y 400 °C.

Los picos de la espinela, correspondientes a CuFe_2O_4 tetragonal JCPDF N° 06-0545, se observan débilmente a partir de los 150 °C. Esto denota la baja cristalinidad de la ferrita formada sobre el soporte.

Estos picos se incrementan notablemente con el tratamiento térmico a mayores temperaturas, debido al aumento de la cristalinidad de la fase espinela formada.

6.2.2.2. FTIR

En la Figura 6.11 se muestran los espectros de los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 a cada temperatura de síntesis.

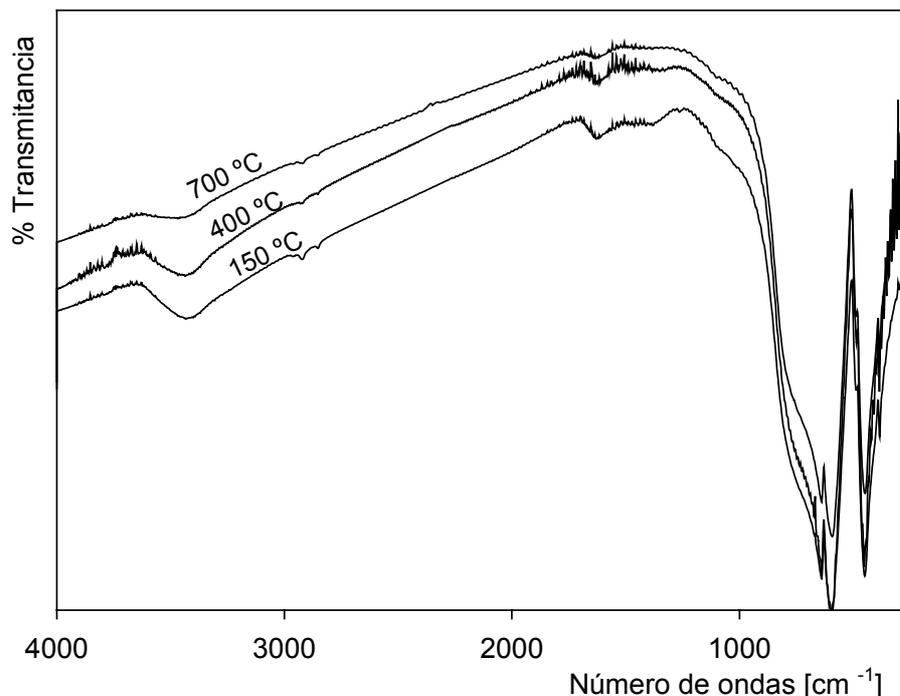


Figura 6.11. Espectros FTIR de las muestras soportadas sobre alúmina a cada temperatura de síntesis.

En el espectro del material tratado a 150 °C, las absorciones débiles en 3435 cm^{-1} son debidas a estiramientos H-OH, en tanto que la señal alrededor de 1600 cm^{-1} es atribuible a la deformación angular del H_2O . También se observa una débil señal en 1380 cm^{-1} asignable a la presencia de vestigios de precursor remanente. En la zona de baja energía se ven muy claramente las dos bandas correspondientes a las vibraciones del soporte. La banda intensa desdoblada en 639 y 595 cm^{-1} es asignada a los estiramientos de enlace de los octaedros AlO_6 que forman la estructura de la alfa alúmina; en tanto que el triplete con máximos en 487, 449 y 384 cm^{-1} se asocian a modos de deformación del mismo poliedro [17].

También en este caso, las vibraciones características del soporte se solapan con las bandas de la ferrita de Cu, ya formada a esta temperatura, según el análisis de los DRX.

A 400 y 700 °C no se observan cambios en las bandas correspondientes al soporte; en tanto que la débil señal del precursor remanente, observada a 150 °C, desaparece con el tratamiento térmico.

6.2.2.3. Espectroscopía Mössbauer

El espectro Mössbauer, registrado a temperatura ambiente, del catalizador fresco soportado sobre Al_2O_3 , sintetizado a 150 °C y conteniendo 30 % de ferrita de Cu (CiAl30-150), se muestra en la Figura 6.12; y sus correspondientes parámetros de ajuste en la Tabla 6.2

Recordemos que el espectro Mössbauer de la ferrita másica CuFe_2O_4 tetragonal, está compuesto por dos sextupletes magnéticos (M_O y M_T) con campos hiperfinos (H) de 51.0 y 48.2 T a temperatura ambiente, que corresponden a iones Fe^{3+} ubicados en huecos octaédricos (sitios B) y tetraédricos (sitios A) de la red [15, 16].

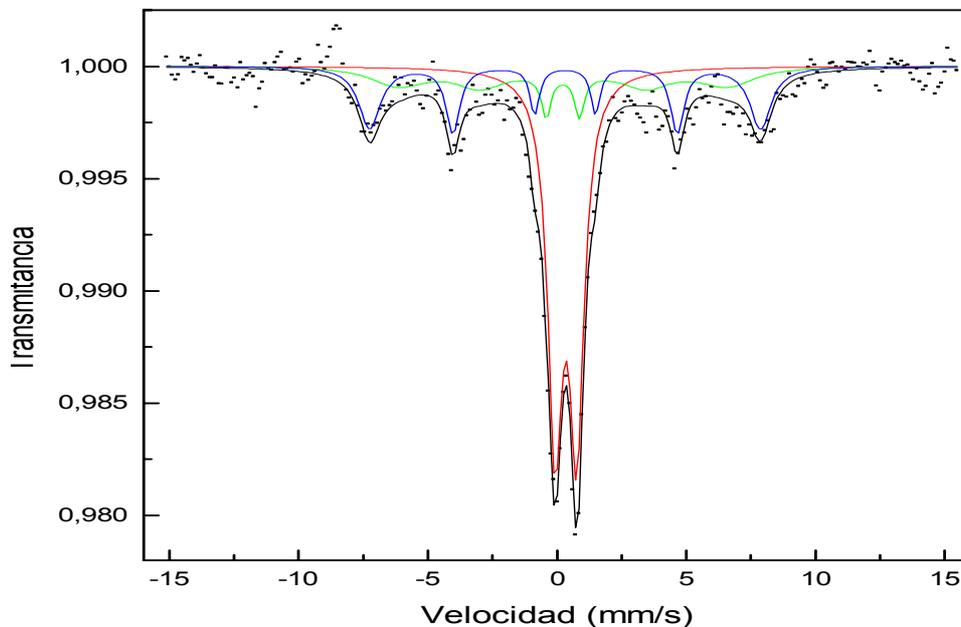


Figura 6.12. Espectro Mössbauer registrado a temperatura ambiente del catalizador CiAl30-150.

En el espectro Mössbauer del catalizador CiAl30-150, registrado a temperatura ambiente, puede observarse un doblete central y dos sextupletes, ambos de líneas anchas. La curvatura del fondo está indicando la presencia de relajación superparamagnética. Este espectro fue ajustado con un doblete y dos sextupletes.

Tabla 6.2. Parámetros Mössbauer obtenidos por ajuste del espectro del catalizador fresco CiAl30-150, registrado a 25 °C.

Parámetros	M _O	M _T	P ₁
H(T)	52.0	42.9	—
δ (mm/s)	0.31	0.22	0.34
2ε(mm/s)	0	0	—
Δ (mm/s)	—	—	0.84
A (%)	26	22	52

(H)campo magnético hiperfino, (δ)corrimiento isomérico, (Δ)desdoblamiento cuadrupolar, (ε)corrimiento cuadrupolar, (A)área relativa.

De acuerdo a los parámetros hiperfinos obtenidos en el ajuste, el doblete es asignado a Fe³⁺ de la espinela presente en cristales pequeños y los dos sextupletes a Fe³⁺ ocupando huecos tetraédricos y octaédricos del CuFe₂O₄ másica. La existencia de relajación estaría indicando la presencia de una distribución de tamaños de partícula de la espinela.

Si se comparan los materiales tratados a la misma temperatura con ambos soportes (CiAl30-150 y CiZr30-150), observamos que los materiales presentan asignaciones espectrales muy distintas. Sin embargo, el punto de coincidencia sería el hecho de que, para ambos espectros, el doblete central representa la señal más importante, con el 50% aproximadamente del total de la señal. El catalizador CiZr30-150 presenta, además, un sextuplete

adicional que fue asignado a la presencia de un grado significativo de relajación y/o desorden magnético, que no se detecta en el catalizador soportado sobre alúmina.

6.2.2.4. RTP

En la Figura 6.13 se representan los diagramas de reducción de los catalizadores de CuFe_2O_4 soportado sobre alfa alúmina, tratados térmicamente a 150, 400 y 700 °C.

En las muestras soportadas se observan las mismas señales de reducción que en la CuFe_2O_4 másica, aunque con corrimientos a menores temperaturas de los picos de reducción. En este sentido, la presencia del soporte parece no modificar las especies reducibles, pero si su reducibilidad.

La temperatura de reducción se incrementa con la temperatura de síntesis, pero sin alcanzar los valores del material másico.

Es evidente que los sólidos soportados se reducen a menor temperatura que el sólido másico.

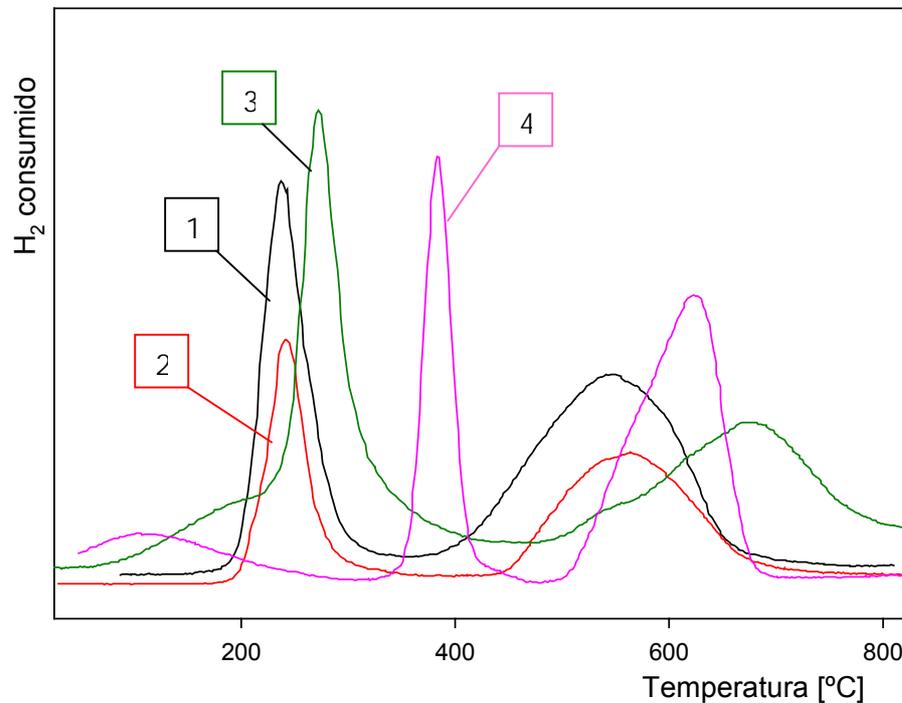


Figura 6.13. Diagramas RTP de CuFe_2O_4 soportada sobre alúmina.

1) CuAl30-150 2) CuAl30-400 3) CuAl30-700 4) CuFe_2O_4

En concordancia con lo reportado por la bibliografía [19-21], el pico a bajas temperaturas corresponde a la reducción de CuFe_2O_4 a Cu^0 y Fe_3O_4 , y el pico a mayor temperatura es asignable a la reducción de Fe_3O_4 a Fe^0 .

6.2.2.5. SEM-EDAX

Con el fin de analizar la morfología de los catalizadores soportados sobre alúmina y comparar los resultados con los obtenidos para los restantes catalizadores soportados, se realizaron las micrografías SEM-EDAX de los mismos.

En la Figura 6.14 se muestra la micrografía del catalizador soportado sobre alúmina, tratado térmicamente a 400 °C, con sus respectivos mapeos de Cu, Fe y Al. En la misma puede observarse que los granos del sólido son irregulares, pero de bordes redondeados, por lo que presentan aglomeración. La superficie presenta una rugosidad no homogénea, que se debería a la fase activa soportada sobre los granos del soporte. La misma descripción superficial presenta Buodaghi y colaboradores [22] para la superficie de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida por síntesis mecano-química asistida, partiendo de Fe_2O_3 y Al. Las micrografías del material final, obtenidas con una alta magnificación, revelaron que algunas pequeñas partículas se encontraban estrechamente adheridas a la superficie rugosa de partículas relativamente más grandes.

