

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

INCAPE - CONICET

Tesis para obtener el grado Académico de:
DOCTOR EN QUÍMICA

Esta tesis ha sido presentada como parte de los requisitos de la
Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado
Académico de Doctor en Química

Tema:

**“Tecnologías Catalíticas para el tratamiento de
aguas. Eliminación de Nitratos y Nitritos en
agua utilizando catalizadores bimetálicos.”**

Por:

Bioq. Fernanda Albana Marchesini

Director: Dr. Eduardo E. Miro
Co-director: Dr. Carlos Querini

Jurados:
Dra. María Alicia Volpe
Dra. Mónica Casella
Dr. Carlos Luis Pieck

2008

*Toda nuestra ciencia,
Comparada con la realidad,
es primitiva e infantil...
Sin embargo, es lo máspreciado que tenemos*

Albert Einstein

Indice

INDICE	3
RESUMEN	6
AGRADECIMIENTOS	8
RECONOCIMIENTOS ESPECIALES	9
CAPÍTULO 1	11
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	11
INTRODUCCIÓN	11
ANÁLISIS DE LA PRINCIPAL BIBLIOGRAFÍA	18
<i>Tipos de catalizadores preparados</i>	20
<i>Métodos de preparación</i>	23
<i>Porcentajes metálicos empleados</i>	25
<i>Sales precursoras</i>	26
<i>Soportes</i>	27
<i>Reactores</i>	31
<i>Condiciones de reacción</i>	37
<i>Regulación del pH del medio</i>	39
<i>Temperatura de la reacción</i>	40
<i>Uso de agua potable en lugar de agua desionizada</i>	41
<i>Métodos de caracterización empleados</i>	44
<i>Desactivación</i>	45
<i>Selectividad y Actividad</i>	45
<i>Flujo de H₂</i>	49
<i>Estudio cinético de la reacción</i>	49
OBJETIVOS	53
BIBLIOGRAFÍA	54
CAPÍTULO 2	61
PARTE EXPERIMENTAL	61
INTRODUCCIÓN	61
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	63
<i>Soportes empleados</i>	63
<i>Catalizadores Monometálicos</i>	64
<i>Catalizadores Bimetálicos</i>	65
CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	65
<i>Reducción a Temperatura programada (TPR)</i>	65
<i>Quimisorción dinámica de CO</i>	68
<i>Espectroscopía Infrarroja (FTIR)</i>	68
<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	70
<i>Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)</i>	71
<i>Espectroscopía de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS y XANES)</i>	72
<i>Microscopía electrónica de barrido (TEM)</i>	73

<i>Determinación del Potencial Z</i>	74
EVALUACIÓN DE CATALIZADORES	76
<i>Equipo de reacción</i>	76
<i>Toma y análisis de muestras</i>	78
BIBLIOGRAFÍA	89
CAPÍTULO 3	91
CATALIZADORES DE PD,IN SOPORTADOS SOBRE AL₂O₃ Y SiO₂	91
INTRODUCCIÓN	91
CATALIZADORES DE PD,IN/AL ₂ O ₃	92
<i>Caracterización de catalizadores</i>	92
<i>Análisis por XPS de muestras con alta carga metálica</i>	122
<i>Evaluación de catalizadores de baja carga metálica</i>	124
<i>Evaluación de catalizadores de alta carga metálica</i>	127
<i>Conclusiones</i>	129
CATALIZADORES DE PD,IN/SiO ₂	131
<i>Caracterización de catalizadores</i>	131
<i>Evaluación de catalizadores</i>	144
<i>Conclusiones</i>	147
COMPARACIÓN DE CATALIZADORES DE PD,IN SOPORTADOS EN AL ₂ O ₃ Y SiO ₂	149
BIBLIOGRAFÍA	152
CAPÍTULO 4	156
CATALIZADORES DE PT,IN SOPORTADOS SOBRE AL₂O₃ Y SiO₂	156
INTRODUCCIÓN	156
CATALIZADORES DE PT,IN/AL ₂ O ₃	157
<i>Caracterización de catalizadores</i>	157
<i>Evaluación de catalizadores</i>	172
<i>Desactivación del catalizador de Pt,In/Al₂O₃ 1:0.25</i>	175
<i>Conclusiones</i>	183
CATALIZADORES DE PT,IN/SiO ₂	185
<i>Caracterización de catalizadores</i>	185
<i>Evaluación de catalizadores</i>	197
<i>Conclusiones</i>	200
COMPARACIÓN DE CATALIZADORES DE PT,IN SOPORTADOS EN AL ₂ O ₃ Y SiO ₂	201
BIBLIOGRAFÍA	204
CAPÍTULO 5	208
ESTUDIO CINÉTICO EMPLEANDO EL CATALIZADOR PD,IN AL₂O₃ (1:0.25)%	208
INTRODUCCIÓN	208
INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LA REACCIÓN	209
<i>Disponibilidad de H₂</i>	209
<i>Eficiencia de la agitación</i>	211
<i>Masa de catalizador</i>	213
<i>Concentración inicial</i>	215
<i>Efecto de la temperatura</i>	222
<i>Efectos de los distintos pH del medio</i>	224
ESTUDIO CINÉTICO	228
<i>Introducción</i>	228
<i>Modelo de Pintar et al [6] para la velocidad de consumo de nitratos</i>	232
<i>Otros modelos de mecanismos de reacción</i>	234
<i>Planteo de modelos cinéticos</i>	236
<i>Estudio de la desactivación durante pulsos consecutivos</i>	252
CONCLUSIONES	262
BIBLIOGRAFÍA	263

CAPÍTULO 6.....	266
CONCLUSIONES GENERALES.....	266
CAPÍTULO 7.....	269
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	269
<i>Introducción</i>	269
<i>Puesta en operación en un sistema de flujo.....</i>	269
<i>Mejoramiento de la estabilidad y performance del catalizador.....</i>	275
ANEXOS	277
ANEXO 1: “PLANILLA PARA LA PREPARACIÓN Y PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR, Y PREPARACIÓN, REALIZACIÓN Y TOMA DE MUESTRAS DURANTE LA REACCIÓN”	277
ANEXO 2: “PLANILLA PARA TOMA DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS”	279
ANEXO 3: “PLANILLA PARA EL CÁLCULO DE LOS NITRITOS”	281
ANEXO 4: “PLANILLA PARA CÁLCULO DE NITRATOS”	282
ANEXO 5: “PLANILLA PARA CÁLCULO DE AMONIO”	283
ANEXO 6: “SELECCIÓN DE CATALIZADORES”	284
INTRODUCCIÓN	284
CATALIZADORES SOPORTADOS EN ALÚMINA (AL ₂ O ₃)	285
<i>Reducción a Temperatura programada (TPR).....</i>	285
<i>Difracción de rayos X (DRX).....</i>	293
EVALUACIÓN DE CATALIZADORES	295
<i>Catalizadores de Pd y Pt promovidos con Cu.....</i>	295
<i>Catalizadores de Pd y Pt promovidos con Co.....</i>	299
<i>Catalizadores de Pd y Pt promovidos con In</i>	304
CATALIZADORES SOPORTADOS EN SÍLICE (SiO ₂).....	308
<i>Reducción a Temperatura programada (TPR).....</i>	308
<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	315
EVALUACIÓN DE CATALIZADORES	317
<i>Catalizadores de Pd y Pt, Cu.....</i>	317
<i>Catalizadores de Pd y Pt, Co.....</i>	321
<i>Catalizadores de Pd y Pt, In.....</i>	322
CATALIZADORES SOPORTADOS EN OTROS ÓXIDOS METÁLICOS	326
<i>Reducción a Temperatura programada (TPR).....</i>	326
<i>Difracción de rayos X (DRX).....</i>	332
EVALUACIÓN DE CATALIZADORES	338
<i>Pd/ZrO₂ (1%) y Pd,In/ZrO₂ (1:0.25)%.....</i>	338
<i>Pd/MnO (1%) y Pt/MnO (1%).....</i>	339
<i>Pd/La₂O₃(1%) y Pd,In/ La₂O₃(1:0.25)%</i>	340
<i>Pd,In/ TiO₂ (1:0.25)%.....</i>	341
<i>Pd/CeO₂ 1%.....</i>	342
<i>Pd,In/Nb₂O₃ (1:0.25)%, Pt,In/Nb₂O₃ (1:0.25)% y Pd/Nb₂O₃ (1%)</i>	343
CONCLUSIONES	345
BIBLIOGRAFÍA	347
ANEXO 7: NOMENCLATURA.	350
ANEXO 8: SIGNIFICADO FÓRMULAS EMPLEADAS EN EL ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS MODELOS CINÉTICOS PLANTEADOS EN EL CAPÍTULO 5.	352
<i>R-cuadrado (R²).....</i>	352
<i>Coefficiente de determinación (CD).....</i>	353
<i>Criterio de selección del modelo (CSM)</i>	353
ANEXO 9: TRABAJOS PUBLICADOS EN REVISTAS Y PRESENTADOS EN CONGRESOS.....	355

Resumen

En esta tesis se estudia el desarrollo de catalizadores bimetálicos soportados para la eliminación de nitratos y nitritos presentes en agua.

Inicialmente se puso a punto un método analítico para analizar los nitratos, nitritos y amonio, cuya evolución se pretendía seguir durante el desarrollo de la reacción química. A continuación se investigó sobre las diversas posibilidades en que se había estado trabajando en materia de soportes, cargas metálicas y resultados obtenidos sobre actividad y selectividad (Capítulo 1 y 2)

Luego se seleccionaron diversos tipos de soportes y metales (Anexo 6), a partir de la diversidad de resultados obtenidos, se optó por aquellos que resultaron más satisfactorios en cuanto a actividad, conversión total, selectividad a N_2 , para su estudio más detallado se eligieron aquellos soportes y metales en los cuales se logró los valores más apropiados. Estos fueron Pd,In y Pt,In soportados en alúmina y sílice.

Se desarrolló una serie de combinaciones de porcentajes metálicos Pd,In, sobre alúmina y sílice y se evaluó en ellos propiedades físicas y químicas mediante el empleo de diversas metodologías de caracterización: TPR, FTIR, DRX, XPS, etc. Luego se los evaluó en reacción. Finalmente se correlacionó el comportamiento en reacción con sus propiedades físicas y químicas, llegándose a que de los catalizadores evaluados el más activo era aquel que tenía una relación Pd,In (1:0.25) soportado en Al_2O_3 . Todo esto se desarrolla en el Capítulo 3.

El mismo proceso se siguió para los catalizadores de Pt,In soportados también en alúmina y sílice. Aquí se encontró que el catalizador sufría un severo proceso de desactivación y mediante el empleo de las técnicas de EXAFS y XANES se trató de dilucidar cual era el mecanismo, encontrando que se producía un rearrreglo de las capas atómicas alrededor del Pt, las cuales inicialmente tenían una segunda capa rica en In y luego de la reacción esta capa se enriquecía en Pt. Todo esto es descrito en el Capítulo 4.

Para realizar el estudio cinético, se seleccionó el catalizador que presentaba las mejores cualidades, y se evaluaron diversos mecanismos para el desarrollo de las reacciones que tenían lugar para lograr la reducción de los nitratos a N_2 . Se logró un buen ajuste con los modelos que planteaban la adsorción de las especies siguiendo un mecanismo tipo Langmuir Hinshelwood (Capítulo 5).

Finalmente, se trató de enfrentar este catalizador a las condiciones en que podría procesarse un gran volumen de agua, logrando una conversión superior al 40%, selectividades de alrededor de 80% a N_2 y una estabilidad del catalizador de alrededor de 10 L por cada 8 g de catalizador. Además se obtuvo la conclusión adicional que reforzaba la ya lograda anteriormente, que el catalizador al ser puesto en contacto con el medio de reacción modificaba su estructura, y este cambio producía un beneficioso rearrreglo estructural de las partículas metálicas que determinaban un mejoramiento de la selectividad final del sistema a N_2 (Capítulo 6).

Las conclusiones obtenidas durante todo este trabajo se resumen en el Capítulo 7.

Agradecimientos

Durante la realización de este trabajo de Tesis, Dios me ha bendecido con la posibilidad de relacionarme y entablar profundos lazos de amistad con un gran número de personas, con lo cual me ha enriquecido espiritualmente. Me ha permitido ampliar mis conocimientos, pensar en nuevas posibilidades de desarrollos, afianzarme como futura investigadora, con lo cual me ha enriquecido científicamente.

El nombrar a todas las personas, de las cuales no debo olvidar ninguna será una ardua tarea pero aquí va el intento: mis directores primero, a “mirá Miro” y a “Q” quienes desde su lugar de guías y pacientes colaboradores han soportado mis ocurrencias. A todos los chicos de fisicoquímica (Lau, Rami, Beti, Juan, Eze, Ana, Jhon); al grupo de “Q” (Laura, Martín, Bar, Ariela, Bruno, Gustavo y Cesar (The Nitrates team!), etc, etc), a los que han acumulado juventud y experiencia y que también de una manera u otra me han apoyado, escuchado, aconsejado, explicado, acompañado..... Eduardo, Laura, Laury, Alicia, “La Flaca”, Vivi (mi compañera de postres), Bety (quién me rescató en termo’), Claudio (¡gracias por salvar mi equipo de agua!), a mis queridas amigas: Silvana, Adriana, Silvina. También menciono especialmente a quienes me iniciaron en la química húmeda (y algo de la seca) al Dr Victor Mantovani y Dr Héctor Goicoechea y al Bioq. Juan C. Robles (Caco). Para terminar a quienes más tolerancia me han tenido y a quienes amo profundamente a Marcos (“marido”) y a Isabella (“nuestro retoño”).

Reconocimientos especiales

Durante la realización de este trabajo he recibido la ayuda de diversas personas a quienes no puedo dejar de reconocer y afectuosamente agradecer: A la Dra. Ohiane Sanz por la realización de las mediciones de PZC, a la Dra. Silvia Irusta y Dra. Ma. Laura Cornaglia por su inmensa paciencia para analizar las muestras por XPS; a los Drs F. Requejo y J.M. Ramallo-Lopez por la realización y análisis de los espectros XANES y EXAFS; a la Dra. Laura Beatriz Gutierrez por la realización y discusión de los análisis de quimisorción de CO y posterior análisis por FTIR, a la Ing. María Julia Yáñez que con su abnegada dedicación realizó los análisis TEM y a mis queridas pasantes Denisse Manasero y Ma. Virginia Sarsotti.

Capítulo 1

**Revisión
Bibliográfica**



Capítulo 1

Revisión Bibliográfica

Introducción

El empleo de tecnologías catalíticas para la purificación de agua contaminada con altos niveles de nitratos y nitritos, es de interés mundial y en particular, reviste mucho interés en nuestro país, donde la contaminación del agua dulce¹ con estos iones ya no constituye un hecho aislado ni poco común.

El agua es la sustancia esencial para la vida, es el medio dentro del cual se desarrollan las innumerables reacciones físico-químicas que permitieron el desarrollo, la evolución y la continuidad de la vida en la forma que la conocemos.

Forma parte de todos los organismos vivos unicelulares y pluricelulares, acuáticos o terrestres y se dice que estos viven en un “*mar interior*” de líquido extracelular. Este concepto surge a raíz de que la composición de éste, se parece mucho a la de los océanos en los cuales, presumiblemente se originó la vida. En un adulto normal alrededor del 60% de su peso es agua, del cual un 40%

¹ *Agua dulce* es aquella que requiere mínimos tratamientos de potabilización para estar apta para el consumo humano.

constituye el líquido intracelular y el 20% restante es el llamado líquido extracelular [1].

El volumen de agua mundial, es de alrededor de 1 400 millones de km³, de los cuales sólo un 0.0027% corresponde a agua dulce, empleada en forma mayoritaria para uso y consumo humano. La superficie terrestre está ocupada en un 70.8% por los mares y el 29.2% restante, por tierra firme [2].

Solo un 4.9% del total de agua se encuentra disponible. El 95.1% restante está en océanos, mares, casquetes polares, glaciares o agua subterránea muy profunda. De este 4.9% el 68% es agua subterránea (napas poco profundas) lo que constituye fuente de agua de bebida para la población de zonas rurales y aquellas zonas que no disponen de agua corriente [3].

El agua se encuentra en nuestro planeta, en forma estable, en los tres estados físicos. Esta, se encuentra sometida al denominado "Ciclo hidrológico" en el cual se producen una serie de cambios de propiedades físicas, químicas y microbiológicas, cuyo resultado final es la recirculación del agua entre los distintos depósitos existentes: océanos, ríos y lagos, atmósfera y litósfera.

En términos generales, la movilización de las masas de agua es promovida por la radiación solar, lo que determina que grandes cantidades de agua se evaporen desde la superficie libre de océanos y mares hasta la atmósfera desde donde cae en forma de precipitaciones. También hay que tener en cuenta, como parte del ciclo, la evaporación de agua desde la tierra y la evapo-transpiración de las plantas y seres vivos. Dado los grandes volúmenes empleados por el hombre, debemos incluir en el balance la detracción y aporte generada por éste, la cual varía dependiendo de la zona del planeta desde 5-6 L / habitante en países subdesarrollados, hasta unas 100 veces más en zonas industrializadas. En forma intermedia tenemos a Argentina, donde hay zonas en que el consumo de agua promedia los 500 L / habitante día [4], de los cuales se estima que sólo 5 L se consume directamente como bebida o para preparación de alimentos y el resto se pierde de diversas formas, por ejemplo en cañerías deterioradas, sistemas de distribución fuera de uso o empleo indiscriminado. Además y en

forma contradictoria a este alto consumo *per capita*, Argentina es uno de los países latinoamericanos con más baja cobertura de red cloacal y distribución por red de agua potable [5].

El 80% v/v de la atmósfera es N₂, sin embargo este sólo puede ser fijado por ciertos microorganismos terrestres y acuáticos. Los compuestos nitrogenados presentes en el agua provienen de materias orgánicas vegetales y animales y la disolución de las rocas. Luego en resumen, tenemos tres vías en el ciclo del N₂, la *nitrificación* (proceso oxidativo), la *desnitrificación* (proceso reductivo) y la *fijación atmosférica* del elemento [6]. En condiciones naturales, sin que exista contaminación, las concentraciones de amonio en agua son menores a 0.2 ppm (generalmente en el fondo de los lagos y ríos, en aguas subterráneas, donde la oxigenación es pobre y predomina el ambiente reductor), el nitrito es una especie inestable químicamente por lo que su presencia es marcador de contaminación reciente con materia fecal, como consecuencia en aguas superficiales bien oxigenadas su concentración no supera las 0.1 ppm. En relación a los nitratos, las aguas superficiales no contaminadas suelen contener menos de 10 ppm.

La contaminación del agua con nitratos, se produce debido a la confluencia de diversos factores, entre ellos se pueden enumerar: la disminución de las aguas subterráneas por el alto consumo, el incremento del uso de fertilizantes y pesticidas, y la contaminación con desechos químicos de origen domiciliario e industrial.

A su vez estos factores pueden constituirse como *fuentes puntuales*² o *fuentes difusas*³ de contaminación, ejerciendo su efecto sobre aguas *superficiales*⁴ o *subterráneas*⁵. Las primeras son contaminadas principalmente por vertido de desechos industriales, aguas negras (cloacas) y las emisiones de NO_x que al

² Son aquellas cuyo origen puede determinarse exactamente, por ejemplo vertido de una industria en un río

³ Son aquellas cuyo origen no puede determinarse concretamente y pueden asociarse a la fertilización intensiva.

⁴ Son las de fácil acceso, ríos, lagos, embalses; representan un 32% del agua dulce total.

disolverse en agua de lluvia regresan a la tierra como nitratos. El agua subterránea se contamina fundamentalmente por la agricultura intensiva, desechos animales y pozos sépticos.

Todos estos factores, contribuyen a la notable disminución de la disponibilidad de agua dulce que con mínimo tratamiento⁶ podría usarse para consumo humano.

Pero ¿cuál es él o los problemas que se asocian con el consumo de nitratos?

En los niños pequeños, existen factores que los predisponen a ser afectados por los nitratos. En principio su hemoglobina es 70% del tipo fetal la cual es fácilmente oxidada a meta hemoglobina por los nitritos, beben unas 10 veces mas agua que los adultos en relación a su peso corporal, y presentan un pH estomacal relativamente alto lo cual favorece el desarrollo de bacterias que reducen los nitratos a nitritos. Estos iones, tienen la capacidad de actuar sobre la hemoglobina fetal e impedir que ésta cumpla con su función primordial, el transporte de oxígeno.

Por estos motivos nitratos y nitritos producen en neonatos el "*Síndrome del niño azul*"⁷, además se los considera productores de nitrosaminas, sustancias relacionadas con el desarrollo de distintos tipos de cáncer, entre ellos el cáncer de ovario y próstata.

En uno de los últimos informes presentados por la Agencia Europea de medio ambiente (EEA, European Environmental Agency), se anunció que en

⁵ Tienen un acceso mas difícil, constituyen los pozos, acuíferos, manantiales; en general tienen menor calidad física y bacteriológica; representan un 68% del agua dulce total.

⁶ Surge de que es posible clasificar la calidad del agua superficial destinada a ser potabilizada en función del tratamiento que deben recibir para ser aptas para el consumo en: Tipo A1: tratamiento físico simple y desinfección, Tipo A2: tratamiento físico y químico normales y desinfección, Tipo A3: tratamiento físico y químico intensivos y desinfección. [6] Pág. 241

⁷ Debido al color azul-violáceo cianótico que adquieren los niños pequeños al disminuir la saturación con oxígeno de la hemoglobina de sus glóbulos rojos.

muchos países europeos el agua estaba contaminada con nitratos y que, por ejemplo en Francia, España y Alemania más del 3% de las muestras de agua potable extraídas superaban los niveles de nitratos permitidos. A principios de los 90, en Bulgaria, un 80% de la población estaba expuesta a concentraciones superiores a las 50 ppm de nitratos. La conclusión de este informe fue que la existencia de nitratos en los pozos era un problema que involucraba a toda Europa [7] y que debían tomarse medidas correctivas inmediatamente.

Hacia el año 2006, en nuestro país, fueron reportados [8] una serie de estudios realizados por la defensoría del pueblo de la Nación. En ellos se revelaba que en el agua de algunos sectores de Lomas de Zamora existían niveles de nitratos muy superiores a las 75 ppm. Luego se encontró, que los valores más altos estaban en Lavallol, con lo cual, se tomaron más muestras y la mayoría resultó fuera de especificación (>45 ppm nitrato) por lo tanto, la justicia determinó que el agua de Lavallol no era apta para el consumo humano, ya que ésta comprometía particularmente la salud de bebés y mujeres embarazadas. Como éste, existen numerosos ejemplos más de publicaciones en el Diario Clarín y Nación, donde se describen casos de detección de muestras de agua empleada en consumo, fuera de especificación.

Lamentablemente debemos nombrar también el fallecimiento de un bebé de 10 meses en Colonia Pujol, el 3 de agosto de 2006 y los numerosos casos que llegan al Hospital de Niños J.M. Allasia (Santa Fe, Dpto. La capital) con cianosis agudas producto del consumo de leche preparada con agua de pozo contaminada con nitritos y nitratos, provenientes de barrios periféricos de nuestra ciudad. Así se pone aun más en evidencia la cercanía del problema y su instalación en la región Litoral.

Todo esto ha propiciado la búsqueda de tecnologías que reúnan las propiedades de eliminar los nitratos y no generar una contaminación durante el proceso, es decir que el mismo se lleve a cabo en una forma limpia sin requerir el uso de productos químicos que causen una ulterior contaminación y además agreguen más pasos de purificación o de tratamiento para hacer apta el agua para el consumo.

Las técnicas actualmente empleadas para la eliminación de los nitratos son el intercambio iónico, la ósmosis inversa y la desnitrificación biológica.

Tabla 1: Comparación de las características de las diferentes tecnologías empleadas para la remediación después de la contaminación con nitratos

Tecnología:	Intercambio iónico	Osmosis inversa	Desnitrificación biológica	Reducción catalítica
Que ocurre con el nitrato	Adsorbido y concentrado	Concentrado en corriente de desecho	Transformado en N ₂	Transformado en N ₂ .
Desechos	Si concentrado	Si concentrado	Si bacteriano	No (Amonio)
Aditivos químicos	NaCl	Ac. sulfúrico y base	Etanol y ácido. Fosfórico	H ₂
% Eficiencia	85-90	75-80	98	98-100
Flex. Operación	Media	Media	Baja	Alta
Uso de energía	Bajo	Alto	Medio	Bajo
Requerimientos espaciales	Limitado	Limitado	Alto	Bajo
Movilidad	Si	Si	No	Si
Control del sistema	Bueno	Bueno	Pobre	Bueno
Sensibilidad a la desactivación	Medio	Alto	Alto	Medio
Control automático	Simple	Simple	Complejo	Simple
Tiempo inicio del sistema	Inmediato	Inmediato	~1 mes	Inmediato
Monitoreo	Poco	Poco	Intensivo	Medio
Selectividad	Baja	Baja	Alta	Alta
Producción de olores	No	No	Si	No
Producción de ruidos	Alguno	Alto	Ninguno	Ninguno

Extraído de [9].

En términos generales éstas metodologías son costosas. Las dos primeras producen un concentrado de iones con lo cual, en definitiva se produce un traslado del problema, ya que este concentrado luego debe ser tratado también. La tercera metodología, emplea bacterias para desnitrificar. En consecuencia luego se requiere otro tratamiento del agua que asegure la ausencia de residuos

tóxicos del proceso biológico, además la velocidad de eliminación es alrededor de 30 veces menor que el proceso catalítico [10].

La mayoría de las técnicas empleadas actualmente son laboriosas, costosas, y generalmente implican un segundo tratamiento del efluente. Todo esto se detalla en la Tabla 1 donde se enumeran ventajas y desventajas de las metodologías disponibles [9].

Los límites admisibles para nitratos, nitritos y amonio en agua fueron fijados por los organismos nacionales e internacionales en los siguientes valores (ver Tabla 2):

Tabla 2: Límites establecidos para Nitratos, Nitritos y Amonio.

Organismo Nacional o Internacional	Nitratos	Nitritos	Amonio
CAA ^(a)	45 ppm NO ₃ ⁻	0.1 ppm NO ₂ ⁻	0.2 ppm NH ₄ ⁺
CE ^(b)	50 ppm NO ₃ ⁻	0.1 ppm NO ₂ ⁻	0.5 ppm NH ₄ ⁺
EPA ^(c)	10 ppm N NO ₃ ⁻	1 ppm N NO ₂ ⁻	1 ppm N NH ₄ ⁺
OMS ^(d)	50 ppm NO ₃ ⁻	3 ppm NO ₂ ⁻	0.5 ppm NH ₄ ⁺

(a) Código Alimentario Argentino [11]

(b) Comunidad Europea [12]

(c) Agencia de Protección ambiental (USA) [13]

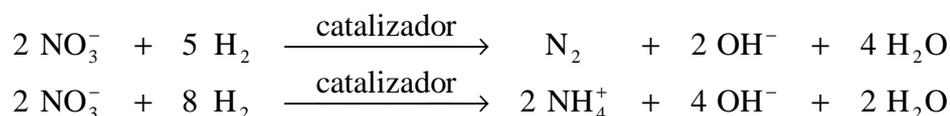
(d) Organización mundial de la salud [14]

De la complejidad de los métodos disponibles para eliminar el nitrato se desprende la importancia que tendría el desarrollo de la tecnología para reducirlos catalíticamente. Además esta técnica presentaría grandes ventajas tanto económicas como ecológicas respecto a los métodos convencionales dado que se transforma el nitrato en N₂ gaseoso.

En relación a esto se han presentado numerosos catalizadores preparados sobre distintos soportes, en general sobre óxidos masivos, con el agregado de diversos metales. Típicamente se utiliza un soporte mesoporoso y una dupla metal noble – óxido de metal de transición. No obstante en los trabajos de investigación realizados hasta el momento no se han obtenido buenas conversiones con selectividades adecuadas.

Han sido planteados numerosos mecanismos con diferentes intermediarios claves. Uno de los posibles caminos para la reducción catalítica sería a través de la combinación de sitios activos en los catalizadores binarios [15], donde el nitrato es reducido en el sitio binario y el nitrito generado es transformado en nitrógeno o en amonio en los sitios metal noble, dependiendo de las condiciones del medio de reacción. El amonio es un subproducto indeseado obtenido por la sobrerreducción, por lo cual una alta selectividad es necesaria.

Las reacciones involucradas se resumen de la siguiente forma:



Como se observa en las reacciones involucradas, por cada nitrato reducido se forma un OH⁻, que provoca el incremento del valor del pH aumentando la selectividad de la reacción hacia la producción de amonio en lugar de N₂. Debido a esto, es que se ha puesto mucho hincapié en el modo de controlar el pH de la reacción de modo de mejorar su selectividad de la misma. Por ejemplo, se ha empleado el agregado de pequeños volúmenes de ácido clorhídrico (HCl) [16], el cual presenta la ventaja que no debe ser eliminado, dado que se permiten hasta 350 ppm de Cl⁻ en agua potable [11]. Luego se describirán otras formas de controlar el pH que han sido ensayadas.

***A**nálisis de la principal bibliografía*

Las primeras referencias, relacionadas con la eliminación por hidrogenación catalítica de los nitratos, datan del año 1989 y fueron publicadas por *Vorlop et al* [17]. Ya estos autores, en aquel tiempo sugieren que la actividad del catalizador de Pd,Cu era satisfactoria pero que aún era inadecuada su selectividad hacia la producción de N₂ [16][18]. En este trabajo se comenta que

las normas de control de calidad del agua cada vez se harían más estrictas, haciendo necesario el desarrollo de una metodología capaz de lograr que el agua, con elevados contenidos de nitratos, no quede fuera de las especificaciones. Además, refiriéndose a un problema propio de la región geográfica de los autores, debido al empleo de las técnicas de *agricultura intensiva*⁸, el agua subterránea, se veía expuesta a una gran cantidad de fertilizantes naturales y sintéticos, elevando así las concentraciones de sustancias nitrogenadas.

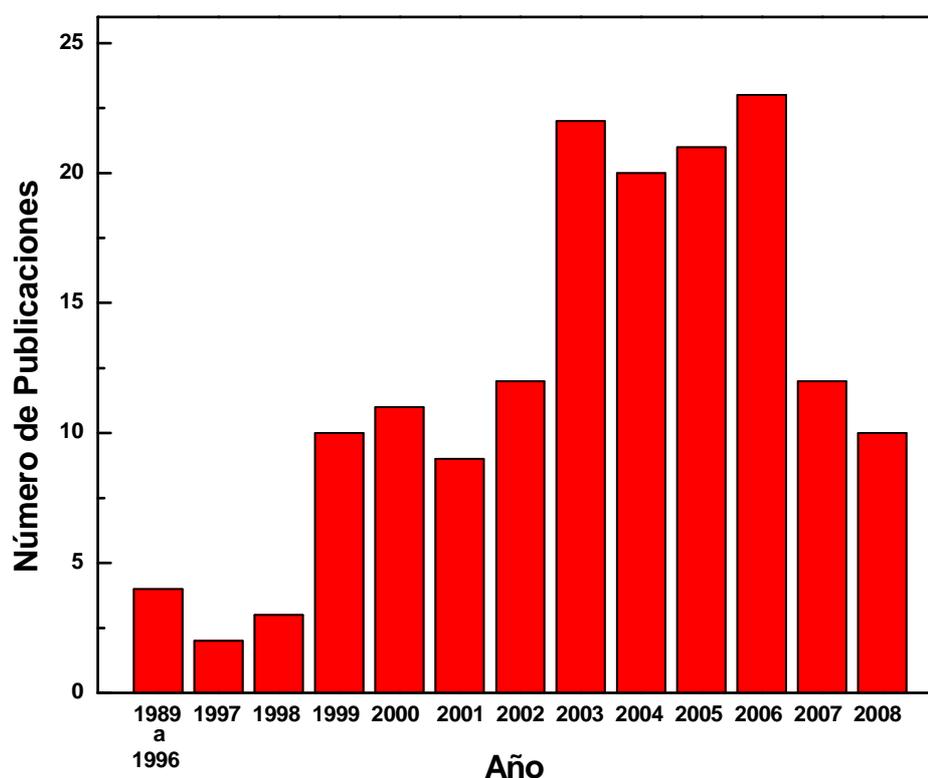


Figura 1: Cantidad de publicaciones encontradas en los últimos 10 años

⁸ *Agricultura intensiva*: En este tipo de agricultura se producen en grandes cantidades de un solo tipo de producto, es utilizada en países industrializados pues con estos cultivos se pretende producir alimentos para gran cantidad de gente. Se requiere el excesivo uso de energía tanto solar como de combustibles como el petróleo y sus derivados, se aplican productos químicos como los fertilizantes tratados o los plaguicidas. Las características de la agricultura intensiva son:

- Con esta técnica se puede obtener mucha productividad de la tierra,
- Un solo tipo de semillas son cultivadas
- Es cultivado en llanuras con suelos ricos en nutrientes
- Se utiliza maquinaria humana que requiere combustible
- Con la aplicación de productos químicos se aumenta la productividad
- Contra insectos u hongos que perjudiquen se utilizan plaguicidas
- Se utilizan cantidades enormes de energía

En ese momento los autores, quienes fueron pioneros en detectar un futuro gran problema, comentaron que existían relativamente pocas publicaciones sobre la reducción de nitratos.

Se realizó un recuento retrospectivo de las publicaciones que tratan el tema de la “Reducción catalítica de nitratos” desde la aparición de aquella primer publicación y hasta el año 1996, y desde allí lo publicado anualmente. Los resultados se muestran en la Figura 1. El número de publicaciones ha ido creciendo paulatinamente y esto demuestra un interés mundial creciente en éste problema. Esto nuevamente acentúa la importancia del desarrollo.

Analizando la bibliografía se puede dividir la misma en una serie de tópicos de interés:

Tipos de catalizadores preparados

Han sido preparados una gran variedad de catalizadores, fundamentalmente constituidos por un metal noble (Pd o Pt) y un promotor.

Ya sea por las propiedades químicas del Cu, por el menor costo y mayor disponibilidad o por su baja toxicidad, se encuentra en la bibliografía una gran cantidad de trabajos donde se desarrollan los catalizadores Pd-Cu [22], [23], [32], [34], [35], [41], [42], [45], [47], [48], [49], [50], [51], [53], [55], [57], [58], [59], [62], [67].

Otros autores [66], prepararon catalizadores de Pd 5% soportados sobre Al_2O_3 en los que impregnaron 1.25% de diversos metales tales como: Au, Ag, Pb, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn e In para evaluar su actividad y selectividad. El orden de actividad resultó: In>Cu>Zn>Sn>Ni>Ag>Pb>Au>Fe y el orden de selectividad a la producción de amonio: Ni>Fe>Pb>Au>Ag>Cu>Zn>Sn>In. También evaluaron preparando por deposición/precipitación Pd-Fe, Pd-Mn, Pd-Au, Pd-Pt y Pd-Rh. Por lo tanto el más activo y selectivo resulto el catalizador de Pd-In.

Prusse et al [38] encontraron que el catalizador de Pd-Sn/Al₂O₃ tenía una mayor actividad que el de Pd-Cu produciendo menores cantidades de NH₄⁺. También evaluaron Pd-In y encontraron un comportamiento similar que el del Pd-Sn y concluyeron que estos últimos eran más apropiados para la reducción de NO₃⁻ que el catalizador con Cu. Sin embargo el de In producía una cantidad ligeramente mayor de NH₄⁺ que el de Sn. Estos autores también reportan el haber evaluado catalizadores de Ge, Ga, Zn con 1.25%P/P soportados sobre Al₂O₃ y comentaron que estos tenían muy baja actividad y casi el 100% de selectividad a NH₄⁺.

Strukul et al [40] evaluaron catalizadores preparados con Sn/ZrO₂ los cuales mostraron una velocidad de reacción mucho menor, no producían NO₂⁻ y la selectividad a N₂ caía 12% comparada con los catalizadores de Cu, esto es opuesto a lo encontrado por otros autores en catalizadores de Sn soportados sobre Al₂O₃ [66].

Pocos autores estudiaron únicamente la reacción de hidrogenación de nitritos, *Holler et al* [44] quienes la estudiaron en catalizadores de Pd soportados sobre fibras de carbón de baja porosidad, fibras de vidrio con alúmina y fibras de vidrio, depositándoles Pd a partir de sus sales de acetato y reduciendo el metal soportado en una solución de formiato de sodio al 10% a 80°C. Ellos encontraron que la reacción era realmente sensible al soporte y que las fibras de vidrio con alúmina presentaron la mejor actividad y selectividad. Estas conclusiones difieren de lo encontrado durante el desarrollo de esta tesis, puesto que al evaluar la capacidad de convertir nitritos que presentaba un catalizador de Pd soportado en SiO₂, se verificó que la selectividad a N₂ era del 100%.

Berndt et al [46] trabajaron sobre Pd₂Sn/Al₂O₃. Ellos modificaron la preparación con el objetivo de elucidar las funciones del Sn (0), Sn (II) y del Sn (IV) analizando con espectroscopía Mosbauer. Así encontraron que a medida que la superficie se enriquece con el promotor, disminuye tanto la actividad como la selectividad a N₂.

