



"Desarrollo de catalizadores para la eliminación de nitratos en agua de consumo humano"

Tesis Doctoral

Jaworski María

DIRECTOR: Dra. Casella Mónica

CO-DIRECTOR: Dr. Siri Guillermo

Departamento de Química

Facultad de Ciencias Exactas

Universidad Nacional de La Plata

"Desarrollo de catalizadores
para la eliminación de
nitratos en agua de consumo
humano"

Tesis Doctoral

Jaworski María

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mis directores de Tesis, la Dra. Mónica Casella y el Dr. Guillermo Siri por permitir realizar mi Tesis doctoral. Además por la enseñanza que me confirieron durante todo el desarrollo de la misma.

A la Universidad Nacional de La Plata, en especial al Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J. Ronco” (CINDECA), donde pude desarrollar las tareas de laboratorios necesarias para la elaboración de este trabajo.

En segundo lugar quiero agradecer al Ing. Guillermo Bertolini por su ayuda desinteresada y sus consejos durante todo el progreso de mi Tesis. Además por ser un gran amigo.

Además quiero agradecer al Ing. Fernando Garcia, al Ing. Hernan Bideberripe, la Dra. Daniela Lick, la Dra. Virginia Vetere y la Ing. Natalia Nuñez, por su ayuda en lo referente a la parte experimental de mi Tesis, incluyendo la interpretación de resultados.

A mi hermanita Natasha Jaworski, mi tía Olga Frías y mi amiga Claudia Sánchez por ser mis amigas y darme su apoyo durante toda la duración de mi Tesis.

Finalmente, en el plano institucional, quisiera agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el apoyo recibido a través de las becas que me han sido otorgadas para la realización de esta Tesis.

RESUMEN

Es bien sabido que la contaminación de las aguas puede proceder de fuentes naturales o de actividades humanas. En la actualidad la más importante, sin duda, es la provocada por el hombre: el desarrollo y la industrialización supone un mayor uso de agua. Así, las actividades de agricultura y ganadería, producen vertidos de pesticidas, fertilizantes y restos orgánicos de animales y plantas que contaminan de una forma difusa, pero muy notable las aguas, en particular las subterráneas. Las aguas subterráneas son una de las principales fuentes de suministro para uso doméstico y para el riego en muchas partes de nuestro país y del mundo. La concentración elevada de nitrato en el agua subterránea a causa de la agricultura intensiva ha aumentado la preocupación sobre la posible contaminación de suministros de agua potable. Como una alternativa tecnológica para la eliminación de nitratos presentes en agua, cada vez más se está prestando una creciente atención a la desnitrificación catalítica empleando catalizadores heterogéneos. Las ventajas de esta tecnología incluyen: tratamiento rápido de los efluentes acuosos, seguridad y beneficios económicos.

Es en el marco del acercamiento a la solución del problema, el objetivo fundamental de esta Tesis es contribuir al desarrollo y comprensión del modo de acción de catalizadores heterogéneos para la eliminación de nitratos en agua.

En el *Capítulo I* se introduce a la presencia en forma natural del NO_3^- en el medio ambiente y luego se describe de qué manera afecta a la salud de las personas. Además se incluyen los métodos disponibles para su eliminación en aguas, citando las ventajas y desventajas de su empleo. El *Capítulo II*, es otra introducción pero más específica a los catalizadores empleados en la reacción de desnitrificación de NO_3^- y NO_2^- en aguas. Se

menciona de qué manera se busca mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores empleados.

El *Capítulo III*, es un Capítulo en la cual se describe la parte experimental de la presente Tesis. Se describe tanto el acondicionamiento como preparación de los soportes. Posteriormente se describe la preparación, acondicionamiento y activación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos. Finalmente el capítulo finaliza con la descripción de los equipos y las condiciones experimentales con las cuales se lleva a cabo la reacción de eliminación catalítica de NO_3^- y NO_2^- .

Los resultados se dividen en tres Capítulos. El *Capítulo IV* es de resultados de caracterización tanto de soportes como de catalizadores, mientras que el *Capítulo V* y *Capítulo VI* es exclusivo de los resultados obtenidos a partir de la reacción de desnitrificación en aguas. Finalmente en el *Capítulo VII*, se comparará la influencia del contenido y naturaleza de los distintos metales y promotores sobre el comportamiento en la reacción. Estos resultados se relacionan con la estructura de los catalizadores, la naturaleza de las especies presentes y las interacciones entre metal y precursor

Finalmente se incluyen ANEXOS, que son de importancia a la hora de comprender los resultados hallados en este Tesis.

INDICE

CAPITULO I-PROBLEMÁTICA DE LA INGESTA DE AGUAS CON EXCESO DE NO₃⁻ EN LA SALUD DE LAS PERSONAS. MÉTODOS PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUAS

I-1.	Nitrato y Nitrito en forma natural en el medio ambiente	2
I-2.	Nitrato y Nitrito incorporados por el hombre en aguas subterráneas	6
I-3.	Métodos para la eliminación de NO ₃ ⁻ en aguas	13
I-3-1.	Métodos de adsorción física	14
I-3-2.	Método de desnitrificación biológica	21
I-3-3.	Métodos de reducción química	21
	<i>Referencias</i>	26

CAPITULO II-ELIMINACION CATALITICA DE NITRATOS

II-1.	Primeros catalizadores empleados	1
II-2.	Mecanismos de propuestos para la reducción de NO ₃ ⁻	3
II-3.	Sistemas catalíticos empleados	10
II-4.	Dependencia del contenido de los metales	14
II-5.	Dependencia del pH de la reacción y del medio reductor	16
II-6.	Dependencia del soporte	21
II-7.	Dependencia del método de preparación	28
II-8.	Dependencia con las condiciones operativas	33
II-9.	Agua natural	35
II-10.	Desarrollos actuales a escala piloto	37
II-11.	Estudios de cinética y transporte de masa en la reducción de NO ₃ ⁻	41
	OBJETIVO DE LA TESIS	44
	<i>Referencias</i>	46

CAPITULO III- PARTE EXPERIMENTAL

III-1.	Generalidades de los catalizadores	1
III-2.	Soportes	3
III-3.	Preparación de catalizadores	12
III-4.	Preparación y acondicionamiento de los soportes empleados en esta Tesis	
III-4.1.	γ-Al ₂ O ₃	24
III-4.2.	SiO ₂	24
III-4.3.	ZrO ₂	24
III-4.4.	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	25
III-5.	Preparación de catalizadores monometálicos	
III-5.1.	Preparación de catalizadores Pt/γ-Al ₂ O ₃	26
III-4.2.	Preparación de catalizadores Pt/SiO ₂	28

III-5.3.	Preparación de catalizadores Pd/ γ -Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/ZrO ₂ , Pd/5% ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ , Pd/10% ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ y Pd/15% ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	28
III-6.	Preparación de catalizadores bimetalicos	
III-6.1.	Preparación de catalizadores PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ y PtSn/SiO ₂	29
III-6.2.	Preparación de catalizadores PdCu/ γ -Al ₂ O ₃ , PdCu/Al ₂ O ₃ , PdCu/ZrO ₂ y PdCu/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	33
III-7.1.	Equipo de reacción y condiciones experimentales	35
	<i>Referencias</i>	43

CAPITULO IV-RESULTADOS CARACTERIZACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES

VI-1.	Caracterización de soportes	
VI-1.1.	γ -Al ₂ O ₃	1
VI-1.2.	SiO ₂	3
VI-1.3.	ZrO ₂	4
VI-1.4.	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	6
VI-2.	Caracterización de catalizadores	
VI-2.1.	Catalizadores monometálicos Pt/ γ -Al ₂ O ₃ y Pt/SiO ₂ y catalizadores bimetalicos PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ y PtSn/ γ -SiO ₂	17
VI-2.2.	Catalizadores monometálicos Pd/ZrO ₂ y Pd/15%ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ y catalizadores bimetalicos Pd/ZrO ₂ y Pd/15%ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	31
	<i>Referencias</i>	34

CAPÍTULO V- RESULTADOS ENSAYOS CATALITICOS

V-1.	Sistemas Pt y PtSn	
V-1.1.	Catalizadores monometálicos Pt/ γ -Al ₂ O ₃ y catalizadores bimetalicos PtSn/ γ -Al ₂ O ₃	2
V-1.2.	Catalizadores monometálicos Pt/SiO ₂ y catalizadores bimetalicos PtSn/SiO ₂	12
V-2.	Sistemas Pd y PdCu	
V-2.1.	Catalizadores monometálicos Pd/ γ -Al ₂ O ₃ y catalizadores bimetalicos PdCu/ γ -Al ₂ O ₃	19
V-2.2.	Catalizadores Pd y PdCu soportados sobre Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , 5%Zr-Al, 10%Zr-Al y 15%Zr-Al	22
	<i>Referencias</i>	30

CAPITULO VI- Sistemas Pt y PtSn soportados en 5%Zr-Al, 10%Zr-Al y 15%Zr-Al

VI-1.	Preparación de catalizadores	
VI-1.1.	Preparación de catalizadores monometálicos Pt/Zr-Al	1

VI-1.2.	Preparación de catalizadores bimetálicos PtSn/Zr-Al	2
VI-2.	RESULTADOS	
VI-2.1.	Caracterización de catalizadores	4
VI-2.2.	Desnitrificación catalítica	
VI-2.2.1.	Catalizadores monometálicos Pt	6
VI-2.2.2.	Catalizadores bimetálicos PtSn	7
	<i>Referencias</i>	10

CAPITULO VII-CONCLUSIONES Y PESPECTIVAS

CONCLUSIONES	1
PERSPECTIVAS	6

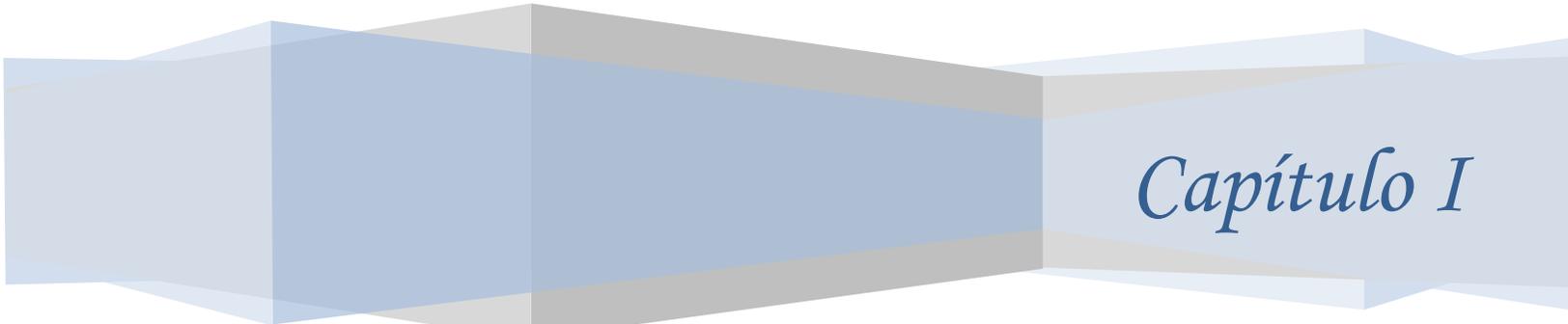
ANEXO-1 QUÍMICA ORGANOMETÁLICA DE SUPERFICIES SOBRE METALES

ANEXO-2 TECNICAS DE CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

ANEXO-3 DESARROLLO DE METODO ANALITICO CON ESPECTROFOTOMETRO

Tesis Doctoral 2012

Jaworski, María Angélica



Capítulo I

CAPITULO I-PROBLEMÁTICA DE LA INGESTA DE AGUAS CON EXCESO DE NO₃⁻ EN LA SALUD DE LAS PERSONAS. MÉTODOS PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUAS

Las actividades agrícolas y ganaderas, producen vertidos de pesticidas, fertilizantes y restos orgánicos de animales y plantas que contaminan de una forma difusa, pero muy notable, las aguas, en particular las subterráneas. Uno de los problemas más preocupantes son los altos niveles de concentración de nitratos (NO₃⁻) hallados en algunos depósitos de aguas subterráneas. Esta realidad afecta la calidad de vida y la salud de un importante número de personas en todo el mundo y nuestra región no es ajena a este problema. Cuando el nivel de NO₃⁻ en el suelo es mayor que el que las plantas pueden asimilar, el agua de riego y de lluvia hacen que los NO₃⁻ percolen y alcancen las napas de agua subterránea. La ingesta en exceso de iones NO₃⁻ puede ser dañina, debido a que el NO₃⁻ se reduce fácilmente a nitrito (NO₂⁻) en la boca y los intestinos, causando serios problemas de salud, particularmente en los niños (síndrome de los bebés azules). Además, los NO₂⁻ son precursores de nitrosaminas carcinogénicas. Hasta hace poco tiempo se limitaba la concentración en agua potable para nitrato y nitrito a 50 y 0.1 mg/L, respectivamente [1, 2], aunque las nuevas pautas (establecidas por la Unión Europea) llevarán el valor para nitrato a 25±5 mg/L [2].

La investigación y desarrollo de tecnologías para remediar las aguas contaminadas con NO₃⁻ ha ido en constante aumento en los últimos 20 años [3]. Una alternativa económica y potencialmente efectiva se basa en la hidrogenación catalítica de NO₃⁻ a N₂.

Hasta el momento se han desarrollado catalizadores que presentan alta actividad en la reducción de NO_3^- , pero los cuales generan niveles de amonio (NH_4^+) que no son aceptables de acuerdo a los valores de la legislación vigente. Consecuentemente, hacen falta aún más estudios sobre estos sistemas con el objeto de lograr catalizadores activos en la reducción de nitratos, pero que también sean selectivos hacia la formación de N_2 .

En la primer parte de este Capítulo se describe la presencia de NO_3^- en forma natural en el medio ambiente [4, 5]. Luego se describe cómo el accionar del hombre ha provocado un aumento en la concentración de NO_3^- en aguas subterráneas y los problemas que esto causa en la salud de las personas. El Capítulo finaliza con el análisis de las técnicas que actualmente se emplean para remediar aguas contaminadas con este anión.

I-1. Nitrato y Nitrito en forma natural en el medio ambiente

Una de las formas en la cuales el NO_3^- es incorporado al ambiente es a través del Ciclo del Nitrógeno, el cual está compuesto por las siguientes etapas en las que las bacterias tienen una actuación preponderante:

- 1. Fijación y asimilación del nitrógeno*
- 2. Amonificación*
- 3. Nitrificación*
- 4. Desnitrificación*

El nitrógeno con el cual comienza el ciclo, es un elemento que está presente en la atmósfera, siendo un componente esencial para la formación de proteínas y ácidos

nucleicos. El nitrógeno forma parte de los aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos (ADN y ARN) y otras moléculas fundamentales para el metabolismo de los organismos vivos. El nitrógeno regresa de nuevo a la atmósfera por medio de los desechos, tanto restos orgánicos, como productos finales del metabolismo.

1. Fijación y asimilación del nitrógeno

La fijación del nitrógeno es el proceso por el cual nitrógeno inerte que se encuentra en la atmósfera es convertido en compuestos nitrogenados (por ejemplo amoníaco y nitrato). Estos compuestos son finalmente asimilados por las plantas.

La fijación abiótica puede ocurrir por procesos químicos espontáneos, como la oxidación que se produce por la acción de los rayos, que forman óxidos de nitrógeno a partir del nitrógeno atmosférico. Existen además otros procesos abióticos que se describen debajo:

- combustión de gasolina en el motor de los automóviles, en el cual se rompe la molécula de N_2 por el calor que se genera en dicho proceso. La mayoría del NO_x producido por los humanos proviene de esta fuente. La ecuación (1) representa el proceso mencionado previamente:



- producción industrial de amoníaco y fertilizantes nitrogenados a partir del nitrógeno del aire.

La fijación biológica consiste en la incorporación del nitrógeno atmosférico, a las plantas, mediante algunos microorganismos, principalmente bacterias y cianobacterias que se encuentran presentes en el suelo y en ambientes acuáticos. Esta fijación se da por medio de la conversión de nitrógeno gaseoso (N_2) en amoníaco (NH_3) o nitratos. En esta transformación está involucrada la enzima nitrogenasa:



2. Amonificación

Consiste en la conversión de compuestos nitrogenados orgánicos en amoníaco. Es consecuencia de la producción de desechos por los organismos: los organismos acuáticos producen directamente amoníaco, que en disolución se convierte en ión amonio. Los organismos terrestres producen urea, $(NH_2)_2CO$, que es muy soluble y se concentra fácilmente en la orina; o compuestos nitrogenados insolubles como el ácido úrico, que es la forma común en aves e insectos. El amoníaco queda disponible para los procesos de nitrificación y asimilación. El nitrógeno presente en el suelo es el resultado de la descomposición de materia orgánica y se encuentra en forma de compuestos orgánicos complejos, como proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos y nucleótidos, que son degradados a compuestos simples por microorganismos, bacterias y hongos, que se encuentran en el suelo. Estos microorganismos (llamados descomponedores) usan las proteínas y los aminoácidos para producir sus propias proteínas y liberan el exceso de nitrógeno en forma de amoníaco o ión amonio (NH_4^+).

3. Nitrificación

Solamente existen dos formas de nitrógeno que son asimilables por las raíces de las plantas, el nitrato y el amonio (NH_4^+). El amonio es convertido a nitrato mediante microorganismos utilizando el N_2 atmosférico. La transformación de NH_4^+ a NO_3^- depende de la temperatura del suelo. Esta fase es realizada en dos pasos por diferentes bacterias: primero, las bacterias del suelo *Nitrosomonas* y *Nitrococcus* convierten el amonio en nitrito (NO_2^-), según:



luego otra bacteria del suelo, *Nitrobacter*, oxida el nitrito a nitrato.



Las bacterias obtienen energía a partir de este proceso de oxidación.

4. Desnitrificación

Es la reducción de los NO_3^- a nitrógeno gaseoso. Es llevado a cabo por las bacterias desnitrificadoras que revierten la acción de las fijadoras de nitrógeno, regresando el nitrógeno a la atmósfera en forma gaseosa. Este fenómeno se debe, a que en condiciones de mucha humedad en el suelo, la falta de oxígeno obliga a ciertos microorganismos a emplear nitrato en vez de oxígeno en su respiración.

En la **Figura I-1** se resumen las etapas del ciclo del nitrógeno.

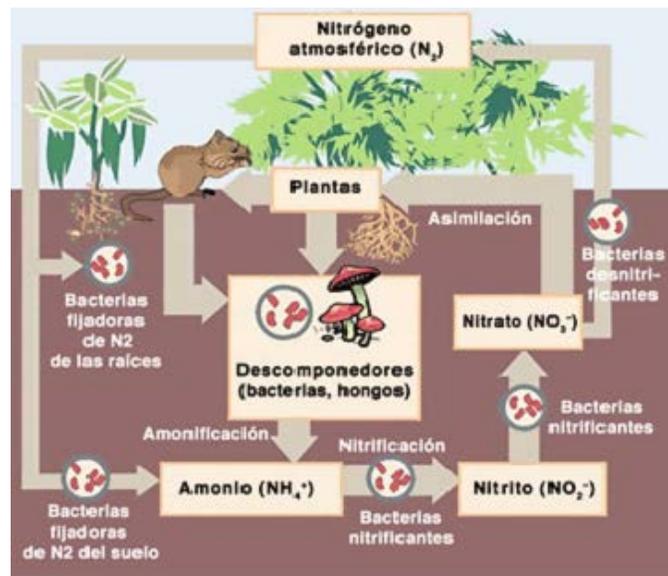


Figura I-1. Cuadro resumen del ciclo del nitrógeno

I-2. Nitrato y nitrito incorporados por el hombre a las aguas subterráneas

De toda el agua presente sobre la superficie terrestre, tan sólo un 4.9% está disponible para consumo humano. El resto (95.1%) se encuentra en océanos, mares, casquetes polares, glaciares o profundamente bajo tierra. De ese 4.9% de agua dulce, aproximadamente el 68% es agua subterránea; una fuente importante de agua potable para muchas personas a nivel mundial [6]. Aproximadamente, un 50% de la población del mundo depende del agua subterránea para la obtención de agua potable [7].

Tradicionalmente se han abonado los suelos con NO_3^- para mejorar los rendimientos agrícolas. Antes de la implementación de los fertilizantes artificiales, los agricultores usaban productos naturales ricos en nitrógeno como el guano y debían dejar “descansar” sus tierras después de cierto número de cultivos. Esta vieja práctica daba

oportunidad a que las bacterias nitrificantes transformaran el nitrógeno atmosférico en compuestos nitrogenados aprovechables por las plantas.

Desde que se consiguió la síntesis artificial de amoníaco por el proceso Haber [8], fue posible fabricar abonos nitrogenados, los cuales se emplean actualmente en grandes cantidades en la agricultura. Como consecuencia de este uso intensivo de fertilizantes, desde 1950 está en constante aumento la concentración de NO_3^- en aguas subterráneas [9].

Otra fuente de contaminación por NO_3^- incluye los desechos humanos y los NO_x de los automóviles y utilitarios [10]. Estos suministros orgánicos e inorgánicos de nitrógeno son transformados en NO_3^- por mineralización e hidrólisis. En aguas provenientes de perforación de pozos pocos profundos (con una profundidad menor a los 15m) en regiones con suelos permeables, es habitual encontrar altos niveles de NO_3^- [11].

Cuando se acumula un nivel de NO_3^- mayor que el que las plantas pueden asimilar, el agua de riego y de lluvia hacen que los mismos percolen a través del suelo y alcancen las napas de agua subterránea. Este proceso se conoce como lixiviación y la rapidez con que se produce depende del tipo de suelo. Los estudios revelan que la mayoría de los NO_3^- que se hallan en las napas de agua probablemente provengan del agua de riego infiltrada décadas atrás.

La presencia de NO_2^- en aguas subterráneas es indicadora de condiciones anóxicas o de aportes contaminantes introducidos por líquidos residuales con presencia de nitrógeno amoniacal (el que luego se oxida a NO_2^- por acción bacteriana), como es el caso de los líquidos cloacales. La oxidación y reducción del NO_2^- tienen lugar en plantas de

tratamientos residuales, sistemas de distribución de agua y aguas naturales. El NO_2^- puede entrar al sistema de distribución de agua a través de su uso como inhibidor de corrosión en la industria textil, alimenticia y en la metalúrgica. Además, muchos de sus precursores son empleados en fertilizantes nitrogenados [12]. En los últimos 10 años se han elevado las concentraciones de NO_2^- debido a la acuicultura [13]. La alta densidad de peces en los estanques conlleva una gran producción de desechos, con altos contenidos de amonio y nitrito, que pueden alcanzar niveles tóxicos [14, 15].

Niveles máximos permitidos de NO_3^- y NO_2^- en el ambiente

El límite máximo de nitrato (MCLG *maximum contaminant level goals*) permitido por *US Environmental Protection Agency (EPA)* es de 10ppm de N- NO_3^- (expresado en términos de nitrógeno N en NO_3^-) [15]. Mientras que para la Organización Mundial de la Salud (*WHO World Health Organization*) es de 50mg/L (ó ppm, parte por millón) en el agua de abastecimiento de la población y de 1mg/L para NO_2^- . En nuestro, el Código Alimentario Argentino, estableció una concentración máxima de NO_3^- de 45ppm mientras que para el NO_2^- es de 0.1ppm [16].

Según la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación [13], las concentraciones de NO_3^- en aguas dulces no contaminadas se sitúan en el rango de 0.1 mg/L a 1 mg/L de NO_3^- , mientras que las de NO_2^- se sitúan en el rango de 25 $\mu\text{g/L}$ a 50 $\mu\text{g/L}$, expresándolo como nitrógeno (N- NO_2^-). Según el informe de dicha Subsecretaría, concentraciones mayores de NO_3^- a 1 mg/L indican un aporte de actividades antropogénicas. La Provincia de Buenos Aires acepta como condición de potabilidad un límite máximo de 50 mg/L de NO_3^- .

Acuífero Puelche

El Acuífero Puelche es uno de los más explotados del país, pues de él se abastece en gran medida el Conurbano de Buenos Aires que, con unos 8 millones de habitantes, es el núcleo más densamente poblado de la Argentina. El Acuífero Puelche se extiende ininterrumpidamente en el subsuelo de la Provincia de Buenos Aires, ocupando unos 89.000 km², siendo la zona de la ciudad de La Plata uno de los lugares donde el acuífero es más explotado, tanto para riego como para consumo humano. Del Acuífero Puelche se abastece el 60% de la población de La Plata y su periurbano, que dispone del servicio de agua potable.

El Acuífero Puelche tiene agua de baja salinidad (promedio 585 mg/L) y del tipo bicarbonatada - sódica en toda la Llanura Alta. En este ámbito, la potabilidad sólo se ve afectada por el contenido de NO₃⁻, particularmente en las zonas urbanizadas, pues en las rurales la contaminación es puntual. La contaminación urbana deteriora la calidad del acuífero y obliga a mezclar agua subterránea con la del Río de la Plata, para no superar el límite establecido por la norma de potabilidad de la Provincia de Buenos Aires (50 mg/L).

Para la extracción de agua potable en la zona de La Plata y localidades vecinas, se bombean 127 pozos de este acuífero, a razón de 74 hm³/año (2.346 L/seg), lo que representa el 60% del abastecimiento total. El 40% restante es agua potabilizada proveniente del Río de la Plata [17]. Es por esto que los altos niveles de concentración de NO₃⁻ en algunos depósitos de aguas subterráneas son actualmente causa de preocupación. El exceso del mismo se da precisamente en las zonas en las que el acuífero es más utilizado por la población.

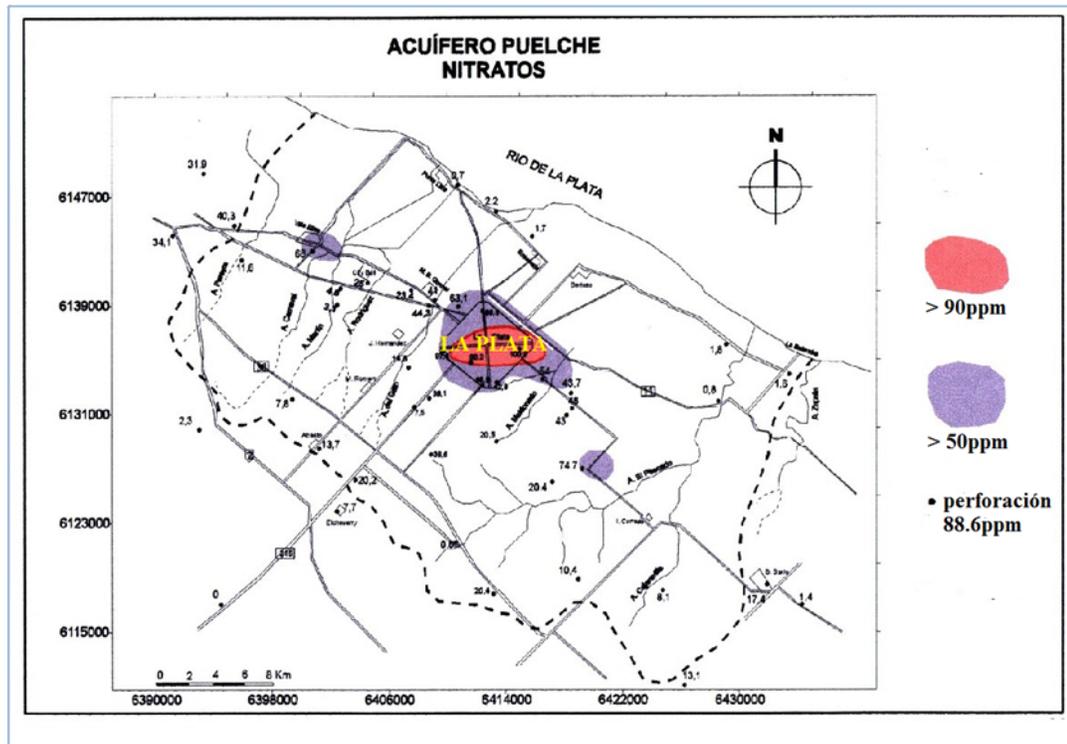


Figura I-2. Acuífero Puelche. Extraído de [10]

En la **Figura I-2** se presentan datos recientes de las concentraciones de NO_3^- halladas en el acuífero Puelche, dando cuenta de la relevancia del problema, ya que en la mayoría de las zonas el nivel de nitratos es más elevado que lo permitido.

Problemas en la salud de las personas por el consumo de aguas con exceso de NO_3^-

Metahemoglobinemia

Como consecuencia de la concentración elevada de NO_3^- en el agua subterránea a causa de la agricultura intensiva entre otras causas, ha aumentado considerablemente la preocupación sobre la contaminación de suministros de agua potable con este anión [17]. La preocupación se debe a que la incorporación de aguas con exceso de NO_3^- causa serios

problemas de salud en los seres humanos.

El NO_3^- por si mismo prácticamente no es perjudicial para la salud, los trastornos que ocasiona son causados mayormente por su transformación en NO_2^- como consecuencia de la acción bacteriana. Luego de la ingestión de aguas contaminadas, el NO_3^- es rápidamente absorbido en la parte superior del tracto gastrointestinal y luego distribuido a los tejidos [18]. Cerca del 25% de este anión es activamente excretado con la saliva y en los riñones y alrededor de un 20% es convertido en NO_2^- por la flora microbiana de la boca. La conversión a NO_2^- también puede ocurrir en el intestino delgado y colon [19]. Estos NO_2^- son tóxicos para el organismo, ya que causan metahemoglobinemia (MetHb), la cual es una deficiencia de oxígeno en la sangre que puede poner en peligro la vida de los niños menores de seis meses ("síndrome del bebé azul"), mujeres embarazadas, adultos con acidez estomacal reducida e individuos con deficiencia en la enzima metahemoglobina reductasa [9]. El primer caso de metahemoglobinemia fue reportado en 1945 [19]. La metahemoglobinemia es consecuencia de la oxidación del hierro de la hemoglobina (Hb) del estado +2 al estado +3, por parte del NO_2^- . La deficiencia de oxígeno se debe a que la Hb con hierro +3 no es capaz de ligar el oxígeno. Aunque la formación de metahemoglobina es un proceso reversible, puede llegar a provocar la muerte y causar cianosis, estupor y anoxia cerebral [20, 21]. En la siguiente figura se resume el modo de acción del NO_2^- :

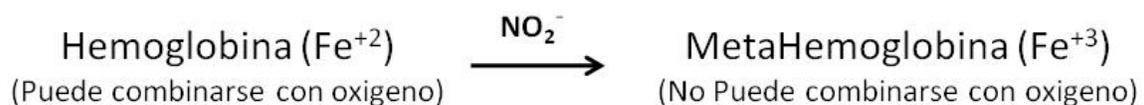


Figura I-3. Modo de acción del NO_2^- sobre la hemoglobina. Extraído de [22]

La **Tabla I-1** detalla los signos y síntomas de la metahemoglobinemia dependiendo de la concentración de Hb afectada.

Tabla I-1. Signos y síntomas de la metahemoglobinemia (MetHb). Adaptado de referencias [23, 24]

<i>Concentración de MetHb (%)</i>	<i>Resultados críticos</i>
1	MetHb clínica
10-20	Cianosis de extremidades y tronco. Anoxia (sangre roja oscura o marrón)
20-45	Depresión del sistema nervioso central (dolor de cabeza, mareos, letargo)
45-55	Coma, arritmia. Shock, convulsiones
>60	Alto riesgo de mortalidad o muerte

Formación de compuestos carcinógenos

Una vez que los nitratos han sido transformados en NO_2^- en el organismo, tienen lugar otras reacciones por medio de las cuales se forman compuestos llamados N-nitrosaminas (NOC *N-nitroso compound*), algunos de los cuales han demostrado ser mutagénicos y carcinogénicos en mamíferos como ratas y hámsteres:

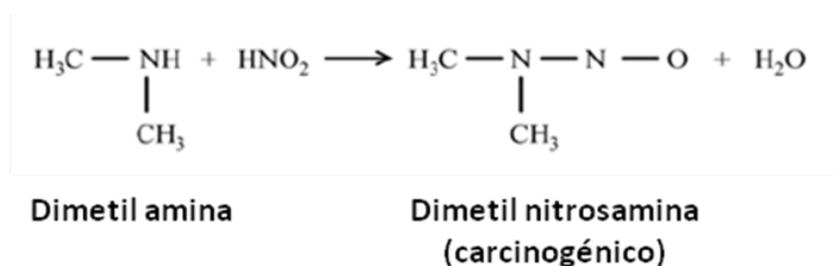


Figura I-4. Formación de compuestos carcinogénicos debido a la presencia de NO_2^- .
Extraído de [25]

La exposición a estos compuestos aumenta el riesgo de contraer cáncer aunque se desconoce qué proporción de tal riesgo es causada por la ingestión de agua potable contaminada con NO_3^- . En los estudios con ratas y hámsteres, se ha demostrado que los NOCs inducen tumores en múltiples sitios (esófago, estómago, colon, riñones, sistema linfático y hematopoyético [26, 27]). El NO_2^- también puede traspasar la placenta y causar malformaciones fetales además de causar daños irreversibles en el sistema reproductivo de los animales [21].

Otro compuesto de nitrógeno que puede formarse a partir del NO_3^- es el amonio. Este ión también presenta consecuencias perjudiciales para la salud. El NH_4^+ se encuentra naturalmente en aguas residuales y superficiales y su concentración en aguas subterráneas generalmente es baja debido a que el mismo se adsorbe con facilidad en la arcilla del suelo. Este compuesto puede formarse a partir de la reducción del NO_3^- y de la desaminación de compuestos orgánicos nitrogenados y por la hidrólisis de la urea.

I-3. Métodos para la eliminación de NO_3^- en aguas

Los procesos de purificación diseñados para producir agua para consumo humano combinan una serie de pasos físicos y químicos para eliminar la fracción sólida, matar las bacterias y reducir el nivel de contaminantes químicos. La mayoría de estos procesos incluyen una oxidación fuerte, basada en el uso de cloro o hipoclorito de sodio o una oxidación parcial con peróxido de hidrógeno. En este proceso se busca eliminar el contenido de microorganismos, aunque incorporando algunos otros iones como cloruro.

El NO_3^- es un ión estable y altamente soluble con baja tendencia para la co-precipitación y adsorción. Estas propiedades lo hacen difícil para ser removido de las aguas. Algunos procesos más conocidos y efectivos para la eliminación de muchos contaminantes como los metales pesados, incluyen la coagulación química, ablandamiento con cal y filtración; sin embargo ninguno de ellos remueve el NO_3^- . Por este motivo los tratamientos para la eliminación de este ión son complicados y costosos [22].

La aplicación de tecnologías para restaurar aguas subterráneas contaminadas con nitratos está aumentando de manera importante, particularmente allí donde los suministros de agua alternativos no están disponibles [28].

A continuación se describen cada una de las tecnologías empleadas actualmente en lo que respecta a la desnitrificación de aguas. Hasta el momento, los métodos de remoción de NO_3^- *in-situ* son:

- Adsorción física
- Desnitrificación biológica
- Reducción química

I-3-1. Métodos de adsorción física

- **Intercambio iónico**

El intercambio iónico es una reacción química reversible, que tiene lugar cuando un ión de una solución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Los intercambiadores iónicos son sustancias insolubles que tienen

en su estructura molecular sitios ácidos o básicos fijos. Los contraiones positivos o negativos unidos a los sitios fijos pueden ser reemplazados por iones de su mismo signo presentes en solución. Los intercambiadores de iones más comúnmente utilizados son resinas o zeolitas.

En el siguiente esquema (**Figura I-5**) se muestra la forma en que se produce el intercambio en una columna típica de intercambio iónico. La columna, inicialmente en estado clorurado (Cl^-) o de bicarbonato (HCO_3^-), puede intercambiar iones NO_3^- , los cuales se hallan disueltos en el agua a tratar. Esto sucede porque los grupos fijos de la columna tienen más afinidad hacia los NO_3^- que hacia los Cl^- . Como consecuencia, el agua tratada disminuye su concentración en nitratos, aumentando la concentración de cloruros o bicarbonatos. Cuando prácticamente todos los grupos funcionales se han unido a los iones nitratos se dice que la columna está saturada. La columna saturada debe ser regenerada. Para llevar a cabo este proceso se emplea una solución concentrada de NaCl . La resina se enjuaga con el agua de proceso y se utiliza de nuevo. Los desechos de la regeneración son recolectados y dispuestos como desechos industriales.

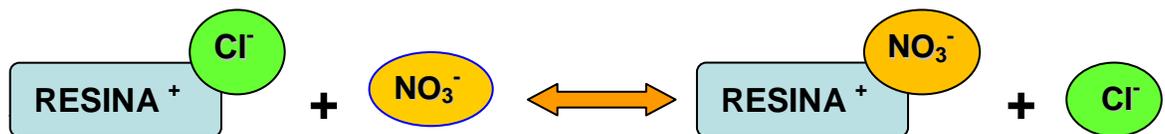


Figura I-5. Funcionamiento de una resina de intercambio iónico

Una de las desventajas de las resinas en la desnitrificación de aguas es que el SO_4^{-2} compite con los NO_3^- , es por ello que se crearon “resinas selectivas a NO_3^- ”, en las cuales este ion es retenido más firmemente que el ion SO_4^{-2} . Estas resinas tienen grupos funcionales amino voluminosos (por ejemplo tributilamina y trietilamina), que dificultan la unión de los iones divalentes como el SO_4^{-2} .

En la **Figura I-6** se muestra un equipo comercializado para la eliminación de nitratos en aguas. Está compuesto de resinas 0.5 mm diámetro aproximadamente.



Figura I-6. Desnitrificador compuesto por resinas de intercambio iónico comercializado por la empresa *Vital Water* para aguas con alta concentración de NO_3^- y baja salinidad

En un sistema típico de intercambio, se utilizan dos columnas en paralelo: mientras una se encuentra en la etapa de desnitrificación, la otra está en regeneración. Como mejoramiento a este tipo de diseño, en lugar de utilizar grandes lechos de resina se propuso la utilización de una serie de columnas de menor tamaño que mejoran la eficiencia del proceso. Las ventajas del sistema incluyen la eliminación del tiempo de inactividad para la

regeneración y la reducción de volúmenes de residuos de regeneración, al mismo tiempo que se mantienen las características del agua tratada.

Uno de los inconvenientes del método de intercambio iónico es el alto capital requerido para la instalación de una planta de tratamiento y los altos costos operativos, con residuos indeseables como cloruros y bicarbonatos en las aguas tratadas; los cuales deben ser removidos antes de distribuir el agua a la población.

- **Osmosis inversa**

Se define *ósmosis* como una difusión pasiva, caracterizada por el paso de agua o solvente, a través de una membrana semipermeable, desde una solución más diluida (menor concentración de solutos) a una más concentrada. La *osmosis inversa*, en cambio, es un proceso mediante el cual se revierte el flujo de moléculas de agua a través de una membrana semipermeable, como resultado de la aplicación de presión a la solución de mayor concentración. En la práctica la ósmosis inversa se logra colocando una bomba de alta presión en un sistema que contiene una membrana semipermeable. La presión se aplica al agua de alimentación produciéndose dos corrientes: una de permeado con bajo nivel de sólidos y otra de concentrado con alto nivel de los mismos (ver **Figura I-7**).

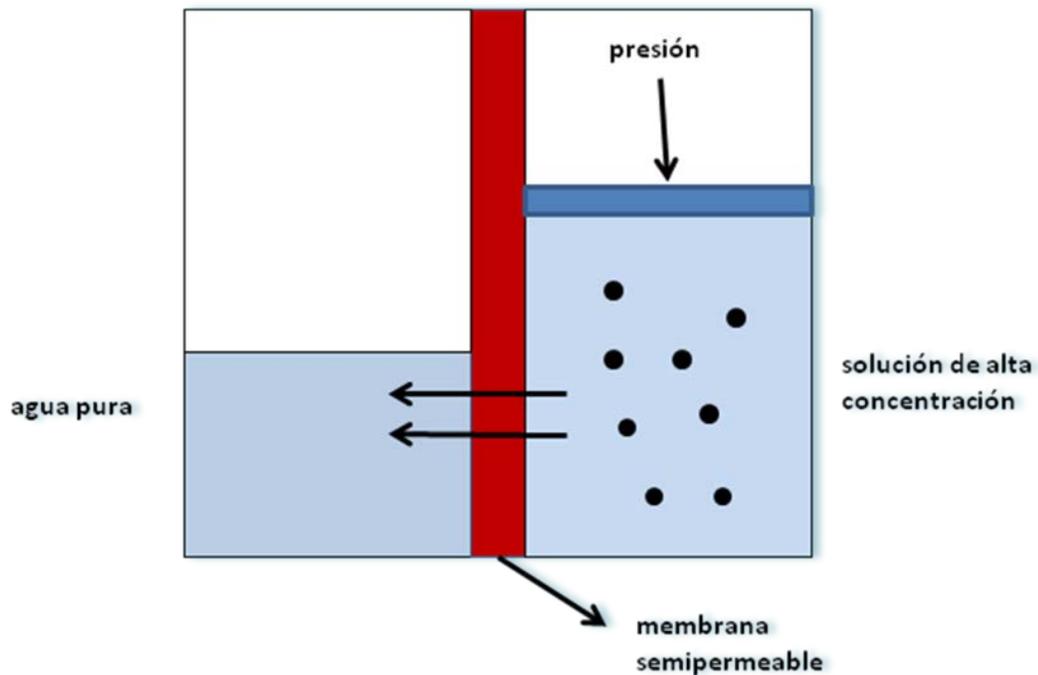


Figura I-7. Representación del proceso de ósmosis inversa

Se encuentran varios tipos de membranas de ósmosis inversa disponibles en el mercado y su selección para cada proyecto depende tanto de la calidad del agua a tratar, como de la que se desea obtener como producto (permeado). Son equipos costosos ya que poseen válvulas, filtros y bombas. Luego de la selección del tipo de membrana es necesario calcular el número de elementos del sistema, que dependerá del caudal a tratar (ver **Figura I-8**).

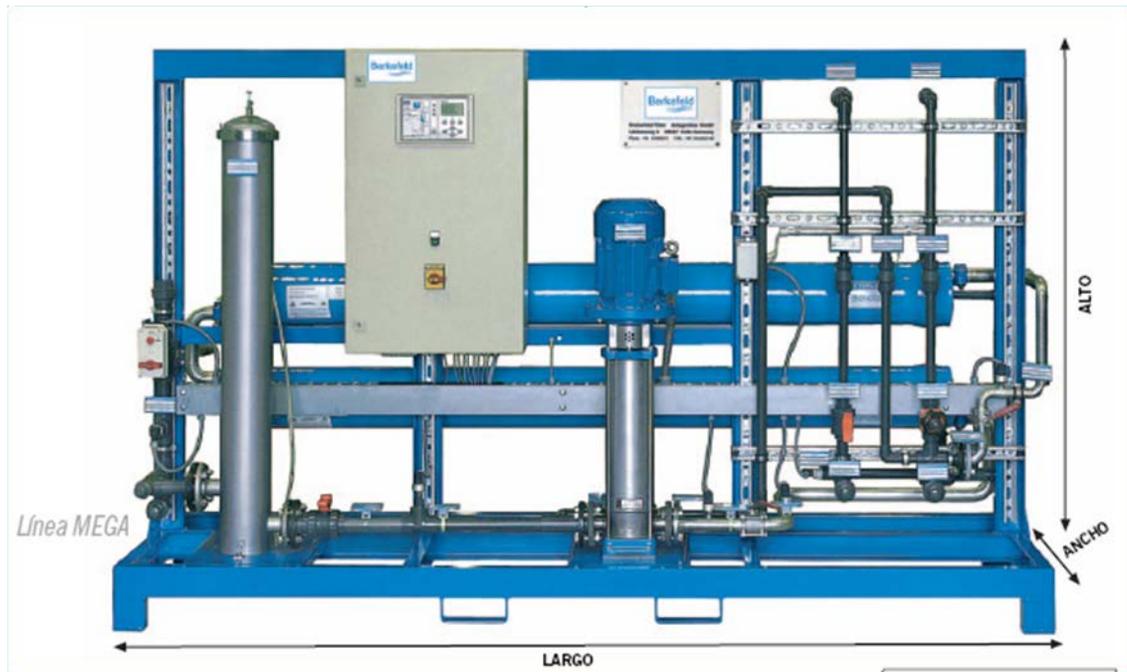


Figura I-8. Dispositivo industrial de osmosis inversa

Para maximizar la vida útil de las membranas se debe evitar el taponamiento y acondicionar la alimentación. Es un método cuya aplicación es limitada ya que es extremadamente costoso (ocho veces mayor al del proceso de intercambio iónico) por el alto consumo energético que demanda este proceso.

Electrodiálisis

A. Kapoor *et al.* [30] desarrollaron un método para separar los NO_3^- del agua por electrodiálisis. Este método consiste en transferir un ión a través de membranas, desde una solución menos concentrada a una más concentrada, mediante el uso de corriente eléctrica. El nivel de eficiencia es similar al de la ósmosis inversa, pero es costoso para el tratamiento de grandes cantidades de agua.

Las plantas de electrodiálisis se basan en el hecho de que si se hace circular por una solución iónica una corriente continua, los cationes se desplazan en dirección al electrodo negativo o cátodo. Del mismo modo, los aniones se desplazan hacia el electrodo positivo o ánodo. Si entre el ánodo y el cátodo se coloca un par de membranas semipermeables, una de las cuales es permeable a los cationes y la otra lo es a los aniones, paulatinamente se irá formando una zona de baja salinidad entre las dos membranas, como se observa en la **Figura I-9**.

Al igual que las plantas de ósmosis inversa, las plantas de electrodiálisis requieren un cuidadoso pretratamiento del agua de entrada para no dañar las membranas.

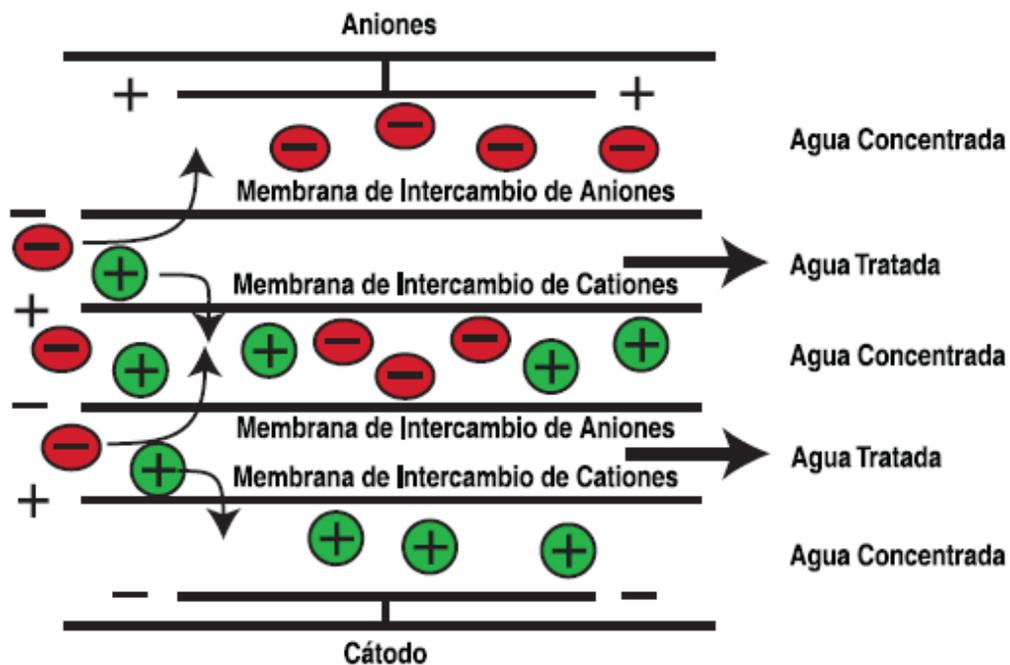


Figura I-9. Representación del proceso de electrodiálisis

I-3-2. Método de desnitrificación biológica

La descomposición de NO_3^- empleando sistemas biológicos (en general bacterias facultativas) implica el contacto entre microorganismos y agua conteniendo dicho anión. En estos sistemas los NO_3^- y NO_2^- son reducidos a NH_4^+ o N_2 mediante la acción de varias enzimas, entre ellas la oxígeno-nitrogenasa. Esta enzima usa al NO_3^- como aceptor final de electrones [31]. Según *Carter et al.* [32], es un proceso estable y extremadamente efectivo en la reducción de casi el 100% NO_3^- sin usar ningún compuesto químico indeseable. El proceso global de la reducción de NO_3^- a nitrógeno gas es el siguiente:



Desafortunadamente los productos de la actividad biológica y la incompleta degradación de los compuestos orgánicos, implican un post-tratamiento extensivo del agua tratada para garantizar su calidad. Como resultado, este proceso en general requiere periodos largos de tiempo, está limitado en los rangos de temperatura, es muy costoso y requiere mantenimiento permanente. Se utiliza mayormente en la remediación de aguas residuales en donde la concentración de NO_3^- es extremadamente alta [33].

I-3-3. Métodos de reducción química

○ Reducción Electrocatalítica

K. J. Reddy y J. Lin [34] desarrollaron una reducción del tipo electrocatalítica con catalizadores a base de Rh y con una pequeña corriente eléctrica, reportando una remoción

del 98% del NO_3^- en 6h de reacción. Este método opera en rango amplio de temperatura y tiene un costo moderado. Una de las principales desventajas es el control de la operación, posible contaminación de los catalizadores y la sensibilidad del proceso a las condiciones ambientales.

○ **Tratamientos químicos**

Un tratamiento económico para remover NO_3^- en aguas es ponerla la solución en contacto con polvos de hierro o aluminio, los que demostraron ser efectivos en la eliminación de NO_3^- en muestras de aguas [35].

El NO_3^- es un ion estable y altamente soluble con bajo potencial de co-precipitación o adsorción.

La reducción del NO_3^- con electrones provenientes del Fe^0 es una reacción que requiere un medio levemente ácido. Los protones se consumen durante la reacción y el hierro se corroe lentamente durante la reducción del NO_3^- . La ecuación (6) representa este proceso:



Como el metal de hierro se corroe lentamente cerca de pH neutro, no hay suficientes protones para la reducción del NO_3^- , por lo que se obtiene una baja eficiencia en la eliminación de NO_3^- .

Además en esta reacción el pH es un parámetro importante que influye en la desaparición del anión NO_3^- . Con el aumento de la alcalinidad aumenta la corrosión del Fe [35].

En condiciones anóxicas y con un pH constante dentro de 2 a 4.5 ajustado con HCl, el NO_3^- pudo ser completamente reducido a NH_4^+ [36]. Además de la liberación de Fe^{+2} por la corrosión causada por el ácido, se forma un compuesto negro (probablemente un óxido) sobre la superficie de los granos de hierro.

C-P. Huang *et al.* [37] realizaron ensayos de reducción de nitratos con hierro metálico y destacan que este método ofrece la ventaja de ser rápido, se realiza en forma sencilla, fiable y relativamente barato para eliminar completamente el NO_3^- del agua. Los productos generados tales como NH_4^+ y Fe^{+2} pueden ser fácilmente separados del agua por aireación seguida por la sedimentación. La rápida reducción del anión NO_3^- a pH bajo es debido probablemente a la reducción ya sea directa debida a la oxidación del Fe^0 o indirecta provocada por el hidrógeno superficial producido a partir de protones.

Un mejoramiento del proceso de Fe fue propuesto por Murphy [38] que empleó aluminio en polvo obteniendo una eficiencia del 75% en la remoción del NO_3^- y los efluentes finales contenían valores aceptables de aluminio. El método se basa en la reducción del NO_3^- a NO_2^- y eventualmente a NH_4^+ o N_2 . Sólo opera cuando el pH de la solución es mayor a 8 porque se observa la pasivación del aluminio a pH bajos previniendo la reacción de estos óxidos con el NO_3^- . Tal como describe J. C. Fanning en su investigación [39], el proceso se describe mediante la siguiente reacción química:



Con esta técnica se consiguió un 60% de eliminación de NO_3^- en una 1h de reacción.

○ Eliminación catalítica

Como una alternativa tecnológica para la eliminación de NO_3^- presentes en agua, cada vez se está prestando mayor atención a la desnitrificación catalítica empleando catalizadores heterogéneos [40, 41]. Las ventajas de esta tecnología incluyen: tratamiento rápido de los efluentes acuosos, seguridad y beneficios económicos. Existen varios argumentos a favor de los procesos catalíticos de eliminación de NO_3^- :

- la posibilidad de llevarlos a cabo en una sola etapa,
- la especificidad de la hidrogenación catalítica, que reduce las interferencias de otros compuestos presentes en el agua natural, y
- la ausencia de cualquier aditivo que pueda introducir una contaminación secundaria

Sin embargo, hasta el presente, muy pocos estudios han examinado el proceso de reducción catalítica para la eliminación de NO_3^- en aguas contaminadas. Como ejemplo clásico, Vorlop *et al.* [40] emplearon catalizadores bimetálicos para eliminar nitratos del agua. Estos autores sugirieron que el sistema PdCu era capaz de reducir el nitrato a N_2 en agua. Una desventaja de la reacción de hidrogenación catalítica es la presencia de amoníaco disuelto que se forma durante la reacción junto con el nitrógeno gaseoso. El nivel permitido de amoníaco en el agua potable permitido en nuestro país es de 0.2 mg/L. Es por ello que la

obtención de catalizadores activos y selectivos hacia la formación de N_2 resulta un punto de crucial importancia y que justificó el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

En la siguiente tabla se resumen los métodos empleados actualmente para la remoción de NO_3^- en aguas.

Tabla I-2. Comparación de los métodos para la eliminación de NO_3^- . Adaptado de [2]

Método	Apliación típica	Tiempo de tratamieto	Post-tratamiento	Operación	Costo operativo	Máxima eficiencia hallada (%)
INTERCAMBIO IONICO	AGUAS RESIDUALES	MINUTOS	SI	ESTABLE	ALTO	60
OSMOSIS INVERSA	AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	MINUTOS	NINGUNO	ESTABLE	ALTO	65
ELECTRODIALISIS	AGUAS RESIDUALES ESPECIALIZADAS	MINUTOS	NINGUNO	ESTABLE	ALTO	65
DESNITRIFICACION QUIMICA/ DESNITRIFICACION CATALITICA	AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRANEAS	HORAS	SI	INESTABLE	MODERADO	100
ION FERROSO	AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRANEAS	HORAS	SI	ESTABLE	ALTO	70
POLVO FINO DE ALUMINIO	AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRANEAS	MINUTOS	SI	ESTABLE	ALTO	75
DESNITRIFICACION BIOLOGICA	AGUAS RESIDUALES	SEMANAS	SI	ESTABLE	ALTO	100

Es en el marco de este acercamiento a la solución del problema que se propusieron las investigaciones llevadas a cabo en esta Tesis y su objetivo fundamental fue contribuir al desarrollo y comprensión del modo de acción de catalizadores heterogéneos para la eliminación de nitratos en agua.

Referencias

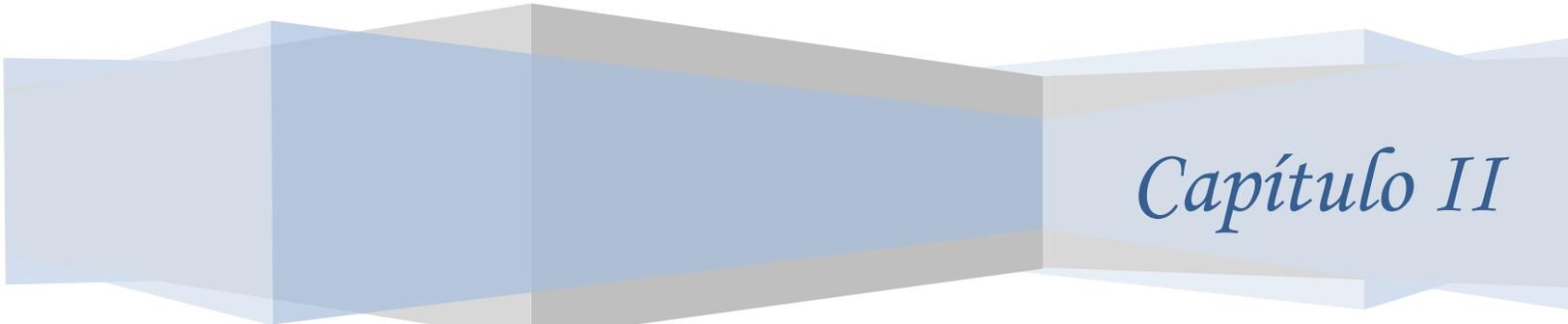
1. M. O. Rivett, S. R. Buss, P. Morgan, J. W.N. Smith, C. D. Bemment. *Water Res* 42 (2008) 4215
2. G. Centi, S. Perathoner. *App Catal B: Environmental* 41 (2003) 15
3. N. Barrabés, J. Sá. *App Catal B: Environmental* 104 (2011) 1
4. *Biología. Curtis y Barnes. 7ma edición* Editorial Panamericana
5. *Biología Molecular de la Célula. Bruce Alberts. 4ta edición* Editorial Ediciones Omega
6. Y. Bachmat “Ground Water Contamination and Control”, ed. U. Zoller. Marcel Dekker, Inc, New York. (1994)
7. L.W. Canter “Groundwater Quality Protection” Lewis Publications, Inc, (1987)
8. US Patent 971501 (1910) F. Haber y R. Le Rossignol, Production of ammonium
9. M. H. Ward, T. M. deKok, P. Levallois, J. Brender, G. Gulis, B. T. Nolan, J. VanDerslice. *Environ Health Perspect* 113 (11) (2005) 1607
10. Fields S. *Environ Health Perspec* 112 (2004) A557
11. M. Auge, R. Hirata, F. López Vera, CEAL. Madrid (2003) 1-201
12. R. L. Naylor, R. J. Goldberg, J. H. Primavera. *Nature* 405 (2000) 1017
13. Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación, *Desarrollos de Niveles Guía Nacionales de Calidad de Agua Ambiente Correspondientes a Nitratos y Nitritos.* (Diciembre 2003)
14. D. R. Keeney, R.F. Follett R. F. In *Managing Nitrogen for Groundwater Quality and Farm Profitability*, eds R. F. Follett, D. R. Keeney and R. M. Cruse. Soil Science Society of America, Inc, Madison, WI (1991)

15. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/nitrate.cfm>.
16. http://www.anmat.gov.ar/alimentos/normativas_alimentos_caa.asp
17. Jaffé 1981, US National Research Council
18. B. Spiegelhalter, G. Elsenbrand, R. Preussman 1976. Food Cosmet Toxicol 14 (1976) 545
19. H. Comly. Cyanosis in infants caused by well water. Jama 129 (1945) 112
20. J. A. Camargo, Á. Alonso. Environment International 32 (2006) 831
21. G. K. Luk, W.C. Au-Yeung. Environ Health 3(1) (2002) 20
22. P. Bogovski, S. Bogovski. Int J Cancer 27 (1981) 471
23. W. Lijinsky. J Environ Sci Health C4 (1986) 1
24. H. Bouwer. Wat Environ and Technol 10 (1989) 292.
25. M. F. Dahab. J Environ Systems 17 (1987) 65
26. S. Liang, M. A. Mann, G. A. GuterKim, D. L. Hardan. J Am Water Works Assoc 91 (1999) 79
27. F. Rogalla, G. D. E. Lurminat, J. Coutelle, H. Godart, Proceedings of NATO Advanced Research Workshop, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska (1990)
28. J. C. Kruithof, H. M. M. Koppers. Aqua 38 (1989) 207
29. K. J. Reddy, J. Lin. Water Res J 34 (3) (1999) 995
30. A. Kapoor, T. Viraraghavan. J Environ Engr 123 (1997) 371
31. R. L. Smith, S. P. Buckwalter¹, D. A. Repert, D. N. Miller. Water Res 39 (2005) 2014
32. L. W. Canter. Nitrates in Groundwater. Lewis Publishers, New York (1997)

33. S. Ghafari, M. Hasan, M. Kheireddine Aroua, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3965
34. K. J. Reddy, J. Lin. *Water Res J* 34 (3) (1999) 995
35. Z-w. Hao, X-h. Xu, J. Jin, P. He, Y. Liu. *J Zhejiang Univ SCI* 6B(5) (2005) 307
36. Yong H. Huang, Tian C. Zhang. *Water Res* 38 (2004) 2631
37. C-P. Huang, H-W. Wan, P-C. Chiu. *Water Res* 32 (1998) 2257
38. A.P. Murphy. *Nature* 350 (1991) 223
39. J. C. Fanning. *Coord Chem Rev* 199 (2000) 159
40. K.-D. Vorlop, T. Tacke. *Chem Ing Tech* 61 (1989) 836
41. N. Barrabés, J. Sá, *App Catal B: Environmental* 104 (2011) 1

Tesis Doctoral 2012

Jaworski, María Angélica



Capítulo II

CAPITULO II-ELIMINACION CATALITICA DE NITRATOS

Se estima que las tecnologías disponibles para la remediación de aguas aumentarán considerablemente en los próximos años. Hay presiones sociales, ecológicas y económicas para el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas. Las tecnologías disponibles actualmente son inadecuadas para satisfacer dichas demandas ecológicas y económicas y las tecnologías comerciales requieren grandes unidades de tratamiento centralizadas. Por eso es necesario el desarrollo de tecnologías compactas, transportables y fácilmente manejables; la catálisis jugará un rol central en el desarrollo de esta clase de tecnologías.