Sobre la superficie del sólido CiAl30-400, al igual que en el catalizador soportado sobre ZS, se observa la formación de algunas cavidades o canales, lo que podría explicarse en función del método de síntesis, ya que durante el tratamiento térmico se produce la descomposición del precursor de citrato, impregnado sobre la superficie del soporte, liberando gases.

Los mapeos EDAX vuelven a poner en evidencia que la superficie del soporte no se encuentra totalmente recubierta por el catalizador, ya que el mapeo de aluminio muestra un alto número de sitios de Al. Los sitios de Cu se encuentran muy dispersos y en muy baja proporción en relación con los de Al. Lo mismo se observa para los sitios de Fe. Sin embargo, estos últimos

se presentan en un mayor número frente a los de Cu, como es esperable.

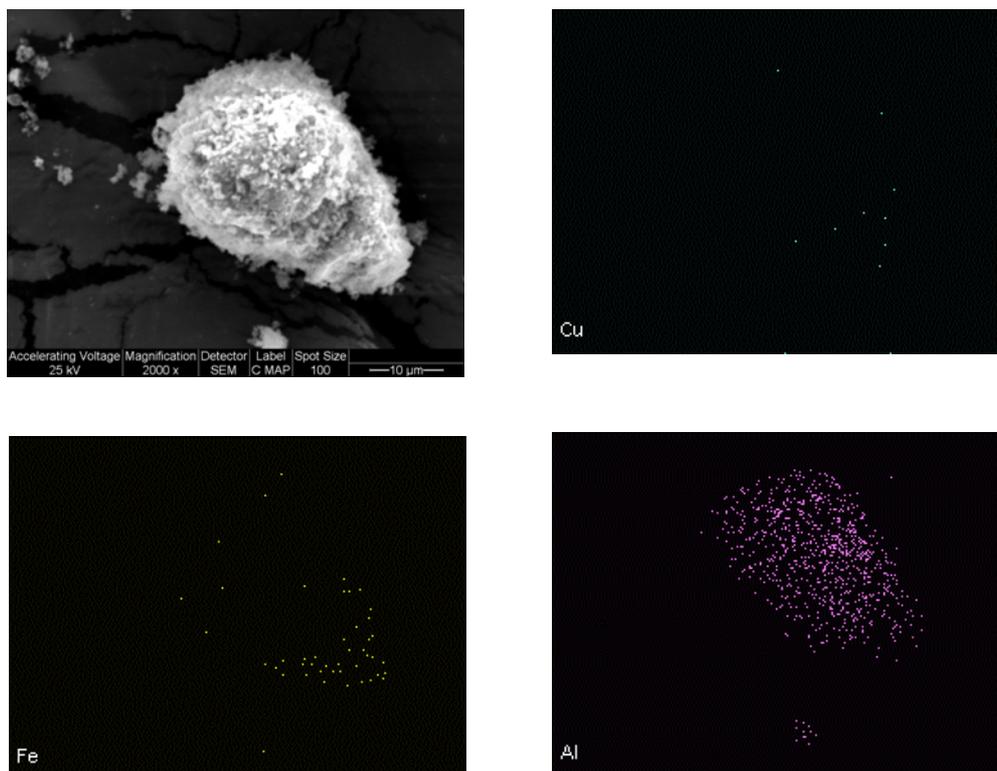


Figura 6.14. Micrografía SEM del catalizador CiAl30-400 y sus respectivos mapeos de Cu, Fe y Al. (Magnificación: 2000)

6.2.3. Catalizadores soportados sobre ZSM-5.

6.2.3.1. DRX.

En la Figura 6.15 se muestran los diagramas de las muestras soportadas sobre zeolita ZSM-5.

En general, el patrón DRX de estos catalizadores está dominado por los picos característicos del soporte zeolítico, tanto en el precursor como en el material tratado térmicamente a elevadas temperaturas. No obstante, el DRX del precursor, a la salida de la estufa de vacío, muestra una disminución de la cristalinidad del soporte zeolítico luego de la impregnación del mismo con

el complejo de citratos de Cu-Fe. Además presenta un cambio en la relación de intensidad I/I_0 de los picos más intensos. Esto se evidencia en el hecho de que las dos intensidades relativas mayores se invierten.

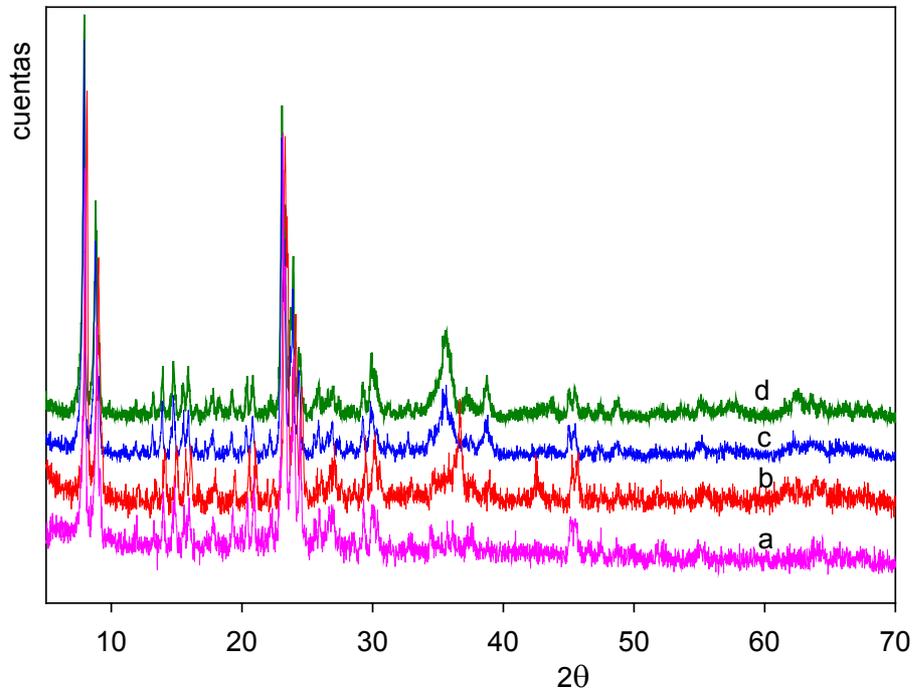


Figura 6.15. Diffractogramas de los catalizadores soportados sobre ZSM-5.
a) precursor b) CiZe30-150 c) CiZe30-400 d) CiZe30-700

Los principales cambios en el DRX se detectan en la región ubicada entre $30-45^\circ$ de 2θ , cuando el precursor es sometido a pirólisis entre $150-700^\circ\text{C}$. El DRX del material tratado a 150°C , muestra los picos característicos del soporte zeolítico que mantienen su cristalinidad con respecto al precursor, por un lado, y también la aparición de dos nuevas difracciones, de mediana intensidad, en $2\theta = 36.7^\circ$ y 42.5° , las que se atribuyen a la posible presencia de Cu_2O (JCPDF N° 05-0667).

Luego de la calcinación a 400°C , se observa la desaparición del pico $2\theta = 42.5^\circ$ y que la señal próxima a $2\theta \cong 37^\circ$ se desdobra en tres picos de intensidad moderada a baja, con el corrimiento del primero hacia menor ángulo de difracción, lo que se atribuye a la formación de la fase ferrita. A

partir de 700°C, esta señal incrementa su intensidad, atribuible al aumento de cristalinidad de la fase formada.

En cuanto a los picos DRX asignables a la estructura zeolítica, aumentan considerablemente su intensidad en el rango térmico 400-700°C, pero sin alcanzar la cristalinidad del soporte original utilizado para preparar el catalizador. Por otra parte se recuperan por completo las relaciones de intensidad I/I_0 , lo que demuestra que no hay cambios en la estructura del soporte durante la activación térmica del catalizador.

6.2.3.2. FTIR

En la Figura 6.16 se muestran los espectros de las muestras soportadas sobre zeolita.

El precursor a la salida de la estufa de vacío muestra las bandas típicas del soporte asociadas al esqueleto de aluminosilicatos de la ZSM-5, entre las que se destacan, la banda más intensa del espectro, desdoblada en 1227 y 1099 cm^{-1} , debida al estiramiento de los enlaces Al-O-Si de los tetraedros que forman la estructura, y los modos de deformación de las mismas unidades poliédricas observables por debajo de 600 cm^{-1} , con mediana intensidad.

La absorción ancha, en la zona de alta energía del espectro, centrada en 3435 cm^{-1} , se asocia a las vibraciones de las moléculas de agua coordinadas a la estructura de la zeolita, provenientes de los estiramientos del -OH, junto a la deformación H-OH, ubicada en 1600 cm^{-1} .

Cabe aclarar que en los catalizadores soportados sobre zeolita estas bandas están solapadas con las vibraciones correspondientes a la misma especie proveniente del precursor a la salida de la estufa de vacío. Se atribuye el ensanchamiento de la banda de 3435 cm^{-1} hacia menores frecuencias a la formación de puentes de H en el precursor, que luego desaparecen con el tratamiento térmico.

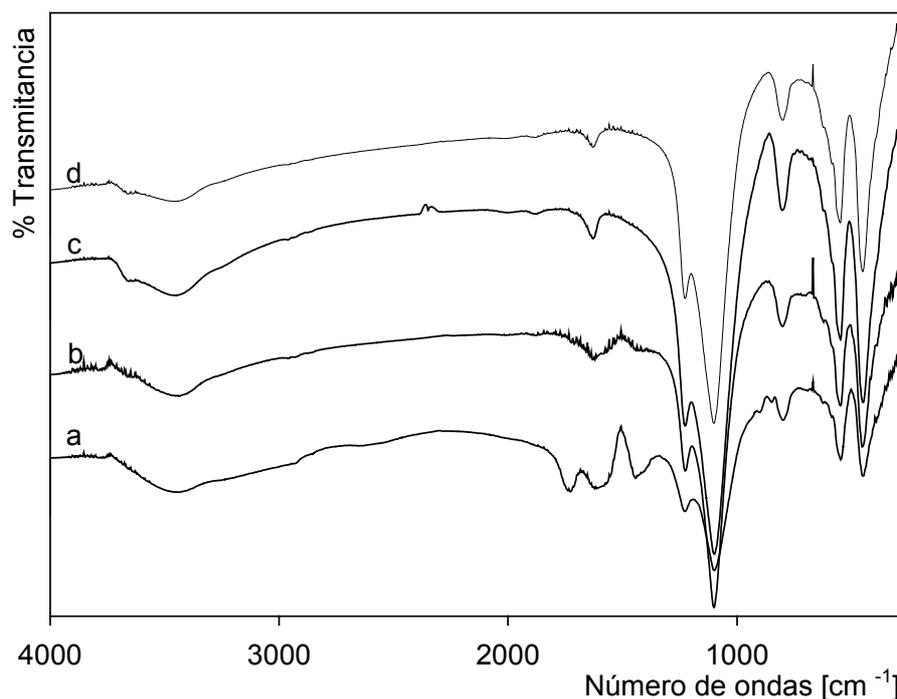


Figura 6.16. Espectros FTIR de los catalizadores soportados sobre ZSM-5
a) precursor b) CuZr30-150 c) CuZr30-400 d) CuZr30-700

En la zona media del espectro se detectan las absorciones asociadas al complejo Cu-Fe con citrato, formado sobre la superficie y en las cavidades del soporte. Son distinguibles las frecuencias en torno a 1620 y 1442 cm^{-1} , correspondientes a los grupos funcionales presentes en el complejo, y también una banda debida al ligando libre centrada en 1727 cm^{-1} .

Por comparación con los espectros de otros materiales precursores obtenidos sobre soportes no silico-aluminosos, se observa que las principales bandas del complejo con citrato aparecen en las mismas posiciones; a partir de lo cual se infiere que los complejos bimetálicos formados por impregnación, a la salida de la estufa de vacío, son idénticos.

Estas absorciones desaparecen durante el tratamiento térmico a 150°C, ya que sólo se detecta una débil señal próxima a 1440 cm^{-1} , indicando la completa degradación térmica del precursor.

Los espectros IR no muestran cambios en el rango térmico entre 400-

700°C, excepto por las modificaciones que se observan en la banda de estiramiento –OH, en la región de más alta energía del espectro. Luego del tratamiento térmico se distingue una señal diferenciada en 3650 cm⁻¹ asignable a la vibración de los oxidrilos puente de los grupos Si-(OH)-Al correspondiente a sitios ácidos de Brönsted, no observable en los materiales debajo de 400°C. La existencia de las bandas intensas, correspondientes a modos deformacionales de los poliedros AlO₄ y SiO₄ condensados que componen la red zeolítica, debajo de 600 cm⁻¹, impiden detectar las bandas asociadas al óxido mixto con estructura de espinela, las cuales se ubican en la misma región.

