

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL DE COBRE EN CATALIZADORES SOPORTADOS A PARTIR DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Victoria S.Gutierrez ^(a), M.Julia Yañez ^(b), María A.Volpe ^(a)

(a) *PLAPIQUI (UNS-CONICET) -(8000) Bahía Blanca, Argentina*

(b) *Laboratorio de Microscopía electrónica (UAT-CCTBB) -(8000) Bahía Blanca – Argentina*

e-mail: cryanez@criba.edu.ar

Una posible aplicación de los catalizadores de cobre soportados es su empleo en reacciones de hidrogenación selectiva de compuestos α,β -insaturados [1,2]. En dichas reacciones, el interés se centra en encontrar catalizadores capaces de hidrogenar selectivamente el grupo carbonilo de los compuestos, dejando intacto el enlace olefínico y así obtener alcoholes insaturados.

La determinación del tamaño de las partículas de cobre (de ahora en más **d**) es sumamente importante, dado que la selectividad hacia los alcoholes insaturados depende de dicho parámetro [2,3]. La determinación de **d** posibilita el cálculo de la dispersión metálica, **D** (que representa la relación entre los átomos superficiales expuestos y los átomos totales) y a través de este parámetro, de la concentración superficial de cobre en cada catalizador. De esta forma pueden determinarse actividades específicas de las muestras para llevar a cabo comparaciones correctas de la performance catalítica entre diferentes catalizadores.

Tradicionalmente, **d**, se obtiene mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Sin embargo, para el caso de los catalizadores Cu/Al₂O₃, Cu/SiO₂ y Cu/MCM-48 el contraste entre las partículas de cobre y el soporte es pobre, tornándose difícil o imposible la identificación de las partículas de cobre mediante la observación de campo claro en TEM [1,2]. La razón del bajo contraste entre las partículas a observar y el soporte se originaría en la tendencia del cobre a oxidarse. Así, las muestras estudiadas por TEM estarían conformadas por una superficie de CuOx, cuya diferencia visible con el soporte es leve. En la Fig.1 se presenta una microfotografía correspondiente a un catalizador de cobre soportado sobre SiO₂, con una concentración de metal de 20% p/p. No se logran observar las partículas metálicas. Las mismas dificultades se encontraron para los catalizadores Cu/Al₂O₃ y Cu/MCM-48: no se detectan cristales de cobre.

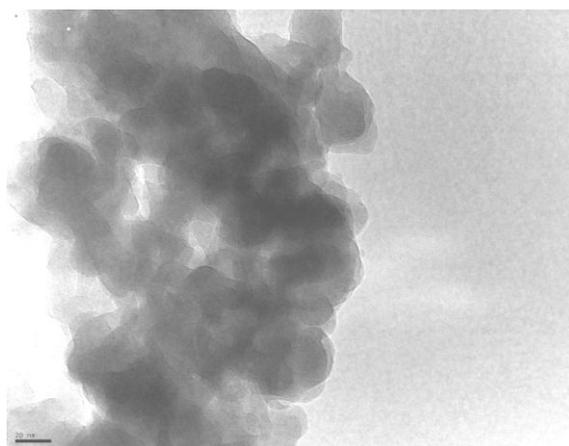


Figura 1. Micrografía TEM de Cu/SiO₂.

Para modificar el contraste las muestras fueron sometidas a un pretratamiento, que consistió en reducción del catalizador en flujo de H₂ a 573K durante 20 min en un reactor Parr de 100 ml de volumen. Luego, se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente y, en flujo de H₂, se agregaron 30 ml de isopropanol al reactor. Dicho alcohol fue seleccionado porque es el solvente utilizado en las reacciones de hidrogenación de cinamaldehído de interés para estos catalizadores. El reactor se presurizó hasta 1.5 atm., y se extrajo una muestra de la mezcla del catalizador/solvente.

Inmediatamente la mezcla se colocó en las grillas portaobjetos del microscopio y se procedió a la observación por TEM. El equipo utilizado fue un JEOL 100 CX operado a 100 kV.

Una microfotografía de Cu/SiO₂ pretratado de acuerdo a lo explicado se presenta en la Fig. 2. Nítidamente se observan las partículas de cobre. A partir de los tamaños encontrados en las imágenes se calculó, mediante una distribución estadística, el valor de **d** para dicha muestra. Para este caso en particular **d** resultó de 16.2nm.

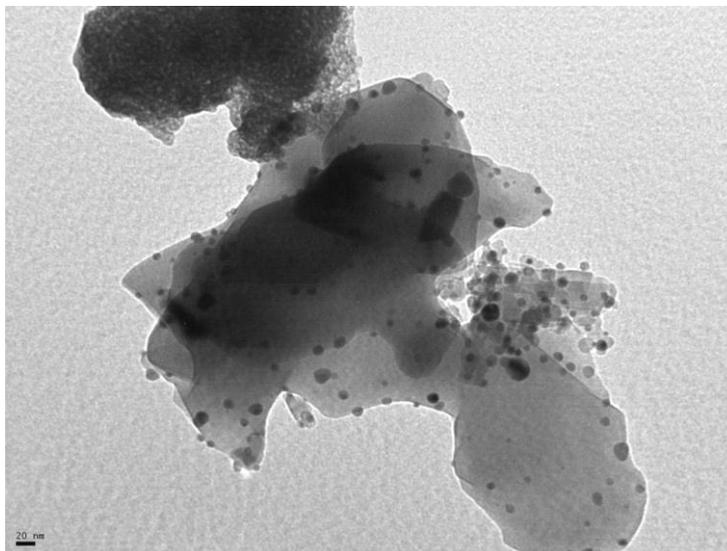


Figura 2. Micrografía TEM de Cu/SiO₂ realizada sobre muestra pretratada.

A partir de **d**, se calculó la dispersión metálica, **D**, por la siguiente relación [3]:

$D\% = 102,3 \times (1/d)$, donde **d** es el tamaño del cobre, en **nm**, determinado por TEM.

El valor de **D** para Cu/SiO₂ fue de 6.3%. La concentración superficial de cobre, expresada como moles de cobre expuestos por gramo de catalizador, se determinó afectando la concentración total de cobre por el valor de la dispersión. Para este caso, dicha concentración fue 2×10^{-4} mol Cu/g de cat.

REFERENCIAS

- [1] “Cu incorporated MCM-48 for the liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde” V. Gutiérrez , A. Diez , M Dennehy , M. Volpe, Microporous and Mesoporous Materials, 141 (2011) 201-213
- [2] “Liquid phase selective hydrogenation of cinnamaldehyde over copper supported catalysts”, V. Gutierrez, M. Alvarez, M. Volpe, Appl. Catal.A, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.028>
- [3] “Surface Characterization of Supported and Nonsupported Hydrogenation Catalysts”, J.J.F. Scholten, A.P. Pijpers, M.L. Hustings, Catal. Rev. Sci. Eng. 27 (1985) 151–206.