En los últimos tiempos se ha incrementado notablemente la cantidad de trabajos publicados referidos a la desnitrificación catalítica de nitratos en aguas, lo que da cuenta de la importancia que está tomando este tema. De todas maneras, aún resta desarrollar catalizadores que logren la conversión total de nitratos y que además sean selectivos para esta reacción, sin que se generen intermediarios tales como nitrito y/o amonio que son aún más tóxicos que el propio NO_3^- .

El objetivo de este capítulo es presentar un resumen de la bibliografía más reciente sobre el tema desnitrificación catalítica de NO_3^- .

II-1. Primeros catalizadores empleados

El nitrato (NO_3^-) es un contaminante relevante en aguas subterráneas de consumo humano por su toxicidad ya que en el organismo es transformado a nitrito (NO_2^-), que causa serios problemas en la salud de las personas. Las principales fuentes de NO_3^- se relacionan con el uso de fertilizantes nitrogenados y el riego o vertido con aguas residuales domésticas. Como se mencionó en el capítulo anterior, las posibles consecuencias sobre la salud debido a la ingesta de NO_3^- están relacionadas con la metahemoglobinemia, la cual implica una deficiencia de oxígeno en la sangre.

Vorlop *et al.* [1] fueron los primeros en emplear catalizadores bimetálicos para eliminar NO_3^- del agua. Estos autores sugirieron que el sistema PdCu era capaz de reducir el NO_3^- a N_2 en agua por reacción con hidrógeno. Una desventaja de la reacción de hidrogenación catalítica que encontraron fue la presencia de NH_4^+ disuelto que se forma durante la reacción junto con el nitrógeno gaseoso.

A partir del trabajo de Vorlop *et al.* [1], la investigación y desarrollo de tecnologías catalíticas para remediar las aguas contaminadas con NO_3^- han ido en constante aumento en los últimos 20 años.

Pese a la simplicidad del método, la tecnología de reducción catalítica de NO_3^- todavía no está disponible a nivel comercial, debido a que aún presenta ciertas desventajas:

- los iones amonio que se forman como subproducto de la reducción superan el límite permitido (0.5 mg/L según la UE)

- el uso de catalizadores en forma de polvo suspendido puede causar problemas en su recuperación, conduciendo a la contaminación de agua por partículas que contienen metales nobles (los límites para los metales nobles en el agua potable son muy bajos)
- el costo del reactor y la seguridad en su funcionamiento.

II-2. Mecanismos propuestos para la reducción de nitratos

Pintar *et al.* [2] estudiaron la hidrogenación de nitratos empleando catalizadores PdCu soportados sobre γ -Al₂O₃ (preparados por impregnaciones húmedas sucesivas). La

Figura II-1 muestra las curvas de conversión y selectividad obtenidas:

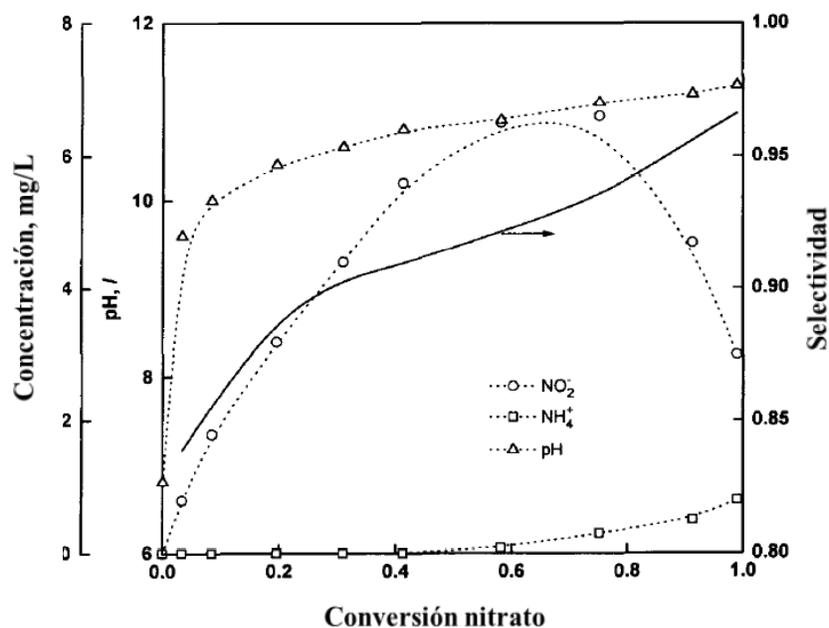


Figura II-1. Valor del pH, selectividad de la reacción, concentraciones de NO₂⁻ y NH₄⁺ en función de la conversión de NO₃⁻. Condiciones de reacción T: 20°C, p_{H2}: 0.09bar, p_{total}: 1bar N: 450rpm, C_{catalizador}: 0.15g/L, C₀NO₃⁻:200mg/L (p: presión, C: concentración, 0: inicial)

Los resultados obtenidos indican que uno de los principales intermediarios es el NO_2^- mientras que el NH_4^+ se forma como producto final a través de una reacción consecutiva. El valor del pH de la solución aumenta instantáneamente a bajas conversiones de NO_3^- , mientras que al final de la reacción cambia levemente. La selectividad de la reacción a nitrógeno (definida como mol de N_2 producido por mol de NO_3^- reaccionado) aumenta a medida que aumenta la transformación de NO_3^- .

Uno de los primeros mecanismos de reducción catalítica de NO_3^- fue propuesto también por Pintar *et al.* [2] basándose en un trabajo previo de Wärnå *et al.* [3]:

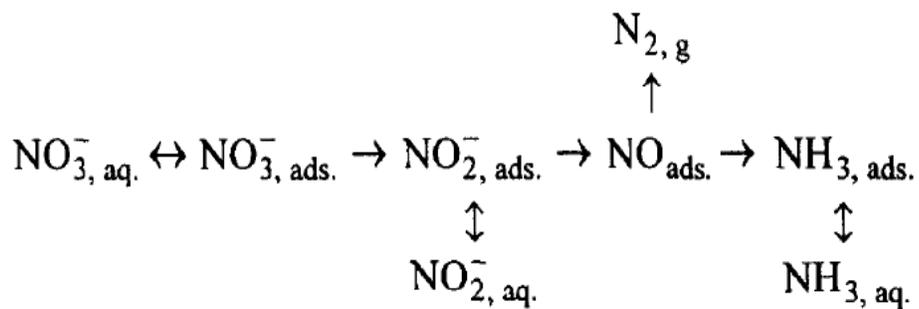


Figura II-2. Mecanismo propuesto de reducción de NO_3^- por Pintar *et al.*[2]

Los autores sugirieron que uno de los intermediarios en la reducción de NO_3^- sería muy probablemente el óxido nítrico (NO). De acuerdo a la **Figura II-2** el modelo considera la transformación del nitrato a nitrógeno y amoníaco, pasando a través de distintos intermediarios.

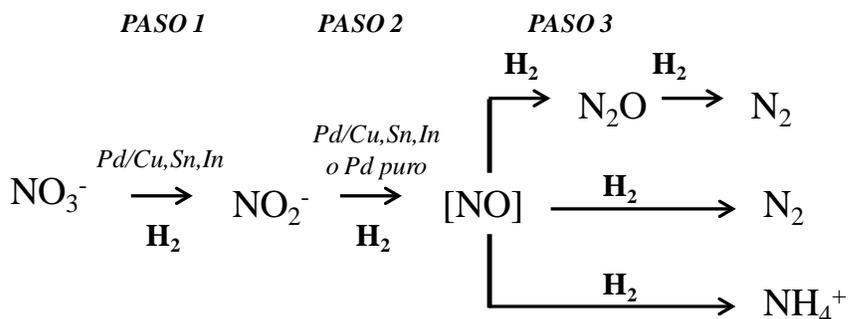
Uno de los mecanismos más ampliamente aceptado es el propuesto por R. Dittmeyer *et al.* [4]. Según este mecanismo el NO_3^- es primero convertido en NO_2^-

mientras que en una segunda etapa ocurren dos reacciones paralelas, una conduce a la formación de N_2 mientras que la otra lleva a la formación de NH_4^+ . Las siguientes ecuaciones representan las transformaciones estequiométricas:



Según el mecanismo de reacción propuesto, la reducción de iones NO_3^- produce iones OH^- que causan un aumento del pH tal lo observado por U. Prüsse *et al.* para catalizadores PdCu [5].

Otros autores [6] han propuesto que en la segunda etapa de la reducción está involucrado el óxido nitroso (NO) el cual es adsorbido en la superficie del catalizador antes de que la generación de NH_4^+ o nitrógeno (N_2) tenga lugar. El intermediario que sí ha sido identificado es el óxido de dinitrógeno (N_2O). La **Figura II-3** muestra el mecanismo planteado para catalizadores PdCu y PdSn:



Paso 1	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	(4)
Paso 2	$\text{NO}_2^- + 0.5\text{H}_2 \rightarrow [\text{NO}] + \text{OH}^-$	(5)
Paso 3	$2[\text{NO}] + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ y $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(6)
	$2[\text{NO}] + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	(7)
	$[\text{NO}] + 2.5\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	(8)

Figura II-3. Esquema de reacción y mecanismo propuesto de reducción de NO_3^- para catalizadores PdCu y PdSn (Extraído de [6])

Como se vio anteriormente, la reducción de NO_3^- es una reacción cuyo mecanismo se puede representar en varios pasos. Tal como afirma U. Prüsse *et al.* [5] el NO_3^- sólo puede ser hidrogenado utilizando catalizadores bimetálicos, en tanto que el NO_2^- y otros intermediarios de reacción son reducidos por catalizadores monometálicos.

Otro esquema de reducción de NO_3^- también fue propuesto Prusse *et al.* [7] y describe los pasos de reducción de los NO_3^- y los NO_2^- en los sitios mono y bimetálicos (**Figura II-4**):

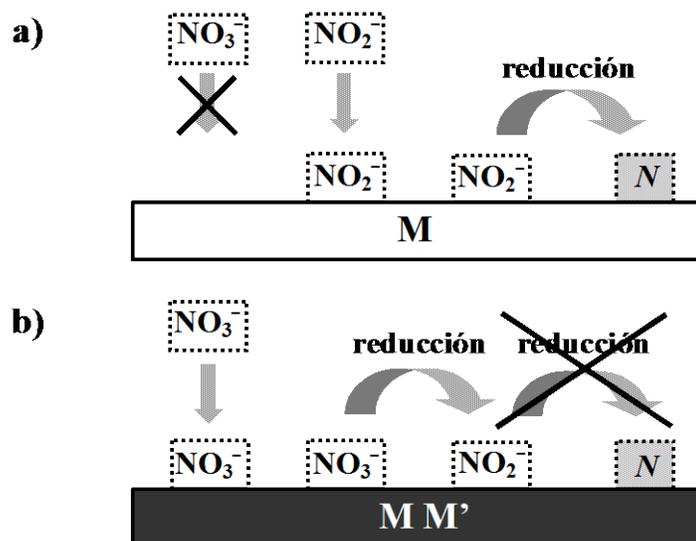


Figura II-4. Esquema propuesto de reducción de NO_3^- [7]

Según los autores, la reducción de NO_2^- a N_2 ó NH_4^+ vía la formación muy probablemente de NO y el intermediario ya conocido N_2O se produce en los sitios monometálicos de Pd. No se precisa de un segundo metal activante para esta reacción. Según estos autores, el NO_2^- es una sustancia que puede adsorberse en los sitios de Pd donde es convertido a N_2 (**Figura II-4 (a)**), pasando por los intermediarios mencionados previamente.

Con respecto a la reducción de NO_3^- (**Figura II-4 (b)**), este anión adsorbido en los sitios bimetalicos es transformado al intermediario NO_2^- . Este proceso puede ser logrado por una transferencia electrónica desde los ensambles bimetalicos hacia el NO_3^- adsorbido con la subsecuente regeneración de los ensambles por el agente reductor. Este último hecho, según los autores, aún es cuestión de discusión. Luego de que el NO_3^- es

transformado en NO_2^- , ninguna reacción posterior ocurre sobre los sitios bimetalícos. Los NO_2^- se desorben de estos sitios bimetalícos y se re-adsorben en los sitios monometalícos donde pueden ser reducidos.

En resumen de lo explicado previamente, el NO_3^- es reducido a NO_2^- en los sitios bimetalícos, seguido de la reducción de NO_2^- a N_2 o a NH_4^+ por el metal noble. Por lo tanto está ampliamente aceptado que, para ser activo en la reducción de NO_3^- un catalizador debe poseer un cierto número de sitios bimetalícos tanto como sitios monometalícos.

Como complemento al mecanismo de reducción de NO_3^- descrito previamente, Epron *et al.* [8] empleando catalizadores de Pt, Cu y PtCu hallaron que el Pt es inactivo para la reducción de NO_3^- mientras que el Cu reduce el NO_3^- mediante una reacción redox aunque es rápidamente desactivado (**Figura II-4**). Según los autores lo que probablemente suceda es que en la primera etapa de reducción ocurre una reacción redox entre el Cu^0 y el NO_3^- lo que conduce a la formación del intermediario NO_2^- o directamente a la formación de N_2 o NH_4^+ con la consecuente oxidación del cobre. Por lo tanto el rol del metal precioso es activar el hidrogeno conduciendo a la reducción del cobre según el siguiente esquema:

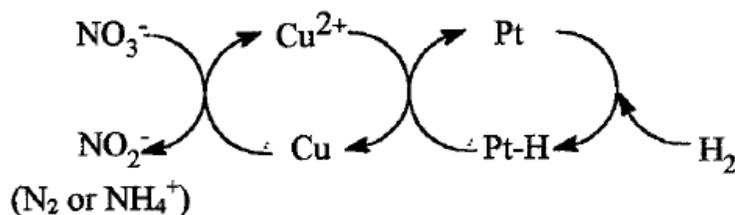


Figura II-5. Mecanismo propuesto para la reducción de NO_3^- por F. Epron *et al.* [8]

A partir de datos recopilados por otros grupos de investigación, U. Prüsse *et al.* [7], propusieron un esquema que representa la distribución de la fase metálica (**Figura II-6**), sobre la superficie del catalizador. En este esquema pequeños cristales conteniendo metales se distribuyen sobre el soporte inerte. Estos cristales consisten en ensambles bimetálicos, probablemente aleaciones, junto a Pd puro.

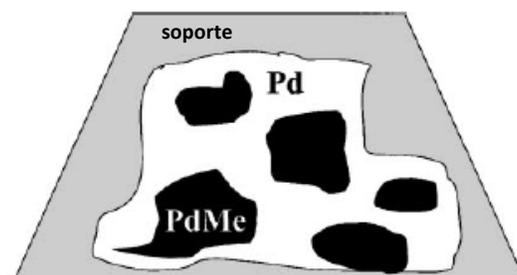


Figura II-6. Distribución de sitios activos para la reducción de NO_3^- y NO_2^- propuesto por U. Prüsse *et al.* [7]

Un trabajo posterior de N. Barrabés *et al.* [9] con el objeto de explicar el comportamiento de los catalizadores PdCu y PtCu en relación a la generación de NO_2^- , propusieron un mecanismo de reacción adicional al propuesto por Epron *et al.* [8] el cual se esquematiza en la **Figura II-7**. A diferencia de Epron *et al.*, que proponían que el metal noble es capaz por sí mismo de reducir el NO_2^- , Barrabés *et al.* propusieron un paso adicional en el cual está implicado una reacción redox entre los iones NO_2^- y el metal noble lo que conduce a la oxidación del metal noble a M(II). Posteriormente el metal es regenerado por el hidrogeno.

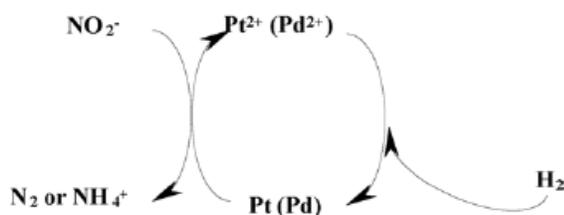


Figura II-7. Mecanismo de reducción de NO_3^- sugerido por N. Barrabés *et al.* [9]

El mecanismo previo (**Figura II-7**) se basa en la detección de Pd(II) y Pt(II) por la técnica XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) en donde al menos la mitad del Pt sobre los catalizadores se halla en estado oxidado. Este hecho podría indicar que el mecanismo de reducción de NO_3^- es aun más complejo que el propuesto por Epron *et al.* [8] ya que la función del metal noble no es solo la reducción de Cu^{+2} a Cu^0 por medio del hidrógeno quimisorbido sobre el metal noble.

II-3. Sistemas catalíticos empleados

Hasta el presente, el sistema más empleado para la reducción de NO_3^- y NO_2^- se basa en catalizadores de PdCu soportados sobre sílice o alúmina [1, 2, 10]. Con el objeto de mejorar tanto la actividad como la selectividad, el sistema PdCu ha sido extensamente estudiado. Se ha variado tanto la relación atómica entre los metales y las condiciones de preparación como así también los soportes empleados. Así, por ejemplo, empleando un catalizador PdCu/ γ - Al_2O_3 , Pintar *et al.* [2] lograron convertir el NO_3^- a N_2 con una selectividad mayor al 90%. Si bien este nivel logrado es bastante bueno, no resulta completamente satisfactorio debido a la alta producción de NO_2^- y NH_4^+ que se genera.

Los estudios que se llevaron a cabo empleando catalizadores heterogéneos han demostrado que los catalizadores bimetálicos son más eficientes que los monometálicos en la reducción de NO_3^- . Los sistemas bimetálicos están compuestos por un metal noble (Pd, Pt, Ru, Rh e Ir) que puede quimiosorber H_2 fácilmente y un segundo metal, tales como Cu, Ni, Fe, Sn o In [9].

G. Strukul *et al.* [11] evaluaron el comportamiento de catalizadores 5%Pd1.5%Cu y 5%Pd1.5%Sn (%p/p) soportados sobre ZrO_2 . Las curvas de conversión de NO_3^- y generación de NO_2^- y NH_4^+ se muestran en la **Figura II-8**.

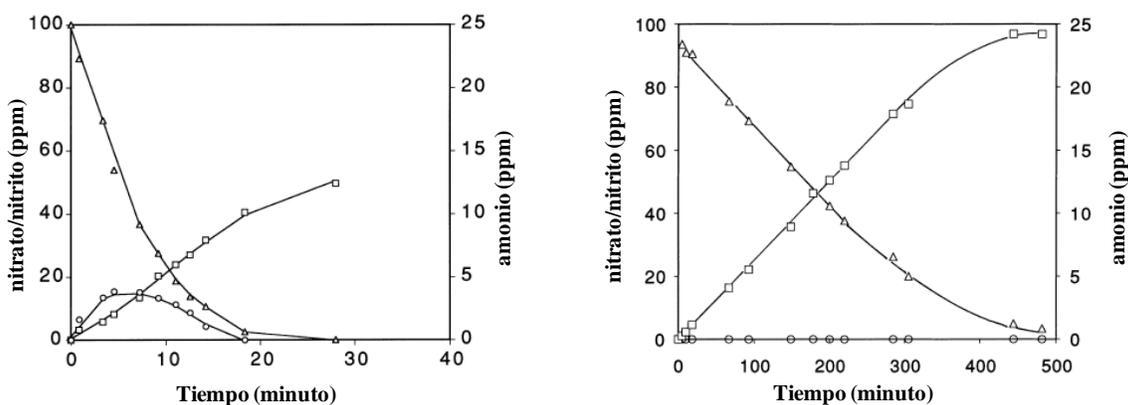


Figura II-8. Perfil típico de reacción para la hidrogenación de NO_3^- con catalizadores en polvo; Izquierda: PdCu, Derecha: PdSn.
Triángulos (nitrate), Círculos (nitritos), Cuadrados (amoníaco)

Para los catalizadores PdCu, la eliminación de NO_3^- sigue una cinética de primer orden. Se forma tanto NO_2^- como NH_4^+ en donde este último producto se forma de manera regular desde el inicio de la reacción. La conversión completa de NO_3^- y NO_2^- se obtiene en aproximadamente entre 20-30 minutos.

Con respecto a los catalizadores PdSn, la desaparición de NO_3^- sigue una cinética aproximadamente de orden cero. En comparación con el catalizador PdCu la desaparición de este anión ocurrió luego de 500 minutos y se formó el doble de NH_4^+ . La selectividad a nitrógeno para el catalizador que contiene Sn fue del 12% mientras que para el catalizador conteniendo Cu fue del 56%. El uso de Sn en lugar de Cu como promotor de Pd resultó negativo en el citado trabajo.

Contrariamente a lo hallado por G. Strukul *et al.* [11], U. Prüsse *et al.* [5] hallaron que los catalizadores PdSn fueron no solo más activos que los catalizadores PdCu sino más selectivos y presentaron una mayor estabilidad. Los resultados se ven en la **Figura II-9**.

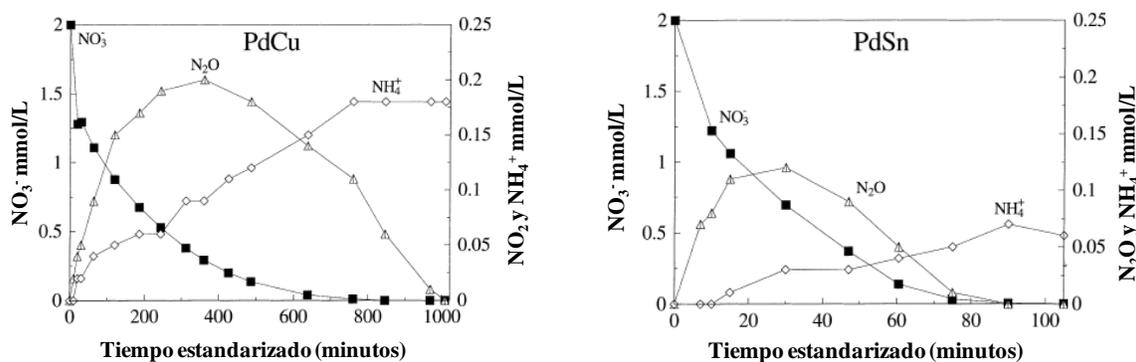


Figura II-9. Curva de Concentración-tiempo para NO_3^- , N_2O y NH_4^+ para la reducción de NO_3^- utilizando H_2 como reductor. Catalizadores empleados: Pd(5%)Cu(1,25%)/ Al_2O_3 (izquierda) y Pd(5%)Sn(1,25%)/ Al_2O_3 (derecha) preparados por deposición/precipitación. El eje del tiempo está estandarizado por una cantidad de catalizador de 1 g/L. Condiciones de reacción: $T=10^\circ\text{C}$, $C_0(\text{NO}_3^-)=2$ mmol/l, $\text{pH}=5$, presión de $\text{H}_2=1130$ mbar

De acuerdo con estos autores, cuando se emplean catalizadores PdCu para la reducción de NO_3^- , grandes cantidades del intermediario N_2O son liberados durante el

curso de la reacción. Cuando el catalizador empleado es el PdSn el intermediario N_2O se forma en menores cantidades dando como resultado una mayor selectividad a N_2 .

A. Devadas *et al.* [12] estudiaron la presencia de un segundo metal (Sn, In y Ag) en la reducción de NO_3^- empleando catalizadores Pd/CeO₂. Como se observa en la **Figura II-9(a)** la actividad del catalizador monometálico Pd₅/CeO₂ (Pd₅=5%p/p Pd sobre CeO₂) fue superior a la de los catalizadores Pd₅SM_{1.75}/CeO₂ (SM: segundo metal SM_{1.75}=1.75 %p/p SM sobre CeO₂) y todos los catalizadores convirtieron completamente el NO_3^- excepto el catalizador Pd₅Ag_{1.75}/CeO₂. Los datos del intermediario NO_2^- no se muestran debido a que para todos los catalizadores evaluados es completamente convertido en algún producto. La adición de un segundo metal (**Figura II-9(b)**) reduce la selectividad hacia NH_4^+ .

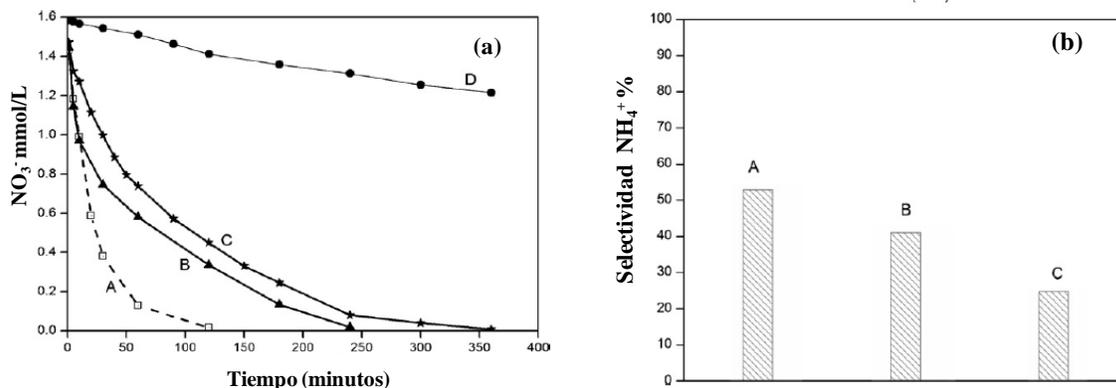


Figura II-10. Reducción de NO_3^- en presencia de H_2 . (a) evolución de la concentración de NO_3^- en función del tiempo (b) selectividad a NH_4^+ a 100% de conversión de NO_3^- (A)Pd₅/CeO₂; (B) Pd₅In_{1.75}/CeO₂; (C) Pd₅Sn_{1.75}/CeO₂; (D) Pd₅Ag_{1.75}/CeO₂ (los datos de selectividad de (D) no se muestran ya que no convierten completamente el NO_3^-)

Para los sistemas catalíticos estudiados la actividad en la reducción de NO_3^- en presencia de hidrógeno puede clasificarse según el siguiente orden decreciente: $\text{Pd}_5/\text{CeO}_2 > \text{Pd}_5\text{In}_{1.75}/\text{CeO}_2 > \text{Pd}_5\text{Sn}_{1.75}/\text{CeO}_2 \gg \text{Pd}_5\text{Ag}_{1.75}/\text{CeO}_2$. La adición de un segundo metal en Pd_5/CeO_2 reduce la selectividad hacia NH_4^+ en comparación con el catalizador monometálico al 100% de conversión de (**Figura II-10(b)**); excepto para el catalizador $\text{Pd}_5\text{Ag}_{1.75}/\text{CeO}_2$, que muestra una alta selectividad hacia los iones de amonio (50%) con 25% de la conversión de NO_3^- .

En resumen, la eliminación de NO_3^- , la selectividad hacia N_2 y la generación de intermediarios y productos como N_2O , NO_2^- o NH_4^+ es marcadamente influenciada por los sistemas catalíticos empleados, obteniéndose diferentes actividades y selectividades incluso cuando distintos autores emplean el mismo sistema.

II-4. Dependencia del contenido de los metales

Ilinitich y colaboradores [13] evaluaron catalizadores $\text{PdCu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la eliminación de NO_3^- y NO_2^- en aguas. Tal como se observa en la **Figura II-11**, se ve que la actividad del sistema catalítico es dependiente de la relación atómica entre Pd y Cu. El mismo tipo de dependencia fue observada para la selectividad a NH_4^+ .

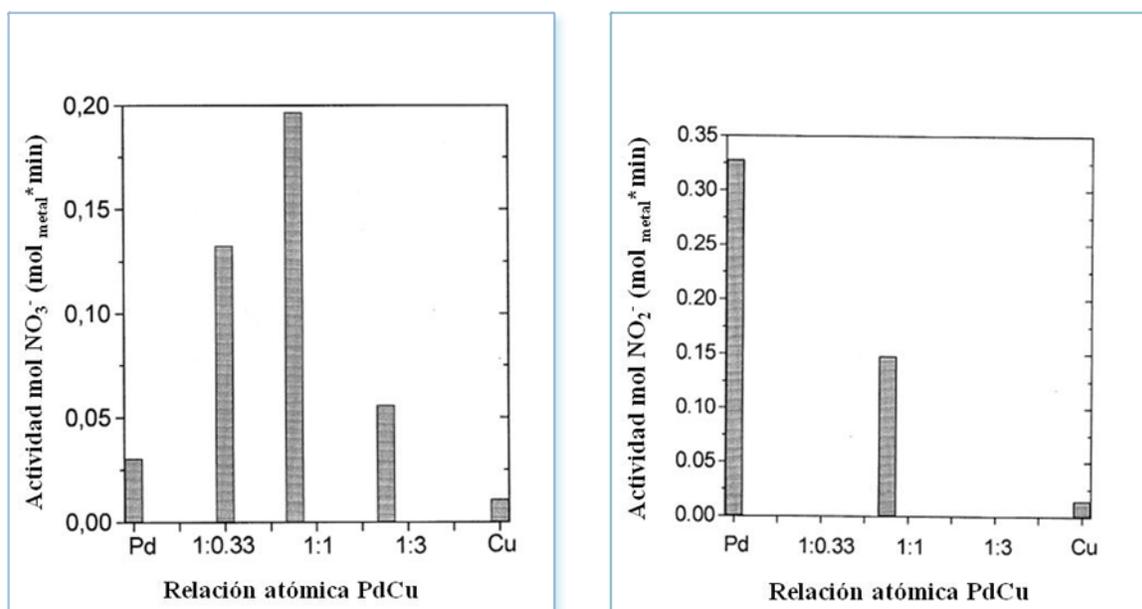


Figura II-11. Eliminación de NO₃⁻ o NO₂⁻ para distintas relaciones atómicas PdCu.

Sá *et al.* [10] estudiaron catalizadores PdCu preparados por impregnación y por reducción catalítica. Mediante la técnica EDX (*energy dispersive X-ray*), probaron que en los catalizadores preparados por reducción catalítica existe un íntimo contacto entre ambos elementos. Los autores postulan que el Pd es necesario para estabilizar el Cu en su estado de oxidación más bajo. La selectividad hacia NO₂⁻ depende del contenido tanto de Pd como de Cu. La selectividad hacia NH₄⁺ fue prácticamente similar en todos los catalizadores probados. En sus ensayos el catalizador con relación atómica Pd/Cu at/at 2.0 fue el más activo.

En otros sistemas, tales como PtIn soportados en Al₂O₃ [14], también se demostró que la selectividad y actividad dependen de la relación entre los dos metales. De todos los catalizadores ensayados, el catalizador con menor contenido de In (Pt1%In0.25%) fue no solo el más activo sino el que menor concentración final de NO₂⁻ generó. Los autores

manifiestan que grandes cantidades de In sobre el catalizador probablemente obstaculicen el acceso del H_2 hacia los cristales de Pt. La producción del ión NH_4^+ aumenta con el aumento de la relación atómica Pt:In, hallándose una concentración máxima de 22-23ppm de este catión en solución.

En conclusión, tanto la actividad como selectividad en la eliminación catalítica de NO_3^- es fuertemente dependiente del contenido de los metales que conforman el catalizador. Este contenido óptimo a su vez depende entre otros factores, de los distintos metales empleados.

II-5. Dependencia del pH de la reacción y del medio reductor

Como ya se ha mencionado en el apartado II-2, en la eliminación catalítica de NO_3^- se genera OH^- lo que conlleva a un aumento de pH. La actividad y selectividad a N_2 en la reacción de hidrogenación de NO_3^- es marcadamente dependiente del valor de pH. En la literatura pueden encontrarse varios estudios realizados con sistemas PdCu que así lo demuestran [1, 2, 5].

Este efecto del pH sobre la selectividad fue observado por U. Prüsse *et al.* [5] Como se muestra en la **Figura II-12**, cuando se emplean catalizadores PdSn, la cantidad de NO_2^- liberados aumenta con el aumento del pH. Además se observa que la velocidad de reducción de NO_2^- disminuye de manera más pronunciada que la velocidad de reducción de NO_3^- . La reducción catalítica tanto de NO_3^- como de NO_2^- es una reacción inhibitoria ya que el producto OH^- actúa como inhibidor. Esta dependencia de pH, según los autores es un problema cuando se quieren desarrollar reactores a escala industrial.

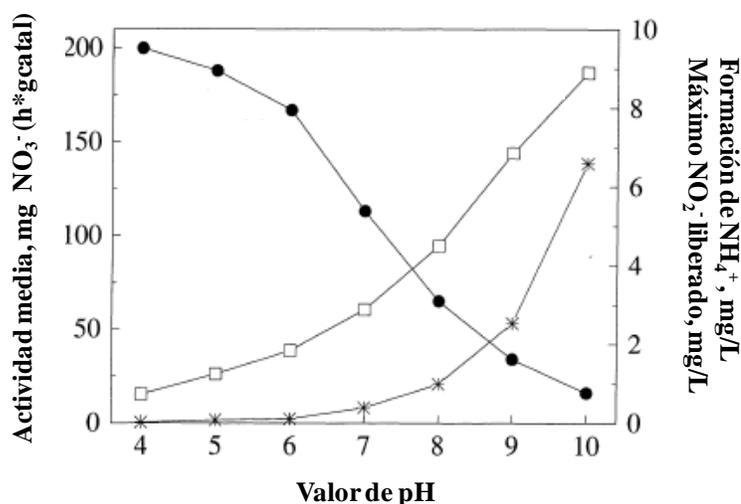


Figura II-12. Actividad, máxima cantidad de intermediario NO₂⁻ liberado y formación de NH₄⁺ para la reducción de NO₃⁻ empleando catalizador Pd(5%)Sn(1.25%)/Al₂O₃ preparado por el método de precipitación/deposición. Condiciones de reacción T=10°C, C₀=100mg/L, presión de hidrógeno=1bar

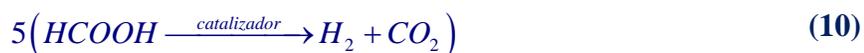
Con el objeto de contrarrestar el efecto del pH se propone:

- emplear ácido clorhídrico (HCl) para mantener el pH en 5.5 [14]
- utilizar mezclas H₂/CO₂ como alimentación del reactor [15]
- incluir HCOOH (FA, *formic acid*) en la mezcla de reacción [5]

Cuando se utilizan mezclas H₂/CO₂ el pH del sistema se mantiene entre 6.3 y 6.5 según el siguiente mecanismo:



Cuando se utiliza HCOOH como reductor, su modo de acción puede explicarse de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



La ventaja del uso de ácido fórmico es que el CO_2 se genera sólo en el momento necesario para neutralizar los OH^- sobre la superficie del catalizador y el H_2 generado por el ácido fórmico actúa como agente reductor.

En ambos casos, el H_2 actuaría “en forma convencional” como el reductor, mientras que el CO_2 generaría un buffer de acuerdo a la reacción (12).

U. Prüse *et al.* [5] comparó el uso de H_2 ó HCOOH como agente reductor. Como se observa en la **Figura II-13**, los catalizadores ensayados por los autores poseen, en general, una actividad mayor y una formación de NH_4^+ ligeramente inferior cuando se utiliza ácido fórmico en lugar de hidrógeno como agente reductor. Los catalizadores PdSn y PdIn soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron los que mostraron mejor performance. Es importante mencionar que en el caso del catalizador PdCu la relación atómica estudiada por estos autores difiere mucho de la que usualmente se considera la relación óptima para este sistema (entre 0.5 y 1).

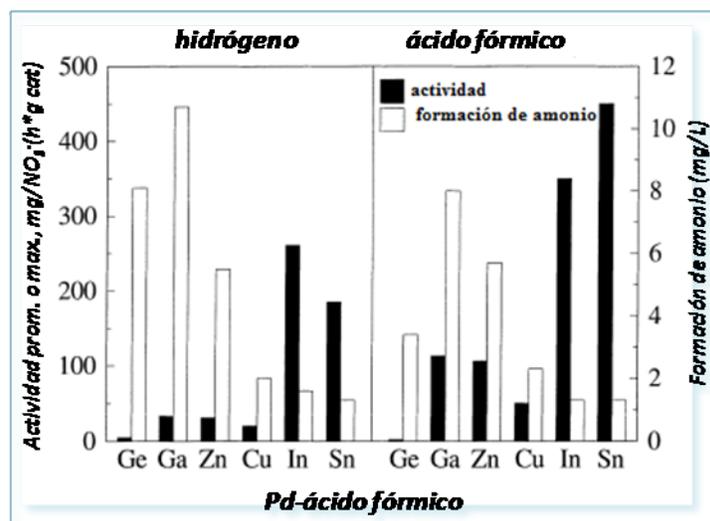


Figura II-13. Actividad y formación de NH_4^+ para la reducción de NO_3^- con diferentes catalizadores bimetalicos y la dependencia del reductor. Catalizador empleado 5%p/p Pd y 1.25% de metal promotor preparados por el método depósito/precipitación. La actividad media si se emplea H_2 como reductor, actividad máxima para el uso de ácido fórmico. Condiciones de reacción: $T = 10^\circ\text{C}$, $C_0(\text{NO}_3^-) = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH } 5$

Con el objeto de optimizar la concentración del agente reductor, Garron *et al.* [16] probaron distintas composiciones de FA y NO_3^- teniendo como objetivo la conversión completa de NO_3^- obteniendo N_2 y NH_4^+ . En estos ensayos emplearon catalizadores PdSn/SiO₂. La relación óptima fue 0.8 mmol de FA para la conversión completa de 0.16mmol de NO_3^- . Además no se observó NO_2^- , un resultado que de acuerdo a los autores se debió al bajo pH bajo de la mezcla de reacción.

U. Prüse *et al.* [7] propusieron un mecanismo de adsorción de los agentes reductores H_2 y FA (**Figura II-14**).

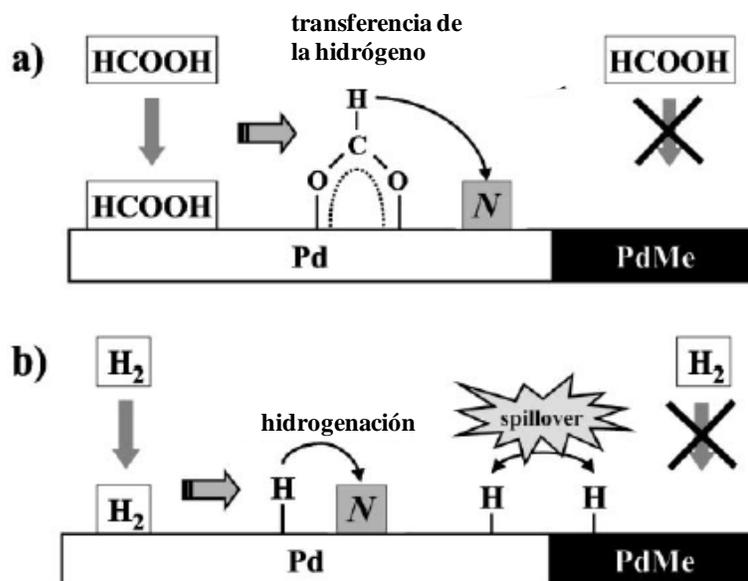


Figura II-14. Representación esquemática de la adsorción y etapas de reducción de compuestos nitrogenados para catalizadores Pd y PdCu.
Me: metal, N: especies reducidas de N

Según la **Figura II-14(a)** el FA se adsorbe fuertemente en la superficie sobre los catalizadores de Pd como especies de formiato, en donde se descompone en H_2 y CO_2 . Si otras sustancias que se pueden reducir están presentes, el FA actúa como reductor por una transferencia de hidrógeno más que por generación de hidrógeno atómico por disociación. Según los autores, trabajos previos demostraron que la descomposición del FA es inhibida en presencia de catalizadores bimetalicos, por ejemplo PdCu o PdNi. Por lo tanto el FA se adsorbe y actúa como agente reductor en los sitios monometalicos de Pd. Esto significa que la reducción de NO_3^- que se adsorbe en los sitios bimetalicos, sólo puede ocurrir en los sitios bimetalicos cercanos a los sitios monometalicos de Pd, en donde el FA es adsorbido.

La hidrogenación se lleva a cabo cuando un átomo de hidrógeno superficial es transferido a un sustrato como se muestra en la **Figura II-14(b)**. Se observa que la quimiosorción de hidrógeno en los ensambles bimetálicos es poco probable en los catalizadores que reducen NO_3^- .

A modo de conclusión, un aumento de pH lleva a disminución de la actividad de los catalizadores en lo que respecta a la eliminación NO_3^- o NO_2^- , viéndose disminuida la selectividad hacia N_2 . Para contrarrestar el efecto del aumento de pH se propone el uso de HCl, de CO_2 o FA. Estos dos últimos actuarían como buffer. El empleo de cualquiera de estos compuestos para regular el pH conduce a un aumento de la actividad en la eliminación de NO_3^- o NO_2^- y a una mejora selectividad de la reacción hacia N_2 .

II-6. Dependencia del soporte

Existen numerosas referencias bibliográficas que dan cuenta de la influencia del soporte en el rendimiento de la reacción de hidrogenación de NO_3^- . Así, por ejemplo, Deganello *et al.* [17] evaluaron catalizadores Pd y PdCu soportados en piedra pómez, observando que los catalizadores monometálicos fueron poco activos en la eliminación de NO_3^- mientras que los catalizadores bimetálicos fueron activos en su eliminación. En esta reacción se generaron como productos NO_2^- y NH_4^+ . Con respecto a la reducción de NO_2^- , la selectividad de este proceso resultó ser altamente dependiente del pH de la reacción, en pH=5.5 (empleando buffer de acetato) se obtuvo la mayor actividad.

Otro soporte empleado fueron las hidrotalcitas. Palomares, *et al.* [18] estudiaron sistemas PdCu/Mg/Al hidrotalcitas. Mostraron que las hidrotalcitas calcinadas empleadas como soporte en la eliminación catalítica de NO_3^- (en un sistema batch) reducen los problemas asociados con las limitaciones de transferencia de masa que se observan en los catalizadores soportados sobre sílice o alúmina. Estos resultados podrían explicarse teniendo en cuenta la capacidad de las hidrotalcitas para concentrar aniones en el espacio comprendido entre sus capas. Aunque la superficie de la hidrotalcita regenerada es muy baja, los NO_3^- se concentran por fuerzas iónicas entre las capas. Por lo tanto, los NO_3^- son reducidos por los sitios activos PdCu a NO_2^- .

Dado que la primer etapa de reducción no implica ninguna modificación en la carga de los aniones en el espacio intercapas, los NO_2^- formados permanecen en este espacio para compensar la carga positiva de la hidrotalcita, facilitando así la reducción de los NO_2^- a nitrógeno.

Durante el transcurso de la reacción, la electroneutralidad del sistema se mantiene por los OH^- producidos durante la reducción de NO_2^- . Este hecho equilibra la carga de la hidrotalcita mientras que el nitrógeno formado (o amoníaco en menor extensión) se libera fácilmente hacia la solución. Este supuesto es apoyado por el incremento observado del pH durante el curso de la reacción (de 10.6 a 11.2). El comportamiento catalítico descrito disminuye las limitaciones relacionadas con la difusión que afectan la selectividad de la reacción en otro tipo de soportes. La **Figura II-15** esquematiza los procesos explicados más arriba.

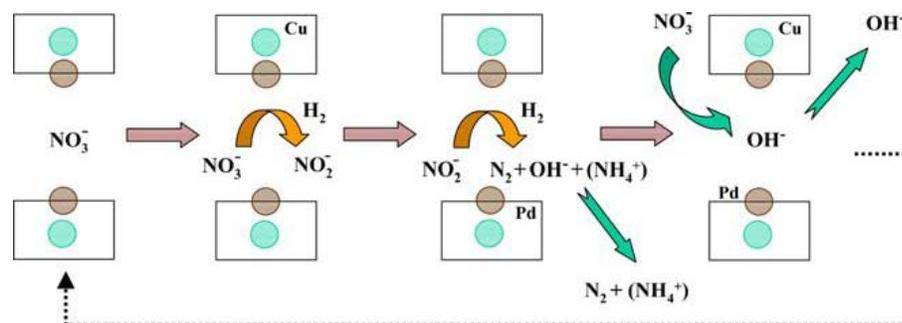


Figura II-15. Esquema de reacción para la reducción de NO_3^- con catalizadores PdCu soportados sobre hidrotalcita (Extraído de [18])

N. Barrabés *et al.* [19], emplearon catalizadores a base de Pt modificados con Cu y soportados sobre hidrotalcitas MgZnCuAl. Los autores evaluaron la influencia de diferentes parámetros sobre la actividad y selectividad de los catalizadores, entre ellos, las propiedades ácido-base, configuración del reactor y el grado de reconstrucción de la hidrotalcita. Los resultados obtenidos mostraron que la incorporación de Zn en la estructura de la hidrotalcita provoca una disminución en la basicidad del soporte lo que conduce a un mejor control del pH durante la reacción. Este efecto, junto con el control de los OH^- de la hidrotalcita llevan a un aumento de la selectividad hacia nitrógeno.

Con respecto a la influencia del reactor en la reacción de desnitrificación, las mayores actividades se obtuvieron en un sistema semi-batch en comparación con un reactor de lecho fijo. Estos resultados pueden relacionarse con la caída de presión, los efectos de difusión en el interior del lecho del catalizador y el menor tiempo de residencia en el reactor de flujo continuo.

Yoshinaga *et al.* [20] evaluaron el efecto de diferentes soportes sobre la actividad, selectividad y estabilidad en la hidrogenación de NO_3^- empleando sistemas PdCu. Como soportes utilizaron carbón activado (AC *active carbon*), ZrO_2 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 . Los catalizadores PdCu se prepararon por impregnación a humedad incipiente a partir de las sales PdCl_2 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Para los catalizadores soportados sobre AC, el contenido de Pd se varió entre 0 y 5% y el de Cu entre 0 y 3% y se probaron mezclas de Pd(5%) y Cu(3%). Sobre los otros soportes el contenido de Pd fue de 5% y el de Cu 0.6% en peso.

La hidrogenación de NO_3^- con H_2 se llevó a cabo en un reactor de flujo gas-líquido. La temperatura del sistema se mantuvo constante en 60°C y se empleó una solución inicial de 200 ppm de NO_3^- (NaNO_3 o HNO_3) o NO_2^- .

Los catalizadores soportados sobre AC fueron superiores en cuanto a conversión de NO_3^- , selectividad hacia N_2 y no se observó la disolución de Pd ni de Cu; a diferencia de lo que sucedió con el resto de los soportes. En la **Tabla II-1** se resumen los resultados, en donde se observa claramente que los soportes con mayor área son los que más conversión mostraron.

Tabla II-1. Efecto de varios soportes en la hidrogenación de NO_3^-

Catalizador	Área superficial (m^2g^{-1})	pH		Conversión (%)	Selectividad (%)				Cantidad disuelta (%)	
		Inicial	Final		N_2	NO_2^-	NH_3	N_2O	Pd	Cu
PdCu/SiO₂	278	5.4	10	95.5	11.56	11.2	77.2	0	3.94	10.6
PdCu/Al₂O₃	100	5.4	-	45.7	56.9	30.5	4.7	7.9	0.01	6.3
PdCu/ZrO₂	68	5.4	11.1	84.5	40.4	14.6	45	0	1.37	26
PdCu/AC	1155	5.4	11.2	97.1	78.3	0.2	21.4	0	0	0.1

La dependencia del tiempo de contacto entre reactivos y productos indicó que la hidrogenación de NO_3^- es una reacción consecutiva con iones NO_2^- como producto intermedio y que la hidrogenación del NO_2^- es un paso clave en la selectividad a N_2 y la generación de NH_3 . En la reacción estudiada por este grupo, la conversión de NO_3^- se incrementó en gran medida por la adición de una pequeña cantidad de cobre, lo que indicaría que los sitios PdCu son indispensables para activar el ion NO_3^- . El aumento de la selectividad hacia N_2 por la adición de pequeñas cantidades de cobre puede ser explicada por el envenenamiento selectivo de los átomos de Pd con baja coordinación, como son los átomos ubicados en los bordes o esquinas de las partículas de Pd, por los átomos Cu. Esta última explicación se representa en la **Figura II-16**.

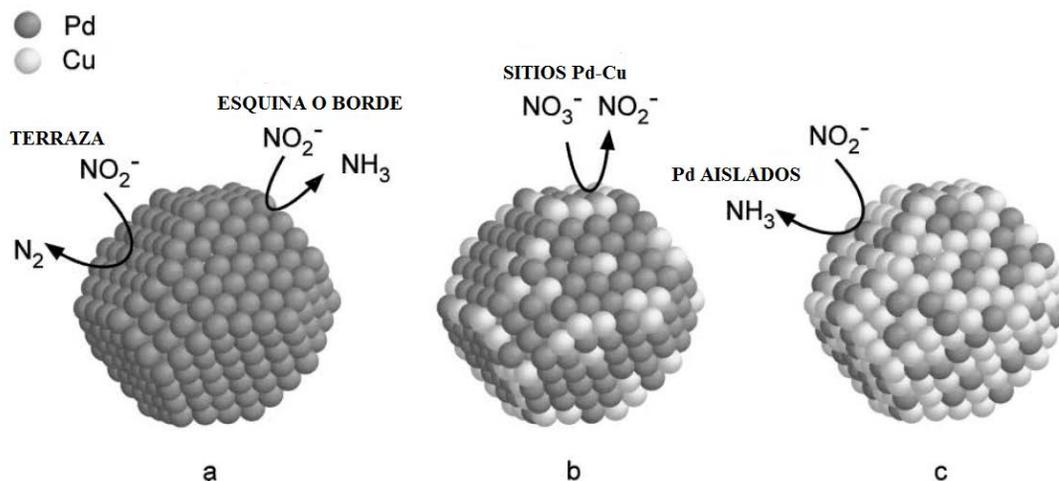


Figura II-16. Mecanismo propuesto para las partículas Pd y Pd-Cu (a)5%p/p Pd (b)5%p/p Pd-0.6%Cu (c) 5%p/p Pd-3%Cu

Y. Matatov-Meytal *et al.* [21] con el fin de limitar los problemas difusionales, emplearon como soporte telas de fibra de vidrio (GFC *glass fiber cloth*). Estos soportes son flexibles y pueden adoptar infinitas formas que permiten ser adaptadas a diferentes reactores. Para incrementar el área superficial de este soporte ($2\text{m}^2/\text{g}$) se lo puso en contacto con una solución 1N de HCl se lo impregnó con soluciones de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de manera de obtener catalizadores Pd y PdCu. Del mismo modo que ocurre para los catalizadores soportados en alúmina, los catalizadores a base de Pd fueron inactivos en la eliminación de NO_3^- pero activos en la eliminación de NO_2^- . La actividad de los catalizadores depende de la relación atómica de los metales Pd y Cu, encontrándose un valor óptimo de la relación Pd/(Pd+Cu) de 0.81, para un pH de 6.5.

Al igual que los resultados hallados empleando catalizadores en forma de polvo, un aumento de pH conduce a una disminución en la eliminación de NO_3^- mientras que aumentan las concentraciones de NO_2^- y NH_4^+ (Figura II-16).

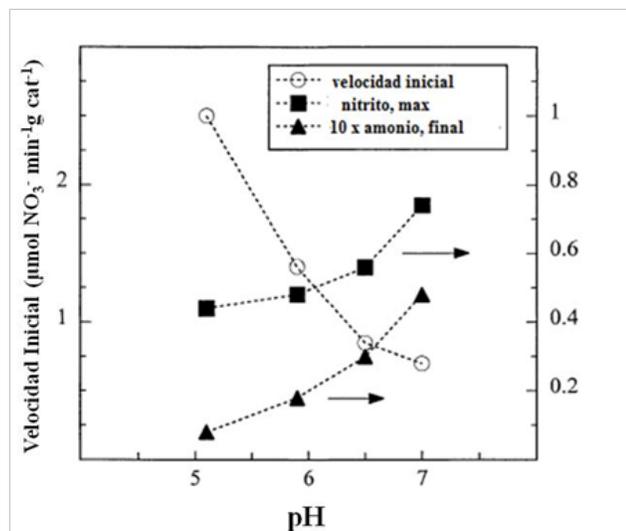


Figura II-17. Efecto del pH sobre la velocidad inicial en la eliminación de NO_3^- , máximas concentraciones finales de los iones NO_2^- y NH_4^+ . Condiciones: 5,5 g de catalizador PdCu/GFC, temperatura 25°C.

Diferentes soportes fueron utilizados y su elección juega un papel importante para mejorar la actividad y selectividad durante la eliminación catalítica de nitratos. Varios materiales fueron estudiados y cuando se soportan metales con relaciones atómicas similares se obtienen resultados diferentes ya que la distribución metálica es distinta. Además, existe una importante influencia de los efectos de adsorción debe ser también de los soportes.

II-7. Dependencia del método de preparación

La actividad y selectividad en la reacción de desnitrificación empleando catalizadores bimetalicos depende en gran medida la interacción entre los metales, un hecho que puede ser controlado por el método de preparación, la naturaleza del promotor, la relación metal/promotor y las condiciones de operación.

Epron *et al.* [8] evaluaron catalizadores Pt, Cu y PtCu soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por dos métodos diferentes a fin de lograr diferentes grados de interacción entre ambos metales. Utilizaron los métodos de preparación por reducción catalítica (CR) e impregnaciones sucesivas (SI). Los resultados que se muestran en la **Tabla II-2** indican que los catalizadores conteniendo sólo Cu reducen el NO_3^- pero se desactivan rápidamente ya que se oxidan a CuO o Cu_2O , los que contienen sólo Pt son inactivos en la reducción de NO_3^- y sólo en los catalizadores en los cuales los metales Pt y Cu están en íntimo contacto, logran reducir el NO_3^- . Los catalizadores preparados por CR fueron más activos que los preparados por SI, ya que con el primero de los métodos se logra un depósito efectivo del Cu sobre el Pt (Ver **Tabla II-2**).

Tabla II-2. Actividad de los catalizadores bimetalicos preparados por los métodos SI y CR en la reducción de NO_3^- y NO_2^-

<i>Catalizador</i>	<i>Cu/Pt (relación atómica)</i>	<i>Actividad para la reducción de NO_3^- ($\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$)</i>	<i>Selectividad para la reducción de NO_3^- a NH_4^+ (%)</i>	<i>Actividad para la reducción de NO_2^- ($\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$)</i>	<i>Selectividad para la reducción de NO_2^- a NH_4^+ (%)</i>
CR Pt-Cu	1	$11 \cdot 10^{-6}$	5	$7 \cdot 10^{-6}$	5
SI Pt-Cu	1	$4 \cdot 10^{-6}$	7	$4 \cdot 10^{-6}$	5

Bernt *et al* [22] evaluaron catalizadores PdSn preparados por una reacción superficial controlada (CSR) con soluciones de $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ en *n*-hexano. Estos catalizadores fueron comparados con otros preparados por impregnación con una solución de SnCl_2 (IC).

Los resultados de caracterización de estos catalizadores por las técnicas de quimiosorción de H_2 y CO , FTIR y espectroscopía ^{119}Sn -Mössbauer mostraron la formación de aleaciones. Los catalizadores preparados por IC presentaron menor actividad que los preparados por CSR, esto puede deberse posiblemente a la presencia de Sn(II) en los catalizadores IC que inhiben la reducción de NO_3^- sobre los ensamblajes PdSn_x . En cambio los catalizadores preparados por CSR fueron activos en la eliminación de NO_3^- debido a la presencia de aleaciones PdSn_x y presencia de Sn (0). Para estos catalizadores, la actividad en la reducción de NO_3^- aumenta con el aumento del contenido de Sn en el catalizador (CSR), pasa por un máximo y disminuye hasta cero. Este último comportamiento se explica ya que al principio la reducción del NO_3^- es promovida por una creciente generación de sitios bimetalicos, que adsorben y activan los iones NO_3^- . Con más

carga de Sn la superficie del catalizador se vuelve más rica en Sn y disminuye la cantidad de ensambles PdSn. El siguiente mecanismo es el propuesto para la reducción de NO_3^- :



Con respecto a la selectividad de la reacción, altas cargas de Sn provocan una disminución en la generación de NO_2^- pero un aumento en la generación de NH_4^+ .

La producción de NH_4^+ pasa a través de un mínimo con el aumento del contenido de Sn. En un primer momento, la sobre hidrogenación de NO_3^- a NH_4^+ se ve disminuida porque la quimisorción de hidrógeno se reduce con el aumento de la carga de Sn. A altos contenidos de Sn, la concentración de sitios vecinos monometálicos que son activos para la reducción de NO_2^- es tan baja que la combinación de dos especies de nitrógeno adsorbido para formar una molécula de nitrógeno es menos probable que la hidrogenación de las mismas a NH_4^+ . Por lo tanto la producción de NH_4^+ aumenta nuevamente.

Recientemente, Soares *et al.* [23] evaluaron catalizadores PdCu y PtCu soportados sobre carbón activado (AC), preparados por impregnación a humedad incipiente, en la eliminación catalítica de NO_3^- en aguas. Estudiaron la influencia de la temperatura de

calcinación (T_{cal}) y reducción (T_{red}) en las propiedades catalíticas de los catalizadores evaluados (Tabla II-3).

Tabla II-3. Conversión de nitrato ($X_{NO_3,f}$) y selectividades a nitrito, amonio y nitrógeno ($S_{NO_2,f}$, $S_{NH_4,f}$, $S_{N_2,f}$) en presencia de catalizadores PdCu y PtCu después de 5h de reacción y selectividad a nitrógeno para 25% y 50% de conversión nitrato

Catalizador (%p/p)	Tiempo =300min				S_{N_2}	
	$X_{NO_3,f}$	$S_{NO_2,f}$	$S_{NH_4,f}$	$S_{N_2,f}$	$X_{NO_3-}=25\%$	$X_{NO_3-}=50\%$
1%Pd-0.3%Cu_AC						
$N_{Cal}N_{Red}$	0.85	0.04	0.40	0.56	0.46	0.58
$T_{Cal}=200^{\circ}C N_{Red}$	0.93	0.01	0.51	0.48	0.37	0.48
$T_{Cal}=200^{\circ}C T_{Red}=100^{\circ}C$	0.79	0.00	0.41	0.59	0.68	0.65
$T_{Cal}=200^{\circ}C T_{Red}=200^{\circ}C$	0.35	0.01	0.35	0.64	0.56	-
$T_{Cal}=200^{\circ}C T_{Red}=400^{\circ}C$	0.25	0.11	0.57	0.31	0.31	-
2%Pd-1% Cu_ACo						
$N_{Cal}N_{Red}$	1.00	0.00	0.39	0.61	0.49	0.51
$T_{Cal}=200^{\circ}C N_{Red}$	1.00	0.00	0.57	0.43	0.21	0.32
$T_{Cal}=200^{\circ}C T_{Red}=100^{\circ}C$	0.99	0.00	0.35	0.65	0.67	0.70
$T_{Cal}=200^{\circ}C T_{Red}=200^{\circ}C$	0.91	0.01	0.30	0.69	0.65	0.70
$T_{Cal}=200^{\circ}C T_{Red}=400^{\circ}C$	0.61	0.02	0.59	0.39	0.36	0.39
1%Pt-0.3% Cu_AC						
$N_{Cal}N_{Red}$	0.73	0.31	0.42	0.27	0.17	0.19
$T_{Cal}=200^{\circ}C N_{Red}$	0.77	0.24	0.45	0.31	0.24	0.22
$T_{Cal}=200^{\circ}C T_{Red}=100^{\circ}C$	0.64	0.17	0.51	0.33	0.30	0.25
$T_{Cal}=200^{\circ}C T_{Red}=200^{\circ}C$	0.57	0.19	0.44	0.37	0.34	0.34
$T_{Cal}=200^{\circ}C T_{Red}=400^{\circ}C$	0.53	0.17	0.52	0.31	0.30	0.31

Los resultados obtenidos en el trabajo Soares *et al.* muestran que la reducción del ion NO_3^- es muy diferente dependiendo de los metales empleados, la relación atómica entre los mismos y las temperaturas de calcinación y reducción. Para los catalizadores probados, la actividad disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación y reducción, mientras que el efecto sobre la selectividad no es uniforme. Los catalizadores PdCu fueron más selectivos que los catalizadores PtCu. Altas temperaturas de calcinación y reducción conducen a la formación de partículas de metal más grandes y/o aleaciones. La formación de aleaciones limita la actividad de la reacción ya que disminuye el número de sitios activos en donde se reduce el NO_3^- . Con el fin de obtener actividades altas, los metales deben estar en contacto cercano, pero no aleados. Esto se logró con una temperatura de calcinación de 200°C y una de reducción de 100°C . Cuando tanto la actividad como selectividad hacia nitrógeno son evaluadas, para todas las condiciones de preparación el sistema PdCu fue el más selectivo en la transformación de nitratos en nitrógeno.