Empleando las propiedades redox del soporte, *Epron et al* [52] prepararon catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre CeO_2 . Tratando de mejorar los resultados de actividad y selectividad se comenzó a probar con diferentes soportes tales como hidrotalcitas, las cuales según *Palomares et al* [55] presentaban más actividad y menor producción de NH_4^+ que aquellos soportados sobre Al_2O_3 . Estos autores en un segundo trabajo [60], demostraron que con este soporte disminuían los problemas asociados con las limitaciones difusivas dado que los iones reaccionantes y sus productos eran capturados o liberados por las interacciones con las capas del soporte, también encontraron que los NO_3^- tendían a ubicarse entre las capas donde se encontraban muy cercanos a la fase metálica reductora reaccionando rápidamente con el H_2 presente en el medio. Las especies neutras o positivamente cargadas eran liberadas del catalizador al medio de reacción evitando las limitaciones por transferencia de masa, las cuales afectan severamente la selectividad de la reacción.

En este sentido *Wang et al* [71] [74] también evaluaron catalizadores soportados sobre hidrotalcitas pero en este caso los metales, a partir de sus sales nitradas (Pd-Cu 1:0.25%), formaban parte del soporte que se obtenía por coprecipitación de modo que los metales quedaban incluidos en la estructura de la hidrotalcita. Ellos encontraron que como los sitios activos se encontraban homogéneamente distribuidos en las caras internas y externas de la hidrotalcita, la actividad era mucho mejor que en aquellos catalizadores preparados por coimpregnación. La estructura obtenida no era exactamente de hidrotalcita dado que el área superficial aumentó un 40% y el tamaño de poro casi triplicó el valor, además la presencia de estos cationes favoreció el desarrollo de una carga positiva superficial en el soporte que mejoraba la adsorción del NO_3^- . Estos autores comentan también que existe una correlación entre la capacidad de adsorción de NO_3^- y la velocidad de reacción, dado que cuanto mayor era esta capacidad se desarrollaba una mayor velocidad. Por lo que concluyen que la eliminación de nitratos es un proceso dinámico y consecutivo a su adsorción.

Métodos de preparación

El método mas usado es el de impregnación por humedad incipiente, con una o varias impregnaciones [32], [34], [35], [40], a partir de soluciones acuosas cloradas o nitradas de los precursores. Se ha reportado también el uso de la sal bencénica de Pd, eliminando el exceso de solvente en un evaporador rotatorio luego de la impregnación. Para incorporar el segundo metal (Cu), impregnan distintas porciones del catalizador de Pd con soluciones de diferentes concentraciones de $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ [22].

Otros grupos incorporan los metales por intercambio iónico [23], e incluso por precipitación. Por ejemplo *Prusse et al* [45] suspenden el soporte en una solución al 2% de Na_2CO_3 y luego gotean sobre ésta una solución conteniendo 1.4% de Na_2PdCl_4 , provocando la precipitación y posterior depósito del Pd sobre el soporte. Luego el segundo metal (Cu, Sn o In) es incorporado de la misma manera. El catalizador se reduce con formiato de sodio a 80°C y finalmente se seca a 70°C toda la noche. Estos autores hacen luego una exhaustiva explicación mecanística de los productos nitrogenados formados en cada sitio activo producidos por este método de preparación.

Pintar et al [37] y *Strukul et al* [40] evaluaron el efecto del procedimiento de preparación sobre la conversión y encontraron que era despreciable: ya sea por impregnaciones húmedas consecutivas, coimpregnaciones húmedas o impregnaciones a humedad incipiente, también modificando la secuencia de impregnación, etc. Todos estos métodos, virtualmente, generaron catalizadores con las mismas propiedades respecto a la actividad, aunque los primeros autores verificaron por AES y EXAFS que aquellos catalizadores con capas superficiales enriquecidas con Pd eran más selectivos a N_2 que los catalizadores que no presentaban esta característica.

Berndt et al [46] hallaron que en función de la forma de preparación podían influenciar que estado de oxidación predominaría en la superficie del catalizador y demostraron que aquellos que fueron preparados por reacción superficial controlada daban la mejor conversión ($600 \text{ mg NO}_3^-/\text{g h}$) y aquellos

preparados por coimpregnación y coprecipitación tuvieron menores actividades (60 y 200 mg NO₃⁻/g h respectivamente).

Gao et al [57] prepararon catalizadores Pd-Cu con relación atómica 2:1, soportados sobre TiO₂ por reducción en fase líquida con KBH₄. Propusieron que este método de preparación era mejor que la impregnación húmeda y posterior reducción, debido a se lograba una mejor dispersión e interacción entre los metales, y dado que se podía reducir a menores temperaturas se mejoraban las conversiones finales, ya que el proceso de reducción a altas temperaturas tendía a agregar las partículas metálicas. Luego demostraron que no existía relación entre la estructura del catalizador con las conversiones ya que mezclando Pd/TiO₂ con Cu₂O y CuO lograban reducir NO₃⁻ a pesar de que el Cu tenía sólo una leve interacción con el Pd. Esto verificaba la insensibilidad de la reacción de reducción de NO₃⁻ a NO₂⁻ a la estructura del catalizador. Además observaron que se producía una mayor conversión con el agregado de Cu₂O. A partir de estos datos propusieron que las moléculas de H₂ eran activas sobre el Pd y se adsorbían sobre éste. Este H adsorbido actúa sobre el Cu₂O adyacente lo reduce a Cu metálico, el cual actúa como centro activo para reducir el NO₃⁻ en NO₂⁻ y rápidamente se desactiva para formar el Cu₂O nuevamente. Esto no puede ocurrir en medio fuertemente ácido dado que el Cu₂O se torna inestable y puede ser disuelto en el medio de reacción.

En un trabajo posterior [84], estos mismos autores, estudiaron la reducción de NO₂⁻, evaluando el efecto de la relación molar Pd-Cu. Finalmente seleccionaron la relación metálica 2:1. Con este catalizador en condiciones en que se independizaban de limitaciones difusionales, a un flujo de H₂ y pH que asegurara la mayor conversión con menor producción de NH₄⁺, verificaron que este catalizador bimetálico presentaba mejor actividad y selectividad para la reducción de NO₂⁻ que el monometálico de Pd/TiO₂. En función de los datos obtenidos y de la caracterización del sistema, propusieron que tanto el sitio monometálico (Pd) como el bimetálico (Pd-Cu) intervenían en la reducción del NO₂⁻.

Rodríguez et al [64] prepararon catalizadores de Pt 0.5%, Pt-Sn (0.5:0.7)% y Sn 0.8% soportados sobre HZM5. Encontraron una actividad y selectividad intermedia respecto de otros autores. Con respecto a esto último es contrario a lo que se habría esperado teniendo en cuenta el pequeño tamaño de los poros zeolíticos y la incapacidad del sistema de controlar el pH en forma eficiente en lugares tan restringidos estéricamente.

Sakamoto et al [67] emplearon dos tipos de clusters de Cu-Pd estabilizados con PVP (PoliVinilpirrolidona) y CS (citrato de sodio). De este modo trataron de generar dos sitios diferentes de Pd, sin embargo, la reacción no mejoró su selectividad.

Epron et al [81] prepararon catalizadores de Pt-Cu (3:1) depositando el Cu sobre el Pt por reacción de reducción con el Pt metálico. Los autores no estudiaron la selectividad de estos catalizadores puesto que tienen una alta producción de NH_4^+ . Encontraron que al oxidar el catalizador se producía una migración del Cu depositado sobre el Pt hacia el soporte, esto disminuía la actividad. Luego al sobrerreducir, durante el pretratamiento, el Cu migraba dentro de la partícula de Pt y esto provocaba una disminución de la actividad.

Sa et al [87] empleando un método de deposición del Cu sobre Pd/ Al_2O_3 , evaluaron los cambios en los productos de la reacción introducidos por el aumento en la temperatura de reducción, encontrando que a medida que aumenta la temperatura de reducción el Cu parece migrar hacia la superficie de las partículas de Pd y también se produce una segregación de las partículas de Pd. Observan un incremento en la actividad consecuencia de la formación de PdCu^0 y/o PdCu^+ , además la formación de partículas de Pd libres lleva a incrementar la selectividad a N_2 .

Porcentajes metálicos empleados

La mayor parte de los trabajos reportan la utilización de catalizadores de Pd-Cu con porcentajes metálicos que oscilan entre 0.1 a 5% de Pd y 0.03 a 7% de Cu [22], [32], [34], [68]. Empleando precursores orgánicos (acetatos, complejos

tetraminados, etc) e inorgánicos (sales cloradas o nitradas). Para el Sn y el In se encontraron porcentajes que van desde 1.25 a 5% [37], [68].

Como metal noble generalmente se emplea Pd [39], [44], pero otros evaluaron la posibilidad de emplear otros metales tales como: Rh [32], [39]; Pt (5%) [39]; y Au (0.3 a 1.5)%. Este último, resultó inactivo para la conversión de NO_3^- , presumiblemente dado que el potencial de reducción de la cupla redox $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ es $E^0=1.52\text{ V}$, y por otro lado a temperatura ambiente es incapaz de quimisorber H_2 . Finalmente llegan a la conclusión que para reducir los NO_3^- se requiere un promotor fácilmente oxidable y reducible en las condiciones de reacción y un metal noble capaz de quimisorber H_2 . Otros autores evaluaron Ir y Ru al 2% [32].

También se propuso un método de preparación de catalizadores trimetálicos en el cual se promovía la interacción entre las fases [77]. El Pd al 5%, agregado a partir de su sal $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, se soportaba y se reducía con una corriente de H_2 , luego el segundo metal era introducida por reacción superficial controlada, lo que consistía en que los H_2 quimisorbidos en el Pd reducen del Sn (1.5%) en solución. Este método favorece el contacto entre los dos metales. Finalmente, se agregaba el Au (1, 2 o 3%) por el mismo método.

Sales precursoras

Se emplean sales precursoras cloradas [34], [40]; nitradas [33], [34], [50]; orgánicos tales como metóxidos, etóxidos, butóxidos [22], [37], [40]; y diversos complejos aminados [52], [56]. Existen trabajos donde se plantea la posibilidad de algún tipo de influencia por parte del contraión en la actividad o selectividad del catalizador resultante. Así compararon catalizadores preparados a partir de PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ [32]. Se encontró que el tetramin tenía mejor actividad y mejor selectividad y sugirieron que esto podía deberse a una mejor adsorción del compuesto catiónico. Sin embargo en su trabajo no presentan estudios de caracterización que demuestren diferencias estructurales o químicas en el catalizador.

Se ha planteado que los metales incorporados a partir de precursores orgánicos tales como acetatos, generen catalizadores con mayor actividad, pero curiosamente la selectividad a amonio y nitrito se veía aumentada, por lo que manifiestan que el uso de precursores clorados era el que mejores resultados brindaba [40].

Soportes

Los soportes tienen diversas propiedades intrínsecas que hacen que los catalizadores sean más o menos activos variando las condiciones del medio. Esto cobra aun mayor importancia al estudiar catalizadores que operan en medios líquidos polares como el agua. En el Capítulo 3 se presentará información que muestra que la actividad se ve ampliamente influenciada por la carga neta superficial que adquiere el soporte del catalizador en el pH de trabajo.

Se evaluó gran cantidad de soportes, entre ellos: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con áreas comprendidas entre 250 y 30 m^2/g [32], [34], [37], [45], [53], [56], [65]. SiO_2 [56], [65], con diferentes superficies y volúmenes de poro. Se encontró que al usar tamaños de poro con valores medios (50 nm), se evitaban problemas difusivos y se lograban mejores selectividades a N_2 [32]. Otros emplearon membranas cerámicas, principalmente compuestas con Si, Ca, Al y Mg, con estructuras macroporosas con 0.8 m^2/g [34] o membranas cerámicas modificadas por la inserción de Pd y Cu. Las membranas sirven como soporte para el catalizador y además como una forma de alimentar el H_2 en forma controlada evitando la posterior sobre reducción a NH_4^+ [35]. Buscando un soporte con mayor tamaño de poro, se evaluó la piedra pómez, con baja superficie 5.0 m^2/g [22] estos catalizadores resultaron mas activos, comparado a los de SiO_2 y se atribuyó a la mayor disponibilidad electrónica del Pd al encontrarse soportado en la piedra pómez que es menos electronegativa que el otro soporte.

Siguiendo la línea de mayor selectividad a nitrógeno, mejor control del pH del sistema, mayor tamaño de poro, se depositaron los metales sobre Fibras de 7-10 μm de diámetro y 2 m^2/g , de dos tipos de vidrio aluminoborosilicato

(54% sílice) y sílice textil (93.5% sílice). Estas se trataron previamente con HCl para remover los contaminantes superficiales y de este modo aumentaban su superficies entre 100 y 400 m²/g [23], [43].

Dadas sus propiedades adsortivas se probó soportando en carbón [39], carbón activado de 800 m²/g [50] y 1115 m²/g [27], carbón revistiendo fibras de vidrio [54], [62], y también se evaluaron fibras de carbón de baja porosidad [44] con un diámetro de 5 μm y una superficie de 2 m²/g.

Otros autores sintetizaron microesferas de zirconia de 32 a 50 nm [40], éstas fueron depositadas sobre membranas tubulares de alúmina y comentaron que el uso de una membrana porosa, alimentando el H₂ desde el interior de la membrana mientras que el agua fluye por afuera y ajustando la presión diferencial a través de la membrana, crea una interfase gas/líquido/sólido altamente efectiva para controlar la actividad y la selectividad de la reacción. *Gavagnin et al* [49] también trabajaron con ZrO₂ (77.5 m²/g, diámetro de Poro 114 Å) y SnO₂ (15.0 m²/g, diam. Poro 98 Å) a los cuales les agregaron Pd y Cu por co-impregnación a partir de sus cloruros. Estos autores muestran además, que

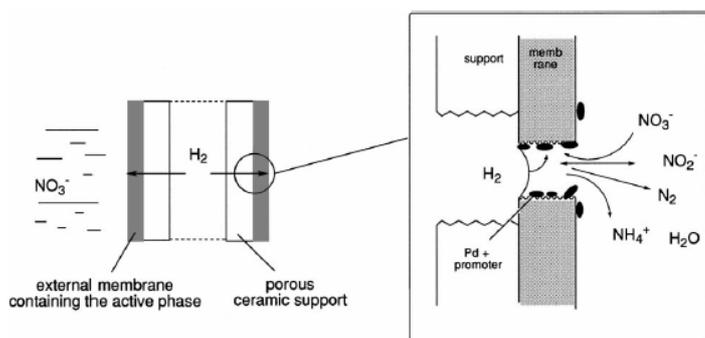


Figura 2: Extraído de *Gavagnin et al* [49]

el Sn puede actuar como promotor y esto abre toda una serie de posibilidades de soportes dónde es posible que el catión del soporte sea parcialmente reducido y participe en la reacción. En un segundo trabajo [61], estos autores estudiaron el rol del CO₂ y

la importancia de la porosidad del soporte como parámetros para mejorar el intercambio H⁺/OH⁻ entre el medio de reacción y los poros del catalizador mientras la reacción ocurre. Llegaron a la conclusión de que las mayores selectividades se lograban con áreas superficiales < 20 m²·g⁻¹ y poros mayores a los 200 Å dado que la eficiencia del buffer mejora notablemente.

Unos estudios mas novedosos, proponían la deposición del catalizador (Pd,Cu/Al₂O₃) sobre membranas tales como polieterimidadas (PEI), las cuales sufren una transición vítrea a 215°C [41].

Otros autores aprovecharon las propiedades redox del soporte, de este modo sólo incorporaron el metal noble (Pd o Pt), siendo el metal con propiedades redox el del óxido del soporte [52]. Por ejemplo, se usó CeO₂ (200 m²/g) siendo la dupla redox Ce⁺⁴/Ce⁺³.

Sa et al [63], con el mismo principio que los autores anteriores, emplearon distintos tipos de TiO₂: P25 (49 m²/g), anatasa (titania monocristalina, 93 m²/g) y rutilo (16 m²/g), los cuales fueron impregnados con Pd. Los autores explican que el mecanismo de reacción implica dos reacciones paralelas catalizadas por un exceso de electrones atrapados en el soporte, dado que éste era rico en electrones. El sistema resultó tener una pobre selectividad a N₂ y una alta selectividad a NH₄⁺ ya que predominaba la sobrerreducción dada la alta disponibilidad de agentes reductores (electrones).

Yoshinaga et al [80] prepararon catalizadores de Pd,Cu sobre distintos soportes con el objetivo de encontrar aquel más activo, selectivo y estable, de manera que pierda menor cantidad de metal noble durante la reacción. Emplearon: carbón activo (1155 m²/g), ZrO₂ (68 m²/g), SiO₂ (274 m²/g), Al₂O₃ (166 m²/g) y TiO₂ (46 m²/g). Los contenidos metálicos se variaron entre 0 y 5% para Pd y entre 0 y 3% para Cu. Además se evaluó una mezcla física de catalizadores monometálicos de Pd y Cu soportados en carbón activo, trabajando con un reactor de flujo. Encontraron que aquellos catalizadores preparados con los soportes de mayores superficies lograban las más altas conversiones y entre estos el carbón activo fue el que obtuvo la mayor conversión, la mejor selectividad y era más estable aún a bajo pH. Verificaron que a pH 5 se lograba la mejor selectividad, luego con el catalizador que lograba los mejores resultados, confirmaron que el sitio bimetálico era el que quedaba inicio a la reducción del NO₃⁻. Luego también demostraron que (ver Figura 3) la adición de Cu, disminuía la capacidad del Pd para adsorber CO. Esto era interpretado como una disminución de los sitios con baja coordinación (sitios terraza y sitios

Pd aislados), y por consiguiente, aquellos donde se podía sobrerreducir el NO_3^- a NH_4^+ . En la Figura 3, se observa que al agregar una mayor cantidad de Cu disminuyen los sitios donde se reduce el nitrato, y aumentan aquellos donde se sobrerreduce el nitrito a amonio.

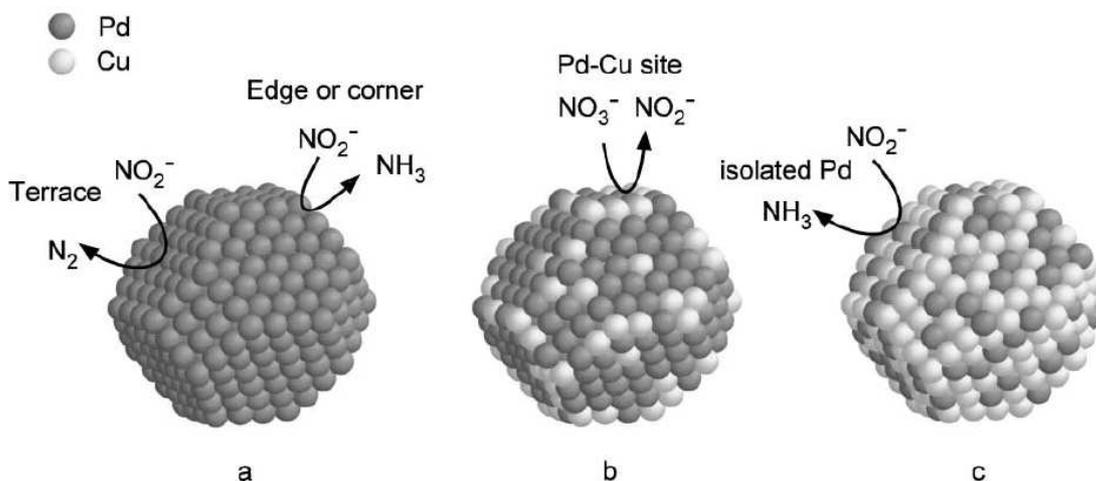


Figura 3: Modelos propuestos para las partículas de Pd y Pd-Cu (a) 5% Pd, (b) Pd,Cu (5%,0.6%), (c) Pd,Cu (5%,3%). Extraído de [80].

Palomares et al [55],[60] prepararon catalizadores soportados en hidrotalcitas. Estas son hidróxidos de doble capa. Estas capas se cargan positivamente por lo que atraen los aniones. Ellos encontraron que éstas tenían más actividad y menor producción de amonio que los catalizadores de Pd,Cu soportados sobre Al_2O_3 .

Siguiendo con el concepto de la carga superficial de los autores anteriores, *Gasparovicova et al* [75] prepararon catalizadores de Pd,Cu soportados sobre una resina catiónica, y lograron una mejor selectividad a conversiones comparables de los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 .

Pinto Maia et al [76] usan por primera vez Niobia (Nb_2O_5) como soporte, y aprovecharon las propiedades del mismo de ir adquiriendo mayor cristalinidad, y de ir disminuyendo la superficie BET y el tamaño de poro conforme se calcinaba a temperaturas crecientes. Evaluaron su comportamiento para reducir los nitratos habiendo soportado Pd y Cu por impregnación incipiente a partir de sus sales cloradas. Concluyeron que en función de los sitios activos estos soportes (Nb_2O_5 y Al_2O_3) presentan actividades similares lo

que indicaría que la actividad no se relaciona con algún cambio en las propiedades del soporte. Esta conclusión, contradice la mayor parte de la bibliografía encontrada, en la cual se describen diferencias muy importantes entre un soporte y otro. Por otro lado estos autores sustentan su postura en que los valores TOF (calculados sobre la dispersión obtenida por quimisorción de H_2) para uno y otro soporte dan en el mismo orden de magnitud. Como se describió con anterioridad, el nitrato no se reduce sobre el sitio monometálico de Pd, como incluso el autor comenta tras haber verificado experimentalmente sobre catalizadores monometálicos, si no que se reduce sobre los sitios bimetálicos. Resulta poco coherente sugerir, en base a estos valores de TOF, que la reacción no se ve afectada por los cambios de soporte y del metal activo, que para el cálculo únicamente es Pd.

Mikami et al [86], presentaron el primer catalizador poroso de Ni con Zirconia, libre de metal noble. Este logró una conversión del 100%, pero con una selectividad a NH_4^+ del 91.5%. Los autores postularon que el agregado de Zr protegía al Ni de la oxidación con lo cual la reacción se producía.

Reactores

En general los estudios se realizaron con reactores de tipo batch, a T ambiente, P atmosférica, y concentración inicial de NO_3^- de 100 ppm [22], [50], [57], [58], [59], [60], [61], [62], [63], [27].

Warma et al realizan un estudio cinético, empleando un reactor monolítico [21]. El reactor está constituido por una columna vertical (56.3 mm de diámetro) instalada sobre un tanque de recirculación. El volumen de catalizador depositado sobre hojas de metal corrugado varía entre 1.1 cm^3 y 3.3 dm^3 . Las concentraciones iniciales de NO_3^- varían entre 200 y 230 ppm NO_3^- . Las velocidades superficiales oscilan entre 1.5 y 2.5 $m^3 h^{-1}$. La presión del sistema se varía entre 2 y 4 atm y la temperatura se mantiene en 60°C. El reactor monolítico se describe con un modelo isotérmico tipo flujo pistón para la fase gaseosa y líquida. El monolito opera como un reactor diferencial en cada ciclo y dado que el tiempo de residencia en el monolito fue 10 veces más pequeño que

el tiempo de residencia en el tanque se aplica la hipótesis de estado pseudo estacionario al reactor monolítico. Los autores modelan el reactor, luego desarrollan un modelo cinético, calculan propiedades físicas y correlaciones y luego verifican si los datos experimentales ajustan a los modelos e hipótesis planteadas a través de regresiones lineales y no lineales. Ellos encuentran que N_2 y NH_4^+ son los productos principales, mientras que NO_2^- es un intermediario. Describen la cinética con un mecanismo a través del cual el NO e H_2 adsorbidos forman finalmente NH_4^+ luego de una serie de reacciones consecutivas

Se presentan reactores de membrana [34], como el que se muestra en la Figura 5. En este reactor la solución con nitrato se ve forzada a atravesar la membrana, con forma de disco, que se encuentra en el fondo del recipiente y luego se recircula por acción de una bomba. Según los autores el empleo de este tipo de reactor minimiza los problemas difusionales. En un trabajo posterior [82] agregaron una serie de modificaciones que se muestran en el esquema del reactor en la Figura 4. Se cierra la válvula de salida de H_2 (H_2 out) y la sobrepresión generada obliga al líquido a pasar a través de la membrana. El líquido que pasa por la membrana va hacia un segundo recipiente que

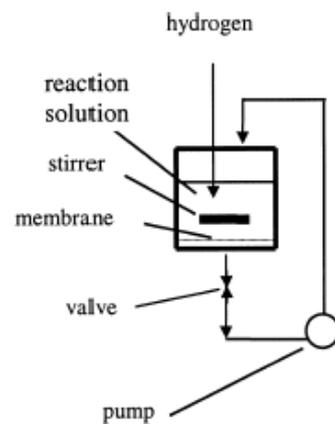


Figura 5: Extraído de [34]

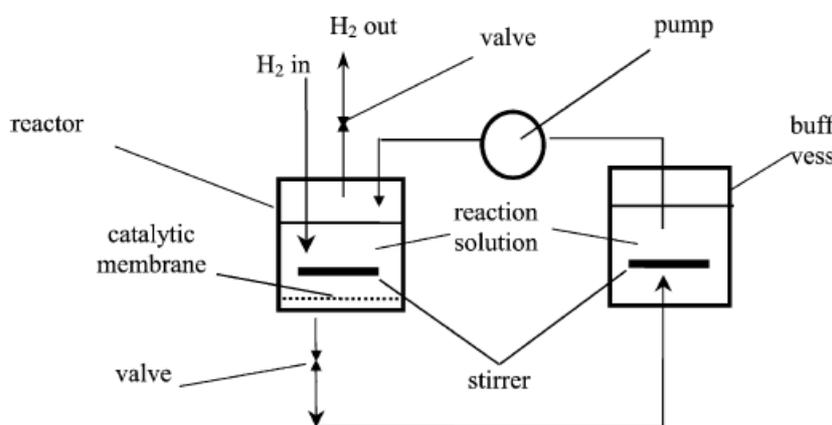


Figura 4: Extraído de [82]

contiene un buffer que permite ajustar el pH del sistema en 6 y también tomar muestras. Como soporte emplearon una membrana de microfiltración de poliamida, el contenido de Cu es de

1.5% y el de Pd 4.7%. También prepararon una membrana con los dos metales. Evaluaron las membranas en forma aislada y luego las intercalaron, logrando

una actividad similar a la membrana bimetálica, sólo que éstas producían más amonio que la bimetálica. A continuación, separaron las membranas y las volvieron a evaluar obteniendo los valores de baja actividad iniciales. Esto indica que no se generaron sitios activos y permitió afirmar que a través del spillover de H_2 , por el Pd, se regenera el sitio activo Cu reducido, y es justamente ésto lo que permite que exista actividad, y no la migración de partículas metálicas.

En la Figura 6 se observa un reactor tipo continuo de acero [23]. Se encontró que este reactor con un catalizador soportado sobre fibras de vidrio servía para demostrar que la pérdida de selectividad era influenciada por las limitaciones difusionales. Se postuló que la disminución de la concentración de NO_2^- en los poros disminuía la selectividad y también que el aumento del pH provocaba este efecto.

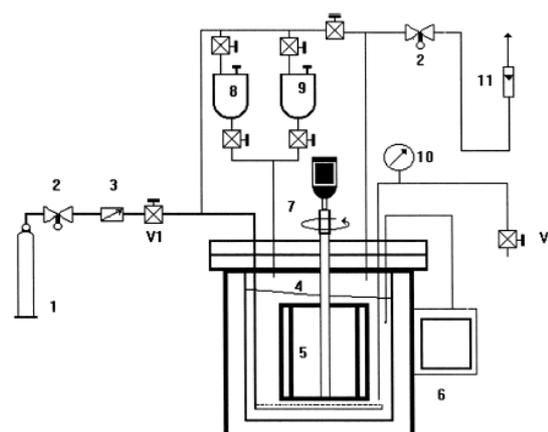


Figura 6: Extraído de [23], donde (1) tubo de H_2 , (2) reductor de presión, (3) válvula de antirretorno, (4) reactor, (5) canasta de catalizador, (6) controlador de T, (7) agitador, (8) reservorio de NO_3^- concentrado, (9) reservorio de solución de HCl, (10) medidor de presión, (11) caudalímetro, (V1) válvula de ingreso, (V2) válvula de muestreo.

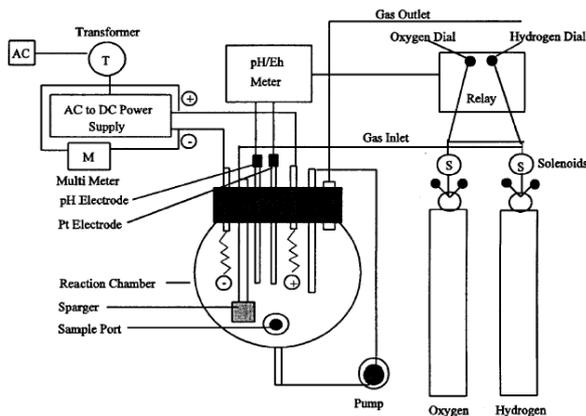


Figura 7: Extraído de [39].

El propósito de CO_2 era mantener el pH constante. El relay controlaba el potencial redox del sistema en ± 1.2 V.

En la Figura 7 se encuentra el reactor empleado por Reddy *et al* [39]. El sistema cuenta con una cámara de reacción, electrodos de Pt para controlar el pH y el potencial redox, relay para controlar el H_2 (3%, 5% CO_2 y 92% Ar) y el O_2 (95%, 5% CO_2). El

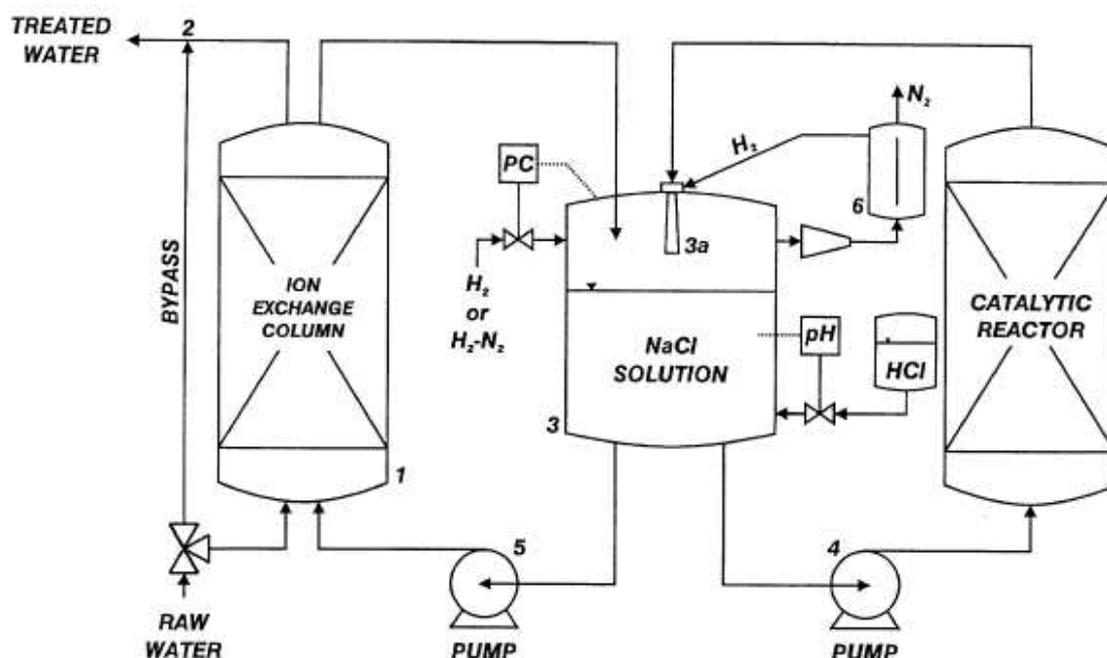


Figura 8: Extraído de [47][48]

Pintar et al inició una serie de trabajos empleando reactores de lecho fijo isotérmico [33]. Luego presentó en [47][48] (ver Figura 8) un sistema de reacción catalítico/físico-químico, al cual le agregaron al reactor de lecho fijo, un primer paso de concentración NO_3^- con una resina de intercambio aniónico, tal como se muestra en la Figura 8. Una vez que la resina se saturaba se la regeneraba con una solución de NaCl . Luego la solución de lavado rica en NO_3^- se pasaba a través del reactor de lecho fijo con el catalizador de Pd,Cu (1.0,0.3)%, preparado de modo tal de lograr un enriquecimiento superficial en Pd . Como agente neutralizante inicialmente emplearon HCl 0.25M tratando de mantener el pH en 5.5 y luego emplearon H_2 diluido con CO_2 de modo de controlar el pH con la formación de la reguladora carbonato/bicarbonato. Una ventaja de esta tecnología es que como el sistema catalítico sólo se pone en contacto con la solución concentrada de nitratos, no se producen envenenamientos del catalizador por los iones presentes en el agua ni elevadas producciones de NO_2^- y NH_4^+ .

En un trabajo posterior *Pintar y Batista* [72] presentaron una versión optimizada del reactor anterior. El mismo cuenta con dos unidades de reacción separadas, en la primera unidad, los NO_3^- , son selectivamente reducidos a NO_2^- ,

a altos valores de pH, alrededor de 12.5, en presencia del catalizador de Pd,Cu/Al₂O₃, y en la segunda unidad los NO₂⁻ son reducidos a N₂, a bajo pH, cercano a 4.5, sobre el catalizador monometálico de Pd/Al₂O₃. Evalúan varias formas de preparar los catalizadores de modo que obtienen diferencias en la homogeneidad de las fases metálicas y concluyen que a mayor homogeneidad mayor conversión de NO₃⁻ en NO₂⁻. En el caso de catalizadores homogéneos, no hay formación de βHPd por lo que las partículas de PdO están interactuando con el Cu. Dado que quieren convertir selectivamente todo en NO₂⁻ y no en NH₄⁺ trabajan a pH 12.5 de modo de forzar la reacción hacia la producción de NO₂⁻. Posteriormente, demostraron que la presencia de NaCl favorecía la producción de NH₄⁺ dado que los OH⁻ se ven entorpecidos para migrar en presencia del Cl⁻ y poder ser neutralizados. Los autores además reconocen la dificultad de transferir este sistema al tratamiento de grandes cantidades de agua.

Sakamoto et al [67] emplearon un reactor gas-líquido continuo. La temperatura se mantuvo constante a 333 K en un baño de agua. La concentración inicial fue 200 ppm NO₃⁻, se alimentó H₂:CO₂ (1:1). Al probar de hidrogenar NO₃⁻ en pH alcalino encontraron que los clusters de sus catalizadores Pd,Cu/C, eran selectivos para la formación de NO₂⁻. Estos autores encontraron que en el catalizador estabilizado con citrato los clusters tenían un tamaño de alrededor de 4 nm, que su superficie permanecía sin carga durante la reacción (al pH de trabajo el catalizador se encontraba en su punto isoeléctrico) y que era altamente selectivo a nitrito, con lo cual se podía emplear junto al de Pd para reducir de nitrito a N₂.

En la Figura 9 se observa el reactor de lecho fijo empleado por *Barrabes et al* [69], con catalizadores preparados por impregnación o por deposición del Pd o Pt sobre nanoesferas de Cu, alimentando una solución de 60 ppm NO₃⁻ a 70 mL min⁻¹ de flujo de la fase líquida, 3 ml min⁻¹ de la fase gas a 25 °C y 1 atm de presión. Los catalizadores de Pd presentaron mayor actividad y produciendo amonio y nitrito, y los de Pt, que tenían menor actividad, presentaron una mejor selectividad a N₂.