6.2.3.3. Espectroscopia Mössbauer

Al igual que para los catalizadores soportados sobre alúmina, se registró el espectro Mössbauer a temperatura ambiente del catalizador soportado sobre ZSM-5 obtenido a 150 °C y con una carga de ferrita de 30% P/P. El mismo se muestra en la Figura 6.17 y sus correspondientes parámetros de ajuste en la Tabla 6.3.

Como ya se mencionó anteriormente, el espectro Mössbauer de la ferrita másica CuFe₂O₄ tetragonal, está compuesto por dos sextupletes magnéticos (M_O y M_T) con campos hiperfinos (H) de 51.0 y 48.2 T a temperatura ambiente, que corresponden a iones Fe³⁺ ubicados en huecos octaédricos (sitios B) y tetraédricos (sitios A) de la red [15, 16].

Esta muestra presenta una sola señal central, que fue ajustada con un doblete paramagnético, cuyos parámetros hiperfinos se corresponden con especies de Fe³⁺. Este espectro es similar al obtenido para el catalizador CiZS30-150. Del mismo modo que para este material, para llevar a cabo una asignación más específica de esta especie sería necesario obtener el espectro a temperaturas más bajas.

Sin embargo, el hecho de que toda la señal sea paramagnética a temperatura ambiente, estaría indicando que las partículas, probablemente de CuFe₂O₄, estén presentes en tamaños muy pequeños, ubicadas probablemente en el interior de los canales de la zeolita. Un espectro a

temperaturas por debajo de la temperatura de bloqueo podría verificar estas conclusiones.

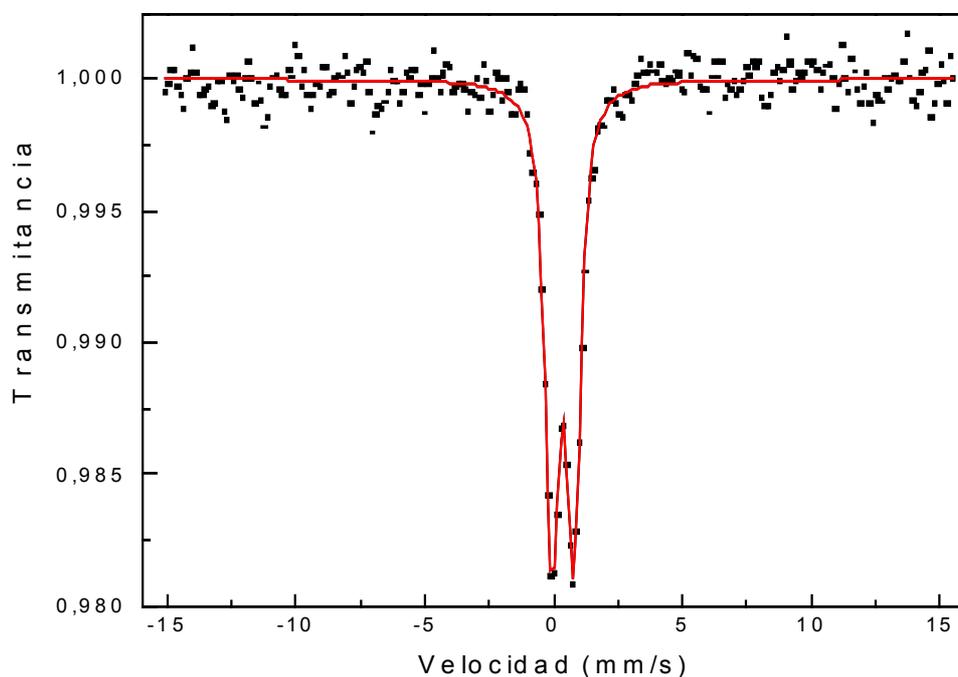


Figura 6.17. Espectro Mössbauer registrado a temperatura ambiente del catalizador CeZr_{30-150} .

Tabla 6.3. Parámetros Mössbauer obtenidos por ajuste del espectro del catalizador fresco CeZr_{30-150} , registrado a 25 °C.

Parámetros	M_0	M_T	P_1
H(T)	—	—	—
δ (mm/s)			0.34
2ε (mm/s)			—
Δ (mm/s)			0.84
A (%)			100

(H) campo magnético hiperfino, (δ) corrimiento isomérico, (Δ) desdoblamiento cuadrupolar, (ε) corrimiento cuadrupolar, (A) área relativa.

6.2.3.4. RTP.

La reducibilidad de las muestras soportadas sobre zeolita ZSM-5 se representa en la Figura 6.18.

Antes de analizar los termogramas de esta serie resulta interesante repasar la literatura sobre zeolitas [23], la cual ha descrito tres tipos de especies de cobre resultantes de la impregnación e intercambio de Cu sobre estos materiales: (1) iones aislados que interactúan con el esqueleto de Al, ya sea con o sin un ligando fuera de la estructura, (2) $[\text{Cu-O-Cu}]^+$ oxocaciones dentro de los canales, y (3) partículas de óxido en la superficie externa. Varios autores [24-26] han informado que los iones Cu^{2+} aislados son las especies más activas para SCR-HC con NO. Valyon y Hall [27] señalaron que el Cu^{2+} y Cu^+ posiblemente trabajan juntos como especie activa.

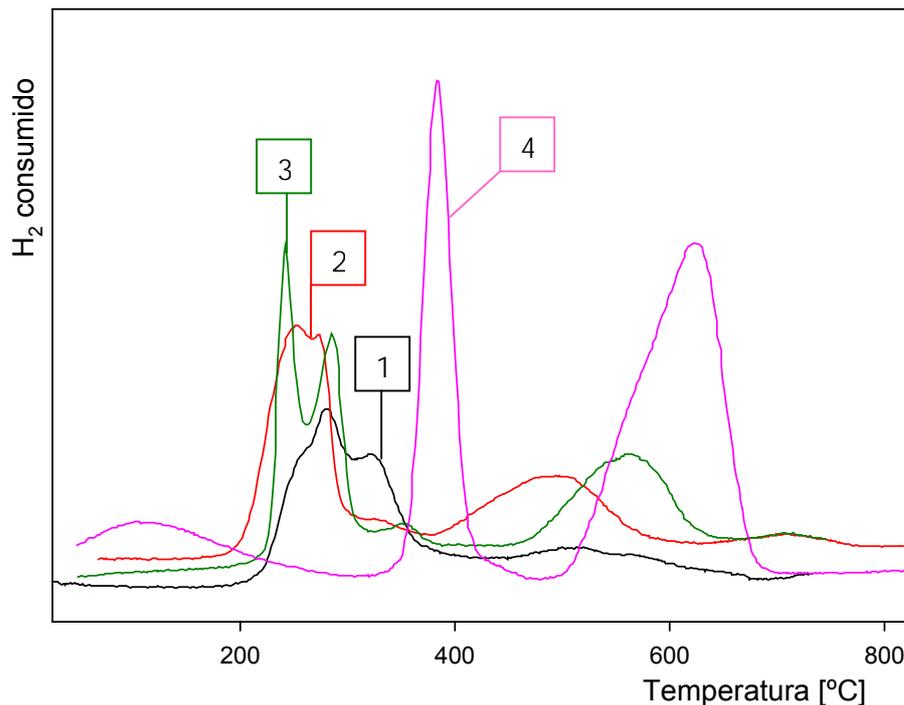


Figura 6.18. Diagramas de RTP de CuFe_2O_4 soportado sobre zeolita ZSM-5.

1) CiZe30-150 2) CiZe30-400 3) CiZe30-700 4) CIT700

Analizando los diagramas mostrados en la Figura 6.18 podemos decir que, mientras que el material másico muestra un primer pico de reducción bien definido a 385 °C, las muestras soportadas, obtenidas a 400 y 700 °C, presentan dos señales a baja temperatura; en tanto que en la curva correspondiente al material tratado térmicamente a 150 °C se distinguen 3 señales en la misma zona.

Estos sólidos soportados también se reducen a menor temperatura que el sólido másico, incrementándose el número de especies a bajas temperaturas, como pudo observarse por DRX y tal cual es de esperar de acuerdo a la bibliografía [23].

El perfil de RTP de la muestra CiZe30-150 presenta un hombro en 240 °C, asignable a la reducción de Cu^{2+} intercambiado a Cu^+ , mientras que la señal alrededor de 275 °C representaría la reducción de Cu_2O a Cu^0 [28]. Esta asignación concuerda con los resultados obtenidos por DRX, que mostraron la presencia de Cu_2O en este catalizador. Una tercera señal alrededor de 313 °C podría ser asignada a la reducción de Cu^{2+} proveniente de la reoxidación de parte del Cu^+ generado en la reducción del primer pico. Este tipo de procesos han sido reportados en la bibliografía con diferentes zeolitas [29-31]. Por ejemplo, Gentry y colaboradores [30] encontraron que para zeolitas Y, impregnadas con solución de Cu^{2+} , los iones Cu^+ formados por la reducción suave a baja temperatura fueron completamente reoxidados a Cu^{2+} ocupando sus posiciones originales en la red de la zeolita. No obstante, para zeolitas X intercambiadas con Cu^{2+} , al menos algo de Cu^0 reducido, externo a la zeolita, fue reoxidado a CuO externo a la red. En consecuencia, estos aparecen como procesos separados de reducción en los perfiles de estas muestras.

Las señales correspondientes a la reducción de Cu^{2+} intercambiado a Cu^+ y la reducción de CuO a Cu^0 se hacen más definidas en el catalizador CiZe30-700.

En los catalizadores CiZe30-400 y CiZe30-700 se aprecian solo 2 señales de reducción alrededor de 240 y 280 °C, asignables a la reducción de Cu^{2+} intercambiado a Cu^+ y CuO a Cu^0 , respectivamente [28].

6. Catalizadores soportados obtenidos por ruta de citratos. Influencia del soporte.

El pico a mayor temperatura es asignable, en todos los casos, a la reducción del Fe.

6.2.3.5. SEM-EDAX

En la Figura 6.19 se muestran dos micrografías SEM del catalizador CiZe30-400 con distinta magnificación y los mapeos de Cu, Fe, Si y Al de una de ellas.

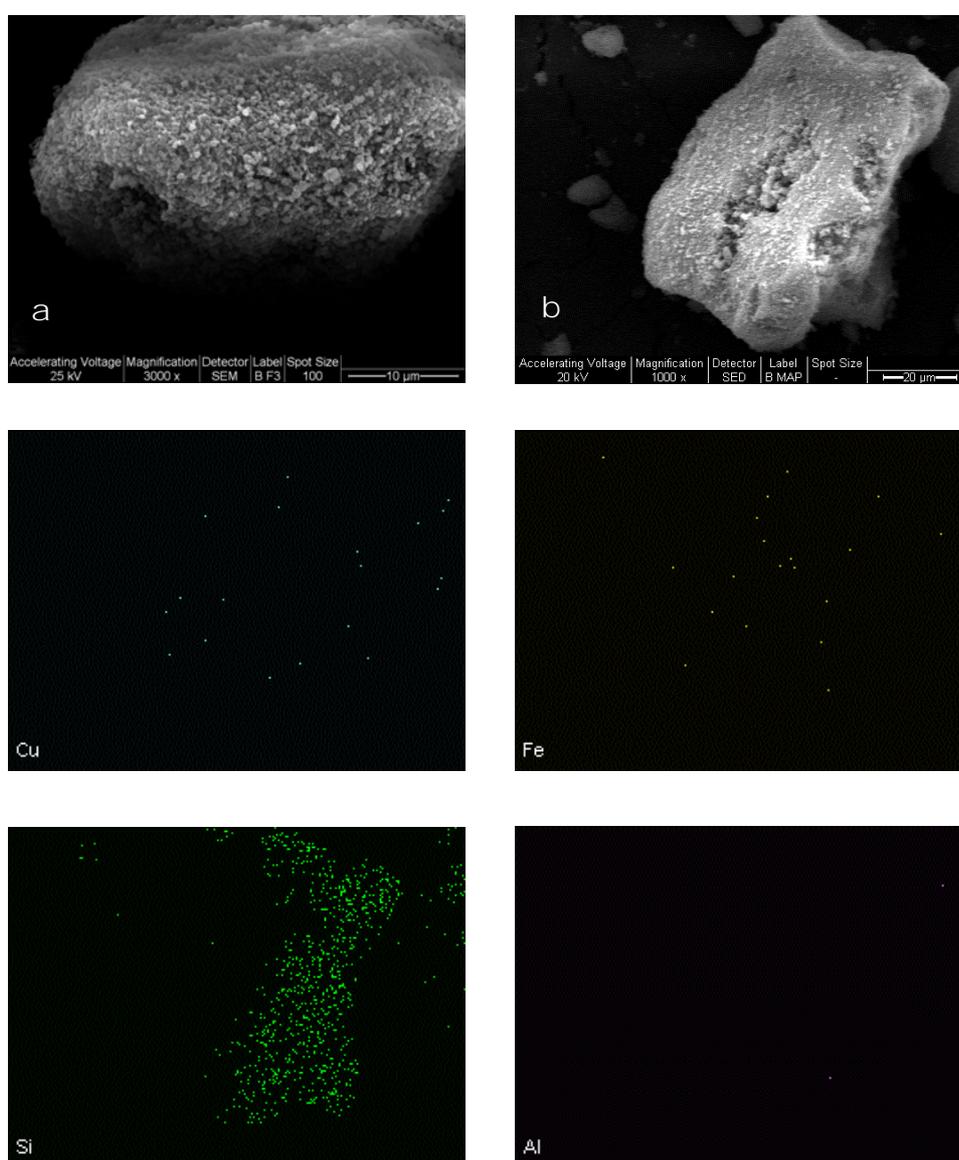


Figura 6.19. Micrografías SEM-EDAX del catalizador CiZe30-400.
Los mapeos corresponden a la micrografía b)

El catalizador presenta una superficie irregular a modo de agregados esféricos. Se distinguen algunos crecimientos sobre la superficie que podrían asignarse al crecimiento de la ferrita sobre el soporte. Estos crecimientos tienen bordes redondeados y de tamaños regulares. Esta distribución de partículas sobre el soporte, asignables a ferrita de Cu, se evidencia también en los mapeos de Cu y Fe, los cuales muestran una buena dispersión del catalizador sobre el soporte.