El método de preparación empleado, así como el soporte utilizado, juegan un papel importante en el aumento de la conversión de NO_3^- y NO_2^- . El comportamiento catalítico de catalizadores bimetalicos depende de metales interacción, por lo que la elección del método de preparación y/o su post-tratamiento es sumamente importante fundamental. Es evidente que la proximidad entre los metales es esencial para estabilizar el promotor. La estabilización se basa en la eficacia del *spillover* del hidrógeno desde el metal noble hacia el promotor, el cual es facilitado cuando los metales están en íntimo contacto.

II-8. Dependencia con las condiciones operativas

C. P. Theologides *et al.* [24] estudiaron catalizadores conteniendo 1%Pd0.5%Cu soportados en $M_xO_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($M_xO_y = \text{CeO}_2, \text{MgO}, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{MoO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ y TiO_2). Los soportes fueron preparados impregnando esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con soluciones conteniendo la cantidad adecuada de los óxidos metálicos (M_xO_y), secados y calcinados a 500°C .

Como se observa en la **Figura II-18** y como fue descrito en un apartado previo, tanto la actividad como las selectividades a los diferentes productos dependen del soporte, obteniéndose los mejores resultados para los soportes $\text{Y}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Con respecto a la formación de NH_4^+ el orden fue $\text{CeO}_2 \leq \text{MgO} < \text{TiO}_2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{MoO}_2$.

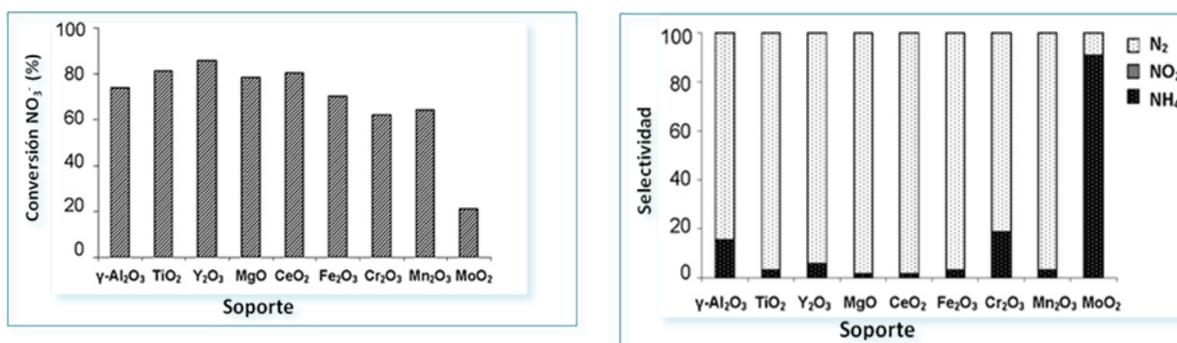


Figura II-18. Efecto de la composición química del soporte en la actividad catalítica y selectividad de varios catalizadores PdCu/ M_xO_y - Al_2O_3 luego de 2.5h en un reactor continuo. Condiciones de reacción: alimentación=80vol.% H_2 /20vol%aire; $[\text{NO}_3^-]_0=75\text{mg/L}$; caudal de líquido=4mL/min, $m_{\text{cat}}=4\text{g}$; $T=25^\circ\text{C}$; $P=1.2\text{atm}$

Cuando la reacción se llevó a cabo empleando el catalizador PdCu/ TiO_2 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en presencia de oxígeno (**Tabla II-4**), tanto la actividad como selectividad aumentaron. Según

estos autores, la presencia de oxígeno en la corriente de alimentación del gas tendría la capacidad de regular el cubrimiento de la superficie de los metales Pd y Cu con átomos de hidrógeno o modificar el estado de oxidación de la fase metálica.

Tabla II-4. Conversión de NO_3^- y selectividad hacia N_2 , NH_4^+ , NO_2^- en presencia de un catalizador PdCu/ $\text{TiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

<i>Composición del gas reductor</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>Selectividad (%) hacia</i>		
		<i>N_2</i>	<i>NH_4^+</i>	<i>NO_2^-</i>
100% H_2	80.5	77.9	22.1	0
80%H_2/20%aire	82.3	91.3	8.7	0

En la **Figura II-19** se presenta la dependencia de la conversión del NO_3^- con el caudal de líquido. Los resultados obtenidos muestran que la conversión de NO_3^- disminuye ligeramente con el aumento del caudal de líquido. Según los autores estos resultados son razonables ya que el aumento del caudal de líquido disminuye el tiempo de contacto entre los reactivos y la superficie del catalizador. Sin embargo, la velocidad de conversión de NO_3^- continua siendo alta pese al empleo de velocidades de flujo de líquido altas (6mL/min).

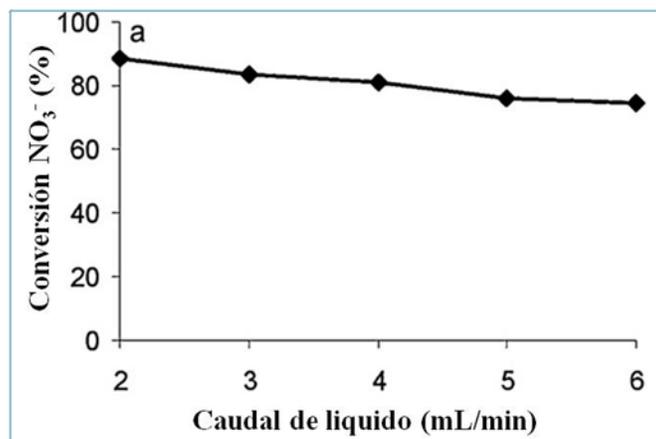


Figura II-19. Efecto del caudal de líquido en la conversión de NO_3^- . Alimentación: 80% vol. H_2 /20% vol.aire

II-9. Agua natural

Al considerar una aplicación práctica, se deben considerar los posibles efectos de los diversos iones extraños que podrían estar presentes en los efluentes líquidos reales (por ejemplo, aguas residuales).

C. P. Theologides *et al.* [24] estudiaron la eliminación de NO_3^- empleando catalizadores PdCu/TiO₂-Al₂O₃ en presencia de diversos iones (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y Na^+), simulando agua de consumo humano (**Figura II-20**). Todos los iones, salvo Cl^- , parecen inhibir la actividad catalítica. La conversión más alta de NO_3^- se obtuvo en presencia de Cl^- mientras que las menores conversiones de este anión se observaron en presencia de HCO_3^- y Na^+ . Un comportamiento similar también se advirtió en el caso de la selectividad de la reacción hacia NH_4^+ y NO_2^- . La selectividad solo se ve afectada en presencia de HCO_3^- o Na^+ .

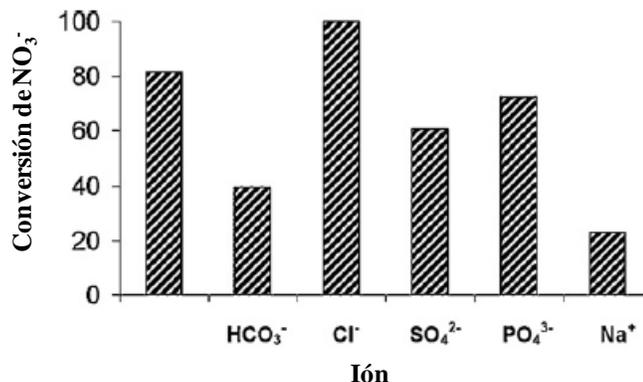


Figura II-20. Efecto sobre la actividad en la reducción de NO₃⁻ en presencia de varios iones

La disminución de la actividad y selectividad es atribuida al enmascaramiento los metales Pd y Cu que se hallan sobre la superficie del catalizador por los iones que se adicionaron al agua. Debido al enmascaramiento del Pd se observa un aumento de la selectividad de la reacción hacia el NO₂⁻.

La menor actividad y selectividad en presencia de HCO₃⁻ es explicada por la similitud química entre el ion HCO₃⁻ y el NO₃⁻, por lo tanto es de esperar que ambos aniones compitan por el mismo sitio activo sobre la superficie del catalizador.

Wang *et al.* [25], demostraron que los iones SO₄⁻², Ca⁺², Mg⁺² y K⁺ tienen un efecto prácticamente insignificante en la actividad de catalizadores PdCu sobre carbón activado. En cambio, sólo el anión Cl⁻ posee un efecto negativo en la actividad, aunque este efecto es reversible ya que se cree que el Cl⁻ y el NO₃⁻ compiten por la adsorción sobre el sitio activo del catalizador.

Palomares *et al.* [26] evaluaron el comportamiento de catalizadores PdCu en la eliminación de NO_3^- en aguas naturales. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la actividad de los catalizadores en la reducción de NO_3^- en aguas depende del tipo de agua empleada. En un agua con una alta conductividad y dureza, como la que se utilizó en este trabajo, los mejores resultados se obtuvieron cuando se utiliza catalizadores PdSn con una relación atómica Pd:Sn de 2. Los resultados obtenidos muestran también que la desactivación del catalizador en el agua con alta conductividad y dureza está relacionada probablemente con el enmascaramiento del catalizador debido a la precipitación de sales de calcio sobre la superficie del mismo y con el envenenamiento del Pd por compuestos que contienen azufre presentes en el agua.

II-10. Desarrollos actuales a escala piloto

Con el propósito de eliminar NO_3^- de aguas subterráneas Pintar *et al.* [27] desarrollaron un proceso integrado de intercambio iónico y eliminación catalítica de nitratos. En la **Figura II-21** se presenta el esquema de este proceso.

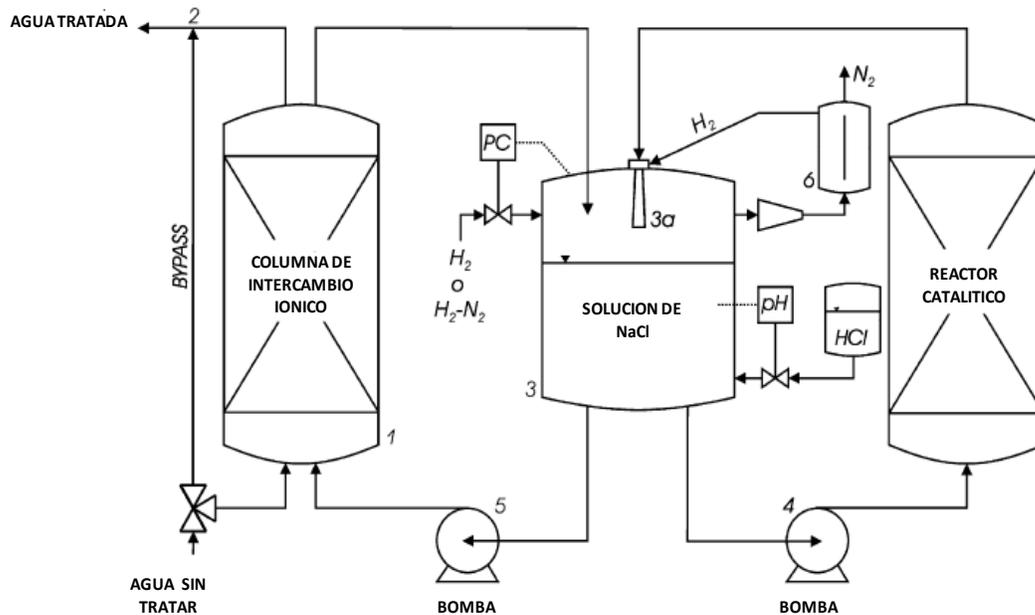


Figura II-21. Disposición esquemática de un proceso combinado de intercambio iónico/desnitrificación catalítica para la remoción de NO_3^- (1) columna con lecho relleno (2) punto de mezclado del agua tratada y sin tratar (3) saturador (4a) boquilla mezcladora (4, 5) bomba (6) separador

La etapa de intercambio iónico se realiza en un lecho relleno de una resina intercambiadora de aniones, macroporosa y fuertemente básica que es selectiva para NO_3^- y se encuentra saturada de iones cloruros (1). La capacidad de intercambio total de la resina empleada se determina por medio de las curvas de ruptura y la valoración potenciométrica con una solución de AgNO_3 . En este trabajo se encontró que era igual a 0.00286 mol/g (es decir, 0.92 eq/l). En un ciclo típico, la eliminación de nitratos por intercambio iónico se lleva a cabo en el modo de flujo hacia arriba a 25°C y a una presión de 1 bar.

En la **Figura II-21** se muestra que la corriente de agua libre de NO_3^- se puede mezclar con una determinada fracción de agua a tratar para producir una corriente de agua

con una concentración de nitratos aceptable, sin embargo esto es optativo. Cuando la resina se satura con los iones NO_3^- , la primera parte del ciclo se da por concluida, se cierra la alimentación de agua a tratar y se comienza la etapa de regeneración.

Durante el proceso de intercambio se introduce H_2 en el tanque de saturación **(3)**, que opera a la presión atmosférica y que contiene una solución acuosa de cloruro de sodio con una concentración inicial de 5,0 g/l. Una bomba centrífuga **(4)** recircula la solución contenida en el tanque de saturación a través del reactor catalítico. El tanque de saturación está equipado con un serpentín de enfriamiento y una boquilla mezcladora **(3 bis)**, que proporciona un buen contacto entre el gas y la fase líquida.

Cuando la solución se satura con H_2 , una bomba peristáltica **(5)** comienza a recircular la solución del tanque de saturación a través del lecho de la resina de intercambio iónico. En este instante comienza la etapa de regeneración.

Los iones Cl^- de la solución regenerante sustituyen, por su alta concentración, a los iones de NO_3^- de la resina de intercambio iónico.

Por otro lado la solución del tanque de saturación se mantiene en recirculación a través del reactor catalítico, lleno de catalizador bimetálico del tipo cáscara de huevo de Pd (1,0% en peso) y Cu (0,3%).

Los iones NO_3^- de la solución regenerante reaccionan con el H_2 quimisorbido en la superficie del catalizador y se convierte en nitrógeno y NH_4^+ .

El avance de eliminación de los de nitratos se sigue por la medición de la concentración instantánea de los iones NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ en la solución de salida del reactor por medio de UV/VIS y cromatografía.

Para mantener controlado el pH de la solución, en un valor de 5.5, se utiliza como agente de neutralización, una solución acuosa de HCl (0,25 M), aplicada por medio de un titulador automático. El uso de HCl tiene la ventaja de que no es necesario el agregado de NaCl ya que se agrega la cantidad estequiométrica de iones de cloro necesaria para un ciclo de regeneración posterior. El regenerante continúa siendo recirculado a través de la columna de intercambio iónico y por el reactor, hasta tanto los iones NO_3^- y NO_2^- sean completamente consumidos. El regenerante libre de NO_3^- se puede utilizar en ciclos de regeneración posteriores.

Una ventaja de este método es que mientras se lleva a cabo el proceso de desnitrificación, no hay riesgo de que el agua se contamine con NO_2^- y NH_4^+ por lo que el agua producida no requiere ningún post tratamiento.

Siguiendo esta misma línea de investigación, un trabajo de investigación del mismo grupo [28] mejoró el proceso descrito anteriormente, incluyendo además del reactor de desnitrificación que contiene el catalizador PdCu, otro reactor con el catalizador monometálico Pd. En la **Figura II-22** se muestra el esquema de un proceso mejorado en el que se utilizan dos reactores, el catalizador bimetálico PdCu tiene como objetivo convertir los NO_3^- en NO_2^- y el catalizador monometálico Pd reduce los NO_2^- a nitrógeno aunque no se puede impedir que una parte se sobrereduza a amoníaco.

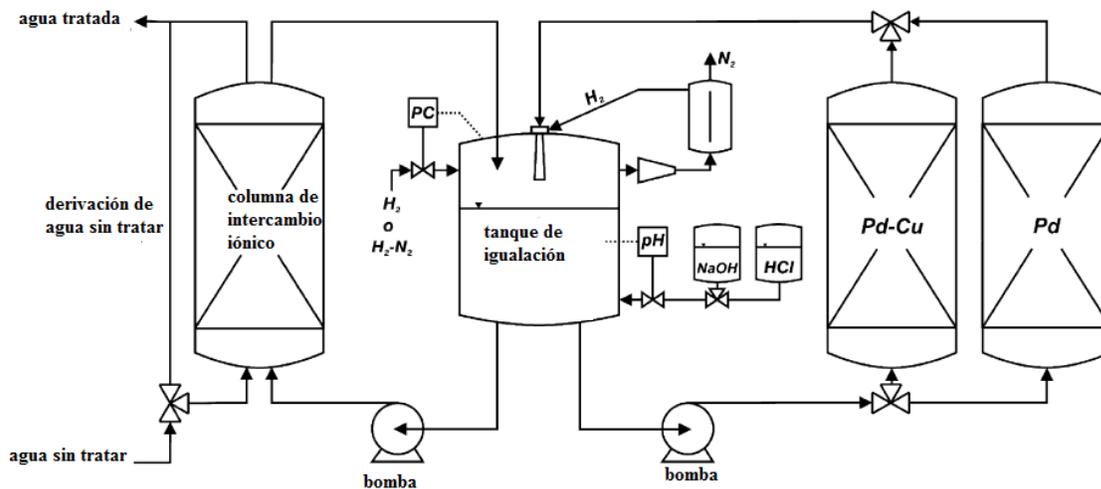


Figura II-22. Diseño esquemático del proceso integrado de intercambio iónico/catalítico

En el primer reactor que contiene el catalizador bimetálica PdCu, los iones NO_3^- fueron transformados en NO_2^- a un pH de 12.5, con una selectividad del 93%. El resto se encontraba en forma de iones de NH_4^+ . La hidrogenación de NO_2^- a nitrógeno se llevó a cabo en el segundo reactor, el cual contenía el catalizador monometálico Pd, a un pH de 3.7 ó 4.5.

II-11. Estudios de cinética y transporte de masa en la reducción de NO_3^-

Uno de los primeros estudios que se hicieron empleando catalizadores PdCu soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (preparados por impregnaciones sucesivas) fue el estudio de la cinética de las reacciones de desnitrificación en fase líquida [2]. En este estudio se variaron tanto la temperatura como la presión de H_2 y la concentración inicial de NO_3^- entre otros parámetros.

La velocidad de desaparición del anión NO_3^- puede ser descripta por una cinética *Langmuir-Hinshelwood*, considerando tanto la adsorción de NO_3^- como el proceso de adsorción disociativa de H_2 para diferentes tipos de sitios activos y asumiendo una reacción bimolecular irreversible entre las especies reactivas adsorbidas. La energía de activación aparente para la reducción catalítica de NO_3^- en fase líquida y el calor de adsorción para NO_3^- , en el rango de temperatura desde 7.5 hasta 20°C fueron de 47 y 22 kJ/mol respectivamente.

D'Arino *et al.* [15] ilustraron la dificultad de controlar el pH del medio de reacción en las proximidades de la fase activa, es decir dentro de los poros del soporte en donde los OH^- producidos durante la reacción de hidrogenación (ver **Figura II-23**) pueden ser neutralizados solamente luego de su difusión al seno de la solución. Esto implica que el pH local puede ser significativamente mayor que el medido en la solución, con consecuencias negativas con respecto a la velocidad de reacción y el equilibrio entre la formación de N_2 (deseada) y NH_3 (no deseada). Según los autores si esta hipótesis es correcta, el valor de la selectividad de los catalizadores podría ser enmascarada por fenómenos de transporte de masa.

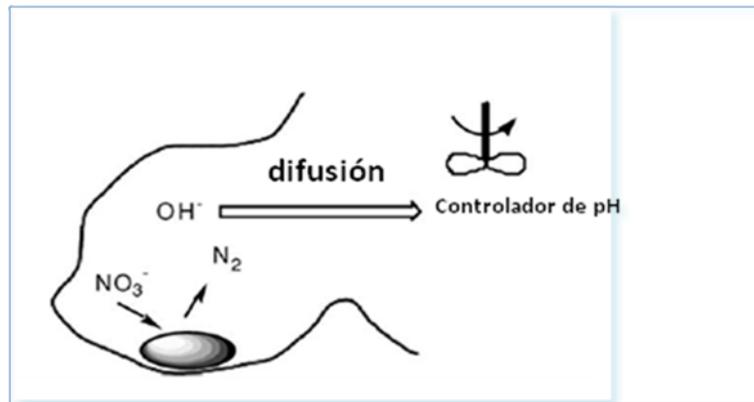


Figura II-23. Representación esquemática de un poro de un catalizador y el fenómeno de transporte de masa asociado con la reducción de NO_3^- (Adaptado de [15])

OBJETIVO DE LA TESIS

Como se presentó en el estudio bibliográfico precedente, hasta el momento se han desarrollado catalizadores que presentan alta actividad en la reducción de nitratos, pero que en general, producen niveles de NH_4^+ que no son aceptables de acuerdo a los valores de las normas. Consecuentemente, hacen falta aún más estudios sobre estos sistemas con el objeto de lograr catalizadores activos en la reducción de nitratos, pero que también sean selectivos hacia la formación de N_2 .

Es en el marco del acercamiento a la solución del problema que se proponen las investigaciones a llevar a cabo en esta Tesis y su objetivo fundamental es contribuir al desarrollo y comprensión del modo de acción de catalizadores heterogéneos para la eliminación de nitratos en agua. El objetivo específico es el desarrollo de catalizadores heterogéneos activos y selectivos para la reacción de eliminación de nitratos y nitritos en agua. Los catalizadores que se estudiaron son del tipo bimetalico a base de metales de transición como platino y paladio, promovidos con estaño o cobre. Estos metales se soportaron sobre diferentes materiales, tales como SiO_2 o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta última fue modificada con distintas cantidades de ZrO_2 . Para generar este tipo de materiales se emplearon métodos de preparación de catalizadores, en los que todos los pasos pudieron ser controlados, dando lugar a sólidos reproducibles en su estructura y en su performance catalítica. Los sistemas a base de Pt fueron modificados con Sn empleando métodos derivados de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M).

Para explicar los resultados se estudiaron: la estructura de los catalizadores, la naturaleza de las especies presentes y las interacciones entre metal y precursor, empleando técnicas tales como microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), quimisorción de H₂ y CO, espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX), correlacionando los resultados de estas técnicas con los de las pruebas catalíticas.

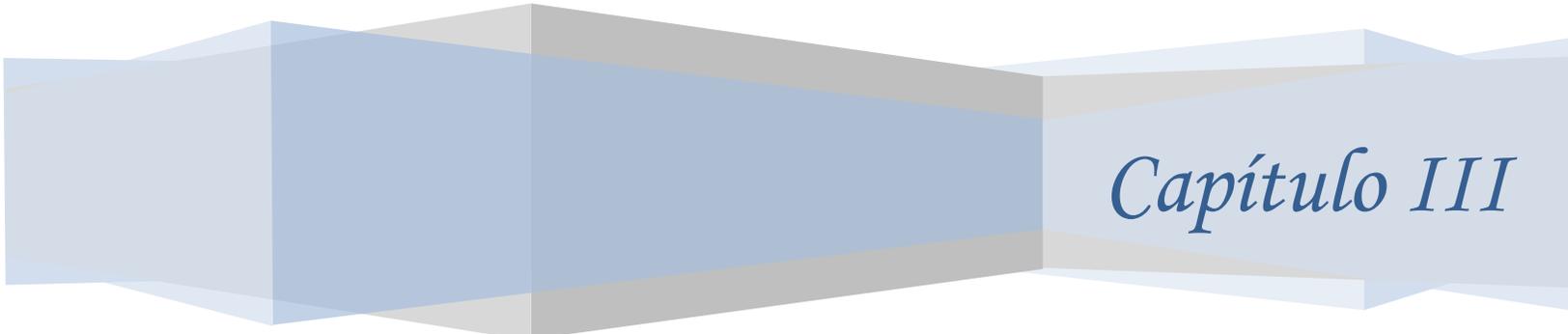
Referencias

1. K.-D. Vorlop, T. Tacke. Chem Ing Tech 61 (1989) 836
2. A. Pintar, J. Batista, J. Levee, T. Kajiuchi. App Catal B: Environmental 11 (1996) 81
3. Wärnå, I. Turunen, T. Salmi, T. Maunula. Chem Eng Sci 49 (1994) 5763
4. R. Dittmeyer, V. Höllein, K. Daubb. J Mol Catal A: Chemical 173 (2001) 135
5. U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.-D. Vorlop. Catal Today 55 (2000) 79
6. R. Dittmeyer, V. Höllein, K. Daubb. J Mol Catal A: Chemical 173 (2001) 135
7. U. Prüsse, K.-D. Vorlop. J Mol Catal A: Chemical 173 (2001) 313
8. F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda, J. Barbier. J Catal 198 (2001) 309
9. N. Barrabés, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros App Catal B: Environmental 62 (2006) 77
10. J. Sá, H. Vinek, App Catal B: Environmental 57 (2005) 247
11. G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modaferrri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli. Catal Today 55 (2000) 139
12. A. Devadas, S. Vasudevan, F. Epron. J Hazar Mater 185 (2011) 1412
13. M. Ilinitich, L.V. Nosova, V.V. Gorodetskii, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan, E.N. Gribov, S.V. Bogdanov, F.P. Cuperu J Mol Catal A: Chemical 158 (2000) 237
14. F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miro. Catal Commun 9 (2008) 1021
15. M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul App Catal B: Environmental 53 (2004) 161
16. A. Garron, F. Epron. Water Res 39 (2005) 3073

17. F. Deganello, L.F. Liotta, A. Macaluso, A.M. Venezia. *App Catal B: Environmental* 24 (2000) 265
18. A. E. Palomares, J. G. Prato, F. Rey, A. Corma. *J Catal*, 221 (2004) 62
19. N. Barrabés, M.A. Garrido, A. Frare, A. Monzón, D. Tichit *Catal Today* 175 (2011) 328
20. Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara. *J Catal* 207 (2002) 37
21. Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, M. Sheintuch. *App Catal B: Environmental* 31 (2001) 233
22. H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel. *App Catal B: Environmental* 30 (2001) 111
23. O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M.F.R. Pereir. *Chem Eng J* 165 (2010) 78
24. C. P. Theologides, P. G. Savva, C. N. Costa *App Catal B: Environmental* 102 (2011) 54
25. Y. Wang, Y. Sakamoto, Y. Kamiya, *App Catal A: General* 361 (2009) 123
26. A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma, *Catal Today* 149 (2009) 348
27. A. Pintar et al. *Chem Eng Sci* 56 (2001) 1551
28. A. Pintar, J. Batista *J Hazard Mater* 149 (2007) 387

Tesis Doctoral 2012

Jaworski, María Angélica



Capítulo III

CAPITULO III- PARTE EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen las propiedades y técnicas de preparación de los catalizadores. A continuación se detalla el acondicionamiento y preparación de soportes y catalizadores tanto monometálicos como bimetálicos. Finalmente el capítulo concluye con la descripción experimental de la reacción de eliminación de NO_3^- y de la detección de productos y reactivos.

III-1. Generalidades de los catalizadores

Antes de describir los sistemas utilizados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se resumirán los conceptos fundamentales vinculados a la *catálisis heterogénea*.

Catálisis heterogénea:

- en este tipo de proceso catalítico el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación ya que por lo general se halla en estado sólido
- existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar (reactivos) o que ya reaccionaron (productos)
- en general uno de los reactivos debe ser adsorbido, por lo tanto las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador son representativas de la química del sólido

- para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido.

La mayoría de los procesos involucran catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), pueden ser descriptos a partir de tres componentes elementales: *soporte*, *fase activa* y *promotor*; los cuales serán descriptos a lo largo del este capítulo.

En lo que se refiere a los catalizadores las propiedades fundamentales que debe reunir un catalizador son las siguientes:

- *Actividad*: está relacionada con la velocidad de conversión o consumo de reactivo. Un soporte con elevada área superficial, facilita la dispersión de la fase activa e incrementa la actividad.
- *Selectividad*: es la contribución de las posibles reacciones secundarias respecto a la principal. Como ya se mencionó en el Capítulo II, es común que en una reacción aparezcan intermediarios no deseados. En el presente trabajo se busca un catalizador selectivo a nitrógeno, es decir, un catalizador que convierta el NO_3^- únicamente a N_2 . El soporte podría influir en la selectividad, por ejemplo

favoreciendo la accesibilidad de alguno de los reactivos o productos, hacia y desde los sitios activos.

III-2. Soportes

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Los soportes empelados en esta Tesis son o bien amorfos (SiO_2) o bien cristalinos como la zirconia o la alúmina.

La función de los soportes no es solo la de proveer al metal de un medio físico en el cual permanecer, sino que también brindan una ventaja económica. Ya que los componentes catalíticamente activos de un catalizador suelen ser metales caros, solo una pequeña cantidad de este se halla disperso sobre el soporte.

Entre las características que debe poseer un material para ser utilizado como soporte para la reacción estudiada en esta Tesis son:

- inerte desde el punto de vista químico. En algunos casos como en el reformado de naftas el soporte actúa también como una fase activa la cual sumada a la del platino permite el proceso completo de deshidrociclización (transformación de moléculas lineales de bajo octanaje como el hexano o el heptano en moléculas cíclicas aromáticas como el benceno o el tolueno).
- estable a temperaturas de calcinación y reducción elevada

- poseer resistencia mecánica elevada cuando se lo emplea en un sistema con agitación mecánica o en un lecho relleno
- tener una superficie específica adecuada para la dispersión del metal activo y permitir el acceso de los reactivos hacia los sitios activos y la difusión de los productos fuera del mismo sitio activo

A continuación se describirán brevemente la estructura y propiedades de los soportes empleados en este trabajo.

SiO₂

El compuesto químico dióxido de silicio, también conocido como sílice, tiene la fórmula química SiO₂. La sílice se obtiene en diversas formas, incluyendo cuarzo fundido, cuarzo, sílice pirogénica, sílice coloidal, gel de sílice y aerogel. En los silicatos, el átomo de Si tetraédrico se halla en coordinación con 4 átomos de oxígeno (**Figura III-1**).

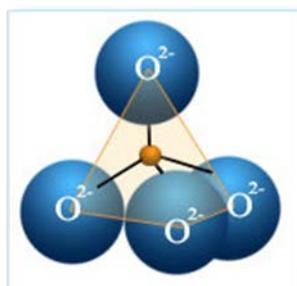


Figura III-1. Tetraedro de SiO₄⁻⁴

La sílice amorfa o gel de sílice, se produce por la acidificación de las soluciones de silicato de sodio para producir un precipitado gelatinoso que se lava y deshidrata para producir sílice microporosa.

La sílica gel es una sustancia de aspecto cristalino, porosa, inerte, no tóxica e inodora, químicamente estable e insoluble en agua o en cualquier otro solvente. Su composición química y estructura física permiten, entre otras características, una alta adsorción y un comportamiento térmico estable. Tiene la capacidad de diferenciar la adsorción de diferentes moléculas actuando como un adsorbente selectivo. Otra de sus características es ser débilmente ácida.

La sílice pirogénica se refiere al polvo de dióxido de silicio producido por la combustión de SiCl_4 en una llama de oxígeno rica en hidrocarburos para producir un "humo" de SiO_2 :



Durante la reacción se forman en primer lugar partículas primarias altamente dispersas y no porosas, que posteriormente se fusionan en agregados. Finalmente estas partículas se depositan juntas en aglomerados. El área BET de estas partículas primarias está comprendida por regla general entre 5 y 600 m^2/g . El polvo exhibe en su superficie grupos hidroxilo libres.

Para ciertas aplicaciones catalíticas se requiere que la sílice presente alta área superficial y porosidad. La porosidad debe ser del tipo meso y macroporosa; además, en algunos casos se requiere que tenga una morfología de partícula específica. La gran

variedad de aplicaciones de la sílice pirogénica se debe a la posibilidad de obtener superficies hidrófilas o hidrófobas por tratamiento químico. En el primer caso, las interacciones en la sílice se deben a los enlaces de hidrógeno formados entre los grupos silanol de su superficie y grupos polares del sustrato al que se incorpora.

γ -Al₂O₃

Las alúminas que se hallan en la naturaleza están presentes como óxidos (Al₂O₃) hidróxidos (Al(OH)₃), hidróxido-óxidos (AlO(OH)) u óxidos minerales hidratados (*bauxita*). La bauxita a través de diversos hidrotratamientos es transformada en *gibbsita* o *bayerita*, los que a partir de diversos hidrotratamientos dan lugar a alúminas de transición, entre ellas la empleada en esta Tesis, γ -Al₂O₃. La obtención de gibbsita a partir de bauxita se lleva a cabo generalmente por el proceso Bayer (**Figura III-2**). Este proceso es el principal método industrial para producir alúmina a partir de bauxita. Patentado por el austriaco Karl Bayer en 1889, se basa en la disolución de la bauxita con hidróxido de sodio (NaOH).

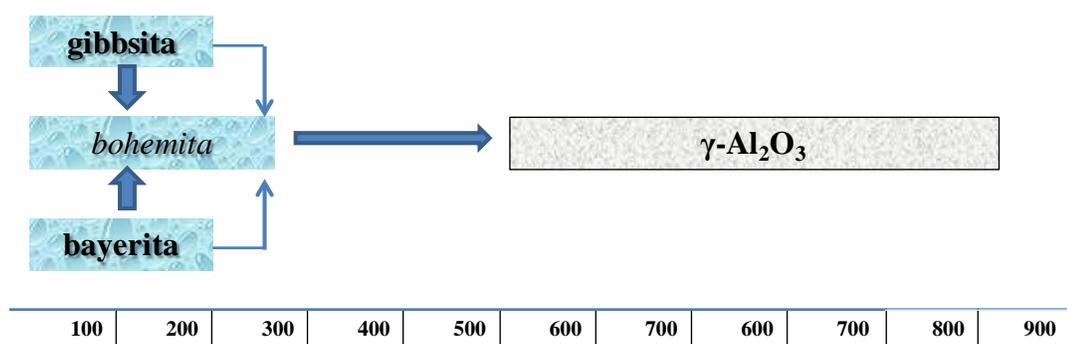


Figura III-3. Secuencia de deshidratación de hidratos de alúmina hasta la obtención de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un sólido de baja cristalinidad con iones Al^{+3} ocupando posiciones tetraédricas y octaédricas en la red cubica compacta de iones O^{-2} . La estructura cristalina de este material se debe probablemente a la presencia de aproximadamente en la red (un mol de H_2O por tres moles de Al_2O_3) que llenan todos los espacios en una red de espinela.

Este soporte presenta alta superficie específica (de entre 100 a 200 m^2g^{-1}) y alto volumen poral (0.5 a 1 cm^3g^{-1}). Su alta superficie específica permite una buena distribución de los precursores que forman parte del catalizador y por ende, de los sitios activos del catalizador. Su volumen poral alto facilita la difusión de moléculas relativamente grandes.

ZrO_2

Es un soporte ampliamente empleado en catálisis en reacciones redox [2] y es el único metal óxido que posee cuatro propiedades químicas en su superficie: ácidas, básicas y propiedades de reducción y oxidación [3].

La zirconia (ZrO_2) pura se presenta en diversas formas cristalinas: monocónica, tetragonal, cúbica y ortorrómbica. Aunque la fase monocónica es estable por debajo de aproximadamente $1150^\circ C$, la fase tetragonal puede bajo ciertas condiciones, estar presente como una fase metaestable temperaturas más bajas [3, 4].

- forma monocónica (*m*) existe por debajo de $1170^\circ C$. En su estructura los cationes Zr^{+4} están situados en planos paralelos al 001 y separados por los planos de aniones (O^{2-})
- forma tetragonal (*t*) se encuentra entre 1170° y $2370^\circ C$. Posee una estructura donde cada ión Zr^{+4} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455Å y los otros cuatro a una distancia de 2.064Å
- forma cubica (*c*) se halla por encima de $2370^\circ C$. Tiene una estructura en donde cada ión de Zr^{+4} está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ion de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de Zr^{+4} similar a una estructura fluorita con los iones de Zr^{+4} formando una subred cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno formando una sub red cúbica simple

Las diferentes fases se la zirconia en función la temperatura se representa en la **Figura III-4**.

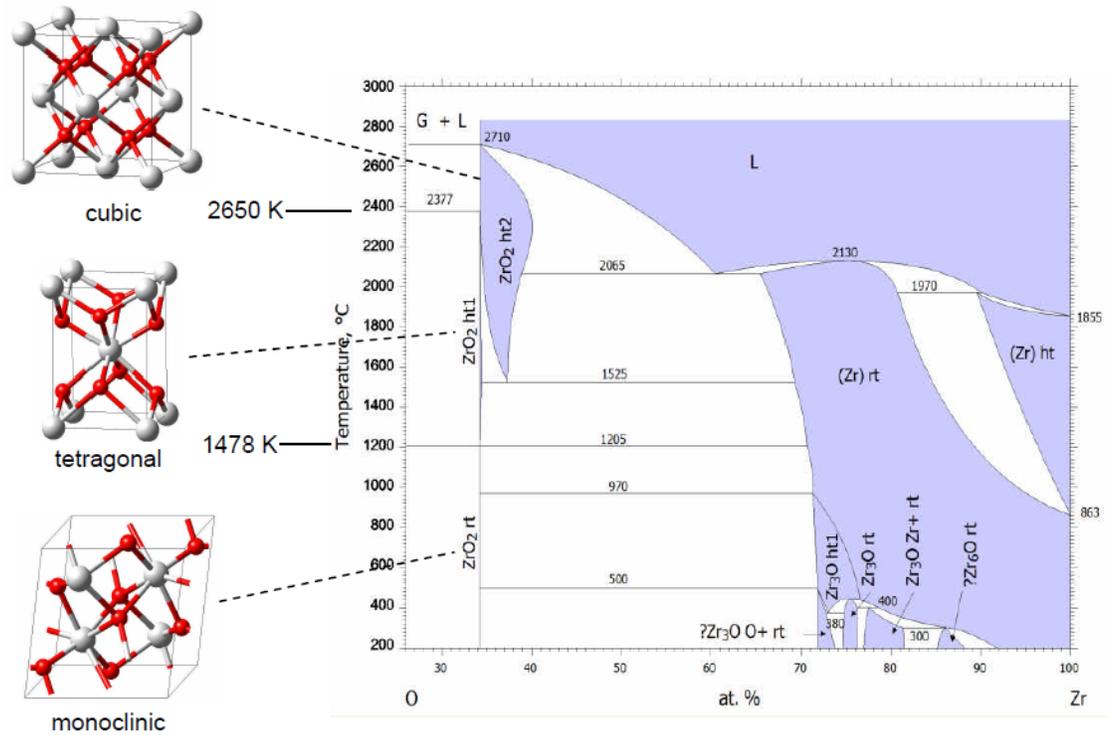


Figura III-4. Diagrama de fase de la zirconia. Las transiciones de fase se observan a 1205°C (1478 K) y 2377°C (2650 K). Figura extraída de [6]

La transformación de la estructura tetragonal metaestable a la forma monoclinica es sensible a las impurezas o aditivos. Dicha transformación es completa alrededor de los 650-700°C [7].

Mediante la adición de ciertos óxidos metálicos como dopantes, los cuales deben presentar estructuras cristalinas cúbicas del tipo fluorita y alta solubilidad en la zirconia, es posible estabilizar el material en las formas tetragonal y cúbica a temperatura ambiente (evitando así la transformación tetragonal-monoclinica).

La ZrO₂ que se usa como soporte de catalizadores corresponde a las formas tetragonal y monoclinica.

El área superficial y la forma cristalina de la ZrO_2 son sensibles a la temperatura de calcinación, como se puede apreciar en la **Figura III-5**.

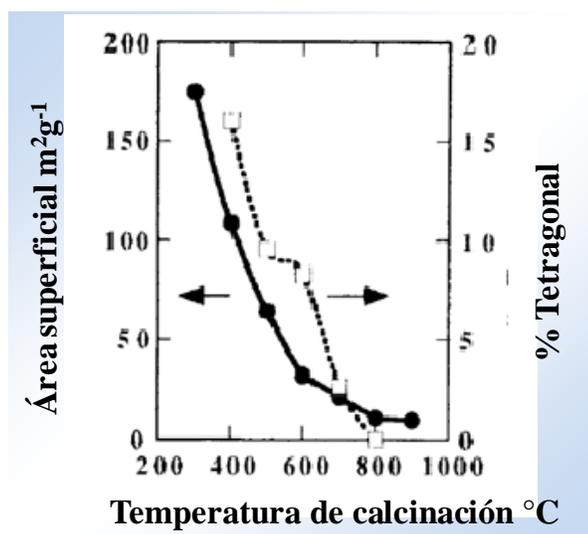


Figura III-5. Cambios en el área superficial y la forma cristalina de ZrO_2 con la temperatura de calcinación (Extraído de [7])

El área superficial de la ZrO_2 no es tan grande comparada con la de la SiO_2 ó $\gamma-Al_2O_3$ que son usados comúnmente como soportes. Con el objeto de aumentar el área superficial de la ZrO_2 se la ha dispersado en soportes de alta área superficial como SiO_2 , Al_2O_3 o TiO_2 . El objeto de esta dispersión es obtener grandes áreas superficiales y controlar la exposición de las superficies (1 1 1), (1 1 0) entre otras [8]. El uso de óxidos mixtos $ZrO_2-Al_2O_3$ permite ajustar las propiedades texturales del soporte cambiando las relaciones de los dos óxidos para de esta manera diseñar catalizadores más selectivos. [8].

La preparación de los óxidos mixtos $ZrO_2-Al_2O_3$ se lleva a cabo mediante el método sol-gel. De esta manera el óxido ZrO_2 se halla disperso en la matriz de Al_2O_3 . La

relación entre los óxidos ZrO_2 y Al_2O_3 permite ajustar las propiedades químicas y texturales de la superficie del soporte. [8].

En la **Tabla III-1** se resumen algunas de las propiedades de interés en catálisis a las cuales se refiere la bibliografía de los soportes descritos anteriormente. Entre las propiedades se citan la *superficie específica* la cual es el área superficial que tiene un gramo de sustancia ($m^2 g^{-1}$). El *volumen específico* ($cm^3 g^{-1}$) es el volumen de poros que contiene el sólido por gramo. El *punto isoeléctrico* es el valor de pH el número de cargas positivas es igual al número de cargas negativas.

Tabla III-1. Propiedades de soportes obtenidos de la bibliografía

<i>Propiedades</i>	<i>Soportes</i>		
	SiO ₂	γ-Al ₂ O ₃	ZrO ₂ Calcinada a 600°C
Superficie específica <i>m²g⁻¹</i>	5-600	100-200	70-30
Volumen específico <i>cm³g⁻¹</i>	0.5-1.0	0.1-0.2	-
Punto Isoeléctrico	1-2	7-9	6-7

III-3. Preparación de catalizadores

Un catalizador no es obtenido en un solo paso, sino que su preparación consta de una serie de etapas, cada una de las cuales está condicionada por las operaciones que le preceden y deben ser llevadas a cabo de manera de no comprometer las siguientes. El método de preparación y las etapas involucradas dependerá del tipo de catalizador requerido para la reacción estudiada.

El método de preparación de un catalizador afectará marcadamente sus propiedades catalíticas siendo numerosas las variables a tener en cuenta durante la misma. Así, la preparación de catalizadores metálicos soportados comprende varias etapas:

- 1) *Acondicionamiento y preparación del soporte*
- 2) *Adición y acondicionamiento del precursor del metal base.*

Métodos:

- *sin interacción*
- ✓ humedad incipiente
- *con interacción*
- ✓ intercambio iónico

- 3) *Adición y acondicionamiento del promotor*
- 4) *Activación*

1) *Acondicionamiento y preparación del soporte*

Como ya se mencionó la función del soporte es facilitar la dispersión y estabilidad de la *fase catalítica* activa (definida a continuación). El acondicionamiento del soporte implica el tratamiento, fraccionamiento, calcinación y/o preparación del soporte.

Entre los procesos para preparar soportes está el método *sol-gel*. “Sol-gel” es el nombre dado a un gran número de procesos que involucran una solución o SOL, el cual se transforma en un GEL. El sol es una solución coloidal que puede ser descripta como una dispersión de partículas en medio líquido. El gel es un sistema polimérico, que ha sido condensado químicamente.

La mayoría de los procesos de sol-gel se pueden categorizar en tres métodos:

1. Un sol coloidal es preparado y las partículas coloidales (polvo) son precipitadas del sol (usualmente por un cambio de pH). Los polvos resultantes se secan y se procesan.

2. Se prepara un sol, al igual que en el primer método, en donde las partículas se enlazan para formar un gel (en lugar de precipitarse), posteriormente el gel se seca para formar una cerámica porosa y se calcina para cristalizar o densificar el material.

3. El gel se forma por la polimerización de unidades oligoméricas (en lugar de partículas coloidales).

El producto de la gelificación es secado y calcinado. Este proceso incluye evaporación de agua, evaporación del solvente, desaparición de los residuos orgánicos si los hubiera y cambios estructurales y microestructurales. Durante el secado la red se contrae hasta formar un gel de mayor resistencia que se transformará en un sólido poroso.

En la **Figura III-6** se muestra un esquema de la preparación de soportes por el método sol-gel.

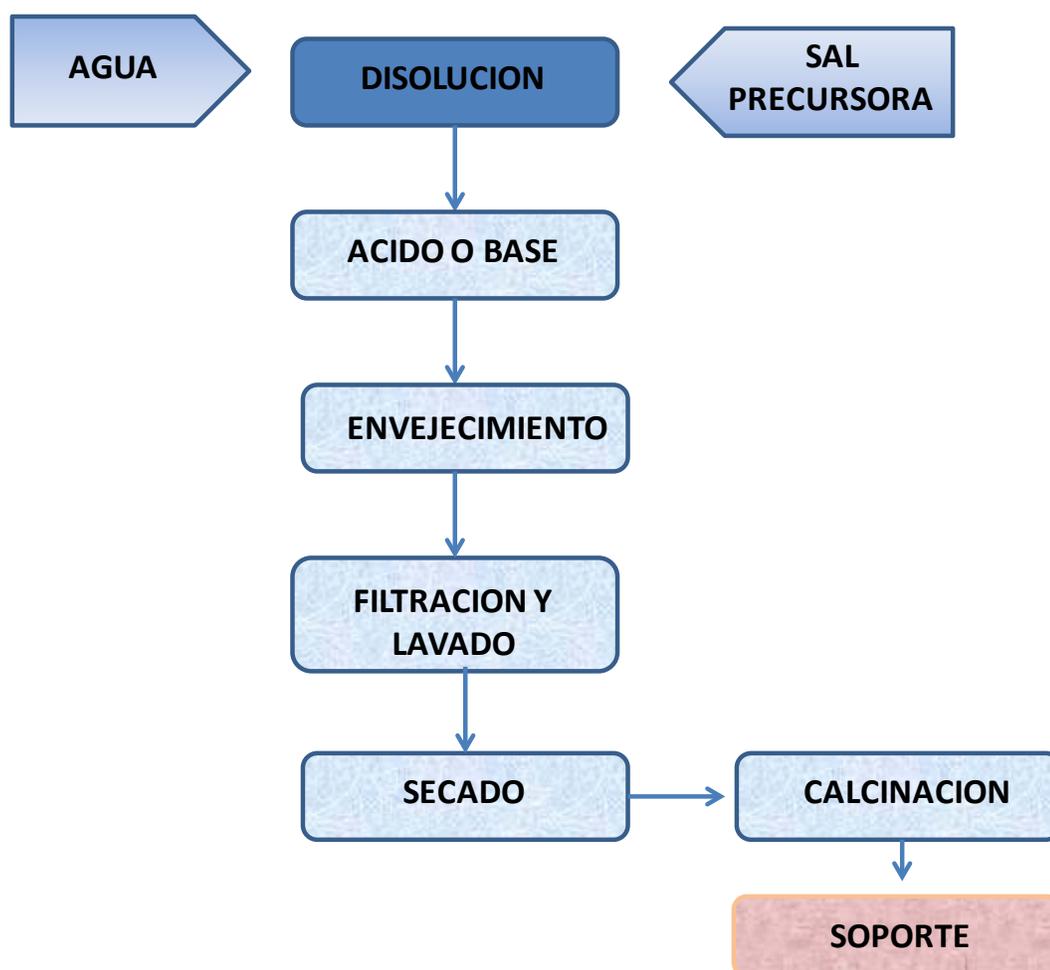


Figura III-6. Preparación de un soporte por el método sol-gel

2) Adición y acondicionamiento del precursor del metal base

La preparación de un catalizador consiste en colocar en primer lugar el precursor del metal base sobre el soporte dando lugar a un *catalizador monometálico*. Posteriormente en algunos catalizadores se agrega además otro precursor del *promotor* del metal base (cuya definición se da más adelante) dando lugar a un *catalizador bimetálico*.

El metal base en los catalizadores monometálicos forma la fase activa. La función de la fase activa es catalizar una determinada reacción química. En los catalizadores bimetálicos, en cambio, puede haber dos o más fases activas.

La esta etapa de adición del precursor consiste en poner en contacto o impregnar el soporte con la solución que contiene el o los precursores de la fase activa. La manera en que esto se lleva a cabo juega un papel determinante en la distribución macroscópica y microscópica de los componentes y en la concentración final de los metales depositados [9]. La preparación de catalizadores se resume en la **Figura III-7**.



Figura III-7. Adición del precursor sobre el soporte, acondicionamiento y obtención del catalizador

Se pueden distinguir dos tipos principales de impregnación, que son las que se emplearon en esta Tesis: con interacción y sin interacción.

En la *impregnación sin interacción* la cohesión entre el precursor y el soporte es débil, siendo las fuerzas puestas en juego del tipo Van der Waals. Esta débil interacción origina una baja dispersión. El interés esencial en este caso reside en la posibilidad de obtener altos porcentajes de metal depositado en una sola etapa [9]. Los dos métodos más usados de impregnación sin interacción son:

- Impregnación a humedad incipiente

Consiste en la puesta en contacto del soporte seco con una solución, conteniendo el precursor de la fase activa, cuyo volumen es igual (o levemente superior) al volumen de poros del soporte. La solución es acuosa en la mayor parte de los casos, siendo la concentración del precursor de la fase activa, en dicha solución, elegida de acuerdo a la concentración final requerida en el sólido (ver esquema **Figura III-8**).

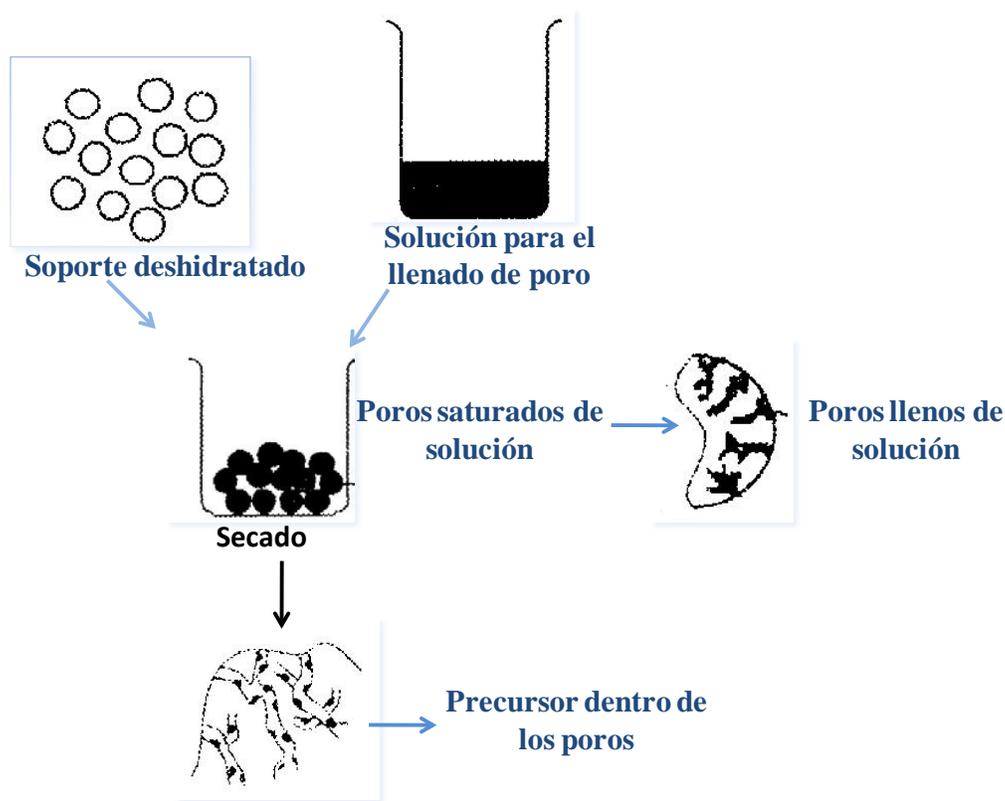


Figura III-8. Representación esquemática de la preparación de un catalizador por humedad incipiente

Por evaporación del exceso de solvente se satura la solución impregnante. Una vez en condiciones de sobresaturación, el precursor se transforma en un sólido que se deposita sobre la superficie catalítica.

La *impregnación con interacción* involucra la aparición de una fuerte relación entre el precursor y el soporte desde la puesta en contacto entre ambos (adsorción hidrolítica, intercambio iónico, quimisorción). Esta impregnación con interacción conduce generalmente a una fuerte interacción metal soporte y a una elevada dispersión de la fase activa. El sólido es puesto en contacto con la solución en una relación volumen de solución a soporte alta, de manera que el precursor se encuentre diluido. El sólido es generalmente

puesto en contacto mojado, siendo la difusión en los poros el mecanismo de transferencia de materia. A continuación se describirá la técnica de impregnación por intercambio iónico, que es una de las técnicas que se utilizaron para la preparación de los catalizadores estudiados en esta Tesis.

- Intercambio iónico

Este método consiste en una reacción entre los grupos funcionales superficiales del soporte y la sal metálica que se va a impregnar (en solución). La solución que contiene la sal, la cual se disocia generando un anión y un catión, se pone en contacto con el material que se emplea como soporte. Este método genera una fuerte interacción precursor-soporte, conduciendo a buenos niveles de dispersión de la fase metálica activa. La técnica consiste en intercambiar un ión ligado al soporte con otro ión, que contiene al precursor de la fase catalítica, presente en la solución de contacto. Muchos sólidos se comportan como intercambiadores naturales (zeolitas, resinas de intercambio), algunos presentan un carácter anfótero, como ocurre con algunos soportes cuya superficie contiene grupos OH. La variación en la carga de la superficie puede describirse por la siguiente ecuación:



Esto significa que si se agrega un ácido en el medio, la reacción descrita por la ecuación (2) se desplaza hacia la derecha, dando como resultado un sólido cuya superficie está formada por especies Z^{+} , lo que convierte al sólido en un intercambiador aniónico. Por el contrario, si se agrega una base, la reacción se desplaza hacia la izquierda, la superficie del sólido se encuentra como $Z-O^{-}$, y en este caso actúa como intercambiador catiónico.

Estos grupos superficiales cargados (debido a la protonación o deprotonación de los grupos Z-OH) son los sitios de adsorción del ión activo en el intercambio y su concentración determina la cantidad de especies positivas o negativas que pueden ser adsorbidas sobre la superficie del sólido. Existe un pH para el cual la resultante de cargas sobre la superficie es nula; esto es, la cantidad de grupos superficiales cargados positivamente, del tipo Z^+ es igual a la cantidad de grupos cargados negativamente, $Z-O^-$. A este valor de pH se lo conoce como punto isoeléctrico (P.I.). En la **Tabla III-2** se listan los puntos isoeléctricos de sólidos con interés en catálisis.

Tabla III-2. Puntos isoeléctricos de sólidos con interés en catálisis.

<i>Sólido</i>	<i>P.I.</i>	<i>Tipo de intercambio</i>
Sb₂O₅	< 0.4	catiónico
WO₃	< 0.5	catiónico
SiO₂	1-2	catiónico
MnO₂	3.9-4.5	aniónico o catiónico
SnO₂	5.5	aniónico o catiónico
TiO₂	6	aniónico o catiónico
Fe₂O₃	6.5-6.9	aniónico o catiónico
ZrO₂	6.7	aniónico o catiónico
CeO₂	6.8	aniónico o catiónico
Cr₂O₃	6.5-7.5	aniónico o catiónico
Al₂O₃	7-9	aniónico
ZnO	8.7-9.7	aniónico
La₂O₃	10.5	aniónico
MgO	12.1-12.7	aniónico

Para un valor de $\text{pH} > \text{P.I.}$ el soporte es un intercambiador catiónico (Z-O^-); si en cambio el $\text{pH} < \text{P.I.}$ se comporta como un intercambiador aniónico (Z^+). El soporte SiO_2 actúa generalmente como intercambiador catiónico mientras que la alúmina actúa como intercambiador aniónico. Dado el alto P.I. de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se la intercambia en medio ácido. En este caso se utilizó ácido hexacloroplátinico $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ mientras que para la SiO_2 que tiene un P.I. muy bajo, se utilizó una sal con un catión de platino, cloruro de tetraamin platino (PTA *platinum tetraammine*) $[\text{Pt}^{II}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ [10].

Como se mencionó en el párrafo previo la técnica intercambio iónico es la empleada para la preparación de los catalizadores a base de Pt soportados sobre SiO_2 , debido a la capacidad de este soporte de protonarse o desprotonarse en función del pH. Como ya hizo referencia, la solución de impregnación es mantenida a pH alto de manera tal que los grupos hidroxilos de la SiO_2 son desprotonados y el catión $[\text{Pt}^{II}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ es fácilmente depositado en la superficie debido a la carga negativa de la superficie de este material [11]. Una posible explicación del fenómeno de adsorción electrostática del PTA sobre la SiO_2 fue propuesta por M. Schreier *et al.* [12] basándose en un trabajo previo de T. W. Healy *et al.* [13], este proceso se esquematiza en la **Figura III-9**:

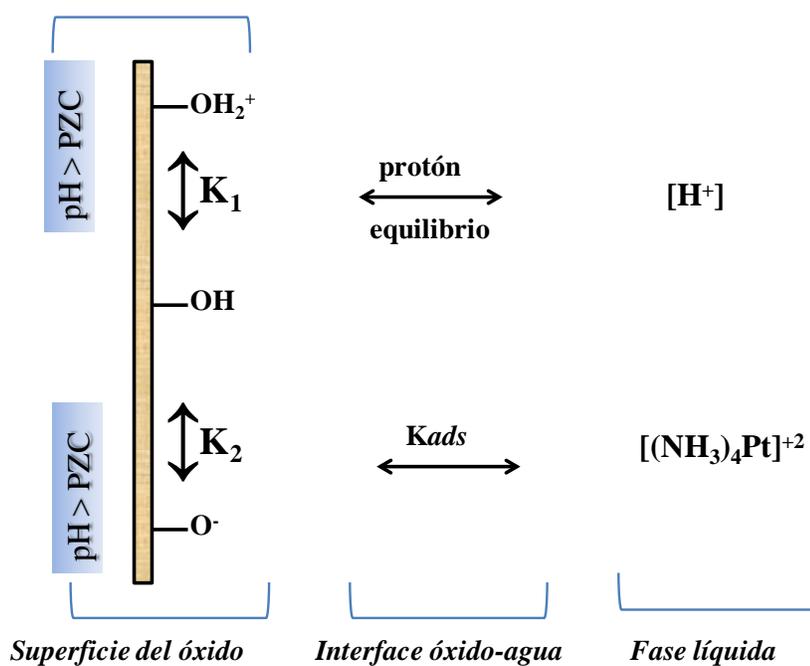


Figura III-9. Tres regímenes de la adsorción de PTA/sílice

En la **Figura III-9** se representa un modelo de absorción física del PTA sobre la sílice. Este modelo implica un balance de protones entre el seno de la solución y la superficie con el consecuente cambio de pH de la solución acuosa.