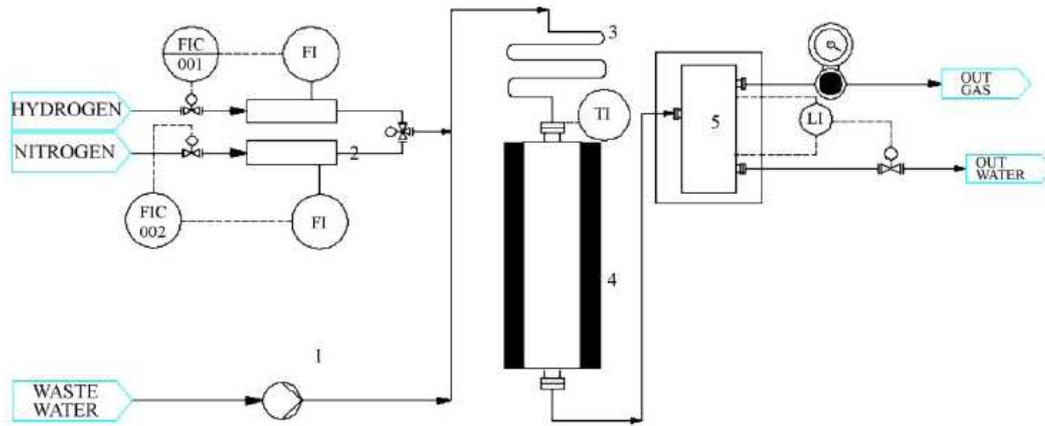


Figura 9: Extraído de [69]

Mendez *et al* [70], estudiaron la reducción de nitratos a nitritos a través de un mecanismo electroquímico con el par redox Cu/Cu^{2+} . Luego la reacción del NO_2^- se producía en un reactor batch sobre una membrana de Pd usando H_2 como agente reductor. La reacción en batch, tenía la peculiaridad de que durante la misma no se burbujeaba H_2 , si no que la solución de NO_3^- o NO_2^- era saturada con este gas antes de introducir el catalizador. Luego el reactor se cierra y se sigue su evolución midiendo el pH ya que por cada mol NO_3^- o NO_2^- convertido se produce 1 mol de OH^- . El otro método para reducir los nitratos (Ver Figura 10) consta de dos reactores, R1 lleno con solución de CuSO_4 más el electrodo de Cu, y R2 con la solución de nitratos a

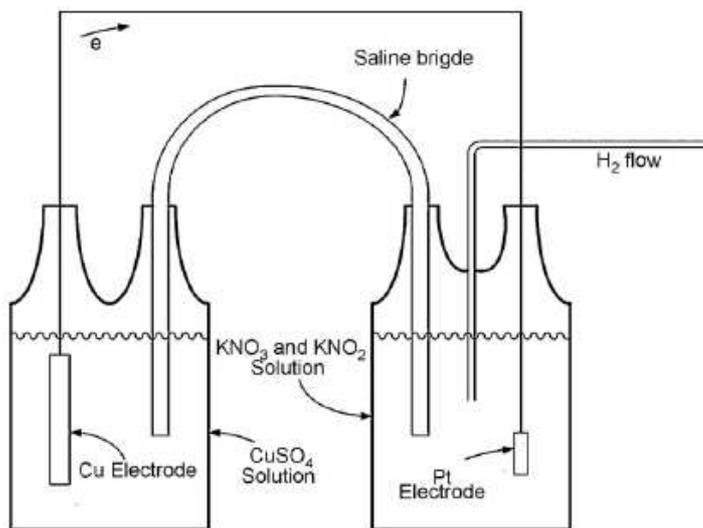


Figura 10: Extraído de [70]

tratar más el electrodo de Pt. Estos reactores se encuentran unidos por un puente salino. Luego de purgar con H_2 el R2, se introduce el catalizador. Se considera el inicio de la reacción cuando ambos electrodos son conectados eléctricamente.

De sus experiencias en batch, los autores concluyeron que los catalizadores monometálicos con altas dispersiones lograban conversiones de NO_2^- entre 60 y 80% con selectividades a amonio menores al 1%, lo cual convierte a estos catalizadores en uno de los más selectivos que hayan sido reportados. Es importante evidenciar que el sistema no cuenta con exceso de H_2 y otro factor destacable es que trabajan con nanopartículas de Pd. Al reducir NO_3^- , se encuentra que el catalizador con la más alta dispersión tiene una mayor actividad inicial pero ambos resultan menos eficientes para reducir el NO_2^- y producían amonio, por lo que en resumen ambos catalizadores bimetálicos no resultan eficientes.

La segunda parte del trabajo emplea los electrones de la oxidación de Cu/Cu^{2+} para promover el pasaje de NO_3^- a NO_2^- , luego la reacción continúa en el catalizador monometálico empleando H_2 como reductor. Transcurridas 4 h de reacción los autores lograron muy bajas selectividades a amonio, relacionando este comportamiento con la alta disponibilidad de sitios Pd para reducir el NO_2^- o la restricción en la disponibilidad de H_2 presente en el catalizador.

Condiciones de reacción

Inicialmente, se trabajó en reactores tipo batch, por ejemplo con las siguientes condiciones: 0.5 L, a 10°C , con 400 ml min^{-1} de flujo de H_2 para asegurar la saturación del sistema, el pH se ajusta en 6 con HCl, agregando 0.8 g de catalizador y partiendo de 100 ppm de KNO_3 o NaNO_2 [32].

Otros autores, más tarde, implementaron sistemas de flujo en los cuales se alimentaba una solución de KNO_3 de concentración conocida (60-100) ppm, preparada con agua destilada y manteniéndola saturada con H_2 por burbujeo de $\text{H}_2\text{-CO}_2$. El CO_2 se empleaba para diluir el H_2 , y además para generar un buffer de pH 5 en el sistema y así neutralizar los OH^- formados durante la reacción. En el reactor se colocaron alrededor de 25 g de catalizador y por debajo y por arriba de éste se colocaron esferas de vidrio a los fines de lograr una buena distribución del líquido, reducir los canales y el volumen muerto. El flujo de líquido se mantuvo entre 4.0-10.8 mL/min. Las muestras se tomaron

luego de que el líquido pasa a través del lecho de catalizador [32]. Estos autores comentan con respecto a las concentraciones iniciales que cuando se trabaja con valores por debajo de las 60 ppm NO_3^- , detectaban mayores cantidades de NH_4^+ , lo cual atribuían a la mayor disponibilidad de H_2 para subsecuentes reacciones de hidrogenación.

Reddy et al [39] mantuvieron los catalizadores en Ar hasta su uso. Ellos emplearon 0.5 g de catalizador en 1L de agua que contenía una concentración inicial de NO_3^- entre (32-41) ppm NO_3^- . Reportaron que en presencia del catalizador y un bajo potencial redox se producía una rápida conversión del NO_3^- y que de los 3 catalizadores testeados (Pd, Pt, Rh soportados en carbón) el Rh era el mas efectivo. El Pt solo reducía muy lentamente y el Pd no mostraba capacidad para convertir.

Strukul et al [40] definen cinco parámetros para evaluar la performance de la reacción: velocidad inicial, tiempo de reacción, el máximo de NO_2^- formado como intermediario, el NH_4^+ presente al final de la reacción y la selectividad a N_2 , con el objetivo de optimizar estos parámetros varían la presión de H_2 , tipo de control de pH, etc.

Chen et al [53] investigaron las condiciones apropiadas de reacción incluyendo tipo y cantidad de catalizador, condiciones operativas como pH, concentración inicial de NO_3^- , y relación $\text{NO}_3^- / \text{H}_2$. Ellos encontraron que: la relación atómica óptima era 4:1 Pd,Cu, que un aumento en la cantidad de catalizador no mejoraba la actividad catalítica pero si disminuía la producción de NO_2^- y NH_4^+ y que la actividad catalítica era afectada por el pH, la relación de masa NO_3^-/H_2 , la presión de H_2 , y la concentración inicial de NO_3^- . Finalmente establecieron que los valores apropiados de estos parámetros eran 44.6 g $\text{H}_2/\text{g N}$, 0.15 atm, pH 5.2, concentración inicial de NO_3^- 100 ppm.

Rodríguez et al [64] emplearon un reactor batch a T ambiente, presión atmosférica, 2 L de agua destilada, 50 ppm NO_3^- de concentración inicial, flujo de H_2 de 60 mL/min y 0.3 g de catalizador. Ellos encontraron que el Sn era capaz de reducir el NO_3^- y NO_2^- de acuerdo con un proceso redox. El Pt no

podía reducir los NO_3^- , y el catalizador bimetálico soportado sobre HZM5, tiene actividad para reducir NO_3^- a N_2 con una producción media de NH_4^+ .

Regulación del pH del medio

Como ya se comentó antes por cada NO_3^- reducido es necesario generar una especie negativa para conservar la electroneutralidad del medio, por lo tanto conforme avanza la reacción se generan indeseables OH que fuertemente influyen la selectividad y avance de la reacción. Esto último fue reportado por varios autores quienes en sus estudios verificaron que conforme aumenta el pH disminuye la actividad [41] y aumenta la producción de NH_4^+ [26], [29], [30], [31].

Los OH^- pueden ser neutralizados y se emplearon diferentes metodologías, algunas de las cuales se describen a continuación.

Por ejemplo se usó el burbujeo de una mezcla de H_2 y CO_2 a los fines de que el CO_2 forme un buffer que neutralice los OH formados durante la reacción [32].

Otros emplearon el agregado de H_2SO_4 empleando un titulador automático [34]. Se utilizó un buffer acetato [22], aunque en las evaluaciones siguientes los autores emplearon la mezcla de H_2/CO_2 . Otros probaron de regular el pH con el agregado de ácido fórmico [37] el cual se empleó como agente reductor en lugar del H_2 dado su capacidad de descomponerse en presencia de catalizadores metálicos formando H_2 y CO_2 , entonces el H_2 actúa como reductor y el CO_2 amortiguaría el cambio de pH y la gran ventaja de este sistema es que el CO_2 es generado exactamente en el sitio donde se lo necesita para neutralizar los OH producidos por la reducción del NO_3^- . En este caso se observa un período de inducción que resulta del tiempo que el O_2 disuelto en el medio líquido es adsorbido y reducido en la superficie del catalizador. También se ve que la conversión del 99% se logra antes que en el que se empleó como agente reductor el H_2 .

Garron et al [88] empleando un catalizador de Pd,Sn/SiO₂ controlaron el pH con ácido fórmico (AF) y compararon con los resultados obtenidos al controlar el pH con CO₂/H₂. Demostraron que el pretratamiento *in situ* del catalizador producía una menor selectividad a NH₄⁺, 10 veces menor que la obtenida para H₂ y si bien esto aun se encuentra sobre el valor admisible, el paso de cloración subsiguiente (durante el tratamiento de agua) fácilmente convertiría el NH₄⁺ residual en N₂. Trabajando a relaciones de AF/NO₃⁻ de 5, lograron la completa conversión del NO₃⁻ y la mineralización (eliminación) del AF, buena actividad y baja formación de NH₄⁺.

También se emplea buffer fosfato 50 mM para mantener el pH en 6 [44]. En estos catalizadores se observa que el NH₄⁺ aumenta linealmente con el tiempo de reacción y se observó que al aumentar la dispersión y bajar el % de Pd la selectividad a NH₄⁺ disminuía.

Como se trata de catalizadores preparados sobre soportes que en medio acuoso tienen un comportamiento ácido base, la superficie de los mismos se encuentra en equilibrio con el medio acuoso, por lo que el control del pH es un factor importante por su influencia sobre la actividad y selectividad y además determina la carga que se establece sobre la superficie del catalizador. A saber, *Pintar et al* [32] comentaron que un aumento en el pH del medio, para catalizadores soportados en Al₂O₃, resulta en un recubrimiento parcial con cargas negativas de la superficie del catalizador, esto tiende a repeler los nitratos alejándolos de este modo del sitio activo.

Temperatura de la reacción

Ludtke et al [41] encontraron que la actividad y selectividad a amonio aumentan directamente con la temperatura trabajando entre 15°C y 45°C.

Wang et al [74] estudiaron la adsorción del NO₃⁻ sobre catalizadores preparados por coprecipitación (Pd,Cu/Hidrotalcita) a 10, 25 y 35°C. Los resultados indicaron que la capacidad de absorción, la reducción de nitratos y la selectividad a N₂ aumentaban con la temperatura. Es importante remarcar que

en general los procesos de adsorción son exotérmicos por lo que con el aumento de la temperatura debería desmejorarse el proceso, pero dado que ocurre lo inverso se sugiere la existencia de algún tipo de reacción química además del proceso de adsorción.

Uso de agua potable en lugar de agua desionizada

La velocidad de desaparición de nitratos así como también la selectividad a N_2 , disminuyen notablemente al emplear agua potable en lugar de agua desionizada. Esto se atribuye a la presencia de especies iónicas disueltas, tales como las responsables de dureza temporaria (HCO_3^- , CO_3^{2-}) [32].

Otro trabajo importante para el desarrollo es el presentado por *Pintar et al* [24], como una continuación del anterior. En este trabajo se estudió la reacción en presencia de varios cationes en solución acuosa así como los efectos de la dureza y fuerza iónica de la fase líquida sobre el proceso de reacción. Se preparó un catalizador Pd,Cu soportado sobre alúmina (con superficie 154 m^2/g) por impregnación húmeda de los metales, primero depositando el Cu, luego secando en horno a 423 K y calcinando en aire 1h a 773 K, luego depositando Pd, secando en horno a 423 K. Finalmente el sólido resultante fue calcinado en aire 3h a 773 K y se redujo con H_2 1 h a 773 K. Se obtuvo un catalizador con el siguiente contenido de metales: Pd,Cu (4.7:1.4)%. Para la evaluación catalítica se empleó un reactor de 2L de vidrio con agitación y control de T a 298 K, se trabajó a presión atmosférica y presión parcial de H_2 de 0.1-0.4 Bar, se agregó 150 mg/L de catalizador y se trabajó con una concentración inicial de NO_3^- de 100 ppm. Se varió la fuerza iónica del medio entre 1.6-25 mmol/L, la velocidad de agitación fue de 550 rpm, el flujo de gas de 500 mL/min y el volumen de reacción de 1.5 L. Como fuente de NO_3^- se usó KNO_3 , $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ y $Al(NO_3)_3$. Para evaluar el efecto de la dureza permanente y temporaria se agregaron (empleando KNO_3 como fuente de NO_3^-) Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Preliminarmente se observó que el NO_3^- desaparecía mucho más rápidamente en el agua destilada que en el agua potable. Cuando se usa CO_2 la

velocidad de desaparición es mayor en comparación a cuando se emplea N_2 como agente diluyente del H_2 , ya que el CO_2 actúa como neutralizante de los OH formados y esto tiene un efecto beneficioso para la reacción, aumentando la velocidad. Cuando se usa N_2 como diluyente se acumulan más NO_2^- , mientras que cuando se usa CO_2 aumenta el contenido residual de NH_4^+ y dado que en estas condiciones la formación de NO_2^- era despreciable se concluyó que el NH_4^+ se formó directamente a partir de NO_3^- .

Luego los autores evaluaron como se veía afectada la velocidad de desaparición del NO_3^- en función del catión empleado en la sal de NO_3^- y encontraron que esta aumentaba en el siguiente orden: $K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+}$. Para tratar de correlacionar estos datos, se graficaron los valores obtenidos de constantes aparentes de reacción superficial con varias propiedades físicas de los cationes en el medio de reacción. Se observó también que el Mg^{2+} se desviaba de una recta obtenida con los otros cationes y esto se atribuyó a su baja solubilidad en el medio que ligeramente se alcalinizaba.

Para la producción de NO_2^- el máximo producido sigue la siguiente serie: $K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+}$. Entonces en presencia de Al^{3+} se producen menos NO_2^- y por ende menos NH_4^+ . Sin embargo no se observan diferencias en los perfiles de formación de NH_4^+ para los distintos cationes. La tasa de desorción de los OH formados de los sitios activos se incrementa con la capacidad de polarización de los cationes presentes en el agua, mientras que la adsorción de NO_3^- es independiente del potencial de ionización de los cationes. También se puede suponer que una remoción más rápida de los OH de los sitios activos repercute en una regeneración más rápida de los sitios activos

De todo lo expuesto uno podría esperar que la tasa de reducción de NO_3^- sea mas rápida en el agua potable, pero aparentemente el efecto positivo de varios iones bivalentes presentes en el agua se ven contrarrestados por los efectos negativos de varios aniones. Esto promovió el estudio del efecto de estos aniones sobre la reacción.

Primero varios cloruros, con una concentración máxima de 200 ppm ya que es el máximo admisible y se observó que no tenía efecto apreciable al variar el catión del cual provenía el Cl^- (KCl , NaCl , CaCl_2 , MgCl_2). Se concluyó que el Cl^- no ejercía este efecto negativo. Lo mismo se observó con el SO_4^{2-} . De estos dos puntos anteriores se concluye que la dureza permanente no tiene un efecto inhibitor sobre la extensión de la reacción y su selectividad. Por lo que se investigó la dureza no permanente.

Se adicionaron diferentes cantidades de HCO_3^- (entre 0 y 500 ppm) siendo el contenido de carbono inorgánico constante durante todo el proceso. Se observó una disminución en la velocidad de reacción y en la conversión total. Esto se atribuye a la similitud de la estructura del bicarbonato con la del NO_3^- y puede suponerse que se adsorben competitivamente en los mismos sitios que los NO_3^- . Finalmente se puede asumir que sólo aquellos iones con estructuras similares al NO_3^- tendrán efecto sobre la reacción.

También se observa que la producción de NH_4^+ se ve favorecida en las reacciones cuyo pH se encuentra regulado con CO_2 debido a la formación de HCO_3^- . Esta especie, como se comentó antes, compite con el NO_3^- por los sitios activos, evita que los NO_2^- formados migren a la solución y permite que sean sobre reducidos a NH_4^+ .

Luego se evaluó NO_2^- con un catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ el cual es activo únicamente para la reducción de NO_2^- . Aquí se observó que al reaccionar 100 ppm de NO_2^- , al convertirse totalmente, la producción de NH_4^+ fue igual a 4.1 ppm.

Al realizar la misma experiencia con NO_3^- y las 100 ppm de NO_2^- la cantidad de NH_4^+ producida era 10.5 ppm por lo que se concluyó que *“el NO_3^- , análogamente al HCO_3^- , reduce la selectividad de las reacciones, más aún se dice que el NO_3^- tiene dos funciones: ser reactivo de la reacción e impedir la desorción de intermediario y productos finales de la superficie del catalizador”*.

Por otro lado *Wang et al* [74] hicieron un interesante aporte al analizar que ocurría con la actividad y selectividad de sus catalizadores al agregar distintas sales de NO_3^- (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}) y aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) en el agua de reacción, simulando los posibles iones presentes. Estos autores encontraron que la eficiencia de remoción-absorción de NO_3^- caía en el siguiente orden: $\text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ y esta secuencia podía relacionarse directamente con que a mayor valencia, disminuye el radio iónico y aumenta la atracción por los OH^- , con lo cual son extraídos rápidamente de la superficie dejando libre los sitios para la adsorción de los NO_3^- . Al estudiar el efecto de los aniones se verificó que el Cl^- casi no presenta efecto, mientras que el sulfato y el bicarbonato afectan la velocidad del proceso disminuyendo la actividad y selectividad a N_2 . Se cree que se produce una adsorción competitiva entre estos iones y el sitio activo, además el HCO_3^- tiene una estructura idéntica al NO_3^- . Esto también fue estudiado por *Pintar et al* [24] para otros iones, como fuera mencionado mas arriba.

Métodos de caracterización empleados

Para caracterizar las propiedades físicas y químicas, han empleado las técnicas convencionales usadas en el análisis de catalizadores sólidos, y recién en el año 2007 *Sa y Anderson* [73] presentan el primer estudio *in situ* de la reacción, en continuación a un estudio anterior sobre catalizadores de Pd/TiO₂. Estos autores siguieron por espectroscopía IR las especies adsorbidas sobre el catalizador durante la reacción en el medio acuoso. Encontraron que NO_3^- y NO_2^- se adsorben sobre sitios ácidos de Lewis, que se forman en el soporte durante la reducción. En un primer momento, cuando las bandas del NO_3^- eran muy intensas se pensó que los intermediarios, por ejemplo el NO_2^- , quedaban ocultos tras estas, pero luego cuando por el avance de la reacción la banda de NO_3^- disminuyó su intensidad, no se observó tal especie. Esto llevó a pensar que los NO_2^- inmediatamente eran transferidos a la fase acuosa o rápidamente transformados en la superficie. En general los autores trabajaron con altas concentraciones de NO_3^- y NO_2^- , por lo que la extrapolación de los resultados debe ser muy cuidadosa.

Desactivación

Se han realizado pocos estudios respecto de la desactivación de los catalizadores en este sistema. Uno de los motivos ha sido que en general no se lograba obtener catalizadores suficientemente activos y selectivos para lograr las conversiones deseadas. De igual modo, a continuación se comentaran algunos aspectos de lo encontrado en la bibliografía sobre este punto:

Pintar et al [33] verificaron que cuando se emplea agua potable en lugar de agua destilada se producía una apreciable disminución en la conversión y en la selectividad, lo que se atribuía a la presencia de dureza removible (HCO_3^-). Por otro lado estos autores encontraron que al hacer la experiencia con pulsos en un reactor tipo batch se producía una ligera disminución de la capacidad para convertir NO_3^- .

Otros autores postularon que la disminución en la actividad podía deberse a la adsorción competitiva del HCO_3^- en el mismo sitio en que se une el NO_3^- , por lo que el modelo cinético L-H propuesto perdía validez [22].

Witońska et al [68] observaron que al aumentar el contenido de In, este se disponía preferencialmente en la superficie y esto de algún modo podía ser causal de la menor actividad del sistema.

Selectividad y Actividad

Definimos *selectividad a N_2* (S_{N_2}) como la relación entre el N_2 formado y el Nitrato convertido (en ppm N) haciendo la suposición de que los únicos productos de la reacción son N_2 , NO_2^- y NH_4^+ . Luego la *selectividad a NH_4^+* ($S_{\text{NH}_4^+}$) se define como la relación entre el NH_4^+ formado y el Nitrato convertido.

Todas las actividades que se presentan en la Tabla 3, fueron pasadas a las siguientes unidades $\text{mg NO}_3^- \text{ min}^{-1} \text{ g catalizador}^{-1}$. Definimos la *actividad* como la cantidad en mg de NO_3^- convertidos por minuto y g de catalizador.

Tabla 3 : Datos bibliográficos sobre actividades y selectividades logradas por diversos autores

Catalizador	Selectividad		Actividad ^(a)	Observaciones	Referencia
	S NH ₄ ⁺ %	S N ₂ %			
Pd/Si ^(b) 0.8% ^(c)	-	99			
Pd,Cu/Al ^(d) 4:1%		82	3.1	pH 6	[16]
Pd,Cu/Al 4.7:1.4	-	97	15.2	Sin control pH	[37]
Pd,Cu/Al 5:2	-	60-80	6.3	-	[40]
Pd,Sn/Al 1.7:1		91	0.14	45 min tiempo	
Sn,Pd/Al 4.1:1	-	17	0.09	residencia, Memb. de Al	[35]
Pd,Cu/Al 1:0.3	8.6	-	9.2	Esferas de Al	[33]
Pd,Cu/PEI ^(e) 4.45:0.95	-	80	200 ^(f)	100 ppm NO ₃ ⁻ flujo 20L m ⁻² h ⁻¹	[41]
Pd,Cu/Al 5:1.25	0.16	-	0.3 ^(g)	Membrana Al	
Pd,Sn/Al 5:1.25	0.07		2.6 ^(g)		[15]
Pd,In/Al 5:1	0.11		2.1 ^(g)		
Pd,Cu/ZrO ₂ 5:1.5	-	19	21.8	pH 5, cte. toda reacción	[40]
Pd,Cu/Al 1:0.8	69	-	2.5		[34]
Pd/Si 1%	-	-	22.5	60 ppm NO ₂ ⁻	
Pd/PP ^(h) 1%			7.0	60 ppm NO ₂ ⁻	[22]
Pd,Cu/PP 0.75:0.23			1.5	100 ppm NO ₃ ⁻	
Pd/GF ⁽ⁱ⁾ 3.2%	6	-	1388	100 ppm NO ₂ ⁻	
Pd/GF 3.2%	6	-	595	600 ppm NO ₃ ⁻	[23]
Pd(Pd+Cu) ⁻¹ /GF 0.81	-	97	1388	pH 6.5 (HCl)	[43]
Pd,Cu/Al 1:0.8	25	-	223.2	pH6, 200ppm NO ₃ ⁻	[36]
Pd,Sn/Al 1:0.9	6	-	600	100 ppm NO ₃ ⁻	[46]
Pd/AGF ⁽ⁱ⁾	5	-	225.4		[44]
Pd,Cu/Al 5:1.25	2.3	-	0.23		
Pd,In/Al 5:1.25	1.5	-	4.17		[45]
Pt,Cu/Al 0.75:0.25	5	-	0.68		
Pd,Cu/Al 1.7:0.5	4	-	4.96		[25]
Pd,Cu/Al-SG ⁽ⁱ⁾ 5:2	17	-	0.78	Inestables	[51]
Pd,Cu/ZrO ₂	13/8 ^(k)	-	350/83	pH 5, con	
Pd,Cu/SnO ₂	12/6	-	8/50	HCl/CO ₂	[49]
Pd/SnO ₂	12/4	-	131/26		
Pd/CeO ₂ 1.6%	80	-	32.7	100 ppm NO ₃ ⁻	
	80	-	184	74 ppm NO ₂ ⁻	[52]
Pd,In/C ^(l)			0.12 min ⁻¹ g cat ⁻¹	La reacción es de orden "0"	[50]
Pd,Cu/Al 5:1.25	5	-	75	100 ppm NO ₃ ⁻	[53]
Pd,Cu/C 5:0.6	-	21/63	7.3/7.0		[27]
Pd/C 0.25	20	-	1.3	75 ppm NO ₂ ⁻	[54]

Pd/C 0.5	18	-	1.8		
Pd/C 1.0	16	-	2.1		
Pd/SnO ₂ 5% (R120)	12	-	58	100 ppm NO ₃ ⁻	
Pd/SnO ₂ 5% (R ^(m) 25)	6	-	120	100 ppm NO ₂ ⁻	[61]
Pt/SnO ₂ 5% (R25)	14	-	13	100 ppm NO ₃ ⁻	
Pt/SnO ₂ 5% (R120)	65	-	100	100 ppm NO ₂ ⁻	
Pd,Cu/Al RC ⁽ⁿ⁾ 1:0.6	-	78	4.8		[58]
Pd,Cu/AlIH ^(o) 5:1.25	-	77	3.2		
Pd,Sn/Al 4.7:1.5	7	-	3.0	Control pH con	[16]
Pd,Sn/Si 4.7:1.5	0.5	-	15.4	CO ₂	
Pd,Sn/Si 4.7:1.5	0.5	-	15.4	H ₂ /FA ^(p)	[88]
	0	-	71.9	H ₂ /FA/CO ₂	
Pt,Sn/HZSM5 0.5:0.7	14	-	5.1	Soporte zeolítico	[64]
Sn/HZSM5	0	-	0.9		
Pd,Cu/C 2:0.6	5.4	-	0.24	Reactor de flujo	[62]
Pt/NiAl ^(p)	94.1	-	2.7		[79]
Pd,Sn,Au/Si 5:1.5:2	0.54	-	12.0	Mas estable, mas selectivo	[77]
Pd,Cu/C 1:0.63	8.4	2	2.1	Catalizador CA	
Pd,Cu/TiO ₂ 1:0.63	27	16	0.36	Altamente	[67]
Pd,Cu/ZrO ₂ 1:0.63	21	8.9	0.38	selectivo a NO ₂ ⁻ .	
Pd,Cu/Al 1:0.63	28	0	0.36		
Pd,Cu/Al	-	84	4.1		[76]
Pd,Cu/Nb ₂ O ₅	-	91	1.4		

(a) mg NO₃⁻ min⁻¹ g catalizador⁻¹

(b) SiO₂

(c) %P/P

(d) Al₂O₃

(e) Membrana de polieterimida

(f) Micro mol NO₃⁻ min⁻¹ m² membrana

(g) Actividad promedio, calculada cuando no se detecta N₂O

(h) Piedra pómez

(i) Fibras de Vidrio

(j) Alúmina preparada por Sol Gel

(k) Control pH con HCl/CO₂

(l) Carbón activo

(m). Temperatura de reducción (°C)

(n) Reducción superficial

(o) Impregnación húmeda

(p) Acido fórmico, reductor + control pH

(q) Aleación Ni-Al

Vorlop *et al* [16], estudiando catalizadores de Pd-Cu, en fase líquida a 283K, en reactor batch, alimentando H₂ (100%), con concentración inicial de 100 ppm de NO₃⁻, logran S_{NH₄⁺} del 82%. Luego, *Pintar y Kajiuchi* [18][20] estudiaron la misma reacción en presencia de varios catalizadores bimetálicos Pd-Cu con diferentes secuencias de impregnación sobre el soporte Al₂O₃. Los resultados demostraron que el paso de nitrato a nitrito era una reacción insensible a la estructura del catalizador y esto indicaba que la selectividad de la reacción

promedio era fuertemente dependiente de la cantidad de nitrito acumulado en la fase acuosa. Sin embargo durante el desarrollo de esta tesis se encontró que existe influencia del soporte en el perfil de productos obtenidos, como se mostrará más adelante.

De todas las relaciones Pd/Cu que estudiaron, la mayor selectividad (mayor a 90 mol% partiendo de una concentración inicial, 200 ppm de nitrato) se logró con aquel catalizador en que el Cu estaba recubierto con una película de Pd.

Para mejorar la selectividad, se han aplicado varias estrategias. Por ejemplo se mezclaron catalizadores de Pd,Cu con catalizadores de Pd soportados en Al_2O_3 , sin obtener los resultados esperados. Se estudió también el efecto del flujo de H_2 [32].

Barrabes et al [69] con sus catalizadores soportados en carbón activo, propusieron una selectividad del 100% a N_2 , dado que no detectaban NH_4^+ como producto. Sin embargo y dado que no se realizó un análisis de los gases se puede postular que estos catalizadores presentan una elevada capacidad de adsorción del NH_4^+ y del NO_2^- , dado la alta superficie (790 g m^{-2}), y que según los resultados de XPS una parte del C (alrededor de un 25%) en todos los catalizadores estaba oxidado, lo que mejora la capacidad de adsorber sustancias polares.

Garrón et al [77] con el agregado de Au al catalizador bimetálico de Sn,Pd, encontraron que se mejoraba la selectividad a N_2 , sin importar el soporte empleado. Por otro lado la disminución de la actividad es más importante en estos catalizadores. Esta disminución es provocada por la migración de los átomos de Sn al soporte, lejos del Pd, y esta migración no puede ser evitada por el agregado de Au.

Sa et al [78] envenenaron selectivamente con Bi, al catalizador Pd/ SnO_2 con el objetivo de bloquear los sitios superficiales y mejorar la selectividad a N_2 . El Bi tiene un tamaño atómico similar al Pd y tiene habilidad para unirse a los

sitios escalonados de Pd y Pt, y como es en estos sitios donde se producen las sobre reducciones (produciendo NH_4^+) los autores esperaban obtener una importante mejora en la selectividad. Finalmente, se lograron selectividades relativamente mejores con concentraciones de NH_4^+ 1.5 ppm menores que aquellas obtenidas en el catalizador que no estaba envenenado con Bi.

Kerkeni et al [26] logran la mayor selectividad a N_2 en catalizadores de Pt cuando el cubrimiento con Cu es aproximadamente 0.11.

Flujo de H_2

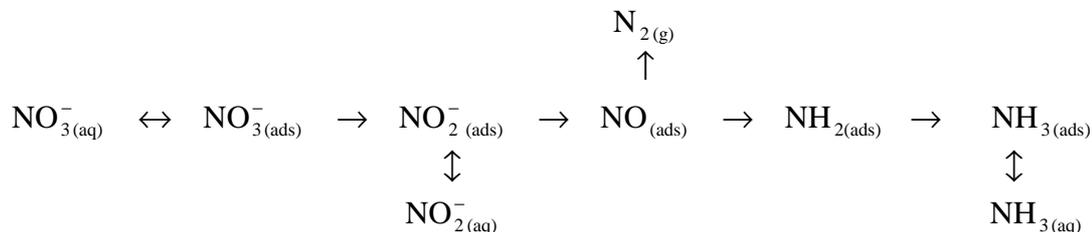
La variación del flujo de H_2 , regula la selectividad puesto que la alta disponibilidad de H^+ favorece la formación de amonio, por ser ésta la reacción que consume mayor cantidad de H^+ . Por ejemplo se encontró que el flujo podía disminuirse de 400 mL min^{-1} a 100 mL min^{-1} logrando una buena velocidad de reacción y selectividad [32].

Estudio cinético de la reacción

Con respecto a datos cuantitativos sobre cinética se han presentado numerosos estudios. Por ejemplo, los resultados obtenidos sobre catalizadores de Pd,Cu (5:1.25)%P/P, en un reactor tipo batch a 283 K, analizando datos cinéticos de velocidades iniciales $v_{iniciales}$, por el método diferencial (*Vorlop y Tacke* [16]) llegaron a una expresión tipo ley de potencias. Encontraron que la velocidad dependía de la concentración de nitratos y que su orden de reacción era igual a 0.7 para nitratos y que era independiente de la presión parcial de H_2 si esta era mayor que 1 bar. En este trabajo no se reportan valores de Energías de activación (E_a).

En el año 1994 *Warma et al* [21] realizaron mediciones en un reactor monolítico y propusieron un mecanismo tentativo donde se presentaba al NO como el intermediario clave adsorbido sobre la superficie del metal noble. De acuerdo con este mecanismo se derivó un modelo cinético que tenía en cuenta una transformación en serie de los iones vía diferentes intermediarios para

lograr producir N_2 y amoníaco. Los autores aclararon que se trataba de un mecanismo hipotético que aun requería verificación experimental.



Luego *Pintar et al* [18] trataron de arribar a una expresión de la velocidad evaluando el catalizador Pd,Cu/Al₂O₃ que hasta el momento era el que había presentado el mejor desempeño. Emplearon en su trabajo, un reactor tipo batch de 2.5 L de capacidad con agitación magnética y control de T. La concentración de catalizador se varió entre 0 y 0.15 g/L en 2 L de agua con una NO₃⁰ entre 50 y 200 ppm. También se fue variando la velocidad de agitación a los fines de verificar la ausencia de control difusional de la reacción. Los resultados que obtuvieron estaban de acuerdo con el mecanismo propuesto por *Warma et al*, dado que observaron que el nitrito era uno de los intermediarios, se consumía a medida que aparecía y el amonio se producía a través de una reacción consecutiva. También vieron que el pH aumentaba inmediatamente al comenzar la conversión del nitrato y luego este se estabilizaba en un valor alto. La selectividad hacia la producción de N₂ (la cual era definida por los autores como la porción molar del contenido inicial de NO₃⁻ que se convertía en N₂) aumentaba gradualmente con la conversión de NO₃⁻. Ellos encontraron una selectividad mayor al 97%, aun sin tener un sistema de control de pH.

Estos autores, manteniendo el resto de las condiciones constantes, fueron modificando secuencialmente la temperatura, la presión parcial de H₂, la carga metálica del catalizador y las concentraciones iniciales de NO₃⁻.

Cuando derivaban las curvas de NO₃⁻ vs tiempo, observaron que a bajas concentraciones iniciales de NO₃⁻ la reacción era de primer orden, pero que a altas concentraciones iniciales de NO₃⁻ la velocidad de reacción se tornaba

independiente de esta especie. Esto sugería un mecanismo de adsorción del tipo Langmuir sobre los sitios activos.

Dado que el H₂ se adsorbía exclusivamente sobre el Pd, según estos autores, este debía difundir hasta la partícula de Cu. Más tarde se demostró que el sitio activo para el NO₃⁻ estaba compuesto por una partícula bimetálica con una distribución atómica particularmente diferente de los clusters de Pd.

En contraposición a esto *Deganello et al* [22] con sus experiencias, empleando catalizadores impregnados de Pd-Cu sobre Al₂O₃ y luego una mezcla física de Pd/Al₂O₃ y partículas de Cu, encontró que la reacción de conversión de NO₃⁻ a NO₂⁻ ocurría con la misma velocidad inicial de reacción, por lo que postuló que se trataba de una reacción insensible a la estructura del catalizador.

Para desarrollar el modelo cinético, *Pintar et al* [23], propusieron un sistema tipo Langmuir-Hinshelwood, postulado que fue ampliamente aceptado por todos los autores que propusieron el cálculo de constantes y ajuste de datos cinéticos. En principio, se asume equilibrio de adsorción de NO₃⁻ y adsorción molecular o disociativa del H₂ en los distintos sitios activos. Dado que la *Ea* de adsorción del H₂ sobre los metales nobles es aproximadamente igual a cero se supone que este proceso está en equilibrio. Se asumió una reacción superficial bimolecular reversible entre las especies adsorbidas sobre los sitios activos adyacentes era el paso controlante de la velocidad de hidrogenación del NO₃⁻. De acuerdo con el modelo que proponían, la expresión de la velocidad quedaba expresada de la siguiente forma:

$$\text{Ecuación 1} - r_{\text{NO}_3^-} = \frac{d\text{NO}_3^-}{dt} = \frac{k^* \times K_{\text{H}_2}^n \times K_{\text{NO}_3} \times \text{NO}_3^- \times P_{\text{H}_2}^n}{\left(1 + K_{\text{NO}_3^-} \times \text{NO}_3^-\right) \times \left(1 + K_{\text{H}_2}^n \times P_{\text{H}_2}^n\right)}$$

Integrando esta ecuación para $t = 0$, $\text{NO}_3^- = \text{NO}_3^{-0}$, $P_{\text{H}_2} = \text{cte}$, se obtiene

Ecuación 2

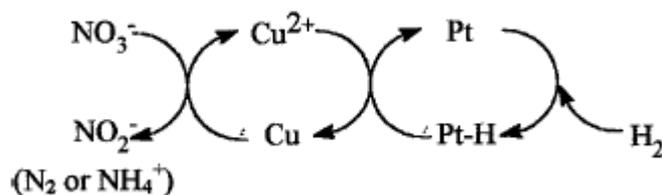
$$\frac{\ln \frac{\text{NO}_3^{-0}}{\text{NO}_3^-}}{\text{NO}_3^{-0} - \text{NO}_3^-} + K_{\text{NO}_3} = k^* \times P_{\text{H}_2}^{1/2} \times K_{\text{NO}_3} \times c_{\text{cat}} \times P_{\text{H}_2}^{1/2} \frac{t}{\text{NO}_3^{-0} - \text{NO}_3^-}$$

Donde:

NO_3^{-0}	Concentración inicial de nitratos.
NO_3^-	Concentración de nitratos.
$-r_{\text{NO}_3}$	Velocidad de reacción de eliminación de nitratos.
k^*	Constante de reacción superficial aparente.
$K_{\text{H}_2}^n$	Constante de equilibrio de adsorción de H_2 .
K_{NO_3}	Constante de equilibrio de adsorción de Nitrato.
$P_{\text{H}_2}^n$	Presión parcial de H_2 .
n	orden de reacción.