Por otra parte, el mapeo de Si y Al ponen de manifiesto el alto contenido de Si y su exposición superficial, en contraste con el Al.

Del mismo modo que en los catalizadores soportados presentados con anterioridad, se observa claramente sobre la superficie del sólido, la formación de algunas cavidades, lo que podría explicarse en función del mismo método de síntesis empleado, ya que durante el tratamiento térmico se produce la descomposición del precursor de citrato impregnado sobre la superficie del soporte, el cual lo hace en forma suave y continua, liberando gases, que a su paso dejan una microestructura esponjosa.

6.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

La combustión de propano se analizó en presencia de trazas de NO sobre todos los catalizadores soportados.

En el capítulo 5 se mostró como la temperatura de síntesis y la carga de óxido mixto sobre el soporte influyen sobre la actividad catalítica.

En este capítulo analizaremos la influencia del soporte sobre la actividad catalítica. Sin embargo, es interesante mostrar, previamente, que en todos los materiales presentados en este capítulo, la temperatura de síntesis afecta la actividad catalítica de los materiales de la misma forma.

En las Figuras 6.20 y 6.21 se muestra la conversión de propano a CO₂ en función de la temperatura para los catalizadores soportados sobre ZSM-5 y Al₂O₃, respectivamente, sintetizados entre 150 y 700 °C.

6. Catalizadores soportados obtenidos por ruta de citratos. Influencia del soporte.

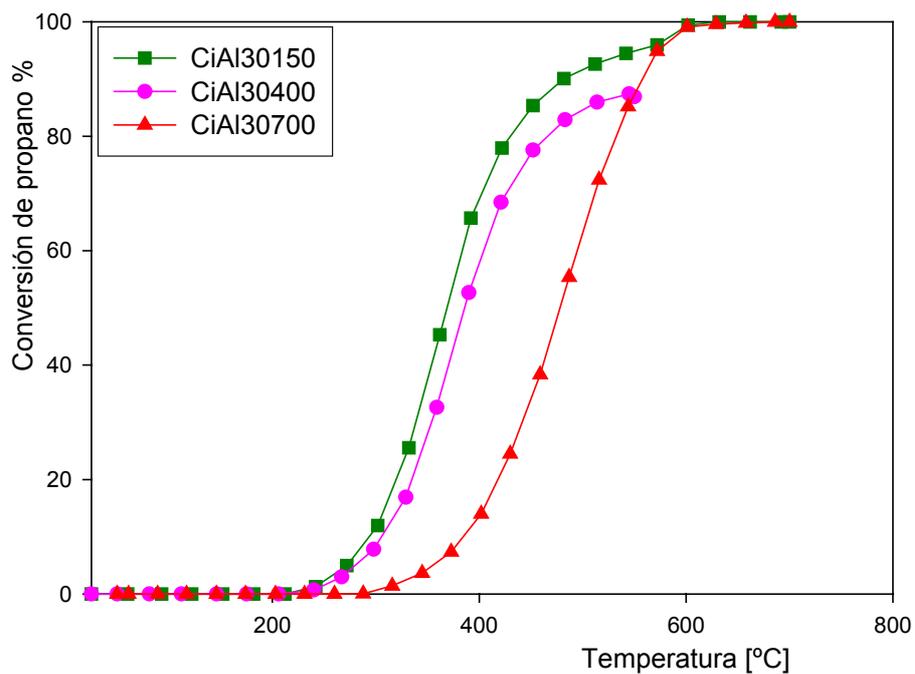


Figura 6.20. Conversión de propano para los catalizadores CiAl30-T.

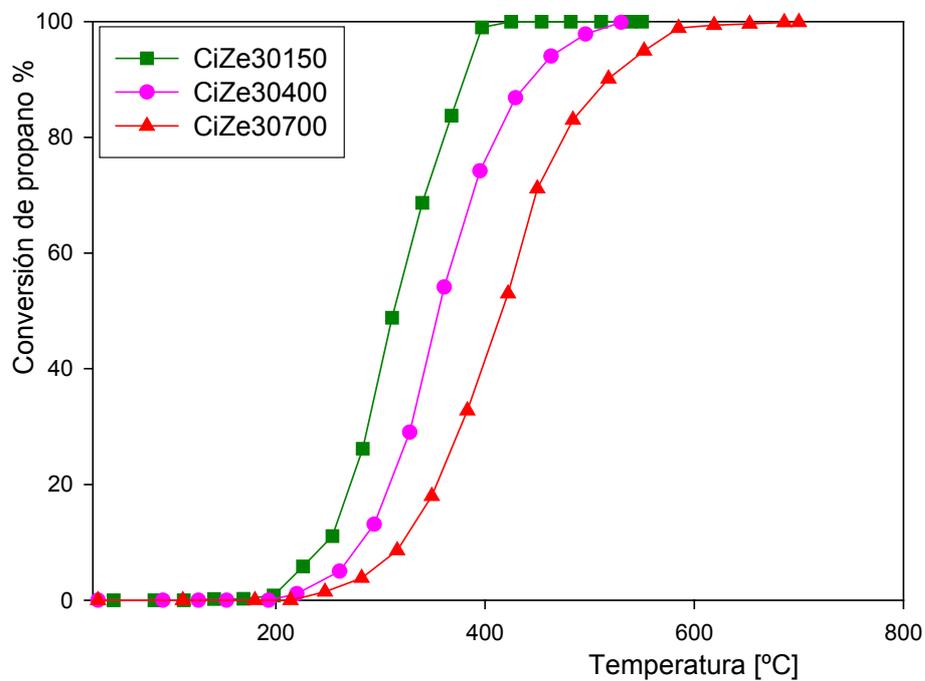


Figura 6.21. Conversión de propano para los catalizadores CiZe30-T.

Para ambos soportes la actividad catalítica disminuye en la medida que se aumenta la temperatura de síntesis, siendo más activo el material tratado térmicamente a 150 °C. Para la circonia sulfatada esto ocurre en menor medida. Los resultados se muestran en la figura 6.22.

En principio se encuentra que comparando las curvas de las muestras soportadas sobre ZrO_2 y ZS tratadas a 150 °C, la actividad es levemente mayor para las muestras soportadas sobre ZS; lo que sugiere que, en este caso, la actividad catalítica no se ve mayormente modificada por la naturaleza del soporte que posee mayor superficie específica.

Por otra parte la actividad del material tratado a 400 °C prácticamente no se diferencia de la muestra a 150 °C. Este comportamiento es compatible con los resultados obtenidos por DRX, ya que en esta serie no se evidenciaban cambios en la amorficidad del material en el rango térmico 150–400 °C; y también con las evidencias espectrales obtenidas por FTIR, que demuestran que los iones sulfatos permanecen en el soporte.

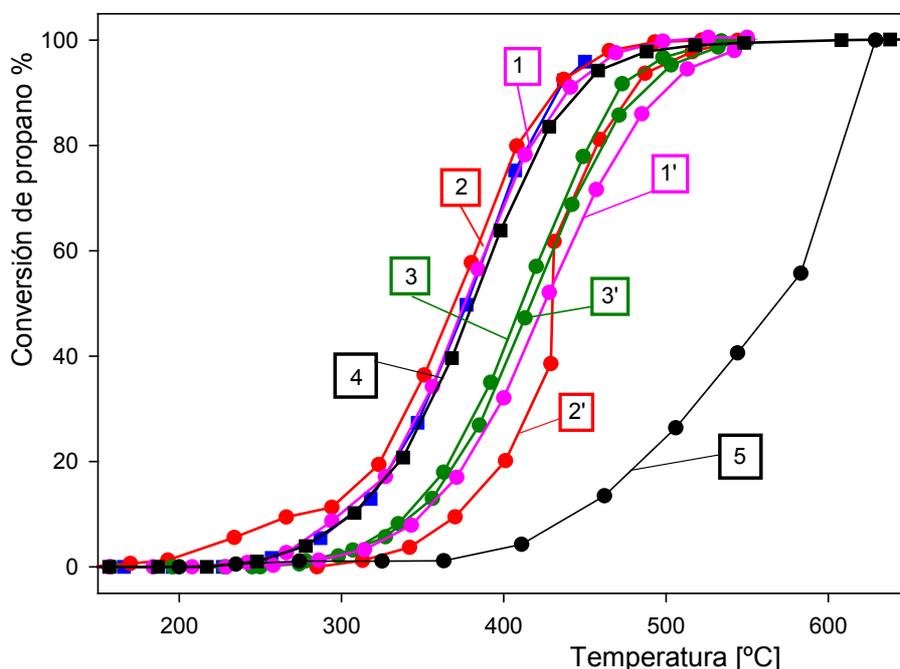


Figura 6.22. Combustión de propano sobre catalizadores CiZS30-T.

1)CiZS30-400 2)CiZS30-150 1ª corrida 3)CiZS30-150 2ª corrida 4)CiZr30-400 5)CiZS30-700
n- rampa de calentamiento. n'- rampa de enfriamiento

Las muestras tratadas a 150 °C y 400 °C presentan una histéresis importante entre las curvas de calentamiento y enfriamiento, siendo mayor en la muestra tratada a menor temperatura.

Al realizarse una segunda corrida sobre la misma muestra soportada sobre ZS obtenida a 150 °C, se observa una caída importante en la actividad del catalizador, pero coincidente con las curvas de enfriamiento de la primera corrida del catalizador CiZS30-150 y CiZS30-400. Esto sugiere que la actividad se estabiliza en este punto. Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta que todos los materiales son tratados hasta 600 – 700 °C durante los ensayos catalíticos; y que, de acuerdo a los FTIR, hay una clara desulfatación de la circonia por encima de 600 °C, acompañada de la cristalización de la misma. Se asigna entonces la pérdida de actividad a estos cambios en el soporte.

En el caso del catalizador CiZS30-700 se ve claramente la importante pérdida de actividad, en concordancia con los datos de DRX y RTP, que indican que a ésta temperatura de síntesis la desulfatación del soporte es completa, acompañada de un aumento de la cristalinidad de la ferrita formada y una disminución de la superficie específica.

Para analizar la influencia del soporte y comparar todos los resultados obtenidos, se presenta en la figura 6.23 la conversión de propano a CO₂ en función de la temperatura para cada uno de los catalizadores soportados, sintetizados a 150 °C; tomando como base esta temperatura, para realizar el análisis correspondiente a la primera etapa de activación del catalizador, y por ser esta la temperatura a la que todos los catalizadores presentan la mayor actividad. El catalizador soportado sobre alúmina presenta una pequeña mejora en la conversión de propano frente a la circonia pero coincidente con la correspondiente al catalizador soportado sobre ZS. Sin embargo, por encima del 80% de conversión, alrededor de 400 °C, la curva de conversión de CiAl30150 disminuye su pendiente con lo cual se alcanza el 100% de conversión a mayores temperaturas de las que necesitan los catalizadores CiZr30-150 y CiZS30-150. La curva de conversión para el catalizador CiZe30-150 se separa del resto, siendo este material con el que se obtienen más altas conversiones a menores temperaturas.