Una vez adicionado el precursor, el sólido es tratado para *transformar la fase activa*.

- Si la fase activa es un óxido metálico:
 - secado: eliminación de agua
 - calcinación en aire a alta temperatura: obtención del óxido metálico
- Si la fase activa es un metal:
 - Secado: eliminación de agua
 - Calcinación en aire a alta temperatura: obtención del óxido metálico

- Reducción en hidrógeno a alta temperatura: obtención del metal (reducido)

3) *Adición y acondicionamiento del promotor*

El promotor es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. En algunos casos no son imprescindibles en la formulación del catalizador. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los cuales contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad.

Una de las técnicas de adición de promotores empleada en esta Tesis corresponde a la Química Organometálica de Superficies la cual se describe en ANEXO 1- QUIMICA ORGANOMETALICA DE SUPERFICIES.

4) *Activación del catalizador*

Es el tratamiento previo a la utilización del catalizador. Por ejemplo, los catalizadores metálicos suelen reducirse con H₂.

III-4. Preparación y acondicionamiento de los soportes empleados en esta Tesis

III-4.1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La alúmina (*Air Products*) se molió a un tamaño entre 60 mesh (0.246 mm) y 100 mesh (0.147 mm). Posteriormente el soporte se calcinó durante 3 h a 500°C en mufla con el objeto de eliminar impurezas volátiles.

III-4.2. SiO_2

La SiO_2 (*Evonik (ex Degussa) Aerosil 200*) se puso en contacto con agua destilada y se secó en estufa a 105°C para compactarla y poder manipularla. Posteriormente se calcinó a 500°C durante 2 horas, a fin de eliminar impurezas volátiles que pudieran estar presentes en el soporte.

III-4.3. ZrO_2

La obtención del ZrO_2 se llevó a cabo mediante el método *sol-gel*. Con este fin la sal $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Fluka*) se hidrolizó en medio básico (pH: 11), obteniéndose ZrO_2 según la siguiente ecuación:



Para preparar la ZrO_2 se disolvió la sal precursora $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y luego se agregó NH_4OH hasta alcanzar un pH=11, observándose la formación de un gel.

Se propició la hidrólisis de la sal precursora dejando la solución durante 8 días a temperatura ambiente (envejecimiento). El producto de la hidrólisis se filtró y el sólido

obtenido se lavó reiteradamente con agua destilada hasta la no detección de Cl^- (determinado con AgNO_3) en el agua de lavado.

El material obtenido se secó en estufa durante 24 h a 105°C y se calcinó por 2 h a 600°C obteniéndose ZrO_2 anhidra. Finalmente el producto de la calcinación se molió a un tamaño de partícula adecuado para ser empleando como soporte.

III-4.4. $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

El depósito de ZrO_2 sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Air Products*) 60-100 mesh se llevó a cabo por medio del método sol-gel. Con este objetivo, se determinaron las masas de $\text{ZrOCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ necesarias para obtener 5, 10 y 15% p/p de ZrO_2 sobre la Al_2O_3 .

Para la preparación de los óxidos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la sal $\text{ZrOCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se pusieron en contacto, se agregó agua destilada y luego NH_4OH hasta $\text{pH}=11$, observándose la formación del gel. Al igual que cuando se obtuvo ZrO_2 , se propició la hidrólisis de la sal precursora sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dejando envejecer la solución durante 8 días a temperatura ambiente. El producto de la hidrólisis se filtró y el sólido se lavó repetidas veces con agua destilada hasta la no detección de Cl^- (determinado con AgNO_3) en el agua de lavado. Los sólidos se secaron en estufa durante 24h a 105°C y se calcinaron por 2h a 600°C obteniéndose los distintos soportes $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La nomenclatura de los soportes conteniendo ZrO_2 (incluyendo la Al_2O_3 para comparación) se detalla en la **Tabla III-3**.

Tabla III-3 Nomenclatura de los soportes $ZrO_2-Al_2O_3$

<i>Nomenclatura</i>	<i>%p/p de ZrO_2 sobre Al_2O_3</i>
Zr	100% ZrO_2
Al	0% ZrO_2 , Al_2O_3 calcinada a 600°C
5%Zr-Al	5%
10%Zr-Al	10%
15%Zr-Al	15%

A todos los soportes preparados se le determinaron sus propiedades texturales (área superficial, volumen de poro, y diámetro de poro) por el método BET, difracción de rayos X (XRD *X-Ray Difraction*) y microscopía electrónica de barrido (SEM *Scanning Electron Microscope*).

III-5. Preparación de catalizadores monometálicos

En este apartado se expone la preparación de los catalizadores monometálicos sobre los soportes $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , ZrO_2 y $ZrO_2-Al_2O_3$.

III-5.1. Preparación de catalizadores $Pt/\gamma-Al_2O_3$

El método empleado para la preparación de los catalizadores a base de Pt fue el método de “*Intercambio iónico*”. El soporte $\gamma-Al_2O_3$ se impregnó con una solución acuosa de H_2PtCl_6 de manera tal de obtener catalizadores con 1%p/p de Pt. La solución madre tenía una concentración de 4.05 g de Pt en 100mL de solución (solución color amarilla).

La preparación de estos catalizadores consistió en pesar el soporte previamente molido y calcinado. Se realizaron los cálculos para determinar el volumen de solución madre necesarios para obtener 1%p/p de Pt sobre el soporte. Posteriormente se determinó el volumen de solución necesaria para llenar el volumen de poros del soporte. Este volumen de solución calculado se triplicó para llevar a cabo el intercambio. A este último volumen calculado se le descontó el volumen de solución madre determinado previamente. El resultado de esta resta es el volumen de agua destilada que se adicionó a la solución madre. Finalmente esta última solución se puso en contacto con el soporte ya pesado. El intercambio se realizó a temperatura ambiente durante 24 h y con agitación permanente. Luego de este lapso se observó la coloración del soporte (amarillo) y la de la solución sobrenadante (límpida e incolora). El sólido se filtró, se lavó en varias oportunidades con porciones de agua destilada, se secó en estufa durante 24 h a 105°C y finalmente se calcinó a 500°C durante 3 h con el fin de transformar en óxido al Pt y a continuación se lo redujo en corriente de H₂ a 500°C durante 2 h

La siguiente ecuación representa la reacción que se produce durante la reducción del catalizador [14]:



(Soporte= γ -Al₂O₃, ZrO₂, ZrO₂-Al₂O₃)

Una vez frío el catalizador se lavó con porciones de solución de NH₄OH (pH: 10,6). Con este tratamiento se redujo el contenido de Cl⁻ por debajo de 0,1%p/p (medido potenciométricamente).

Finalmente el sólido se filtró, se lavó nuevamente con agua destilada y secó en estufa por 24 h a 105°C. El contenido de Pt se determinó por absorción atómica.

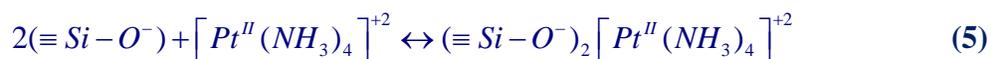
III-5.2. Preparación de catalizadores Pt/SiO₂

El método seleccionado para incorporar la fase activa Pt al soporte SiO₂ fue el de impregnación por intercambio iónico. Se emplea este método a un pH de entre 9 y 11, en el que la SiO₂ se comporta como intercambiador catiónico.

Con el objeto de acondicionar el soporte, se lo sometió a un procedimiento publicado por Dalmon y Martín [15]. En dicho procedimiento por cada 10 g de SiO₂ se agregan 50mL de NH₄OH (pH=10.6) y en continua agitación, se mantiene el sistema a 25°C en un baño termostatzado durante 30 minutos.

El sólido es separado de la solución por filtración y secado en estufa durante 24 h a 105°C.

Para preparar los catalizadores a base de Pt, el soporte tratado de la manera indicada previamente, se puso en contacto con una solución amoniacal de Pt(NH₃)₄Cl₂ en una relación volumen de sólido/volumen de solución= 1/5 de manera tal de obtener 1 % p/p de Pt en el sólido. La reacción entre el complejo [Pt^{II}(NH₃)₄]⁺² y la superficie de la sílice ocurre de acuerdo al siguiente ecuación [15]:



Luego de 24 h de intercambio, se separó el sólido por filtración, se lavó, se secó en estufa a 105°C durante 24 h y se redujo a 500°C en flujo de H₂ durante 2 h.

III-5.3. Preparación de catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂, Pd/5% ZrO₂-Al₂O₃, Pd/10% ZrO₂-Al₂O₃ y Pd/15% ZrO₂-Al₂O₃

Se preparó una solución de Pd a partir de la sal precursora PdCl₂ (Merck) a fin de ponerla en contacto con los soportes: γ -Al₂O₃, Al₂O₃ (calcinada a 600°C), ZrO₂, 5% ZrO₂-Al₂O₃, 10% ZrO₂-Al₂O₃ o 15% ZrO₂-Al₂O₃. El método empleado para la preparación del catalizador fue el de “impregnación a humedad incipiente”. La sal precursora PdCl₂ se disolvió en una solución de HCl de pH=1. Para lograr la completa disolución de la sal se calentó la solución levemente. En esta solución el paladio se encuentra como H₂PdCl₄. El soporte se impregnó con la solución de H₂PdCl₄ disuelta en el volumen de agua destilada correspondiente al volumen poral de cada soporte, de manera de obtener catalizadores con 1% p/p de Pd. El soporte y la solución se dejaron en contacto 24 h a temperatura ambiente, y el sólido se secó en estufa 24 h a 105°C. Finalmente los sólidos se calcinaron 2 h a 400°C.

III-6. Preparación de catalizadores bimetálicos

III-6.1. Preparación de catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ y PtSn/SiO₂

En este apartado se expone la preparación de sistemas catalíticos bimetálicos presentando diferentes relaciones atómicas Sn/Pt preparados vía Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M) sobre los soportes γ -Al₂O₃ y SiO₂. En el ANEXO

1- QUIMICA ORGANOMETALICA DE SUPERFICIES, se describe el procedimiento detallado de esta metodología.

Los soportes se impregnaron primeramente con una solución que contenía Pt, siguiendo los procedimientos detallados en el apartado III-4 y luego mediante una reacción superficial controlada, a partir de un precursor organometálico se agregó el Sn sobre el catalizador a base de Pt. Para los soportes empleados se verificó previamente que el Sn no se fija sobre el soporte sino específicamente sobre el Pt. [16, 17].

Para preparar los sistemas bimetálicos con relaciones atómicas Sn/Pt 0.25, 0.4 y 0.9; se redujeron previamente los catalizadores monometálicos 1%Pt/ γ -Al₂O₃ o 1%Pt/SiO₂ durante 2h a 500°C en flujo de H₂ a un caudal de 30 cm³min⁻¹. A continuación de la reducción, los catalizadores se enfriaron en flujo de H₂ impidiendo en todo momento el contacto con aire y se hicieron reaccionar con SnBu₄ disuelto en n-heptano (relación 0.25) o n-decano (relaciones 0.4 y 0.9). La relación solución/sólido en la preparación fue de 10mL g⁻¹. Las reacciones se llevaron a cabo durante 4 h en flujo de H₂ (caudal 30 cm³min⁻¹) a una temperatura de 90°C para el catalizador con menor relación de Sn y 150°C para el resto de los sólidos. La ecuación (5) describe la reacción de fijación del Sn sobre los catalizadores monometálicos, en donde **Pt[SnBu_{4-x}]_y** representa la fase organobimetálica soportada obtenida como producto [18]:



Una vez finalizada la reacción los catalizadores se lavaron con porciones de n-heptano y se secaron a 90°C en atmósfera de N₂. Finalmente, se redujeron por 2 h a

500°C para eliminar los fragmentos orgánicos y así obtener catalizadores bimetalicos PtSn/soporte. El contenido de Sn fijado se calculó midiendo la diferencia entre la concentración inicial y final de SnBu₄ por cromatografía gaseosa. La ecuación (7) representa la eliminación de los fragmentos orgánicos remanentes sobre el sólido:



Los catalizadores bimetalicos fueron designados PtSnAy o PtSnSy , indicando la A que están soportados sobre γ -Al₂O₃ y la S que están soportados sobre SiO₂. La letra y indica la relacion atómica Sn/Pt (y =0, 0.25, 0.4 y 0.9). La composición química y la nomenclatura de los catalizadores preparados se listan en la **Tabla III-4**.

Tabla III-4. Composición de los catalizadores obtenidos vía preparación controlada (QOMS/M)

<i>Nomenclatura</i>	<i>Soporte</i>	<i>Pt</i> (%p/p)	<i>Sn/Pt</i> (at/at)
PtA	γ -Al ₂ O ₃	1.0	-
PtS	SiO ₂	1.0	-
PtSnA0.25	γ -Al ₂ O ₃	1.0	0.25
PtSnA0.4	γ -Al ₂ O ₃	1.0	0.4
PtSnA0.9	γ -Al ₂ O ₃	1.0	0.9
PtSnS0.25	SiO ₂	1.0	0.25
PtSnSA0.4	SiO ₂	1.0	0.4
PtSnS0.9	SiO ₂	1.0	0.9

* Los contenidos metálicos se dan en % peso/peso y la relación (Sn/Pt) se expresa como relación atómica (soporte γ -Al₂O₃ y SiO₂). El número que identifica a cada uno de los catalizadores bimetalicos indica la relación atómica Sn/Pt

En la **Figura III-10** se resume la preparación de catalizadores PtSn sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 .

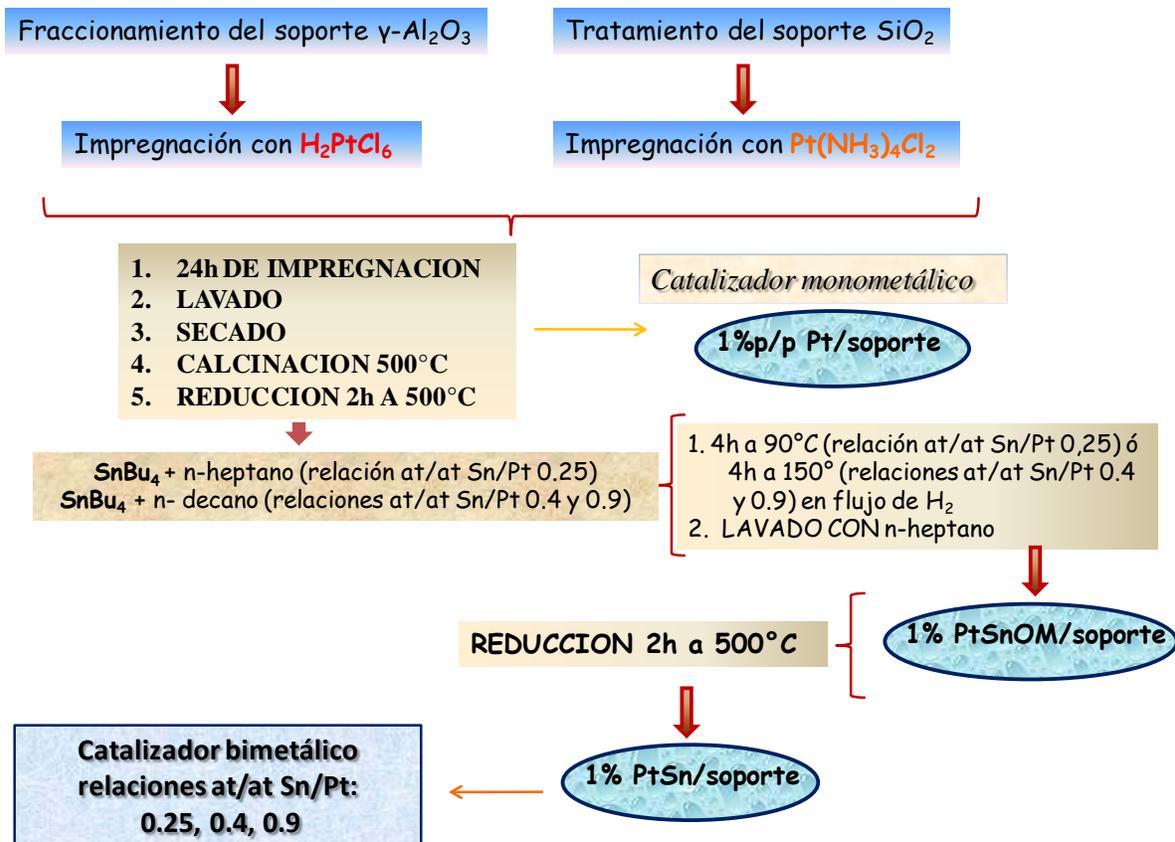


Figura III-10. Preparación de catalizadores bimetalicos PtSn

Todos los catalizadores tanto monometálicos como bimetalicos soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 se caracterizaron por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Quimisorción de hidrógeno y Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

III-6.2. Preparación de catalizadores PdCu/ γ -Al₂O₃, PdCu/Al₂O₃, PdCu/ZrO₂ y PdCu/ZrO₂-Al₂O₃

El catalizador monometálico a base de Pd se puso en contacto con una solución acuosa de Cu(NO₃)₂ de manera de obtener relaciones atómicas Cu/Pd de 0.5 o 1 que corresponden a 0.3 y 0.6% p/p de Cu sobre el soporte, respectivamente. Los catalizadores obtenidos fueron secados a 105°C y finalmente calcinados a 400°C con el objeto de eliminar los nitratos de la sal precursora. Los soportes empleados en la preparados fueron γ -Al₂O₃, Al, Zr, 5% Zr-Al, 10% Zr-Al y 15% ZrO₂-Al₂O₃.

El esquema de preparación de catalizadores Pd t PdCu se resumen en la **Figura III-11**.



Figura III-11. Esquema de preparación de catalizadores Pd y PdCu

Estos catalizadores se caracterizaron por las técnicas de TPR (Reducción a Temperatura Programada) y XRD (Difracción de Rayos X). Los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃ se designaron Pd, PdCu_x en donde *x* indica la relación atómica Cu/Pd y los soportados sobre los óxidos ZrO₂-Al₂O₃ se denominaron Pd/*z*%Zr-Al ó PdCu_z%Zr-Al en donde *z*% indica el porcentaje de ZrO₂ en peso sobre la Al₂O₃ (ver **Tabla III-5**).

Tabla III-5. Composición química de los catalizadores Pd y PdCu

<i>Nomenclatura</i>	<i>Soporte</i>	<i>Pd</i> (%p/p)	<i>Cu</i> (%p/p)	<i>Cu/Pd</i> (at/at)
Pd	γ -Al ₂ O ₃	1.0	-	-
PdA	Al	1.0	-	-
PdZr	ZrO ₂	1.0	-	-
Pd5%Zr-Al	5%ZrO ₂ - Al ₂ O ₃	1.0	-	-
Pd10%Zr-Al	10%Zr- Al	1.0	-	-
Pd15%Zr-Al	15%Zr- Al	1.0	-	-
PdCu0.5	γ -Al ₂ O ₃	1.0	0.3	0.5
PdCu1.0	γ -Al ₂ O ₃	1.0	0.6	1.0
PdCu0%Zr-Al	Al	1.0	0.3	0.5
PdCu5%Zr-Al	5%Zr- Al	1.0	0.3	0.5
PdCu10%Zr-Al	10%Zr- Al	1.0	0.3	0.5
PdCu15%Zr-Al	15%Zr- Al	1.0	0.3	0.5

* Los contenidos metálicos se dan en % peso/peso y la relación Cu/Pd es atómica

III-7. Reacción de desnitrificación

III-7.1 Equipo de reacción y condiciones experimentales

En este apartado se describe el procedimiento experimental para llevar a cabo la reacción de eliminación catalítica de NO_3^- y/o NO_2^- . Se detallan las condiciones operativas en las cuales se realizó la eliminación catalítica y la determinación de los reactivos y productos.

La reacción de NO_3^- o NO_2^- se realizó en un sistema *semi-batch*. En este sistema el sólido (catalizador) y los líquidos (solución) permanecen dentro del reactor durante todo el ensayo, mientras que el H_2 es alimentado continuamente.

El procedimiento experimental para un ensayo catalítico de eliminación de NO_3^- y/o NO_2^- constó de los pasos enumerados a continuación:

- 1) *Reducción del catalizador*
- 2) *Reducción catalítica de NO_3^- y/o NO_2^-*
- 3) *Determinación de los reactivos y productos*

1) *Reducción del catalizador*

La **Figura III-12** muestra el esquema del equipo utilizado para la reducción de los catalizadores.

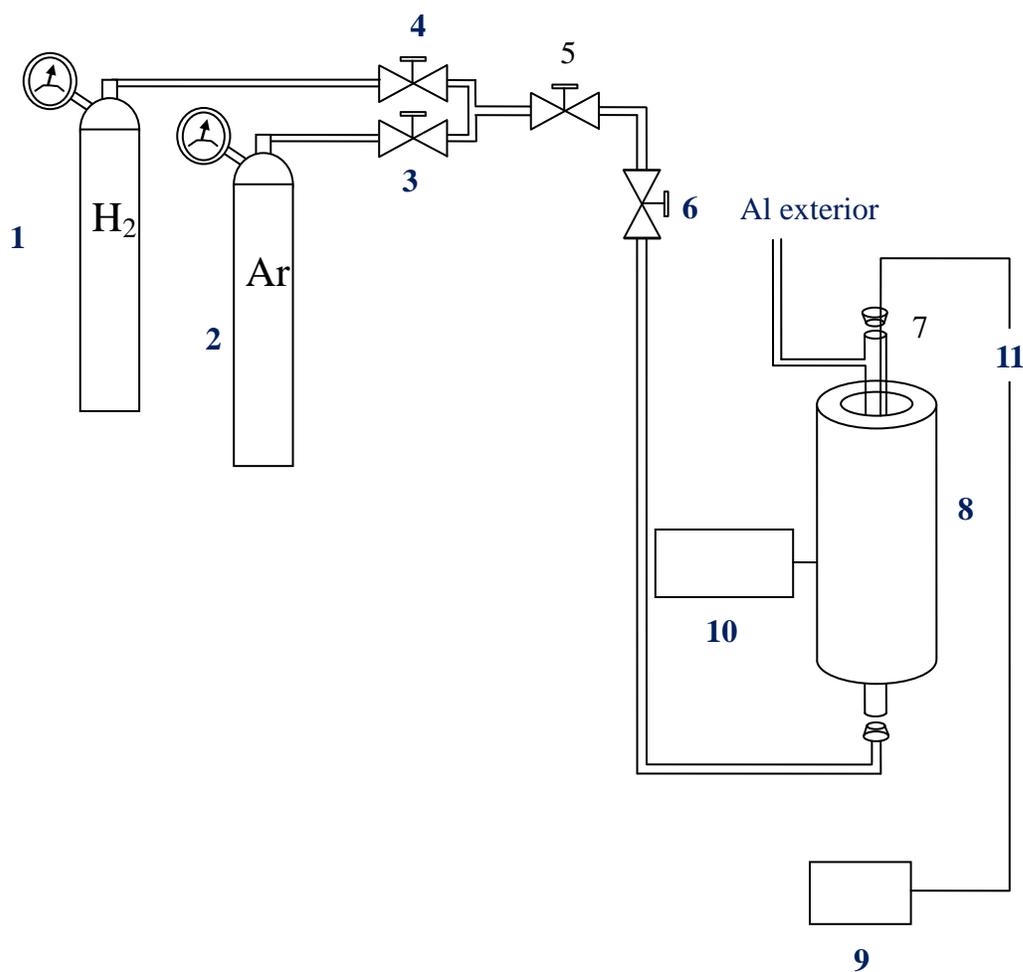


Figura III-12. Equipo empleado para la reducción de catalizadores

Descripción de las partes del equipo:

1. Tubo de hidrogeno.
2. Tubo de argón.
3. Válvula ON-OFF de línea de argón.
4. Válvula ON-OFF de línea de hidrógeno.
5. Válvula ON-OFF general.
6. Válvula de aguja.
7. Reactor de cuarzo.
8. Horno calefactor.
9. Indicador de temperatura.
10. Programador.
11. Termocupla.

El horno de reducción consiste en un horno eléctrico, vertical de paredes cerámicas, y dispone de una termocupla inserta en la cerámica a la altura de la mitad del horno. Esta termocupla envía la señal a un controlador que permite programar tanto el número de rampas como la velocidad de calentamiento.

El reactor para la reducción de los catalizadores está compuesto por un tubo de cuarzo de 10 mm de diámetro interno (**Figura III-13**). El reactor tiene una reducción en su sección, sobre la cual se colocaba un pequeño tapón de lana de cuarzo que sirve como soporte del catalizador. Los extremos del reactor terminan en dos conectores tipo Swagelok: por el conector inferior ingresan los gases y por el superior además salir de los gases se introduce una termocupla que se ubica muy próxima al lecho catalítico de manera de registrar en forma continua la temperatura del catalizador.

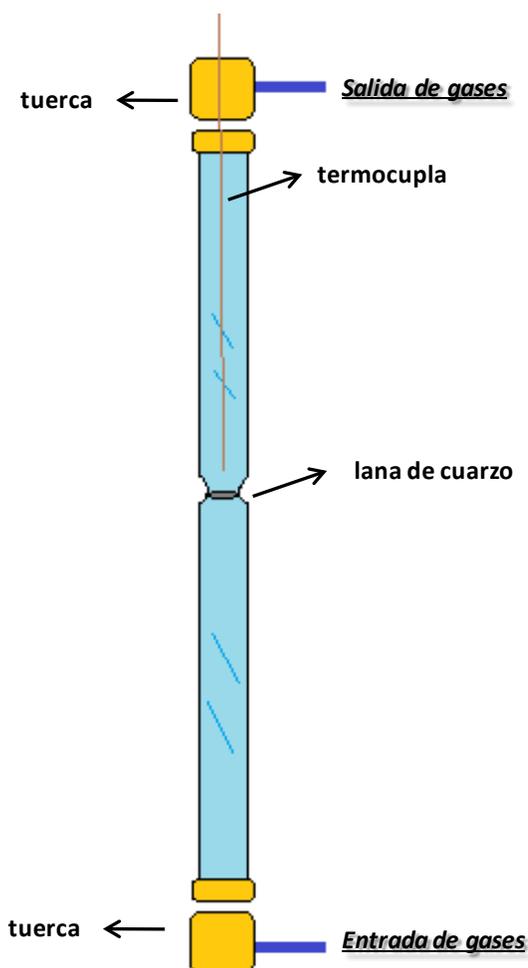


Figura III- 13. Reactor para la reducción de catalizadores

En un ensayo típico, 200mg de catalizador se colocan en el reactor de reducción. Antes del comienzo de la reducción, se hace circular Ar (**Figura III-12**) durante 20 minutos para quitar el oxígeno adsorbido sobre el catalizador. Posteriormente el catalizador se reduce 2 h en corriente de H₂ (caudal de H₂ 30mL min⁻¹) a 500°C. Luego de transcurrido el tiempo de reducción el catalizador se enfría en flujo de H₂. Una vez frío se hace circular Ar para eliminar el H₂ y facilitar la transferencia del catalizador al reactor de desnitrificación.

2) Reducción catalítica de NO_3^- y/o NO_2^-

La reducción catalítica de NO_3^- y/o NO_2^- se llevó a cabo en un reactor de vidrio tipo Pyrex de 200mL de volumen (**Figura III-14**). El reactor consiste en un balón de base plana con dos bocas, una central y otra lateral. Ambas bocas son selladas con sendos tapones de goma, los cuales se retiran para realizar los lavados del balón y el agregado del catalizador y las soluciones de NO_3^- y/o NO_2^- . La agitación de la solución se realiza mediante un agitador magnético (*Ferca*) con controlador de velocidad de agitación y temperatura. El *tapón de la boca central*, de mayor diámetro, está atravesado por dos tubos de 1/8" y un tubo capilar, de acero inoxidable. Uno de los tubos llega hasta el fondo del reactor permitiendo el burbujeo de los gases en la solución. Por el centro de dicho tubo se introduce una termocupla para medir en forma directa la temperatura de reacción. Por el segundo tubo de 1/8" salen los gases, cuyo caudal es medido con un caudalímetro de burbuja. El extremo del tubo capilar también está sumergido en la solución y a través de él se extraen las muestras por medio de un tomamuestra durante el transcurso de la reacción (**Figura III-15**).

La *entrada lateral* se utiliza para la carga del catalizador reducido en el reactor. Durante este procedimiento se hace circular un alto caudal de Ar por el reactor, al tiempo que se vuelca el catalizador reducido desde el reactor de reducción, por el que se continúa circulando Ar con alto caudal, a través de un embudo. De esta manera se evita que el catalizador se ponga en contacto con el aire.

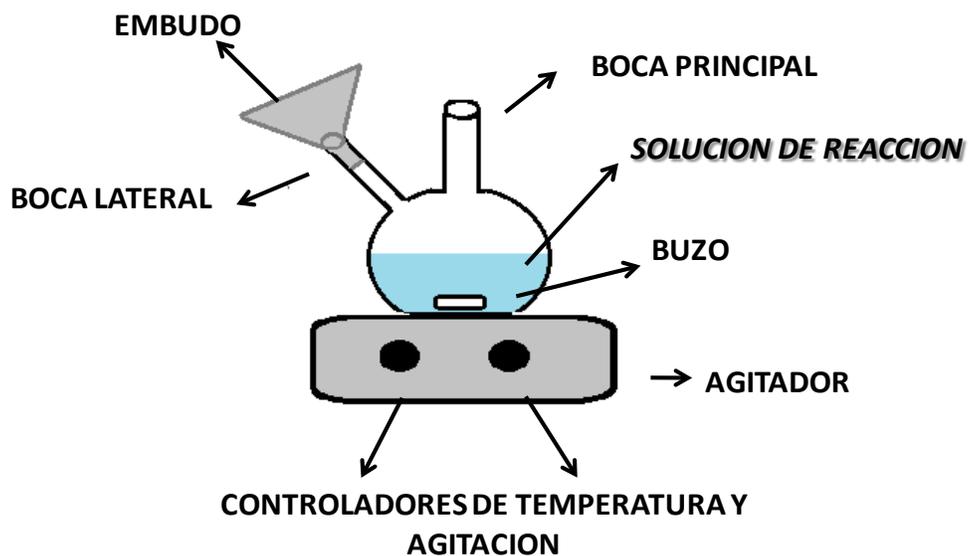


Figura III-14. Equipo de reacción de NO_3^- y NO_2^-

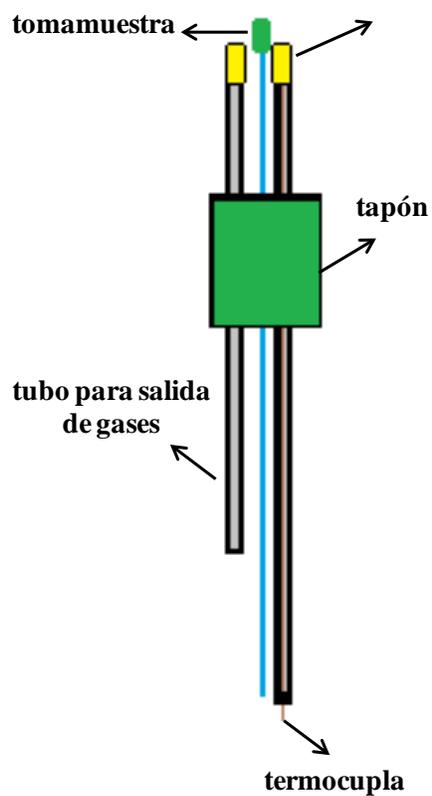


Figura III-15. Esquema de tapon

Las reacciones de desnitrificación se realizaron bajos las siguientes condiciones experimentales:

<i>Masa de catalizador</i>	200mg
<i>Temperatura</i>	25°C
<i>Tiempo de reducción del catalizador</i>	2 horas
<i>Temperatura de reducción del catalizador</i>	500°C
<i>Presión de trabajo</i>	1 atm
<i>Volumen de solución</i>	100mL
<i>Caudal de H₂</i>	400mL/min
<i>Tiempo de reacción</i>	Aproximadamente 180 minutos
<i>Volumen de muestra tomada para análisis</i>	0.5 mL
<i>Sal de NO₃⁻ empleada</i>	NaNO ₃
<i>Sal de NO₂⁻ empleada</i>	NaNO ₂
<i>Concentración inicial de NO₃⁻ y/o NO₂⁻</i>	100ppm

En los ensayos de desnitrificación catalítica, se colocan en el reactor 100 mL de la solución conteniendo 100ppm de NO₃⁻ y/o NO₂⁻. La solución se purga durante 30 minutos con Ar de manera de desoxigenar la solución, ajustando tanto la temperatura de trabajo como la velocidad de agitación del sistema. Se transfiere el catalizador ya frío y reducido al reactor conteniendo la mezcla de reacción en corriente de Ar. El tiempo cero de la reacción se toma en el momento en que se corta el flujo de Ar y se comienza a hacer circular H₂. A diferentes tiempos de reacción se toma una muestra de la mezcla líquida de reacción. La muestra luego de ser extraída se filtra empleando un filtro de acetato de 0.45µm (*Osmonics Inc*) y se coloca dentro de un contenedor (*Eppendorf*) de 1 mL de volumen. En

este momento se determina su pH con una tira reactiva e inmediatamente se congela para la posterior determinación de los iones NO_3^- y NO_2^-

3) *Determinación de los reactivos y productos*

La determinación de ambos iones se realizó en un principio utilizando un método analítico espectrofotométrico desarrollado en esta Tesis [19] (ver ANEXO 3-DESARROLLO DE METODO ANALITICO ESPECTROFOTOMETRICO) y con posterioridad, mediante un método cromatográfico (ver ANEXO 3-DESARROLLO DE METODO ANALITICO ESPECTROFOTOMETRICO).

Para la determinación del ion NH_4^+ se empleó un electrodo ión selectivo (*pHoenix Ammonium Ion Electrode*), con cuerpo de PVC y solución de llenado 4M KCl (con Ag^+). El electrodo se conecta mediante un cable a un adquisidor de datos (*CONSORT D130*) de 8 puertos. Los datos adquiridos son procesados mediante una PC conectada al adquisidor. Para la construcción de la curva de calibración se emplearon tres patrones con 0mL, 0.1mL, 1mL de una solución 1000ppm de NH_4^+ , se les agrega 2mL de ISA (*Ionic Strength Adjuster* 5M NaCl) y se lleva a un volumen final de 100 mL con agua destilada nanopura. El contenido de NH_4^+ al final de la experiencia se determina tomando 50 mL de solución a la que se le agrega 1 mL de ISA (*Ionic Strength Adjuster*, solución 5M de NaCl) y midiendo el potencial correspondiente.

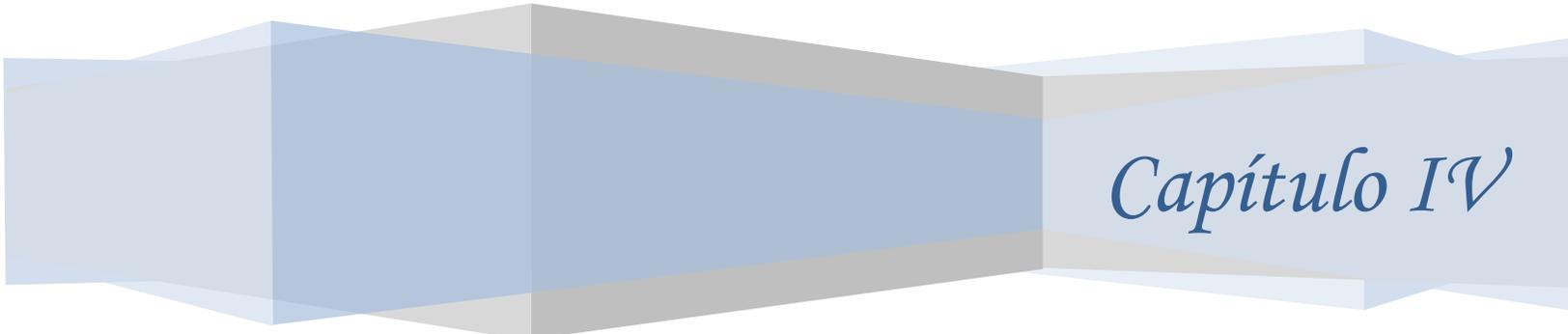
Referencias

1. *Alumina as a ceramic material*. Ed. Wiley, Editor Gitzen W. H. A research Laboratories, The American Ceramic Materials Society (1970)
2. K. Tanabe. *Mat Chem Phys* 13 (1985) 347
3. H.L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs. *Catal Today* 119 (2007) 317
4. R. Srinivasan, T. R. Watkins, C. R. Hubbard, B. H. Davis *Chem. Mater.* 7 (1995) 725
5. S. Block, J. A. H. Da Jornada, G. J. Piermarini. *J Am Ceram Soc* 68 (1985) 497
6. *Materials Design, Application Note Phase Transitions in ZrO₂* (2009)
7. T. Yamaguchi. *Catal Today* 20 (1994) 199
8. T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramírez. *Micropor Mesopor Mate* 20 (1998) 293
9. J. F. Le Page. *Applied Heterogeneous Catalysis*. Editions Technic (1987)
10. M. Schreier, J. R. Regalbuto *J Catal* 225 (2004) 190
11. J. T. Miller, M. Schreier, A. J. Kropf, J. R. Regalbuto. *J Catal* 225 (2004) 203
12. M. Schreier, J. R. Regalbuto *Journal of Catalysis* 225 (2004)190
13. T. W. Healy, R. O. James. *J. Colloid Interf Sci* 40 (1972) 65
14. D. Radivojević, K. Seshan, L. Lefferts. *App Catal A: General* 301 (2006) 51
15. J. A. Dalmon, G. A. Martin, *J. Catal* 66 (1981) 214
16. O. A. Ferreti, C. Lucas, J. P. Candy, B. Didillon, F. Lepeltier. *J Mol Catal* 103 (1995) 125

- 17.** G. J. Siri, M. L. Casella, G. F. Santori, O. A. Ferretti. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, (1997) 4821
- 18.** G. F. Santori, M. L. Casella, G. J. Siri, H. R. Aduriz, O. A. Ferreti. *Appl Catal A Gen* 195 (2000) 141
- 19.** M. A. Jaworski, J. Siri, M. L. Casella. *Asian Research in Chemistry* 4 (11) (2011) 1655

Tesis Doctoral 2012

Jaworski, María Angélica



Capítulo IV

CAPITULO IV- CARACTERIZACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES

En este Capítulo se describe la caracterización de los soportes y de los catalizadores estudiados en esta Tesis.

IV-1. Caracterización de soportes

IV-1.1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La caracterización textural de un sólido, considera dos aspectos relacionados entre sí, la superficie específica y la porosidad. En la **Tabla IV-1** se detallan las propiedades texturales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ luego de ser molida y calcinada. Los resultados que se presentan son: el **área superficial** la cual representa el área que el soporte o material posee por cada gramo de sustancia y fue determinadas por el método BET (desarrollado por *Brunauer, Emmett y Teller*). Además muestra los valores de **volumen de poro** y el **diámetro de poro promedio**. Este último parámetro se determinó por el método BJH (*Barrett, Joyner y Halenda*).

Tabla IV-1. Propiedades texturales determinadas por el método BET del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ luego de su acondicionamiento

<i>Área superficial BET (m^2/g)</i>	<i>Volumen poral (cm^3/g)</i>	<i>Diámetro promedio de poros (Å)</i>
252	0.37	105

En la **Figura IV-1** se muestra la isoterma de adsorción/desorción de N_2 para el soporte $\gamma-Al_2O_3$. La isoterma obtenida según la nomenclatura IUPAC es característica de materiales mesoporosos. Esta propiedad del soporte se correlaciona con los datos obtenidos de la caracterización superficial de la **Tabla IV-1**, en donde el área superficial es elevada y el tamaño de poro promedio (10nm) está dentro del rango para materiales mesoporosos (2-50nm).

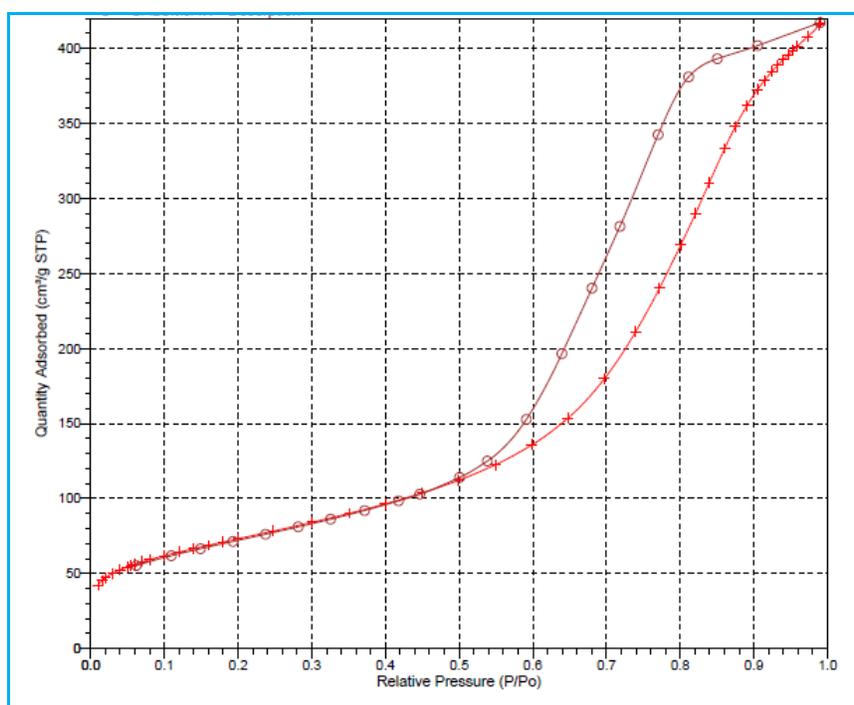


Figura IV-1. Isotherma N_2 adsorción/desorción de la $\gamma-Al_2O_3$

La isoterma de adsorción presenta un ciclo de histéresis. Las curvas de adsorción y la desorción muestran un incremento gradual y bien definido en el rango de presiones parciales $0 < P/P_0 < 0.5$, lo cual demuestra que la adsorción y la desorción siguen mecanismos distintos. Esta última observación se relaciona con la forma de los poros y con el fenómeno de condensación capilar en los poros del material.

IV-1.2. SiO₂

Los resultados obtenidos de las caracterizaciones de la SiO₂ Aerosil 200 (*Evonik*), se presentan en la **Tabla IV-2**.

Tabla IV-2. Propiedades texturales de la SiO₂

<i>Área BET</i>	200m ² /g
<i>Área media de los agregados</i>	7.000 a 12.000nm ²
<i>Diámetro de círculo equivalente</i>	80 a 100nm
<i>Perímetro medio</i>	850 a 1050nm
<i>Tamaño medio de partícula</i>	12nm
<i>Densidad aparente</i>	50g/L
<i>Humedad (2h a 105°C)</i>	< 1.5 % peso
<i>Pérdida por ignición (2h a 1000°C basado en material secado durante 2h a 105°C)</i>	< 1.0 % peso
<i>pH, en dispersión al 4%</i>	3.7 - 4.7
<i>Contenido de SiO₂</i>	>99.8 % peso

Las características más destacadas de la SiO₂ a partir de la **Tabla IV-2** son: alta adsorción y un comportamiento térmico estable siendo una sustancia de aspecto cristalino, porosa e inerte. Posee la capacidad de diferenciar la adsorción de diferentes moléculas actuando como un adsorbente selectivo. Otra de sus características es ser débilmente ácida y exhibe en su superficie grupos hidroxilo libres.

IV-1.3. ZrO₂

Tal como se indicó en el Capítulo III, la zirconia luego de su preparación, lavado y secado fue calcinada. Por lo tanto, los resultados de caracterización de este soporte se dividieron en la zirconia sin calcinar primero y posteriormente para la zirconia calcinada.

- *ZrO₂ antes de la calcinación a 600°C*

Las propiedades texturales de la ZrO₂ se presentan en la **Tabla IV-3** y en la **Figura IV-2** se muestra la isoterma de adsorción/desorción de N₂ correspondiente a dicho material.

Tabla IV-3. Propiedades texturales de la ZrO₂ antes de ser calcinada

<i>Área superficial BET (m²/g)</i>	<i>Volumen poral (cm³/g)</i>	<i>Diámetro promedio de poros (Å)</i>
310	0.18	23

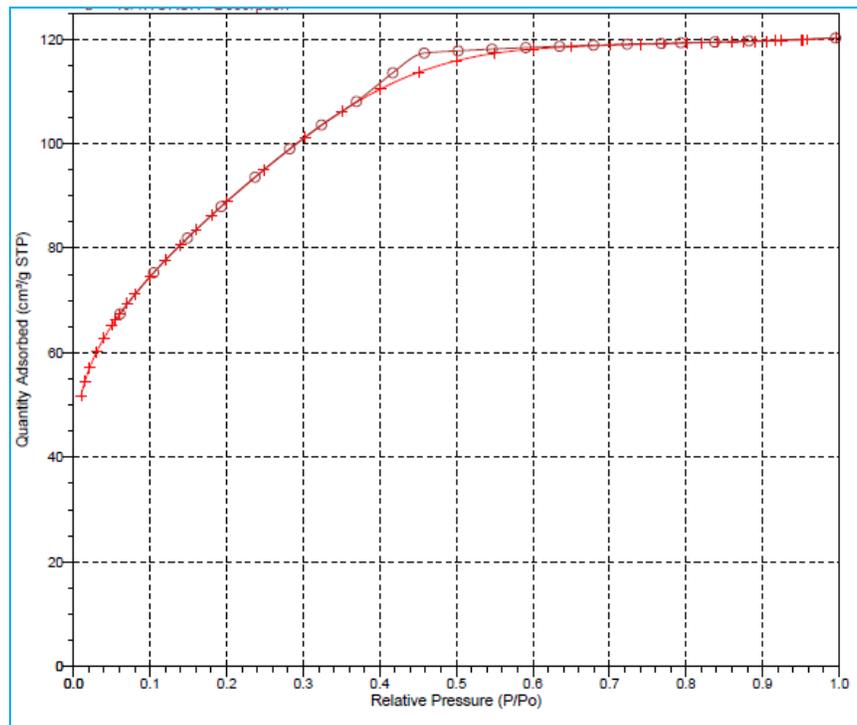


Figura IV-2. Isotherma N₂ adsorción/desorción de la ZrO₂ antes de ser calcinada

En lo que respecta a la isoterma de la ZrO₂ sin calcinar, se observa una isoterma tipo I que de acuerdo con la nomenclatura IUPAC es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos hace que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que genera la aparición de un plateau.

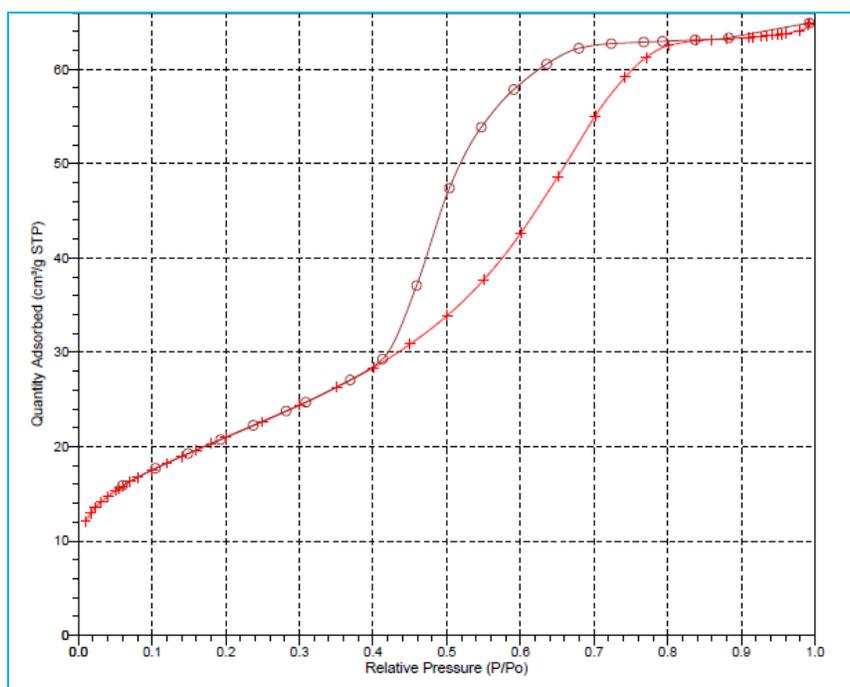
- *ZrO₂ calcinada a 600°C*

En la **Tabla IV-4** se listan las propiedades texturales de la ZrO₂ y en la **Figura IV-3** se muestra la isoterma de adsorción/desorción de N₂:

Tabla IV-4. Propiedades texturales de la ZrO₂ luego de ser calcinada

Área superficial BET (m ² /g)	Volumen poral (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poros (Å)
73	0.10	54

Una vez calcinada, la ZrO₂ presenta una isoterma tipo IV, que corresponde a materiales mesoporosos. Esta misma estructura fue observada por N Koc *et al.* [1].

**Figura IV-3. Isotherma N₂ adsorción/desorción de la ZrO₂ antes de ser calcinada**

IV-1.4. ZrO₂-Al₂O₃

Como se mencionó en el Capítulo III, con el objeto de aumentar el área superficial de la ZrO₂ se la ha dispersado en soportes de alta área superficial como SiO₂, Al₂O₃ o TiO₂. El objeto de esta dispersión es obtener mayores áreas superficiales.

En la preparación de óxidos por el método sol-gel hay tres parámetros que pueden afectar las características del producto final, tales como el solvente, el material de partida y las condiciones de secado y calcinación [2]. Por lo tanto, la caracterización de los soportes es un parámetro fundamental para conocer la estructura de estos sólidos. Las propiedades texturales como área superficial, volumen de poro y diámetro de poro de todos los soportes Zr, Al, 5%Zr-Al, 10%Zr-Al y 15%Zr-Al (todos calcinados a 600°C) se muestran en la **Tabla IV-5**. En esta tabla se observa que el área superficial específica del soporte Zr es de $73 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Esta área es similar ($70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) a la obtenida por Labaki *et al.* [3] quienes prepararon ZrO_2 en idénticas condiciones a las empleadas en esta Tesis. Sin embargo el área de este soporte es baja comparada con el soporte Al. Cuando este último soporte es modificado con Zr, su área disminuye levemente y la disminución depende del contenido de Zr depositada. El volumen de poro sigue una tendencia análoga al valor de Sg.

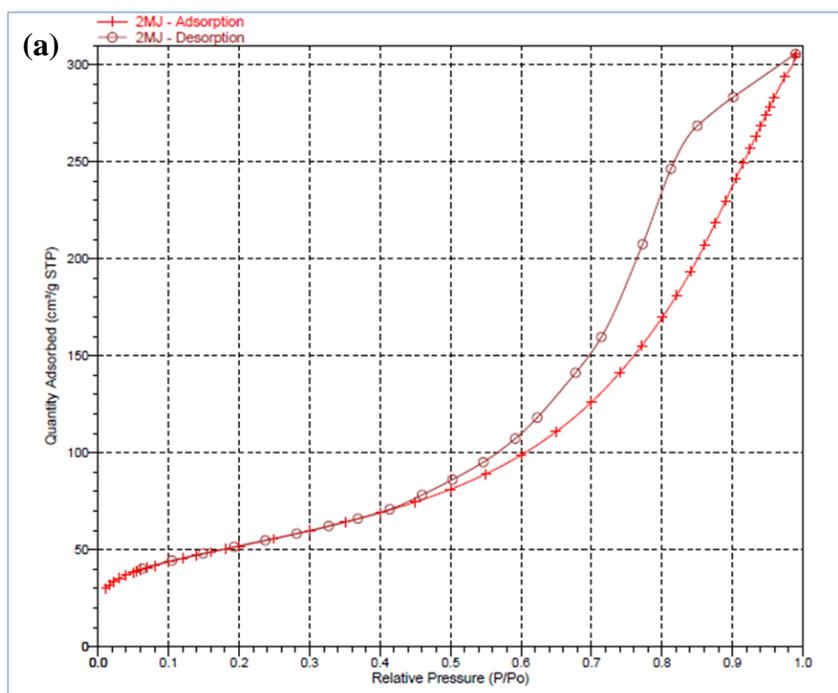
Tabla IV-5. Propiedades texturales de los soportes estudiados (% indica porcentaje p/p de Zr sobre Al)

<i>Soporte</i>	<i>Área superficial BET (m^2/g)</i>	<i>Volumen poral (cm^3/g)</i>	<i>Diámetro promedio de poros (Å)</i>
Zr	73	0.10	54
Al	190	0.47	101
5%Zr-Al	184	0.47	102
10%Zr-Al	179	0.44	99
15%Zr-Al	175	0.46	102

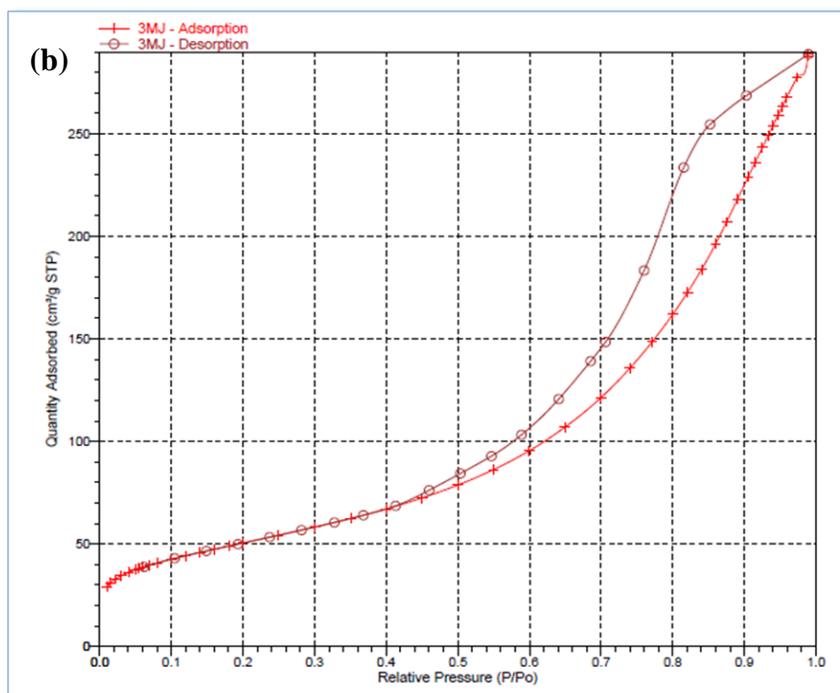
Tanto en las isothermas correspondientes al soporte Al como para los óxidos ZrO_2 - Al_2O_3 (todos calcinados a 600°C, **Figura IV-3**) se observa el mismo tipo de isoterma, que

corresponde a una isoterma de tipo IV. El proceso de adsorción es similar en todas las isotermas obtenidas no obstante la ZrO_2 presenta distinta histéresis que los soportes que contienen alúmina.

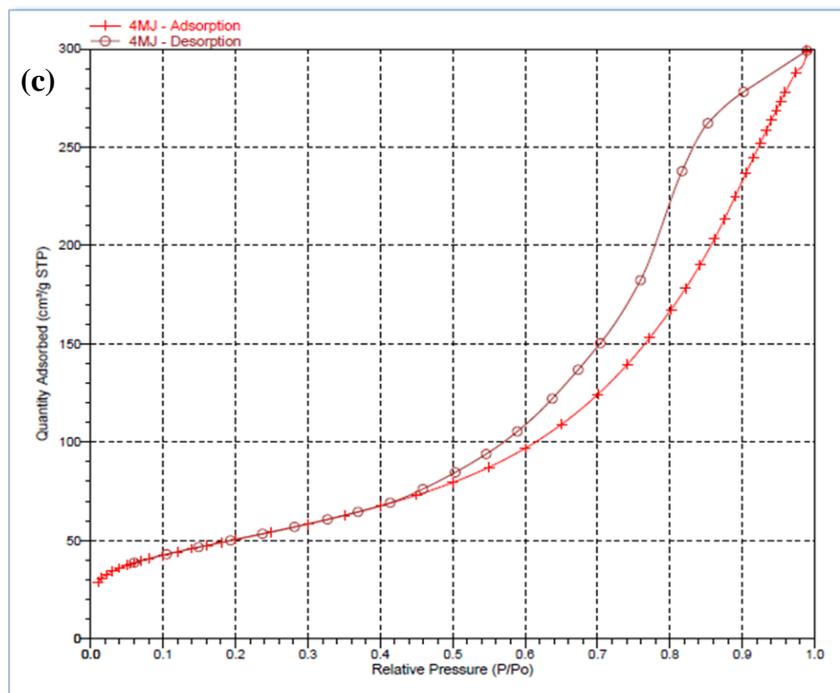
Las isotermas de la alúmina pura y de la alúmina conteniendo algún porcentaje de zirconia son similares indicando que las características superficiales de los soportes que contienen zirconia son semejantes al soporte Al. Para estos soportes, la presencia del ciclo de histéresis demuestra que la adsorción y la desorción siguen caminos distintos, característica de materiales con distribuciones muy estrechas de poros y poros cilíndricos abiertos y cerrados.