En base a la Ecuación 2, las constantes K_{NO_3} y $k_{\text{app}} = k^* \times P_{\text{H}_2}^{1/2}$, fueron calculadas. Ambas resultaron independientes de limitaciones de transferencia de masa en la interfase e intrapartícula. De las pendientes de las curvas obtenidas se calculó el calor de reacción para el NO_3^- sobre catalizadores de Pd/Cu el cual resultó igual a 22 kJ/mol, mientras que la Energía de activación fue igual a 47 kJ/mol. Este bajo valor de E_a confirma la alta eficiencia y aplicabilidad de los catalizadores de este tipo para la reducción de NO_3^- .

Epron, Gauthart et al [25] hicieron experiencias con catalizadores monometálicos y demostraron que el proceso de reducción del NO_3^- sobre el Cu era un proceso redox, y que por eso era necesario el Pt que estaría brindando hidrógenos para que el Cu pudiera reducirse nuevamente y continuar con el ciclo redox. Esto también es verificado por *Kerkeni et al* [26].



Mikami et al [27] hicieron estudios sobre la cinética de la reacción en un reactor de flujo con catalizadores de Pd,Cu/C (carbón activo) (5%,0.6%), y encontraron que a medida que el tiempo de contacto aumentaba, aumentaba la conversión. Encontraron que el orden de reacción con respecto al NO_3^- y al H_2 eran 0.2 para ambos, y en la reacción de NO_2^- eran 1.0 y 0.3 para NO_2^- e H_2 . Luego investigaron la adsorción en función del pH y encontraron que no había diferencias significativas en la adsorción de NO_3^- en Pd/C, Pd,Cu/C y C a $\text{pH} > 4$. Sin embargo las cantidades adsorbidas de NO_2^- eran significativamente mayores sobre Pd,Cu/C y Pd/C que sobre C, además esta adsorción disminuía con el aumento del pH.

Objetivos

Hacia el año 2004, *Ruiz-Bevia* [83] realizó un análisis de los trabajos de *Vorlop* [17] y de *Palomares et al* [60] al respecto de las selectividades y actividades que estos lograban, como un ejemplo general de estas según lo reportado en la bibliografía.

Según el autor la aplicabilidad del método catalítico es limitada, y sugiere que la ósmosis inversa sigue siendo un método de purificación de agua más apropiado.

Esta tesis tiene entre otros objetivos demostrar que la eliminación de nitratos por el método de hidrogenación catalítica sigue siendo un tópico de interés el cual requiere tiempo de desarrollo tecnológico para poder ser aplicado., en coincidencia con la carta al editor con que *Corma et al* [85], responde a la crítica recién mencionada [83].

Con este objetivo general se plantea en forma particular el estudio de catalizadores mono y bimetálicos soportados para reducir los nitratos, evaluando sus velocidades iniciales, sus conversiones finales y sus selectividades. Se seleccionan él o los catalizadores que reúnan las mejores

cualidades de altas conversiones y selectividad a N_2 para ser estudiados en mayor profundidad. Este estudio incluye la caracterización de los sistemas con el objetivo de correlacionar las propiedades físicas y químicas del catalizador con los resultados obtenidos en la evaluación catalítica.

Con la intención de contribuir al conocimiento general sobre el comportamiento del sistema catalítico, se analizarán los resultados obtenidos en las evaluaciones catalíticas y se realizarán ajustes de modo dar inicio al estudio cinético del sistema.

Finalmente, con el objetivo de evaluar en condiciones más cercanas a la realidad operativa del catalizador, se lo probará, en un sistema que simule las condiciones a las cuales se enfrentaría en caso de ser empleado para procesar grandes volúmenes de agua contaminada con nitratos.

Todas estas actividades esperan contribuir al conocimiento general sobre la reacción de eliminación de nitratos y en particular sobre el desempeño de los catalizadores seleccionados.

Bibliografía

- [1] W. F. Ganon, Fisiología medica, 17^o Edición, Ed. El Manual Moderno, SA de CV, Mexico DF, (1996) Cap. 1, Pág. 3.
 - [2] Gran enciclopedia Universal Espasa Calpe, Grupo Editorial Planeta SAIC, Espasa Calpe SA, 37 (2005) 11325
 - [3] K. Reddy, J. Lin; Wat. Res. 34 (3) (2000) 995.
 - [4] Dato suministrado por aguas argentinas de Bs As (AySA), durante el curso *Calidad de aguas naturales y contaminación, aspectos químicos y regulatorios*, dictado en la Asociación Química Argentina, el 1 y 2 de septiembre de 2006, por la Dra G. E. Magaz.
-

-
- [5] http://www.teecsa.com/portal/index.php?option=com_content&task=view&id=40&Itemid=130
- [6] R.Marin Galvín, Físico química y microbiología de los medio acuáticos, Ed. Días de Santos SA, Madrid, (2003).
- [7] http://reports.es.eea.eu.int/report_2003_0617_150910/es/ES_WIR_WWW.pdf
- [8] Estudios de la defensoría del pueblo de la Nación "Detectan altos niveles de Nitratos en aguas de Lomas de Zamora"; Diario Clarín; sección La Ciudad, viernes 3 de marzo de 2006, pág. 48.
- [9] G.Centi, S.Perathoner; Appl. Catal. B: Environ. **41** (2003) 15.
- [10] S.Horold, T.Tacke, K-D. Vorlop, Environ. Technol. **14** (1993) 931.
- [11] <http://www.anmat.gov.ar/codigoa/caa1.htm> Capítulo XII, Artículo 982 - (Res MSyAS N° 494 del 7.07.94)
- [12] A.Scheidleder, J.Grath, G.Winkler, U. Stark, C. Koreimann, C. Gmeiner, Groundwater quality and quantity in Europe, in: S. Nixon (Ed.), European, Topic Centre on Inland Waters, European Environment Agency, Copenhagen, 1999.
- [13] <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-ioc/nitrates.html>
- [14] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_8.pdf
- [15] U.Prüsse, M.Hahnlein, J.Daum, K.Vorlop, Catal. Today, **55** (2000) 79.
- [16] S.Horold, K.D.Vorlop, T.Tacke and M. Sell, Catal. Today, **17** (1993) 21.
- [17] K.D.Vorlop, T.Tacke, Chem. Ing. Tech., **61** (1989) 836.
- [18] A.Pintar, T.Kajiuchi, in Proceedings of the 28th Autumn Meeting of the Japanese Society of Chemical Engineers, Sapporo, September 27-29, (1995) paper B113.
- [19] A.Garron, K.Lázár, F.Epron, App. Catal. B, **59** (2005) 57.
- [20] A.Pintar, T.Kajiuchi, Acta Chim. Slovenica, **42** (1995) 431.
- [21] J.Warma, I.Turunem, T.Salmi, T.Maunula, Chem. Eng. Sci. **49** (24B) (1994) 5763.
-

- [22] F. Deganello, L. Liotta, A. Macaluso, A. Venezia, G. Deganello; *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) 265.
- [23] Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, M. Sheintuch; *Appl. Catal. B: Environ.* 27 (2000) 127.
- [24] A. Pintar, M. Setinc, J. Levec; *J. Catal.* 174, (1998) 72.
- [25] F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda, J. Barbier; *J. Catal.* 198 (2001) 309.
- [26] S. Kerkeni, E. Lamy-Pitara, J. Barbier; *Catal. Today* 75 (2002) 35.
- [27] I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, T. Okuhara; *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 79.
- [28] K. D. Vorlop, T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 836.
- [29] K. D. Vorlop, S. Horold, K. Pohlandt, *Chem. Ing. Tech.* 64 (1992) 82.
- [30] S. Horold, T. Tacke, K. D. Vorlop, *Environ. Technol.* 14 (1993) 931.
- [31] U. Prusse, S. Horold, K. D. Vorlop, *Chem. Ing. Tech.* 69 (1997) 87.
- [32] S. Horold, K. Vorlop, T. Tacke, M. Sell; *Catal. Today* 17 (1993) 21.
- [33] A. Pintar, J. Batista; *Catal. Today* 53 (1999) 35.
- [34] O. Ilinitch, P. Cuperus, L. Nosova, E. Gribov; *Catal. Today* 56 (2000) 137.
- [35] K. Daub, G. Emig, M.-J. Chollier, M. Callant, R. Dittmeyer; *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1755.
- [36] O. Ilinitch, L. Nosova, V. Gorodetskii, V. Ivanov, S. Truckhan, E. Gribov, S. Bogdanov, P. Cuperus; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 158 (2000) 237.
- [37] A. Pintar, J. Batista, I. Arcon and A. Kodre; *St. Surf. Sc. Catal.*, 118 (1998) 127.
- [38] U. Prusse, M. Hahnlein, J. Daum, K-D. Vorlop; *Catal. Today* 55 (2000) 79.
- [39] K. Reddy, J. Lin; *Wat. Res.* 34 N°3 (2000) 995.
- [40] G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli; *Catal. Today* 55 (2000) 139.
- [41] K. Ludtke, K-V. Peinemann, V. Kasche, R-F. Behling, *J. Memb. Sci.* 151 (1998) 3.
-

-
- [42] A. Pintar, J. Baptista, J. Levec, T. Kajiuchi; *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1996) 81.
- [43] Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, M. Sheintuch; *Appl. Catal B: Environ.* 31 (2001) 233.
- [44] V. Holler, K. Radevik, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken; *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 143.
- [45] U. Prusse, K-D. Vorlop; *J. of Molecular catal. A: Chem.* 173 (2001) 313.
- [46] H. Berndt, I. Monnich, B. Lucke, M. Menzel; *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 111.
- [47] A. Pintar, J. Baptista, J. Levec; *Chem. Engineering Science* 56 (2001) 1551.
- [48] A. Pintar, J. Baptista, J. Levec; *Catal. Today* 66 (2001) 503.
- [49] R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul; *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 91.
- [50] L. Lemaigen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick; *Catal. Today* 75 (2002) 43.
- [51] M-J. Chollier-Bryn, R. Gavagnin, G. Strukul, M. Marella, M. Tomaselli, P.; *Catal. Today* 75 (2002) 49.
- [52] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier; *J. Catal.* 206 (2002) 363.
- [53] Y-X. Chen, Y. Zhang, G-H. Chen; *Water Research* 37 (2003) 2489.
- [54] Y. Matatov-Meytal, Y. Shindler, M. Sheintuch; *Appl. Catal. B: Environ.* 45 (2003) 127.
- [55] A. E. Palomares, J. G. Prato, F. Maruez, A. Corma; *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 3.
- [56] F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier; *J. Catal.* 220 (2003) 182.
- [57] W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang; *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 341.
- [58] J. Sa, H. Vinek; *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2004) 245.
- [59] A. Pintar, J. Batista, I. Musevic; *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (2004) 49.
-

- [60] A. E. Palomares, J. G. Prato, F. Rey, A. Corma; *J. Catal.* 221 (2004) 62.
- [61] M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul; *Appl. Catal. B: Environ.* 53 (2004) 161.
- [62] U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch; *Catal. Today* 102-103 (2005) 121.
- [63] J. Sa, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J. Anderson. H. Vinek; *J. Catal.* 234 (2005) 282.
- [64] R. Rodriguez, C. Pfaff, L. Melo, P. Betancourt; *Catal. Today* 107-108 (2005) 100.
- [65] A. Garron, K. Lazar, F. Epron; *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 57.
- [66] *Environ. Catalysis*; Chapter 10, K-D. Vorlop, U. Prusse, Ed Imperial College Press (1999) 195.
- [67] Y. Sakamoto, Y. Kamiya, T. Okuhara; *J. of Molecular Catal. A: Chem.* 250 (2006) 80.
- [68] I. Witońska, S. Karski, J. Rogowski, N. Krawczyk; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 287 (1-2) (2008) 87.
- [69] N. Barrabes, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros; *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 77.
- [70] C. Mendez, H. Olivero, C. Damiani, M. Volpe, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (1-2) (2006) 156.
- [71] Y. Wang, J. Qu, H. Liu, C. Zhi Hu; *Catal. Today* 126 (2007) 476.
- [72] A. Pintar, J. Batista, *J. Hazard. Mat.* 149 (2007) 387.
- [73] J. Sa, J. A. Anderson; *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2007) 409.
- [74] Y. Wang, J. Qu, H. Liu; *J. Molec. Catal.* 272 (2007) 31.
- [75] D. Gasparovicova, M. Kralik, M. Hronec, Z. Vallusova, H. Vinek, B. Corain; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 264 (2007) 93.
- [76] M.P. Maia, M.A. Rodrigues, F.B. Passos; *Catal. Today* 123 (2007) 171.
- [77] A. Garron, K. Lazar, F. Epron; *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 240.
- [78] J. Sa, J. Montero, E. Duncan, J.A. Anderson; *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (1-2) (2007) 98.
-

-
- [79] I.Mikami, R.Kitayama, T.Okuhara; Appl. Catal A: Gral. 297 (2006) 24.
- [80] Y.Yoshinaga, T.Akita, I.Mikami, T.Okuhara; J. Catal. 207 (2002) 37.
- [81] F.Epron, F.Gauthard, J.Barbier; Appl. Catal. A: Gen. 237 (2002) 253.
- [82] O.M.Ilinich, E.N.Gribov, P.A.Simonov; Catal. Today 82 (2003) 49.
- [83] F. Ruiz-Beviá , J. Catal. 227 (2004) 563.
- [84] W.Gaoa, J.Chena, X.Guana, R.Jin, F.Zhang, N.Guana; Catal. Today 93–95 (2004) 333.
- [85] A.Corma, A.E.Palomares, F.Rey, J.G.Prato; J. Catal. 227 (2004) 561.
- [86] I.Mikami, Y.Yoshinaga, T.Okuhara; Appl. Catal. B: Environ. 49 (2004) 173.
- [87] J. Sa, S. Gross, H. Vinek; Appl. Catal. A: Gen. 294 (2) (2005) 226.
- [88] A. Garron, F. Epron; Wat. Res. 39 (2005) 3073.
- [89] J.Batista, A.Pintar, J.Padeznic Gomilsek, A. Kodre, F.Bomette; Appl. Catal. A: Gen. 217 (2001) 55.
-

Capítulo 2

Parte
Experimental



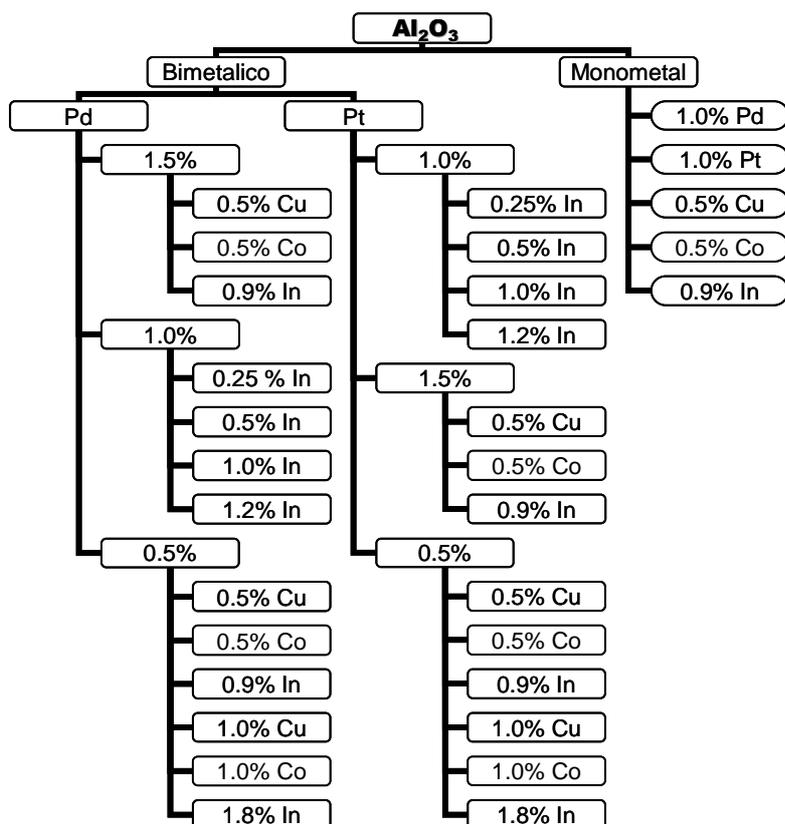
Capítulo 2

Parte Experimental

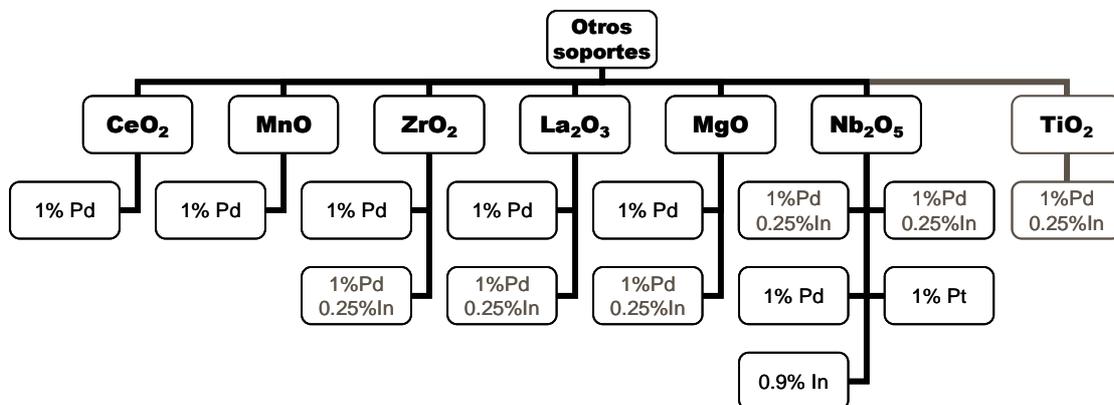
Introducción

A lo largo de este capítulo se describirá el proceso de preparación de los distintos catalizadores, las técnicas empleadas en caracterización y en reacción, así como también los métodos empleados para analizar las muestras obtenidas durante las evaluaciones catalíticas.

Los catalizadores que se prepararon, se caracterizaron por TPR, a los catalizadores mas representativos de cada grupo se los analizó con XPS, también se les hizo quimisorción de CO dinámica para evaluar la dispersión metálica y quimisorción de CO y evaluación por IR para sacar conclusiones respecto de los sitios metálicos. Todos los catalizadores se evaluaron catalíticamente. Los catalizadores preparados se ordenan por tipo de soporte en los Esquemas 1, 2 y 3. En el Anexo 6 se presentan los catalizadores descriptos en los Esquemas, en el Capítulo 3 se presentarán Pd,In soportados en Al₂O₃ y SiO₂, en el Capítulo 4 se presentan Pt,In soportados en Al₂O₃ y SiO₂.

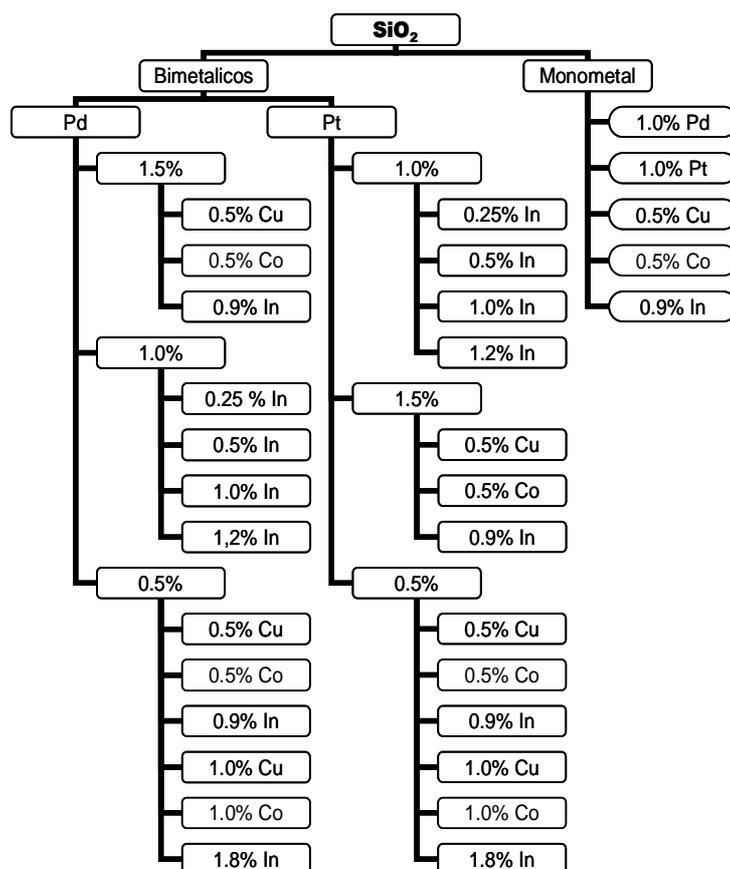


Esquema 1: Catalizadores preparados usando como soporte Alumina



Esquema 2: Catalizadores soportados sobre diversos óxidos metálicos

También se prepararon catalizadores de Pt y Pd promovidos con In, sobre Nb_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , MnO , ZrO_2 , La_2O_3 , MgO y Al_2O_3 en pellets esféricos.



Esquema 3: Catalizadores preparados empleando SiO₂ como soporte

*P*reparación de catalizadores

Soportes empleados

Como soporte se emplearon los siguientes óxidos metálicos: Al₂O₃ (Ketjen CK300, 180 m² g⁻¹, vol. Poro 0.5 cc g⁻¹), SiO₂ (Alfa Aesar, 300 m² g⁻¹, vol. Poro 1 cc g⁻¹), SiO₂ (Aerosil 300, sin poros, 30 m² g⁻¹), CeO₂ (marca Riedel de Haen, p.a.), La₂O₃ (Marca Sigma Aldrich, p.a.), MgO (marca Cicarelli, p.a), MnO (preparado por calcinación a 800°C durante 4 h de carbonato de manganeso p.a. Marca Aldrich), Niobia (Nb₂O₅, la cual fue calcinada a varias temperaturas para lograr diversos grados de cristalinidad y microporosidad, HY340, marca CBMM),

ZrO₂ (marca JMC purathronic, 99.9975%) y TiO₂ (marca Degusa, Titandioxide P25, 48m² g⁻¹).

Todos los soportes, menos Nb₂O₅, se pretrataron calcinándolos a 500°C, durante 4 h en flujo de O₂ (alrededor de 20 mL min⁻¹).

Catalizadores Monometálicos

Paladio

Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda de los soportes. El método consiste en colocar en un recipiente con agua desionizada (alrededor de 100 mL), un volumen de solución de cloruro de paladio (PdCl₂), la cual fue preparada por disolución de óxido de paladio (PdO) en una solución de ácido clorhídrico (HCl) diluída (0.2M) de modo de obtener una disolución de 10 mg mL⁻¹ de Pd. Luego se adiciona en este recipiente una masa del soporte, por ejemplo Al₂O₃, como para obtener el %P/P metálico deseado. Finalmente esta suspensión se trata con calor (alrededor de 80°C) y agitación hasta lograr la evaporación total del líquido.

A este sólido se lo separa en dos porciones, una destinada a ser catalizador monometálico rotulado Pd(1%)/Al₂O₃ y a la otra porción se la destina a la preparación de los demás catalizadores bimetálicos.

Platino

Preparado del mismo modo que los de Pd pero en lugar de emplear una solución de Pd se empleó una solución de ácido cloro platínico (H₄PtCl₆) el cual se disuelve en agua desionizada.

Al sólido impregnado, se lo separó en dos porciones, una destinada a ser catalizador monometálico rotulado Pt(1%)/Al₂O₃ y a la otra porción se la destina a la preparación de los demás catalizadores bimetálicos.

Cobre, Cobalto e Indio

Estos catalizadores son preparados del mismo modo que los de Pd pero en lugar de emplear una solución de Pd se empleó una solución de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) para los de cobre, una de acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) y una de cloruro de In (InCl_3) preparada por disolución del óxido de Indio (In_2O_3) en HCl.

A estos sólidos se los rotuló como $\text{Cu}(0.5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}(0.5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{In}(0.9\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Catalizadores Bimetálicos

Los catalizadores soportados sobre óxidos, se prepararon a partir de los catalizadores monometálicos de Pt y Pd por agregado del promotor. Se realizó por impregnación húmeda, colocando un volumen de solución concentrada de ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) para los de cobre, un volumen de acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) y un volumen de cloruro de In (InCl_3) de modo de obtener los catalizadores bimetálicos que se detallan en el Esquema 1.

Todos los catalizadores, tanto mono como bimetálicos, fueron calcinados en flujo de aire durante 4 h a 500°C , con el objetivo de eliminar algunos precursores y anclar las especies al soporte.

Caracterización de catalizadores

Reducción a Temperatura programada (TPR)

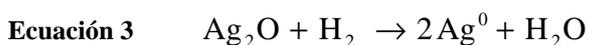
Esta metodología, consiste en colocar una porción de un material reducible en un reactor de lecho fijo, a través del cual una mezcla de H_2 en Ar fluye mientras se aplica una rampa lineal de calentamiento. Luego los gases que

pasan a través del material son analizados en un TCD (detector de term-conductividad) y por comparación con una línea de gas reductor que no pasa a través del material se determina cuanto gas reductor es consumido. Este consumo es directamente proporcional a la especie reducible existente en la muestra [1].

En este trabajo de tesis se emplearon los dos equipos de reducción a temperatura programada disponibles. Uno marca Okhura TS 2002, y otro Micromeritics ASAP 2001. En ambos equipos se trabajó en condiciones similares, empleando 100 mg de muestra de catalizador, una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y una mezcla de gas reductor al 5% de H_2 en Ar. Como detector se utiliza un TCD.

Este tipo de análisis permite determinar, la temperatura a la cual las especies reducibles de la muestra han completado su reducción. Por otro lado se puede determinar, en los catalizadores, la existencia de interacciones debido a las modificaciones que se producen en las temperaturas máximas de reducción de los metales presentes en la muestra, como consecuencia de la interacción de estos con el soporte o con otras partículas metálicas del catalizador. Es posible determinar la existencia de especies segregadas o al ser muy anchos los picos de consumo de H_2 , la presencia de partículas metálicas en diferentes posiciones sobre el soporte, de diferentes tamaños o estableciendo diverso tipo de interacciones.

La cuantificación del grado de reducción se determina en base al consumo de H_2 . Esto se calcula por comparación del área obtenida para la muestra con el área obtenida para un estándar, que en este caso se trata de óxido de plata (Ag_2O) que se reduce como se muestra en la Ecuación 1.



A partir de esta ecuación, se sabe que por cada mol de óxido de plata se consume un mol de H_2 .

Según el certificado de análisis del estándar, este consumía por g de estándar 95 mL H₂. Por lo tanto a partir del perfil de TPR obtenido para éste y la masa puesta a reducir, en las mismas condiciones en que luego serán tratadas las muestras, podemos obtener un factor que relaciona el consumo de H₂ con el área de los picos obtenidos para las muestras.

Luego se pasan estos mL consumidos de H₂ a moles, y sabiendo que en CNPT (condiciones normales de presión y temperatura) 1 mol tiene un volumen de 22440 mL se obtiene un factor que relaciona los moles de H₂ con las Unidades de Área (UA). Luego este factor se lo multiplica por las áreas obtenidas en la reducción de las muestras y de éste modo se calculan los moles de H₂ consumidos. Finalmente de la estequiometría de la reacción de reducción del óxido metálico que soportamos, se calcula el consumo máximo de micromoles de H₂ y en función de este consumo ideal se estima la fracción del máximo de reducción sufrido por la muestra [5].

Las muestras fueron caracterizadas después de diversos tipos de tratamientos:

Calcinadas en aire 4 h a 500°C con una velocidad de calentamiento 4°C min⁻¹,

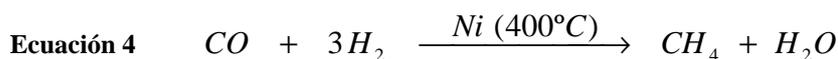
Reducidas en flujo de H₂ x min a x°C, con velocidad de calentamiento 10°C min⁻¹,

Evaluada en reacción, ya sea en el estado en que se encuentran luego de la reacción (sólo habiendo sido secadas a baja temperatura luego de la reacción), tratadas con N₂ a 200°C o calcinadas 4 h a 500°C.

Es importante destacar que por convención, los picos de consumo de H₂, no se presentan negativos si no positivos, por lo tanto un consumo se verá reflejado como una señal positiva por encima de la línea de base y esta señal se interpreta como, la derivada temporal del grado de consumo.

Quimisorción dinámica de CO

Esta técnica se basa en la capacidad que tienen los metales de quimisorber el CO. Una cantidad apropiada de catalizador, suficiente como para que se quimisorban al menos 4 pulsos de CO, se carga en un reactor de flujo, a través del cual, inicialmente se pasa de H₂, con una rampa de temperatura para reducir el catalizador. Luego a alta temperatura, se purga con N₂ para desorber todo el H₂ que haya quedado adsorbido en el metal. Al terminar el purgado del catalizador, se conecta la salida del reactor a un cromatógrafo gaseoso con un detector tipo FID, y se comienza a realizar pulsos de 250 µL de CO al 2.5% en Ar. La señal que producen estos pulsos es amplificada para permitir su detección, haciendo pasar por un metanador la corriente gaseosa. En éste, el CO reacciona con H₂ sobre un catalizador de Ni produciendo CH₄ según la siguiente reacción:



Finalmente, se promedian las áreas de los pulsos, cuando el catalizador ya no quimisorbe, y se considera que ésta es el área que se corresponde con el volumen inyectado de CO. A partir de este valor y sabiendo que la quimisorción es aproximadamente 1 a 1 sobre las partículas metálicas, se calcula el número de partículas metálicas superficiales a partir de la cantidad de micromoles de CO quimisorbido.

Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Para la realización de estas experiencias se empleó un equipo de Espectroscopía Infrarroja marca Shimadzu IR Prestige-21. Las muestras previamente a ser analizadas, fueron pastilladas, se prepararon discos de catalizador auto soportado, de 13 mm² de superficie y con masas que variaban entre 15 y 25 mg, de modo de lograr un espesor aproximadamente constante entre las diferentes muestras.

Estos discos fueron pretratados en la celda para quimisorción a 450°C durante 30 min en flujo de H₂ 100% 20 cc min⁻¹, luego son evacuados a 450°C 1 h y finalmente se sigue la evacuación hasta lograr un vacío de alrededor de 10⁻⁵ Torr. En este momento se realiza un espectro de la muestra, con el objetivo de tener una imagen previa a la adsorción de CO del catalizador. Estos espectros se llamarán "Pastilla" y son empleados como blanco para comparar con los espectros obtenidos luego de ir quimisorbiendo el CO a diferentes presiones crecientes: 8, 16, 32, 80 Torr.

En general, la quimisorción de CO en superficies oxidadas, ocurre con la participación de los átomos de oxígeno, los OH y los cationes superficiales coordinativamente insaturados. Al interaccionar con los oxígenos superficiales usualmente se forman carbonatos y cuando lo hace con OH se forman complejos formiatos. En relación a los cationes, el CO ha sido ampliamente empleado para identificar los sitios ácidos de Lewis. Es común que se produzca un debilitamiento de las propiedades aceptor de electrones de los cationes por ocupación de sitios adyacentes por las moléculas adsorbidas. La frecuencia de stretching de CO en fase gas es 2143 cm⁻¹.

Generalmente el enlace ocurre vía donador aceptor. Se trata de un enlace sigma, los orbitales sigma ocupados del CO y los orbitales *d* semiocupados de los metales. En algunos casos el enlace es fortalecido por retrodonación desde los orbitales *d* llenos a los orbitales π del CO

En estos catalizadores, dado el pretratamiento reductor se buscan señales debidas a la quimisorción del CO sobre partículas metálicas o de bajo estado de oxidación. En este caso, la posición del CO depende de: el cubrimiento de la superficie, la dispersión del metal soportado y la carga de los sitios de adsorción.

A mayor cubrimiento las ν CO saltan a mayores frecuencias: esto es causado por interacciones intermoleculares (laterales) de la capa de adsorción. A mayor tamaño de las partículas se observa un aumento de 15 a 17 cm⁻¹ en el

valor de las bandas IR. En los Capítulos 3 y 4 se hace este tipo de estudio, con el objetivo de dilucidar alguna de las propiedades de las partículas metálicas.

Difracción de rayos X (DRX)

Cuando un haz monocromático de rayos X irradia una muestra se generan fenómenos espectroscópicos, de absorción, emisión y fluorescencia y fenómenos ópticos que dan lugar a la refracción, reflexión y difracción.

El fundamento del método de difracción de rayos X, aprovecha la capacidad de difractar los rayos incidentes que tienen los cristales, dado que están constituidos por una red con una distribución regular de átomos, iones o moléculas separados una distancia menor o del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X. Además se verifica la Ley de Bragg que postula que cuando se cumple que el $\text{sen } \theta = n \lambda / 2 d$ (donde θ = ángulo de incidencia, n = número entero que representa el orden de difracción, λ = longitud de onda de la fuente de rayos X, d = distancia interplanar), la interferencia es constructiva y generará bandas detectables a distintos ángulos de incidencia.

En función del aspecto del difractograma se pueden realizar análisis de la presencia o ausencia de diversos planos cristalográficos, que permiten identificar aleaciones, etc. Por otro lado a través de la Fórmula de Scherrer (ver Ecuación 3) se pueden calcular las dimensiones de los cristales en nm.

Ecuación 5 $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$

Donde:

- K es un factor de forma del cristal, generalmente 0.9
- λ longitud de onda de la fuente (0.1542 nm, fuente de Cu)
- β anchura del pico seleccionado generalmente el de mayor intensidad
- θ ángulo de Bragg del pico considerado

En este trabajo de tesis se emplea un equipo Shimatzu modelo XD-D1, a 30 kV y 40 mA, con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ con una velocidad de barrido de 1min^{-1} y valores de 2θ de 10 a 100. Además se empleó un sistema de adquisición de

datos home-made, los cuales fueron comparados con los resultados de procesamiento del equipo.

Los difractogramas obtenidos para las muestras se mostrarán y comentarán en los Capítulos 3, 4 y Anexo 6.

Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)

El fundamento de la técnica se basa en la capacidad de los electrones de los átomos de una muestra, de proyectarse fuera de la misma al ser irradiados con fotones de una energía superior a la de su energía de enlace (BE). La energía cinética con que son proyectados es igual al exceso de energía del fotón incidente respecto a la BE. La energía cinética (E_c) que mide el detector será resultado (ver Ecuación 4) de sustraer del cambio total que sufre el sistema durante el proceso fotoelectrónico ($h \nu$) la BE y una constante que es propia de cada equipo de análisis (Φ_{spec}) y que se relaciona con el vacío residual, la eficacia de los lentes para colimar los electrones, etc.

Ecuación 6 $E_c = h \nu - BE - \Phi_{\text{spec}}$

La forma final de un espectro se ve influenciada por una serie de factores:

La temperatura diferente de 0 K, produce una banda estrecha en lugar de una línea única.

El hecho de que exista incertidumbre en la localización de los electrones (Principio de incertidumbre), provocan un ensanchamiento de la banda del tipo gaussiana o lorentziana.

Efecto del espín, dado que la velocidad depende del momento angular (l) y éste del espín (s) y del orbital al cual los electrones pertenecen. Por lo tanto el acoplamiento espín orbital dará lugar a degeneración en dos niveles energéticos

(excepto orbitales s). Además la ocupación relativa de cada nivel determinara que los picos fotoelectrónicos pertenecientes a un tipo de orbital guarden las siguientes relaciones: $p_{3/2} : p_{1/2}$ 2:1 ; $d_{5/2} : d_{3/2}$ 3:2 y $d_{7/2} : d_{5/2}$ 4:3.

Efecto de la interacción entre la radiación y el material, dado que la intensidad de un pico depende de la eficacia con que la radiación interactúa con los electrones y cada orbital tiene su propia sección eficaz por lo tanto la intensidad del pico depende del orbital al cual pertenezca.

Efecto de carga, cuando analizamos muestras aislantes a medida que se proyectan electrones la superficie se carga positivamente y los electrones se ven atraídos por la muestra, esto determina corrimientos de los BE.

En este trabajo de tesis se emplearon dos Equipos de análisis de superficie XPS. Uno Axis Ultra DLD (Kratos Tech.) empleando una fuente $AlK\alpha$ (1486.6 eV) a 15 kV y 10 mA y otro multitécnicas de superficies UNI Specs, empleando una fuente $AlK\alpha$ (1486.6 eV) a 15 kV y 10 mA. En el Capítulo 3 y 4 se analizaran los espectros obtenidos para las muestras de Pt y Pd que contenían In como metal promotor.