6. Catalizadores soportados obtenidos por ruta de citratos. Influencia del soporte.

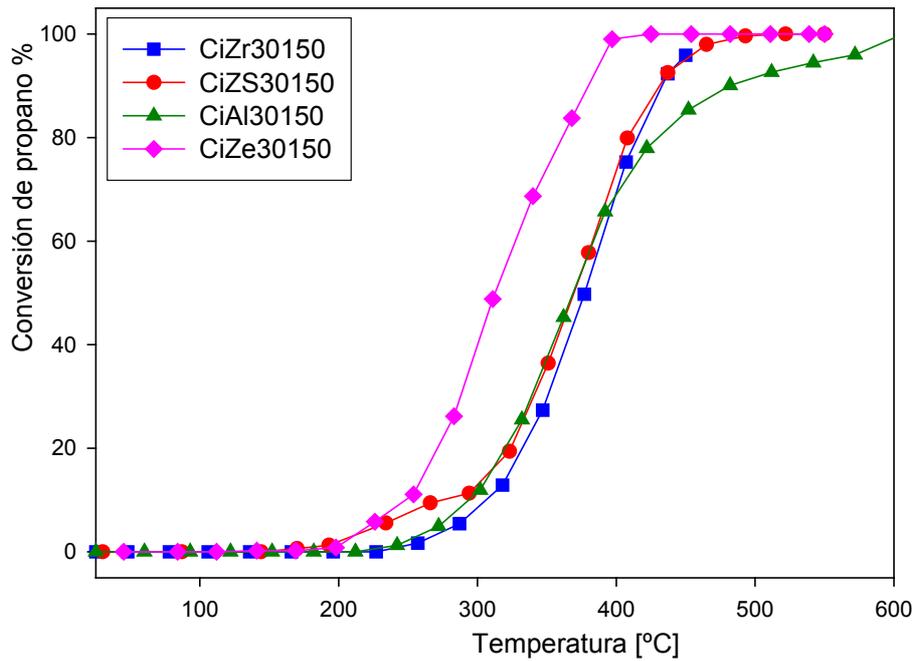


Figura 6.23. Conversión de propano a CO_2 sobre catalizadores soportados, tratados térmicamente a 150 °C.

En la Figura 6.24 se presenta la misma comparación anterior, pero para todos los catalizadores soportados obtenidos a 400 °C. En este caso, el catalizador soportado sobre zeolita se presenta, también, como el más activo. Sin embargo, la curva de conversión de propano presenta una separación menor del resto de las curvas, en comparación con la que se aprecia en la Figura 6.23. Las curvas de conversión de propano para los catalizadores CiZr30-400, CiZS30-400 y CiAl30-400 son casi coincidentes hasta los 400 °C y 50% de conversión. Por encima de esta temperatura la curva del material CiAl30-400 disminuye nuevamente su pendiente, alcanzando el 100% de conversión a mayores temperaturas que las dos restantes; en tanto que la gráfica del catalizador CiZe30-400 se hace coincidente con éstas.

6. Catalizadores soportados obtenidos por ruta de citratos. Influencia del soporte.

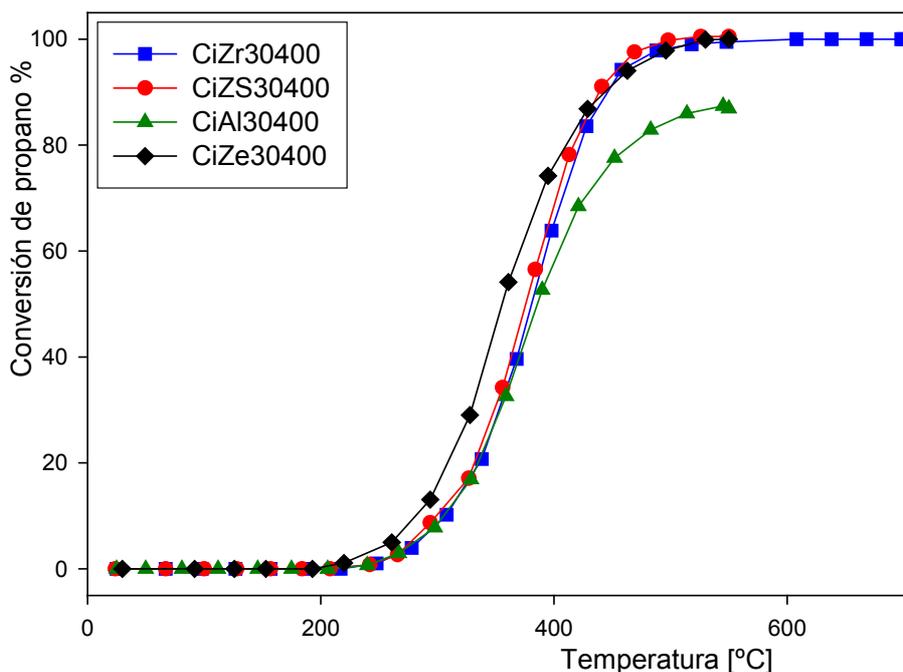


Figura 6.24. Conversión de propano a CO₂ sobre catalizadores soportados, tratados térmicamente a 400 °C.

En la tabla 6.4 se muestran los valores de T₅₀ y T₉₀, correspondientes a las temperaturas necesarias para alcanzar el 50 y 90% de conversión de propano a CO₂ y H₂O para los diferentes catalizadores soportados analizados en esta tesis.

Con los mismos criterios aplicados para los catalizadores soportados analizados en el capítulo 5, se determinó la velocidad de combustión de propano (k) a distintas temperaturas de reacción [32-34], con el mismo objetivo de comparar la actividad de los catalizadores por unidad de masa de fase activa. En la Tabla 6.4 se muestran los parámetros cinéticos de los materiales, que se obtuvieron siguiendo la metodología tipo Arrhenius para la dependencia de la velocidad de combustión de propano con la temperatura de reacción.

Los datos muestran que, nuevamente para estos materiales, k es función de si la CuFe₂O₄ está soportada o no, del soporte y también de la temperatura de síntesis del material.

A cualquier temperatura de síntesis, los catalizadores soportados sobre

zeolita (CiZe) presentan la mejor performance catalítica de todos los catalizadores estudiados.

Además, estos catalizadores presentan actividad para la reducción de NO por propano, en concordancia con los estudios sobre catalizadores de Cu intercambiado sobre ZSM-5 [28]. En los demás catalizadores esta reacción está totalmente inhibida.

Los datos de RTP parecen sugerir que parte del Cu del catalizador CiZe se encuentra en posiciones de intercambio en la zeolita, lo que favorecería la reducción de NO. Esto se evidencia en los perfiles de los catalizadores, con picos de reducción característicos, asignados en la bibliografía [28].

Tabla 6.4. Temperaturas de reacción para obtener 50 y 90 % de conversión de propano, respectivamente; y los parámetros cinéticos calculados.

Catalizador	T₅₀ [°C]	T₉₀ [°C]	k_{350°C}[mol/h g_{CuFe2O4}]	E_{ap} [Kj/mol]
CiZe30-150	300	372	5.74	69.16
CiAl30-150	369	482	3.20	75.42
CiZS30-150	370	431	3.09	73.83
CiZr30-150	345	414	4.73	64.34
CiZe30-400	355	444	4.18	73.36
CiAl30-400	386	550	2.23	72.12
CiZS30-400	376	440	2.50	77.87
CiZr30-400	380	446	2.30	87.26
CiZe30-700	420	517	1.25	75.99
CiAl30-700	478	558	0.30	85.73
CiZS30-700	568	618	0.02	94.88
CiZr30-700	460	557	0.51	78.95

En la tabla 6.5 se muestran las máximas conversiones de NO a N₂ y la temperatura de reacción para ese valor de conversión.

Tabla 6.5. Reducción de NO por propano.

Catalizador	Conversión NO (%)	Temperatura máxima (°C)
CiZe30-150	14	340
CiZe30-400	19	400
CiZe30-700	29	503

Se observa que el aumento de la temperatura de síntesis incrementa la conversión de NO. Esto se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos para la combustión de propano, puesto que a mayores temperaturas de síntesis la actividad de los catalizadores para esta reacción disminuye y permite una mayor disponibilidad del hidrocarburo para la reducción de NO.

Podemos concluir que la actividad de la ferrita es dependiente del soporte, para la combustión de propano en presencia de NO. En general, estos catalizadores no son apropiados para la reducción de NO por propano, a excepción de la ZSM-5.

La temperatura de síntesis del material también juega un rol importante en la performance catalítica de cada material, no solo porque afecta la cristalinidad y tamaño de partícula del catalizador, sino también por las modificaciones que sufren algunos de los soportes con el tratamiento térmico, como la ZS.

Considerando los valores de T₅₀ para los catalizadores soportados obtenidos a 400 °C, podemos establecer el siguiente orden de actividad catalítica: CiZe30-400 > CiZS30-400 > CiZr30-400 > CiAl30-400.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] V. Gopal Devulapelli, H. S. Weng, *Catal. Comm.* 10 (2009) 1711.
- [2] Y.C. Yang, H.S. Weng, *J. Molec. Catal. A* 304 (2009) 65.
- [3] Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr, *Catal. Comm.* 10 (2009) 1771.
- [4] http://www.zrchem.com/app_catalysis_prods.htm – Catalógo on-line.
- [5] G. Bernardotto, F. Menegazzo, F. Pinna, M. Signoretto, G. Cruciani, G. Strukul, *Appl. Catal. A* 358 (2009) 129.
- [6] C. G. Ramankutty, S. Sugunan, Bejoy Thomas, *J. Molec. Catal. A* 187 (2002) 105.
- [7] A. I. Ahmed, S. A. El-Hakam, S. E. Samra, A. A. El-Khouly, A. S. Khder, *Colloid. Surf. A: Physicoch. Eng. Aspects* 317 (2008) 62.
- [8] B. M. Devassy, F. Lefebvre, S. B. Halligudi, *J. Catal.* 231 (2005) 1.
- [9] K. Arata, *Adv. Catal.* 37, (1990) 165.
- [10] K. Arata, M. Hino, *Mater. Chem. Phys.* 26, (1990) 213.
- [11] D.A. Ward, E.I. Ko, *J. Catal.*, 150 (1994)18.
- [12] A. A. Rubert, Tesis doctoral “Reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno por metano en atmósfera oxidante: Comportamiento de los óxidos de Co y Pd soportados sobre circonia sulfatada”, Facultad de Cs. Exactas, UNLP (2008)
- [13] C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto, *J. Catal.* 157 (1995) 109.
- [14] M. Bensitel, O. Saur, J. C. Lavalley, B. A. Morrow, *Mater. Chem. Phys.* 19 (1988) 147.
- [15] J. Tasca, C. Quincoces, A.M. Alvarez, A. Lavat, , M.G. González, *Actas XX Congreso Iberoamericano de Catálisis*, 2 (2005) 931.
- [16] G.F. Goya and H. R. Rechenberg, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 1101.
- [17] J. Li, Y. Pan, Ch. Xiang, Q. Ge, J. Guo, *Ceram. Inter.* 32 (2006) 587.
- [18] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, T. Fukunaga, K. Eguchi, *Catal. Today* 138 (2008) 157.
- [19] S. Kameoka, T. Tanabe, A. P. Tsai, *Catal. Letters.* 100 (2005) 89.
- [20] J.C.González, M.G.González, M.A. Laborde, N.Moreno, *Appl. Catal.* 20

(1986) 3.

[21] W.C. Conner Jr., G.M. Pajonk, S.J. Teichner, *Adv. Catal.* 34 (1986) 1.

[22] M. Bodaghi, A. Mirhabibi, M. Tahriri, H. Zolfonoon, M. Karimi, *Mater. Sci. Eng. B* 162 (2009) 155.

[23] G. Centi, S. Parathoner, *Appl. Catal. A* 132 (1995) 179.

[24] A. V. Kurcherov, C. P. Hubbard, M. Shelef, *J. Catal.* 157 (1995) 603.

[25] T. Tanabe, T. Ijima, T. Koiwai, J. Mizuno, K. Yokota, A. Isogai, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 145.

[26] G. P. Ansell, A. F. Diwell, S. E. Golunski, J. W. Hayes, R. R. Rajaram, T. J. Truex, A. P. Walker, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 81.

[27] J. Valyon, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7045.

[28] C. Quincoces, A. Kikot, E. Basaldella, M.G. González, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4236.

[29] P. A. Jacobs, J. P. Linart, H. Nijs, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday I* 73 (1977) 1745.