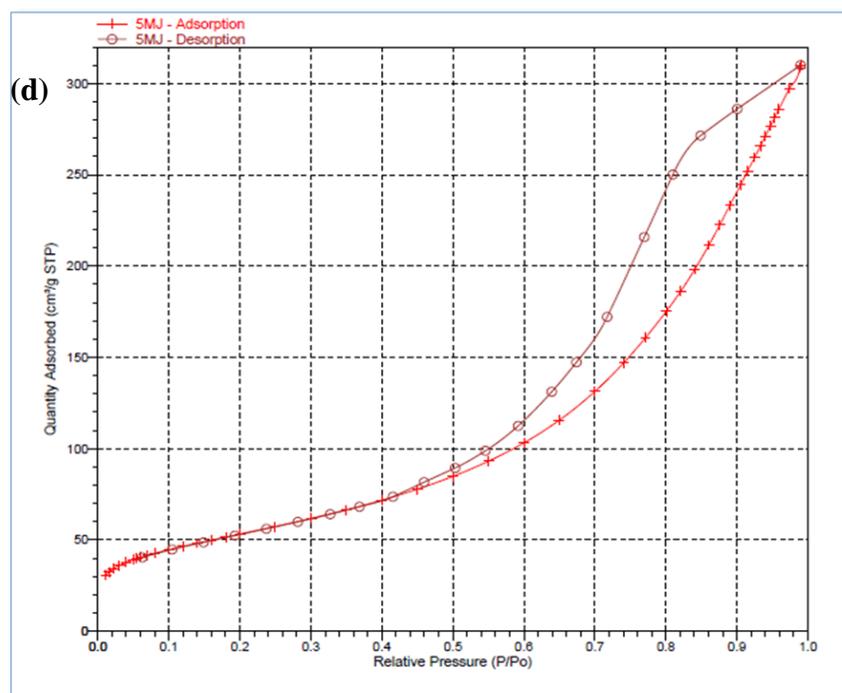
5% Zr-Al



10% Zr-Al



15% Zr-Al



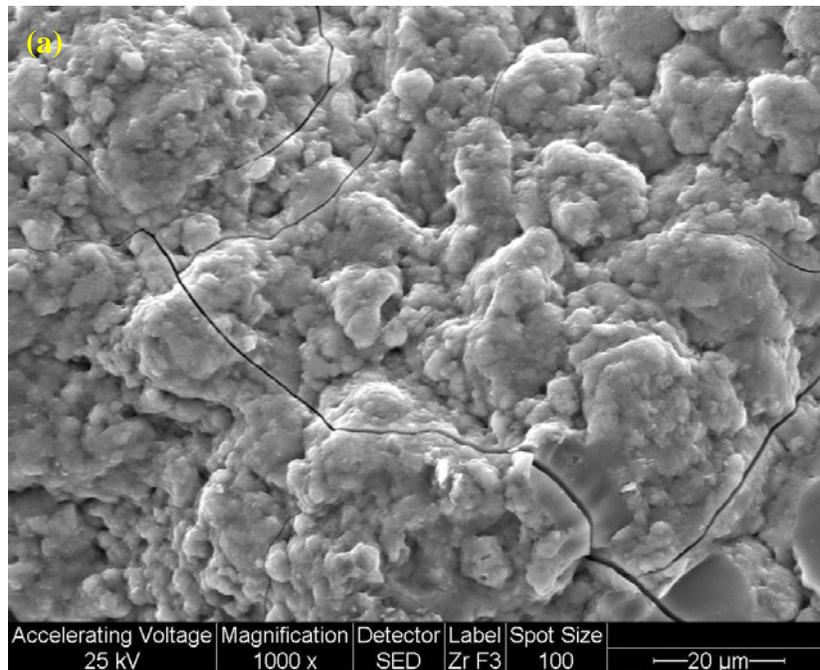
Al

Figura IV-4. Isotherma de adsorción/desorción de N₂ de los óxidos (a) 5%Zr-Al, (b) 10%Zr-Al, (c) 15%Zr-Al y (d) Al

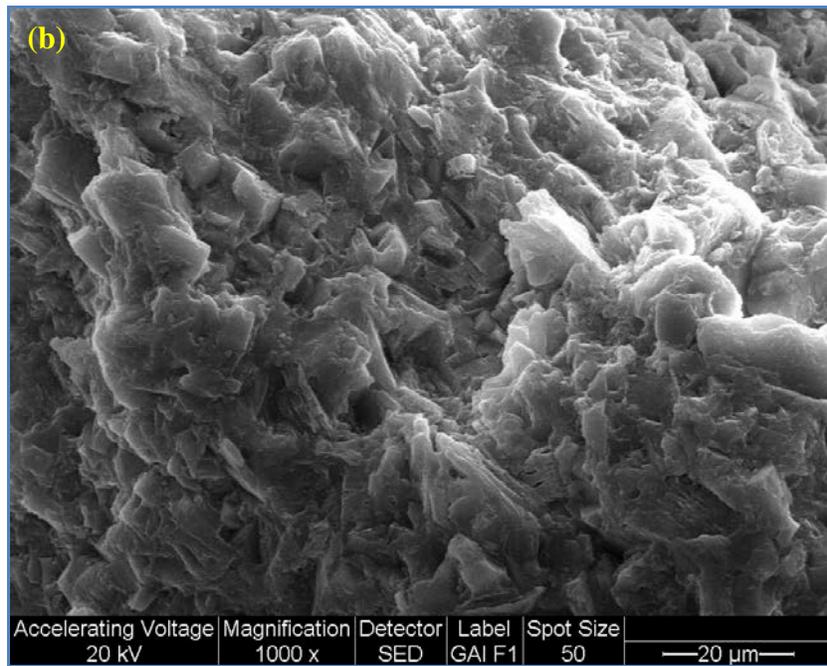
Otra técnica empleada para la caracterización de los soportes Zr, Zr-Al y Al fue la técnica SEM (*Scanning Electron Microscopy*). En la **Figura IV-5** se muestran las imágenes obtenidas por SEM. Es evidente que los soportes conteniendo alúmina poseen una estructura cristalina y porosa. En los soportes ZrO₂-Al₂O₃ se distinguen gránulos separados e individuales (marcados con flechas en la **Figura IV-5**) que corresponden a la ZrO₂ que se depositó sobre la Al₂O₃. Esta última observación es consistente con el hecho que la fotografía del soporte Al no presenta estos gránulos.

De los resultados obtenidos a partir de esta técnica es importante destacar que la estructura porosa de la alúmina pura se mantiene en los óxidos ZrO₂-Al₂O₃. En los soportes

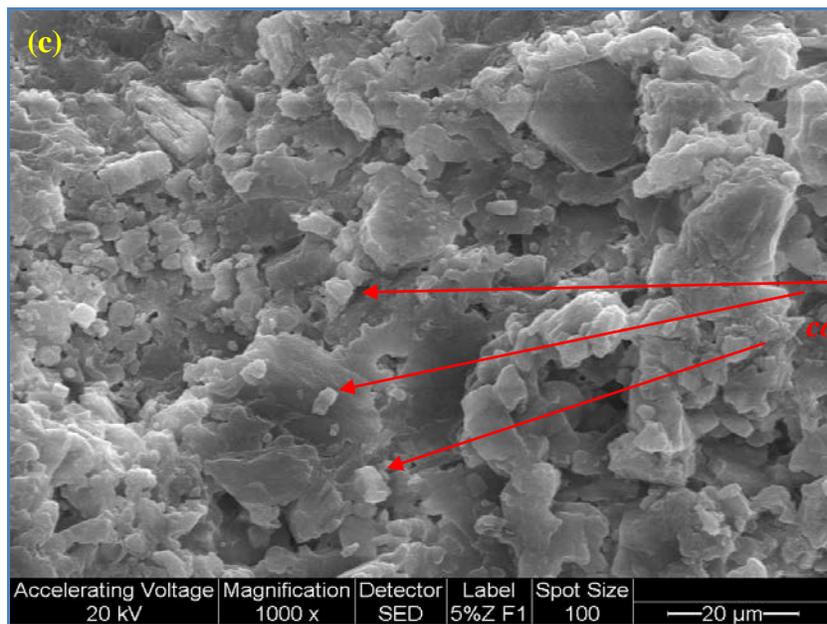
$ZrO_2-Al_2O_3$ aparecen cristales de estructura plana que no encuentran en la alúmina pura. Estos cristales se distribuyen en forma homogénea sobre los soportes que contienen zirconia siendo indicativo de un adecuado método de preparación y de una deposición efectiva de la zirconia sobre la alúmina.



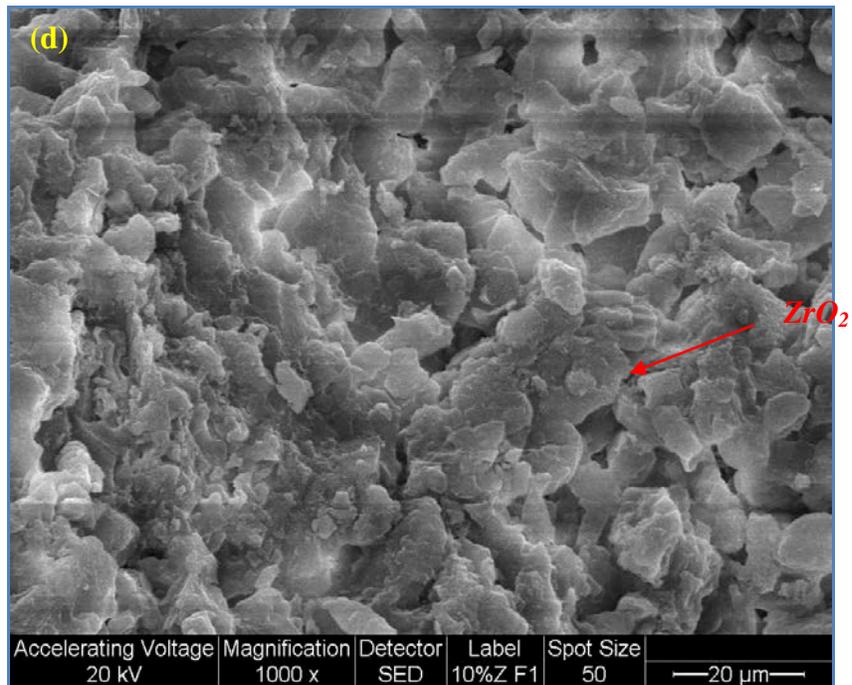
Zr



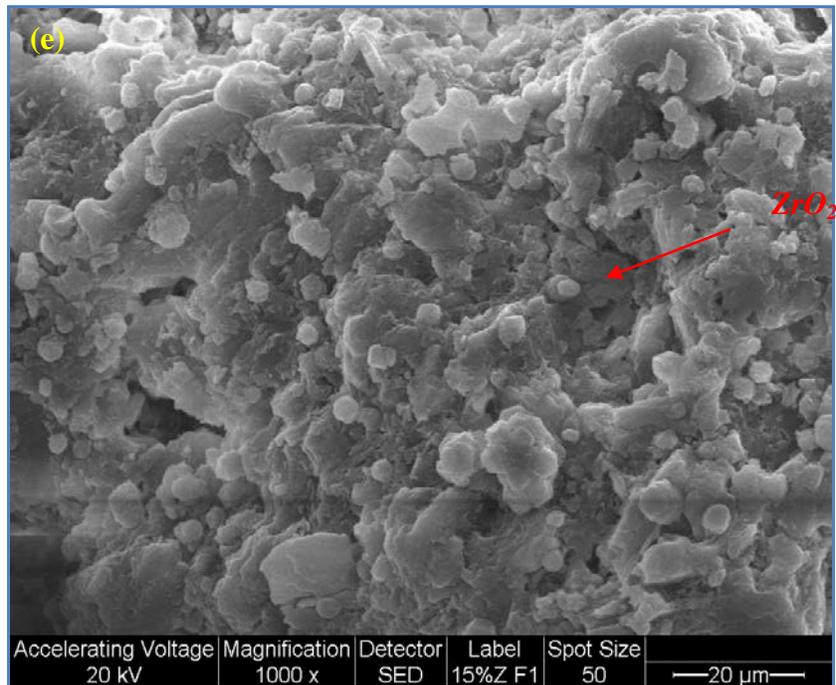
Al



5%Zr-Al



10%Zr-Al



15%Zr-Al

Figura IV-5. Fotografías SEM de los óxidos (a) Zr, (b) Al, (c) 5%Zr-Al, (d) 10%Zr-Al y (e) 15%Zr-Al

Con el objeto de analizar la estructura de la zirconia pura y si esta estructura se mantiene cuando es soportada sobre alúmina, los soportes antes mencionados Al, Zr y Zr-Al se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD *X-ray diffraction*).

Según estudios bibliográficos, los patrones de difracción de rayos X indican que la zirconia es amorfa cuando la temperatura de calcinación se mantiene por debajo de 300°C [4]. La cristalización ocurre cuando este material se calcina entre 300°C y 550°C. La muestra resultante presenta una mezcla de fases correspondiente a las estructuras tetragonal y monoclinica. Un aumento de la temperatura de calcinación da lugar al engrosamiento de los cristales. Luego de que este material es calcinado por encima de 550°C, la zirconia se encuentra fundamentalmente como fase monoclinica.

Tal como se ha citado previamente, si la ZrO_2 es calcinada por encima de los 400°C pueden aparecer sus estructuras tetragonal y monoclinica [4]. La fracción de la forma monoclinica aumenta con la temperatura de calcinación. Por este motivo, todos los soportes Al, Zr y Zr-Al fueron analizados por DRX luego de ser calcinados a 600°C como ya se describió en el Capítulo III.

En el difractograma de rayos X (**Figura IV-6**) del soporte Zr se observan picos angostos e intensos, los cuales corresponden predominantemente a la estructura monoclinica (m- ZrO_2) y a trazas de estructura tetragonal (t- ZrO_2). El difractograma es similar al hallado por G. A. H Mekheme *et al.* [2] para ZrO_2 calcinada 600°C. Según los resultados hallados por este autor, entre las temperaturas de calcinación 500 y 600°C la estructura de la ZrO_2 es t- ZrO_2 con algunos picos débiles asignable a una pequeña proporción de m- ZrO_2 . A temperatura mayor $\geq 700^\circ C$ la estructura m- ZrO_2 es dominante.

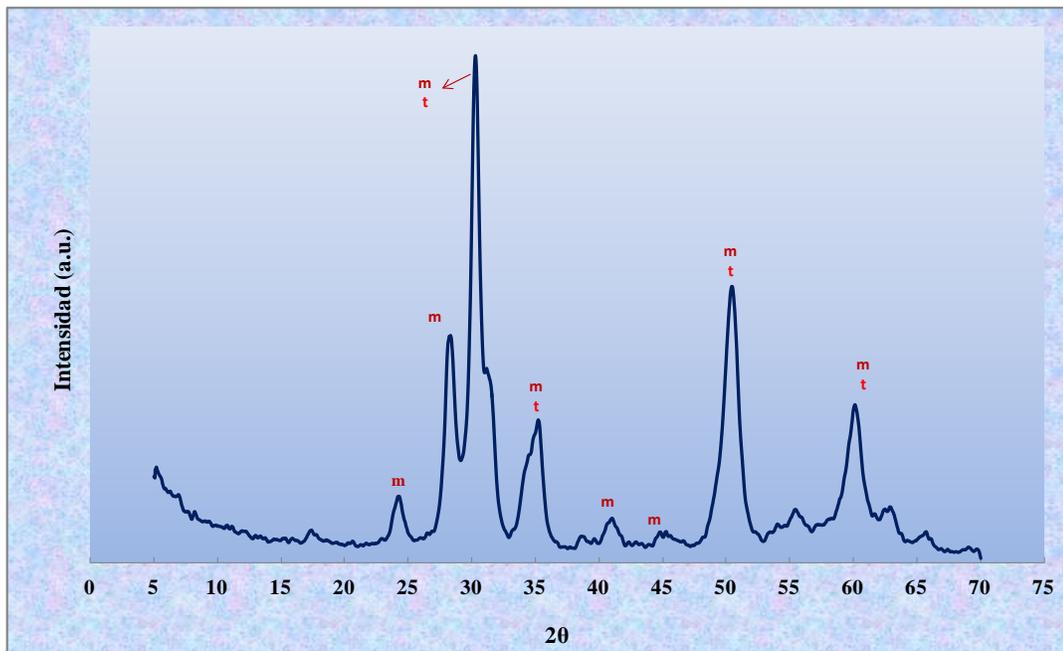


Figura IV-6. Difractograma de rayos X del soporte Zr. La letra m indica estructura monoclinica y la letra t indica estructura tetragonal

En la **Figura IV-7** se presenta el difractograma de difracción de los soportes Zr, Al, 5%Zr-Al y 15%Zr-Al. Para los soportes 5%Zr-Al y 15%Zr-Al se evidencia que a medida que aumenta el porcentaje de Zr sobre el soporte, se distinguen más claramente los picos característicos de la estructura cristalina de la zirconia. Los picos de la estructura tetragonal y monoclinica mostrados en la **Figura IV-6**, están presentes también en el diagrama del soporte 15%Zr-Al. En lo que respecta al soporte Al según T. Klimova *et al.* [5] la estructura obtenida puede ser asignada a la fase hexagonal de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un bajo grado de cristalinidad.

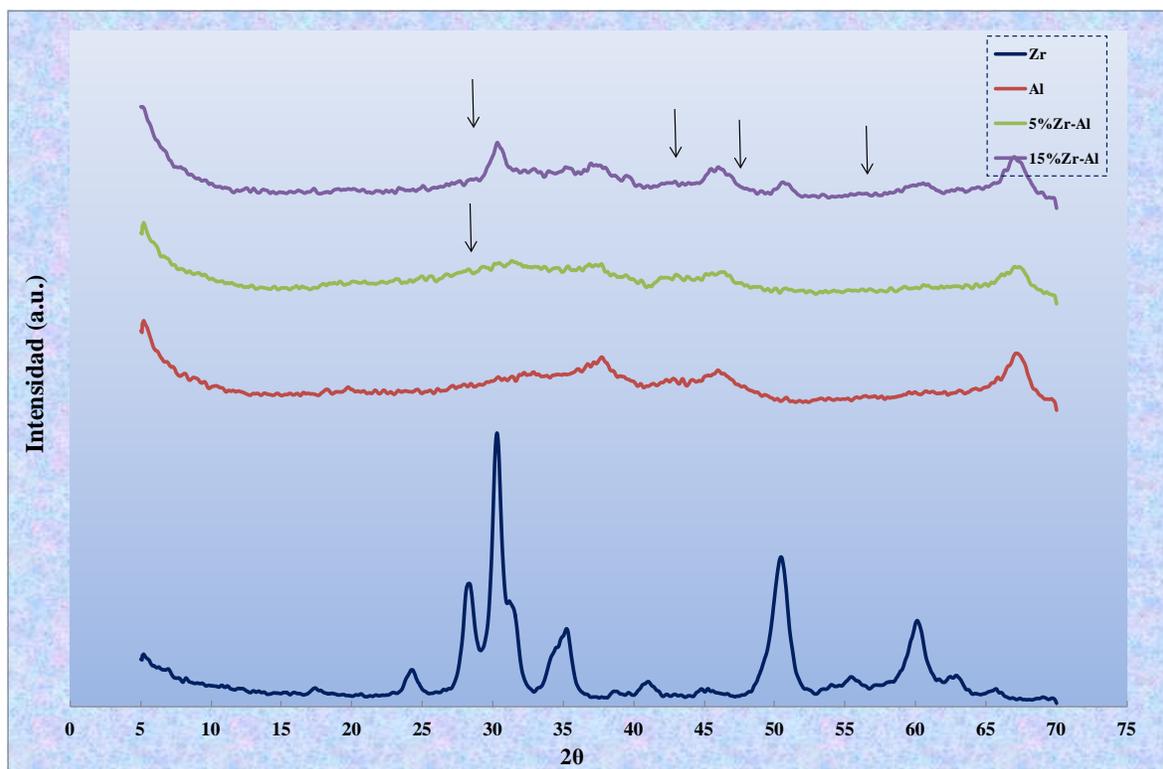


Figura IV-7. Difractograma de rayos X de los soportes Zr, Al, 5%Zr-Al, 5%Zr-Al, 5%Zr-Al. Las flechas que apuntan hacia abajo indican los picos característicos de la Zr que se hallan en los óxidos Zr-Al.

Como conclusión de esta técnica de caracterización, se destaca que la zirconia obtenida por el método sol-gel y calcinada a 600°C posee una estructura cristalina con mezclas de estructura tetragonal y monoclinica. Estas mismas estructuras están presentes en los soportes Zr-Al siendo mayor su proporción en el soporte con mayor contenido de zirconia.

Mediante las técnicas de caracterización empleadas para el análisis de los soportes Al, Zr y Zr-Al es posible concluir que existe un deposito efectivo de la zirconia sobre la alúmina y que la estructura cristalina de la zirconia se mantiene luego de que es soportada; siendo más evidente en el soporte con mayor contenido de zirconia (15%Zr-Al). Este

depósito de la zirconia sobre el soporte Al no afectó ni su estructura ni las propiedades texturales que caracterizan este último soporte.

IV-2. Caracterización de catalizadores

IV-2.1. Catalizadores monometálicos Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/SiO₂ y catalizadores bimetalicos PtSn/ γ -Al₂O₃ y PtSn/ γ -SiO₂

En este apartado se describe la caracterización tanto de sistemas monometálicos Pt como bimetalicos PtSn (preparados a partir de técnicas derivadas de la QOMS/M (Química Organometálica de Superficies sobre Metales)) soportados sobre γ -Al₂O₃ o SiO₂. Las caracterizaciones incluyeron las técnicas **TPR** (Reducción a Temperatura Programada), técnica mediante la cual se ponen de manifiesto las interacciones entre el metal y el soporte, **TEM** (Microscopía Electrónica de Transmisión), **quimisorción de hidrógeno** para determinar la dispersión de los catalizadores y **XPS** (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X), la cual se emplea para el estudio del estado de oxidación de metales. En el ANEXO 2- TECNICAS DE CARACTERIZACION DE CATALIZADORES se presenta un resumen del fundamento de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas en esta Tesis.

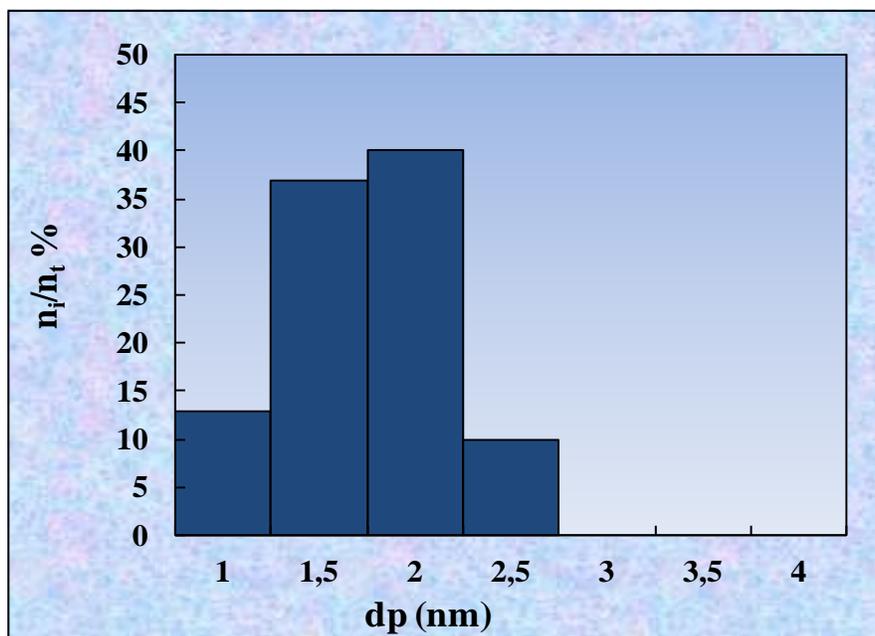
- *Quimisorción de H₂ y TEM*

La técnica de caracterización **TEM**, permite obtener histogramas de distribución de tamaños de partícula y el diámetro medio de las mismas a través del análisis de fotografías. Con esta técnica se determina en forma directa la morfología y estructura del catalizador.

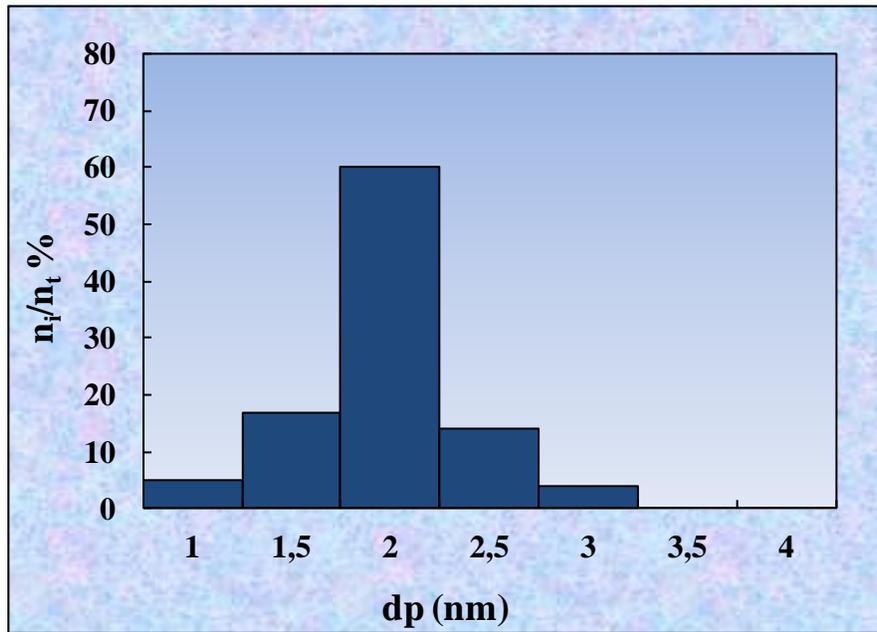
La quimisorción de moléculas sonda junto con TEM, ofrece información importante sobre la caracterización de fases metálicas soportadas.

A partir de las fotografías obtenidas por TEM, se midieron los tamaños de partículas metálicas y se realizaron los histogramas de distribución de tamaños de partícula correspondientes, los cuales se representan en la **Figura IV-8**. Para realizar los histogramas se contaron el número de partículas n_i de diámetro d_i en un área dada.

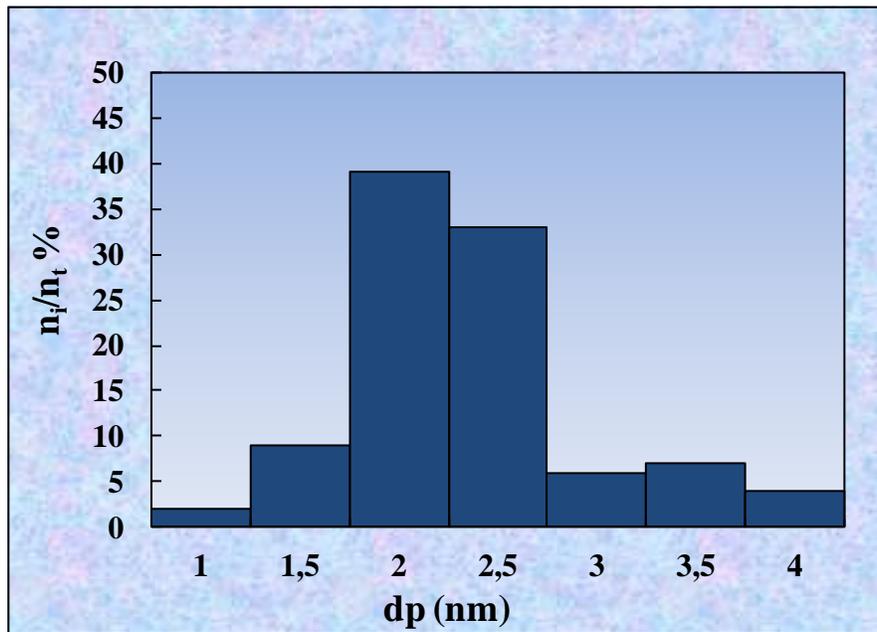
Estos histogramas corresponden a los catalizadores monometálicos Pt/SiO₂ y Pt/ γ -Al₂O₃ y los catalizadores bimetálicos PtSnS0.9 y PtSnA0.4. Estos dos últimos catalizadores son representativos de algunos catalizadores bimetálicos preparados en esta Tesis.



Pt/ γ -Al₂O₃



PtSnA0.4



Pt/SiO₂

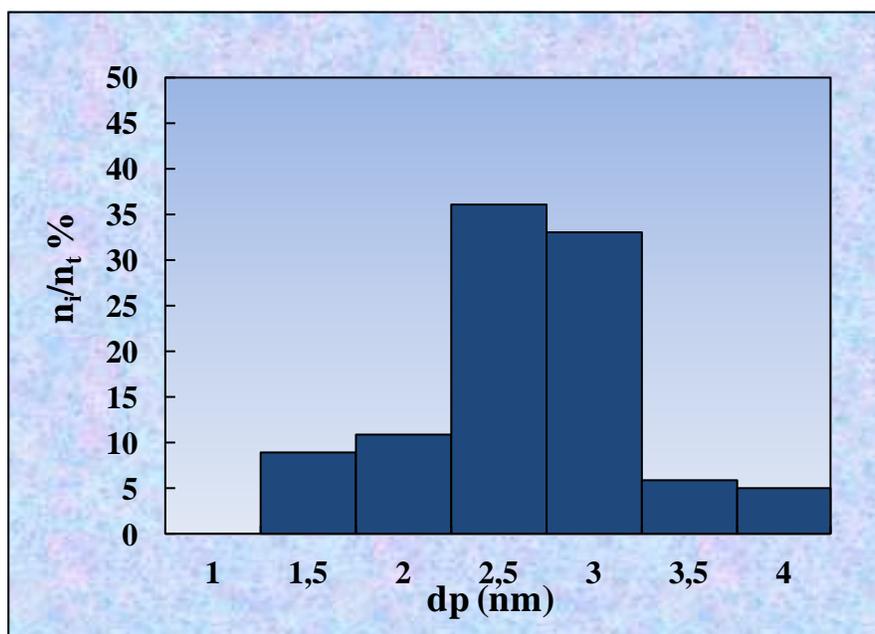
*PtSnA0.4*

Figura IV-8. Histogramas de distribución de partículas para los catalizadores: Pt/ γ -Al₂O₃, PtSnA0.4, Pt/SiO₂ y PtSnS0.9

A partir de los histogramas se calcularon los tamaños medios de partículas d_{TEM} (Tabla IV-6, segunda columna), expresados como diámetro medio volumen-área, los cuales fueron calculados de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Diámetro medio volumen-área } d_{medio} = \frac{\sum ni \cdot di^3}{\sum ni \cdot di^2} \quad (1)$$

Además de calculó la dispersión (Tabla IV-7, tercer columna), según:

$$\text{Dispersión } \frac{110}{d_{medio}} \text{ con el } d_{medio} \text{ expresado en nm} \quad (2)$$

Tal como se observa en la **Tabla IV-6** el valor de la distribución promedio del tamaño es levemente superior para el catalizador bimetalico en comparación con los catalizadores monometalicos. Estos resultados concuerdan con la hipótesis de que el Sn se deposita sobre el Pt o en su periferia y no sobre el soporte. A partir de datos bibliográficos y de estimaciones geométricas, los agregados de Pt de entre 1.8 y 2.4 nm poseen entre 150 y 400 átomos; por lo tanto si se depositan entre 30 a 150 átomos de Sn selectivamente sobre el Pt (de acuerdo con la relación Sn/Pt = 0.2-0.4), el incremento esperado con respecto al tamaño original es del orden de solo unas décimas de nm [6], tal como se indica en la **Tabla IV-6**.

Tabla IV-6. Tamaños de partícula promedio determinados por TEM (d_{TEM}), dispersión % calculada por TEM y relaciones H/Pt obtenidas por quimisorción para catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2

<i>Catalizador</i>	d^{TEM} (nm)	<i>Dispersión</i> (%)	<i>H/Pt</i>
Pt/S	2.6	42	0.64
PtA	1.9	57	0.70
PtSnA0.25	2.0	55	nd
PtSnA0.4	2.1	52	0.20
PtSnA0.9	2.2	50	nd
PtSnS0.25	nd	-	0.27
PtSnS0.4	2.7	40	nd
PtSnS0.9	2.9	37	0.20

La quimisorción de moléculas sonda, tales como H₂ o CO es una técnica útil para determinar la dispersión metálica, es decir, la cantidad de átomos metálicos superficiales respecto a la cantidad total de átomos del metal presentes en el sistema catalítico. En este trabajo de Tesis, los ensayos de quimisorción de hidrógeno se realizaron por el método estático. Este método consiste en la medida de la presión de un volumen determinado de gas, que luego es expandido en un volumen conocido, que incluye la muestra de catalizador, donde se vuelve a medir la presión. Los sólidos antes de su análisis fueron sometidos a un tratamiento previo de reducción en hidrógeno.

Una de las desventajas de la quimisorción de hidrógeno como molécula sonda, sobre sistemas bimetalicos como el estudiado en esta Tesis, es que los resultados obtenidos no pueden emplearse siempre para estimar la dispersión de la fase activa debido a las modificaciones que introduce el agregado del segundo metal sobre la capacidad de quimisorber hidrógeno del metal de base. El Pt quimisorbe disociativamente hidrógeno de acuerdo a un coeficiente estequiométrico $H/Pt^s = 1$ [7]. Esto significa que cada átomo de hidrógeno proveniente de la disociación molecular, se adsorbe sobre un átomo superficial del metal de transición soportado. El agregado de estaño cubre parte de los átomos de Pt superficiales lo que implica una disminución de la capacidad de adsorción de hidrógeno. Además las modificaciones electrónicas también pueden dar lugar a modificaciones en la estequiometría de la quimisorción.

Es posible comparar los datos obtenidos por quimisorción con los de TEM. Estos datos se muestran en la **Tabla IV-6**, en donde se expresan los tamaños de partícula

promedios determinados por TEM y los valores de la relación H/Pt (quimisorción de hidrógeno), para los catalizadores tanto monometálicos como los bimetálicos.

Como se observa en la **Tabla IV-6** los sistemas monometálicos presentan una alta dispersión de la fase metálica de entre el 60 y el 70 % de acuerdo a las relaciones de H/Pt determinadas. A partir de las distribuciones TEM para los sistemas bimetálicos, la dispersión estimada por la relación $D(\%) = [110/d(nm)]$ es de aproximadamente 40 y 50 %. [8]. Los valores obtenidos a partir de la técnica de quimisorción sobre los catalizadores bimetálicos muestran una fuerte disminución en la cantidad de hidrógeno quimisorbida en comparación con los sistemas monometálicos. Esta caída en la quimisorción de hidrógeno no puede ser explicada por la existencia de fenómenos de sinterizado ya que como se demostró por TEM como consecuencia del agregado de Sn, el aumento en el tamaño medio de partículas es leve, estando el orden del 5-20 %. Una interpretación para este fenómeno es explicado por la combinación de efectos geométricos y electrónicos.

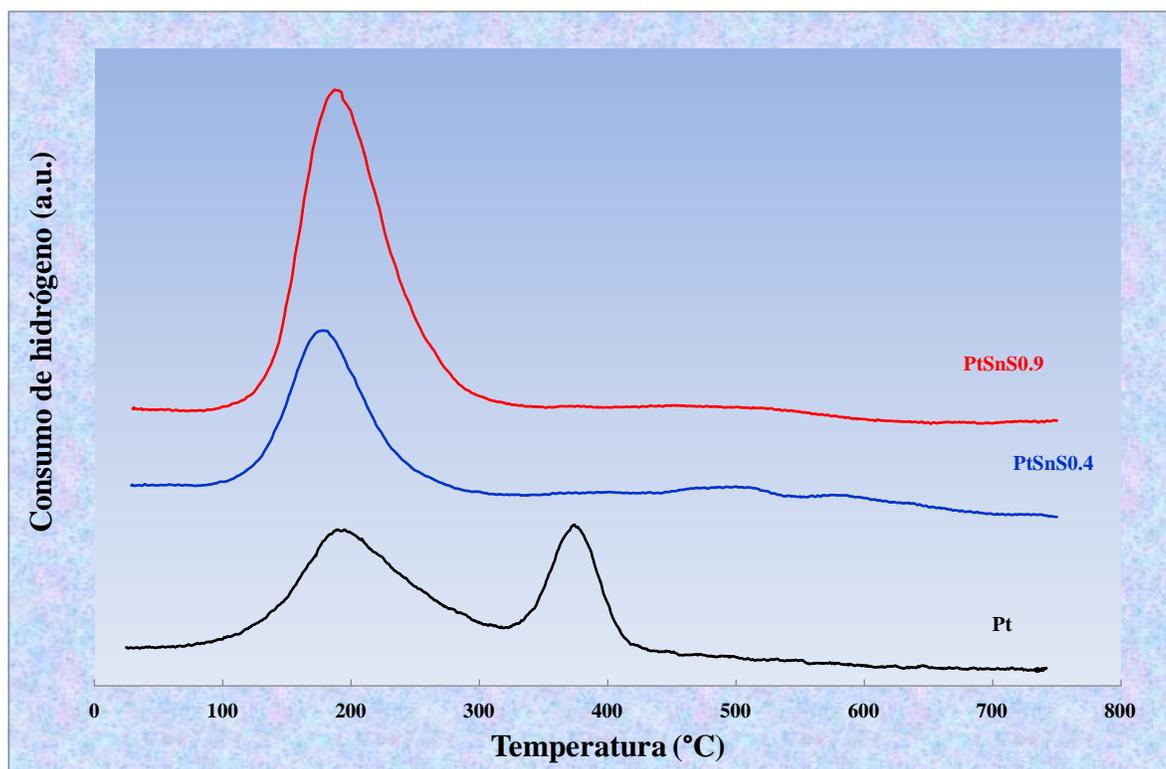
Las medidas de quimisorción del catalizador monometálico PtS dieron un valor H/Pt=0.65 y CO/Pt=0.55. Se observa una alta dispersión de la fase metálica como consecuencia de la fuerte interacción entre el precursor metálico y el soporte generada por el método de preparación empleado para estos catalizadores (impregnación por intercambio iónico). Esta propiedad es sumamente importante en catálisis heterogénea, y especialmente en química organometálica, donde se necesita una alta superficie metálica expuesta que garantice una buena interacción entre el metal y el precursor organometálico.

- *Reducción a temperatura programada (TPR)*

La técnica de caracterización **TPR** (*Temperature Programmed Reduction*) permite poner en evidencia diferentes fenómenos en catalizadores bimetálicos soportados, entre ellos efecto de un metal sobre la reducción de otro, interacciones entre el/los metal/es y el soporte, interacciones entre componentes metálicos que pueden conducir a aleaciones y/o compuestos intermetálicos, entre otros.

En la **Figura IV-9** se presentan los diagramas correspondientes a los ensayos de TPR para los catalizadores Pt/SiO₂, PtSnS0.4 y PtSnS0.9.

El diagrama de TPR obtenido para el sistema Pt/SiO₂ mostró la presencia de dos picos: uno alrededor de 250°C y otro a 400°C. De acuerdo con la literatura, el pico de baja temperatura se puede asignar a la presencia de las especies Pt(IV) generadas durante el tratamiento previo de calcinación. El pico de temperatura más alta pueden ser asignado a las especies Pt-(O-Si ≡)_y^{n-y} (n =+2 o +4), formadas a través de la interacción de los precursores metálicos y el soporte [9, 10].



**Figura IV-9. Diagramas de TPR para catalizadores soportados sobre SiO_2
 Pt/SiO_2 , $\text{PtSn}_{0.4}$, $\text{PtSn}_{0.9}$**

La **Figura IV-10** muestra los perfiles de TPR del catalizador monometálico $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los diferentes catalizadores bimetálicos $\text{PtSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiados. En el perfil del catalizador monometálico, Pt, aparecen dos picos: el pico principal se encuentra a una temperatura baja (entre 75°C y 100°C) y el segundo pico, el cual es ancho, se ubica entre las temperaturas 300°C y 450°C . Los datos publicados indican que este perfil se debe a dos tipos de óxidos de Pt sobre el catalizador monometálico, uno con débil y otro con fuerte interacción con el soporte [11]. Este perfil de reducción está de acuerdo con otros trabajos publicados anteriormente [12], y es característico de un sistema $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sometido a un proceso de eliminación de cloruros luego de la etapa de impregnación.

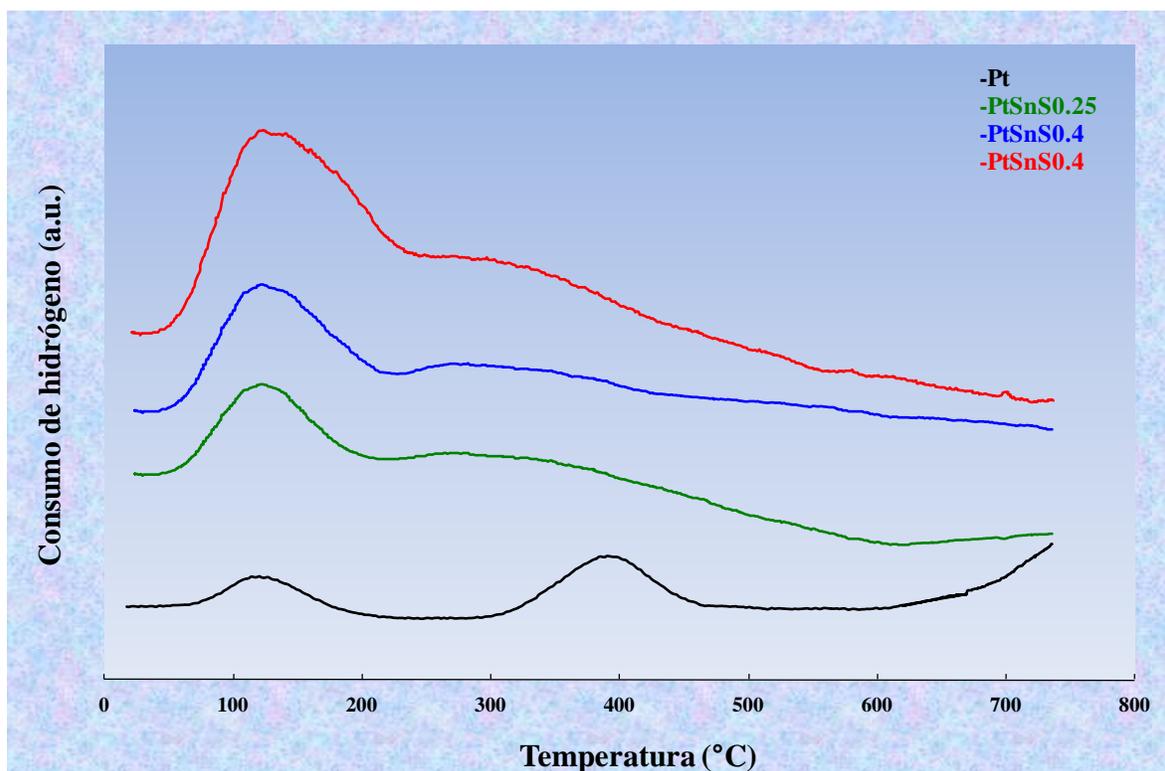


Figura IV-10. Temperatura a reducción programa para catalizadores Pt y PtSn sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los sistemas modificados con Sn (**Figura IV-9** y **Figura IV-10**) muestran un aumento en el área del pico de baja temperatura, que puede ser asignado tanto a la reducción de óxidos de platino como de una fracción de los óxidos de Sn. En todos los casos analizados, la reducción de los óxidos de estaño se produce a temperaturas mucho más bajas que los hallados en la literatura, donde temperaturas por encima de 630°C se han reportado para SnO_2 [13]. La selectividad de la reacción de preparación conduce a una íntima relación entre los átomos de Pt y Sn. Los átomos de Pt generan hidrógeno atómico por adsorción disociativa; estos átomos de hidrógeno luego son capaces de reducir una fracción de los óxidos de estaño estrechamente relacionados con los átomos del metal de

transición Pt. Por lo tanto, la temperatura de reacción del Pt es la que controla el proceso de reducción global.

- *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) es una técnica muy adecuada para el estudio del estado de oxidación de metales en superficies en general y en superficies catalíticas en particular.

Los catalizadores fueron siempre analizados luego de la etapa de reducción; sin embargo, como medida preventiva se llevó a cabo un pretratamiento *in situ* en hidrógeno a 400°C durante 30 minutos, de manera tal de evitar cualquier proceso eventual de reoxidación.

Para el análisis del **Pt** cuando los catalizadores fueron soportados sobre γ -Al₂O₃ se eligió la línea secundaria 4 *d*_{5/2}, con una energía de enlace (BE *binding energy*) de 314.8 eV debido al solapamiento de la línea del Pt 4*f* con la línea del Al 2*p*, utilizándose la energía de enlace de Al 2*p* como referencia (BE = 74,5 eV). En el caso del **Sn** se analizaron las líneas de la región 3 *d*_{5/2}.

En la **Figura IV-11** se presentan dos ejemplos del tipo de espectros que surgen del análisis de catalizadores bimetálicos soportados sobre γ -Al₂O₃, en la región de energías de enlace correspondientes al Sn 3*d*_{5/2}.

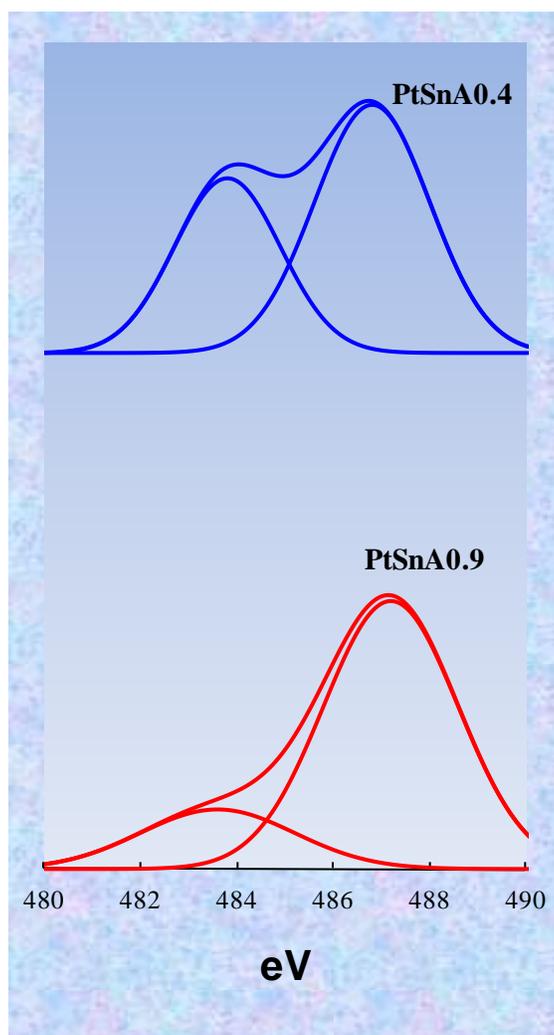


Figura IV-11. Espectros XPS del nivel Sn 3d_{5/2} para catalizadores bimetalicos: PtSn/ γ -Al₂O₃: PtSnA0.4 y PtSnA0.9

Los valores de las energías de enlace del Pt 4f_{7/2} (para soporte SiO₂), Pt 4d_{5/2} (para soporte γ -Al₂O₃) y Sn 3d_{5/2} para la serie de catalizadores PtSnA y PtSnS son reportados en la **Tabla IV-7**. Se puede ver que para el Pt los valores de energías de enlace se encuentran alrededor de 71 y 314 eV para los sistemas soportados sobre SiO₂ y γ -Al₂O₃, respectivamente. Estos resultados indican que el Pt se encuentra en todos los catalizadores

en estado metálico (Pt(0)), por lo que se infiere que este metal se encuentra totalmente reducido.

Tabla IV-7. Energías de enlace en eV y relación Sn(0)/Sn_{Total} (Sn_{Total}(Sn(0)+Sn(II, IV)) y Sn(0)/Pt determinadas por XPS, para los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/SiO₂, PtSnA y PtSnS

Catalizador	Energía de enlace			$\frac{Sn(0)}{Sn(0)+Sn(II, IV)}$	$\frac{Sn(0)}{Pt}$
	Pt4d _{5/2}	Pt4f _{7/2}	Sn3d _{5/2}		
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	314.8	--	--	0	0
Pt/SiO ₂	--	71.6	--	0	0
PtSnA0.4	313.6	--	486.8	0.42	0.17
			483.6		
PtSnA0.9	314.0	--	487.2	0.20	0.32
			483.6		
PtSnS0.25	--	71.0	486.5	0.70	0.18
			484.4		
PtSnS0.4	--	70.9	487.0	0.67	0.28
			485.0		
PtSnS0.9	--	70.8	484.2	0.59	0.47
			487.3		

En el caso de los sistemas bimetálicos soportados sobre SiO₂ y γ -Al₂O₃, se pone de manifiesto una disminución del orden de 1eV de la energía de enlace para el pico correspondiente al Pt. Este efecto es provocado por la adición de Sn y se asocia a la existencia de modificaciones de naturaleza electrónica sobre el Pt. Estos resultados se interpretan como un incremento en la densidad electrónica sobre el metal de transición, tal como ya ha sido publicado en la literatura por varios autores [14, 15].

Para los catalizadores PtSn soportados sobre γ -Al₂O₃ en cuanto al estado de oxidación del Sn, los resultados de XPS muestran la existencia de una banda cuya

deconvolución en dos picos centrados en los valores de BE de *ca.* 484 y 487 eV (**Figura IV-11**) los cuales pueden ser asignados a Sn(0) y Sn(II, IV) respectivamente. En la **Tabla IV-7** estos valores son especificados para cada uno de los sistemas bimetálicos, así como las relaciones Sn(0)/Sn_{Total} y Sn(0)/Pt. El origen de Sn iónico detectado por XPS se puede asignar a la migración de parte del Sn depositado inicialmente sobre el Pt (a través de la reacción entre SnBu₄ y Pt) hacia la interfaz platino-soporte.

El porcentaje de Sn(0) (**Tabla IV-7**, columna Sn(0)/Sn(0)+Sn(II, IV)) tiene un valor máximo de alrededor del 40% y disminuye a medida que aumenta el contenido de Sn, mientras que la proporción de Sn(0)/Pt se incrementa con el contenido de Sn. Por lo tanto, para el catalizador PtSn_{0.9}, la relación Sn(0)/Pt no excede el valor de 0.2.

La presencia de Sn en estado metálico, interactuando con Pt, sugiere la posible formación de aleaciones para los sistemas PtSn. La literatura reporta la existencia de diferentes tipos de aleaciones PtSn: Pt₃Sn, PtSn, Pt₂Sn₃, PtSn₂, PtSn₄ [16]. De los resultados XPS, los valores de relación de Sn(0)/Pt indican la existencia de 0.1 a 0.2 átomos de Sn por átomo de Pt, por lo tanto las aleaciones PtSn que podrían formarse serían aquellos con el menor contenido de Sn.

Para el soporte SiO₂, a diferencia de lo que ocurre con el soporte γ -Al₂O₃, se eligió la línea del Pt 4f_{7/2} porque no existe el solapamiento mencionado con la línea del Al 2p. En este caso se tomó como referencia la línea del C 1s en 284,6 eV (carbono adventicio).

A partir de la **Tabla IV-7** se hace evidente que la presencia de Sn hace disminuir la energía de enlace del nivel 4f. Los resultados obtenidos para los niveles Pt 4f_{7/2} y Sn 3d_{5/2}

del Pt muestran que la densidad electrónica en presencia de Sn. Para todos los sistemas bimetálicos, se advierte que si bien el porcentaje de Sn(0) disminuye con la relación Sn/Pt, el valor Sn(0)/Pt aumenta con dicha relación. Estos resultados junto con los obtenidos por TEM y la determinación cromatográfica durante la preparación del Sn fijado, muestran la formación de aleaciones PtSn soportadas. La presencia de una fracción de estaño de naturaleza iónica en los sistemas PtSn, podría ser explicada mediante su migración a la interfase metal-soporte. Este hecho ha sido observado también en sistemas RhSn/SiO₂ y PdPb/ α -Al₂O₃, obtenidos por técnicas similares a las presentadas en este trabajo [17, 18].

IV-2.2. Catalizadores monometálicos Pd/ZrO₂ y Pd/15%ZrO₂-Al₂O₃ y catalizadores bimetálicos PdCu/ZrO₂ y PdCu/15%ZrO₂-Al₂O₃

En este apartado se describe la caracterización tanto de sistemas monometálicos Pd como bimetálicos PdCu/ZrO₂ y 15%Zr-Al. La caracterización incluyó la técnica **TPR** (Reducción a Temperatura Programada), técnica mediante la cual se ponen de manifiesto las interacciones entre el metal y el soporte.

- *Reducción a Temperatura Programada (TPR)*

En la **Figura IV-12** se muestran los perfiles de TPR correspondientes a las muestras Pd/Zr, Pd/15%Zr-Al, PdCu/Zr y PdCu/15%Zr-Al. En los diagramas de las muestras Pd/Zr, Pd/15%Zr-Al y PdCu/Zr se visualiza la presencia de un pico negativo centrado alrededor de

85°C para los tres catalizadores evaluados. Este pico fue extensamente analizado en la bibliografía para catalizadores a base de Pd y es indicativo de un desprendimiento de H₂, atribuido a la descomposición de un β-hidruro de paladio (H_xPd) formado a temperatura ambiente [18-23].

En el ensayo de TPR del catalizador monometálico Pd/15%Zr-Al el pico negativo a los 85°C de la descomposición de la especie H_xPd se encuentra presente, aunque su intensidad está fuertemente disminuida, lo que indica una mayor interacción del Pd con el soporte modificado, que inhibe la reducción del PdO a bajas temperaturas. Tanto para el catalizador PdCu/Zr y Pd/15%Zr-Al se observa un pequeño pico ancho y poco definido entre 100-200°C que muy probablemente corresponda a la reducción de Pd (PdO a Pd⁰), en acuerdo con lo que se informa en la literatura [24, 25].

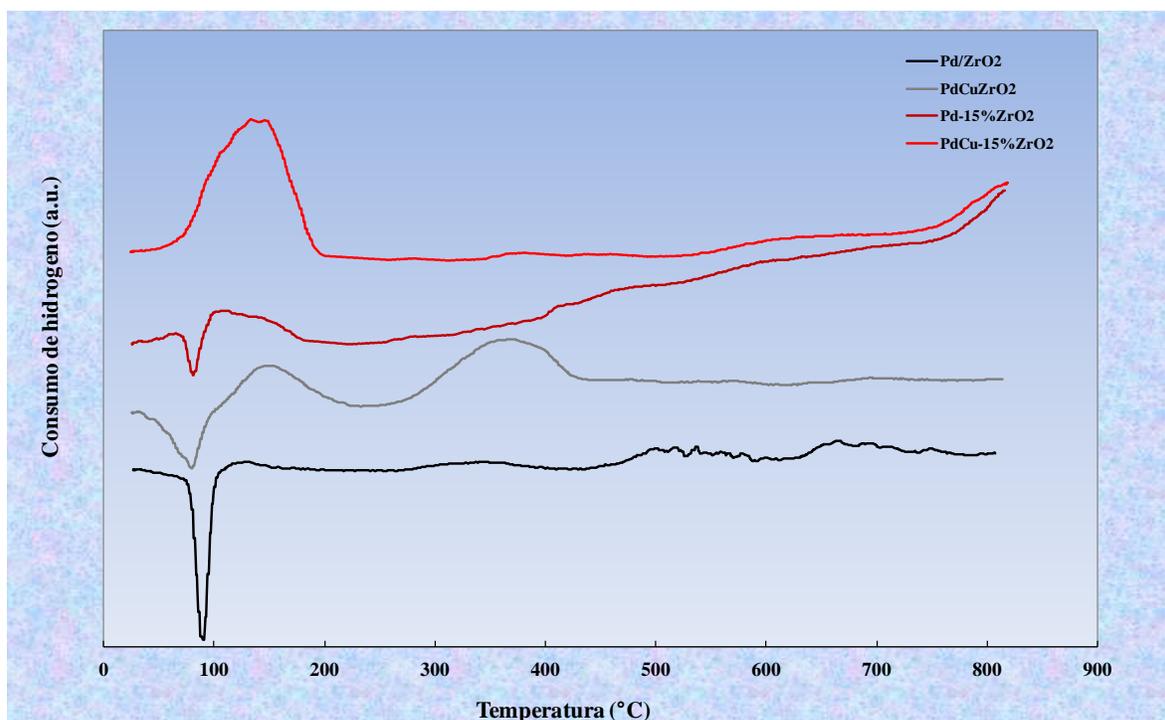


Figura IV-12. Reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores Pd/Zr, PdCu/Zr, Pd/15%Zr-Al, y PdCu/15%Zr-Al

Para los catalizadores bimetalicos PdCu/Zr y PdCu/15%Zr-Al el perfil del TPR es bastante diferente. Para el primer sistema, es posible distinguir claramente tres regiones: la *primera*, alrededor de 85° que, como ya se ha mencionado, corresponde a la descomposición del β -hidruro de Pd. En cuanto a la *segunda* región centrada alrededor de 130°C, en la bibliografía existen diversas opiniones acerca de qué especies serían las responsables de su existencia: algunos autores la asignan a la reducción de PdO a Pd° mientras que otros la asignan a la reducción de especies mixtas de PdCu cuando los catalizadores han sido preparados por reducción catalítica [26, 27]. La *tercer* banda que se extiende entre los 300 y 400°C, correspondiente a la reducción de CuO a Cu° [28].

En cuanto al catalizador PdCu/15%Zr-Al el pico negativo correspondiente a la descomposición del β -hidruro está ausente, sólo se observa un pico muy intenso entre 60 y 200°C. Según lo publicado por C. M. Mendez *et al.* [23] para catalizadores PdCu/ γ -Al₂O₃ la ausencia de un pico negativo puede deberse a que la presencia del gran pico positivo (entre 60 y 150°C debido al consumo de hidrógeno) enmascare cualquier señal correspondiente a la evolución de hidrógeno proveniente de la descomposición de la fase hidruro. Según estos autores también es posible que la presencia de cobre en el interior de los cristales de paladio inhiban la formación de hidruro.

El pico de consumo de H₂ de alrededor de 120°C presente en la muestra PdCu/15%Zr-Al permite inferir la formación de compuestos intermetálicos PdCu. Esto es soportado por un trabajo de D. Gášparovičová *et al.* [28] en donde para un catalizador PdCu/ γ -Al₂O₃ el perfil de TPR mostró una gran banda centrada a 170°C que fue asignada a la reducción de óxidos de Cu promovida por la presencia del Pd. Cabe destacar que no se distingue ningún pico individual correspondiente a alguna especie de Cu.

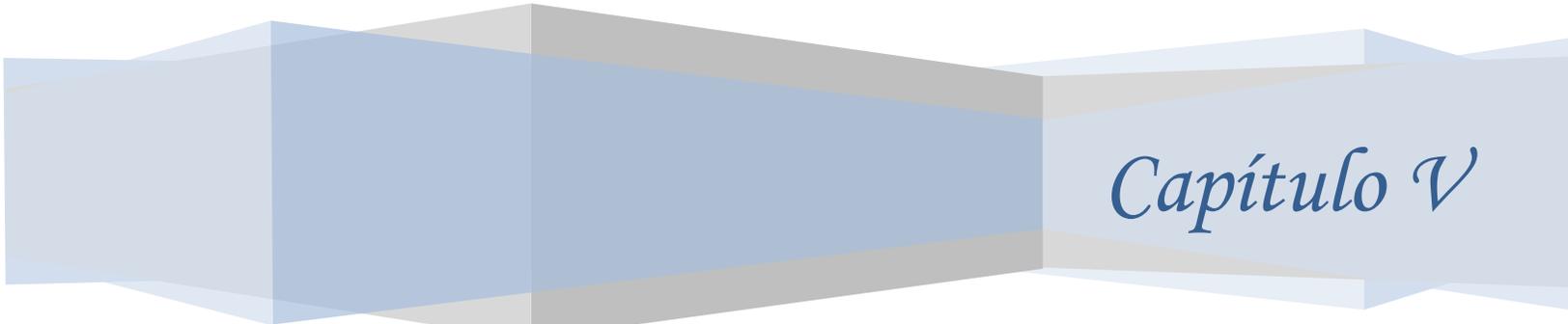
Referencias

1. N. Koc, G. Güdağ, E. Muhler. *Mater Chem Phy* 86 (2004) 315
2. G. A. H. Mekhemer, *Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 274 (2006) 211
3. M. Labaki, S. Siffert, J-F Lamonier, E. A. Zhilinskaya, Antoine Aboukaïs. *App Catal B: Environmental* 43 (2003) 261
4. Q. Chang, J-E. Zhou, Y. Wang, G. Meng. *Adv Powder Technol* 20 (2009) 371
5. T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramirez. *Micropours Mater* 20 (1998) 293
6. V. Hardeveld, F. Hartog. *Surf Sci* 15 (1969) 189
7. Bond G. "Catalysis by metals", Academic Press, Londres, 1972
8. R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Blackie Academic and Professional, 1997
9. L.W. Ho, C. P. Hwang, J. F. Lee, I. Wang, C.T. Yeh, *J Mol Catal A: Chemical* 136 (1998) 293
10. A. B. Merlo, B. F. Machado, V. Vetere, J. L. Faria, M. L. Casella. *App Catal A: General* 383 (2010) 4
11. H. Armendariz, A. Guzmán, A. Toledo, M. A. Llanos, A. Vázquez, G. Aguilar, *Appl Catal A: General* 211 (2001) 69
12. S. A. Bocanegra, S.R. de Miguel, I. Borbath, J. L. Margitfalvi, O. A. Scelza. *J Mol Catal A: Chemistry* 301 (2009) 52
13. V. B. Hughes, B. D. McNicol. *J Chem Soc Faraday Trans 1* (1979) 2165

14. F. Passos, M. Schmal, M.A. Vannice. *J Catal* 160 (1996) 106
15. G. Siri, J. M. Ramallo-López, M .L. Casella, J. L. G. Fierro, F. G. Requejo, O .A. Ferretti. *Appl Catal A: General* 278 (2005) 239.
16. T.B. Massalskii. *Binary alloy phase diagrams*, (ASTM, Philadelphia, 1986)
17. O. A. Ferretti, C. Lucas, J. C. Candy, J. M. Basset, B. Didillon, F. Le Peltier. *J Mol Catal* 103 (1995) 125
18. H. R. Adúriz, C. E. Gigola, A .M. Sica, M. A. Volpe, R. Touroude. *Catal Today* 15 (1992) 459
19. V. H. Sandoval, C. E. Gigola, *App Catal A: General* 148 (1996) 81
20. G. Lietz, M. Nimz, J. Völter, K. Lázár, L. Gucci; *Appl Catal* 45 (1988) 71
21. F. Pinna, M. Selva, M. Signoretto, G. Strukul, F. Boccuzzi, A. Benedetti, P. Canton, G. Fagherazzi; *J. Catal.* 150 (1994) 356
22. M. L. Cuberiro, J. L. G Fierro. *App Catal A: General* 168 (1998) 307
23. C. M. Mendez, H. Olivero, D. E. Damiani, M. A. Volpe *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 156
24. U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *App Catal B: Enviromental* 57 (2005) 247
25. U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *J Mol Catal A: Chemical* 173 (2001) 313
26. J. Sá, H. Vinek, *App Catal B: Enviromental* 57 (2005) 247
27. H-d. Zhuang, S-f. Bai, X-m. Liu, Z-f. Yam *J Fuel Chem Technol* 38(4) (2010) 462
28. D. Gášparovičová, M. Králik, M. Hronec, Z. Vallüsová, H. Vinek, B. Corain. *J Mol Catal A: Chemical* 264 (2007) 93

Tesis Doctoral 2012

Jaworski, María Angélica



Capítulo V

CAPÍTULO V- RESULTADOS ENSAYOS CATALITICOS

En este Capítulo se describen los resultados de la eliminación catalítica de NO_3^- y NO_2^- empleando sistemas Pd, PdCu, Pt y PtSn. Se analiza la actividad hacia la eliminación de ambos aniones (NO_3^- y NO_2^-) y la selectividad hacia NO_2^- , NH_4^+ y N_2 . Los resultados obtenidos se correlacionan con antecedentes bibliográficos y con datos derivados de la caracterización de los soportes y catalizadores descritos en el Capítulo IV. El Capítulo se divide en dos apartados, el primero referido al sistema PtSn y el segundo referido al sistema PdCu.