Espectroscopía de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS y XANES)

En todo el espectro de absorción de rayos X podemos distinguir tres regiones. La primera que corresponde a la zona anterior al borde de absorción, es una función decreciente producto de pérdidas inelásticas. Las otras dos regiones corresponden a XANES (del inglés X-Ray Absorption Near Edge Structure) y EXAFS (del inglés Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Aquí el fenómeno es esencialmente de absorción de rayos X que corresponden a energías en los kiloelectronvoltios (KeV) y luego de interferencia entre el electrón fotogenerado y la onda que se produce por dispersión parcial en los átomos cercanos.

XANES permite conocer el estado de oxidación promedio de un elemento en una muestra.

EXAFS permite determinar el orden local alrededor de cada uno de los átomos constituyentes del material, a través de los números y distancias de coordinación promedio alrededor del átomo absorbente de la radiación.

Muestras de Pt₂In/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ fueron analizadas en un equipo XAFS2 beamline ubicado en el LNLS, Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brazil). Se midieron espectros EXAFS y XANES del Pt L₃- borde (11.6 keV) a temperatura ambiente usando un cristal de Si (111) como monocromador, en modo transmisión con dos cámaras iónicas como detectores. Estos análisis son presentados en el Capítulo 4.

Microscopía electrónica de barrido (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión se irradia la muestra con un haz de electrones. Este haz pasa por una serie de colimadores que lo concentran. Luego una lente, capta los electrones y forma una primera imagen que luego es aumentada por una serie de lentes proyectoras para finalmente hacerla visible en una pantalla fluorescente que luego es fotografiada.

Se empleó un equipo Joel 100 CX operando a 100 kV (perteneciente al Centro Regional de Investigaciones Básicas y Aplicadas de Bahía Blanca). La muestra es preparada colocándola sobre una rejilla de cobre, luego de haberla reducido a 400°C en flujo de H₂ y se la dispersa en un solvente inerte como etanol con ayuda de un ultrasonido. Finalmente se depositaron unas gotas sobre la rejilla y se dejó secar para luego observarla con el microscopio.

Para determinar el tamaño de partícula se contaron alrededor de 100 en las micrografías TEM tomadas y la media aritmética (D_L), el promedio volumen área (D_{VA}) y el promedio volumen peso (D_{VW}) [3] fueron calculados con las

siguientes fórmulas, donde n_i es el número de partículas contadas con el diámetro d_i :

$$\text{Ecuación 7} \quad D_L = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

$$\text{Ecuación 8} \quad D_{VA} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

$$\text{Ecuación 9} \quad D_{VW} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

Luego con los valores obtenidos de los recuentos se realizaron histogramas, donde se representaban las frecuencias en que aparecían determinados valores de tamaños de partículas.

Los resultados obtenidos por esta técnica, son presentados en los Capítulos 3 y 4.

Determinación del Potencial Z

Cuando los óxidos están dispersos en un medio líquido como el agua, su superficie tiende a estar más o menos cargada debido a la presencia de grupos funcionales como pueden ser ácidos, grupos OH, etc.

Esta carga superficial puede ser negativa o positiva y esto provocará la atracción de cationes o aniones disueltos en el medio que se colocan a su alrededor para compensar esa carga.

Esta capa de contraiones es conocida como capa de Stern. Otros iones adicionales son todavía atraídos por la primer capa, pero estos son en parte rechazados por la capa Stern así como por otros iones que intentan acercarse a la partícula. De este equilibrio dinámico resulta una capa difusa de contraiones. Esta capa de iones genera un potencial repulsivo que hace que las partículas se

repelan evitando que se aglomeren. Este potencial tiene un valor máximo en la superficie y va decreciendo con la distancia.

Luego se denomina *potencial Z* al potencial repulsivo que se encuentra en la capa Stern y la difusa. Es un potencial muy útil, ya que se mide de manera muy sencilla, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse fácilmente.

La movilidad electroforética (μ_e) es el fenómeno por el cual las partículas coloidales cargadas se mueven en el seno del medio de dispersión por efecto de un campo externo aplicado. Siendo la movilidad la constante de proporcionalidad entre el campo aplicado, \vec{E} , y la velocidad de las partículas, \vec{v}_e , es decir:

Ecuación 10 $\vec{v}_e = \mu_e \vec{E}$

El movimiento es debido a la carga de las partículas, por lo tanto el estudio de este fenómeno es fundamental para la determinación de la distribución de la carga efectiva alrededor de los coloides o de la estructura de la doble capa eléctrica. La movilidad electroforética está frecuentemente expresada con signo negativo. Esto es debido a que la migración de las partículas ocurre en la dirección opuesta al campo electroforético, el cual es tomado como referente para la dirección. Cuando se produce el movimiento de una partícula en la fase líquida aparece un plano imaginario, denominado plano de deslizamiento, entre el radio hidrodinámico de la partícula y el resto del líquido inmóvil. En este plano de deslizamiento se define el potencial zeta, o potencial electrocinético, siendo este potencial el responsable del movimiento de la partícula en el campo eléctrico.

El factor que más afecta al *potencial Z* y por lo tanto a la formación de la capa de iones es el pH. El *potencial Z* varía con el pH de manera que se define un valor en donde el potencial Z es cero, y por lo tanto es el punto donde la dispersión es menos estable. Este pH se conoce como *punto isoeléctrico* (pI).

En términos generales, en un medio ácido, las partículas tenderán a cargarse positivamente y para compensar esta capa positiva se formará una segunda capa de iones. En un medio básico, en cambio, la partícula se cargará negativamente y tenderá a atraer iones positivos. Entre estos puntos extremos se encuentra el *punto isoeléctrico*. En resumen:

Cuando el pH de la solución donde está suspendido el sólido es menor al pI del sólido, éste adsorberá iones negativos.

Cuando el pH de la solución donde se suspende el sólido, es mayor al pI del mismo, éste adsorberá iones positivos.

Se realizaron medidas de movilidad electroforética (potencial Z) para la determinación del punto isoeléctrico de algunas muestras de catalizadores. Para ello se utilizó un equipo Zeta Sizer 2000 t de la casa Malvern. Las muestras se prepararon dispersando 0.1 g de catalizador en una disolución de NaCl de 0.003 M. Luego se ajustó el pH de cada una de ellas con HNO₃ o NaOH a los siguientes valores: 2, 4, 6, 8, 10 y 12.

Evaluación de catalizadores

Equipo de reacción

El equipo de reacción, como se aprecia en la Figura 11, consta de un balón de fondo redondo, de 250 mL, de 3 bocas, de vidrio. A través de estas bocas ingresa, la conexión para burbujear gases, N₂ o H₂ según se requiera, un electrodo para medir y poder controlar el pH, y a través de la boca central se introduce el HCl con el cual se controla el pH de la reacción o el sistema para controlar el pH.

Además el balón se coloca sobre un sistema de agitación magnética. Todo el sistema se encuentra a presión y temperatura ambiente. Para asegurarse que se estaba trabajando en condiciones de control químico, se hicieron

numerosas experiencias, modificando, el flujo de H_2 , y la velocidad de agitación. Estas experiencias serán descritas en el Capítulo 5.

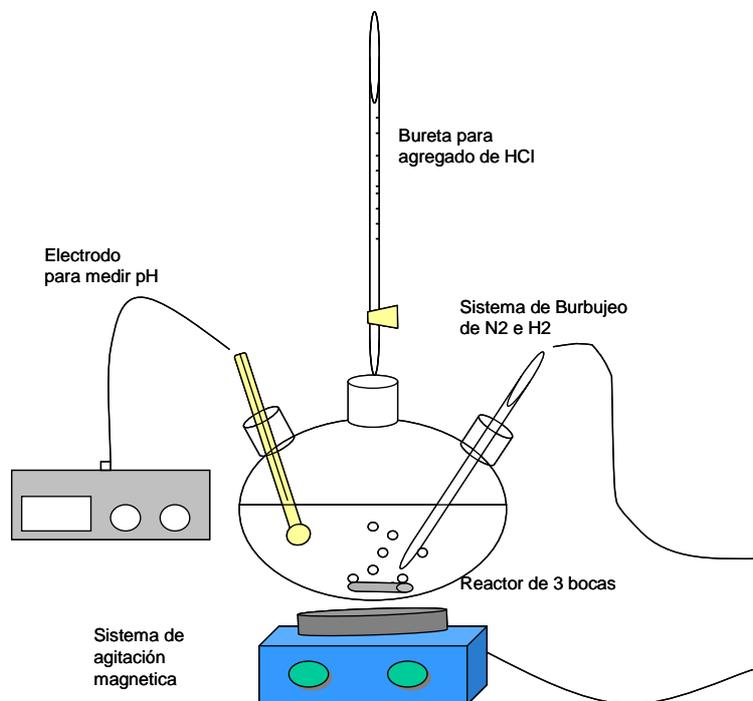


Figura 11: Reactor empleado en las evaluaciones de los catalizadores

Las *conversiones* se expresan en %, y representan la cantidad de nitrato eliminado durante el tiempo de evaluación. Se calculan como el cociente entre la concentración inicial de nitrato menos la concentración residual de nitrato, sobre la concentración inicial de nitrato multiplicando por 100.

Las *selectividades* hacia las diferentes especies nitrogenadas expresadas en porcentaje, se calculan como el cociente entre la cantidad de la especie nitrogenada en cuestión (nitrito, amonio, N_xO_y principalmente N_2) sobre la cantidad convertida (concentración inicial de nitratos menos concentración residual de nitratos) multiplicado por 100.

Las *velocidades iniciales* se calculan como el cociente entre la cantidad convertida y el tiempo a bajos tiempos de reacción, menores a 10 minutos, o a bajas conversiones menores al 10%, de modo de asegurar que esta velocidad sea

influenciada por las propiedades intrínsecas del catalizador y no las del medio de reacción. Además se refiere esta velocidad a la masa de catalizador empleado en la reacción en g.

En los Capítulos 3, 4, 5 y Anexo 6, se presentarán gráficos de concentración de nitratos, nitritos y amonio (expresada en ppm N) en función del tiempo. Se mostrarán sólo las curvas de interpolación, no así los datos experimentales, para que los gráficos no sean sobrecargados y confusos, sobre todo aquellos, en que se muestran muchos datos. En estos capítulos el objetivo es mostrar tendencias y comparar los diferentes catalizadores. La calidad de los datos experimentales podrá apreciarse en el Capítulo 6, donde se lleva a cabo un estudio cinético para el catalizador Pd,In/Al₂O₃ 1:0.25.

Toma y análisis de muestras

Con el objetivo de analizar el avance de la reacción, se seleccionó y puso a punto tres metodologías de análisis químico para medir, la conversión de los NO₃⁻, la formación de los NO₂⁻ y la formación de amonio. Para la toma de muestras se empleó una planilla que se muestra en el Anexo 1. Para el análisis se empleó la planilla que se adjunta en el Anexo 2.

Las concentraciones son expresadas en ppm N que representan el contenido de N en la especie en cuestión, ya sea nitrato, nitrito o amonio. Para pasar de ppm N a ppm Nitrato hay que multiplicar por 62/14, para nitrito por 46/14 y para amonio 18/14.

Análisis de Nitritos

Método Colorimétrico de Griess [6]

Aplicación

Se puede utilizar para determinar la concentración de nitrito entre 10 a 1000 µg de NO₂⁻ por L.

Preparación y conservación de las muestras:

- Las muestras no requirieron pasos previos de preparación.
- Estas fueron conservadas en el freezer inmediatamente luego de ser tomadas.
- Para asegurarse de que no se producía una ulterior reducción se realizó la experiencia de analizar en el momento las muestras y luego de congelarlas y no se encontró diferencia significativa en los resultados obtenidos.

Interferencias

- Es incompatible con Cl_2 libre y NCl_3 .
- Los siguientes iones deben estar ausentes: Sb^{3+} , Au^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , cloroplatinato y metavanadato (VO_3^{2-}).

Instrumento

Se empleó un espectrofotómetro digital, en el rango visible (335 a 1000 nm) marca Cole Parmer.

Reactivos

- Agua libre de NO_2 : para preparar todas las soluciones y diluciones usar agua desionizada.
- Solución de Oxalato de sodio SPP (solución patrón primario): disolver 0.5 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (calidad estándar primario, secado a 105°C al menos 2 h) y llevar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución de H_2SO_4 1:1 diluir 50 mL del ácido con 50 ml de agua desionizada.
- Solución de KMnO_4 : disolver 1.6 g de KMnO_4 en 1000 mL de agua y dejar en reposo una semana. Remover el sobrenadante de la solución tratando de no resuspender el precipitado. Luego estandarizar.

Para estandarizar la solución de KMnO_4 y obtener la SPS (solución patrón secundario) se siguió la siguiente técnica:

- Colocar en una bureta de 10.00 mL, perfectamente limpia, el KMnO_4 preparado.
- Colocar en erlenmeyer de 250 mL: 5.00 mL de SPP de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, adicionar 100 mL de agua y 2.0 mL de H_2SO_4 (1:1), calentar a $90 - 95^\circ\text{C}$.

- Ir agregando gota a gota el KMnO_4 , agitando constantemente, hasta que se observe la aparición del color rosa en forma permanente (persistencia no menor a 1 minuto del color).
- Repetir 4 veces o hasta que se obtenga valores promediables.
- Cálculos:

Determinación de la concentración exacta de la SPP de Oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (ejemplo de cálculo)

Datos

Masa pesada de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.5001 g

PM (g/mol) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 134.0 (Incertidumbre Absoluta (IA): 0.1 g/mol)

Equivalentes ácidos: 2

IA Balanza: 0.1 mg (x 2 por que se tara la balanza y luego se pesa)

IA matraz 100.0 mL: 0.16 mL

Cálculo IR (incertidumbres relativas) introducidas:

$$\text{IR} = \left[\underbrace{\left(\frac{0.1 \times 2}{500.1} \right)^2}_{\substack{\text{Incertidumbre} \\ \text{Introducida} \\ \text{por la pesada}}} + \underbrace{\left(\frac{0.16}{100} \right)^2}_{\substack{\text{Incertidumbre} \\ \text{introducida} \\ \text{por el matraz}}} + \underbrace{\left(\frac{0.1}{134.0/2} \right)^2}_{\substack{\text{Incertidumbre} \\ \text{Introducida} \\ \text{por los equivalentes}}} \right]^{1/2} = 2.22 \times 10^{-3}$$

Cálculo de la concentración en meq/mL de la SPP $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$N_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{\text{masa pesada [mg]}}{100[\text{mL}]} \times \frac{1000[\text{mL}]}{1[\text{L}]} \times \frac{1[\text{mmol}]}{134.0 [\text{mg}]} \times \frac{2[\text{meq}]}{1[\text{mmol}]} = 0.0746[\text{eq/L}]$$

Cálculo de la IA de la concentración de la SPP

$$\text{IA} = N_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \times \text{IR} = 0.0002 [\text{eq/L}]$$

Cálculo de la concentración exacta de la SPP de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$\boxed{\text{N}_{\text{exacta}}_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = N_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \pm \text{IA} = 0.0746 \pm 0.002 [\text{eq/L}]}$$

Valoración de la solución de permanganato de potasio (KMnO_4)

Datos

IA bureta: 0.005 [mL] x 2 por que se enrasa 2 veces.

IA pipeta volumétrica de 5.00 mL: 0.006 [mL]

IA SPP : 0.002 [eq/L]

Cálculo concentración de KMnO_4

Tabla 4: Ejemplo de volúmenes gastados para realizar los cálculos de normalidad.

Volumen SPP de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [mL]	Volumen gastado de la bureta de KMnO_4 [mL]	N_{KMnO_4} [eq/L]
5.00	7.480	0.0498663
5.00	7.365	0.0506449
5.00	7.480	0.0498663
5.00	7.540	0.0494694

Con los datos de los volúmenes se calcula la concentración del KMnO_4

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \times \text{Vol. SPP}}{\text{Vol. gastado KMnO}_4} = \frac{0.0746 \text{ [meq/mL]} \times 5 \text{ [mL]}}{\text{Vol. gastado [mL]}}$$

Cálculo IR (incertidumbres relativas) introducidas:

$$\text{IR} = \left[\left(\frac{0.005 \times 2}{7.480} \right)^2 + \left(\frac{0.006}{5.00} \right)^2 + \left(\frac{0.0002}{0.0746} \right)^2 \right]^{1/2} = 3.23 \times 10^{-3}$$

Cálculo de la IA de la concentración de la SPS

$$\text{IA} = N_{\text{KMnO}_4} \times \text{IR} = 0.0002 \text{ [eq/L]}$$

Cálculo concentración exacta de KMnO_4 SPS

Con este valor de IA se acotan todas las concentraciones en la 4ta cifra detrás de la coma. Luego se calculan el promedio de concentraciones y la desviación estandar (S_x), los cuales resultan igual a:

$$N = 0.049975$$

$$S_x = 0.00045$$

$$n = \text{número de ensayos} = 4$$

$$t = \text{para } (n-1) \text{ ensayos} = 2.353$$

Luego el resultado se expresa:

$$\text{N}_{\text{exacta KMnO}_4} = N \pm \left(\frac{t \times S_x}{\sqrt{n}} \right) = (0.0500 \pm 0.0005) \text{ [eq/L]}$$

- Solución stock de nitrato: secar durante 24 h a 105 °C KNO_3 , disolver 1.8 g exactamente pesados en 25.00 mL de agua desionizada. Esta solución tiene una concentración de 10000 ppm N-NO_3^- .
- Solución intermedia de nitrato: diluir 0.3 mL de la solución stock de nitrato y llevar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución stock de nitrito: disolver 24.6 g de NaNO_2 y llevar a 500 mL con agua desionizada.

Para estandarizar la solución anterior seguir la siguiente técnica:

- Hacer una dilución 2/100 de la solución stock de nitrito.
- Colocar en erlenmeyer de 250 mL: 10.00 mL de la solución de KMnO_4 SPS, 5 mL de la solución stock de nitrito (teniendo la precaución de sumergir el pico de la pipeta en la solución de permanganato); luego agregar 10.00 mL del $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ SPP hasta que se observe la desaparición del color rosa del permanganato.
- Colocar en una bureta de 10 mL el KMnO_4 SPS, ir agregando gota a gota hasta que se observe la aparición del color rosa en forma permanente (esperar al menos 5 minutos, para decidir el punto final).
- Repetir 4 veces o hasta que se obtenga valores promediabiles.
- Cálculos:

Datos

IA bureta: 0.005 [mL] (x 4 porque se enrasa 4 veces)

IA N_{KMnO_4} : 0.0005 [eq/L]

IA pipeta volumétrica de 10.0 mL: 0.02 [mL]

IA pipeta volumétrica de 2.00 mL: 0.006 [mL]

Tabla 5: Ejemplo de volúmenes gastados para el cálculo de las ppm de la solución de nitrito.

Volumen SPS de KMnO_4 [mL]	Volumen solución de NaNO_2 [mL]	Volumen SPP de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [mL]	Volumen gastado de la bureta de KMnO_4 [mL]	ppm [mg/L]
10	5	10.0	7.665	9.6075
10	5	10.0	7.665	9.6075
10	5	10.0	7.800	10.08
10	5	10	7.840	10.22

Con los datos de los volúmenes se calculan las ppm N-NO_2^-

$$\text{ppmN} - \text{NO}_2^- = \left(\frac{\text{Vol.Total SPS [mL]} \cdot \text{N SPS}_{\text{KMnO}_4} [\text{meq/mL}] - \text{Vol.SPP}_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \cdot \text{N SPP}_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} [\text{meq/mL}]}{\text{Vol. NaNO}_2 [\text{mL}]} \right) \frac{14[\text{mgN}]}{2[\text{meq}]} \frac{100}{2}$$

Cálculo IR (incertidumbres relativas) introducidas:

$$\text{IR} = \sqrt{\left(\underbrace{\left(\frac{0.005 \times 4}{17.665} \right)^2}_{\text{IR balanza}} + \underbrace{\left(\frac{0.0005}{0.0500} \right)^2}_{\text{IR N}_{\text{KMnO}_4}} + \underbrace{\left(\frac{0.006}{5} \right)^2}_{\text{IR pipeta vol.}} + \underbrace{\left(\frac{0.0002}{0.0746} \right)^2}_{\text{IR N}_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} + \underbrace{\left(\frac{0.02}{10} \right)^2}_{\text{IR pipeta vol.}} + \underbrace{\left(\frac{0.006}{2} \right)^2}_{\text{IR pipeta vol.}} + \underbrace{\left(\frac{0.16}{100} \right)^2}_{\text{IR matraz}} \right)}$$

IR = 0.011

Cálculo de la IA de la concentración de la solución de NaNO₂

$$\text{IA} = \text{ppm}_{\text{NaNO}_2} \times \text{IR} = 0.1 [\text{mg/L}]$$

Cálculo concentración de NaNO₂:

Con este valor de IA se acotan todas las concentraciones en la 1ra cifra detrás de la coma. Luego se calculan el promedio de concentraciones y la desviación estándar (Sx), los cuales resultan igual a:

$$N = 9.9$$

$$Sx = 0.3$$

$$n = \text{número de ensayos} = 4$$

$$t = \text{para } (n-1) \text{ ensayos} = 2.353$$

Luego el resultado se expresa:

$$\text{ppm N} - \text{NO}_2^- = N \pm \left(\frac{t \times Sx}{\sqrt{n}} \right) = (9.9 \pm 0.4) \times 10^3 [\text{ppm N} - \text{NO}_2^-]$$

- Solución de nitrito intermedia: tomar 0.3 mL de la solución stock de nitrito y llevar a 100 mL con agua desionizada. Esta solución es 30 ppm N-NO₂⁻.
- Solución estándar de nitrito 1: diluir 1.0 ml de la solución de NO₂⁻ intermedia a 100 ml con agua desionizada. Preparar diariamente.
- Solución estándar de nitrito 0.5: diluir 0.5 ml de la solución de NO₂⁻ intermedia a 100 ml con agua desionizada. Preparar diariamente.
- Solución estándar de nitrito 0.1: diluir 0.1 ml de la solución de NO₂⁻ intermedia a 100 ml con agua desionizada. Preparar diariamente.
- Reactivo color: a 800 mL de agua adicionar 100 mL de ácido fosfórico 85% y 10 g de sulfanilamida. Una vez que se disuelva la sulfanilamida agregar 1 g

de 1-naftil etilendiamin clorhidrato, mezclar y llevar a 1000 mL. Esta solución es estable por 1 mes en botella color ámbar y en la heladera.

Procedimiento

Para las muestras

- Si la muestra no tiene pH entre 5 y 9 ajustarlo con HCl o NH_4OH 1 N.
- A 0.25 ml de muestra se la lleva hasta 10 mL con agua desionizada y se le adiciona 0.20 mL de reactivo color. Luego se mezcla.
- Se lee la absorbancia del producto coloreado de diazotación a 543 nm entre 15 minutos y 2 horas después de agregado el reactivo color.

Para los estándares

- Colocar 10.0 mL de cada uno de los estándares y 10.0 mL de agua desionizada en 4 recipientes rotulados: NO_2^- 1; NO_2^- 0.5, NO_2^- 0.1, NO_2^- Blanco.
- Adicionar en cada uno de los recipientes 0.20 mL del reactivo color. Luego mezclar por inversión.
- Leer la absorbancia a 543 nm entre 15 min y 2 horas después del agregado del reactivo color.

Cálculos

- Preparar una curva de estándares y de allí con la lectura de la muestra determinar la concentración de NO_2^- en la misma, considerando que para este rango de concentraciones la absorbancia obtenida es directamente proporcional a la concentración de la muestra, se cumple con la Ley de Beer.
- Los cálculos se realizaron con una tabla de Excel que se muestra en Anexo 3.

Análisis Nitratos

Método reducción con columna de Cd + Método Colorimétrico de Griess [6]

Aplicación

Reduce cuantitativamente el NO_3^- a NO_2^- en presencia de Cd.

El nitrito producido se analiza luego por el método de Griess.

Preparación de la muestra

Se tienen las mismas consideraciones que en el método anterior y además se realizan los agregados descriptos en el punto siguiente en función de los distintos interferentes que la muestra pudiese presentar.

Interferencias

- Materia orgánica disuelta que impida el flujo en la columna.
- La presencia de Cu, Fe u otros metales en el orden de las ppm constituyen una interferencia eliminable por tratamiento con EDTA.
- La grasa o el aceite pueden cubrir la superficie reactiva del Cd, debe eliminarse por tratamiento con algún solvente orgánico.
- Restos de Cl también disminuyen la eficiencia de la columna.

NOTA: ninguna de las observaciones realizadas deberían afectar la eficiencia de la columna puesto que se trabajara con agua desionizada.

Instrumento

- Se empleó un espectrofotometro digital, en el rango visible (335 a 1000 nm) marca Cole Parmer.
- Se usa cubeta de vidrio de 1 cm de paso óptico.

- Columna de reducción: 10 cm de tubo de 3 cm de diámetro interno y 25 cm de 3.5 mm de diámetro, se puede adicionar un tubo para controlar el flujo Figura 13

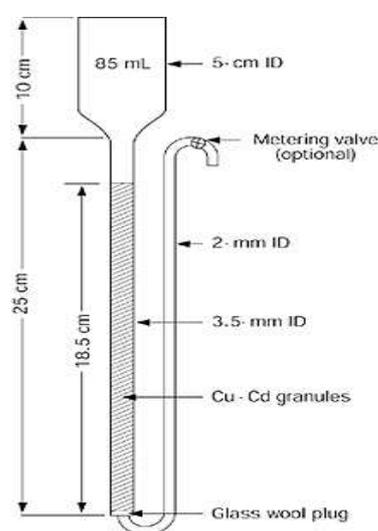


Figura 12: esquema de la columna de reducción [6]

Reactivos

- Agua libre de NO₃: para preparar todas las soluciones y diluciones usar agua desionizada.
- Solución de CuSO₄ al aprox. 2%: disolver 20 g de CuSO₄·6H₂O en 900 mL de agua y luego llevar a 1000 mL.
- Solución de Amonio-cloruro-EDTA: disolver 13 g de NH₄Cl y 1.7g de EDTA en 900 mL de agua, llevar a pH 8.5 con NH₄OH y llevar a 10 L.
- Solución de HCl al 6M hacer una dilución 1:2 de un HCl 36% (aproximadamente 12 mol L⁻¹)
- Solución de Oxalato de sodio SPP (solución patrón primario): disolver 0.3350 g de Na₂C₂O₄ (calidad estándar primario, secado a 105°C 1 h) y diluir a 100 mL con agua desionizada.

- Solución stock de nitrato: secar durante 24 h a 105 °C KNO_3 , disolver 1.8 g exactamente pesados en 25.00 mL de agua desionizada. Esta solución tiene una concentración de 10000 ppm N-NO_3^- .
- Solución intermedia de nitrato: diluir 0.3 mL de la solución stock de nitrato y llevar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución de nitrito intermedia: ídem anterior.
- Solución estándar de nitrito 1: ídem anterior.
- Solución estándar de nitrito 2: ídem anterior.
- Solución estándar de nitrito 3: ídem anterior.
- Reactivo de color: ídem anterior.
- Gránulos de Cu-Cd: lavar 25 g de granallas de Cd de 20 a 100 mesh con HCl 6 M hasta aparición de brillo metálico, luego enjuagar con agua desionizada; agitar el Cd con 100 mL de una solución de CuSO_4 2% por 5 minutos o hasta que el color azul desaparezca. Dejar decantar, luego eliminar la solución y repetir el tratamiento con solución de CuSO_4 nueva hasta que un precipitado coloidal marrón comience a desarrollarse, luego descartar y enjuagar hasta eliminar todo este coloide. Las granallas se verán marrón rojizas. Mantenerlas siempre en sumergidas en agua desionizada, para evitar su reoxidación.

Procedimiento

Preparación de la columna reductora:

- Cerrar la columna, de manera que al llenarla con agua esta no se escurra.
- Adicionar los gránulos de Cu-Cd en la columna, mantener siempre el nivel de agua sobre los gránulos para prevenir el ingreso de aire.
- Lavar la columna con 200 mL de la solución diluida de Amonio-cloruro-EDTA.
- Activar la columna por pasaje de al menos 100 mL de una solución compuesta 25:75 de Solución Estándar de nitrato 1.0 ppm N-NO_3^- .

Tratamiento de la muestra:

- Remover la turbidez con filtración.
 - Ajustar el pH entre 7 y 9 usando un pHmetro y HCl o NaOH diluido. La muestra debe tener un pH de 8.5 antes del agregado de la solución de $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$.
 - Reducción de la muestra:
-

- A 25 mL o a una porción de la muestra diluida a 25 mL adicionar 75 mL de la solución de $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ y mezclar.
- Colocar la mezcla en la columna y recoger los eluidos manteniendo un flujo de 7 a 10 mL/minuto.
- Descartar los primeros 25 mL eluidos de la columna (volumen muerto)
- Recoger en el envase original de la muestra en el cual agregamos 0.20 mL de reactivo color.
- No hay necesidad de lavar la columna entre muestras; al terminar de usarla guardarla en solución diluida de $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ diluida y nunca dejar que esta se seque.
- Desarrollo del color y medición:
 - Leer entre 10 minutos y 2 horas después de haber agregado el reactivo color a 543 nm contra agua destilada como blanco.

Tratamiento del estándar:

- Usar la solución intermedia de nitrato, preparar por dilución de los siguientes volúmenes a 100 mL: 0.1, 0.5, 1.0mL.
- Realizar la reducción como se realiza para la muestra.
- Comparar al menos contra un estándar de nitrito para verificar la eficiencia de la columna. Reactivar la columna cuando la eficiencia cae por debajo del 75%.

Cálculos

- Obtener una curva de estándar y de allí determinar la concentración de Nitratos, luego restar la concentración de nitritos determinada anteriormente y de allí sacar la concentración real de nitratos de la muestra.
- Los cálculos se realizaron con una tabla de Excel que se muestra en Anexo 4.

Análisis Amonio

Método de Berthelot modificado [7]

Aplicación

Determinación de amonio en las muestras.

Preparación de la muestra

Se tienen las mismas consideraciones que en el método anterior y además se realizan los agregados descriptos a continuación.

Interferencias

- No se observan en muestras de este tipo.

Instrumento

- Espectrofotómetro, las lecturas se realizan en 633 nm
- Se usa cubeta descartable de 1 cm de paso óptico.

Reactivos

- Agua libre de NH_4^+ : para preparar todas las soluciones y diluciones usar agua desionizada recientemente obtenida
- Solución stock de amonio: disolver 0.378 g de NH_4Cl , exactamente pesados en 10.0 mL de agua desionizada. Esta solución tiene una concentración de 10000 ppm N- NH_4^+ .
- Solución de amonio intermedia: tomar 0.3 mL de la solución Stock de amonio y llevar a 100 mL con agua desionizada. Esta solución es 30 ppm N- NH_4^+
- Solución estándar de amonio 1: diluir 1.0 ml de la solución de NH_4^+ intermedia a 100 ml con agua desionizada. Preparar diariamente.
- Solución estándar de amonio 0.5: diluir 0.5 ml de la solución de NH_4^+ intermedia a 100 ml con agua desionizada. Preparar diariamente.
- Solución estándar de amonio 0.1: diluir 0.1 ml de la solución de NH_4^+ intermedia a 100 ml con agua desionizada. Preparar diariamente.
- Reactivo color 1: se prepara disolviendo en 500 mL de agua desionizada, 177.0 mg de Nitroprusiato de Sodio p.a. y 14.21 g de Fenol p.a. Se guarda en frasco color ámbar entre 0 y 8°C.
- Reactivo color 2: se prepara disolviendo en 500 mL de agua desionizada, 11.25 g de NaOH y 21.5 mL de hipoclorito de sodio 55g Cl_2 activo. Se guarda en frasco color ámbar entre 0 y 8°C.

Procedimiento

Tratamiento de la muestra:

- Agregar al frasco de 10.0 mL que contiene la muestra de 0.25 mL tomada durante la reacción, 5.00 mL de agua desionizada.
 - Agregar 0.20 mL del reactivo color 1 y 0.20 mL del reactivo color 2.
-

- Homogeneizar, dejar al abrigo de la luz, leer luego de 1 hora y antes de que se cumplan las 24 horas de haber agregado los reactivos, a 633 nm contra blanco realizado con la muestra 1.

Tratamiento del estándar:

- Usar la solución intermedia de amonio, preparar los estándares por dilución de los siguientes volúmenes a 100 mL: 0.1, 0.5, 1.0mL den agua desionizada.
- Luego agregar 0.2 mL del reactivo 1 y 0.2 mL del reactivo 2 a 5.00 mL de cada uno de los estándares anteriores y a 5.00mL de agua desionizada a modo de blanco. Homogeneizar y dejar al abrigo de la luz por al menos 1h para luego leer en espectrofotómetro a 633 nm contra blanco realizado con agua desionizada del mismo lote que el empleado en la preparación de los estándares.

Cálculos

- Obtener una curva de estándar y de allí determinar la concentración de Amonio según Anexo 5.

Bibliografía

- [1] G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp; Handbook of heterogeneous catálisis, Ed. VCH (1997), Weinheim (Germany)
- [2] M. Faraldos, C. Consuelo, Técnicas de caracterización y análisis de materiales, Ed. CSIC (2003), Madrid (España)
- [3] C. Piqueras et al. Applied Catalysis A: General 178 313 (2006) 177.
- [4] F. Delannay, Characterization of Heterogeneous Catálisis, Ed. Marcel Dekker Inc. (1984), New York (USA)
- [5] F.Epron, FIGauthard, J.Barbier; Appl.Catal. A: Gral. 237 (2002) 253.
- [6] Standard methods for the examination of water and wastewater, Edición 2003.
- [7] M. Berthelot, Repert. Chim. Appl. 282 (1859) 47.

Capítulo 3

Catalizadores

Pd, In

soportados

sobre

Al_2O_3 y SiO_2

Capítulo 3

Catalizadores de Pd,In soportados sobre Al_2O_3 y SiO_2

Introducción

En este Capítulo se desarrollarán los resultados obtenidos para los catalizadores de Pd,In soportados sobre Al_2O_3 y SiO_2 . Tanto estudios de caracterización como de evaluación catalítica.

Como se describe en el Capítulo 1, los catalizadores de Pd,In han sido estudiados por varios autores y en general las conclusiones obtenidas indican que presentan buena actividad para convertir nitratos y selectividad a N_2 [25] - [28].

En el desarrollo de los estudios preliminares de esta tesis (ver Anexo 6), se encontró que estos catalizadores presentaban muy buena actividad y una “*modulable*” selectividad hacia la producción de amonio. Esta modulación, se cree, depende básicamente de la composición del catalizador (soporte, carga metálica) o de las condiciones en que se desarrolla la reacción ya sea a través del control del pH, etc.

Con el objetivo de lograr la mayor conversión y selectividad, se prepararon, caracterizaron y evaluaron catalíticamente series de catalizadores de Pd promovidos con In con cargas metálicas que variaron entre 0.5 a 1.5% para Pd y 0.05 a 1.8% para In.

La descripción de los métodos de preparación, así como los fundamentos y procedimientos de las técnicas de caracterización y evaluación catalítica se desarrollaron en el Capítulo 2. En este capítulo se presentan y desarrollan los resultados obtenidos.

Es importante aclarar que tanto en el Anexo 6 como en el Capítulo 3 y 4, en los gráficos de concentración de nitratos, nitritos y amonio en función del tiempo sólo se mostrarán las curvas de interpolación, no así los puntos experimentales, para que los gráficos no sean sobrecargados y confusos, sobre todo aquellos, en los cuales se muestran muchos datos. En estos capítulos el objetivo es mostrar las tendencias y comportamientos de los diferentes catalizadores. La calidad de los datos experimentales podrá apreciarse en el Capítulo 5.

Catalizadores de Pd,In/Al₂O₃

Caracterización de catalizadores

Reducción a Temperatura programada (TPR)

Los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores de Pd soportados sobre Al₂O₃ para las distintas relaciones Pd:In ensayadas se muestran en la Figura 13.

Estos perfiles, excepto el (A), se caracterizan por presentar un pico a baja temperatura, con su máximo de reducción alrededor de los 122°C (con un rango entre 116 a 128°C). Este pico es de forma definida y con una base ligeramente ancha en comparación a sus análogos soportados en SiO₂ (ver Figura 39).