[30] S. J. Gentry, N. W. Hurst, A. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday I* 75 (1979) 1688.

[31] Alan Jones and Brian McNicol, *Temperature-Programmed Reduction for Solids Materials Characterization*. (1986) Marcel Dekker, Inc., New York. (Chemical Industries; volume 24).

[32] M. Alifanti, N. Blangenois, M. Florea, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 280 (2005) 255.

[33] T. F. Garetto, E. Rincón, C. R. Apesteguía, *Appl. Catal. B* 48 (2004) 167.

[34] V. R. Choudhary, S. Banerjee, S. G. Pataskar, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 65.

CAPITULO 7

Aplicación de nanopartículas de CuFe_2O_4 como catalizador, recuperable magnéticamente, para la desacetilación selectiva de derivados de carbohidratos.

7.1. INTRODUCCION

Recientemente, óxidos metálicos nanocristalinos han sido eficientemente empleados como catalizadores heterogéneos ecocompatibles. Se presenta aquí un método para la eliminación rápida de acetato con un óxido metálico magnético [1-3] como catalizador sólido, amigable con el medio ambiente [4]. Se ha investigado el posible uso del catalizador, con estructura de espinela, de Cu-Fe (CuFe_2O_4) para la reacción de desacetilación. A nuestro mejor conocimiento, este es el primer informe del uso de un agente catalizador recuperable magnéticamente en la reacción de desprotección del grupo hidroxilo en azúcares.

En las últimas décadas, las consideraciones ambientales y económicas han creado un fuerte interés, tanto en la investigación académica como industrial, en el diseño de procedimientos de síntesis que sean limpios, selectivos, de alto rendimiento, fáciles y manipulables. Los conceptos tradicionales de la eficiencia de los procesos están cambiando desde un enfoque exclusivo sobre la producción de productos químicos a uno que le asigna un valor económico a la eliminación de los residuos y al control de la contaminación ambiental.

La catálisis heterogénea, que fue estudiada y aplicada con un interés particular para otras industrias, como la industria petroquímica; más recientemente fue ampliada a la química orgánica sintética para la producción de química fina y farmacéutica.

Una aplicación extensiva de la catálisis heterogénea en la química sintética podría ayudar a alcanzar nuevas reacciones selectivas, para reducir la producción de residuos y, finalmente, hacer más atractivo el proceso de síntesis tanto desde el punto de vista medioambiental como desde el punto de vista económico.

Los catalizadores sólidos, por su parte, presentan grandes ventajas; ya que pueden separarse fácilmente de los productos de reacción por métodos físicos, como por ejemplo la filtración simple; y ser recuperados cuantitativamente en forma activa. Pueden ser reciclados, lo que hace menos costosa la preparación de los productos de química fina y sofisticada y, al mismo tiempo, permitiría evitar o al menos reducir la contaminación.

7.2. PROTECCION Y DESPROTECCION DE GRUPOS -OH

Cómo es conocido, la química fina involucra moléculas complejas y multifuncionales. En general, la fabricación de estas moléculas se basa en procedimientos de síntesis de múltiples pasos realizados en fase líquida, y con frecuencia involucrando pasos de protección y desprotección de algunos grupos funcionales específicos. El uso de las funciones de bloqueo en la síntesis orgánica se ha desarrollado durante casi 100 años. Este paso hace más complejo todo el plan de síntesis, y requiere al menos de dos pasos adicionales: la aislación del producto final y la posterior purificación del mismo. En particular, los estudios en química sintética de azúcares, con frecuencia requieren la introducción de los grupos protectores de OH y su posterior eliminación. Los grupos hidroxilo están presentes en un número de compuestos biológicos y sintéticos de gran interés; incluidos los hidratos de carbono, nucleósidos, esteroides, macrólidos, poliéteres, y la cadena lateral de algunos aminoácidos. Durante la oxidación, acilación, halogenación o reacciones de deshidratación de estos compuestos los grupos hidroxilos deben ser protegidos.

Se requiere frecuentemente para la protección de un grupo hidroxilo, alta selectividad, así como sencillez y suavidad en la preparación y la eliminación de la función específica. Además, incluso cuando un sustrato protege y desproteje de manera eficiente, con frecuencia la reacción debe enfriarse y los productos deben ser aislados de la mezcla de reacción y purificados por métodos adecuados. Para los sustratos que son particularmente lábiles, estas operaciones pueden causar una mayor degradación. En estas situaciones, la utilización de catalizadores sólidos permite que todas estas operaciones antes descritas se realicen de una manera más sencilla y eficiente.

En particular, los estudios sintéticos en la química de azúcares requiere frecuentemente la introducción de grupos protectores del grupo hidroxilo con el objetivo de anular la reactividad de estos grupos como así también convertir el compuesto, que es altamente soluble en agua, en una sustancia soluble en solventes orgánicos, medio en el cual se llevan a cabo todas las reacciones. Luego, debe realizarse la subsecuente remoción de estos grupos protectores.

Los éteres y ésteres están entre los grupos de protección más utilizados para

este fin, y varían desde las formas más sencillas, como éter de metilo o éster de acetato, a formas más complejas, como éteres o ésteres sustituidos.

El acetato es un grupo protector muy útil, ha sido ampliamente utilizado en la química de los hidratos de carbono [5] y fue el seleccionado para realizar los estudios de catálisis heterogénea.

La desprotección selectiva generalmente se realiza por catálisis homogénea, y es a menudo un paso clave en la síntesis de derivados de azúcares, ya que los monosacáridos parcialmente acetilados son muy importantes y versátiles en muchos aspectos. La desacilación Zemplén, empleada en este trabajo, es una de las reacciones de desbloqueo de uso común en la química de carbohidratos. A través del uso de esta reacción de transesterificación, los grupos funcionales OH pueden ser regenerados en metanol con una cantidad catalítica de metóxido de sodio a temperatura ambiente [6].

Un gran número de reactivos se presentan, además, para realizar la desacilación selectiva de los hidratos de carbono, con el objetivo de producir la eliminación del grupo acetilo en la posición anomérica. Podemos mencionar, entre otros, la transamidación selectiva con bencilamina [7], hidracina [8], piperidina [9] y, recientemente, el uso de trifluorometanosulfonatos de lantánidos [10].

Por otra parte se han informado varios sistemas de catálisis homogénea que permiten la O-desacetilación selectiva en presencia de otros ésteres dentro de la molécula, como por ejemplo con guanidina en etanol/ CH_2Cl_2 a temperatura ambiente [11]; Sm/I_2 en metanol a temperatura ambiente [12]; 1,8-Diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene (DBU) en benceno a 60°C [13]; HCl/MeOH [14], $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [15], p-TsOH [16], entre otros.

Sin embargo, estos métodos sufren una serie de problemas, tales como reactivos caros y tóxicos, separaciones tediosas, filtración o neutralización del catalizador y procesos de purificación posterior.

Aunque el ámbito de aplicación de la catálisis homogénea ha sido bien demostrado [17], se tiende hoy hacia los sistemas heterogéneos tanto desde el punto de vista ecológico como económico.

Y dentro de los catalizadores heterogéneos, las partículas con propiedades magnéticas se han convertido en un grupo útil, debido a sus numerosas aplicaciones en síntesis y catálisis [18-21]. La separación magnética es una

alternativa atractiva a la filtración o centrifugación, ya que evita la pérdida de catalizador y aumenta la reutilización, haciendo que los costos y beneficios de los catalizadores sean promisorios para aplicaciones industriales.

En este capítulo se analiza el desempeño de un catalizador obtenido por un método diferente a los descritos en los capítulos anteriores, en el cual se hace uso de su capacidad catalítica y de sus propiedades magnéticas.

7.3. SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL CATALIZADOR

7.3.1. Preparación del catalizador

Las nanopartículas de CuFe_2O_4 fueron preparadas por el método de coprecipitación a bajas temperaturas [22]. Una cantidad conocida de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 2 equivalentes de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en agua destilada. Luego se añadió esta solución a otra solución 4 M de NaOH seguido de calentamiento a 90°C durante 2 horas. Luego se filtró el sólido obtenido, se lavó con agua y se secó a 80°C durante toda la noche. El producto sólido se molió y se llevó a horno a 700°C .

Las muestras se caracterizaron completamente por Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

7.3.2. Procedimiento de desacetilación

Todos los derivados de azúcar se prepararon cuidadosamente purificados por los métodos ya conocidos y fueron completamente caracterizados por RMN ^1H y ^{13}C . Se utilizó un procedimiento típico en las reacciones de desprotección. El sustrato se disolvió en metanol (MeOH) anhidro (1 ml) y luego se añadió CuFe_2O_4 (10% en mol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente y la agitación fue proporcionada por medio de un agitador no magnético (vortex). El final de la reacción fue monitoreado por cromatografía en capa fina (TLC) después de que un imán se utilizó para separar el catalizador de la mezcla de reacción. El producto puro fue aislado por cromatografía en columna y se confirma con RMN ^1H y ^{13}C . Los espectros RMN se registraron con un Varian Mercury Plus (200

MHz) en D_2O , DMSO-d_6 o CDCl_3 . La cromatografía TLC se realizó en 60 DC-Aulofolien/Kieselgel F245 (Merck) y la cromatografía de columna, a través de gel de sílice Merck 60 (mallas 230-400).

Después que la reacción se completó, el catalizador se separó magnéticamente. El mismo se lavó con CH_3OH y CH_2Cl_2 , se secó al vacío y se reutilizó para la misma reacción de desacetilación, de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente.

7.4. RESULTADOS Y DISCUSION

7.4.1. DRX

La caracterización DRX del catalizador, obtenido por esta vía de síntesis, confirma la estructura esperada y que además que no se detectan impurezas. La ferrita CuFe_2O_4 cristalizó después de calcinar la muestra a 700°C y no se detectaron en el catalizador por DRX ni cobre amorfo o hidróxidos de hierro, como se muestra en la Figura 7.1.

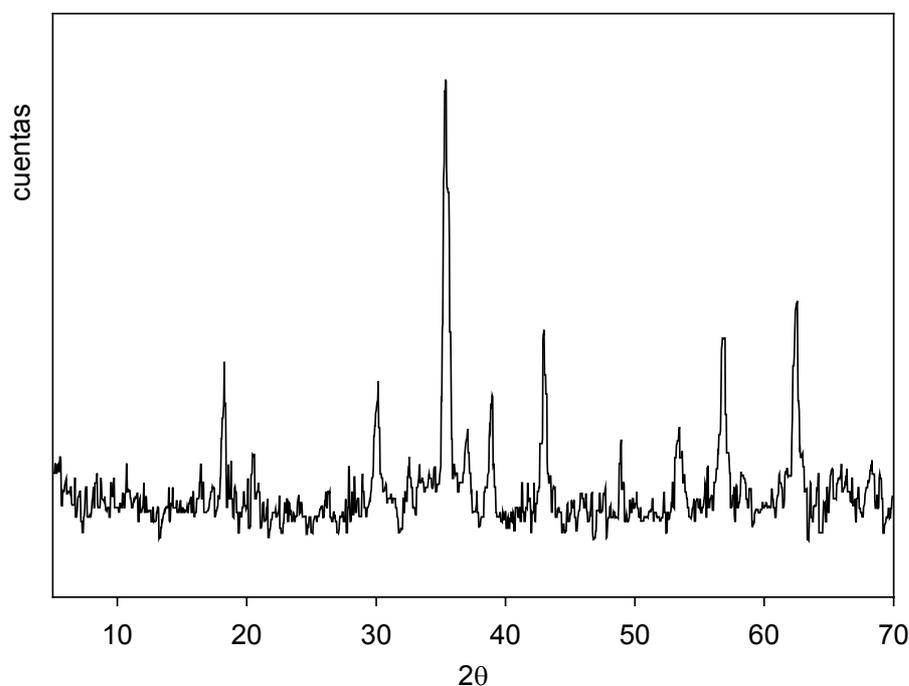


Figura 7.1. Patrones de difracción de rayos X del catalizador CuFe_2O_4 tratada a 700°C .

Los patrones de difracción de rayos X del precursor, obtenido luego del proceso de secado, se componen principalmente de CuFe_2O_4 (tetragonal, patrón JCPDS N° 34-0425), y muestran picos característicos de la CuFe_2O_4 con estructura tetragonal, una buena cristalinidad, y CuO segregado. Este material, luego de ser calcinado a 700°C , presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 14 nm, calculado a partir del ancho del pico a $2\theta = 35.4$, usando la ecuación de Scherrer. Suponiendo que todas las partículas son esféricas, se obtuvo un valor de $40 \text{ m}^2/\text{g}$ para la superficie específica, calculado a partir de la relación propuesta por George y colaboradores [23].