V-1. Sistemas Pt y PtSn

Promotores tales como el Sn desempeñan un papel esencial en el control de la actividad, selectividad y estabilidad de muchos metales nobles empleados como catalizadores en reacciones tales como el reformado de hidrocarburos, la oxidación de metanol y CO y la deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros [1]. En el caso particular de esta Tesis doctoral se estudian los sistemas bimetálicos PtSn, los que fueron preparados mediante el uso de técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M). Estos catalizadores fueron evaluados en la reacciones de desnitrificación de agua conteniendo NO_3^- y/o NO_2^- .

Entre los soportes convencionales que se han empleado para eliminar NO_3^- y NO_2^- en soluciones acuosas, se encuentran la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la SiO_2 (ver Capítulo II). Con el fin de estudiar la influencia del soporte, los metales Pt y Sn se soportaron sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 .

Además se varió el contenido de Sn sobre los catalizadores, analizándose por lo tanto la influencia del contenido del promotor.

V-1.1. Catalizadores monometálicos Pt/ γ -Al₂O₃ y catalizadores bimetálicos PtSn/ γ -Al₂O₃

En el Capítulo III se describieron las condiciones experimentales bajo las cuales se llevaron a cabo los ensayos catalíticos. En las **Figuras V-1 y V-2** se presentan los resultados de la hidrogenación de NO₃⁻ y NO₂⁻, respectivamente para los diferentes catalizadores a base de Pt estudiados.

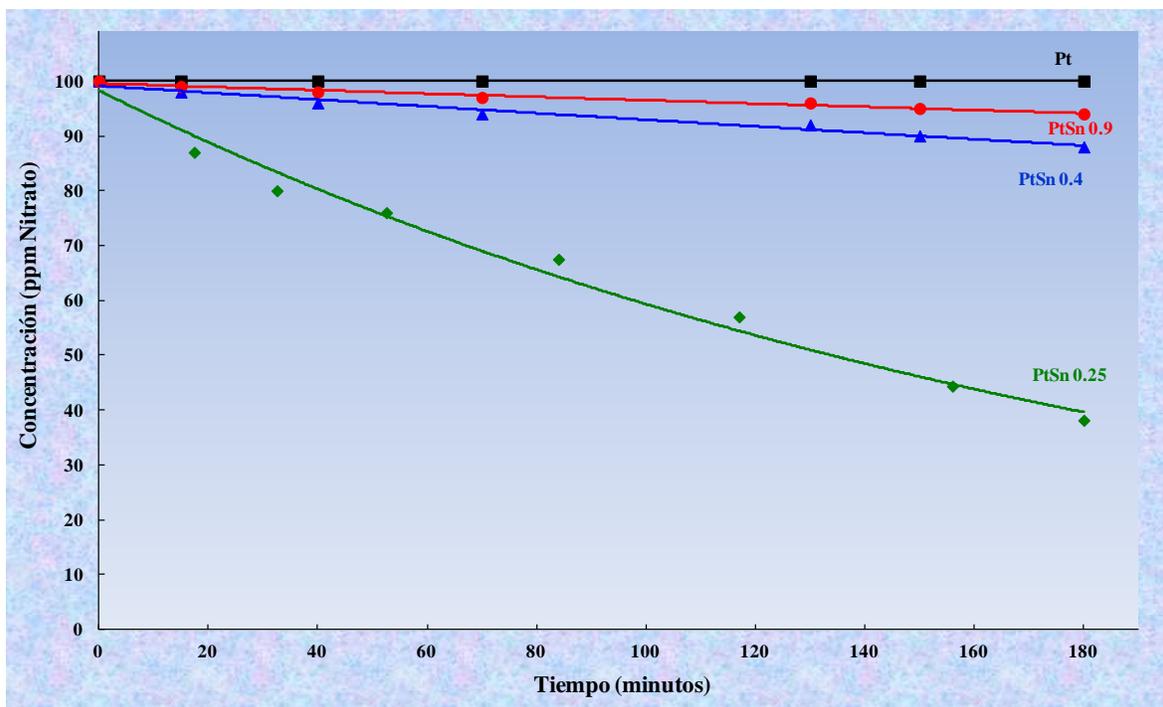


Figura V-1. Reducción de NO_3^- en función del tiempo de reacción para catalizadores a base de Pt con distintos contenidos de Sn

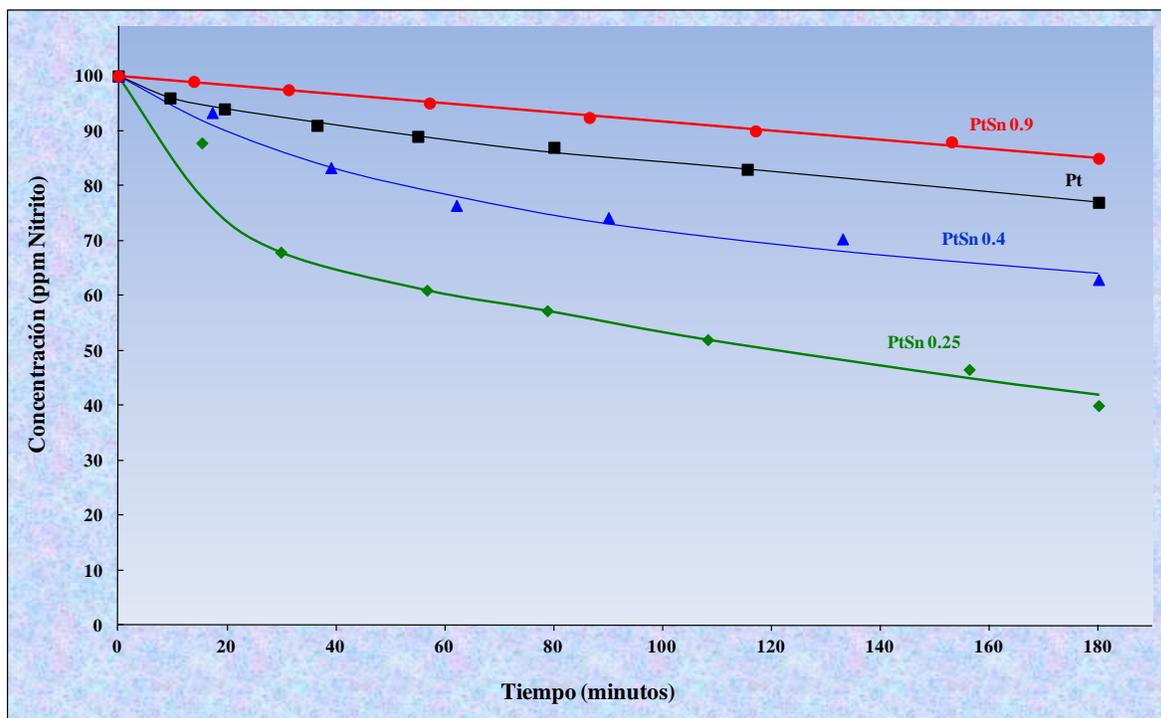


Figura V-2. Reducción de NO_2^- en función del tiempo de reacción para catalizadores a base de Pt con distintos contenidos de Sn

Al analizar los datos obtenidos para el catalizador monometálico $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observa que el mismo es activo para la reducción de NO_2^- pero no para la reducción de NO_3^- . Resultados idénticos se hallaron para catalizadores monometálicos a base de Pd [2] y referencias allí citadas]. Está ampliamente aceptado que para ser activo en la reducción de NO_3^- un catalizador debe poseer un cierto número de sitios bimetalicos y sitios monometálicos [2]. En el caso de los catalizadores basados en Pt soportados sobre carbón activado por ejemplo, los sitios bimetalicos permiten la reducción de NO_3^- a NO_2^- , los cuales pueden ser luego reducidos a N_2 o sobrerreducidos a NH_4^+ en los sitios monometálicos de Pt [3].

Con el objeto de estudiar la influencia de un metal promotor adicionado sobre el catalizador a base de Pt, se lo modificó con diferentes cantidades de Sn. De esta manera se estudia no solo el efecto del metal promotor en la eliminación de NO_3^- sino que además se analiza la influencia del contenido de Sn sobre esta misma reacción. Como se muestra en la **Figura V-1**, los catalizadores bimetálicos PtSn resultaron activos en la hidrogenación del NO_3^- , por lo tanto el Sn resultó efectivo como promotor.

A partir del análisis de las diferentes curvas de conversión de NO_3^- de la **Figura V-1** es evidente que la cantidad de Sn agregada sobre el catalizador tiene una marcada influencia sobre la actividad. El agregado de una pequeña cantidad de estaño (catalizador PtSnA0.25) incrementa notablemente la eliminación de NO_3^- , sin embargo, aumentos posteriores en la concentración de Sn provocan una disminución de la actividad (**Figura V-3**). Como se mencionó previamente, el Pt es inactivo para la reacción estudiada, por lo tanto el agregado de Sn debería conducir a la formación de un nuevo tipo de sitio activo en el cual el NO_3^- puede reducirse. Una explicación probable para este comportamiento puede darse en términos de los efectos electrónicos y geométricos que el Sn ejerce sobre el Pt. Tal como indican los resultados XPS los cuales fueron detallados en el Capítulo previo, la adición de Sn provoca el enriquecimiento electrónico del Pt lo que hace que el ión NO_3^- se adsorba menos fuertemente que sobre el Pt no modificado. Con el fin de explicar la influencia de la adición de estaño se deben considerar dos aspectos. Por un lado que el efecto electrónico es causado principalmente por la presencia de Sn(0), lo que hace aumentar la densidad electrónica sobre el Pt (**Capítulo IV, Tabla IV-8**). Por otro

lado, es importante considerar el efecto geométrico ya que los adátomos de Sn disminuyen el tamaño de los clusters de platino, dificultando la adsorción de NO_3^- y su posterior hidrogenación. Como consecuencia, la actividad del catalizador presenta un máximo en función del contenido de Sn, como se muestra en la **Figura V-3**. N. Barrabes *et al.* [4] demostraron para catalizadores PtCu que la actividad en la reducción de NO_3^- es dependiente de la relación atómica PtCu. Evaluaron catalizadores conteniendo 1% de Pt y contenidos de Cu de 0.05 a 5%. Hubo un aumento de la actividad catalítica cuando el contenido de cobre aumentó hasta 0.3%. Para contenidos de Cu superiores observaron una leve disminución en la conversión de NO_3^- . Para los catalizadores evaluados en el presente trabajo, se concluye también que la actividad de los sistemas bimetálicos depende principalmente de las cantidades de Sn que se hallan sobre el catalizador y de la influencia que el Sn tiene sobre el Pt. Entre los distintos catalizadores evaluados, el catalizador PtSnA0.25, el cual posee el menor contenido de Sn, resultó el más activo tal como se observa en la **Figura V-3**.

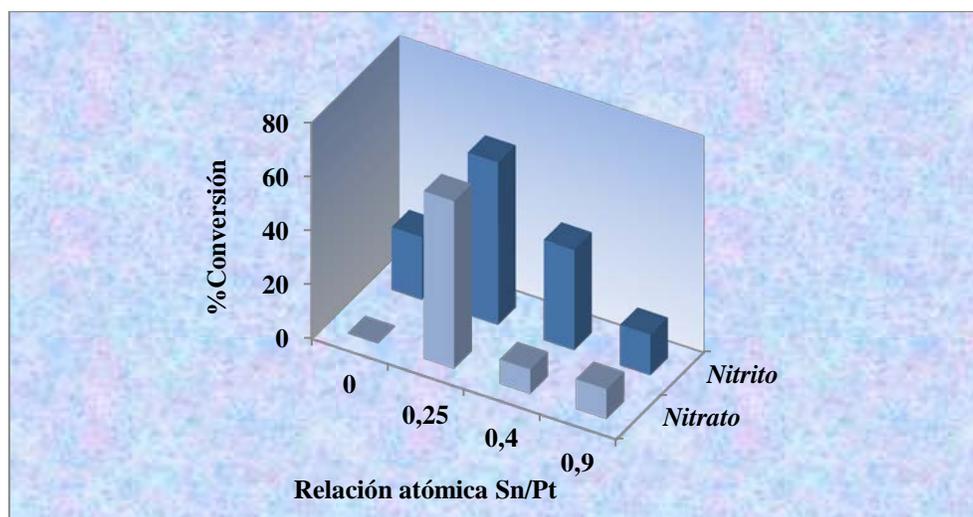


Figura V-3. Conversión de NO_3^- para catalizadores bimetalicos PtSn en función de la relación atómica Sn/Pt.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo van en el mismo sentido que los reportados por la bibliografía para catalizadores a base de Pd modificados con distintas cantidades de Sn [5]. De acuerdo a los autores, los catalizadores PdSn probados exhibían en su superficie ensambles de aleaciones PdSn junto con Pd puro, siendo su comportamiento en la desnitrificación de NO_3^- fuertemente dependiente de la relación entre ambos tipos de fases metálicas. Un comportamiento similar ha sido observado para catalizadores PtIn/ Al_2O_3 , donde el sistema con la menor carga del metal promotor resultó ser el más activo en la eliminación de NO_3^- [6]. Los autores han sugerido que probablemente grandes cargas de In obstaculizan el acceso de las moléculas de H_2 a los cristales de Pt, con la consecuente disminución de la actividad de los catalizadores.

En lo que respecta a la selectividad de la reacción, con los catalizadores a base de Pt con relación Sn/Pt < 0.9 no se detectó NO_2^- ni NH_4^+ evidenciando su alta selectividad a N_2 .

Únicamente para el catalizador PtSnA0.9 (Figura V-4) se generó NO_2^- durante el curso de la reacción. Este catalizador es poco activo en la eliminación de NO_3^- , el único producto obtenido fue NO_2^- ya que la suma de las cantidades de NO_3^- y NO_2^- permanece constante e igual a la cantidad inicial de NO_3^- .

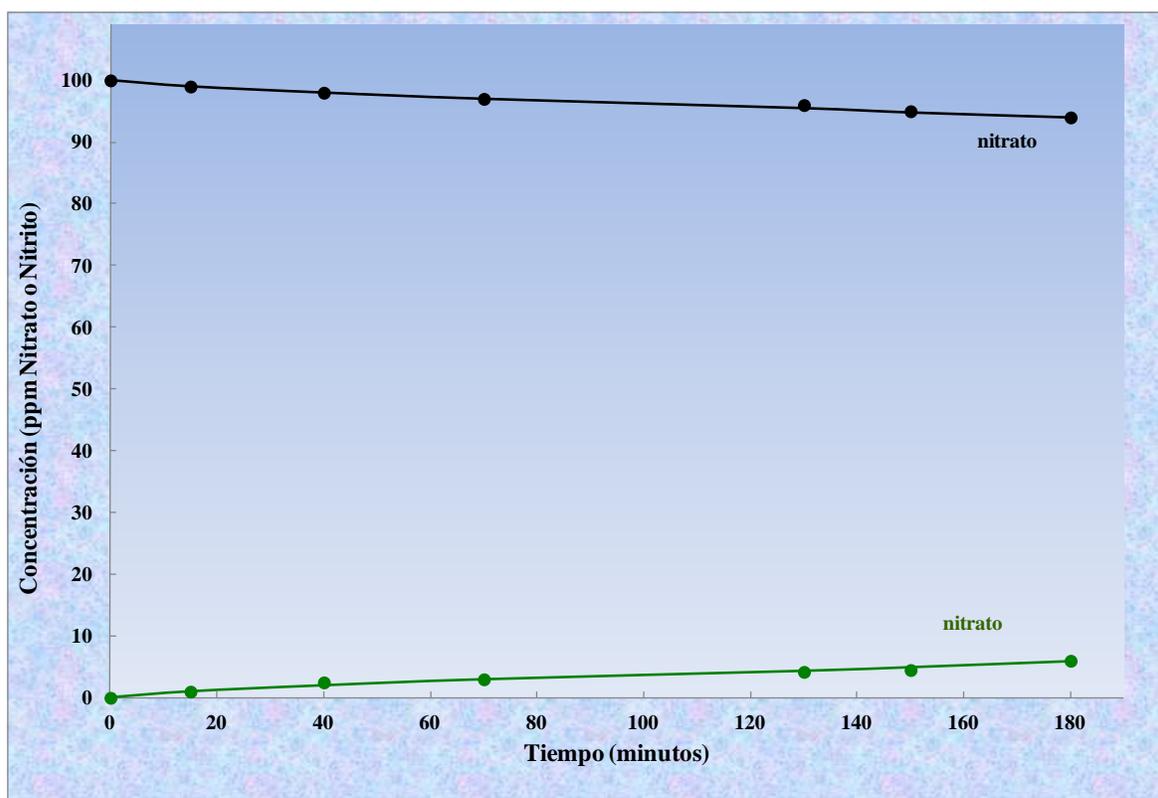


Figura V-4. Conversión de NO_3^- y generación de NO_2^- empleando el catalizador PtSnA0.9

Una explicación probable para la baja selectividad del catalizador PtSnA0.9 es que la alta cantidad de Sn presente en el mismo en comparación con el resto de la serie PtSn, elimina los clusters de Pt puro, por lo tanto se inhibiría la reducción de NO_2^- . Como ya fue mencionado por U. Prüsse *et al.* [7], la superficie del catalizador para ser activo en la

reducción de NO_3^- debe poseer cristales bimetálicos, probablemente aleaciones, junto a sitios monometálicos. Sin sitios monometálicos la reducción de NO_2^- no ocurriría, al igual que lo encontrado en el catalizador PtSnA0.9.

Anteriormente se mencionó que todos los catalizadores, excepto el catalizador PtSnA0.9, fueron altamente selectivos a N_2 . Nuevamente, al igual que lo discutido anteriormente para la actividad, la alta selectividad de los diferentes catalizadores estudiados puede ser explicada a través de un análisis que combina tanto efectos geométricos como electrónicos causados por la adición de Sn, asociado en este caso con la adsorción del ión NO_3^- . Los iones NO_3^- pueden ser adsorbidos sobre una superficie metálica a través de uno, dos o tres átomos de oxígeno (**Figura V-5**). En cualquiera de los tres casos de adsorción, la interacción con la superficie permite su reducción por medio del hidrógeno presente. La adsorción plana de NO_3^- llevaría a la hidrogenación simultánea de los tres átomos de oxígeno, generando N_2 sin formación de NO_2^- como producto intermedio (**Figura V-5 (a)**). Esta geometría de adsorción se ha propuesto para la interacción de oxoaniones con diferentes superficies de metal, tales como Hg [8]. Esta orientación puede esperarse por ejemplo en el caso de las superficies de Au(111), debido a que la distribución de los átomos en el plano de la superficie (111) para los metales que poseen estructura cúbica centrada en las caras es particularmente compatible con la adsorción de oxoaniones de simetría triangular plana. La técnica espectroscópica IR ha demostrado que esta es la configuración que presenta el ion HSO_4^- en la cara (111) de un cristal de Pt [9].

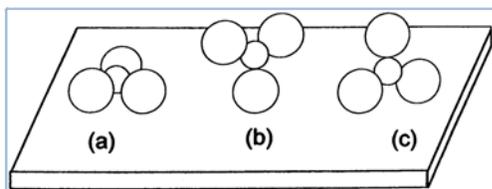


Figura V-5. Orientaciones posibles para la adsorción del ión NO_3^- sobre una superficie metálica: (a) adsorción plana; (b) a través de un átomo de oxígeno; (c) a través de dos átomos de oxígeno. (Tomado de [10]).

Como se ha mencionado, la adición de Sn disminuye el tamaño de los ensambles de Pt. Cuando el cluster alcanza un cierto tamaño mínimo, el ión NO_3^- ya no puede ser absorbido en forma plana y su adsorción sería básicamente como se indica en la **Figura V-5 (b)**, lo que explica la detección de NO_2^- en el curso de la reacción. Este sería el caso del catalizador PtSnA0.9.

Un comportamiento similar a lo obtenido con los sistemas PtSn, es decir, la no generación de NO_2^- durante la hidrogenación de NO_3^- , también fue observado por Mikami *et al.* [11] utilizando catalizadores de Pt promovidos con Ni. En el mismo sentido, Barrabés *et al.* [4] reportaron como una característica importante de una serie de catalizadores de PtCu estudiados por ellos, que la fase líquida estaba completamente libre de nitritos y amonio, lo que significa que el NO_3^- se transformó por completo a nitrógeno.

Una alta selectividad a N_2 en la reducción de NO_2^- y la no detección de este anión cuando se reduce el NO_3^- también fue verificado por Garron *et al.* [12] quienes utilizaron catalizadores PdSn/ γ - Al_2O_3 y PdSn/ SiO_2 . Ellos atribuyeron la no detección de NO_2^- durante la reducción de NO_3^- , a la alta actividad de estos catalizadores en la eliminación de

NO_2^- . Con respecto a la selectividad hacia N_2 , este parámetro fue relacionado con el número de sitios de estaño metálico en interacción con paladio. Como se mencionó en el Capítulo II la reducción de iones NO_2^- se produce principalmente en los sitios de paladio metálico. Por lo tanto hay una marcada influencia de la cantidad de estaño metálico en interacción con el paladio sobre la actividad, lo cual podría ser explicado en términos de efectos electrónicos.

Los mismos catalizadores evaluados en la eliminación de NO_3^- como se describió previamente, se emplearon en la eliminación de NO_2^- . En la **Figura V-2** se presentan las curvas obtenidas para esta reacción, apreciándose que todos los catalizadores, tanto el monometálico como los bimetálicos, fueron activos en la eliminación de NO_2^- . Al igual que en la reducción de NO_3^- , el catalizador PtSnA0.25 fue el más activo. Durante el transcurso de la reacción se detectó un aumento significativo de pH, inherente a la reducción del NO_2^- . Sin embargo, pese a este aumento de pH, no se detectó ion NH_4^+ en la solución, indicando una alta selectividad de la reacción a N_2 . El proceso de reducción propuesto para el NO_2^- , es por lo tanto:



Esta vía de reducción del NO_2^- mostrada en la ecuación (1) está de acuerdo con lo propuesto en la bibliografía [13]. El hecho de que no se observara coloración en la solución permitió descartar la formación de intermediarios NO_x , tanto para la reducción de NO_3^- como de NO_2^- .

Como último análisis de los catalizadores PtSn soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se compararon las velocidades iniciales (V_0) obtenidas a partir de las curvas de conversión de NO_3^- o NO_2^- (**Tabla V-1**), la cuales se calcularon según la siguiente ecuación:

$$V_0 = \frac{[mg / L_{t_0} - mg / L_t]}{t - t_0}$$

Tabla V-1. V_0 y concentraciones finales (C_f) calculadas para la conversión de NO_3^- o NO_2^- para catalizadores PtSnA

<i>Catalizador</i>	$V_0\text{NO}_3^-$ (mg/L NO_3^- /min)	$C_f\text{NO}_3^-$ (mg/L NO_3^-)	$V_0\text{NO}_2^-$ (mg/L NO_2^- /min)	$C_f\text{NO}_2^-$ (mg/L NO_2^-)
PtA	0	100	0.42	77
PtSnA0.25	0.74	38	0.79	42
PtSnA0.4	0.13	88	0.38	64
PtSnA0.9	0.06	94	0.07	85

A partir de la **Tabla V-1** se evidencia que las velocidades iniciales de reacción de NO_2^- son similares que las de NO_3^- , a excepción del catalizador PtSnA0.4.

V-1.2. Catalizadores monometálicos Pt/SiO₂ y catalizadores bimetálicos PtSn/SiO₂

En este apartado se presentan los resultados de la reducción de NO_3^- y NO_2^- empleando los catalizadores soportados sobre SiO_2 preparados de acuerdo a lo que ya fue presentado en el Capítulo III. Los resultados de la eliminación de NO_3^- en función del tiempo se muestran en la **Figura V-6**. Para estos sistemas, la máxima actividad se obtuvo con el catalizador PtSnS0.25. El catalizador monometálico da una conversión

prácticamente nula, de manera análoga a lo que sucede con el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃. El orden de actividad en la conversión de NO₃⁻ fue:



Solo para el catalizador PtSnS0.25 la concentración final de NO₃⁻ que fue de 34 ppm estuvo por debajo del límite máximo permitido por la UE (50mg/L). Como fue postulado para catalizadores PtSnA, el aumento en el contenido de Sn conduce a una disminución considerable en la actividad; el efecto más notable en la disminución de la conversión del NO₃⁻ se obtuvo con el catalizador con el mayor contenido de Sn.

Con los sistemas PtSn soportados sobre SiO₂ no se detectaron NO₂⁻ ni NH₄⁺ entre los productos finales ni coloración de la solución, por lo tanto se infiere que no se formaron NO_x y que el único producto de la reacción fue el N₂. Este comportamiento se observó aún con los catalizadores con mayor contenido de Sn, a diferencia de lo observado en los sistemas soportados sobre Al₂O₃. N. Barrabés *et al.* [2] postularon en un artículo reciente que el promotor Sn es el mejor en cuanto a selectividad en la reacción estudiada y que la relación atómica de los metales tienen un papel fundamental en el rendimiento de los catalizadores empleados.

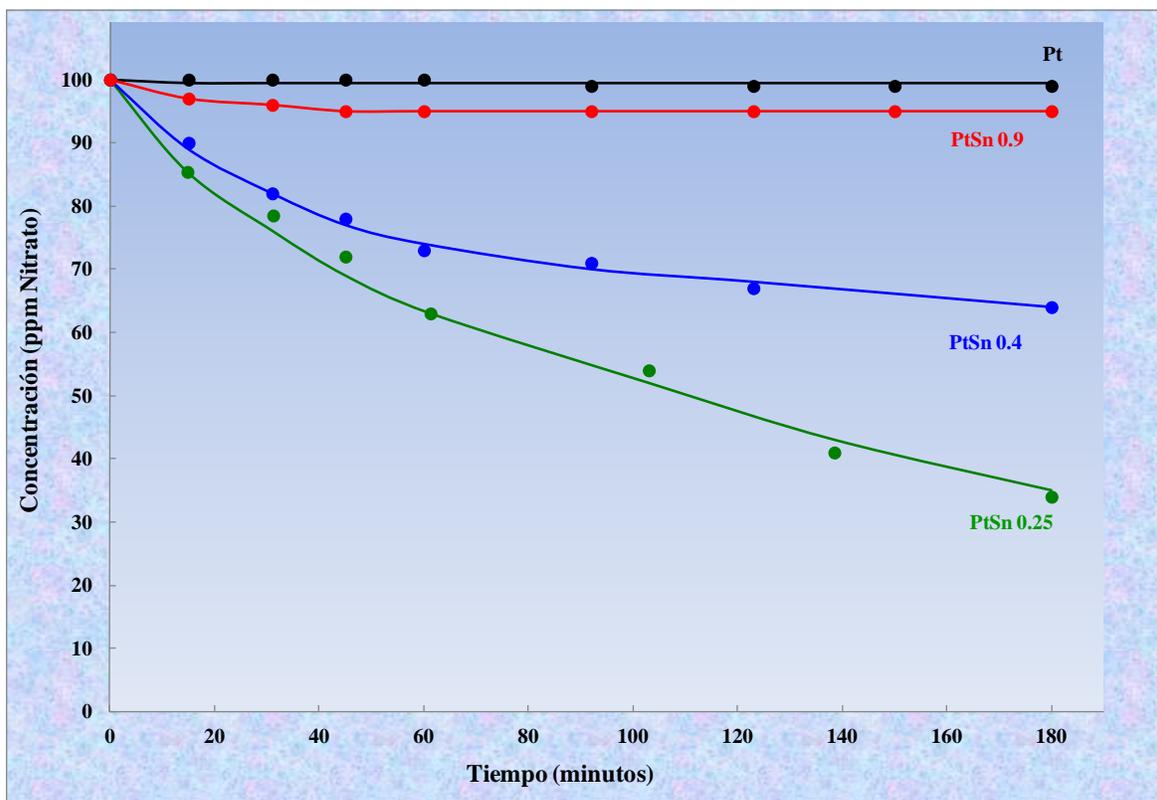


Figura V-6. Reducción de NO_3^- en función del tiempo de reacción para catalizadores a base de Pt soportados en SiO_2 con distintos contenidos de Sn

Las curvas de conversión del anión NO_2^- se muestran en la **Figura V-7**. Al igual que lo obtenido para los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, todos los catalizadores soportados sobre SiO_2 fueron activos en la eliminación de este anión.

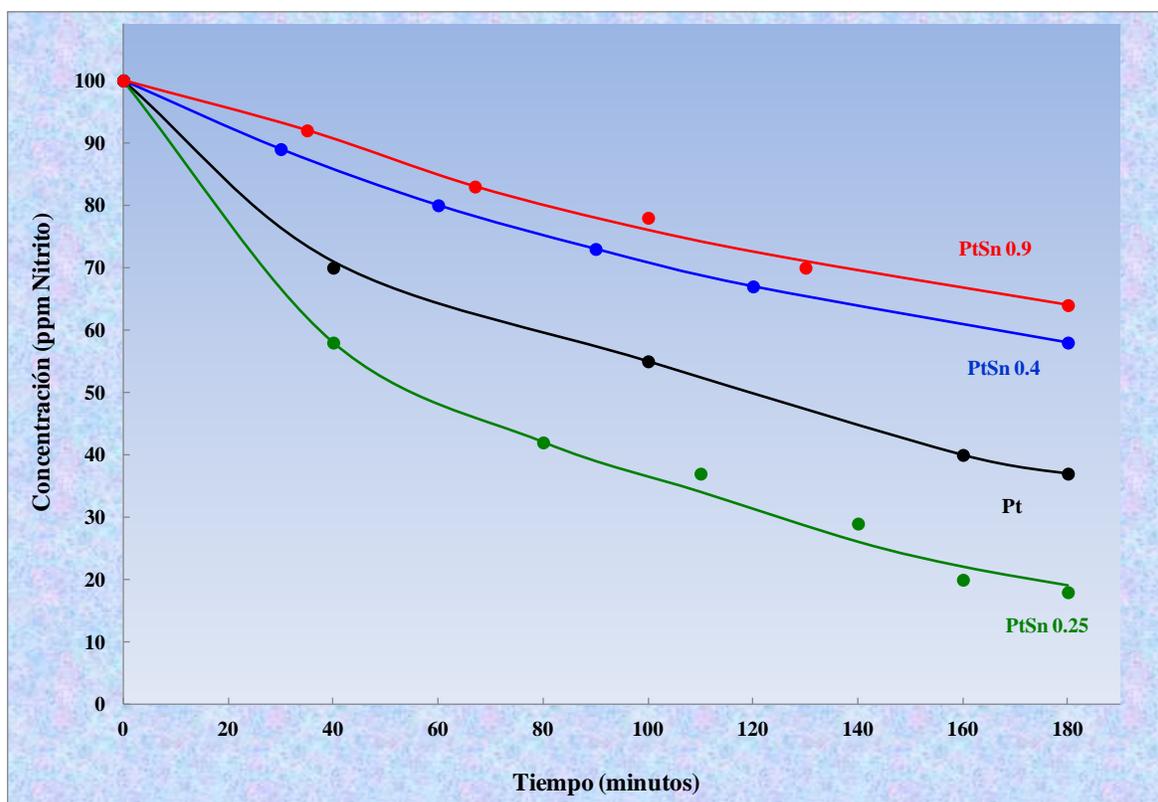


Figura V-7. Reducción de NO_2^- en función del tiempo de reacción para catalizadores a base de Pt soportados en SiO_2 con distintos contenidos de Sn

Análogamente a los resultados obtenidos para la hidrogenación de NO_3^- , el catalizador con mayor contenido de Sn (PtSnS0.9) fue el menos activo y el que posee menor contenido de Sn (PtSnS0.25) fue considerablemente superior en comparación con el resto de los catalizadores evaluados.

Para los catalizadores soportados sobre SiO_2 también se calcularon las velocidades iniciales para la conversión de NO_3^- y NO_2^- de forma idéntica a lo calculado para los catalizadores PtSnA (**Tabla V-2**). Las V_0 para la eliminación de NO_3^- y NO_2^- en los catalizadores PtSnS fueron similares a las obtenidas con los catalizadores PtSnA. En

comparación con los sistemas PtSnA las V_0 fueron superiores algo superiores aunque el nivel de conversión final alcanzado fueron similares.

Tabla V-2. V_0 y concentraciones finales (C_f) calculadas para la conversión de NO_3^- o NO_2^- para catalizadores PtSnS

<i>Catalizador</i>	$V_0 \text{NO}_3^-$ (mg/L NO_3^- /min)	$C_f \text{NO}_3^-$ (mg/L NO_3^-)	$V_0 \text{NO}_2^-$ (mg/L NO_2^- /min)	$C_f \text{NO}_2^-$ (mg/L NO_2^-)
PtS	0	100	0.75	37
PtSnS0.25	0.98	34	1.05	19
PtSnS0.4	0.66	64	0.36	58
PtSnS0.9	0.20	95	0.22	64

Dado que los P.I. de los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 son diferentes, era esperable que la actividad en la eliminación de NO_3^- y NO_2^- fuera diferente. Marchesini *et al.* [6] trabajando a un pH controlado de 5.5 encontraron que la eliminación de NO_3^- fue superior para el soporte Al_2O_3 . Este grupo de investigación atribuyó la menor actividad del soporte SiO_2 en la eliminación de NO_3^- al menor P.I. de este soporte (3.2) en comparación con el de la Al_2O_3 (7.7), por lo tanto un menor P.I. disminuiría la velocidad de adsorción de los iones NO_3^- sobre el soporte. En este trabajo de Tesis se trabajó sin control de pH, por lo tanto el valor de pH está por encima del valor del P.I para ambos soportes y las superficies de estos soportes cargadas positivamente. La explicación de la diferente actividad obtenida por el grupo de Marchesini *et al.* [6] no podría aplicarse a este trabajo.

En los sistemas analizados en el presente trabajo, los catalizadores soportados sobre SiO_2 fueron similares a los soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en cuanto a actividad, sin embargo

ninguno de los sistemas PtSn, independientemente de la relación atómica Sn/Pt evaluada, lograron una conversión completa de NO_3^- . En un trabajo recientemente publicado por O. Salomé *et al.* [3] emplearon catalizadores PtSn soportados sobre TiO_2 , los sistemas PtSn evaluados por ese grupo mostraron una baja actividad en la reducción de NO_3^- . Además la selectividad a N_2 de la reacción fue baja, fundamentalmente por la presencia de un alto contenido de NH_4^+ . En este trabajo de O. Salomé *et al.* [3] el precursor de Sn fue la sal $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mientras que en esta Tesis en cambio se empleó un precursor organometálico. Muy probablemente el método de preparación empleado en esta Tesis sea responsable de la alta selectividad hallada en nuestro caso. Una posible explicación sería dada por el hecho de que al utilizar un método de preparación derivado de QOMS/M, la mayor parte del Pt se encuentra formando clusters bimetalícos quedando una baja proporción de sitios monometalícos responsable de la hidrogenación de los NO_2^- .

Bernt *et al.* [16] emplearon catalizadores PdSn en el cual el Sn fue depositado utilizando SnCl_2 o $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$. Observaron que la presencia de aleaciones PdSn_x y de Sn (0) en los catalizadores preparados a partir de $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ mejoraron la actividad en comparación con los catalizadores preparados con SnCl_2 . A igual que en el trabajo Bernt *et al.* [16] el precursor de Sn empleado en esta Tesis doctoral fue $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$.

La técnica empleada en esta Tesis para la preparación de catalizadores PtSn a partir del la utilización de técnicas derivadas de la QOMS/M permitió preparar fases catalíticas controladas por reacción del metal de transición Pt soportado (SiO_2 o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con el compuesto organometálico que contiene Sn. Se obtienen catalizadores bimetalícos que

pueden formar aleaciones. Además, la presencia del Sn (metal inactivo), modifica las propiedades electrónicas del Pt (metal activo), modificando el comportamiento de la fase catalítica.

CONCLUSIONES PARCIALES PARA SISTEMAS Pt y PtSn

- ✓ Se ensayaron una serie de catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ y PtSn/SiO₂ en las reacciones de reducción de NO₃⁻ y NO₂⁻, variándose el contenido de Sn sobre los sistemas PtSn.
- ✓ La cantidad de Sn agregada tiene una marcada influencia sobre la actividad y selectividad de los catalizadores en la eliminación catalítica tanto de NO₃⁻ como de NO₂⁻.
- ✓ Una pequeña cantidad de Sn agregada incrementa notablemente la conversión tanto de NO₃⁻ como de NO₂⁻, sin embargo aumentos en la cantidad de Sn tienen un efecto negativo sobre la actividad.
- ✓ La selectividad a N₂ fue muy buena para todos los sistemas estudiados debido a la no detección del intermediario NO₂⁻ y el producto NH₄⁺; no se evidenció además una coloración de la solución (indicando ausencia de NO_x). En lo que respecta a la selectividad, la única excepción fue el catalizador PtSnA0.9, en donde si se evidenció formación de NO₂⁻. Una justificación de por qué de la formación de este ión es probablemente debido a que un alto contenido de Sn genera una alta concentración de sitios bimetálicos, dejando pocos sitios monometálicos activos para la reducción de NO₂⁻.

V-2. Sistemas Pd y PdCu

En este apartado se describen los resultados de actividad y selectividad para sistemas Pd y PdCu soportados sobre diferentes soportes.

V-2.1 Catalizadores monometálicos Pd/ γ - Al_2O_3 y catalizadores bimetalicos PdCu/ γ - Al_2O_3

Los catalizadores Pd, PdCu0.5 y PdCu1.0 soportados sobre γ - Al_2O_3 se evaluaron en la reducción catalítica de NO_3^- . Los resultados pueden observarse en la **Figura V-8**.

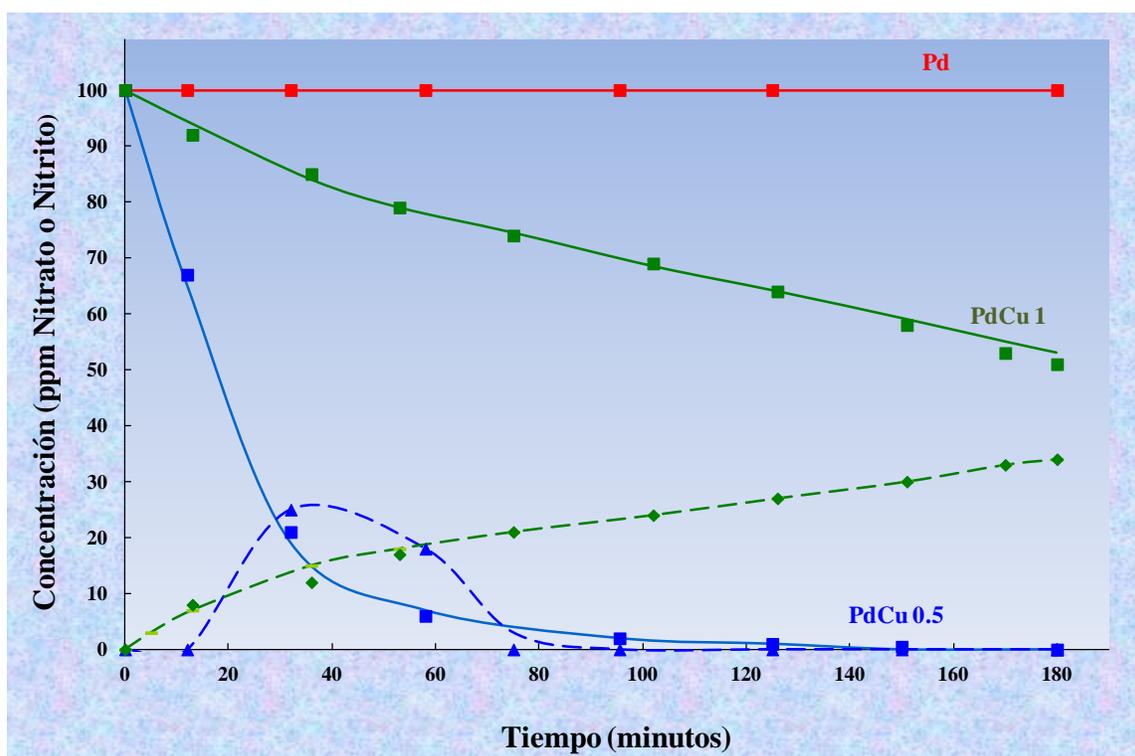


Figura V-8. Reducción de NO_3^- (línea continua) y generación de NO_2^- (línea punteada) en función del tiempo para catalizadores Pd y PdCu soportados sobre γ - Al_2O_3

En la **Figura V-8** se representa la conversión del ión NO_3^- en función del tiempo. Tal como ya ha sido referido al estudiar los catalizadores a base de Pt, el catalizador Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no resulta activo en la reducción de NO_3^- . Los sistema bimetalicos, por otra parte, son activos para la reducción de NO_3^- y ésta es claramente dependiente del contenido de Cu. Análogamente a lo observado para los catalizadores PtSn evaluados previamente dentro de este mismo capítulo, el máximo de actividad se logra con el menor contenido de promotor (catalizador PdCu0.5). Para el catalizador con mayor contenido de Cu se detectó la formación de NO_2^- durante todo el transcurso de la reacción, mientras que en el catalizador PdCu0.5 también se generó NO_2^- en la primera parte de la reacción, el mismo fue desapareciendo a partir de los 40 minutos de reacción, evidencia el carácter de intermediario de este ión. En lo que se refiere a la generación de NH_4^+ , este fue determinado al final de la reacción para ambos catalizadores bimetalicos, obteniéndose valores de 3ppm y 7ppm para PdCu1 y PdCu0.5 respectivamente.

Además de la eliminación catalítica de NO_3^- , se evaluaron los catalizadores Pd, PdCu0.5 y PdCu1.0 soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la eliminación de NO_2^- (**Figura V-9**).

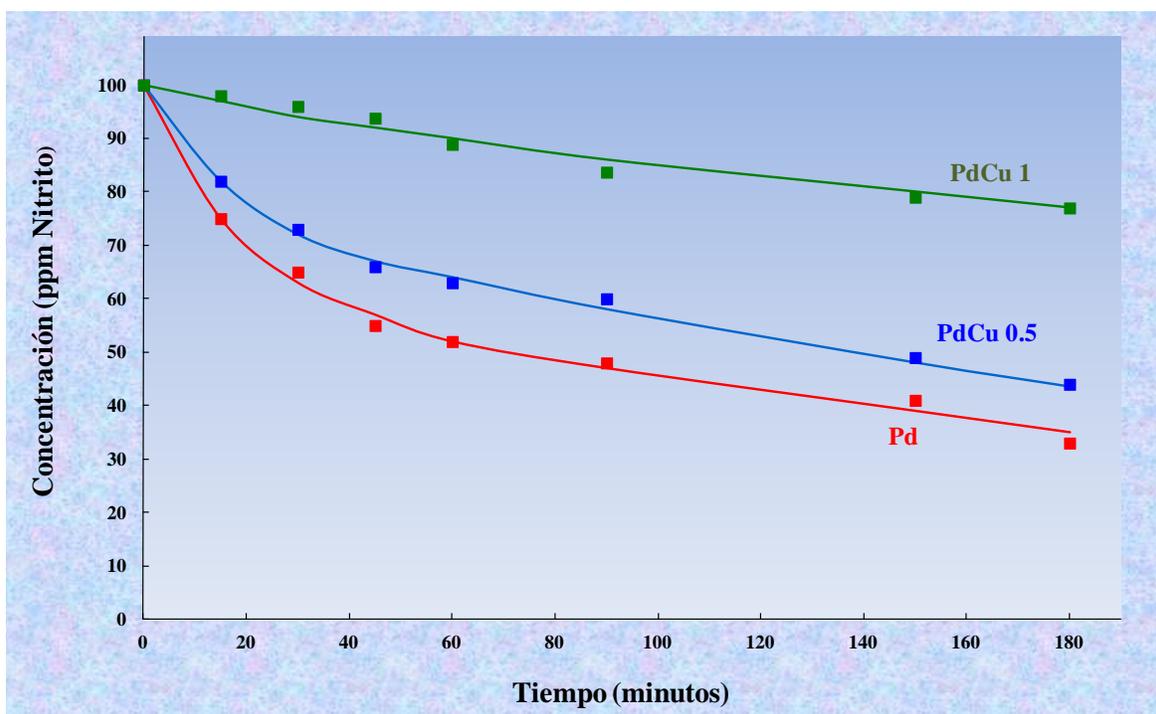


Figura V-9. Reducción de NO_2^- en función del tiempo para catalizadores Pd y PdCu soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Todos los catalizadores empleados, tanto el monometálico como los bimetálicos, fueron activos en la eliminación de NO_2^- , siendo el más activo el catalizador monometálico. Contrariamente a lo que sucede en la reducción de nitrato, la reducción de nitrito procede rápidamente sobre el catalizador monometálico concordantemente con lo que se encuentra en la bibliografía [15].

De los resultados hallados en este apartado se puede concluir que el sistema bimetálico PdCu0.5 es mejor que el PdCu1 en cuanto a actividad; por lo tanto la relación PdCu0.5 será la que se utilizará para el resto de los ensayos desarrollados en esta Tesis.

V-2.2. Catalizadores Pd y PdCu soportados sobre Al₂O₃, ZrO₂, 5%ZrO₂-Al₂O₃, 10%ZrO₂-Al₂O₃ y 15%ZrO₂-Al₂O₃

En este apartado se describen primero los resultados de conversión de NO₃⁻ y NO₂⁻ empleando catalizadores monometálicos Pd y luego de los sistemas bimetálicos PdCu soportados sobre materiales que contienen zirconia.

En la **Tabla V-3**, se detallan los valores de conversión luego de 180 minutos de reacción para los aniones NO₃⁻ y NO₂⁻ empleando catalizadores monometálicos Pd. Estos valores de conversión son expresados como conversión (X%) y se calcularon según:

$$X\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

En donde C_i es la concentración inicial de NO₃⁻ o NO₂⁻ y C_f es la concentración final de los mismos iones luego de 180 minutos de reacción.

Tabla V-3. Conversión (X%) de NO₃⁻ y de NO₂⁻ determinadas luego de 180 minutos de reacción

<i>Catalizador</i>	<i>X%(NO₃⁻)</i>	<i>X%(NO₂⁻)</i>
PdAl	0	13
PdZr	28	33
Pd5%Zr-Al	17	21
Pd10%Zr-Al	12	18.5
Pd15%Zr-Al	8	17

Los catalizadores monometálicos soportados sobre Zr y Zr-Al fueron activos en la reducción de NO_3^- . Con el objeto de descartar alguna influencia del soporte Zr sobre la actividad de los catalizadores en la reducción de NO_3^- se realizó un ensayo en blanco con el soporte en ausencia de cualquier fase metálica. Los resultados obtenidos indicaron que el soporte es inerte en dicha reducción. Esta última experiencia muestra que si bien el soporte no es por sí mismo activo, debe de existir alguna interacción entre el soporte conteniendo Zr y el Pd de manera tal que el sistema resultante sea reactivo en la hidrogenación de NO_3^- . Se atribuye específicamente que solo el soporte Zr y no el soporte Al es el que influye sobre la eliminación del anión en cuestión ya que el catalizador monometálicos PdAl fue completamente inactivo en su reducción.

Del análisis de los resultados del párrafo previo es importante destacar que no solo se precisa de ensambles bimetálicos para la eliminación de NO_3^- como ya se ha especificado y descrito en el Capítulo III, sino que también el soporte puede tener una marcada influencia o aún ser activo.

Los resultados derivados de la eliminación de NO_2^- empleando catalizadores monometálicos a base de Pd también son reportados en la **Tabla V-3**. Al igual que lo obtenido en este capítulo para catalizadores a base de Pt (soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o SiO_2) los catalizadores monometálicos a base de Pd fueron activos en la eliminación de NO_2^- . El catalizador soportado sobre ZrO_2 fue el más activo, los catalizadores Zr-Al mostraron una actividad similar y el catalizador soportado sobre Al no solo fue el menos activo sino el

menos selectivo a N_2 ya que se determinó entre los productos de la reacción el catión NH_4^+ .

Posteriormente a la hidrogenación de NO_3^- y NO_2^- empleando catalizadores monometálicos se evaluaron los sistemas bimetálicos PdCu (**Figura V-10**). Cuando los sistemas son soportados sobre Zr o Al puros, los resultados en cuanto a actividad no fueron muy promisorios y resulta evidente una desactivación de los mismos en función del tiempo probablemente por el aumento del pH durante la reacción. La actividad del catalizador PdCu/Zr fue levemente superior al catalizador PdCu/Al. Para el catalizador soportado sobre alúmina pura, no solo se comprobó una baja conversión de NO_3^- sino que además se observó un continuo incremento en la generación del anión NO_2^- durante el transcurso de la reacción y la generación de NH_4^+ (5ppm) al final de la reacción. Para el soporte Zr en cambio no se observó formación de NO_2^- ni NH_4^+ .

Los resultados de conversión de NO_3^- en función del tiempo para los sistemas PdCu soportados sobre Zr-Al se muestran en la **Figura V-10**. La adición de una pequeña cantidad de Zr sobre el soporte Al (soporte 5%Zr-Al) no cambió prácticamente las propiedades texturales de la alúmina como se detalló en el Capítulo IV pero si propició que mejore notablemente la conversión de NO_3^- . Los catalizadores PdCu soportados sobre los óxidos $ZrO_2-Al_2O_3$ siguen un comportamiento similar a lo hallado por Strukul *et al.* [15] empleando microesferas de ZrO_2 para la misma reacción.

No solo mejoró la actividad este agregado de Zr sino que además no se detectaron los productos NO_2^- y NH_4^+ . Para los soportes modificados con ZrO_2 al igual que la

mayoría de los catalizadores PdCu ensayados en la literatura, la conversión de NO_3^- fue completa.

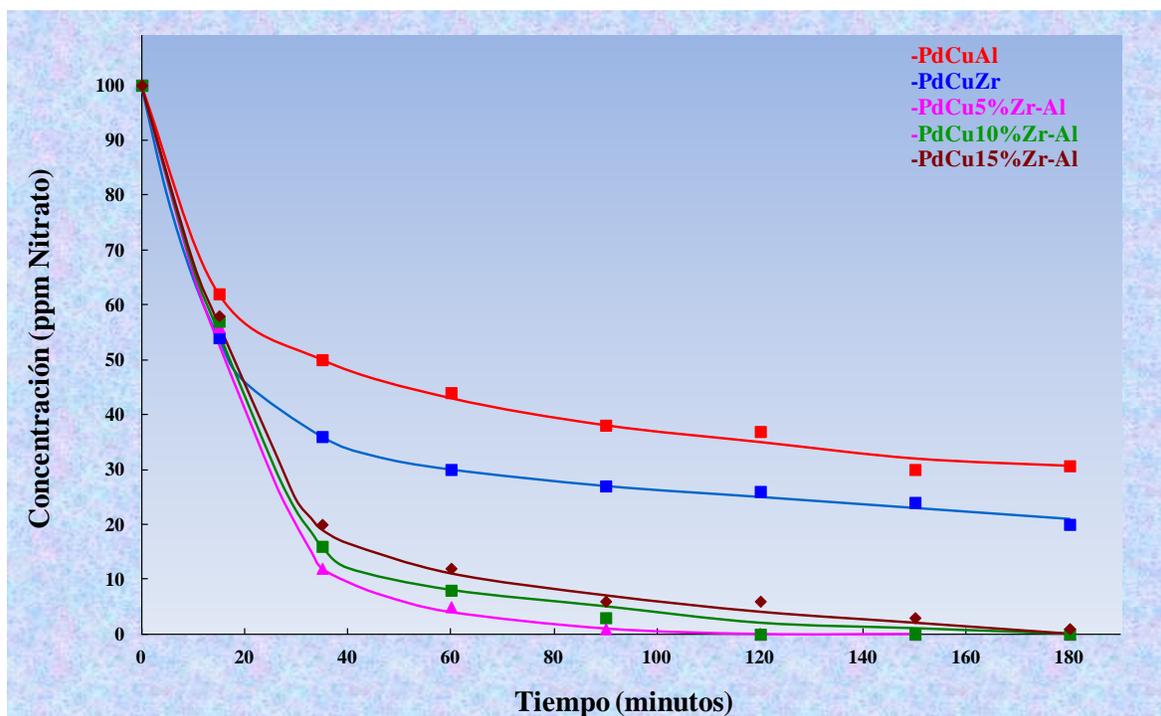


Figura V-10. Perfil de concentración de NO_3^- en función del tiempo para los diferentes catalizadores ensayados PdCu.

La actividad obtenida para los sistemas PdCu soportados sobre Zr-Al fue elevada con una alta conversión durante los primeros treinta minutos de reacción, transcurrido ese lapso de tiempo, al igual que los observado para sistemas PdCu soportados sobre Zr o Al, la reacción se desacelera notablemente, disminuyendo por lo tanto la reducción de NO_3^- . Tal como fue postulado por diversos autores [17] el aumento del pH hace disminuir la tasa de conversión de NO_3^- . Se postula que la presencia de OH^- bloquearía el acceso de los NO_3^- a los sitios activos del catalizador [13].

Los líquidos de reacción para los catalizadores PdCu/Zr-Al estuvieron libres NO_2^- y NH_4^+ indicando una alta selectividad de estos catalizadores hacia N_2 .

La menor conversión del catalizador PdCu/Zr comparada con los catalizadores PdCu/Zr-Al podría deberse a las características de la ZrO_2 tales como su menor área superficial y distinta distribución de poros. Mediante las técnicas de caracterización empleadas para el análisis de los soportes Al, Zr y Zr-Al (ver Capítulo IV) fue posible concluir que hay un depósito efectivo de la zirconia sobre la alúmina y que la estructura cristalina de la zirconia se mantiene luego de que es soportada; siendo más evidente en el soporte con mayor contenido de zirconia (15%Zr-Al). Este depósito de la zirconia sobre el soporte Al no afectó ni su estructura ni las propiedades texturales que caracterizan este último soporte. Sin embargo, sobre la ZrO_2 no fue posible obtener una fase bimetalica PdCu homogénea, ya que de acuerdo a los diagramas de TPR (**Figura IV-12**) al menos una fracción del Cu depositado no se encontraría en íntimo contacto con el Pd, lo que conduciría a un menor número de sitios activos bimetalicos con la consecuente menor conversión de NO_3^- obtenida en el mismo período de tiempo.

Con respecto a la selectividad, como ya se mencionó previamente, los catalizadores conteniendo ZrO_2 en el soporte no mostraron la formación ni de NO_2^- ni de NH_4^+ , indicando que el N_2 es el único producto formado. El catalizador PdCuAl generó NO_2^- y NH_4^+ en el transcurso de la reacción, mostrando un comportamiento similar al de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para estos catalizadores es generalmente aceptado que la reducción de NO_3^- es una reacción en etapas: el NO_3^- es inicialmente reducido a NO_2^- por el cobre, seguido por

una reducción de NO_2^- principalmente sobre sitios de Pd. El Cu tiene el rol de agente reductor, requiriendo del Pd para estabilizarse en un estado parcialmente reducido por “spillover” de hidrógeno [16]. Para obtener una efectiva estabilización del Cu es necesario un íntimo contacto entre el Pd y el Cu. En los catalizadores utilizados en este trabajo de Tesis, el perfil de TPR del catalizador PdCu/15%Zr-Al, por ejemplo, muestra la presencia de una única banda de consumo de hidrógeno asignada a la reducción conjunta de Pd y Cu, lo que está indicando que ambas especies se encuentran efectivamente en íntimo contacto.

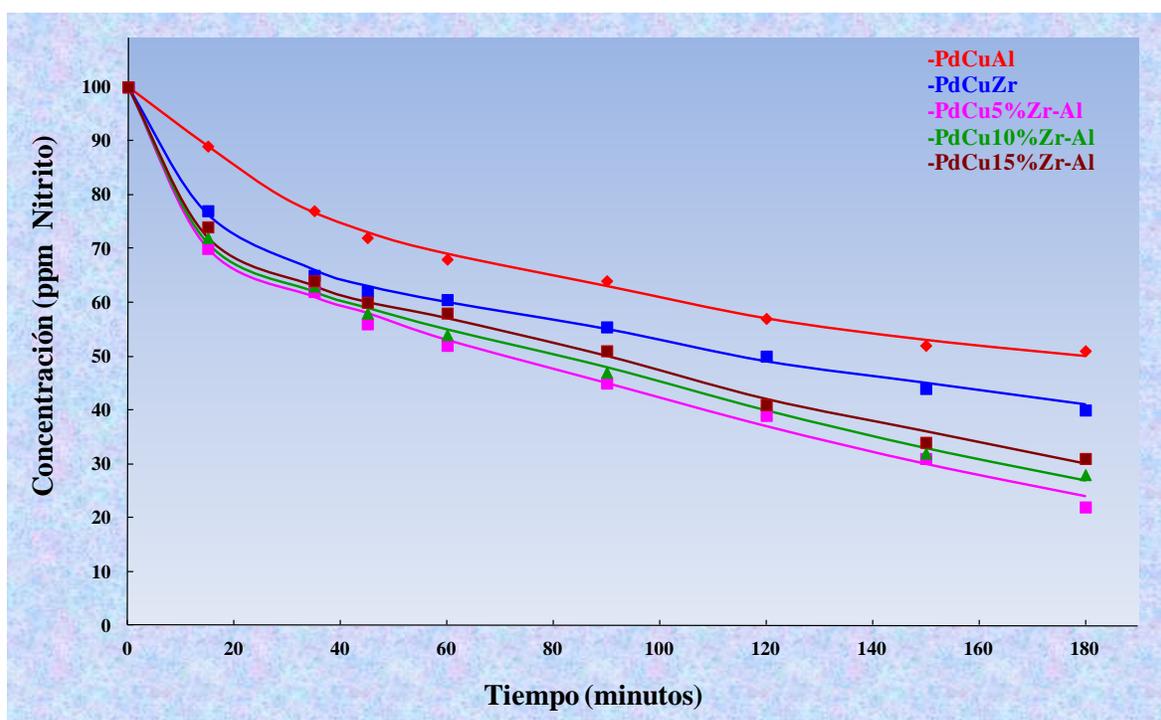


Figura V-11. Perfil de concentración de NO_2^- en función del tiempo para los diferentes catalizadores ensayados: PdCu/Zr, PdCu/Al, PdCu/5%Zr-Al, PdCu/10%Zr-Al y PdCu/15%Zr-Al

Las curvas de conversión de NO_2^- se muestran en la **Figura V-11**. En el análisis de la actividad en la reducción de nitritos se observa una dependencia en la conversión de este anión similar a los resultados mostrados para estos mismos catalizadores en la reducción de nitratos. Sin embargo, la conversión de NO_2^- es mucho más lenta que la conversión de NO_3^- . Una posible explicación sería que a mayor contenido de zirconia se favorece la interacción PdCu, generándose una mayor cantidad de sitios bimetalicos activos para la reducción de nitratos. Por este motivo, quedarían menos sitios monometalicos de Pd lo que originaría una menor actividad para la reducción de nitritos conforme aumenta el porcentaje de Zr en el soporte modificado.