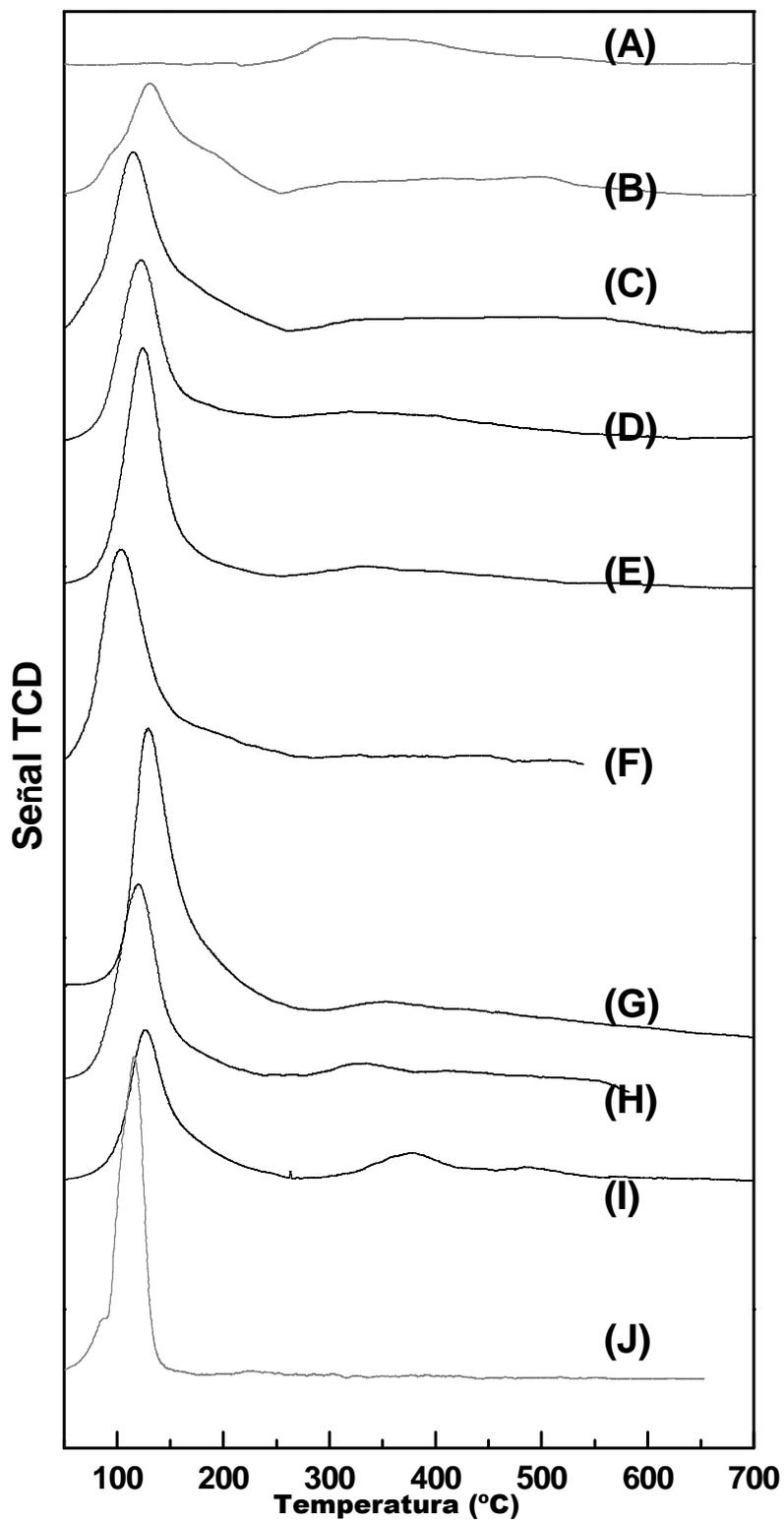


Figura 13: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd,In/Al₂O₃:

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| (A) In/Al 0.9%; | (F) Pd,In/Al 1.5:0.9; |
| (B) Pd,In/Al 0.5:1.8; | (G) Pd,In/Al 1.0:0.5; |
| (C) Pd,In/Al 0.5:0.9; | (H) Pd,In/Al 1.0:0.25; |
| (D) Pd,In/Al 1.0:1.2; | (I) Pd,In/Al 1.0:0.05; |
| (E) Pd,In/Al 1.0:1.0; | (J) Pd/Al 1% |

Usualmente, la reducción del PdO_x soportado en Al₂O₃, se produce a baja temperatura, por debajo de los 30°C. Luego se observa un segundo pico, correspondiente a la descomposición del βHPd_x, lo que ocurre entre los 50 y 80°C.

Más adelante en la Figura 16 (B) se muestra un ejemplo de perfil de TPR para un catalizador de Pd, en el que se observa este pico de desorción (negativo) claramente.

Dado el proceso de calcinación tan intenso, 4 h a 500°C, puede esperarse que el indio se encuentre en su forma más oxidada, como óxido de indio (III), y que sea este óxido el que se encuentre en la superficie del catalizador calcinado. Esta especie se reduce a altas temperaturas (ver Figura 13 (A)) y la temperatura de reducción (TM) aumenta aun más, conforme se incrementa la carga de In [1] y/o crece la interacción con el soporte [2] .

Por lo tanto el pico a bajas temperaturas (< 200°C) que se observa en los perfiles de TPR de la Figura 13 se asocia a la reducción del Pd, ya sea que éste se encuentre bajo la forma de oxiclорuros o hidroxiclорuros formados a partir del cloruro proveniente del precursor [3] , ó puede deberse a la reducción de partículas de In pequeñas cercanas o en interacción con las partículas de Pd, ó a una combinación de estos dos tipos de partículas reducibles.

No se puede afirmar, por esta técnica, que las partículas metálicas, se encuentren formando una aleación, dado que la reducción a menor temperatura también se puede producir por *spill-over* del H₂, adsorbido disociativamente, sobre las partículas de Pd hacia las de In. Se ha descrito este mecanismo en numerosos sistemas bi- y multimetálicos. Por ejemplo, en los catalizadores de Pt,Cu la capacidad de adsorber H₂ del Pt permite por *spill-over* mantener el Cu en su estado de oxidación mas bajo [3] [4] . Otro factor que se tiene en cuenta para el análisis de los resultados de DRX, IR y XPS es la posibilidad de que se forme aleación entre las fases metálicas Pd,In.

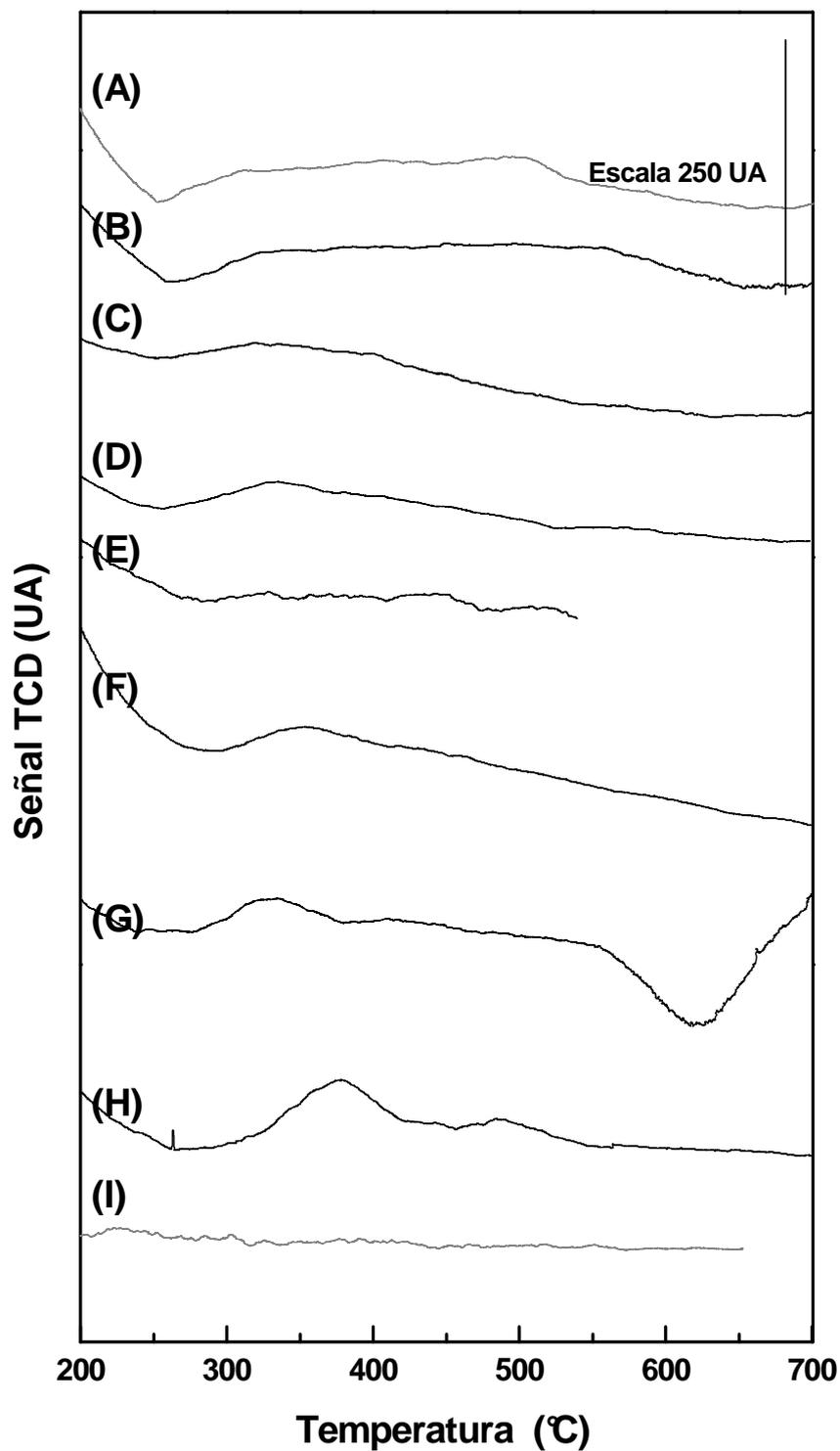


Figura 14: Detalle de la zona de mayores Temperaturas en los catalizadores Pd,In/Al₂O₃,

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| (A) Pd,In/Al 0.5:1.8; | (F) Pd,In/Al 1.0:0.5; |
| (B) Pd,In/Al 0.5:0.9; | (G) Pd,In/Al 1.0:0.25; |
| (C) Pd,In/Al 1.0:1.2; | (H) Pd,In/Al 1.0:0.05; |
| (D) Pd,In/Al 1.0:1.0; | (I) Pd/Al 1% |
| (E) Pd,In/Al 1.5:0.9; | |

En la Figura 13 y ampliación de la zona en Figura 14, se detecta un pico a mayor temperatura, a partir de 300°C. Este se asocia a las partículas de In

alejadas del Pd y por lo tanto reducibles a mayores temperaturas. La mayor resolución de bandas separadas en los catalizadores con menores cargas de In, se atribuye a diversos tamaños de partículas y a una mayor o menor interacción con el metal noble o con otras partículas de In. Se puede observar en la Figura 14 que la zona de reducción que comienza aproximadamente en 300°C, es más ancha a menor relación Pd:In, lo que sugiere que efectivamente, una proporción importante de In se está reduciendo por efecto del Pd.

La relación molar de $H_2/(In + Pd)$ permite estimar en forma aproximada el grado de reducción que sufrió la muestra, como ya se describió en el Capítulo 2.

La Ecuación 11 y la Ecuación 12 representan las posibles reacciones de reducción de las especies óxidos soportados, sin tener en cuenta, la reducción de las especies oxo o hidroxiladas de Pd e In que también se encuentran en el soporte.



Por cada μmol de In_2O_3 o PdO_2 se requieren 3 μmol y 2 μmol H_2 respectivamente, para completar sus reducciones.

En los catalizadores bimetálicos de Pd, la realización de este cálculo es algo compleja por varios motivos: no se puede asignar con exactitud que porcentaje del área corresponde a cada metal o a la mezcla de los mismos, el PdO_x se reduce a temperaturas en las cuales no es posible medir con este sistema de análisis y el Pd puede encontrarse como oxiclورو y/o hidroxiclورو de Pd cuya estequiometría y estado de oxidación es desconocida.

Por todos estos motivos, los resultados presentados sólo tienen un fin cualitativo, y se generalizará del siguiente modo: la relación de “ μmol de H_2 vs μmol metálicos” es “5 μmol $H_2/3$ μmol metal”, asumiendo que los μmol

metálicos que se calculan teóricamente representan el máximo de moles metálicos disponibles (100%) y que se encuentran como In(III) y Pd(IV).

Al analizar la Tabla 6, se puede concluir que la reducción no es total en las muestras y que una importante proporción de Pd, que no interactúa con el In se puede haber reducido antes de la temperatura en que el sistema comienza a registrar cambios (alrededor de 25-30°C).

Al graficar la fracción del máximo reducido *vs* la relación molar de los catalizadores, Figura 15 (A), se ve que la fracción que se reduce cae a medida que aumenta la relación Pd/In.

Este efecto probablemente se deba a que el aumento de la relación Pd/In, es consecuencia del aumento en la proporción de Pd en el catalizador y por consiguiente, la porción metálica del catalizador cuya reducción cae en la zona no detectable aumenta.

Tabla 6: datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pd,In/Al₂O₃.

Catalizador Pd,In /Al ₂ O ₃	Total H ₂ (μmol de H ₂ /g catalizador)	Máximo μmol metálicos /g catalizador	Fracción del máximo que se reduce (%)	TM ^a (°C)
1.0:0.25	73	172	42	118, 343
1.0:0.5	129	199	65	112, 373
1.5:0.9	112	315	35	128, 373
1.0:1.0	112	254	44	125, 403
1.0:1.2	98	275	36	129, 410
0.5:0.9	141	170	82	128, 394
0.5:1.8	171	268	70	117, 375
0.9% In	82	98	83	300, 700

^a Temperatura del máximo de reducción.

Al realizar el análisis de las temperaturas de los máximos (TM) de reducción, se aprecia una ligera tendencia decreciente en ambos picos a medida que aumenta la relación Pd/In. Esto es esperable debido a la mayor proporción de Pd en el catalizador. Además en la bibliografía se encuentra que los perfiles

de reducción del In_2O_3 , muestran dos TM de reducción una alrededor de 300°C y la otra en un rango de 675 a 750°C [7].

Retomando la descripción del perfil del PdO_x , mostrado en la Figura 13 (I), se constata que este difiere del reportado en gran cantidad de publicaciones sobre catalizadores de Pd, donde principalmente se describe un pico negativo a baja temperatura debido a la descomposición de βHPd_x .

En este caso, ésta banda no se observa, y en cambio aparece un pico en 120°C . Debe aclararse que otros autores han reportado este tipo de perfil para catalizadores de Pd, como por ejemplo *Chandra et al* [9]. Estos autores realizaron sus observaciones en catalizadores soportados en carbón, y dada las características similares de adsorción de la alúmina, con respecto al cloruro, es posible extrapolar estos resultados a este soporte.

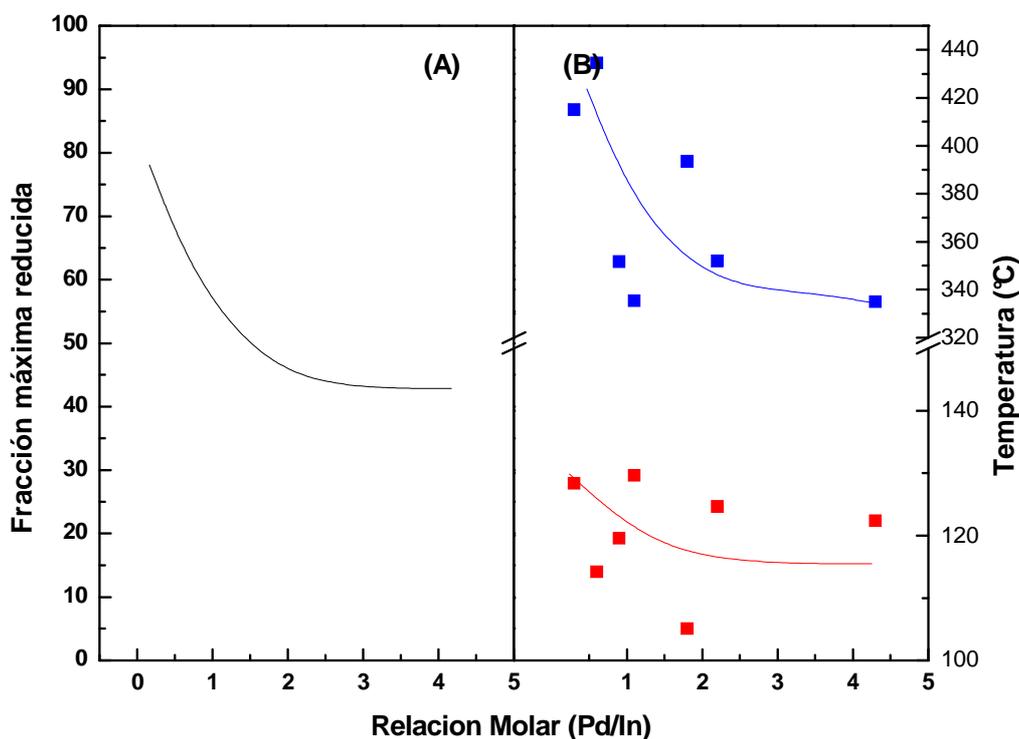


Figura 15: (A) Fracción del Máximo de Reducción vs Relación molar en cada catalizador. (B) Temperatura de Reducción vs Relación molar en cada catalizador.

Dias y Assaf [12] afirman que cuando los catalizadores son preparados con la adición de HCl las temperaturas de reducción son mayores debido a la

formación de compuestos clorados que interactúan con el soporte del tipo $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$. Además, y en acuerdo con lo expresado anteriormente *Tonetto et al* [14] afirman que las especies Pd cloradas no presentan descomposición del βPdH_x .

Con el objetivo de distinguir las componentes del pico a baja temperatura en los TPR en los catalizadores bimetálicos, se trató de eliminar los cloruros presentes en la superficie del catalizador. Con este fin, se redujo el mismo hasta 750°C , luego se calcinó 4 h a 500°C y finalmente se realizó un nuevo TPR de este catalizador. El resultado se muestra en la Figura 16 (B).

Se encontró que presentaba la banda del βPdH_x , característica del Pd metálico y poco disperso. Por lo que al reducir el catalizador hasta 750°C se produce la eliminación del cloruro que se encuentra formando los $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ o al menos se produce la descomposición de una gran parte de las especies óxido cloradas.

También se preparó el mismo catalizador de Pd a partir de la sal nitrada, obteniendo el perfil que se presenta en la Figura 16 (C). Claramente se distingue, a baja temperatura (menor a 100°C), la banda de descomposición del βPdH_x y no se observa el pico que se encontraba en Figura 16 (A).

Es importante destacar que el precursor clorado favorece la mayor dispersión de la fase metálica [10], dado su mayor interacción con el soporte y la formación de las especies oxiclورو que emplean los OH de la Al_2O_3 . En cambio en los catalizadores preparados a partir del precursor nitrado, las partículas metálicas depositadas ejercen una menor interacción con el soporte, con lo cual la dispersión cae y esto promueve la formación del βHPd_x . Por este motivo se prefirió el precursor clorado tratando de obtener la mayor dispersión de los sitios activos.

En la Figura 17 se ven los perfiles de reducción de dos catalizadores frescos y sus respectivos perfiles luego de reducidos y sometidos a reacción. En

ambos casos se ve claramente que las propiedades redox de los catalizadores se modifican después de la reacción.

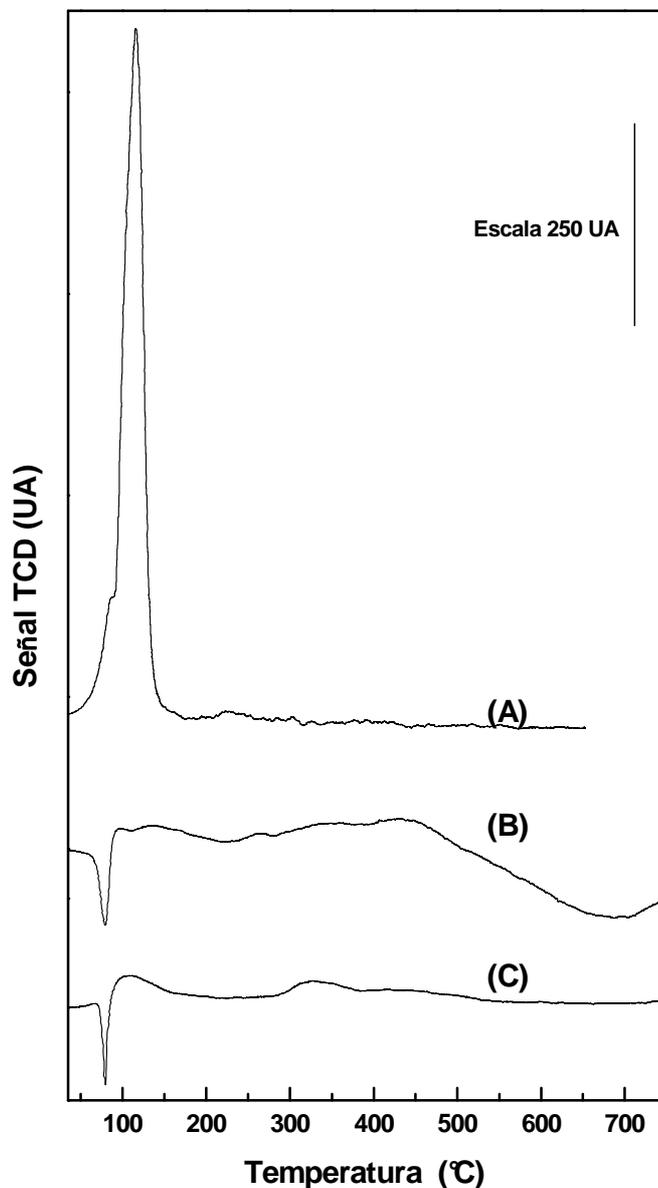


Figura 16: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd/Al₂O₃,
 (A) Catalizador fresco, preparado a partir de una solución ácida de cloruro de Paladio,
 (B) Catalizador anterior reducido hasta 750°C, calcinado 4h 500°C,
 (C) Catalizador fresco preparado a partir de solución de nitrato de Pd, calcinado 4h 500°C.

En la Figura 17 (B1) y en menor medida en Figura 17 (B2), se observa que el pico a baja temperatura no se regenera (A1, A2, ■) y en baja proporción en B2 (■), lo que indica que durante la reacción el Pd se mantiene mayormente en forma metálica. En la Figura 17 (B1, ▲) si se detecta la banda de descomposición del βHPd, lo que está indicando la presencia de Pd segregado y que el Cl ha sido eliminado (en su mayoría) durante la reacción.

Tanto en la Figura 17 (B1, ◆) como en la Figura 17 (B2, ◆) se encuentra una banda ancha, en la zona de mayores temperaturas, que correspondería a la reducción del In_2O_3 .

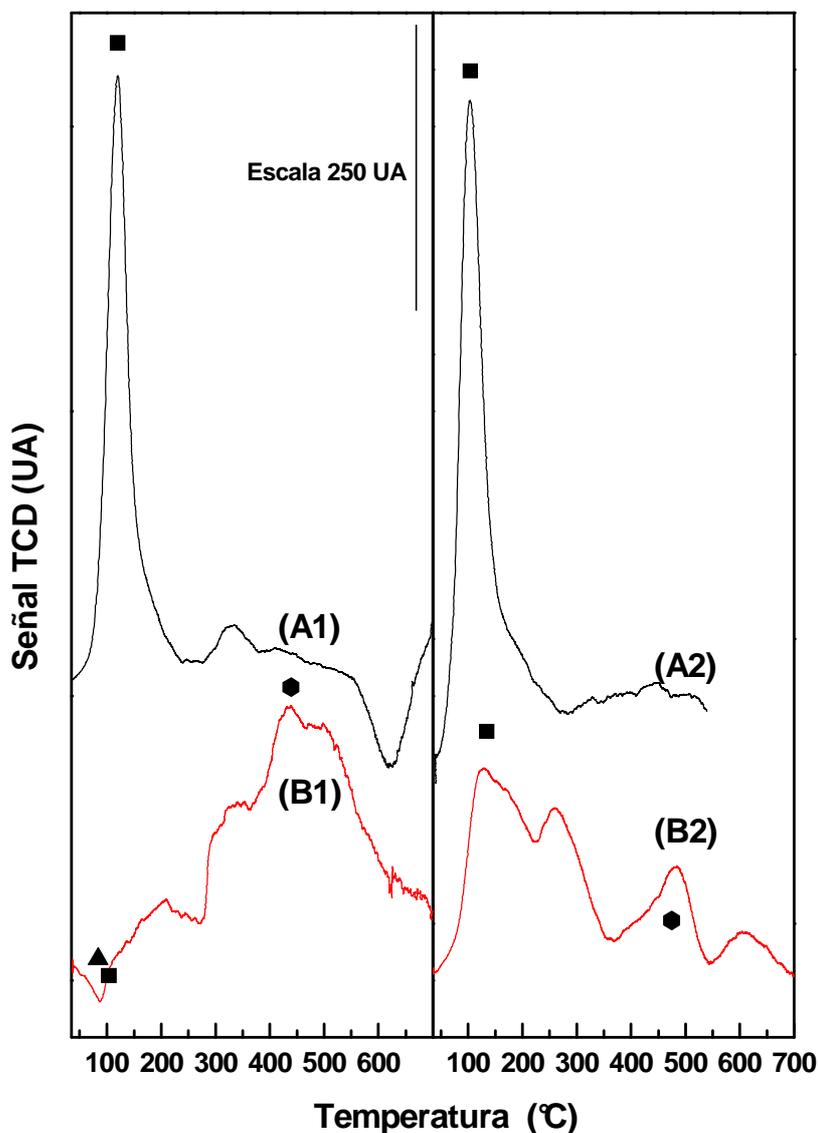


Figura 17: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores (A) calcinado 4 h a 500°C y (B) Evaluado en reacción; [1] Pd,In/Al₂O₃ (1:0.25) y [2] Pd,In/Al₂O₃ (1.5:0.9).

Este comportamiento, sugiere que, en la superficie del catalizador se va produciendo una lenta desactivación, debido a la oxidación del In, ya que el In_2O_3 formado durante la reducción del nitrato es incapaz de volver a su estado reducido o bien se establece un estado de oxidación promedio mayor que torna al In incapaz de reducir a los nitratos.

Esto ocurre en mayor medida en el catalizador con baja carga de In Figura 17 (B1), en el cual se observa claramente el aumento de la intensidad del pico a mayor temperatura correspondiente a la reducción de las especies de In oxidadas. Esto como se comentará mas adelante, puede deberse a dos efectos que estarían actuando sinérgicamente. Por un lado el In (PF 429.8K), que tiene un menor punto de fusión que el Pd (1825K) promovido por la temperatura o por el medio de reacción, tiende a migrar hacia la superficie del catalizador y una vez allí se aglomera con otras partículas de In. Por lo tanto, se produce un alejamiento de las partículas de Pd que favorecían la reducción a menores temperaturas. Esto se refleja en un aumento del tamaño del pico de reducción de mayores temperaturas.

Con el objetivo de diferenciar si el pico a baja temperatura que se observa en los catalizadores, era sólo el oxiclورو, o la suma de las contribuciones oxiclورو de Pd y especies de In interactuando con el Pd, se realizó el TPR de la muestra del catalizador más activo, el cual había sido reducido hasta 750°C y estos resultados se compararon con el TPR obtenido para la misma muestra fresca, solo calcinada (4 h 500°C) y usada en reacción (ver Figura 18).

La diferencia más importante que presenta el catalizador reducido de la Figura 18 (A), es que no presenta el pico de desorción del βPdH_x . Esta ausencia se asocia a un aumento en la dispersión de las partículas de Pd lo que evita la adsorción del H_2 en el Pd o bien como ya se comentó anteriormente, dado que el In migra hacia la superficie del catalizador, promovido por el proceso de reducción o por el medio de reacción, imposibilita al Pd para adsorber H_2 , en una cantidad detectable por el sistema de análisis.

Es importante destacar que, en el catalizador empleado en reacción el βPdH_x si es detectable (ver Figura 18 (D), ►). Esto se asocia a un fenómeno de agregación que se produce en las partículas metálicas en los catalizadores expuestos a la reacción y del cual se brindaran mas evidencias experimentales durante el desarrollo del capítulo.

El pico con máximo a baja temperatura aparece en los 2 perfiles de TPR, Figura 18 ((A) y (B), ●). En función de esto, se afirma que las partículas interactuantes Pd,In forman la mayor parte de este pico, ya que el tratamiento dado a la muestra elimina la mayor proporción cloruro, esto también se verifica por XPS, al encontrar menores porcentajes de Cloruro.

Al observar el perfil de TPR del catalizador bimetalico Pd,In/Al 1:0.25 preparado a partir de las sales nitradas (Figura 18 (C), ►, ▷), se encuentra un pico que aparece desdoblado en dos, probablemente debido a la reducción a menor temperatura de PdO (▷, ~100°C) y a temperatura ligeramente mayor la reducción de la interacción Pd,In (►, ~120°C).

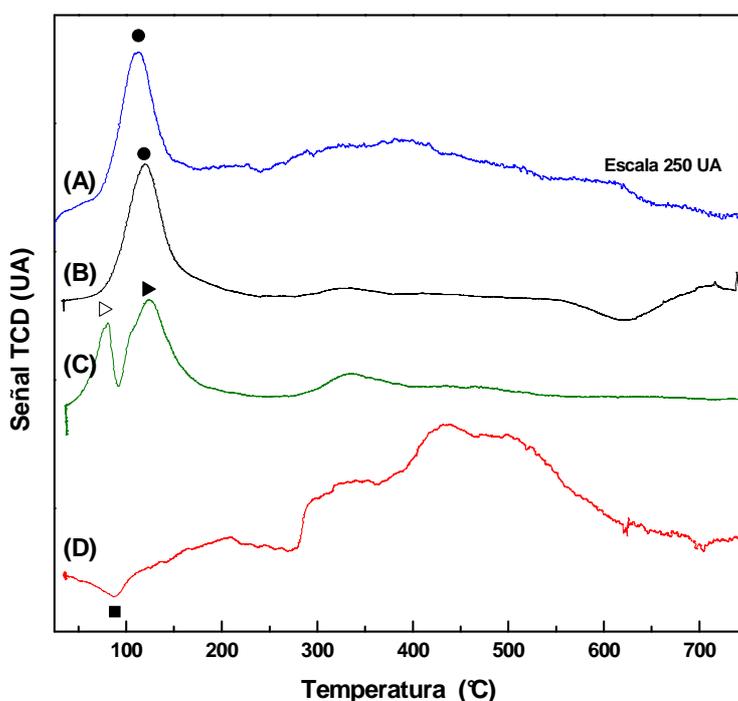


Figura 18: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd,In/Al₂O₃ (1:0.25):
 (A) Reducido hasta 750°C y calcinado 4h a 500°C,
 (B) Calcinado 4h 500°C, ζ
 (C) Calcinado 4h 500°C, preparado a partir de precursores nitrados,
 (D) Evaluado en reacción, secado a temperatura ambiente.

Con el objetivo de determinar, si se forman interacciones fuertes o aleaciones se prepararon catalizadores con porcentajes mayores de los metales. En la Figura 19 se presentan los perfiles de reducción para estos catalizadores: Pd,In/Al₂O₃ (5:1.25)%, Pd,In/Al₂O₃ (5:5.2)% y Pd,In/Al₂O₃ (2.5:0.875)%. El primero se obtuvo simplemente quintuplicando la concentración del catalizador más

activo y el segundo y tercero a partir del trabajo realizado por *Hirano et al* [17] quienes prepararon aleaciones de Pd,In reduciendo los catalizadores por 10 h en flujo de H₂.

En la Figura 19 perfiles (C) y (B), correspondientes a catalizador fresco y catalizador reducido 10 h a 500°C “supuesta aleación” respectivamente, se distingue el pico negativo a baja temperatura (rotulado con ●), correspondiente a la descomposición del βHPd_x.

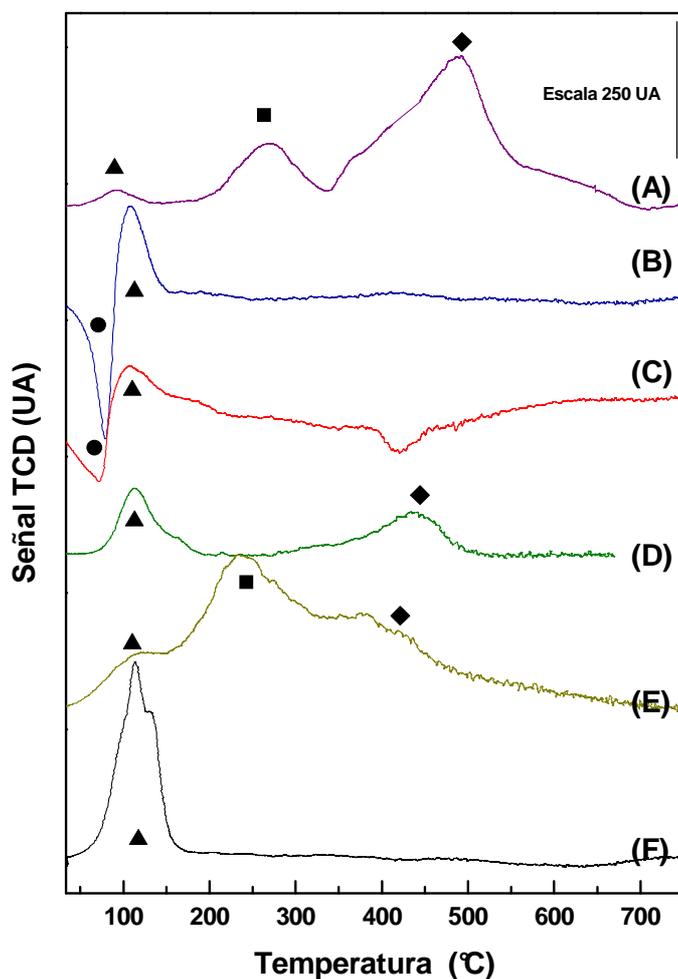


Figura 19: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd,In/Al₂O₃ con mayores concentraciones metálicas:

- (A) Reducción 10 h a 500°C + Reducción 30 min a 350°C + Reacción: Pd,In 5:5.2;
- (B) Reducción 10h a 500°C: Pd,In 5:5.2;
- (C) Calcinación 4h 500°C: Pd,In 5:5.2;
- (D) Reducción 10h a 500°C + Reducción 30 min a 350°C + Reacción: Pd,In 2.5:0.875;
- (E) Reducción 10h a 500°C Pd,In 2.5:0.875;
- (F) Reducción 10h a 500°C Pd,In 5:1.25 X 2.

Tanto el pico negativo (rotulado con ●) como el que representa los metales en interacción (indicado con ▲) se agrandan notablemente en (B) respecto del fresco (C). Esto es esperable porque al reducir la muestra 10 h a 500°C, se forma una mayor proporción de fase metálica Pd capaz de absorber H₂ y también aumenta la proporción del pico correspondiente a la interacción de los metales, como consecuencia de la alta temperatura y el medio reductor.

En (A) se ve el efecto producido por el medio de reacción en el catalizador. Se detecta que una parte de la banda correspondiente a la interacción se oxidó (▲) y aparecen nuevas bandas asociadas a la reducción de óxidos de indio en mayor interacción con Pd (■) y en menor interacción o partículas de mayor tamaño y menor reducibilidad (◆). Este comportamiento es esperable puesto que el medio de reacción promueve la separación y segregación de las fases metálicas.

En (E), se presentan las bandas de reducción de la interacción (▲), y dos bandas a mayores temperaturas (■ y ◆). Estas son atribuidas a especies oxidadas de In, pero en intensa interacción con el Pd puesto que presentan sus bandas de reducción en temperaturas intermedias a las observadas en (A).

En (F) se detecta únicamente la banda de la interacción, y probablemente es debido a que el sistema se encuentra en una concentración crítica de Pd a partir de la cual aun no aparece el βHPd_x.

Si bien no se menciona durante la descripción, es importante recordar que el pico de la interacción en todos los casos de las muestras frescas tiene la componente del oxi o hidroxiclорuro de Pd.

Otra aclaración importante es que los bajos porcentajes de reducción que se observan en los resultados de los micromoles de H₂, pueden ser ocasionadas por varios motivos: primero a baja temperatura (menores a 25-20°C), fuera de la capacidad de detección del sistema de análisis, se reduce el Pd y por lo tanto estos micromoles no son cuantificados; segundo nos encontramos con especies

cloradas, cuya estequiometría se desconoce y por lo tanto no se posible calcular o estimar los micromoles de H₂ que se requieren para reducirlos y tercero y último se desconoce en que estado de oxidación se encuentran los óxidos inicialmente.

Espectroscopía Infrarroja (IR)

Pd/Al₂O₃

El espectro de adsorción de CO sobre el catalizador de Pd/Al₂O₃ fresco, pretratado como se describe en el Capítulo 2 (página 68), se muestra en la Figura 20 (A). En el rango de 2200-1200 cm⁻¹, se observan numerosos picos asociados con la adsorción de CO sobre especies Pd [29] .

La banda asimétrica en 2087 cm⁻¹ (rango 2130-2015 cm⁻¹) asignada a CO linealmente adsorbido sobre sitios superficiales Pd⁰, conserva la misma intensidad aun cuando la presión de CO aumenta. Esto sugiere que la superficie del catalizador esta completamente cubierta (saturada) con CO ya a bajas presiones. Los picos asimétricos no cambian su forma indicando que las partículas de Pd están altamente dispersas, ya que no se producen interacciones entre las moléculas de CO adsorbidas.

La presencia de señales en el rango 2020-1800 cm⁻¹ (banda en 1981 cm⁻¹) indica la presencia de CO puente con paladio oxidado del tipo Pd⁺-CO-Pd⁺, con diferentes coordinaciones. Estos resultados están de acuerdo con los datos de TPR, ya que estos se sugieren que el Pd esta asociado a especies cloruro que permanecen sin reducir a temperaturas mayores a 400°C. La banda asimétrica tiene una contribución de una especie adsorbida en 1938 cm⁻¹, la cual aumenta a medida que aumenta la presión de CO. El hombro en 1938 cm⁻¹ se asocia a la presencia de un CO puente unido a un Pd con un entorno diferente. La banda en 1228 cm⁻¹, se puede asociar a especies cloruros no reducibles, provenientes del precursor empleado en la preparación del catalizador. Es posible afirmar que una parte del Pd permanece parcialmente oxidado [30] .