7.4.2. FTIR

La característica más distintiva del espectro FTIR, el cual se muestra en la Figura 7.2, son las dos bandas centradas en 600 y 400 cm^{-1} que aparecen en la zona de baja energía. Estas absorciones intensas son, sin duda, asignables a CuFe_2O_4 , de manera similar a los materiales analizados en esta tesis.

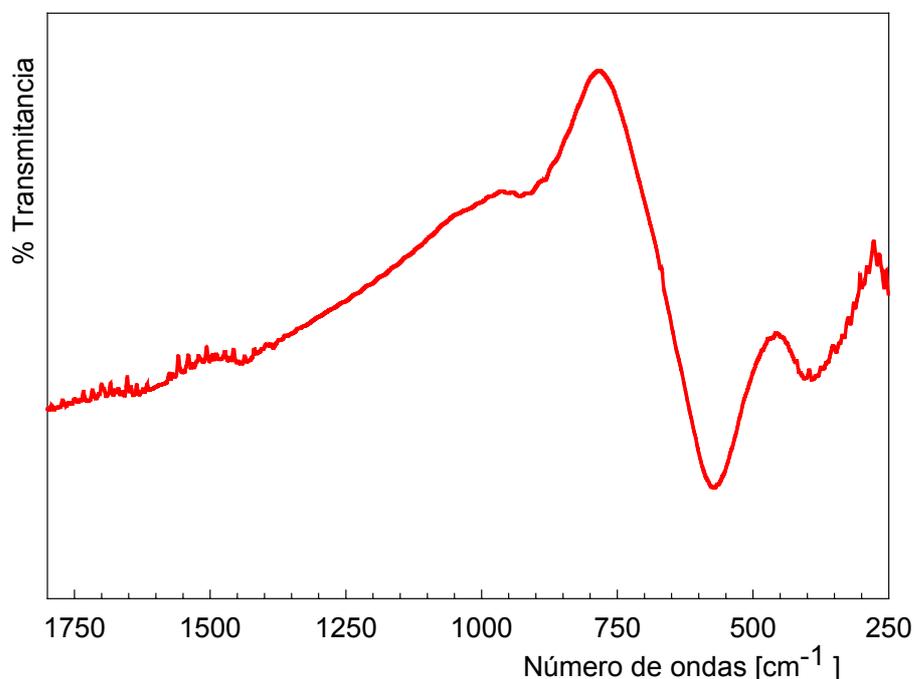


Figura 7.2. FTIR espectros del catalizador CuFe_2O_4 tratada a 700°C .

7.4.3. Separación del catalizador

La separación y recuperación del catalizador es un aspecto importante para la síntesis de productos químicos finos, lo que generalmente se realiza por filtración o centrifugación con una eficiencia reducida. En nuestro sistema catalítico se puede recuperar el catalizador simplemente utilizando imanes externos, como se aprecia en la Figura 7.3. El catalizador se deposita en la barra magnética dentro de 40 a 50 segundos con una alta eficiencia y hasta un 95% de recuperación de catalizador. Posteriormente, el catalizador es lavado y secado, siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental, para ser luego reutilizado, con el objetivo de analizar la pérdida de actividad en repetidas corridas.



Figura 7.3. Catalizador CuFe_2O_4 durante la reacción, y la eliminación por parte del imán externo.

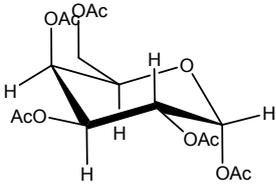
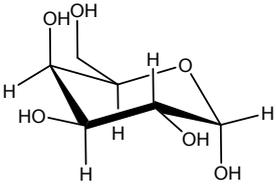
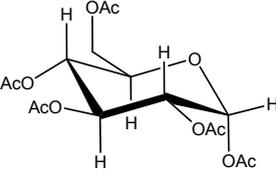
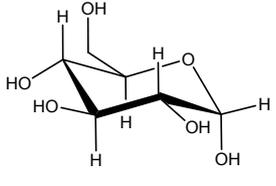
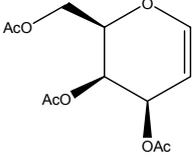
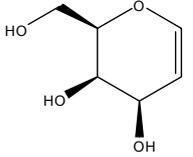
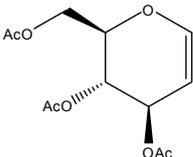
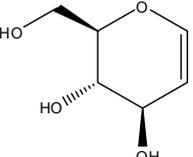
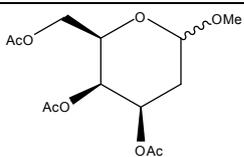
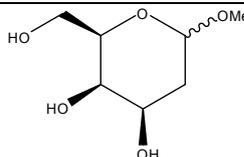
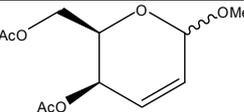
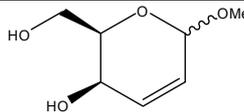
7.4.4. Proceso de desacetilación

Para poner a prueba el catalizador CuFe_2O_4 , se llevó a cabo la desacetilación total de algunos derivados de carbohidratos, lo cual ocurrió en menos de 2 horas con un excelente rendimiento y a temperatura ambiente. Los resultados se resumen en la Tabla 7.1. Los espectros RMN y los puntos de fusión de los productos estaban en total acuerdo con la literatura.

De los espectros RMN del producto crudo, es evidente que la O-desacilación es cuantitativa en todos los compuestos examinados. El curso de la mecánica del proceso de desacilación implica una transesterificación general, lo cual sugiere

que la misma transcurre a través de un desplazamiento nucleofílico de un grupo acetilo por un anión metóxido, generado por el catalizador CuFe_2O_4 en contacto con metanol.

Tabla 7.1. Desacetilación de derivados de azúcares peracetilados.

	Sustrato	Producto	Rendimiento
1			95%
2			97%
3			92%
4			94%
5*			98%
6*			90%

Todas las reacciones se realizaron a temperatura ambiente en MeOH anhidro con 10% molar de CuFe_2O_4 y 0,1 mmol de azúcar acetilada durante 1,5 horas. *Se utilizó una mezcla α/β de los OMe-glucósidos 5 y 6 sin separación.

Como se muestra en la Figura 7.4, el catalizador puede ser reutilizado tres veces con apenas una ligera pérdida de la actividad para la desacetilación completa de 1,2,3,4,6-penta-O-acetil- α -D-glucopiranosas.

Los hidratos de carbono acilados, estudiados aquí, presentan una variedad de grupos O-acilo, cuya reactividad depende de su posición y configuración dentro de la molécula. En general, se observa que la posición anomérica es la primera que se desacetila debido a la estructura hemiacetal [24]. Con base en esta hipótesis, se estudió la desacetilación anomérica selectiva sobre 1,2,3,4,6-penta-O-acetil- α -D-glucopiranosas, como compuesto modelo. El esquema de reacción se muestra en la Figura 7.5.

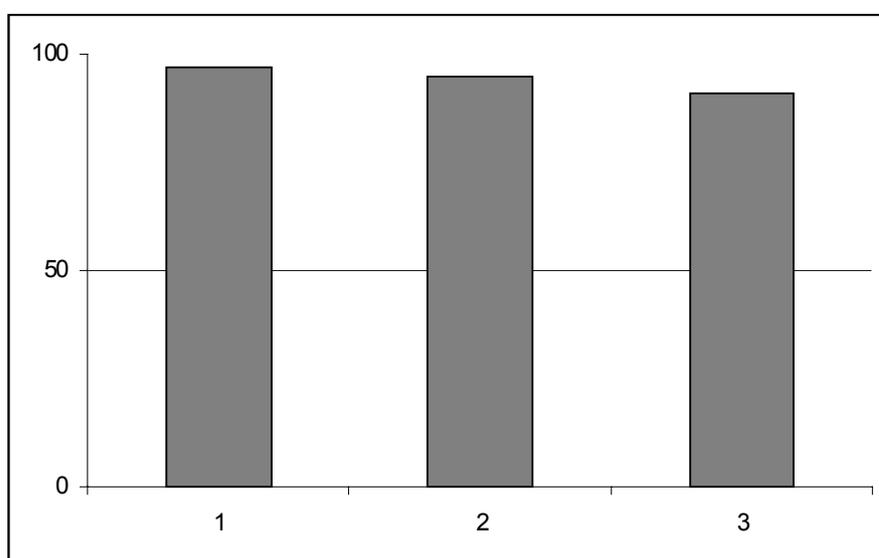


Figura 7.4. Pérdida de actividad en función del número de veces que fue reutilizado el catalizador CuFe_2O_4 .

Diferentes condiciones de disolvente se analizaron para mejorar la selectividad. Luego de realizar el seguimiento de todas las reacciones estudiadas, cualitativamente por cromatografía en capa fina, se constató que, en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (9:1), la reacción transurre en forma moderada a temperatura ambiente. Los mejores resultados se obtuvieron con el 5% en mol del catalizador CuFe_2O_4 en 1 ml de la mezcla de disolvente después de 2,5 h. Luego de la separación

cromatográfica en gel de sílice, el compuesto 1-OH se obtuvo con un rendimiento del 45%.

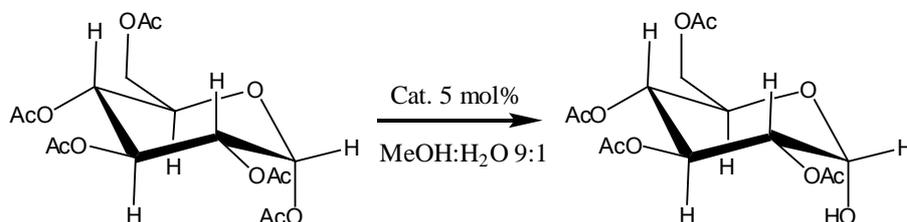


Figura 7.5. El esquema de reacción de la desacetilación anomérica selectiva de pentaacetil- α -glucosa en las condiciones óptimas con CuFe_2O_4 como catalizador.

7.5. CONCLUSIONES

Aunque existen varios métodos para eliminar grupos acetato, sigue habiendo una demanda para la implementación de procedimientos amigables con el medio ambiente, promovida por el uso de catalizadores heterogéneos totalmente recuperables. La espinela de Cu-Fe (CuFe_2O_4) ha demostrado ser un excelente catalizador para la reacción de desacetilación, debido a su bajo costo, la separación magnética y la no toxicidad.

Se presenta un método fácil, rápido, a temperatura ambiente, en condiciones neutras y prácticamente cuantitativo para la eliminación de los grupos acetato en todas las posiciones, en una variedad de derivados de azúcares y empleando catálisis heterogénea. Además, al cambiar las condiciones de reacción, el disolvente y la cantidad de catalizador, estas reacciones conducen a una desacetilación anomérica selectiva con rendimientos moderados.

Los resultados obtenidos son muy útiles, ya que los derivados de hidratos de carbono son productos intermedios de interés, claves para la síntesis de una serie de compuestos biológicamente activos.

Por otro lado, se observó que la reacción se puede llevar a cabo utilizando un catalizador ecocompatible y de bajo costo.

Este capítulo surge como resultado de un trabajo en colaboración realizado junto a investigadores del Laboratorio de Estudio de Compuestos Orgánicos (LADECOR), utilizando la ferrita CuFe_2O_4 , objeto de estudio de esta tesis, como catalizador; y que dió origen al trabajo “ CuFe_2O_4 nanoparticles: a magnetically recoverable catalyst for selective deacetylation of carbohydrate derivatives”, que fue presentado en forma oral en la 23^o Conferencia Internacional de la Organic Reactions Catalysis Society (ORCS) llevada a cabo del 13 al 17 de marzo de 2010 en Monterey, California, E.E.U.U. Además, el trabajo se encuentra en prensa en la revista Topics in Catalysis.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] N. S. Chaubal, V. Y. Joshi, M. R. Sawant, *J. Molecular Catal. A* 267 (2007) 157.
- [2] M. M. Mojtahedi, M. S. Abaee, T. Alishiri, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 2322.
- [3] M. M. Mojtahedi, M. S. Abaee, M. Eghtedari, *Appl. Organometal. Chem.* 22 (2008) 529.
- [4] G. Sartori, R. Ballini, F. Bigi, G. Bosica, R. Maggi and P. Righi, *Chem. Rev.* 104 (2004) 199.
- [5] T. W. Greene, P. G. M. Wuts: *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [6] G. Zemplén, E. Pacsu, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 62 (1929) 1613.
- [7] B. Helferich, W. Portz, *Chem. Ber.* 86 (1953) 604.
- [8] G. Excoer, D. Gagnaire, J. P. Utille, *Carbohydr. Res.* 39 (1975) 368.
- [9] R. M. Rowell, M. S. Feather, *Carbohydr. Res.* 4 (1967) 486.
- [10] A. Tuan Tran, S. Deydier, D. Bonnae, C. Le Narvor, *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 2163.
- [11] N. Kunesch, C. Meit, J. Poisson, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3569.
- [12] R. Yanada, N. Negoro, K. Bessho, K. Yanada, *Synlett* (1995) 1261.
- [13] L. H. B. Baptistella, J. F. dos Santos, K. C. Ballabio, A. J. Marsaioli, *Synthesis* (1989) 436.
- [14] N. Yamamoto, T. Nishikawa, M. Isobe, *Synlett* (1995) 505.
- [15] V. Pozsgay, B. Coxon, *Carbohydr. Res.* 257 (1993) 189.
- [16] A. G. Gonzalez, I. Brouard, F. L., J. I. Padron, J. Bermejo, *Tetrahedron Letters* 42 (2001) 3187.
- [17] B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 6630.
- [18] R. Abu-Reziq, H. Alper, D. Wang, M. L. Post, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5279.
- [19] D-H- Zang, G-D. Li, J-X Li J-S- Chen, *Chem. Commun.* (2008) 3414.
- [20] M. Shokouhimehr, Y. Piao, J. Kim, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 7039.
- [21] A.-H Lu, E. L. Salabas and F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1222.