Con respecto a la selectividad, el comportamiento es análogo a lo observado con nitratos, esto es, no se detectó formación de NH_4^+ al final de cada experiencia, por lo tanto para todos los catalizadores soportados sobre los óxidos Zr y Zr-Al se obtuvo una alta selectividad a nitrógeno.

CONCLUSIONES PARCIALES PARA SISTEMAS Pd y PdCu

- ✓ Se estudiaron la actividad y selectividad en la reducción de NO_3^- en agua, con catalizadores de Pd y PdCu soportados sobre $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, y se los se comparó con los soportados sobre ZrO_2 y Al_2O_3 puras.
- ✓ Se prepararon y caracterizaron soportes a base de alúmina modificada con cantidades crecientes de ZrO_2 . Estos soportes resultaron muy eficientes,

combinando las propiedades químicas de ZrO_2 con la alta área superficial y la estabilidad de la alúmina.

- ✓ Los catalizadores con el soporte modificado incrementaron la conversión de NO_3^- con respecto a la ZrO_2 y la Al_2O_3 puras, generando N_2 sin formación de NO_2^- ni formación de NH_4^+ .

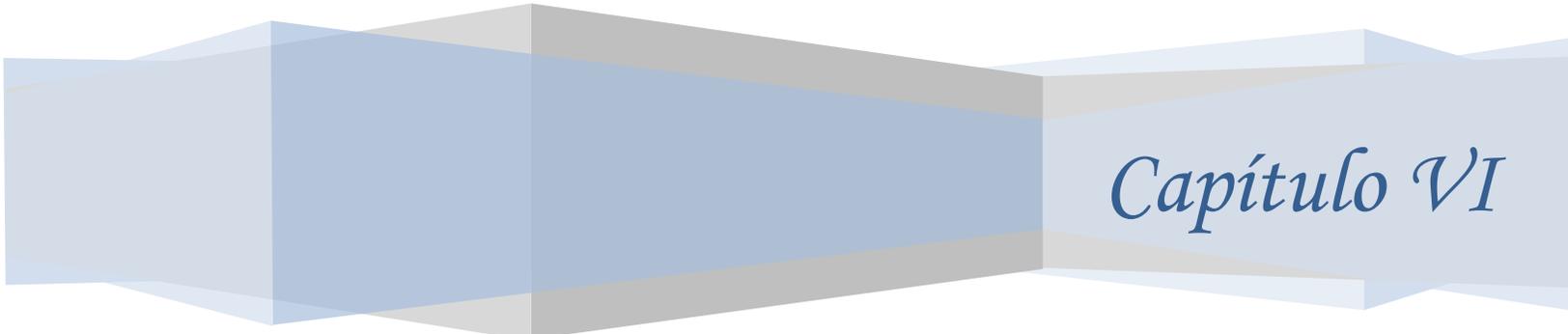
Referencias

1. W. D. Rhodes, J. L. Margitfalvi, I. Borbáth, K. Lázár, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri. *J Catal* 230 (2005) 86
2. N. Barrabés, J. Sá. *App Catal B: Environmental* 104 (2011) 1
3. O. Salomé, G.P. Soares, E. O. Jardim, A. Reyes-Carmona, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, E. Rodríguez-Castellón, José J.M. Órfão, A. Sepúlveda-Escribano, M. F. R. Pereira. *J Colloid Interf Sci* 369 (2012) 294
4. N. Barrabés, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *App Catal B: Environmental* 62 (2006) 77
5. J. Sá, D. Gasparovicova, K. Hayek, E. Halwax, J.A. Anderson, H. Vinek, *Catal Lett* 105(3–4) (2005) 209
6. F. A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró. *Catal Commun* 9 (2008) 1021
7. U. Prüsse, K.-D. Vorlop. *J Mol Catal A: Chemical* 173 (2001) 313
8. R. Payne. *J Phys Chem* 69 (1965) 4113
9. P.W. Faguy, N. S. Marinković, R. R. Adžić. *J Electroanal Chem* 407 (1996) 209
10. N. S. Marinković, J. J. Calvente, A. Kloss, Z. Kováčová, W. R. Fawcett, *J Electroanal Chem* 467 (1999) 325
11. I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara. *App Catal A* 297 (2006) 24
12. A. Garron, K. Lázár, F. Epron. *App Catal B: Environmental* 59 (2005) 57
13. M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul. *App Catal B: Environmental* 53 (2004) 161
14. F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier, *J. Catal.* 220 (2003) 182–191

- 15.** G. Strukul, R. Gavagnina, F. Pinna, E. Modafferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli. *Catal Today* 55 (2000) 139
- 16.** H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel. *App Catal B: Environmental* 30 (2001) 111
- 17.** A. Pintar, J. Batista, J. Levee, T. Kajiuchi. *App Catal B: Environmental* 11 (1996) 81

Tesis Doctoral 2012

Jaworski, María Angélica



Capítulo VI

CAPITULO VI- Sistemas Pt y PtSn soportados en 5%Zr-Al, 10%Zr-Al y 15%Zr-Al**VI-1. Preparación de catalizadores***VI-1.1. Preparación de catalizadores monometálicos Pt/ZrO₂-Al₂O₃*

El método empleado para la preparación de los catalizadores a base de Pt fue el método de “*Intercambio iónico*”. Los soportes 5%Zr-Al, 10%Zr-Al, 15%Zr-Al se impregnaron con una solución acuosa de H₂PtCl₆ de manera tal de obtener catalizadores con 1%p/p de Pt. La solución madre tenía una concentración de 4.05 g Pt en 100mL de solución (solución color amarillo).

La preparación de estos catalizadores consistió en pesar el soporte previamente molido y calcinado. Se realizaron los cálculos para determinar el volumen de solución madre necesarios para obtener 1%p/p de Pt sobre el soporte. Posteriormente se determinó el volumen de solución necesaria para llenar el volumen de poros del soporte. Este volumen de solución calculado se triplicó para llevar a cabo el intercambio. A este último volumen calculado se le descontó el volumen de solución madre determinado previamente. El resultado de esta resta es el volumen de agua destilada que se adicionó a la solución madre. Finalmente esta última solución se puso en contacto con el soporte ya pesado. El intercambio se realizó a temperatura ambiente durante 24 h y con agitación permanente. Luego de este lapso se observó la coloración del soporte (amarillo) y la de la solución sobrenadante (límpida e incolora). El sólido se filtró, se lavó en varias oportunidades con porciones de agua destilada, se secó en estufa durante 24 h a 105°C y

finalmente se calcinó a 500°C durante 3 h con el fin de transformar en óxido al platino y a continuación se lo redujo en corriente de H₂ a 500°C durante 2 h

La siguiente ecuación representa la reacción que se produce durante la reducción del catalizador [1]:



(Soporte= 5%Zr-Al, 10%Zr-Al, 15%Zr-Al)

Una vez frío el catalizador se lavó con porciones de solución de NH₄OH (pH=10.6). Con este tratamiento se redujo el contenido de Cl⁻ por debajo de 0,1%p/p (medido potenciométricamente).

Finalmente el sólido se filtró, se lavó nuevamente con agua destilada y secó en estufa por 24 h a 105°C. El contenido de Pt se determinó por absorción atómica.

VI-1.2. Preparación de catalizadores bimetálicos PtSn/ZrO₂-Al₂O₃

En este apartado se expone la preparación de sistemas catalíticos bimetálicos presentando una relación atómica Sn/Pt de 0.25, preparados vía Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M).

Para preparar los sistemas bimetálicos con relación atómica Sn/Pt 0.25 se redujeron previamente los catalizadores monometálicos a base de Pt durante 2 h a 500°C en flujo de H₂ a un caudal de 30 cm³min⁻¹. A continuación de la reducción, los catalizadores se enfriaron en flujo de H₂ impidiendo en todo momento el contacto con aire y se hicieron reaccionar con SnBu₄ disuelto en n-heptano. La relación

solución/sólido en la preparación fue de 10mL g⁻¹. Las reacciones se llevaron a cabo durante 4 h en flujo de H₂ (caudal 30 cm³min⁻¹) a una temperatura de 90°C. La ecuación (2) describe la reacción de fijación del Sn sobre los catalizadores monometálicos, en donde **Pt[SnBu_{4-x}]_y** representa la fase organobimetálica soportada obtenida como producto [2]:



Una vez finalizada la reacción los catalizadores se lavaron con porciones de n-heptano y se secaron a 90°C en atmósfera de N₂. Finalmente, se redujeron por 2 h a 500°C para eliminar los fragmentos orgánicos y así obtener catalizadores bimetalicos PtSn/soporte. El contenido de Sn fijado se calculó midiendo la diferencia entre la concentración inicial y final de SnBu₄ por cromatografía gaseosa. La ecuación (3) representa la eliminación de los fragmentos orgánicos remanentes sobre el sólido:



Los catalizadores bimetalicos fueron designados PtSn/*soporte*, en donde el soporte es 5%Zr-Al, 10%Zr-Al, 15%Zr-Al.

La composición química y la nomenclatura de los catalizadores preparados se listan en la **Tabla VI-1**.

Tabla VI-1. Composición de los catalizadores obtenidos vía preparación controlada (QOMS/M)

<i>Nomenclatura</i>	<i>Pt (%p/p)</i>	<i>Sn/Pt (at/at)</i>
Pt5%Zr-Al	1.0	-
Pt10%Zr-Al	1.0	-
Pt15%Zr-Al	1.0	-
PtSn5%Zr-Al	1.0	0.25
PtSn10%Zr-Al	1.0	0.25
PtSn15%Zr-Al	1.0	0.25

* Los contenidos metálicos se dan en % peso/peso y la relación (Sn/Pt) se expresa como relación atómica.

VI-2. RESULTADOS

VI-2.1. Caracterización de catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados por la técnica TPR. Los diagramas de TPR de muestran en la **Figura VI-1**.

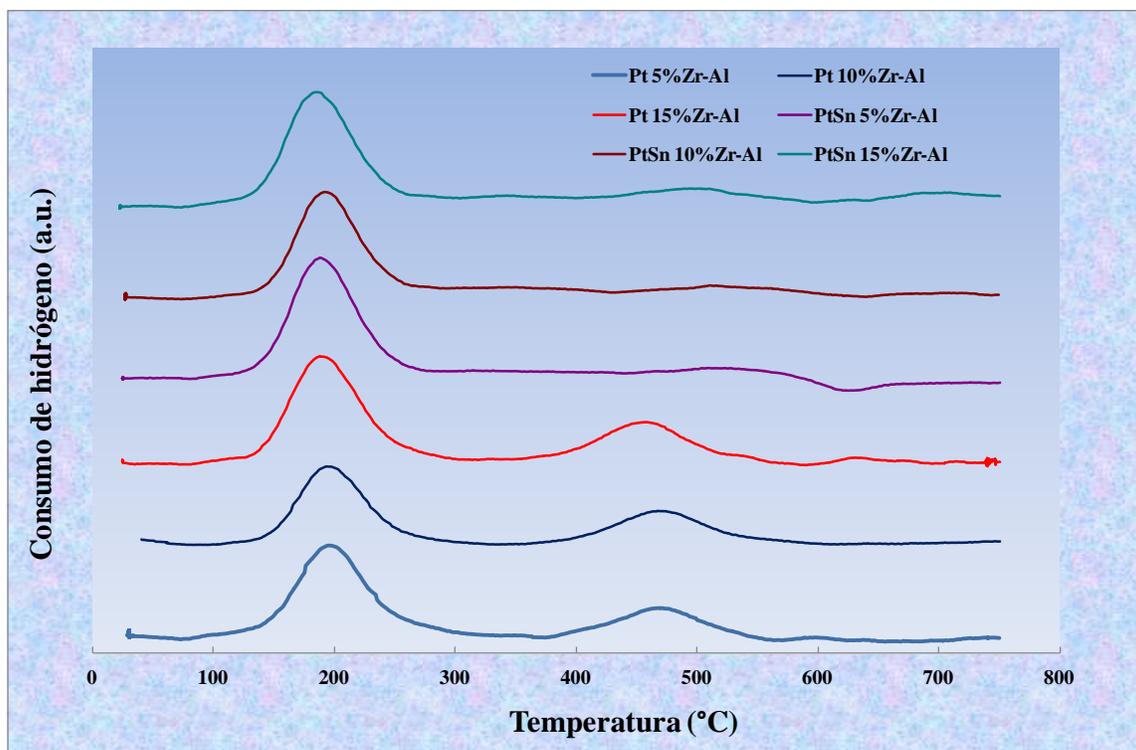


Figura VI-1. Perfiles de TPR de los catalizadores Pt y PtSn soportados sobre 5%Zr-Al, 10%Zr-Al y 15%Zr-Al

Los perfiles de TPR de los catalizadores Pt/Zr-Al y Pt-Sn/Zr-Al se muestran en la **Figura VI-1**. En los catalizadores monometálicos es posible observar dos picos de consumo de hidrógeno, uno bien definido cuyo máximo de absorción se halla alrededor de los 200°C y otro más ancho que está ubicado entre las temperaturas 400 y 500°C. Este consumo de hidrógeno se debe muy probablemente a la reducción de los iones Pt^{+4} a Pt^0 tal como fue sugerido por D. L. Hoang *et al.* [3]

Los catalizadores PtSn presentaron un solo pico de reducción amplio e intenso centrado en aproximadamente 200°C. Este pico coincide con el primer pico de reducción en los catalizadores monometálicos, lo que indica una reducción completa del platino. Esto sugiere que las especies de Pt^0 formadas durante el proceso de reducción, catalizan

la reducción de los iones Sn^{+4} . Solo para el catalizador PtSn/15%Zr-Al se observa un pico ancho y difuso de consumo de hidrógeno alrededor de 700°C . Este pico podría corresponder a la reducción de especies superficiales de Zr^{+4} tal como fue descrito por D. L. Hoang *et al.* [3].

VI-2.2. Desnitrificación catalítica

VI-2.2.1. Catalizadores monometálicos Pt

Los resultados de la eliminación de NO_3^- y NO_2^- empleando catalizadores a base de Pt para los soportes $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestran en la **Tabla VI-2**. En esta tabla se detallan los valores de conversión luego de 180 minutos de reacción. Estos valores de conversiones porcentuales (X%) se calcularon según:

$$X\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

En donde C_i es la concentración inicial de NO_3^- o NO_2^- y C_f es la concentración final de los aniones.

Tabla VI-2. Conversión (X%) de NO_3^- y de NO_2^- determinadas luego de 180 minutos de reacción

<i>Catalizador</i>	<i>X%(NO_3^-)</i>	<i>X%(NO_2^-)</i>
Pt5%Zr-Al	12	55
Pt10%Zr-Al	8	60
Pt15%Zr-Al	4	52

A partir de la **Tabla VI-2** es evidente que los catalizadores a base de Pt fueron poco activos en la eliminación de NO_3^- pero muy activos en la eliminación de NO_2^- .

Estos resultados concuerdan con las descripciones dadas para sistemas monometálicos en el Capítulo II, en donde se describía que los sistemas monometálicos son poco o nada activos en la eliminación de NO_3^- pero sí activos en la eliminación de NO_2^- .

VI-2.2.2. Catalizadores bimetálicos PtSn

Los resultados de la reducción catalítica de NO_3^- se muestran en la **Tabla VI-3**. Los porcentajes se expresan en conversión por ciento X(%) con la misma expresión descripta en el apartado V-3.2.1.

Tabla VI-3. Fracción molar porcentual (X%) para la conversión de NO_3^- determinadas luego de 180 minutos de reacción

<i>Catalizador</i>	<i>X%(NO_3^-)</i>
PtSn5%Zr-Al	55%
PtSn10%Zr-Al	44%
PtSn15%Zr-Al	40%

De los catalizadores analizados, el catalizador que mayor conversión dio fue el que contiene menor contenido de zirconia, idénticamente a los resultados obtenidos para la conversión de NO_3^- empleando catalizadores PdCu presentados en el Capítulo V.

Todos los catalizadores formaron NO_2^- luego de transcurridos los primeros treinta minutos de reacción. La concentración máxima detectada fue 7ppm para el catalizador PtSn10%Zr-Al. No obstante, el NO_2^- fue consumido a lo largo de la reacción y no se detectó al final.

Con respecto a la formación de NH_4^+ , el mismo fue detectado al final de la reacción para todos los catalizadores evaluados, siendo su concentración inferior a 4ppm.

Los resultados de la eliminación de NO_2^- se muestran en la **Figura VI-2**. A partir de la figura, es evidente una rápida desactivación de todos los sistemas analizados. Esta desactivación muy probablemente se deba al alto pH de la solución determinado al poco tiempo de iniciada la reacción. El catalizador PtSn5%Zr-Al fue el que más conversión de NO_2^- dio durante los primeros minutos de iniciada la reacción pero fue el que más rápido se desactivó.

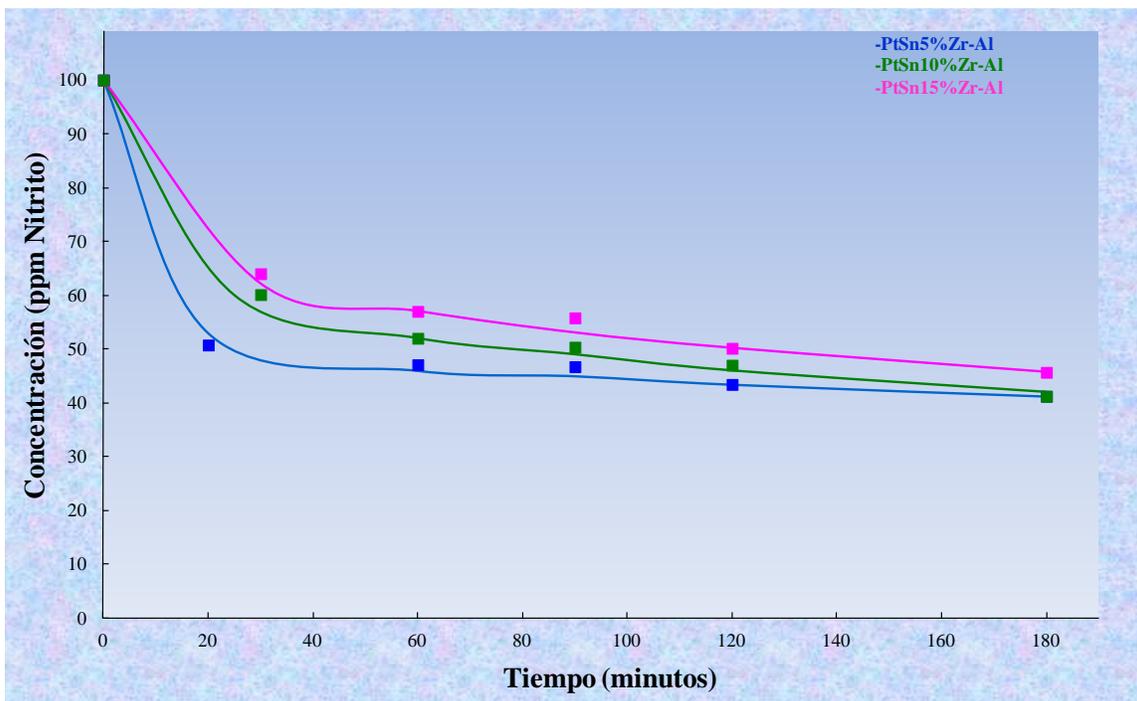


Figura V-2. Reducción de NO_2^- en función del tiempo de reacción para catalizadores PtSn

CONCLUSIONES PARCIALES PARA SISTEMAS Pt y PtSn

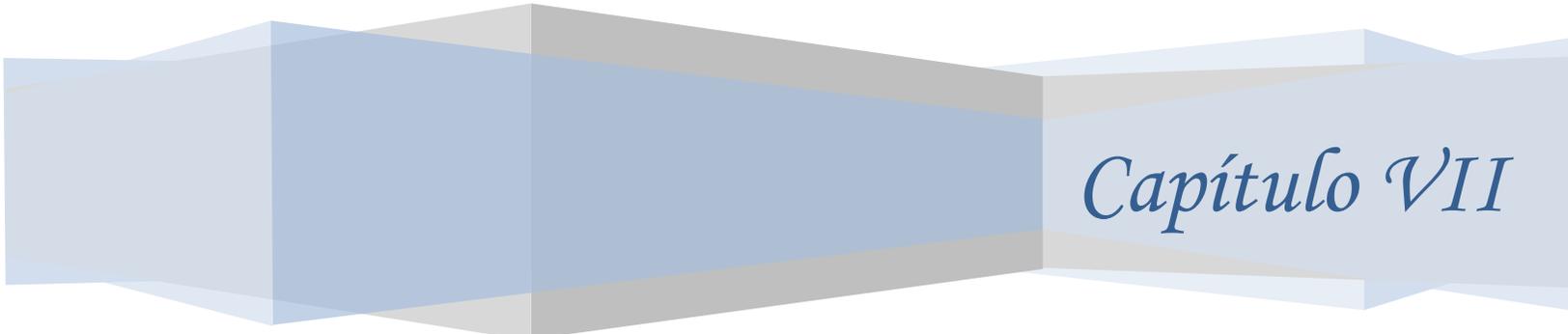
- ✓ Los sistemas PtSn soportados sobre $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron activos en la eliminación de NO_3^- aunque este ión no fue completamente eliminado en el tiempo que duró el ensayo
- ✓ En lo que respecta a la selectividad, se detectaron NO_2^- y NH_4^+ entre los productos, lo que indica la poca selectividad de estos sistemas hacia N_2 .
- ✓ Para estos catalizadores la modificación del soporte no resultó en una mejora del comportamiento catalítico para la reacción deseada.

Referencias

1. D. Radivojević, K. Seshan, L. Lefferts. *App Catal A: General* 301 (2006) 51
2. G. F. Santori, M. L. Casella, G. J. Siri, H. R. Aduriz, O. A. Ferreti. *Appl Catal A Gen* 195 (2000) 141
3. D. L. Hoang, S. A.-F. Farrage, J. Radnik, M.-M. Pohl, M. Schneider, H. Lieske, A. Martin *App Catal A: General* 333 (2007) 67

Tesis Doctoral 2012

Jaworski, María Angélica



Capítulo VII

CAPITULO VII-CONCLUSIONES Y PESPECTIVAS

CONCLUSIONES

SISTEMAS Pt y PtSn

Se prepararon y caracterizaron catalizadores a base de Pt al que luego se le adicionó Sn por técnicas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales, obteniéndose sistemas monometálicos Pt y sistemas bimetálicos PtSn. Los soportes empleados fueron:

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- SiO_2
- Óxidos Zr-Al

Del análisis de los resultados de las distintas técnicas de caracterización aplicadas a los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 y de los ensayos catalíticos, se obtuvieron los siguientes resultados:

- ✓ El método de preparación por impregnación por intercambio iónico empleado para depositar el Pt sobre los distintos soportes permitió obtener una alta dispersión de la fase metálica. Esto es consecuencia de la fuerte interacción entre el precursor metálico y el soporte generada por el método de preparación.
- ✓ Por medio del método QOMS/M, el Sn se deposita selectivamente sobre el Pt y no sobre el soporte. La selectividad de la reacción de preparación conduce a una íntima relación entre los átomos de Pt y Sn

- ✓ Como consecuencia del agregado de Sn, el aumento en el tamaño medio de las partículas es leve, estando en el orden del 5-20 %.
- ✓ La adición de Sn causa modificaciones tanto geométricas como electrónicas. El efecto electrónico se evidencia a través del corrimiento del valor de la energía de enlace medida por XPS. Estos resultados se interpretan como un incremento en la densidad electrónica sobre el metal de transición
- ✓ Para los catalizadores PtSn soportados sobre γ -Al₂O₃ la presencia de Sn iónico detectado por XPS se puede asignar a la migración de parte del Sn depositado inicialmente sobre el Pt (a través de la reacción entre SnBu₄ y Pt) hacia la interfaz platino-soporte en el proceso de activación.
- ✓ En la eliminación de NO₃⁻ y NO₂⁻, los catalizadores monometálicos a base de Pt γ -Al₂O₃ y SiO₂ fueron inactivos en la eliminación de NO₃⁻ pero activos en la eliminación de NO₂⁻.
- ✓ Los catalizadores bimetalicos, presentaron el siguiente orden de actividad en la conversión de NO₃⁻

PtSn0.25 > PtSn0.4 > PtSn0.9 > Pt

- ✓ Para el catalizador PtSn0.25 en las condiciones experimentales usadas, la concentración final de NO₃⁻ estuvo por debajo del límite máximo permitido por la UE (50mg/L).
- ✓ En lo que respecta a la selectividad de la reacción ninguno de los catalizadores PtSn, formó NO₂⁻ ni NH₄⁺ evidenciando su alta selectividad a

N_2 , con excepción del catalizador PtSnA0.9 para el cual se determinó NO_2^- durante todo el transcurso de la reacción.

- ✓ La alta selectividad de los diferentes catalizadores estudiados puede ser explicada a través de la adsorción del NO_3^- sobre la superficie del catalizador. La adsorción plana de NO_3^- llevaría a la hidrogenación simultánea de los tres átomos de oxígeno, generando N_2 sin formación de NO_2^- como producto intermedio.

Con relación a los catalizadores soportados sobre los óxidos 5%Zr-Al, 10%Zr-Al y 15%Zr-Al los principales resultados pueden resumirse en lo siguiente:

- ✓ Los catalizadores monometálicos presentaron un cierto nivel de actividad en la eliminación de NO_3^- a diferencia de los mismos catalizadores soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ o SiO_2 que dieron conversión nula, indicando alguna influencia de la zirconia sobre la reacción estudiada.
- ✓ Todos los catalizadores bimetalicos PtSn con relación atómica Sn/Pt 0.25 fueron activos en la eliminación de NO_3^- y el nivel de conversión fue aproximadamente el mismo que los catalizadores PtSn0.25 soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ o SiO_2 .
- ✓ Se observó generación de NO_2^- y NH_4^+ en la reducción de NO_3^- con los catalizadores bimetalicos. Por lo tanto, para estos catalizadores la modificación del soporte no resultó en una mejora del comportamiento catalítico para la reacción deseada.

SISTEMAS Pd y PdCu

Se prepararon y caracterizaron catalizadores a base de Pd al que luego se le adicionó Cu por impregnación a volumen de poro, obteniéndose sistemas monometálicos Pd y sistemas bimetálicos PdCu. Los soportes empleados fueron:

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- ZrO_2
- alúmina calcinada a 600°C
- 5%Zr-Al
- 10%Zr-Al
- 15%Zr-Al

Del análisis de los resultados de las distintas técnicas de caracterización y de los ensayos catalíticos, se obtuvieron los siguientes resultados:

- ✓ Se evidencia que la zirconia tiene una baja área superficial y una estructura mayoritariamente monoclinica luego del tratamiento a 600°C .
- ✓ Los soportes generados por el depósito de zirconia sobre alúmina, presentan un área específica similar a la de la alúmina pura. Las isotermas de estos soportes indican que las características superficiales son semejantes al soporte Al.

- ✓ A través de la técnica SEM se observa una estructura cristalina y porosa para todos estos soportes.
- ✓ Los catalizadores Pd y PdCu soportados en Zr y 15%Zr-Al fueron caracterizados por las técnica TPR. El catalizador PdCu/15%Zr-Al evidenció un íntimo contacto entre el Pd y el Cu. Sobre la ZrO₂ no fue posible obtener una fase bimetálica PdCu homogénea.
- ✓ El catalizador Pd/γ-Al₂O₃ no resultó activo en la reducción de NO₃⁻ pero sí en la reducción de NO₂⁻.
- ✓ Los sistemas bimetálicos PdCu, por otra parte, son activos para la reducción de NO₃⁻ y ésta es claramente dependiente del contenido de Cu. El máximo de actividad se logra con el menor contenido de promotor (catalizador PdCu0.5). Para los sistemas PdCu0.5 y PdCu1 se determinó NH₄⁺ al final de la reacción.
- ✓ Los catalizadores monometálicos soportados sobre Zr y Zr-Al fueron activos en la reducción de NO₃⁻, indicando alguna influencia de la zirconia sobre la reacción estudiada.
- ✓ Los catalizadores bimetálicos soportados sobre Zr y Al puras fueron pocos activos en la eliminación de NO₃⁻.
- ✓ La actividad obtenida para los sistemas PdCu soportados sobre Zr-Al fue elevada, obteniéndose la conversión completa de NO₃⁻ al cabo de 180 minutos de reacción

- ✓ Los líquidos de reacción para los catalizadores PdCu soportados en Zr y Zr-Al estuvieron libres NO_2^- y NH_4^+ indicando una alta selectividad de estos catalizadores hacia N_2 .

PERSPECTIVAS

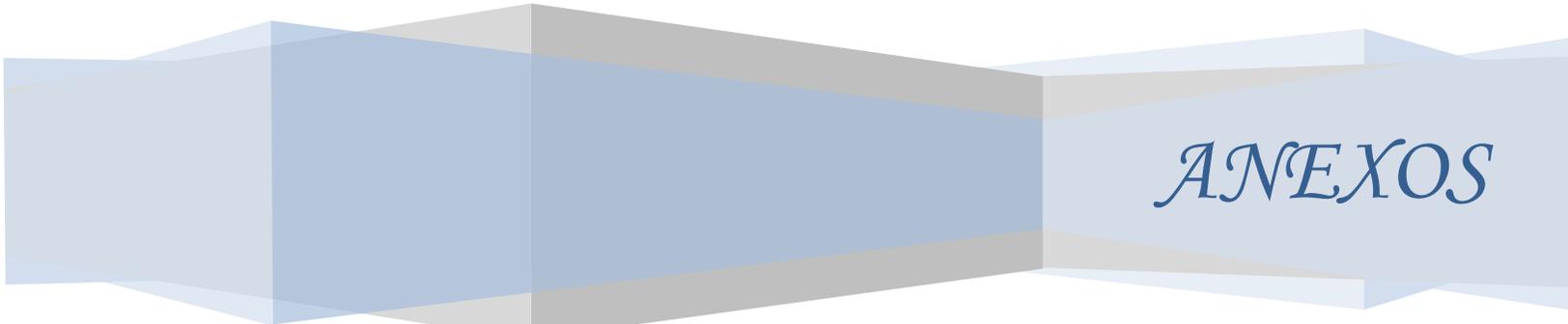
El próximo objetivo será realizar estudios adicionales con control de pH con el objeto de mejorar la performance de los catalizadores preparados y caracterizados en esta Tesis.

También se propone profundizar en la influencia del soporte utilizado sobre el comportamiento catalítico en la reducción de NO_3^- para lo cual se emplearan sólidos tales como arcillas pilareadas o soportes modificados con distintos cationes por ejemplo ceria.

Otro objetivo a futuro es evaluar los sistemas con los cuales se obtuvieron las mejores actividades y selectividades en agua destilada con los aniones y cationes que comúnmente se hallan en el agua natural y posteriormente evaluar estos sistemas catalíticos en muestras de agua de consumo humano.

Tesis Doctoral 2012

Jaworski, María Angélica



ANEXOS

ANEXO-1 QUÍMICA ORGANOMETÁLICA DE SUPERFICIES SOBRE METALES

Antecedentes

Los catalizadores bimetálicos soportados han adquirido una importancia incuestionable en temas tales como la refinación del petróleo, la industria petroquímica y la química fina, desde que comenzaron a usarse en la década de 1950 [1, 2]. El comportamiento catalítico de estos sistemas bimetálicos es influenciado por el tamaño de las partículas de metal y por las interacciones entre ellos y el soporte y otros componentes del catalizador. El segundo metal puede influir sobre el primero a través de interacciones electrónicas o mediante la modificación de la arquitectura del sitio activo. Muy a menudo, las interacciones entre los dos metales son complejas y desconocidas en gran medida, y en consecuencia el procedimiento de preparación influye críticamente en la naturaleza del sistema catalítico obtenido.

Las diferentes estrategias utilizadas para obtener catalizadores bimetálicos han sido bien clasificadas por Alexeev y Gates, quienes analizaron las propiedades estructurales de diferentes catalizadores en función del método de preparación [3]. Estos autores han clasificado los catalizadores bimetálicos de la siguiente manera:

(i) Técnicas convencionales de impregnación: Los métodos clásicos de preparación (descriptas en el Capítulo III de esta Tesis) implican la coimpregnación o la impregnación sucesiva de los diferentes precursores metálicos (generalmente sales inorgánicas) sobre soportes sólidos, las superficies de los cuales son difíciles de caracterizar. Varias

composiciones suelen coexistir en la fase bimetálica, incluyendo partículas monometálicas. A pesar de su simplicidad, estas técnicas no suelen funcionar para controlar la formación de fases bimetálicas y, por lo tanto, la preparación de catalizadores bimetálicos es raramente reproducible.

(ii) Síntesis de catalizadores bimetálicos soportados a partir de “clusters” moleculares de los precursores: Este procedimiento se basa en el uso de “clusters” moleculares bimetálicos que se pueden obtenerse sintéticamente [4]. Una preparación de este tipo consiste básicamente en la reacción de los “clusters” precursores con sitios hidroxilo presentes en los soportes clásicos, seguida por la descomposición del mismo. Esta metodología conduce a la formación de sistemas bimetálicos que tienen una alta dispersión y homogeneidad. Catalizadores bimetálicos Co-Rh, Ru-Fe y Fe-Os soportados sobre SiO₂, Al₂O₃ y MgO se han obtenido a partir de complejos moleculares tales como H₂FeOs₃(CO)₁₃, H₂FeRu₃(CO)₁₃, Fe₂Ru(CO)₁₂, Co₂Rh₂(CO)₁₂. Esta técnica tiene, sin embargo, dos inconvenientes importantes: la complejidad inherente al manejo de estos sistemas químicos complejos y el hecho de que la estequiometría de la fase bimetálica es impuesta por el propio precursor.

(iii) Síntesis “Ship-in-a-Bottle” de fases bimetálicas en zeolitas: La estructura cristalina bien definida de las zeolitas hace de estos sólidos una buena matriz para la preparación de catalizadores altamente dispersos. A primera vista, podría parecer que los precursores deben ser lo suficientemente pequeños como para pasar a través del canal de una zeolita y, a continuación, a través de un tratamiento térmico y/o químico conducir a la formación de fases metálicas atrapadas en las cavidades de la zeolita. Alternativamente, las

fases bimetalicas pueden ser sintetizadas “*in situ*” en los poros de la zeolita por carbonilación reductiva de pequeños precursores moleculares tales como $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ o $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ [5]. En la bibliografía pueden encontrarse varios ejemplos de estas síntesis “*Ship-in-a-Bottle*” a partir de carbonilos bimetalicos en zeolitas, las que resultan en métodos eficientes para la preparación de catalizadores bimetalicos soportados altamente dispersos [6-8].

(iv) *Anclaje controlado de especies bimetalicas sobre superficies de óxidos.* De particular interés son los catalizadores bimetalicos preparados por una secuencia de reacciones superficiales, lo que resulta en un sistema en el que ambos metales tienen una fuerte interacción. Una de las estrategias propuestas para obtener estos catalizadores se desarrolló en la escuela rusa encabezada por el Prof. Yermakov, y consiste en el anclaje de un complejo de un metal noble sobre cationes metálicos de un metal oxofílico unidos a un soporte [9]. El procedimiento de preparación implica varios pasos, el primero es la interacción de un compuesto organometálico del metal de base con los grupos hidroxilo superficiales de la sílice. El segundo metal es generalmente uno del grupo 8 (por ejemplo, Ni, Pd, Pt, etc.). La unión entre los dos metales debe ser lo suficientemente fuerte como para mantener el complejo bimetalico intacto después de la activación del catalizador (ver figura 1). Aunque es posible obtener sistemas estables y altamente dispersos, también se obtienen partículas monometálicas, originadas por la interacción de los compuestos organometálicos utilizados con el soporte.

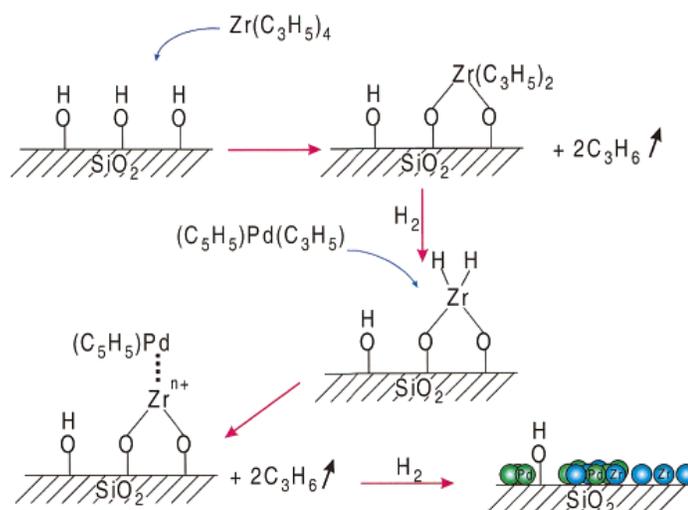


Figura 1. Representación esquemática del anclaje controlado de especies bimetalicas sobre superficies de un óxido

Un método de preparación de catalizadores bimetalicos soportados altamente dispersos que se desprende del anterior, implica la reacción de complejos metálicos con “clusters” metálicos soportados. El método se basa en la idea de que mediante una elección cuidadosa del complejo metálico y el control de los parámetros de reacción, puede ser posible hacer que el complejo metálico reaccione selectivamente con el metal soportado, pero no con la superficie de soporte [9]. Esta aproximación al tema es la que da lugar a las denominadas técnicas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M), que se desarrollará a continuación.

En las palabras del Prof. Basset [10], la química organometálica de superficies puede ser definida como el área de la química que resulta del solapamiento entre la química organometálica y la ciencia de superficies. Este campo de la ciencia estudia la reactividad de compuestos organometálicos con la superficie de óxidos, empleados típicamente como

soportes de catalizadores, y también zeolitas y materiales relacionados. Al aplicar esta técnica, varios temas se debe tener en cuenta:

- ✓ En primer lugar, es necesario comprender la reacción que tiene lugar entre el compuesto organometálico y los grupos superficiales del material utilizado como soporte.
- ✓ En segundo lugar, los complejos superficiales resultantes de la reacción superficial debe ser profundamente caracterizados.
- ✓ Y en tercer lugar, el conocimiento acerca de la estequiometría de los complejos superficiales formados también es necesario.

Con toda esta información, sería posible comprender las propiedades catalíticas de las fases sólidas resultantes.

Las reacciones involucradas en las técnicas QOMS permiten que la superficie de base quede recubierta en un porcentaje inferior a una monocapa de promotor, por lo que se pueden utilizar, por ejemplo, en la preparación de materiales electrónicos [11]. Debido a esta misma característica de posibilitar la formación controlada de monocapas, las técnicas QOMS/M aparecen como una técnica eficaz para preparar catalizadores soportados bien definidos, como se puede observar en la extensa bibliografía sobre el tema [12-18].

Preparación de catalizadores por reacción superficial controlada

La utilización de técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales permite preparar fases catalíticas controladas por reacción de un metal de transición, M, (M = Pt, Rh, Ru, Ni, Pd), soportado (SiO_2 o Al_2O_3) con un compuesto

organometálico el tipo $M'R_n$ ($M' = \text{Sn, Pb, Ge, Sb}$; $R = \text{Me, Et, Bu}$; $n = 3,4$). Estas interacciones conducen a sistemas catalíticos que exhiben mejores actividades y selectividades que los catalizadores preparados por métodos convencionales. Estos materiales catalíticos pueden dividirse en dos grupos dependiendo de la retención o no de fragmentos organometálicos remanentes sobre la superficie [19, 20]:

1) Sistemas en los que no quedan fragmentos organometálicos sobre la superficie:

Se obtienen catalizadores bimetálicos con alta selectividad, que pueden formar aleaciones. Un concepto sencillo que se ha utilizado para explicar el comportamiento de este tipo de sistemas es el de “aislamiento” del sitio activo del metal de base [13]. De acuerdo a este concepto el átomo del metal de transición catalíticamente “activo” (Pt, Rh, Ni, etc) es rodeado por átomos del metal catalíticamente “inactivo” (Sn, Ge, etc) y de este modo se dificulta las reacciones secundarias. En esta clase de sistemas la “esfera de coordinación” del átomo metálico “activo” está limitada por la naturaleza del llamado metal inactivo y por la composición de la aleación. Además, la presencia del metal “inactivo”, modifica las propiedades electrónicas del metal “activo”, modificando el comportamiento de la fase catalítica.

2) Sistemas con fragmentos organometálicos remanentes sobre la superficie: En este caso es posible, teóricamente, controlar la esfera de coordinación del átomo metálico activo, a nivel atómico y molecular, mediante los fragmentos organometálicos. Por medio del cambio en las propiedades estéricas y electrónicas de los fragmentos organometálicos ha sido posible modificar la quimio-, estereo- y/o regioselectividad de los catalizadores para su aplicación en una gran variedad de reacciones [20 y las referencias allí citadas].

En la mayoría de los casos reportados, el compuesto organometálico utilizado fue del tipo tetraalquilestaño, ya que este metal conduce a los sistemas catalíticos más eficientes. En particular, se ha estudiado ampliamente la reacción de SnBu_4 con catalizadores monometálicos soportados, analizando la influencia del metal de base, el tiempo y temperatura de reacción y el efecto del soporte, entre otras cosas, sobre la naturaleza y el comportamiento catalítico del sistema resultante.

Interacciones con el soporte

Para el control de la reacción superficial, es necesario determinar el grado de interacción entre el compuesto organometálico y el soporte. Se ha encontrado que compuestos como SnBu_4 o GeBu_4 presentan una interacción muy débil con soportes clásicos como SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en un rango de temperatura entre 50°C y 100°C [21]. Un caso de interacción de SnBu_4 con el soporte fue reportado para catalizadores a base de Rh soportados sobre SiO_2 y Al_2O_3 , únicamente por encima de 90°C , luego de 15 horas de reacción, y utilizando elevadas cantidades de compuesto organoestánnico [22]. Ensayos en blanco realizados por nuestro grupo de investigación, que consistieron en la reacción de SnBu_4 con SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en un rango de temperatura entre 25°C y 150°C , demuestran que no hay variación en la concentración de SnBu_4 ni una cantidad apreciable de Sn sobre el soporte, aún luego de 6 horas de reacción, por lo tanto este compuesto no reacciona con el SnBu_4 [23].

Cuando se preparan sistemas bimetálicos a partir de precursores organometálicos, no todo el modificador organometálico es fijado. La reacción entre los catalizadores monometálicos y el SnBu_4 , a temperaturas entre 90 y 98°C , en solventes orgánicos ocurre

hasta un valor de saturación por encima del cual no es posible fijar una mayor cantidad de estaño, excepto por otro tratamiento que incluye una elevada temperatura [24].

Fases involucradas en la obtención de catalizadores bi- y organobimetálicos mediante la QOMS/M para sistemas PtSn

Como se mencionó al comienzo del anexo, los métodos convencionales vía precursores inorgánicos, llevan a la obtención de fases bimetálicas con una alta heterogeneidad [25], frente a la posibilidad de obtener fases más homogéneas cuando se usan técnicas de preparación controlada [25, 26].

Trabajos previos hechos por nuestro grupo de investigación [26] demostraron que el método de preparación de catalizadores Pt y PtSn sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde el Pt fue incorporado a partir de soluciones de ácido hexacloroplatínico y el Sn por dos vías, una convencional a partir de SnCl_2 y otra no convencional utilizando técnicas de preparación controlada derivadas de la QOMS/M, a partir de SnBu_4 tiene influencia sobre el tipo de fase bimetálica formada. Las técnicas convencionales que utilizan precursores inorgánicos parecen conducir a la formación preferencial de Sn iónico, mientras que metodologías de preparación controlada (vía QOMS/M) llevarían a la formación de mayores proporciones de Sn metálico, dando lugar probablemente a aleaciones PtSn. La comparación entre ambas técnicas en el caso de catalizadores PtSn, va en el sentido de apoyar las hipótesis sobre una mayor homogeneidad esperable en sistemas preparados vía QOMS/M en relación a las preparaciones clásicas. Los catalizadores bimetálicos formados por un metal de transición y un metal promotor del grupo 14 (PtSn, RhSn, PdSn, PdPb, RuSn, RhGe, RhPb, NiPb, NiSn), preparados vía organometálica utilizando como precursor del promotor un

compuesto organometálico del tipo $M'R_4$ (M' : Sn, Ge, Pb; R: Et, Bu), presentan elevada dispersión y una interacción específica entre ambos metales. En la siguiente tabla se presentan las diferencias en cuanto a cantidad de Sn fijado sobre catalizadores 1%Pt cuando el Sn es depositado o bien por intercambio iónico o por QOMS/M.

Tabla 1.- Composición de los catalizadores obtenidos vía preparación controlada (QOMS/M-OM) y vía inorgánica (IN). Los contenidos metálicos se dan en % en peso y la relación (Sn/Pt) es atómica (en todos los casos el soporte es γ -Al₂O₃). El número que identifica a cada uno de los catalizadores bimetalicos indica la relación atómica Sn/Pt (Extraído de [23])

<i>Catalizador</i>	<i>% Pt</i>	<i>% Sn</i>	<i>(Sn/Pt)</i>
Pt/γ-Al₂O₃	1.0	-	-
PtSnAOM0.5	1.0	0.32	0.52
PtSnAIN0.5	1.0	0.27	0.46

Para el caso particular de esta Tesis, el catalizador PtSn organometálico fue preparado por la reacción entre Pt/soporte (soporte: γ -Al₂O₃ o SiO₂) y SnBu₄ en solución parafínica (n-heptano) en presencia de hidrógeno. Tal como surge de referencias [24], durante la etapa de preparación, llevada a cabo a temperaturas entre 90 y 150 °C, se forma una fase organobimetálica soportada, la que es representada por la reacción (1). Una vez formada esta fase organobimetálica soportada, por activación en H₂ a temperaturas entre 150 °C y 300 °C, se eliminan los fragmentos orgánicos fijados sobre el sólido, conduciendo de esta manera a la fase bimetalica PtSn (reacción (2)).



Tanto la naturaleza del metal de base como su estado de oxidación en el catalizador monometálico, son esenciales en la preparación de los sistemas catalíticos. Luego de la etapa de impregnación, lavado y secado; los catalizadores monometálicos son calcinados en aire, obteniendo catalizadores monometálicos “oxidados” (MOx/soporte). Por reducción en H₂ de los sistemas oxidados se obtienen los denominados “reducidos” (Ms-H/soporte).

Referencias

1. R. L. Jacobson, M. E. Kludsdahl , C. S. Mc Coy , R.W. Davis. Proc Am Pet Inst Div 49 (1969) 504
2. J. Sinfelt. Bimetallic Catalysts, Discovery, Concepts and Applications , John Wiley & Sons, Inc , New York, USA, 1983
3. O. S. Alexeev, B.C. Gates, Ind Eng Chem Res 42 (2003) 1571
4. P. Braunstein, J. Rose. Heterometallic clusters in catalysis , en Metal Clusters in Chemistry (eds P. Braunstein , L.A. Oro and P.R. Raithby), Wiley - VCH Verlag GmbH , Weinheim, (1999) p. 616
5. B.C. Gates. J Mol Catal A: Chem 163 (2000) 55
6. G. C. Shen, A. M. Liu, T. Shido, M. Ichikawa .Top Catal 2 (1995) 141
7. D. H. Ahn, J. S. Lee, M. Nomura, W. M. H. Sachtler, G. Moretti, S. I. Wo, R. Ryoo. J Catal 133 (1992) 191
8. C. Dossi, J. Schaefer, W. M. H. Sachtler. J Mol Catal 52 (1989) 193
9. F. Lefebvre, J. P. Candy, J. M. Basset (1999) Metal Clusters in Chemistry (eds P. Braunstein , L.A. Oro and P.R. Raithby), Wiley - VCH Verlag GmbH, Weinheim, p. 782
10. J. -M. Basset, A. Choplin. J Mol Catal 21 (1983) 95
11. L. M. Smith, J. Thompson. Chemtronics 4 (1989) 60
12. J. P. Candy, O. A. Ferretti, G. Mabilon, J. P. Boumonville, A. El Mansour, J. - M. Basset, G. Martino J Catal 112 (1988) 210
13. A. El Mansour, J. P. Candy, J. P. Boumonville, O. A. Ferretti, J. - M. Basset. Chem Int Ed Engl 101 (1989) 360

14. Y. Izumi, K. Asakura, Y. Iwasawa. *J Catal* 127 (1991) 631
15. G. F. Santori, M .L. Casella, O. A. Ferretti . *J Mol Catal A: Chemical* 186 (2002) 223
16. F. Lefebvre, J.-M. Basset. *Curr Top Catal* 3 (2002) 215
17. C. Coperet, M. Chabanas, R. P. Saint -Arroman, J.-M. Basset. *Angew Chem Int Ed* 42 (2003) 156
18. J. P Candy, C. Coperet, J. M. Basset. *Top Organomet Chem* (2005)16
19. F. Lefebvre, J. P. Candy, C. Santini, J.M. Basset. *Topics in Catalysis* 4 (1997) 211
20. P. Lesage, O. Clause, P. Moral, J.P. Candy, J.M. Basset. *J Catal* 155 (1995) 238
21. E. Kern-Tálas, M. Hegedus, S. Göbölös, P. Szedlacsek, J. Margitfalvi. *Preparation of Catalysts IV*, Eds. B. Delmone et al., Elsevier, 689 (1987)
22. J. L. Margitfalvi, I. Borbáth *J Molec Catal A: Chemical* 202 (2003) 313
23. G. J. Siri, M. L. Casella, G. F. Santori, O. A. Ferretti. *Ind Eng Chem Research* 36(11) (1997) 4821
24. G .F. Santori, M. L. Casella, G. J.Siri, H. R. Adúriz, O. A. Ferretti. *App Catal A: General* 197 (2000)141
25. J. J Burton, R. L. Garten. *Advances in Catalysis*, Academic Press, N.York, 1977, 33
26. N. N. Nichio, M. L. Casella, G. F Santori, E. N. Ponzi, O.A.Ferretti. *Catal Today* 62 (2000) 231

ANEXO-2 TECNICAS DE CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Una vez obtenido los catalizadores, es necesario caracterizarlos, ya que es preciso conocer sus propiedades físicas y químicas que se supone son las responsables de su performance en una dada reacción. La actividad de un catalizador depende de la naturaleza, el número, la fuerza y la disposición espacial de los enlaces químicos que se crearon entre los metales a depositar y el soporte. El objetivo de la caracterización química de superficie es una descripción detallada de las uniones *adsorbato* (mezcla de reacción)-*adsorbente* (catalizador) que un catalizador dado desarrollará cuando entre en contacto con una dada la mezcla de reacción. Por lo tanto, la caracterización química debería ser *in situ* en el transcurso de la misma reacción. Sin embargo, debido a limitaciones experimentales, esto rara vez es posible y la superficie del catalizador se caracteriza generalmente por medio de experimentos separados. Es importante caracterizar la superficie del catalizador, tanto antes como después de su uso en una reacción.

Para este tipo de estudios superficiales existe una gran variedad de técnicas, que en conjunto pueden brindar una idea amplia de la superficie en estudio, permitiendo:

- Obtención de la composición química del sólido y de su superficie
- Conocimiento de la “arquitectura” del catalizador
- Conocimiento de las propiedades químicas de la superficie
- Determinación de las propiedades relacionadas con la agregación del material
- Zonas en las que se han adsorbido preferentemente los metales
- Estado de oxidación de los metales

A continuación se hace una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas en esta Tesis para la caracterización de los soportes y catalizadores.

Espectroscopia electrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica está relacionada con la determinación de la energía de enlace de los electrones internos y es una de las más potentes para el estudio de la composición química y del estado de oxidación de la fase metálica activa en un catalizador. Es una técnica de sumo interés en catálisis, a pesar de algunos inconvenientes, particularmente el de operar en alto vacío. Esta técnica brinda respuestas a dos cuestiones fundamentales:

- las concentraciones relativas de los diferentes componentes de un catalizador en las primeras capas superficiales (15-50 Å)
- el estado de oxidación de los diferentes elementos y/o el carácter covalente de los enlaces metal-ligando.

Además, es una técnica que permite la determinación de todos los elementos excepto el hidrógeno y el deuterio.

Brevemente, el principio de esta técnica que utiliza la fotoionización, se puede sintetizar en que la muestra a estudiar es bombardeada por un haz de fotones X o UV monocromados o no. Lo que se determina es la energía dispersada por los fotoelectrones emitidos desde sus niveles internos; de esta manera se estudia la composición de los enlaces químicos superficiales, y el estado electrónico de la región superficial de una muestra. La energía del electrón removido es característica del átomo implicado y de su entorno.

Bases físicas

La espectroscopia fotoelectrónica se fundamenta en un proceso de entrada de un fotón/salida de un electrón. La técnica para la obtención de los espectros XPS se basa en el hecho de que al ser bombardeado un átomo con un haz de rayos X blandos monoenergéticos (AlK α , 1486.6 eV, o MgK α , 1253.6 eV) se produce la emisión de electrones a partir de niveles internos. Todos aquellos electrones cuyas energías de enlace sean inferiores a la energía contenida en los rayos X de excitación, serán desalojados de la muestra. Posteriormente se miden los valores de energía cinética (E_k), de los fotoelectrones emitidos, utilizando un analizador de energía. Las energías de enlace de los electrones internos (E_b), se pueden calcular con el uso de la siguiente expresión:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

en la que $h\nu$ (h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} J seg) y ν la frecuencia (Hz) de la radiación) corresponde a la energía de excitación y ϕ es la llamada función trabajo del espectrómetro, un valor constante para un analizador dado

En XPS, el fotón es absorbido por un átomo de una molécula o sólido, conduciendo a la ionización y posterior emisión de un electrón de las capas internas del átomo. En el siguiente esquema se esquematiza esta situación.

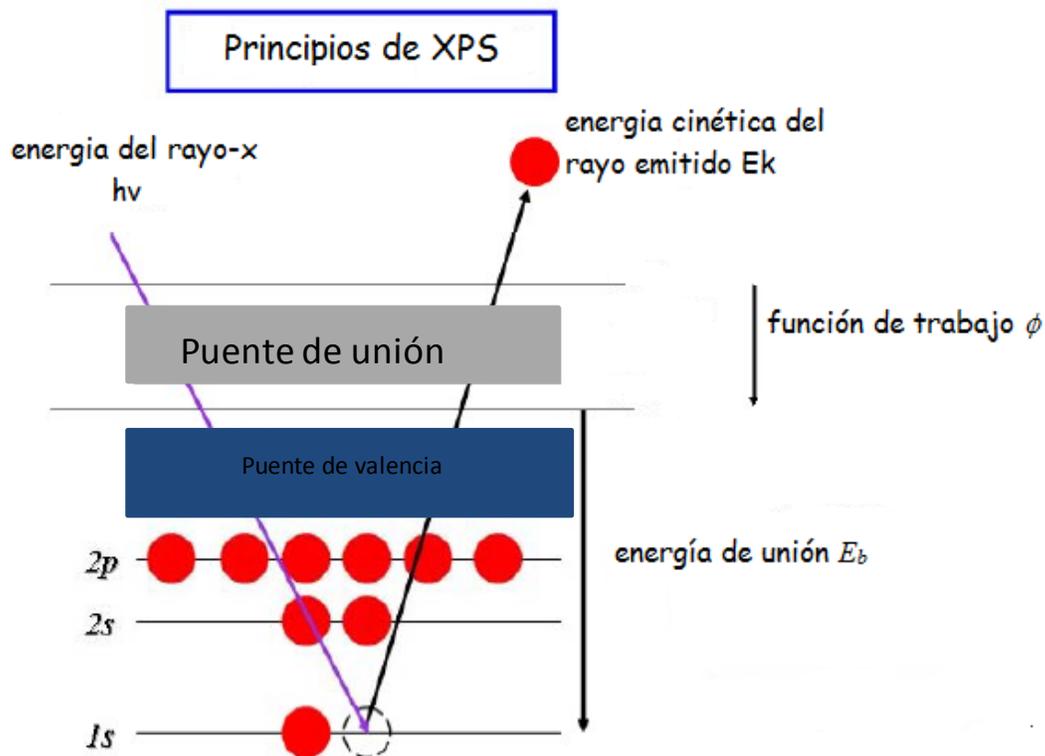


Figura 1. Principio de funcionamiento de la técnica XPS

La distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos (es decir, el número de fotoelectrones emitidos en función de su energía cinética) puede medirse utilizando un analizador de energía electrónica apropiado, y de ese modo registrar el espectro fotoelectrónico. Un espectro fotoelectrónico consiste en el número de fotoelectrones emitidos a un dado nivel de energías en función de sus energías de enlace o cinética. A partir del espectro puede calcularse E_b y comparar los valores experimentales con los teóricos. Las energías de enlace definen sin ambigüedad a cada elemento específico. La energía del electrón removido es característica tanto del átomo implicado, como de su ambiente químico. No obstante que un fotón de rayos X puede penetrar y

excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y ser eventualmente detectados y medidos. La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo desde los 2 nm más próximos a la superficie del material, lo que hace de XPS una técnica superficial.

En este trabajo, los espectros panorámicos y detallados se han realizado con una fuente de excitación de rayos X con ánodo de $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) en un equipo VG ESCALAB 200R. La muestra en forma de polvo fue presionada en un disco y colocada en un manipulador que permite la transferencia de la cámara de pre-tratamiento hacia la cámara de análisis. En la cámara de pre-tratamiento las muestras se redujeron 1h a $400^{\circ}C$ en corriente de H_2 . Los valores de las energías de ligaduras se determinaron con respecto a la posición del pico C1s a 284.8 eV. La presión residual en la cámara de análisis se mantuvo siempre por debajo de 10^{-9} Torr durante la toma de datos. Cada región espectral de los fotoelectrones de interés se registró durante el tiempo necesario para obtener un buen cociente señal/ruido. El nivel $1s_{1/2}$ del carbono se utilizó para calibrar el equipo. Las relaciones de concentración atómica en la superficie de las muestras se estimaron a partir de las correspondientes áreas de XPS usando datos de sección eficaz de ionización establecidos por Scofield y las fórmulas de Seah y Dench. En la siguiente figura se esquematiza un equipo empleado para la obtención de datos a partir de la técnica XPS.