La banda en 1651 cm^{-1} , se asigna a la adsorción de CO sobre la superficie del soporte ($\nu_{\text{CO-OH}}$), ya que esta banda aparece también al realizar la quimisorción en el soporte reducido sin presencia de algún catión soportado (ver (E)). Se encuentra relacionada a especies carbonatos sobre alúmina, que evidencian la desproporción de CO que involucra la humedad del soporte [31], un esbozo de la banda en 1980 cm^{-1} representa los CO puente comprimidos, lo que está de acuerdo con el incremento del tamaño de los cristales respecto al catalizador fresco [32].

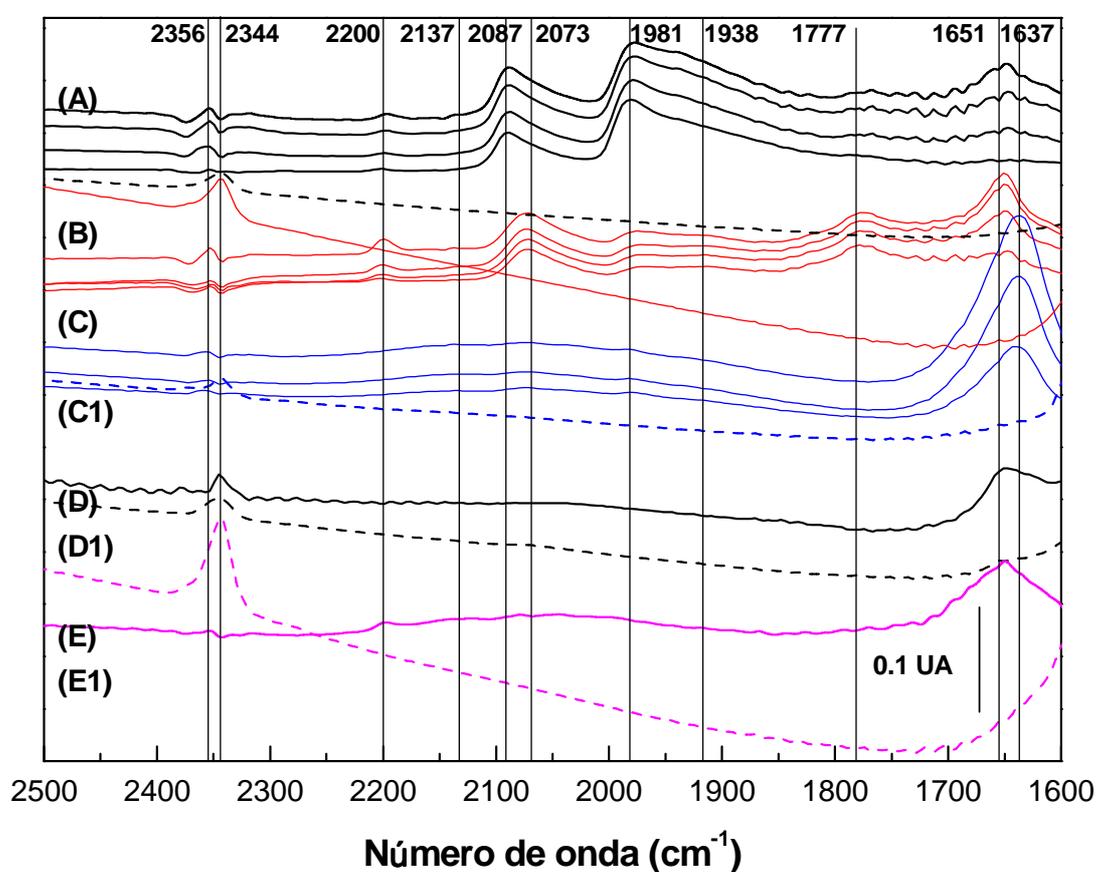


Figura 20: Espectro IR obtenido para los catalizadores de Pd y Pd,In/ Al_2O_3 .
 (A) Pd/ Al_2O_3 , (D) Pd,In/ Al_2O_3 1:0.5;
 (B) Pd,In/ Al_2O_3 1:0.25 fresco; (D1) ----- pastilla sin CO Pd,In/ Al_2O_3 1:0.5;
 (C) Pd,In/ Al_2O_3 1:0.25 Usado; (E) Al_2O_3 reducida 40 Torr CO;
 (C1) ----- pastilla sin CO Pd,In/ Al_2O_3 1:0.25; (E1) ----- Pastilla Al_2O_3 sin CO.

La región 1200 a 1700 cm^{-1} , muestra numerosas bandas asociadas generalmente a especies carbonatos y bicarbonatos [33]. El hallazgo de estas

bandas pone de manifiesto la existencia de oxígeno superficial reactivo el cual oxida el CO a CO₂. La presencia de CO₃²⁻ y/o HCO₃⁻ en la superficie de los sólidos impregnados indica que este contiene una cantidad reducible de catión [24] . Es destacable que en estas muestras no se detectan evidencias de la presencia de Pd²⁺.

Pd,In/Al₂O₃ 1:0.25

La presencia del In, produce un desplazamiento de la banda de adsorción del CO sobre el Pd⁰ a menores frecuencias, y la intensidad de las bandas que corresponden al CO unido en forma puente disminuye drásticamente. Todo esto evidencia que podría existir alguna interacción entre Pd,In que disminuye la capacidad de adsorción del CO por el Pd. Se encuentra también la banda en 1228 cm⁻¹, propia del Cl, el cual también se encuentra en estos catalizadores proveniente de los precursores empleados en la preparación del catalizador.

La banda en 1651 cm⁻¹, prevalece en este rango, esto puede deberse a que la adsorción de CO en sitios Pd se debilita debido a la presencia del In.

Sobre los catalizadores usados, solo aparece la banda asignada a vCO-OH, este comportamiento se atribuye a la aglomeración de clusters Pd,In lo que conduce a un aumento de los OH o bien a que se forman complejos Pd-In-OH, hidroxi-compuestos que hacen que el Pd quede oculto y sea incapaz de quimisorber el CO y solo quede el OH para adsorber el CO.

Difracción de rayos X (DRX)

En la **Figura 21** se presentan los difractogramas de los catalizadores con las siguientes cargas metálicas, Pd,In (0.5:1.8), Pd,In (1:0.25) y Pd,In (1.5:0.9); calcinados o frescos (A), (D) y (G), reducidos (B), (E) y (H) y luego de la reacción (C), (F) y (I) respectivamente. (B) y (E) fueron reducidos a 500°C y (H) se redujo a 750°C.

En los perfiles de los catalizadores frescos, (A), (D) y (G), no se observan picos característicos de las fases oxidadas ni de especies cloradas derivadas de los precursores clorados empleados en la preparación de los catalizadores, solo las bandas características de la Al_2O_3 (----).

Esto es coincidente con lo que se observo durante la realización del screening (Anexo 6) para todos los catalizadores soportados en Al_2O_3 . Esta ausencia de señales puede deberse a la baja carga de óxidos metálicos, a su alta dispersión o bien a que las señales del soporte son tan intensas que solapan las señales más débiles de las fases óxido.

Debido a que luego de los procesos de reducción y de reducción y puesta en reacción se detectan las difracciones características de los metales soportados, se puede afirmar que en los catalizadores calcinados las mismas no se observan debido a que se encuentran altamente dispersas, en cambio luego de estos procesos, que en general promueven el agregado de las fases metálicas, vemos bandas características, que pueden corresponder a fases óxido (de bajo estado de oxidación), fases monometálicas o a fases bimetálicas que se encuentran formando aleación.

En los catalizadores empleados en reacción, es posible que la especie clorada observada a bajos ángulos de difracción (20° a 10°), sea originada durante el agregado de HCl para mantener el pH en 5 durante el transcurso de la reacción. Esto además concuerda con el hecho de que aquellas reacciones que son muy activas, requieren altos volúmenes agregados para mantener el pH estable tienen bandas mayores (I). En estos casos la reacción con el catalizador Pd,In 1.5:0.9 presenta una mayor actividad que la observada con el catalizador Pd,In 0.5:1.8, lo que justificaría perfectamente el mayor tamaño del pico en el catalizador de mayor carga metálica.

Al observar los difractogramas de los catalizadores reducidos, Figura 22 (B), (E) y (H), claramente se ven bandas a bajos ángulos correspondientes a PdO (PDF 75-200, 34.5° y 17.0°) o también debido a que los precursores eran clorados puede tratarse de Pd_2ClO_2 (PDF 40-650, 16.7° y 33.7°) o αPdCl_2 (PDF 45-482,

24.7°, 16.0° y 36.4°) (■). No se excluye la posibilidad de que se trate de especies de In cloradas⁹.

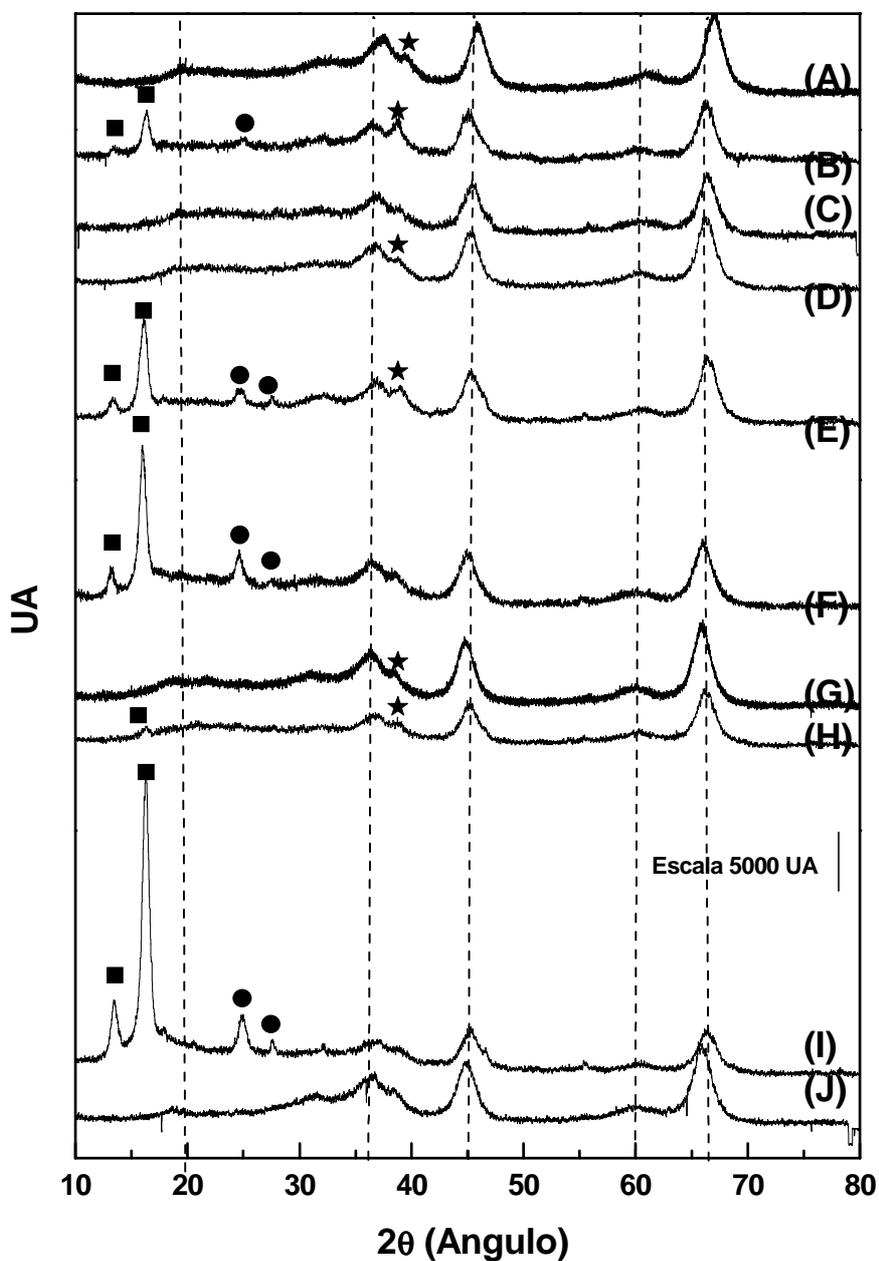


Figura 21: Perfiles de Difracción de rayos X de catalizadores Pd,In/Al:
 0.5:1.8 (A) Fresco, (B) Reducido, (C) Reacción;
 1:0.25 (D) Fresco, (E) Reducido, (F) Reacción;
 1.5:0.9 (G) Fresco, (H) Reducido, (I) Reacción;
 (J) Al₂O₃.

La intensidad de los picos crece en forma proporcional a la concentración del Pd, por lo tanto se supone que se trata de especies de Pd. Por otro lado al

⁹ InCl₂ PDF 19-581: 15.3°, 25.1°, 31.4°, 35.6°; αInCl₂ PDF 22-333: 25.2°, 31.5°, 15.6°, 15.2°; InCl₃ PDF 34-1145: 15.1°, 11.1°, 45.9°; In₇Cl₉ PDF 45-115: 31.0°, 24.2°, 30.2°; InCl PDF 70-1238: 28.9°, 24.9°.

realizar el DRX del catalizador monometálico de Pd/Al₂O₃ reducido aparecen estas bandas, confirmando que se trata de especies cloradas (ver Figura 22 (C)).

Las bandas que se encuentran en 39.3° y 56.8° se asocian a la formación de la aleación In_{0.52}Pd_{0.48} (PDF 46-1011). Ambas bandas, se hallan en los catalizadores que fueron sometidos a la reacción (F) e (I) (●), y esto indicaría que durante el desarrollo de la misma las partículas se agregan y forman otras fases. Esto también es promovido por la reducción a mayores temperaturas puesto que en algunos de los catalizadores reducidos estas bandas se detectan (B) y (E) (●). Estas bandas también son detectables en los catalizadores monometálicos de Pd presentados en la Figura 22 (C), por lo que solo con alguna técnica complementaria podremos discernir si en el primer caso se trataba de aleación, y por este motivo se analizan estos catalizadores utilizando XPS mas adelante. También se encuentran bandas características del compuesto PdIn₃ (PDF 21-407) con bandas en 35.7° y 55.9°(★).

Con el objetivo de mejorar el conocimiento del sistema se prepararon catalizadores con contenidos de Pd y de In cinco veces mayores, a saber, Pd,In/Al (5:1.25)% y Pd,In/Al (2.5:0.85)%. Los mismos fueron preparados por co-impregnación húmeda, luego fueron secados 12 h a 120°C y reducidos durante 10 h en H₂, para favorecer el desarrollo de la aleación según describe *Hirano et al* [17] para catalizadores soportados en SiO₂.

En el perfil del catalizador reducido durante 10 h, no se observa la banda del oxi-cloruro de Pd (F), ya que como describen *Roth et al* [8] , luego de este tiempo en flujo de H₂ a 600°C el Cl⁻ se elimina totalmente.

En los DRX de los catalizadores Pd/Al₂O₃ que se muestran en la Figura 22 (B) se ve en el catalizador de Pd (1.0%)/Al₂O₃ calcinado el pico característico del PdO que se encuentra en 33.9° [13] . El mismo pico, pero de mayor intensidad se detecta, en Pd(5%)In(1.25%)/Al₂O₃ [ver (E)], el cual se preparó con un mayor contenido metálico, pero manteniendo la relación Pd/In del catalizador que más adelante se observará que es el más activo Pd(1%), In(0.25%)/Al₂O₃. Al reducir este catalizador por 10 h en H₂, se ve claramente que el pico de PdO (▲) desaparece, apareciendo luego uno en 40° [ver (F) (◆)]

cuando el catalizador es reducido a 500°C durante 10 h, indicando la formación del Pd metálico. Una observación similar resulta del catalizador preparado con la mitad de la concentración anterior Pd(2.5%)In(0.65%)/Al₂O₃.

No se detectan picos característicos del In₂O₃ (30.5, 35.0 y 50.5°). Esto sugiere que el In está formando especies óxido bien dispersas o una aleación con el Pd. Hirano *et al* [17] obtuvieron una aleación de Pd,In, 1:1 molar con 5% de Pd, soportada en SiO₂ luego de reducir el catalizador a 733K durante 10 h. La aleación Pd_{0.48}In_{0.52} tiene bandas características en ángulos 2θ = 39.2, 56.8, 70.9, 84.2°. Sin embargo, estos picos no se observan claramente en nuestros catalizadores, y probablemente sea por el diferente soporte empleado, Al₂O₃ en lugar de SiO₂.

Todas estas evidencias permiten concluir inicialmente que para las condiciones de preparación de los catalizadores, la presencia de soluciones sólidas no es detectable por esta técnica. Sin embargo, luego de prolongados períodos de reducción a altas temperaturas o exposición a reacción se producen entre los metales interacciones que permiten al In oxidarse y luego reducirse empleando el H₂ disociado disponible en el Pd, detectándose en el DRX como bandas de aleaciones. Además los oxiclорuros de Pd solo se sinterizan a un nivel en el que son detectados, al someterlos a reacción o reducción a baja temperatura y poco tiempo, en cambio al reducir a mayores temperaturas y por mayores períodos se vuelven indetectables por TPR o DRX.

Se realizó el análisis del catalizador preparado con los precursores nitrados. Tanto el fresco como el reducido no presentan picos característicos de la fase metálica, excepto las bandas características del soporte (no son mostrados). Pero lo más importante es que el catalizador reducido no presenta los picos a bajo ángulo, lo que confirma que se trata de picos de oxiclорuros de Pd.

El cálculo del tamaño de las partículas se realizó sobre la señal que se detectaba en el ángulo 16°. Los resultados para el catalizador Pd,In 1:0.25 es coincidente con los resultados obtenidos a través de TEM (ver punto siguiente)

y fue alrededor de 6.9 nm para la muestra reducida y 7.1 nm para la usada en reacción. Sin embargo el resultado obtenido para el catalizador 1.5:0.9 es unos dos nm mayor que el valor obtenido por TEM, 6.9 nm. Estas diferencias se pueden deber al método de análisis fundamentalmente, ya que solo se cuentan alrededor de 100 partículas y debido a las características de refringencia de la muestra se hace bastante dificultoso el contarlas.

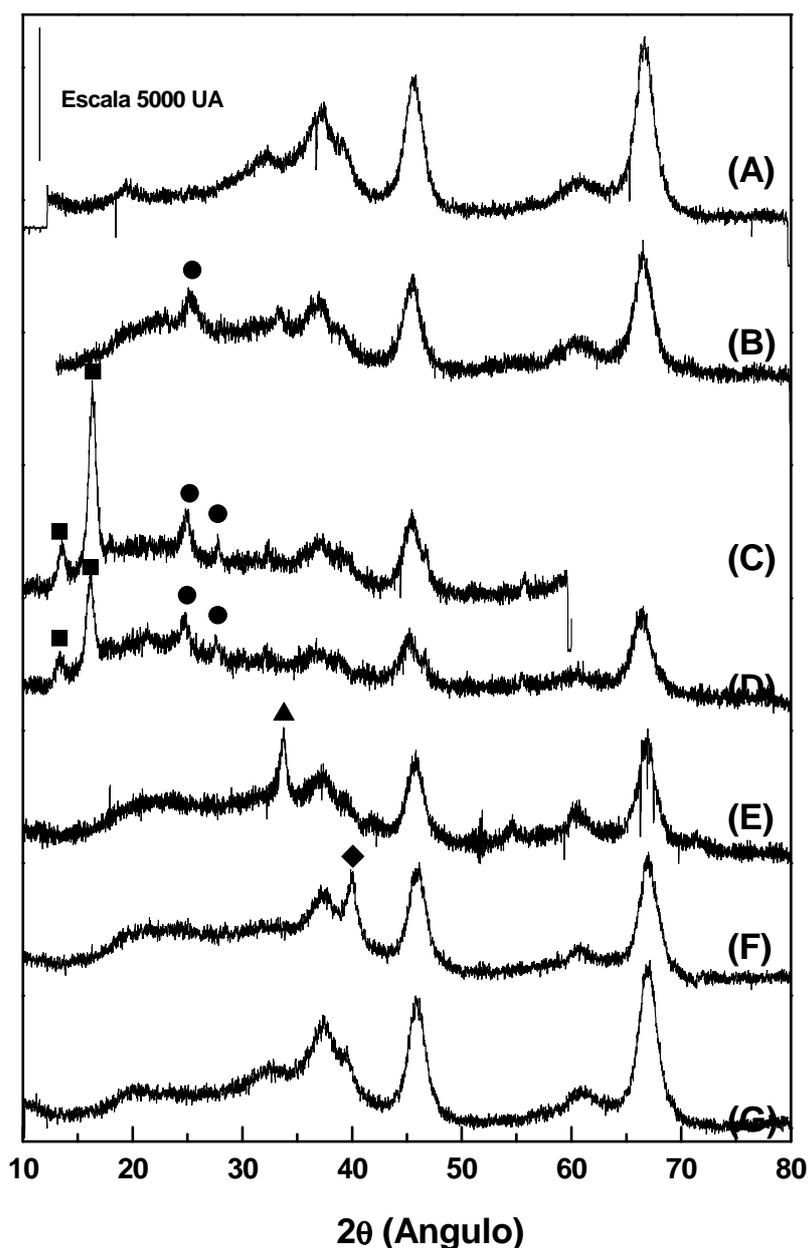


Figura 22: Perfiles de Difracción de rayos X de catalizadores Pd/Al₂O₃; Pd,In/Al₂O₃
 (A) Alúmina; (D) Pd/Al preparado a partir de PdCl₂;
 (B) Pd/Al 1% fresco; (E) Pd,In/Al 5:1.25 calcinado 4h a 500°C;
 (C) Pd/Al 1% reducido; (F) Pd,In/Al 5:1.25 reducido 10h a 500°C;
 (G) Pd,In/Al 2.5:0.625 calcinado 4h a 500°C

Microscopía electrónica de barrido (TEM)

Para lograr buenas imágenes TEM, las muestras de catalizadores frescos (solo calcinados) fueron reducidos 30 min a 450°C en flujo de H₂, de manera que las partículas metálicas, que son más oscuras que las oxidadas, se diferenciaron de la matriz en la que se encuentran soportadas.

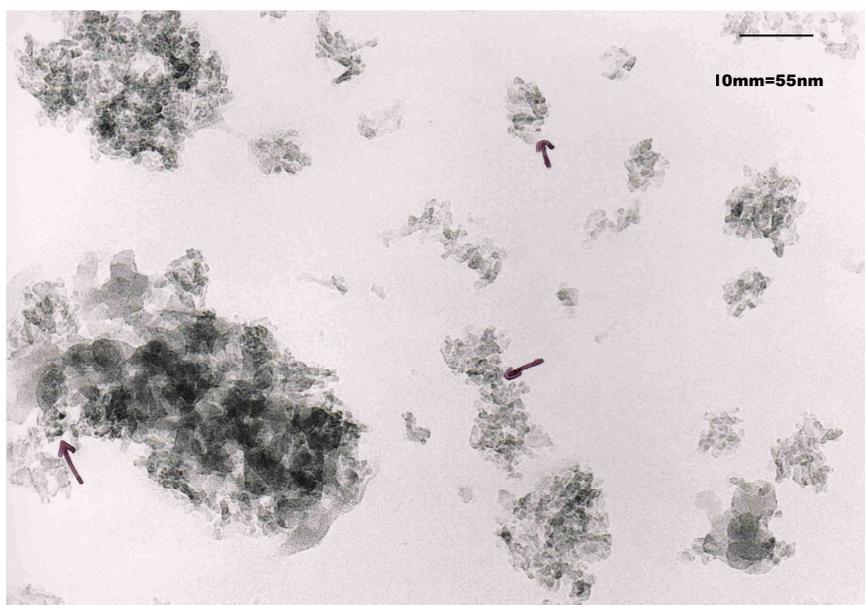
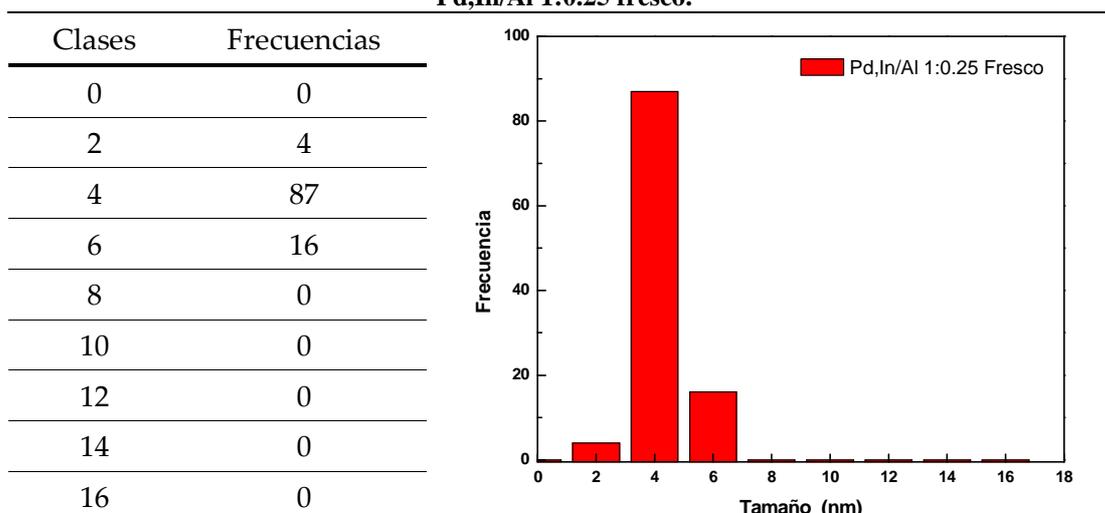


Figura 23: Análisis de TEM - Catalizador Pd,In/Al 1:0.25 fresco, reducido

Tabla 7: Resultados obtenidos del recuento realizado sobre la fotografía TEM del catalizador Pd,In/Al 1:0.25 fresco.



En la Figura 23 se distinguen pequeñas partículas metálicas aisladas. En la Tabla 7 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las muestras.

La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso dieron: 3.44, 3.95 y 4.15 nm respectivamente [22] .

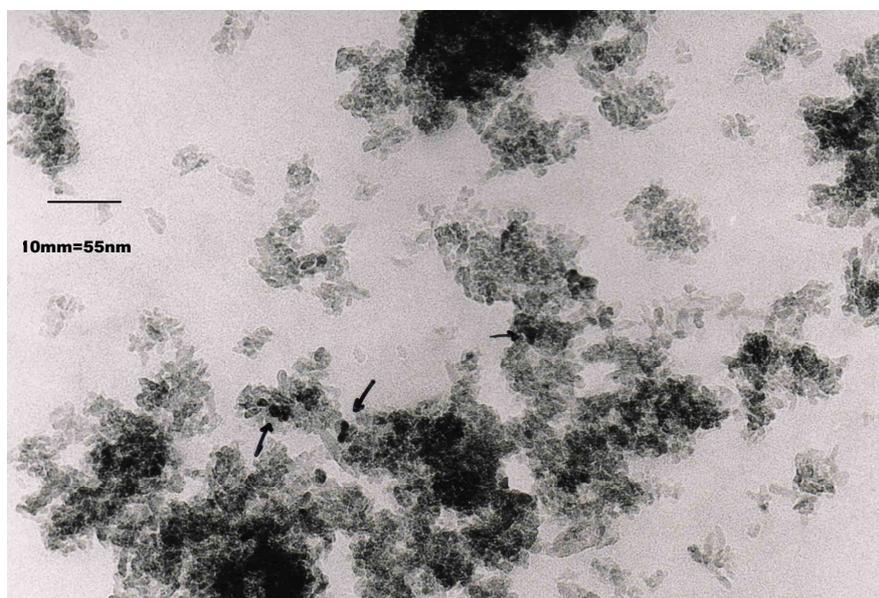
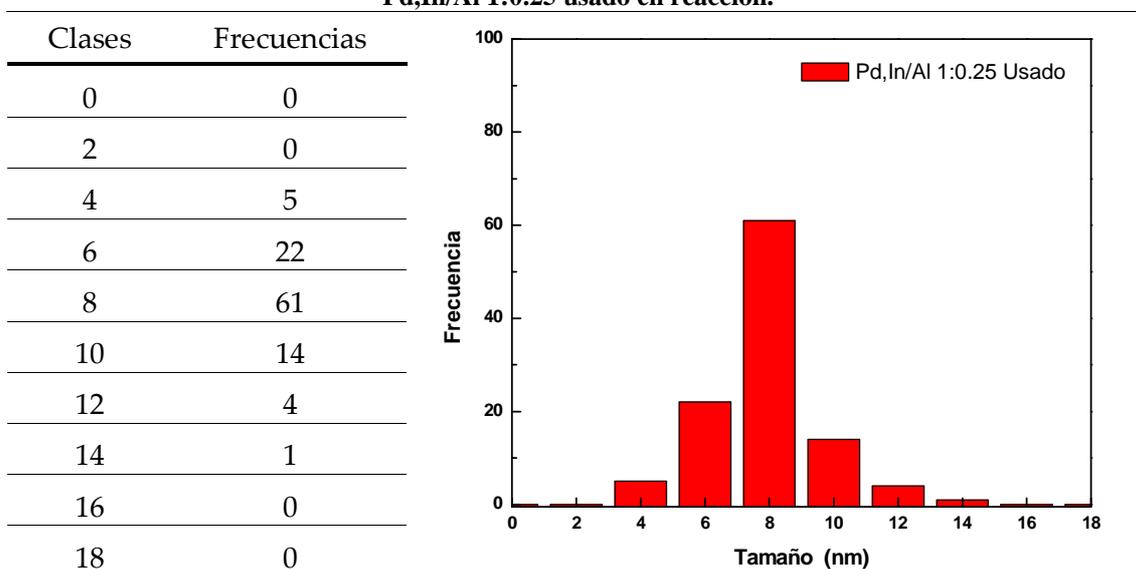


Figura 24: Análisis de TEM - Catalizador Pd,In/Al 1:0.25 usado en reacción

Tabla 8 Resultados obtenidos del recuento realizado sobre la fotografía TEM del catalizador Pd,In/Al 1:0.25 usado en reacción.



Para el catalizador usado, en la Figura 24 se distinguen partículas metálicas de mayor tamaño que en la fotografía anterior. En la Tabla 8 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las partículas metálicas. La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso fueron: 6.85, 7.67 y 8.09 nm respectivamente. Estos valores son aproximadamente el doble de los obtenidos para los catalizadores frescos. Estos

resultados sugieren un proceso de aglomeración de las partículas metálicas por acción del medio de reacción.

En la Figura 25 se muestra una foto obtenida por TEM para el catalizador Pd,In/Al 1.5:0.9 fresco reducido. Se distinguen partículas metálicas de mayor tamaño que en la fotografía anterior. En la Tabla 9 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las partículas metálicas. La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso dieron: 3.41, 3.78 y 3.97 nm respectivamente. Estos valores son, en promedio, muy similares a los obtenidos para los catalizadores con menor carga metálica.

Tabla 9: Resultados obtenidos del recuento realizado sobre la fotografía TEM del catalizador Pd,In/Al 1.5:0.9 Fresco reducido.

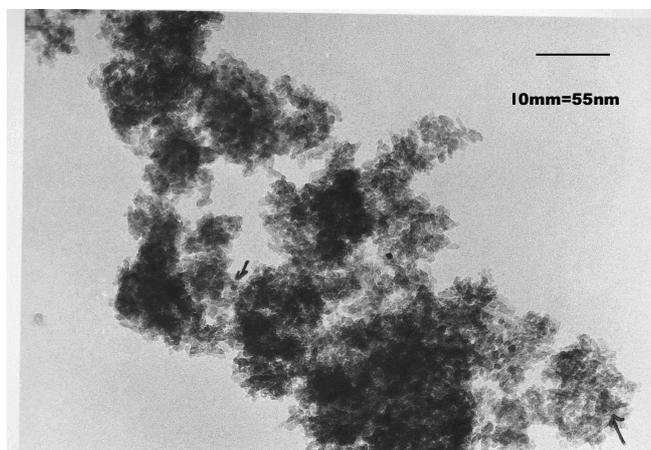
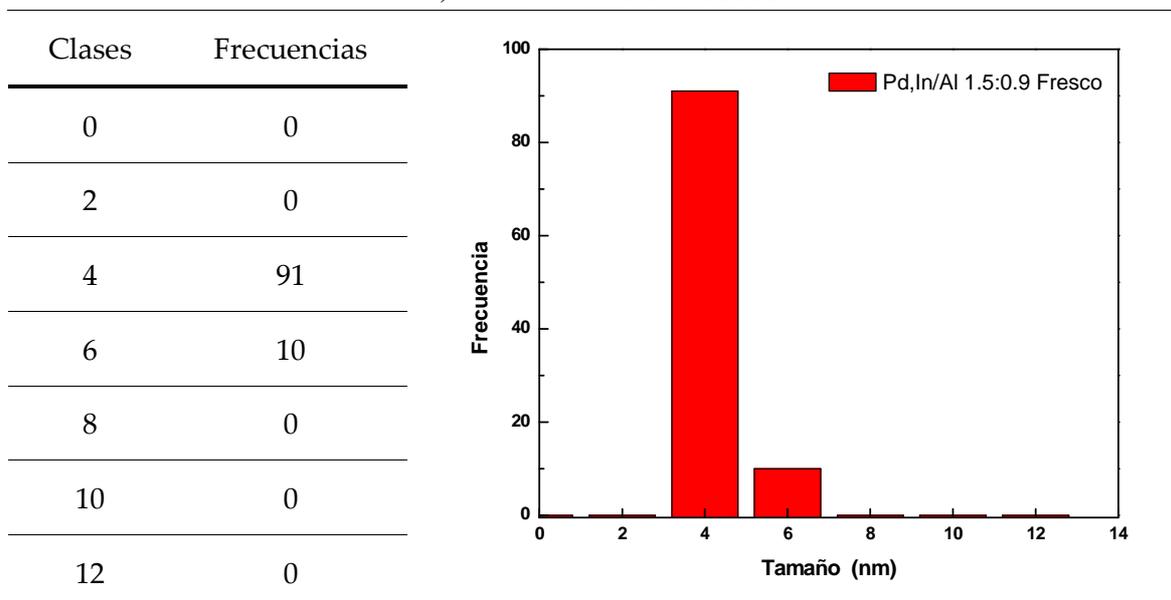


Figura 25: Catalizador Pd,In/Al 1.5:0.9 fresco reducido

En la Figura 26 se muestra una foto de TEM para este catalizador luego de haber sido usado en reacción. Se distinguen partículas metálicas de mayor tamaño que en la fotografía anterior. En la Tabla 10 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las partículas metálicas. La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso dieron: 4.94, 5.89 y 6.34 nm respectivamente. Estos valores son, en promedio, bastante mayores a los obtenidos para el catalizador fresco reducido con la misma carga metálica.

Tabla 10: Resultados obtenidos del recuento realizado sobre la fotografía TEM del catalizador Pd,In/Al 1.5:0.9 usado en reacción.

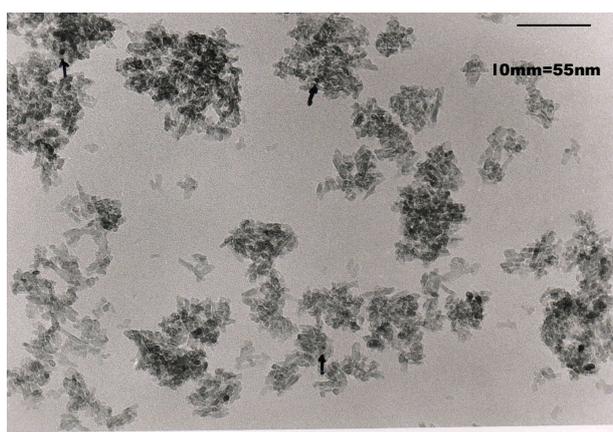
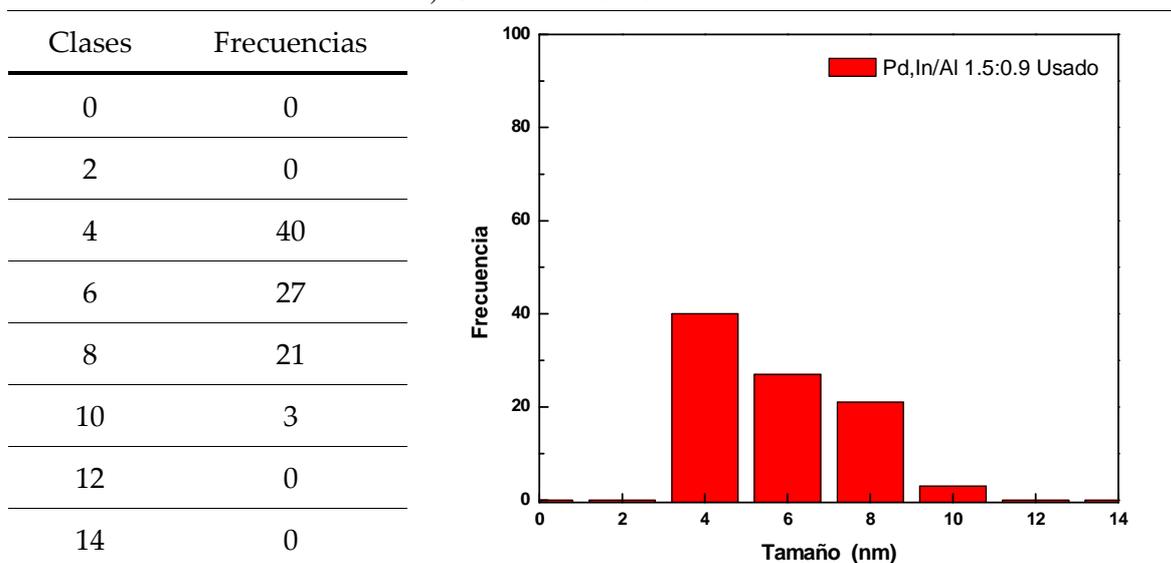


Figura 26: Catalizador Pd,In/Al 1.5:0.9 usado en reacción

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Tabla 11 se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores de Pd,In/Al, en tres formas, (1) luego de su preparación calcinados

4hs a 500°C en aire, (2) en algunos casos, reducidos 30 min a 450°C en H₂ y, finalmente (3) usados, que son aquellos que se filtraron y secaron luego de la reacción.