- [22] S. Tao, F. Gao, X. Liu, O. T. Sørensen, Mater. Sc. Eng. B 77 (2000) 172.
- [23] M. George, A.M. John, S.S.Nair, P.A. Joy, M.R. Anantharam, J. Magn Magn. Mat. 302 (2006) 190.
- [24] J. Herzig, A. Nudelman, H. E. Gottlieb, B. Fischer, J. Org. Chem. 51 (1986) 727.

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO.

CONCLUSIONES GENERALES

En esta sección se describen en forma sucinta las conclusiones más significativas obtenidas durante la realización de este trabajo

A modo de síntesis, se llevó a cabo un estudio sobre el desarrollo de un catalizador activo, selectivo, estable y de bajo costo; y su aplicación para la combustión a bajas temperaturas de propano diluido con el objetivo de mejorar o evitar la contaminación atmosférica.

Para ello se emplearon distintos métodos de síntesis de la espinela CuFe_2O_4 y se analizó la incidencia de los mismos sobre las propiedades fisicoquímicas y texturales-morfológicas de los catalizadores. Esto permitió correlacionar las características de los sólidos con la performance catalítica de los mismos.

Con respecto a la formulación de los catalizadores se lograron buenos resultados mediante:

- i) el empleo de la química suave como método de preparación
- ii) la deposición del catalizador sobre diferentes soportes.

Las conclusiones generales pueden agruparse, teniendo en cuenta dos aspectos importantes abordados en este estudio:

- i) Conclusiones en lo que respecta al método de preparación
- ii) Conclusiones respecto a la inclusión del soporte

i) En lo que respecta al método de síntesis se concluye que:

✓El método cerámico genera la espinela CuFe_2O_4 , con una estructura cúbica meta estable que, como ha sido asegurado por otros autores, ha reflejado una tendencia a la segregación interna de regiones ricas en Cu y otras pobres en Cu. Esta segregación depende de la velocidad de enfriamiento y de la temperatura alcanzada antes del enfriamiento. En este trabajo, estos materiales mostraron pobres propiedades catalíticas, evidenciadas en una mayor temperatura para obtener el 50% de conversión de propano (T_{50}). Esto se debe a que la más alta temperatura de síntesis provoca una microestructura sinterizada, que causa una

disminución de la superficie específica del material obtenido por esta ruta de síntesis.

✓Las espinelas obtenidas utilizando vías de síntesis de química suave, ya sea a partir de nitratos ó citratos como precursores, mostraron mejores propiedades catalíticas que el catalizador obtenido por método cerámico. Es claro que el método de síntesis tiene influencia tanto en la estructura cristalina, como en el grado de inversión de la espinela y en el comportamiento catalítico. A su vez, las menores temperaturas de síntesis empleadas en estos métodos asegura la presencia de partículas de espinela tetragonal, con alta superficie BET, menor tamaño de partícula y mayor reducibilidad, confirmada por RTP, lo que los hace más favorables para la actividad catalítica.

✓En el caso de los materiales obtenidos por ruta de citratos, para la cristalinidad del material, estimada con las cuentas de DRX, se observa claramente la meseta en el rango térmico de 100-400 °C, tanto para el tamaño de partícula como para la superficie específica. Y finalmente, a 700°C se produce un aumento del tamaño de partícula acompañado de una caída en el valor del área superficial.

✓El material obtenido por ruta de nitratos es levemente más activo que el catalizador obtenido por ruta de citratos. Este hecho puede explicarse relacionándolo con las medidas de superficie específica BET y con la distribución de cationes Fe^{3+} en los huecos octaédricos de la estructura de la espinela, estimada por espectroscopia Mössbauer.

✓De la comparación de los espectros Mössbauer de la ferrita obtenida por distintas rutas sintéticas, surge que la distribución de cationes en los sitios disponibles es fuertemente dependiente de la temperatura del tratamiento térmico y de la velocidad de enfriamiento. La ferrita obtenida por ruta de nitratos es típicamente invertida, en contraste con la inversión parcial que presenta el material obtenido por los otros métodos. Esto parece favorecer, también, una distribución homogénea de los cationes Cu^{2+} y Fe^{3+} en los huecos octaédricos

superficiales, que como ha sido demostrado por otros autores son los más expuestos superficialmente; lo que contribuye a mejorar la actividad catalítica.

ii) Respecto de la inclusión del soporte, a partir de los estudios llevados a cabo, incluyendo diferentes soportes, observamos que:

✓ Los catalizadores soportados sobre diferentes materiales (ZrO_2 , Al_2O_3 , ZS y ZSM-5) demostraron afectar positivamente la reacción disminuyendo la temperatura de combustión T_{50} con respecto a los catalizadores másicos. Los catalizadores soportados son más activos que los catalizadores másicos e incrementan la conversión al aumentar la carga de $CuFe_2O_4$ sobre el soporte. Esto podría explicarse en función de la cantidad de sitios activos disponibles y expuestos en la superficie del catalizador. Sin embargo el aumento de la actividad con la carga tiende hacia una estabilización a partir de cierto valor de carga, ya que no todo el material estaría soportado. Los resultados TEM y SEM indicarían que a mayores cargas se encuentran partículas “sueltas”, por lo que no serían catalizadores soportados sino mas bien “compositos”. El material “suelto” funcionaría como *bulk* por lo que no aportaría grandes mejoras en la actividad catalítica.

✓ La presencia del soporte ZrO_2 produce un incremento significativo del área superficial. El incremento del volumen de poros se genera al preparar los materiales por la ruta de citratos, debido a que se forma un material precursor esponjoso, que al descomponerse desprende gases formando pequeñas cavidades.

✓ La dispersión de la fase activa alcanzada es fuertemente dependiente de la presencia del soporte, lográndose menor tamaño de cristal y una mayor concentración de sitios activos superficiales, disponibles para la oxidación catalítica del propano.

✓ Las curvas de RTP indican que en las muestras soportadas se observan las mismas señales de reducción que en la $CuFe_2O_4$ másica, aunque con

corrimientos a menores temperaturas de los picos de reducción. En este sentido, la presencia del soporte no parece modificar las especies reducibles, pero si su reducibilidad.

✓ Los espectros Mossbauer de los distintos catalizadores soportados muestran que el tamaño de partícula se ve afectado por el soporte. Así, se observa que el catalizador CeAl30-150 posee un número grande de cristales pequeños sobre el soporte y que los catalizadores soportados sobre ZSM-5 muestran partículas muy pequeñas, quizás ubicadas en el interior de los canales de la zeolita. La disminución del tamaño de partícula aumenta la dispersión de la fase activa e incrementa la actividad.

✓ En el caso de los materiales soportados sobre ZrO_2 , la alta movilidad de oxígenos puede contribuir a la actividad catalítica, en tanto que para la ZS, de mayor superficie específica, no se obtienen mejoras significativas, dado que el material se desulfata con el tratamiento térmico, con lo que decae la superficie específica, la reducibilidad del material y la actividad catalítica.

✓ Para todos los catalizadores soportados estudiados, la reacción de combustión de propano presentó mejores niveles de actividad, comparados con los catalizadores máscicos. En ningún caso se observó la presencia de CO indicando que la selectividad a CO_2 y H_2O es total.

✓ Los catalizadores soportados sobre zeolita, independientemente de la temperatura de síntesis, presentan la mayor performance catalítica para la combustión de propano que el resto de los materiales soportados. En tanto los soportados sobre alúmina (CeAl30) presentan una pequeña mejora en la actividad catalítica frente a la circonia, siendo la curva de conversión prácticamente coincidente con la correspondiente al catalizador soportado sobre ZS. Este comportamiento es coincidente con el aumento de la dispersión de la ferrita sobre el soporte.

- ✓ Cuando se operó con NO en el medio de reacción, sólo los catalizadores soportados sobre zeolita fueron activos para la reducción de NO a N₂, en concordancia con los estudios publicados para la reducción catalítica selectiva de NO sobre catalizadores de Cu intercambiado sobre ZSM-5. En el resto de los catalizadores esta reacción está totalmente inhibida.

- ✓ Al comparar el efecto de la temperatura de síntesis de los catalizadores soportados obtenidos por ruta de citratos sobre la actividad catalítica, se puede concluir que, en general, la actividad catalítica se reduce en los materiales tratados a mayores temperaturas, debido al aumento de cristalinidad, disminución de superficie específica, sinterización del material y disminución de la reducibilidad, según los analizado por SEM, TEM y RTP.

- ✓ Comparando los catalizadores estudiados en esta tesis con la circonia estabilizada por dopaje con metales de transición [Cu y Fe], para la combustión de propano, a la misma velocidad espacial (51000 cm³/g h), puede observarse que los valores de T₅₀ para ellos son algo superiores a los obtenidos para el material CiZr30-700.

- ✓ Además se observaron valores similares de T₅₀ para catalizadores soportados de metales nobles Pt/MgO y Pt/Al₂O₃, testeados en la reacción de combustión de propano. En esta última comparación, considerando el bajo costo y la alta disponibilidad de los óxidos respecto de los metales nobles se revela una ventaja importante para la espinela estudiada.

- ✓ Finalmente la aplicación del catalizador CuFe₂O₄, dado su carácter magnético, para reacciones en el campo de la química fina ha permitido abrir un campo de alto interés científico, dada la demanda para la implementación de procedimientos amigables con el medio ambiente.

PERSPECTIVAS A FUTURO

Las perspectivas en el área de investigación en esta temática están generadas por el creciente interés en resolver problemas medioambientales, ya sea por eliminar contaminantes atmosféricos emanados de distintas fuentes, fijas o móviles, como en el diseño de procedimientos de síntesis que sean limpios, selectivos, de alto rendimiento, fáciles y manipulables.

Es en este último aspecto que se continuará investigando los óxidos mixtos con estructura de espinelas para lograr la síntesis limpia de compuestos orgánicos con propiedades farmacológicas importantes. Estos estudios se realizarán en colaboración con investigadores en química orgánica del LADECOR. Se espera ensayar con otros metales con actividad catalítica, tales como Co, Ni, Zn, etc.

Con respecto a la contaminación proveniente de fuentes fijas, haciendo uso de la experiencia obtenida durante el desarrollo de la presente tesis, se comenzará a investigar en la combustión de hidrocarburos livianos a baja temperatura catalizada por perovskitas, con el objetivo de eliminar hidrocarburos residuales, COV'S y disminuir significativamente la producción de NOx.

Este proyecto, que forma parte de la beca posdoctoral, comprendería:

- Preparación de perovskitas de LaMO_3 de fórmula general (M=Co, Ni, V, Cr, etc.) a partir de diferentes métodos.
- Sustituir La, en los mismos sistemas, por otro lantánido y analizar el efecto del cambio del catión en el sitio A sobre la actividad catalítica.
- También se incursionará en el estudio de perovskitas dobles del tipo $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ó $\text{A}_3\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$, involucrando las combinaciones de algunos de los cationes mencionados con otros de tamaño y carga adecuados que puedan resultar de interés en catálisis, con el fin de analizar el ordenamiento de los cationes BB' y su efecto sobre las propiedades catalíticas.

- Caracterización de las distintas muestras por técnicas volumétricas, espectroscópicas y ensayos catalíticos.

- Preparación de catalizadores monolíticos.