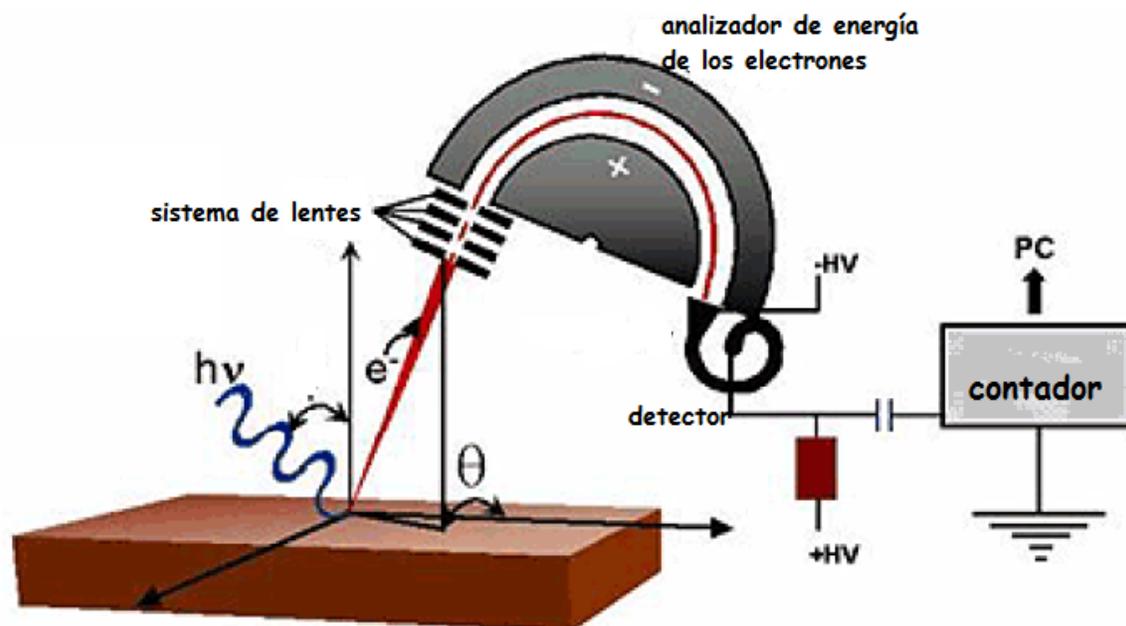


Figura 2. Diagrama esquemático de los componentes de un equipo de XPS

Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X sobre una muestra. Esto produce un esquema de difracción bien definido de estructuras ordenadas que se repiten regularmente. Es posible, por lo tanto, analizar sólidos cristalinos y obtener un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la *ley de Bragg*.

Fundamentos

Cada vez que la luz pasa a través de, o es reflejada por una estructura periódica que tiene una característica que se repite regularmente, se producen diagramas de difracción. En

general para que un diagrama de difracción sea observable, la distancia de repetición de la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada.

En una red cristalina, que es una estructura periódica tridimensional, la distancia de repetición es de aproximadamente 100 pm, precisamente la distancia entre átomos. Cuando se inciden rayos X por una muestra de cristales de 100 pm, se produce un diagrama de difracción. Este fenómeno de difracción es debido a la relación de fases entre dos o más ondas. Las diferencias de camino óptico conducen a diferencias de fase que a su vez producen un cambio en la amplitud. Cuando dos ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí. Por el contrario, si la diferencia entre la longitud total de los caminos de entrada y salida de rayos adyacentes es un número entero de longitud de onda (ondas en fase), la diferencia de sus caminos ópticos es cero o un número entero de la longitud de onda.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde (ver **Figura 3**)

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

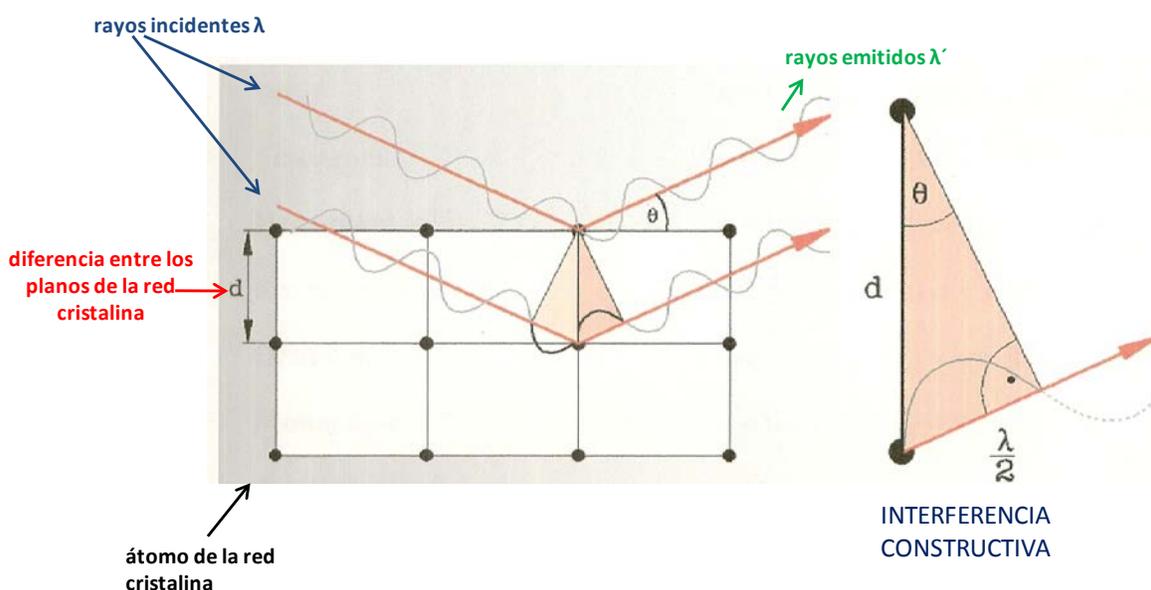


Figura 3. Representación esquemática del fenómeno de difracción de rayos X

En la **Figura 3** se esquematiza el fenómeno de difracción de rayos X. Cuando los rayos X inciden con un ángulo determinado alcanzando un átomo, estos interactúan con sus electrones exteriores.

Las mediciones de los ángulos de difracción y el empleo de la ecuación de Bragg permiten determinar las distancias entre los planos de la red cristalina. Los ocupantes de las posiciones de la red pueden ser átomos individuales, moléculas o grupos de moléculas de estructura compleja. Son los electrones de estas moléculas los causantes de la dispersión de rayos X; la eficiencia de la dispersión y la intensidad del diagrama de difracción depende del número y de la distribución de los electrones en los puntos de la red. En resumen, las distancias interplanares son una de las características propias de un cristal, porque están determinadas por el tamaño y disposición de sus átomos. Cada compuesto cristalino posee su propia serie de distancias interplanares, y por tanto, su propia serie de ángulos de

difracción de rayos X que, como una huella digital, se utiliza para identificar una sustancia [1].

Esta técnica se llevó a cabo en un difractómetro Philips PW-174. Las condiciones de uso fueron radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.5417° \AA), un filtro de Ni. 20mA, 40kV en el suministro de alto-voltaje, ángulos de barrido (2θ) de 5° a 60° y barriendo a una velocidad de 2° por minuto.

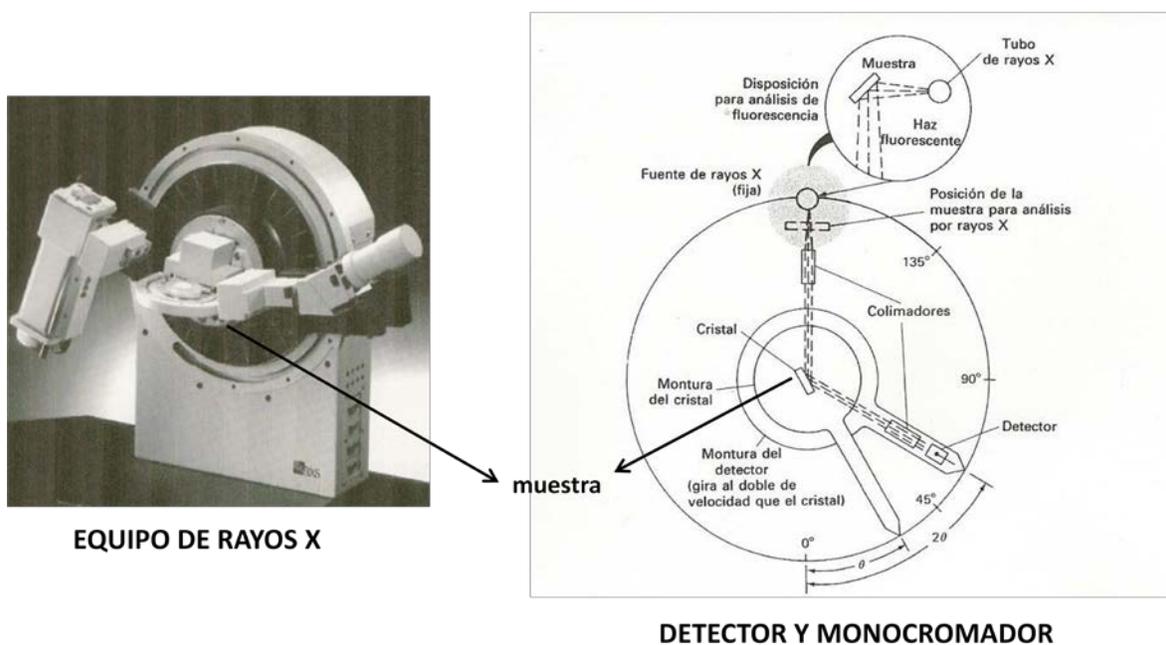


Figura 4. Difractómetro de rayos X con sus partes principales (izquierda) y detector y monocromador (derecha).

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Mediante esta técnica se obtienen imágenes de alta resolución en formato digital de muestras sólidas, secas o húmedas. Es una técnica ampliamente empleada ya que posee una

alta resolución (~10nm) y la muestra se prepara rápidamente, requiriendo en algunos casos solo el recubrimiento de una película de material conductor como el oro.

Este método permite examinar pequeños *clusters* atómicos. Un fino rayo de electrones es barrido sobre la muestra y la interacción entre los electrones y el sólido genera una gran variedad de señales, las que luego de ser colectadas en un detector, forman una imagen. La energía del rayo es variable, estando en el rango de 5-50eV. Con este método la superficie de una muestra es visible porque el campo de electrones secundarios depende del ángulo de la superficie con respecto al rayo incidente y al sistema colector de electrones. [2, 3]

La microscopia de barrido permite el análisis de superficies de muestras biológicas o materiales con magnificaciones de aproximadamente 60000 aumentos. En este microscopio, el haz de electrones, es enfocado por las lentes electromagnéticas a través de una columna con alto vacío y se proyecta sobre la superficie de la muestra donde los electrones rebotan o provocan la emisión de electrones secundarios de la muestra (**Figura 5**).

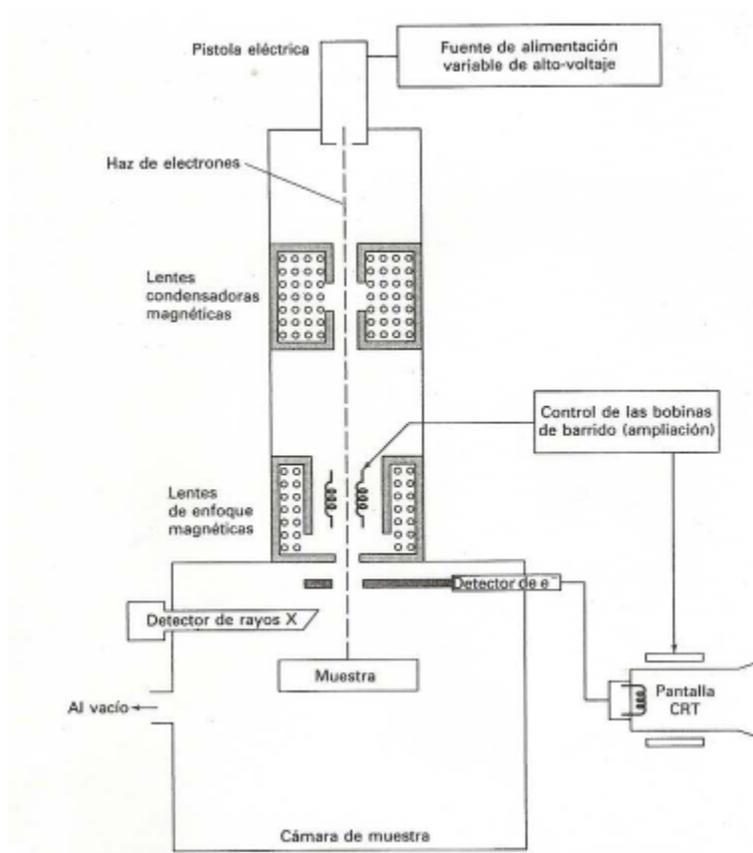


Figura 5. Esquema de un microscopio SEM

Para esta Tesis se empleó un microscopio marca Philips SEM 505; el cual cuenta con un Sputter Coater Edwards S150B que por *sputtering* permite hacer depósitos delgados de oro sobre la muestra a analizar para darles conductividad térmica y eléctrica.

Quimisorción de hidrógeno y monóxido de carbono (Quimisorción de H_2 y CO)

Esta técnica se emplea para determinar el área metálica de los materiales catalíticos soportados empleando la adsorción de moléculas sonda sobre el metal (quimisorción).

La técnica de quimiosorción de moléculas sondas como H_2 y CO se basa en la determinación de la cantidad de gas adsorbido sobre una superficie metálica para formar una monocapa. Debido a que el gas es selectivamente quimiosorbido sobre la superficie del metal, esta técnica resulta útil para determinar la dispersión es decir, la cantidad de átomos metálicos superficiales respecto a la cantidad total de átomos superficiales presentes en el sistema catalítico. Se emplea para la caracterización tanto física como química de las fases metálicas y multimetálicas soportadas.

Los sistemas monometálicos de platino quimisorben disociativamente hidrógeno de acuerdo a un coeficiente estequiométrico $H/Pt = 1$, lo que significa que cada átomo de hidrógeno proveniente de la disociación molecular, se adsorbe sobre un átomo superficial del metal de transición soportado.

El Sn se comporta de manera completamente diferente a los metales de transición, ya que no es capaz de disociar ni de quimisorber H_2 a temperatura ambiente [7]. Por lo tanto no es posible emplear la adsorción de H_2 para estimar la dispersión de las fases bimetalicas del tipo PtSn estudiadas en este trabajo.

Considerando la adsorción selectiva sobre Pt, se podría calcular la composición superficial en fases bimetalicas partiendo de la hipótesis de que el Pt quimisorbe hidrógeno conservando la estequiometría y el Sn no quimisorbe, tal como se hace en algunos trabajos, por ejemplo para RhSn/SiO₂ [8]. Esta manera de estimar composiciones superficiales sería sólo una aproximación. Esto significa que lo más probable es que el agregado de un promotor metálico (en este caso el Sn), lleve a la formación de una nueva fase activa de

naturaleza bimetálica o, simplemente, a modificaciones electrónicas del metal de transición que cambian sus propiedades adsorptivas.

Las medidas de quimisorción fueron obtenidas con un equipo de caracterización de catalizadores RXM-100 (*Advanced Scientific Designs Inc., USA*) a temperatura ambiente.

El método empleado en este trabajo fue el de quimisorción volumétrica estática (ver **Figura 6**), el cual consiste en la medida de la presión de un volumen determinado de gas, que luego es expandido en un volumen conocido, que incluye la muestra del catalizador donde se vuelve a medir la presión.

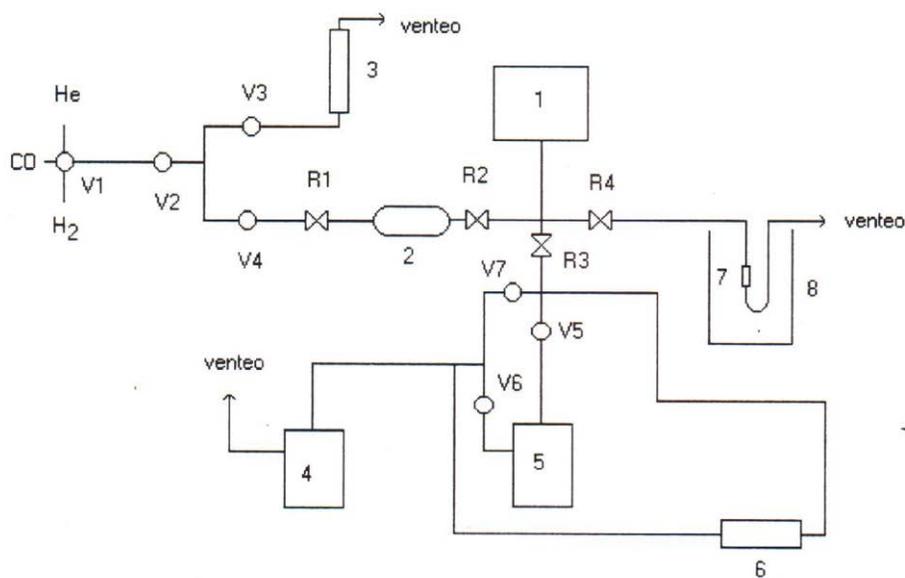


Figura 6. Equipo utilizado para las determinaciones de quimisorción volumétrica de H₂

- 1: manómetro de capacitancia
- 2: volumen calibrado
- 3: rotámetro

4: bomba mecánica de vacío
5: bomba difusora de vacío
6: indicador de vacío
7: celda portamuestra
8: horno
V1-V7: válvulas on-off
R1-R4 robinetes

Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Este tipo de microscopia se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, que ha sido contrastada con metales pesados y pueden darse dos situaciones: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De esta manera se obtiene información estructural específica de la muestra de los diferentes electrones del haz.

El conjunto de electrones que atraviesa la muestra es proyectado sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica. Este equipo permite evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando unos 120000 aumentos sobre la muestra.

La microscopía TEM empezó a utilizarse en la década del '40 para el estudio de catalizadores metálicos soportados. Esta técnica emplea un haz electrónico, generado por un filamento caliente (cañón electrónico), que pasa a través de dos electrodos y una lente condensadora.

Las experiencias realizadas por TEM, a través de las fotos tomadas directamente de la pantalla utilizando la técnica de imagen de campo claro, permiten determinar los histogramas de distribución de tamaños de partícula y el diámetro medio de las partículas a partir del segundo momento de la distribución (diámetro de la relación volumen-área). Este segundo momento de la distribución es el más adecuado para relacionar los datos de las microfotografías TEM con los de la dispersión medida por quimisorción. Esta técnica permite obtener en forma directa la morfología y estructura del catalizador.

La distribución de tamaño de las partículas metálicas fue determinada empleando un equipo JEOL 100 CX, perteneciente a CRIBABB (Bahía Blanca).

Para la observación por TEM, los catalizadores se prepararon siguiendo el método de suspensión. Mediante este método, 10mg de muestra fueron molidos en un mortero de ágata hasta reducir el tamaño de grano a polvo. Este polvo fue suspendido en unos mililitros de agua bidestilada y colocado en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Unas gotas de la solución obtenida se depositaron sobre una grilla de Cu de 200 mesh provista de un film de Formvar. La muestra se dejó secar al aire, a temperatura ambiente durante 1h.

Las determinaciones se llevaron a cabo en el vacío. Para estimar el tamaño partícula promedio, las partículas fueron consideradas esféricas y un segundo método de distribución fue empleado. Las determinaciones se llevaron a cabo con una resolución de 6\AA , con un voltaje de 100 kV. Los catalizadores fueron previamente reducidos en atmósfera de H_2 .

A partir de las fotografías, se midieron los tamaños de partículas metálicas, se realizaron los histogramas correspondientes y se calcularon los tamaños promedio en cada

volumen para cada catalizador. Los tamaños promedio, expresados como diámetro volumen-area, fueron calculados de acuerdo a la siguiente definición:

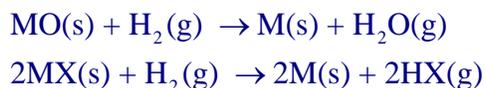
$$\text{Diámetro volumen-área } d_{av} = \frac{\sum ni \cdot di^3}{\sum ni \cdot di^2}$$

El promedio volumen-área de relaciona directamente con medidas obtenidas por quimiosorción.

Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La mayoría de especies activas en la catálisis son los metales de transición como platino y paladio que son los empleados en esta Tesis. La activación de las especies metálicas soportadas (sales metálicas u óxidos metálicos) consiste en la transformación del precursor metálico o de su óxido a su estado metálico. La reducción empleando hidrógeno es el método más empleado para la activación de los catalizadores.

El proceso de reducción de los óxidos y de las sales metálicas puede representarse por las siguientes ecuaciones:



La técnica TPR es utilizada para la caracterización química de los sólidos. Esta técnica es altamente sensible y no depende de ninguna propiedad específica del sólido, solamente depende de su reducibilidad. La técnica se basa en la reducción de un sólido por un gas (una mezcla de H₂ y N₂), mientras la temperatura del sistema aumenta según cierta

velocidad predeterminada. Los resultados del proceso se muestran en un diagrama, donde se representa el consumo del gas en función de la temperatura. Este diagrama de reducción presenta una serie de picos. Cada uno de ellos representa el proceso de reducción de una especie química particular del sólido. La posición del pico en el diagrama es determinada por la naturaleza química y el entorno de la especie química. Los picos correspondientes a las especies más estables se encuentran a la derecha del diagrama (mayor temperatura). El área de un pico es una medida de la cantidad relativa de la especie que produce dicho pico.

A partir del conocimiento de los picos de reducción, se ponen en evidencia distintos fenómenos en los catalizadores, como la interacción metal-soporte, efecto de la presencia de un metal sobre la reducción de otro, entre otros.

En este trabajo, los diagramas de TPR se obtuvieron con un equipo Quantachrome, modelo Quantasorb Jr. Se emplearon 100 mg de catalizador fresco y se hizo pasar una mezcla de gases de composición 5% H₂ y 95% N₂ con un caudal de 25 mL/min, aplicándose una rampa de temperatura desde aproximadamente 20°C (temperatura ambiente) hasta 850°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Para este ensayo se utilizó un equipo convencional, cuyo esquema se muestra en la siguiente figura:

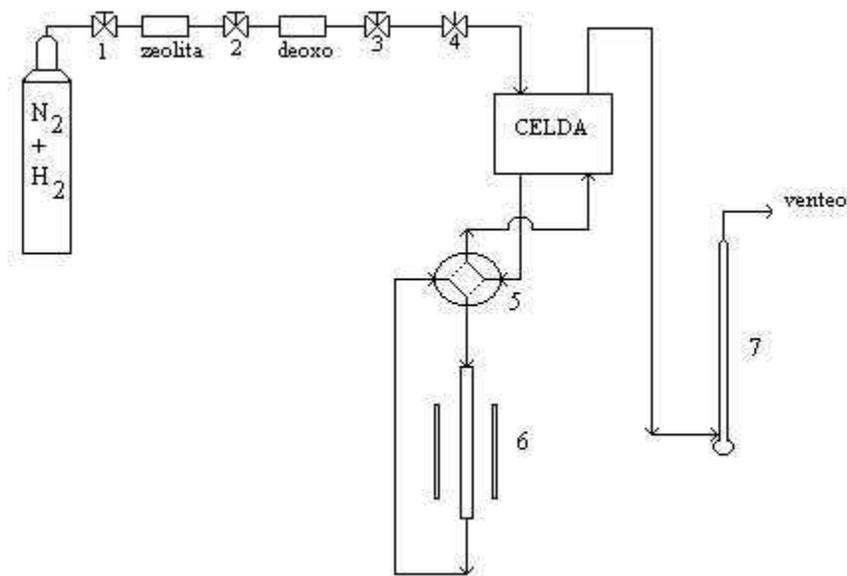


Figura 7. Esquema del equipo utilizado en las determinaciones de TPR

donde:

- 1.2.3: válvulas ON-OFF de la línea de mezcla N_2-H_2
- 4: válvula aguja de la línea de N_2-H_2
- 5: válvula de cuatro vías,
- 6: reactor
- 7: caudalímetro de línea de mezcla.

Determinación de la superficie específica de los soportes (BET)

Fundamentos

La superficie de los sólidos es una región que determina las propiedades de los catalizadores heterogéneos. Los átomos de la superficie son responsables del proceso de adsorción.

El fenómeno de la adsorción se debe a la insaturación del campo de fuerzas de la superficie del adsorbente, es decir, es originado por la existencia de un exceso de energía

libre superficial. Las partículas del sólido que se encuentran en la superficie del adsorbente, a diferencia de las que están en el seno del sólido, se caracterizan por la existencia de niveles insaturados de electrones, creando sobre la superficie un potencial de fuerzas. Estas fuerzas pueden ser clasificadas en físicas y químicas, las cuales son las responsables de que ocurra la adsorción física (fisisorción) o la adsorción química (quimisorción), respectivamente. La diferencia entre ambas se detalla posteriormente

Fisisorción: la especie fisioadsorbida conserva su naturaleza química, el gas se adsorbe en capas sucesivas (adsorción en multicapas), debido a la débil interacción entre la especie adsorbida y la superficie. Es una reacción exotérmica.

Quimisorción: la especie quimioadsorbida sufre una transformación para dar lugar a una especie distinta. Debido al enlace químico que se forma entre la superficie del sólido y el gas adsorbido, la adsorción queda restringida a una monocapa y la energía de adsorción es elevada.

En el caso de los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros en base a su tamaño:

- *macroporos* diámetro mayor a 50 nm
- *mesoporos* diámetro está comprendido entre 3 y 50 nm
- *microporos* diámetro menor a 3 nm

Cuando el poro es suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción). Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se

ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Este proceso se conoce como condensación capilar, que es característica de la adsorción en mesoporos, y está adecuadamente descrita por la ecuación de Kelvin, que en el caso de poros cilíndricos, puede escribirse de la forma:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2V\gamma}{RT r} \cos(\phi)$$

Donde V y γ son respectivamente el volumen molar y la tensión superficial del adsorbato, r el tamaño de poro del adsorbente y ϕ el ángulo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, que en general se supone igual a cero.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción. La forma de las isotermas dan cierta indicación sobre el tipo de porosidad del sólido.

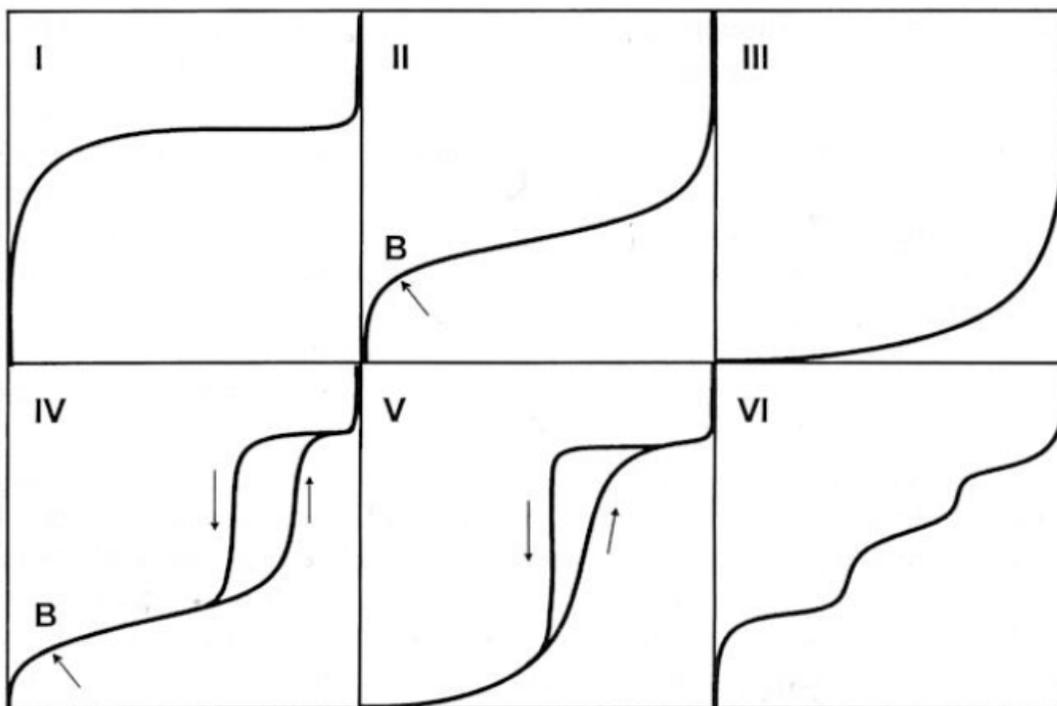


Figura 9. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC

En las isothermas se representa la cantidad adsorbida X en función de las presiones relativas P/P° . La cantidad adsorbida X puede expresarse como moles, milimoles o volumen adsorbido por gramo de adsorbente, [mol/g], [mmol/g], [cc STP/g]. La presión relativa expresada como P/P° , corresponde a la presión absoluta o presión de equilibrio del gas P , dividida por la presión de saturación del adsorbato, o presión de vapor del adsorbato considerado como líquido a la temperatura de adsorción P° . Al utilizar el concepto de presión relativa es posible comparar diferentes isothermas, realizando la adsorción desde presiones muy bajas hasta lograr presión atmosférica, esto es hasta alcanzar una presión de 760 [mm Hg], como la presión de saturación del nitrógeno P° es de 760 [mm Hg] a 77 K,

entonces el rango de presiones relativas en todas las isothermas es el mismo, desde un valor muy pequeño, por ejemplo $P/P^{\circ} = 0.005$ hasta $P/P^{\circ} = 1$.

Como se mencionó anteriormente, cada tipo de isoterma obtenida se asocia a un determinado tipo de proceso de adsorción y tipo de sólido, a continuación se da la interpretación de sólo las isothermas tipo I y IV que son las más relacionadas con los sólidos usados como adsorbentes.

Isoterma tipo I: También llamada **isoterma de Langmuir**, es característica de procesos en los que se produce llenado de microporos. Se observa que el proceso de adsorción tiene lugar de manera muy importante a bajos valores P/P° y luego de llenados los microporos con el adsorbato, la cantidad adsorbida es constante. Este tipo de isoterma la presentan aquellos materiales que son principalmente microporosos, como las zeolitas y los carbones activados.

Isoterma tipo IV: Esta isoterma se caracteriza por la presencia de un ciclo de histéresis, demostrando que la adsorción y la desorción siguen mecanismos distintos. En su etapa inicial esta isoterma es similar a la isoterma II, pero a presiones medias se inicia un nuevo proceso de adsorción correspondiente a la condensación capilar en los mesoporos del material. Mediante un tratamiento adecuado y utilizando la ecuación de Kelvin es posible obtener información en relación con la distribución de tamaño de poros. Además las diferentes formas de los ciclos de histéresis también se relacionan con las formas de los poros. La isoterma tipo IV corresponde a los sólidos más utilizados en catálisis heterogénea, las alúminas (A_2O_3) y las sílices (SiO_2).

El **método BET** propuesto por *Brunauer, Emmett y Teller* de 1938, es el más usado para el análisis de los datos de adsorción, el cual introduce un número de simplificaciones para su aplicación. El modelo BET, es una extensión del modelo de Langmuir a la adsorción en multicapas. Asume que la superficie es homogénea y no porosa y que las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas del gas. Su forma linealizada permite una representación gráfica directa, a partir de los datos experimentales de la isoterma de adsorción. El método BET consiste en determinar el área superficial de un sólido, conocida la cantidad gas adsorbido necesario para formar una monocapa (y por lo tanto el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas. Para estimar la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V_a (P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_s}$$

Donde el término V_a es el volumen de gas adsorbido, V_m es el volumen de gas necesario para formar una monocapa, P_s es la presión de vapor del soluto y C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de entre el soluto y el soporte originando la primera capa. La ecuación se puede representar como una recta en el rango de presiones reducidas que va entre 0.05 y 0.3.

La adsorción física de un gas sobre una superficie lisa continua mientras la presión del gas se incrementa a temperatura constante.

$$S_w = \frac{V_m P}{RT} 6.023 * 10^{23} S$$

S_w es el área por unidad de masa del adsorbente [m^2/g] y S el área cubierta por mol de soluto. El método BET de medición de área superficial se base en la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a la temperatura de saturación del soluto. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

En general, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permiten determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia.

Equipamiento

El área superficial BET fue medida usando un equipo de adsorción de Nitrógeno Micromeritics Accursorb 2100E, a $-196^\circ C$ sobre muestras previamente desgasificadas a $200^\circ C$ bajo una atmósfera de alto vacío durante 2 h.

Referencias

1. Química, Curso universitario, B.M. Mahan, R. J. Myers, Addison-Wesley Iberoamericana cuarta edición, 1990
2. Howie A, "Characterization of catalysts" ED J M Thomas, R M Lambert (1980)
3. Manual on catalyst characterization, Haber J Pure &App/. Chem., Vol. 63, No. 9, pp, 1227-1246,1991
4. D. Koningsberger, R. Prins (Eds.) X-ray Abs. Tech. EXAFS, SEXAFS. XANES, Wiley:N. York, 1988
5. S. I. Zabinsky; J. J. Rehr; A. Ankudinov; R. C. Albers; M. J. Eller, Phys. Rev. B, 52 (1995) 2995
6. I. R. Harris; M. Norman; A. W. Bryant, J. Less-Common Metals, 16 (1968) 427
7. Bond, G.; "Catalysis by metals", Academic Press (1972)
8. Ferretti, Tesis Univesité de Paris VI (1986)

ANEXO-3 DESARROLLO DE METODO ANALITICO CON ESPECTROFOTOMETRO

Este método se basó en desarrollos experimentales previos [1, 2] y en una publicación científica [3].

Introducción al tema

Una de las cuestiones que se ha analizado en la desnitrificación de aguas es la determinación de los intermediarios formados en esta reacción, principalmente NO_2^- ya que resulta complejo determinar su concentración en presencia de NO_3^- . En la actualidad, para determinar ambos aniones se emplean varias técnicas, como cromatografía de intercambio iónico, HPLC, métodos fluorométricos, potenciométricos, de quimioluminiscencia y electroforesis capilar [4]. Sin embargo, todos ellos presentan algunas complicaciones como su alto costo y mantenimiento del equipo. Se han desarrollado varias técnicas espectrofotométricas que permiten cuantificar ambos iones, muchas de las cuales emplean reactivos tóxicos, fácilmente degradables y costosos. A su vez, los procedimientos para determinar nitritos son complejos ya que se precisa diazocopular este anión, con por ejemplo, sulfanilamida [5]. Este método, pese a presentar una alta sensibilidad, carece de selectividad y requiere demasiado tiempo lo que dificulta su uso rutinario o como control de proceso. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de una técnica analítica que permita cuantificar diferencialmente ambos aniones y que resulte rápida, sencilla, económica, que no emplee reactivos tóxicos y que sea fácilmente reproducible.

Por tal motivo, en el presente trabajo se presentan dos técnicas espectrofotométricas fáciles de proceder para cuantificar ambos iones y corregir las interferencias que ambos se ejercen. Para la determinación de nitratos, el método se basa en usar como único reactivo HCl [6] y realizar las medidas en la zona del UV. Para la determinación de nitritos se tomó como base la técnica recientemente publicada por Galil y colab. [7].

Por lo tanto uno de los objetivos de esta Tesis es el desarrollo un método espectrofotométrico sencillo, rápido y reproducible, que permita cuantificar NO_3^- y NO_2^- en aguas, analizando las interferencias que cada anión produce sobre el otro, con el objeto de aplicar la técnica a la determinación de ambos iones en reacciones catalíticas de reducción de nitratos en aguas de consumo humano.

Desarrollo experimental

Equipo empleado

Se empleó un espectrofotómetro Cintra 20 UV-vis con celdas de cuarzo de 1.0-cm de paso óptico.

Determinación de NO_3^- (basado en [8])

Solución NO_3^- 1000 ppm

Se preparó una **solución patrón 1000ppm** del anión nitrato a partir de la sal KNO_3 , previamente secada en estufa a 105°C durante 24h. Se pesó 0.8152g de la sal, se disolvió y se llevó a un volumen de 500ml con agua destilada libre de NO_3^- y NO_2^- .

Determinación de la longitud de onda

Para hallar la máxima absorbancia de la especie NO_3^- se midió la absorbancia de una solución 50ppm de este anión a diferentes longitudes de onda, realizándose un barrido en la zona del UV-visible entre 200 a 700nm. La máxima absorbancia hallada fue en 220nm.

Determinación de NO_2^-

Para realizar la curva de calibración se prepararon las siguientes soluciones:

Solución NO_2^- 1000ppm

Se partió de la sal KNO_2 secada en estufa a 105°C durante 24hs, se pesó 0.9347g de la sal, se disolvió y se llevó a volumen con agua destilada en matraz de 250ml.

Solución H_2SO_4 3.6M

Se preparó 500ml de solución a partir de H_2SO_4 concentrado (98%).

Solución NH_4VO_3 0.01M

Se pesó 0.585g de la sal, se disolvió en agua destilada, se calentó la solución en agitación permanente para favorecer la disolución de la sal. Una vez fría la solución se transfirió a un matraz se 50ml y se llevó a volumen.

Solución H₂O₂ 0.025%

0.5ml de solución de H₂O₂ 100Vol. se llevó a volumen en matraz de 50ml con agua destilada (concentración final 1%) y 12.5ml de la solución se diluyeron con agua destilada en matraz de 500ml.

Para valorar el H₂O₂, se empleó KMnO₄ 0.016M (previamente valorada con Na₂C₂O₄).

Determinación de NO₃⁻ y NO₂⁻ durante la desnitrificación catalítica de aguas

Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores PdCu/γ-Al₂O₃ idénticos a los descritos en el Capítulo III.

Test catalítico

El test catalítico es idéntico a Capítulo III.

Análisis de las muestras conteniendo ambos iones

Un volumen de 0.5mL de la muestra de reacción se diluyó a 10mL y se agregaron 0.2mL de HCl; la absorbancia se midió a 220nm con el objeto de determinar las concentraciones de NO₃⁻ y NO₂⁻. Otro 1mL de muestra fue tratado con H₂O₂, NH₄VO₃ y H₂SO₄ con el objeto de determinar NO₂⁻ midiendo su absorbancia a 470 nm. Además la concentración de ambos iones se determinó cromatográficamente.

Resultados y discusión

Determinación espectrofotométrica de NO_3^- y NO_2^-

Se determinó en primer lugar la longitud de onda óptima para la determinación de NO_3^- y NO_2^- para el desarrollo del método propuesto.

La Figura 1 muestra el espectro de absorción de NO_3^- en agua desionizada, medida contra solvente. Bajo condiciones óptimas, la longitud de onda máxima fue de 220nm (λ_{max}), por lo tanto todas las medidas de NO_3^- se realizaron a 220nm.

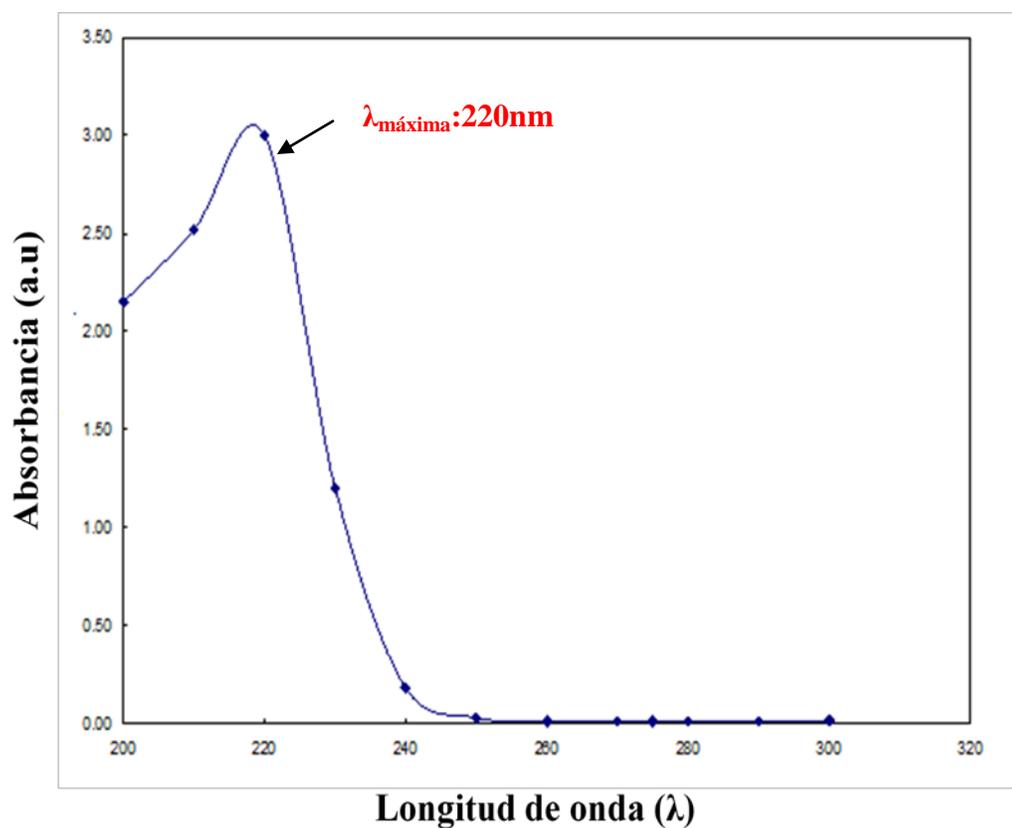


Figura 1. Espectro de absorción de una solución 50ppm de NO_3^-

La ley de Beer se cumple en el rango de 0-50ppm NO_3^- . El valor del coeficiente de extinción (ϵ) del NO_3^- a 220nm fue de $3760 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Para el NO_2^- el ϵ vale $820 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a la misma longitud de onda.

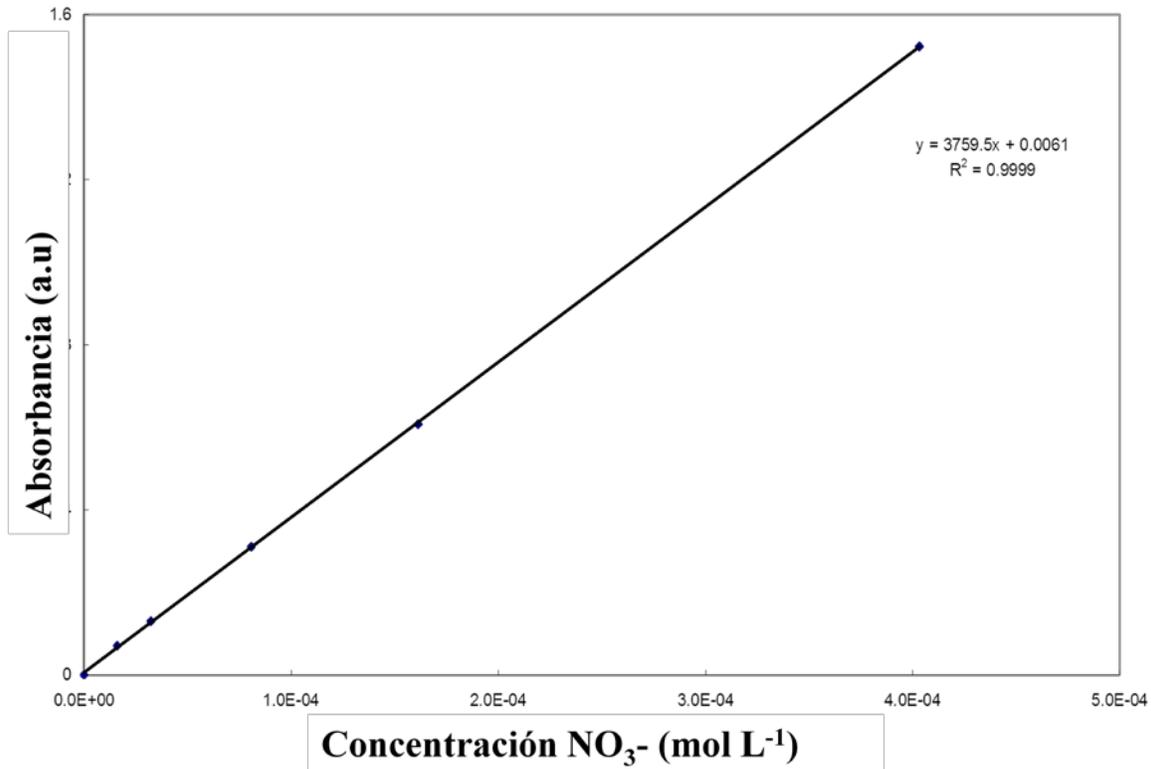


Figure 2. Grafico de la Ley de Beer para NO_3^- en el rango de concentraciones 0 a $4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Para la determinación de NO_2^- en aguas se empleó el método propuesto por Galil et al [7]. En este método el NH_4VO_3 reacciona con H_2O_2 formando el complejo peroxovanadato en medio ácido (3.6M de H_2SO_4). El complejo (con λ_{max} a 470nm como se observa en el espectro de absorción de la Figura 3) es decolorado por el NO_2^- , lo cual es la base cuantitativa para la determinación de este ion en aguas.

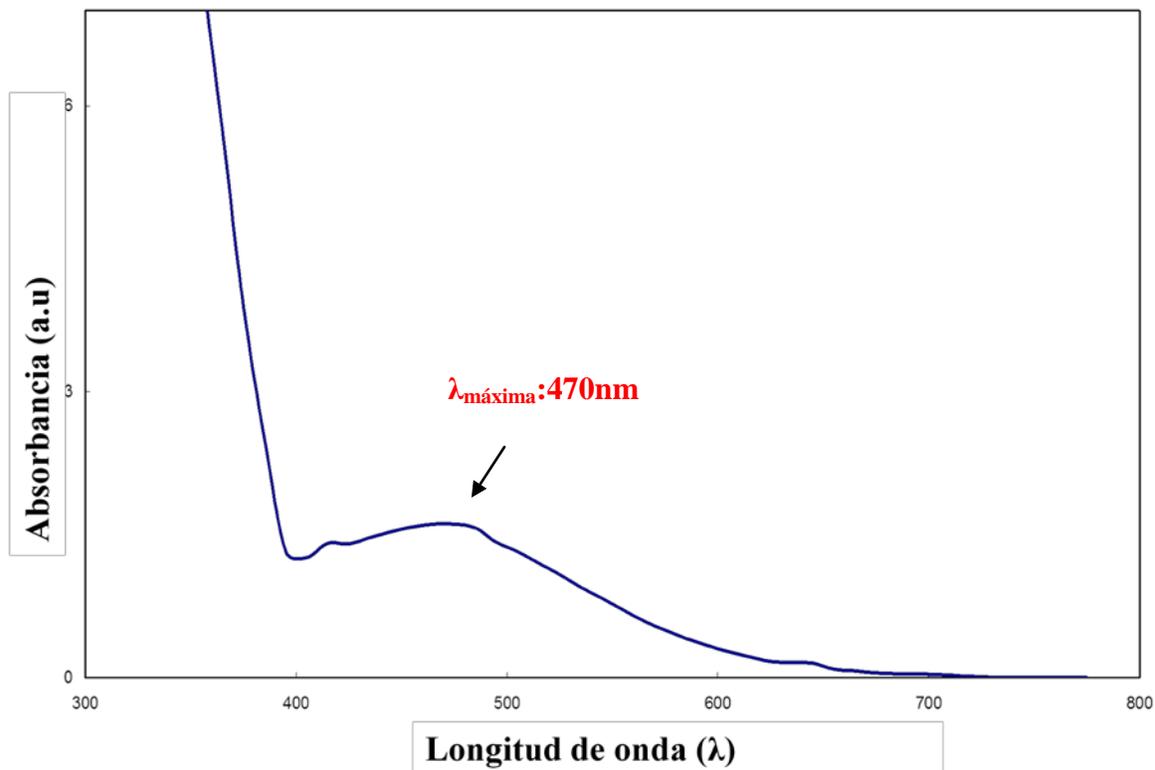


Figure 3. Espectro de absorción de una solución conteniendo 50 ppm del ion nitrito + 2 mL 0.025% H₂O₂ + 3 mL 0.01 M NH₄VO₃ + 3 mL 3.6 M H₂SO₄.

Para la determinación de NO₂⁻, se obtuvo una buena relación lineal entre la absorbancia del complejo y la concentración de NO₂⁻. La Ley de Beer se cumple en el rango de concentraciones empleadas en este trabajo.

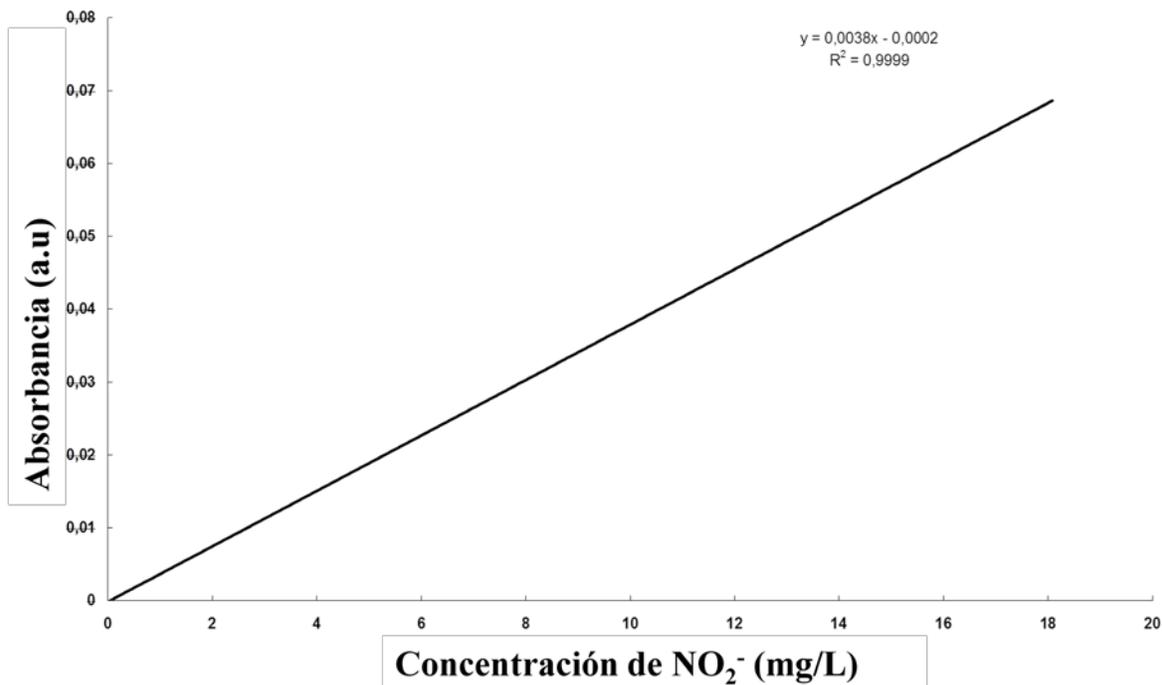


Figure 4. Absorción del complejo peroxovanadato en presencia de diferentes cantidades del ion nitrito medidas a 470 nm en una celda de 1.0 cm paso óptico.

Desarrollo del método analítico

Se estudió el efecto del ion NO_3^- en la determinación del ion NO_2^- a través de la absorción del complejo (Tabla 1) a 470nm de una solución conteniendo ambos aniones.

Tabla 1. Absorbancia (medida a $\lambda=470\text{nm}$) del complejo peroxovanadato a diferentes concentraciones de NO_2^- . Efecto de la adición de 30ppm NO_3^- en la solución.

concentración de Nitrito (mg L^{-1})	Absorbancia	Absorbancia (con $30 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ adicionado)
0	0.128	0.129
4.52	0.111	0.108
9.04	0.094	0.091
13.56	0.077	0.074
18,08	0,059	0,06

La absorbancia a 470nm con o sin NO_3^- solo varió un 5%, por lo tanto el complejo no es decolorado por el NO_3^- y la presencia de NO_3^- no interfiere en la determinación de NO_2^- .

Tanto el NO_3^- como el NO_2^- absorben a 220nm , entonces es necesario determinar si sus absorbancias son aditivas antes del desarrollo del método analítico. La absorbancia de una cantidad conocida de NO_3^- (entradas 1 y 2, Tabla 2) y NO_2^- (entradas 3 y 4, Tabla 2) fueron medidas separadamente a 220nm . En otro matraz se pusieron estas mismas cantidades de NO_3^- y NO_2^- y se midió la absorbancia a 220nm . Los resultados se presentan en la Tabla 2. A partir de esta tabla es posible observar que la absorbancia de la entrada 5 (1.629) está dentro del 1.5% con respecto a la absorbancia calculada como la suma de la entrada 1 y la 3 (1.605). Análogamente, la absorbancia de la entrada 6 (0.711) y la suma de las absorbancias de las entradas 2 y 4 (0.780) están en el rango del 1.2%. Con estos resultados se ha demostrado que las absorbancias son aditivas a 220nm .

Tabla 2. Análisis de la aditividad de las absorbancias de los iones NO_3^- y NO_2^- a 220nm

Entrada	Concentración Nitrato (ppm)	Concentración Nitrito (ppm)	Absorbancia medida	Absorbancia esperada
1	25	0	1.523	
2	10	0	0.608	
3	0	4.52	0.082	
4	0	9.04	0.172	
5	25	4.52	1.629	1.605
6	10	9.04	0.771	0.780

Para la determinación simultánea de NO_3^- y NO_2^- se plantean las siguientes ecuaciones de la Ley de Beer:

$$A^{220} = \epsilon_{\text{NO}_2^-}^{220} b [\text{NO}_2^-] + \epsilon_{\text{NO}_3^-}^{220} b [\text{NO}_3^-]$$

$$A^{470} = \epsilon_{\text{Complejo}}^{470} b [\text{Complejo}]$$

$$[\text{Complejo}] = [\text{Complejo0}] - [\text{NO}_2^-]$$

$$A_0^{470} = \epsilon_{\text{Complejo}}^{470} b [\text{Complejo0}]$$

$$[\text{NO}_2^-] = [\text{Complejo0}] - [\text{Complejo}]$$

$$A_0^{470} - A^{470} = \epsilon_{\text{Complejo}}^{470} b [\text{Complejo0}] - \epsilon_{\text{Complejo}}^{470} b [\text{Complejo}]$$

$$A_0^{470} - A^{470} = \epsilon_{\text{Complex}}^{470} b \{ [\text{Complejo0}] - [\text{Complejo}] \}$$

$$A_0^{470} - A^{470} = \epsilon_{\text{Complex}}^{470} b [\text{NO}_2^-]$$

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{(A_0^{470} - A^{470})}{\epsilon_{\text{Complex}}^{470} b}$$

$$\epsilon_{\text{NO}_3^-}^{220} b [\text{NO}_3^-] = A^{220} - \epsilon_{\text{NO}_2^-}^{220} b [\text{NO}_2^-]$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{\{ A^{220} - \epsilon_{\text{NO}_2^-}^{220} b [\text{NO}_2^-] \}}{\epsilon_{\text{NO}_3^-}^{220} b}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{\left\{ A^{220} - \epsilon_{\text{NO}_2^-}^{220} b \frac{(A_0^{470} - A^{470})}{\epsilon_{\text{Complex}}^{470} b} \right\}}{\epsilon_{\text{NO}_3^-}^{220} b}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{\left\{ A^{220} - \epsilon_{\text{NO}_2^-}^{220} \frac{(A_0^{470} - A^{470})}{\epsilon_{\text{Complex}}^{470}} \right\}}{\epsilon_{\text{NO}_3^-}^{220} b}$$

en donde A^{220} es absorbancia a 220nm, A_0^{470} es absorbancia a 470nm, b es el camino óptico y $[\text{NO}_3^-]$ ó $[\text{NO}_2^-]$ indican la concentración de NO_3^- ó NO_2^- respectivamente. Para las ecuaciones se toma $b=1\text{cm}$.

Tabla 3. Determinación y recuperación de los iones NO_3^- y NO_2^- por el método propuesto. Los resultados cromatográficos son presentados como comparación

Nitrato (mg/L)	Nitrito (mg/L)	Método propuesto				Método cromatográfico	
		Nitrato encontrado	% de recuperación	Nitrito encontrado	% de recuperación	Nitrato encontrado	Nitrito encontrado
25	3.4	24.53	98.12	3.40	100	25.05	3.4
10	8.5	9.47	94.7	8.47	99.65	10.02	8.57
5	25.74	5.01	100.02	25.58	99.38	5.01	26
10	17.16	10.34	103.4	17.16	100	10.05	17.1
3	3.4	3.26	105.3	3.39	99.7	3	3.43
1.5	25.74	1.05	96.66	25.74	199	1.55	25.8

La Tabla 3 muestra los datos obtenidos cuando se aplica el método analítico a unas mezclas conteniendo ambos aniones, las absorvidades obtenidas previamente a 220 y 470nm fueron usadas para las concentraciones de NO_3^- y NO_2^- en las soluciones a partir de las ecuaciones (2) y (3). Las concentraciones calculadas de los de los componentes están dentro de un rango del 5% para NO_3^- y 1% para NO_2^- demostrando que el desarrollo del método analítico es útil para la determinación de ambos aniones empleando las dos longitudes de onda citadas anteriormente. Como método comparativo se determinaron las concentraciones de ambos aniones empleando un método estándar cromatográfico usando un cromatógrafo iónico (IC). Los resultados son presentados en la Tabla 3 y, como puede observarse, estos resultados están de acuerdo con aquellos obtenidos empleando el método IC.

Aplicación analítica

El método propuesto fue evaluado en el análisis de muestras tomadas durante la desnitrificación catalítica en aguas, en orden de investigar su aplicabilidad.

Como ya se mencionó, el proceso de reducción catalítica para la remoción de NO_3^- en aguas destinadas a consumo humano está basada en el uso de catalizadores bimetálicos tales como Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 que reducen el NO_3^- a N_2 . Durante la reducción además de N_2 se puede formar NH_4^+ y NO_2^- , lo cual es importante para el desarrollo de un método simple y económico para la detección de ambos aniones.

Los resultados obtenidos para las concentraciones de NO_3^- y NO_2^- mediante el método propuesto y el método estándar IC están listados en la Tabla 4 para tres muestras tomadas durante el transcurso de la reacción a diferentes tiempos (75, 183, 1440 minutos). Los resultados del método propuesto concuerdan con los del método cromatográfico.

Tabla 4. Determinación de los aniones NO_3^- y NO_2^- en aguas tomadas a diferentes tiempos durante la reacción desnitrificación.

Tiempo (min)	Método propuesto		Método cromatográfico	
	Nitrato encontrado	Nitrito encontrado	Nitrato encontrado	Nitrito encontrado
	(ppm NO_3^-)	(ppm NO_2^-)	(ppm NO_3^-)	(ppm NO_2^-)
75	85	12.6	85	13
183	65	26	64	27
1440	20.1	50.4	19	51

Conclusiones

El método espectrofotométrico propuesto es rápido y simple y permite la determinación simultánea de NO_3^- y NO_2^- .

Es simple porque no involucra pasos complicados como la extracción de solventes, el control de pH o temperatura. Solo se emplea un instrumento simple, un espectrofotómetro UV.

Este método es tan eficiente como cualquier método cromatográfico IC, como se demostró al aplicar este método a una reacción catalítica.

DESARROLLO DE METODO ANALITICO CON CROMATOGRAFO

Para realizar la curva de calibración, se tomaron 0.1mL, 0.25mL y 0.5mL de una solución patrón 1000ppm de NO_3^- y NO_2^- y se llevaron a un volumen final de 10mL en matraz. Para la determinación de ambos iones se inyectó cada patrón por separado, el dispositivo determinó el área bajo la curva de cada ion en cada patrón y finalmente se programó al aparato para que halle la mejor curva de calibración. Cada medida se realizó por triplicado.

Referencias

1. “Desarrollo de una metodología rápida, sencilla y reproducible para la determinación de nitratos y nitritos en aguas”; Jaworski M, Siri G, Casella M.; XV Jornadas de Jóvenes Investigadores de la AUGM, Grupo Montevideo; Asunción, Paraguay, 24-26 de octubre de 2007
2. “Determinación espectrofotométrica de nitratos y nitritos en muestras de aguas mediante un método rápido y sencillo”; Autores: Jaworski M, Siri G, Casella M.; V Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental; Lugar y Fecha: Mar del Plata, Abril de 2008
3. “A simple and sensitive spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in water samples”, Asian Research in Chemistry; Vol 4, N° 7, July 2011
4. A .Aydin, Ö. Ercan y S. Tascioglu, Talanta 66 (2005) 1181
5. G. F. Wang, M. Satake, K. Horita, Talanta 46 (1998) 671
6. Standard method for the examination of water and wastewater 20th edition, año 1998
7. M. S. Abdul Galil, M. M. S. Yogendra Kumar, G. Ndrappa, Spectrochimia Acta Part A 67 (2007) 76
8. Standard method for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 21st Edition SM 4500-NO3 – B 2005