El análisis de la banda obtenida para In 3d, muestra la presencia de dos picos, uno alrededor de 445.4 eV y el otro en 453.5 eV con un FWHM con un rango entre 1.7 y 2.2 eV. La componente principal es siempre la de mayor energía de enlace (mayor estado de oxidación). Incluso en aquellos que han sido reducidos y solo en algunos usados y en aquellos con relación Pd:In próxima a 2, se encuentra la componente de menor estado de oxidación a 443.5 eV y 452.2 eV y FWHM de 1.6 a 2.0 eV (posiblemente la especie metálica o intermetálica In_xPd_y). Es importante destacar que el catalizador que presenta mayor proporción de esta componente es aquel que presenta mayor actividad para reducir los nitratos como se describirá mas adelante.

La presencia, de especies reducidas y oxidadas simultáneamente, de algún modo confirma el mecanismo redox que se postula para el desarrollo de la reacción de reducción de los NO₃⁻ ya que al producirse la reducción del NO₃⁻ se produce la oxidación de la especie metálica.

Con respecto al Pd, en las muestras calcinadas se detectan dos componentes, alrededor de 336.1 y la otra en 337.6 eV. La componente a baja energía de enlace se asocia con especies Pd superficiales oxidadas [15] . Este componente a baja BE no puede relacionarse con el Pd metálico dado que los valores encontrados en la literatura para el Pd se encuentran entre 334.5 y 335.6 eV [16] . Por otro lado el desplazamiento de las BE a valores menores a los del Pd metálico fue observado en catalizadores de Pd,In/SiO₂ [17] . Además para la fase PdIn₃ la BE del Pd 3d_{5/2} era de 336.5 eV [18] . Como la presencia de partículas intermetálicas es sugerida también por el pico de In 3d en muestras con relación Pd,In igual a 2, la presencia de partículas intermetálicas Pd,In es posible en estos casos.

Después de la reducción de los catalizadores se detectan pocos cambios en el In 3d mientras que en el Pd se incrementa el componente de menor BE,

asociado con el compuesto intermetálico. Solo el Pd,In 1:1.2 mostró un pico en 335.3 eV que puede relacionarse con el Pd metálico.

En las muestras usadas en reacción importantes cambios se detectaron también por esta técnica. La componente de baja BE del In 3d fue detectada en todos los catalizadores. El espectro del Pd mostró un incremento del componente de baja BE luego de la reacción, y esto junto a los resultados obtenidos para el In representan una evidencia muy fuerte del incremento de la fase intermetálica.

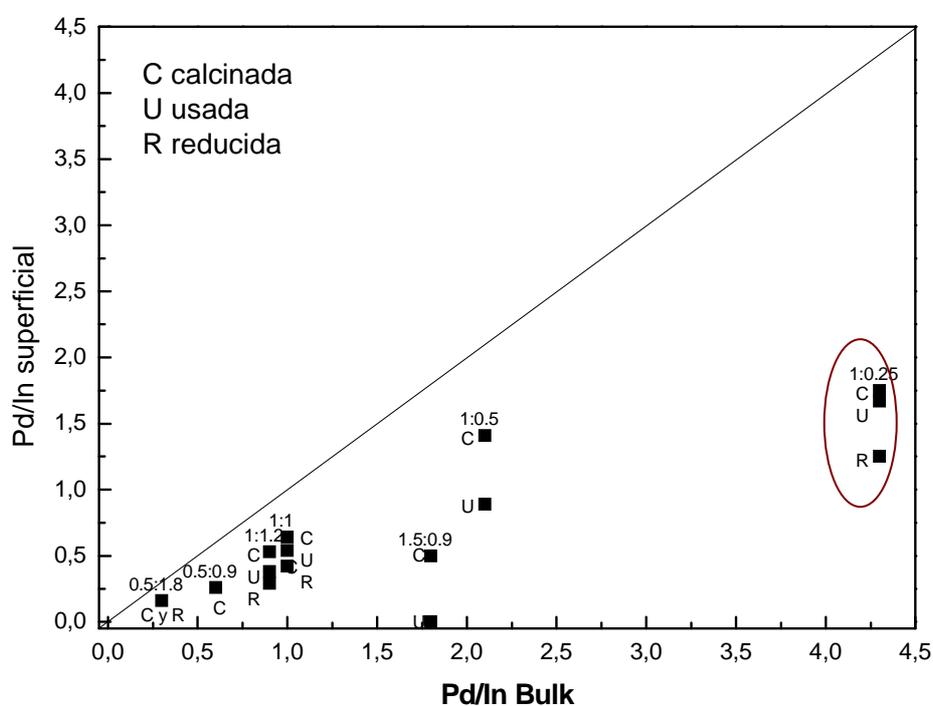


Figura 27: Relación entre Pd/In Superficial vs Pd/In Bulk para los catalizadores soportados en Al₂O₃. Muestra Pd,In/Al 1:0.25 menor diferencia entre calcinada y usada.

Al comparar las relaciones superficiales de los metales soportados se observa que a medida que aumenta el contenido de In, el Pd superficial disminuye, lo cual es esperable. Por otro lado se ve que al reducir las muestras se enriquecen en In superficialmente. Notar que todas las relaciones se encuentran por debajo de las correspondientes a las muestras frescas.

Tabla 11: Resultados de XPS obtenidos para los distintos catalizadores de Pd,In soportados en Al₂O₃, frescos (calcinados 4hs a 500°C en aire), reducidos (10 min a 450°C con flujo de H₂), usados (empleados en la reducción de los nitratos)

Catalizador Pd,In/Al ₂ O ₃	Energías de Enlace (eV)			Pd/Al	In/Al	Pd/In _s ^(a)	Pd/In _b ^(b)
	Al 2p	Pd 3d _{5/2}	In 3d _{5/2}				
1.0:0.25	74.6	336.3(55%) 337.8 (45%)	445.4	0.0036	0.0020	1.75	4.3
Reducida	74.8	336.3 (55%) 337.4 (45%)	445.7	0.0012	0.0009	1.25	4.3
Usada	74.7	335.4 (59%) 337.1 (41%)	445.1 (92%) 443.5 (8%)	0.0025	0.0015	1.67	4.3
1.0:0.50	74.6	336.3 (56%) 337.9 (44%)	445.2 (94%) 443.5 (6%)	0.0052	0.0037	1.41	2.1
Usada	74.6	336.1 (72%) 337.9 (28%)	445.4 (93%) 443.6 (7%)	0.0020	0.0023	0.89	2.1
1.5:0.9	74.5	336.2 (47%) 337.7 (53%)	445.4 (95%) 443.5 (5%)	0.0096	0.0193	0.50	1.8
Usada	74.8	ND ^(c)	445.3(100%)	~ 0	0.0079	~ 0	1.8
1.0: 1.0	74.5	336.1 (46%) 337.6 (54%)	445.3(100%)	0.0056	0.0087	0.64	1.0
Reducida	74.2	336.0 (58%) 337.3 (42%)	445.1(100%)	0.0018	0.0043	0.42	1.0
Usada	74.3	335.9 (67%) 337.5 (33%)	445.21(95%) 443.3 (5%)	0.0031	0.0056	0.54	1.0
1.0:1.2	75.0	336.3 (59%) 337.9 (41%)	445.6(100%)	0.0054	0.0103	0.53	0.9
Reducida	74.7	335.3 (14 %) 336.6 (66 %) 337.8 (20 %)	445.5(100%)	0.0016	0.0055	0.29	0.9
Usada	74.8	336.0 (72%) 337.8 (28%)	445.6 (97%) 443.8 (3%)	0.0026	0.0069	0.38	0.9
0.5:0.9	74.6	336.0 (50%) 337.5 (50%)	445.3(100%)	0.0042	0.0161	0.26	0.6
0.5:1.8	74.6	336.1 (50%) 337.6 (50%)	445.3(100%)	0.0027	0.0167	0.16	0.3
Reducida	74.6	336.0 (58%) 337.4 (42%)	445.4(100%)	0.0016	0.0102	0.16	0.3

(a) Relación Pd/In superficial

(b) Relación Pd/In bulk (el que tiene la muestra en su totalidad)

(c) ND, No Detectable

También se observa que en las muestras usadas disminuye el contenido superficial en In, lo que se ve reflejado en un ligero aumento de las relaciones, las cuales se aproximan a las de los catalizadores frescos. La Figura 27 muestra las relaciones Pd/In superficial en función de la relación volumétrica para los

diferentes catalizadores. Se puede ver que la muestra que presenta la mayor actividad ($\text{Pd,In/Al}_2\text{O}_3$ 1:0.25) es aquella en la cual existe la menor diferencia entre la muestra calcinada y la usada.

Las relaciones superficiales de los catalizadores calcinados son siempre más bajas que las de las relaciones del bulk. Luego de la reducción, las muestras sufren una disminución en la concentración de Pd e In superficial, lo que indica un aumento del tamaño de la partícula.

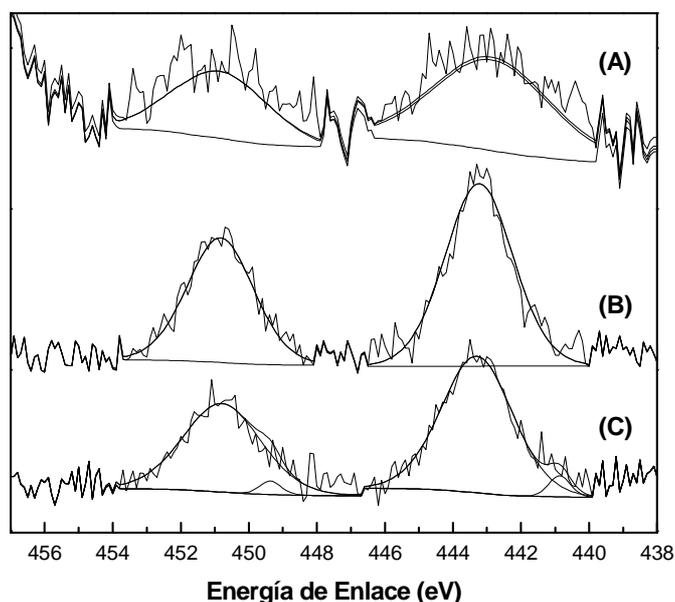


Figura 28: Espectro XPS típico obtenido para In 3d en catalizador Pd,In/Al 1:0.25; (A) Fresco, (B) Reducido, (C) Usado en reacción.

Los sólidos usados, a pesar de tener más bajas concentraciones superficiales de ambos metales que las muestras frescas (ver Tabla 11), deben sufrir algún fenómeno de re-dispersión como consecuencia de la exposición al medio de reacción, dado que las relaciones Pd/Al e In/Al son mayores que en las muestras reducidas. Probablemente durante la reacción algún tipo de re-oxidación ocurre dando lugar a los cambios observados.

En la Figura 27 se ve que la relación Pd/In superficial es menor que la esperada en todos los casos y que a medida que aumenta la relación Pd/In más nos alejamos de este valor teórico.

Tanto en la Figura 28 como en la Figura 29, se presentan los espectros XPS del catalizador Pd,In/Al₂O₃. En estas figuras se ve la deconvolución de los picos cuyos componentes fueron desglosados en la Tabla 11.

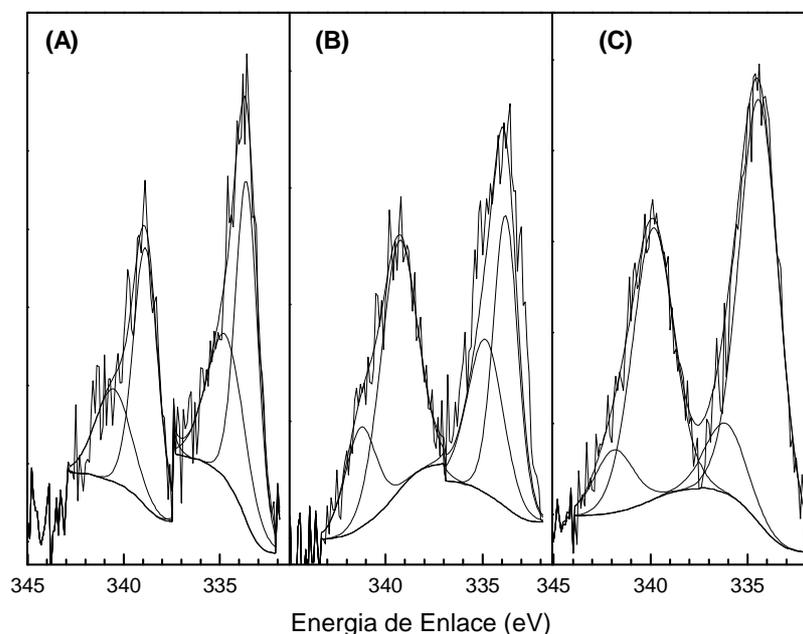


Figura 29: Espectro XPS típico obtenido para Pd 4d en catalizador Pd,In/Al 1:0.25; (A) Fresco, (B) Reducido, (C) Usado en reacción.

Análisis por XPS de muestras con alta carga metálica

Con el objetivo de detectar la formación de aleaciones entre las especies metálicas, se analizó por XPS el catalizador Pd,In (5:5.1)%, obteniéndose los siguientes resultados.

La banda de menor energía de enlace, en la zona del Pd, se asigna al Pd formando aleación con el In. Esta se encuentra en 334,7 eV. La banda de mayor energía de enlace se encuentra en 335,3 eV y es coincidente con la reportada para el Pd metálico [23].

Al analizar el espectro obtenido para el In 3d, se encuentra que la energía de enlace está desplazada 0.8 eV respecto del valor del In de valencia cero. Por lo que en acuerdo con *Hirano et al* [17] confirmamos la formación de compuesto intermetálico entre el Pd y el In.

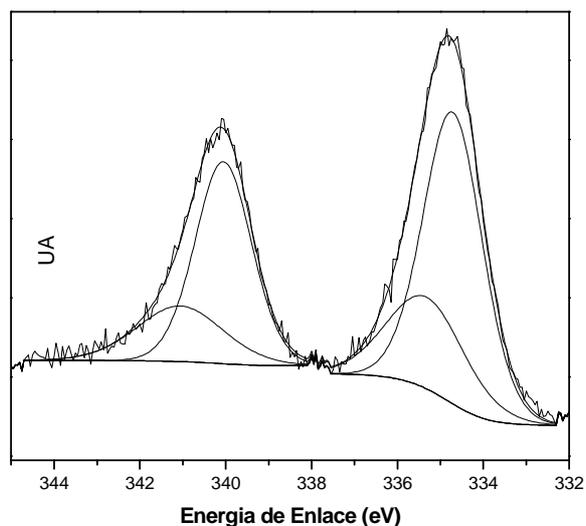


Figura 30: espectro XPS obtenido para el Pd la muestra Pd,In/Al 5:5.1

Sin embargo estos autores, plantean que el Pd 3d no presenta corrimiento hacia menores energías de enlace que el Pd metálico. En este sentido encontramos un corrimiento importante y además también encontramos la componente metálica que estos autores encuentran como única componente.

Tabla 12: Resultados de XPS obtenidos para el catalizador de Pd,In soportados en Al₂O₃, 5:5.1

Catalizador	Energías de Enlace (eV)			Pd/Al	In/Al	Pd/In ^s ^a	Pd/In ^b
	Al 2p	Pd 3d _{5/2}	In 3d _{5/2}				
Pd,In/Al ₂ O ₃							
5:5.1 Fresca	74.6	334.7(70%) 335.3 (30%)	442.9(50%) 444.7(50%)	0.021	0.016	1.31	1.03

^a Relación Pd/In superficial

^b Relación Pd/In bulk (el que tiene la muestra en su totalidad)

^c ND, No Detectable

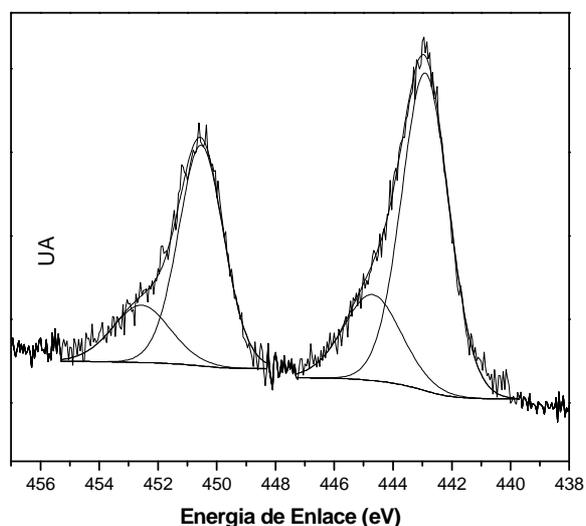


Figura 31: espectro XPS obtenido para el In en la muestra Pd,In/Al 5:5.1

Los resultados obtenidos del análisis por XPS de la muestra de catalizador Pd,In/Al 5:5.1, indican la formación de aleación entre los dos metales soportados.

Evaluación de catalizadores de baja carga metálica

Conversión de nitratos

La tendencia que se puede observar es que a mayor relación Pd/In mayor conversión y mayor velocidad inicial para la conversión de nitratos.

La secuencia de actividad (antes de convertir el 10%) para los catalizadores de Pd,In/Al es: 1:0.25 > 1:0.5 > 1.5:0.9 > 0.5:1.8 > 1:1 > 0.5:0.9. Sin embargo la conversión lograda, calculada a los 100 min de reacción, no sigue el mismo orden: 1:0.25 > 1:0.5 > 1.5:0.9 > 1:1 > 0.5:1.8 > 0.5:0.9.

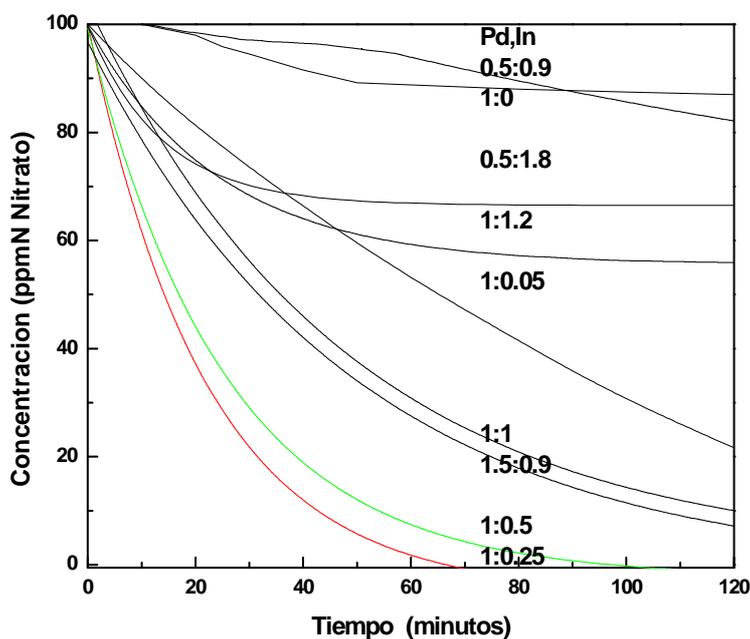


Figura 32: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/Al₂O₃

En los catalizadores con mayor contenido de In, se observa que la conversión final es baja, a pesar de la relativamente alta velocidad inicial, observada en todos los casos excepto para Pd,In/Al 0.5:0.9. Esto se atribuye a que, como se trata de un mecanismo redox, una vez que el promotor (In) se

oxida necesita del hidrógeno disponible en el Pd para re-reducirse, pero como el contenido de Pd es menor y la partícula en el medio líquido tiende a enriquecerse en In superficialmente durante el transcurso de la reacción, la disponibilidad de H₂ decae rápidamente, por lo que el In no vuelve a su forma activa.

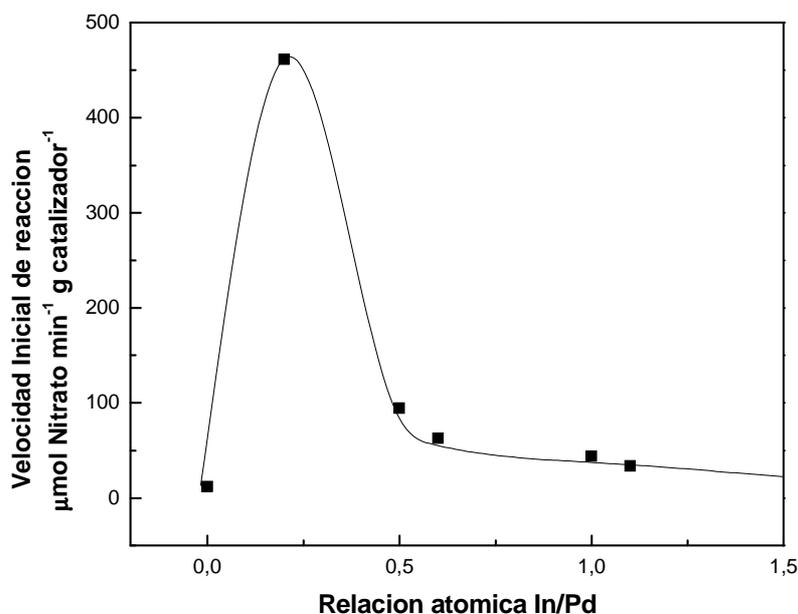


Figura 33: Velocidad de reacción inicial en función de la relación atómica In/Pd para los catalizadores Pd,In/Al₂O₃.

En la Figura 32 claramente se ve que en los catalizadores con mayor contenido de In, la velocidad inicial es relativamente alta pero pierden actividad comparados con aquellos de menor carga debido a que no se regenera el reductor.

En la Figura 33 se aprecia que la velocidad de reacción muestra un máximo (óptimo) cuando la relación In/Pd es cercana a la mínima (Catalizador Pd,In/Al₂O₃ 1:0.25).

Producción de nitritos

El mecanismo redox también se evidencia en la conversión a nitritos. Se observa que en los catalizadores con alto contenido de In, un máximo en la concentración de nitritos, los cuales luego no son convertidos, permaneciendo en el sistema reaccionante. Esto se observa en los catalizadores Pd:In de 1.5:0.9,

0.5:0.9 y 0.5:1.8. Esto concuerda con lo discutido mas arriba, dado que una vez que se consume la capa de metal en su forma reducida, al haber menor proporción de Pd el In no puede retomar su forma reducida y por lo tanto la reacción se detiene sin completar la eliminación del nitrito.

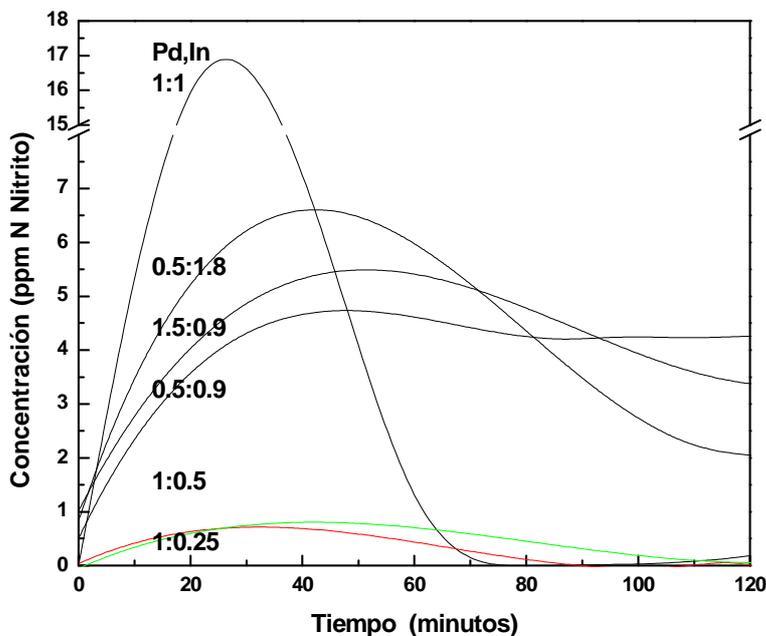


Figura 34: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/ Al₂O₃

Producción de amonio

En la Figura 35 se observa la producción de amonio para los catalizadores de Pd,In soportados en Al₂O₃. En esta se ve, que a medida que aumenta la actividad (para la conversión de nitratos), aumenta la producción de amonio.

El orden de producción de amonio a los 100 min de reacción es: Pd,In/Al: 1.5:0.9 > 1:0.5 > 1:0.25 > 1:1 > 0.5:0.9.

En términos generales se verifica que a mayores relaciones Pd/In mayor es la producción de amonio, si bien la relación no es tan clara.

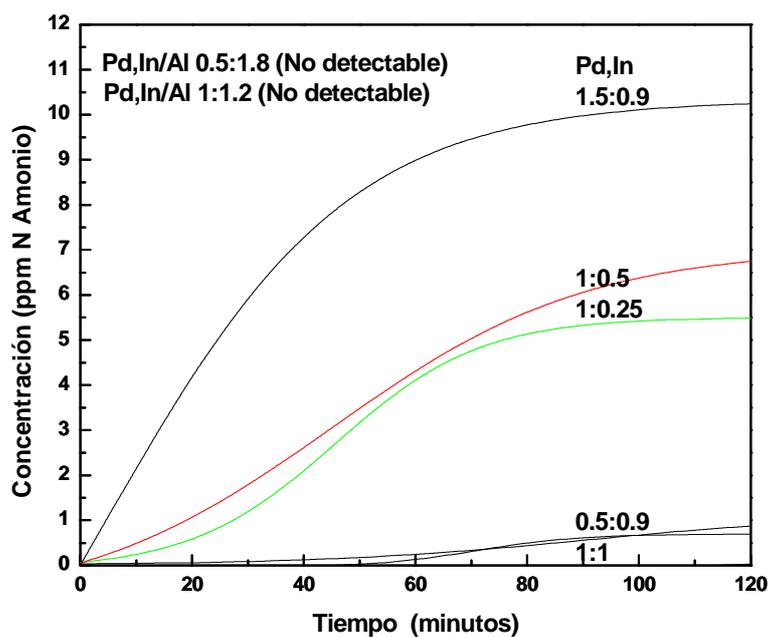


Figura 35: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/Al₂O₃

Evaluación de catalizadores de alta carga metálica

Conversión de nitratos

Este catalizador tiene alta actividad, pero es inferior a la del catalizador Pd,In/Al 1:0.25.

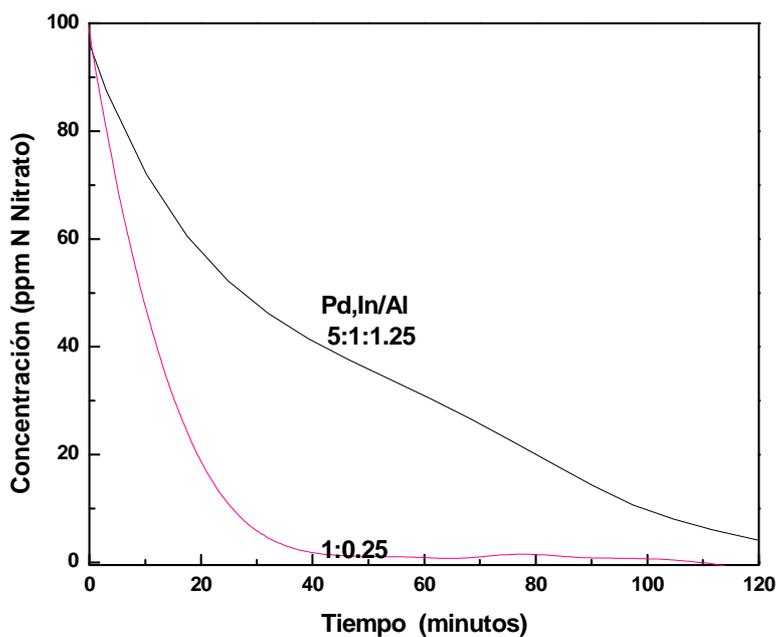


Figura 36: Consumo de Nitratos en función del tiempo para el catalizador Pd,In/Al de alta carga. Comparación con el catalizador de Pd,In/Al 1:0.25

Esto confirma el hecho de que es necesaria una relativa proporción de metal noble en forma aislada, para que la reacción transcurra con la misma actividad.

La presencia de la aleación se confirma por XPS al obtener energías de enlaces para el Pd, menores que para el Pd metálico (ver caracterización por XPS de catalizadores de alta carga metálica Pág. 122). Este corrimiento, indica la formación de interacciones electrónicas entre las especies metálicas (334.7 eV). Además el pico del Pd esta constituido por dos componentes, uno en mayor proporción, 70%, probablemente el que se encuentra formando aleación, y uno en menor proporción, 30%, que es el Pd metálico. Esto es inverso en todos los catalizadores evaluados anteriormente, inclusive en el Pd,In 1:0.25, la mayor componente se corresponde con el Pd metálico y la menor al ligeramente oxidado (ver Tabla 11).

El catalizador de Pd,In 5:5.1 logra la concentración admitida por la norma a los 110 min de reacción.

Producción de nitritos

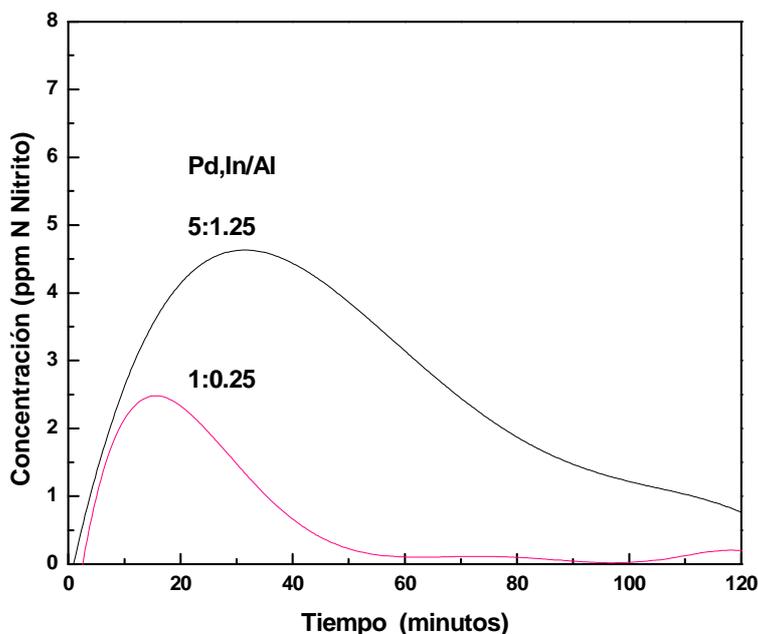


Figura 37: Producción de Nitritos en función del tiempo para el catalizador Pd,In/ Al₂O₃ de alta carga. Comparación con el catalizador de Pd,In/Al 1:0.25

Se verifica que el máximo de Nitrito logrado, a pesar de que este catalizador tiene menor actividad, ocurre aproximadamente 10 min después y es del doble de concentración.

La cantidad e nitrito presente a los 110 min esta muy por encima del valor permitido, 5 ppm Nitrito.

Producción de amonio

La producción de amonio es mayor para el catalizador con mayor proporción de metales.

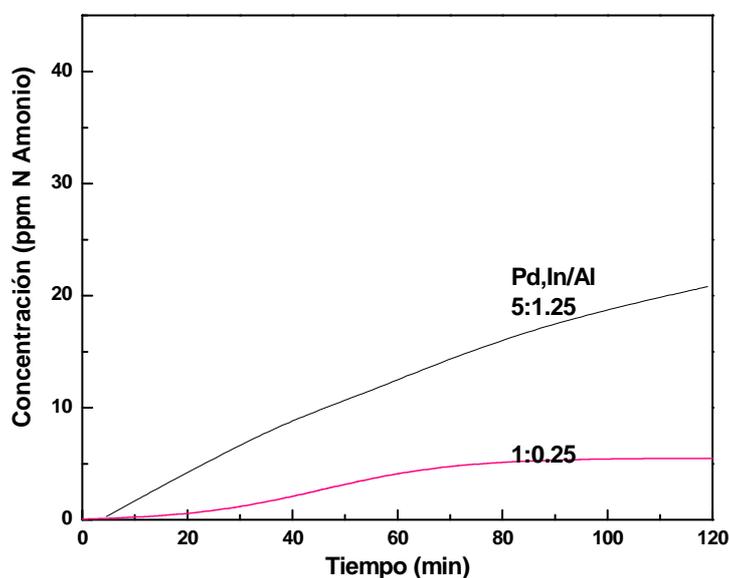


Figura 38: Producción de Amonio en función del tiempo para el catalizadores Pd,In/Al₂O₃. Comparación con catalizador de Pd,In/Al₂O₃ 1:0.25.

Se calculó la selectividad al 50% de conversión. Se obtiene que el catalizador 1:0.25 presenta una selectividad a amonio de 4.4% y el 5:1.25 tiene un valor de 13.4%, esto es alrededor de 4 veces mayor que el de menor carga metálica.

Conclusiones

Los análisis de TPR sugieren la existencia de partículas interactuantes Pd,In en los catalizadores frescos. Luego de la evaluación catalítica se detectan fases segregadas de Pd (presencia de β HPPd_x) y de In (III).

Los espectros IR, obtenidos luego de la quimisorción de CO, permiten distinguir fenómenos de agregación que se observan en las partículas luego de la reacción. Además se ve claramente en la muestra usada Pd,In/Al 1:0.25, a diferencia de la otra muestra usada, la presencia de una banda de gran intensidad asociada a la formación de CO_3^{2-} y HCO_3^- . Estas especies adsorbidas, se pueden incluir como uno de los factores que inducen la inhibición del catalizador cuando se co-alimenta CO_2 . En la bibliografía consta que el bicarbonato tiene una estructura tetraédrica similar a la del nitrato y que probablemente se una al sitio activo y que induzca la pérdida de actividad observada experimentalmente.

En los DRX de los catalizadores frescos no se encuentran bandas características de las fases metálicas. Luego de someter los catalizadores a la evaluación se visualizan bandas características de especies cloradas, en proporción directa a la actividad del catalizador, propiedad que guarda relación directa con el agregado de HCl para neutralizar los OH generados durante la reacción. La aparición de bandas de fases metálicas indica un aumento del tamaño de las partículas.

El análisis por TEM de las muestras frescas y usadas evidencia importantes cambios morfológicos de las partículas, las cuales aumentan el tamaño promedio.

Por XPS, se sugiere la presencia de especies intermetálicas InxPdy, además se observa que esta especie se encuentra principalmente en el catalizador con mayor actividad (Pd,In/Al 1:0.25).

Con respecto a la evaluación catalítica se encuentra que a mayor relación Pd/In mayor es la velocidad inicial de reacción.

Otro dato importante es que el catalizador más activo (Pd,In 1:0.25) alcanza la concentración en la cual el agua cumple la norma para nitratos a los 25 min de reacción. Aquí hay que destacar que siempre se parte de 100 ppm N

Nitrato que es igual a 443 ppm Nitrato y que la norma dice que el agua es potable cuando presenta una concentración menor o igual a 45 ppm Nitrato.

Si analizamos la concentración de nitritos en el momento en que el catalizador alcanza la concentración de nitratos que cumple la norma, se encuentra una concentración de 2.3 ppm Nitrito, lo exigido es 0.1 ppm Nitrito.

Al evaluar la concentración de amonio, al momento en que el catalizador alcanza la conversión de nitratos que permite al agua entrar en norma, se observa que para el catalizador 1:0.25 se tienen 1.3 ppm Amonio (la Norma, ver Tabla 2, página 17, pide 0.2 ppm Amonio).

Es importante destacar que la mayor actividad, parece guardar relación directa con la con la composición de la fase intermetálica, más que con el porcentaje metálico presente en el catalizador.

Catalizadores de Pd,In/SiO₂

Caracterización de catalizadores

Reducción a Temperatura programada (TPR)

En la Figura 39 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de Pd,In/SiO₂. En ellos se aprecia claramente, la tendencia general ya descrita con anterioridad para los catalizadores de Pd,In soportados en Al₂O₃.

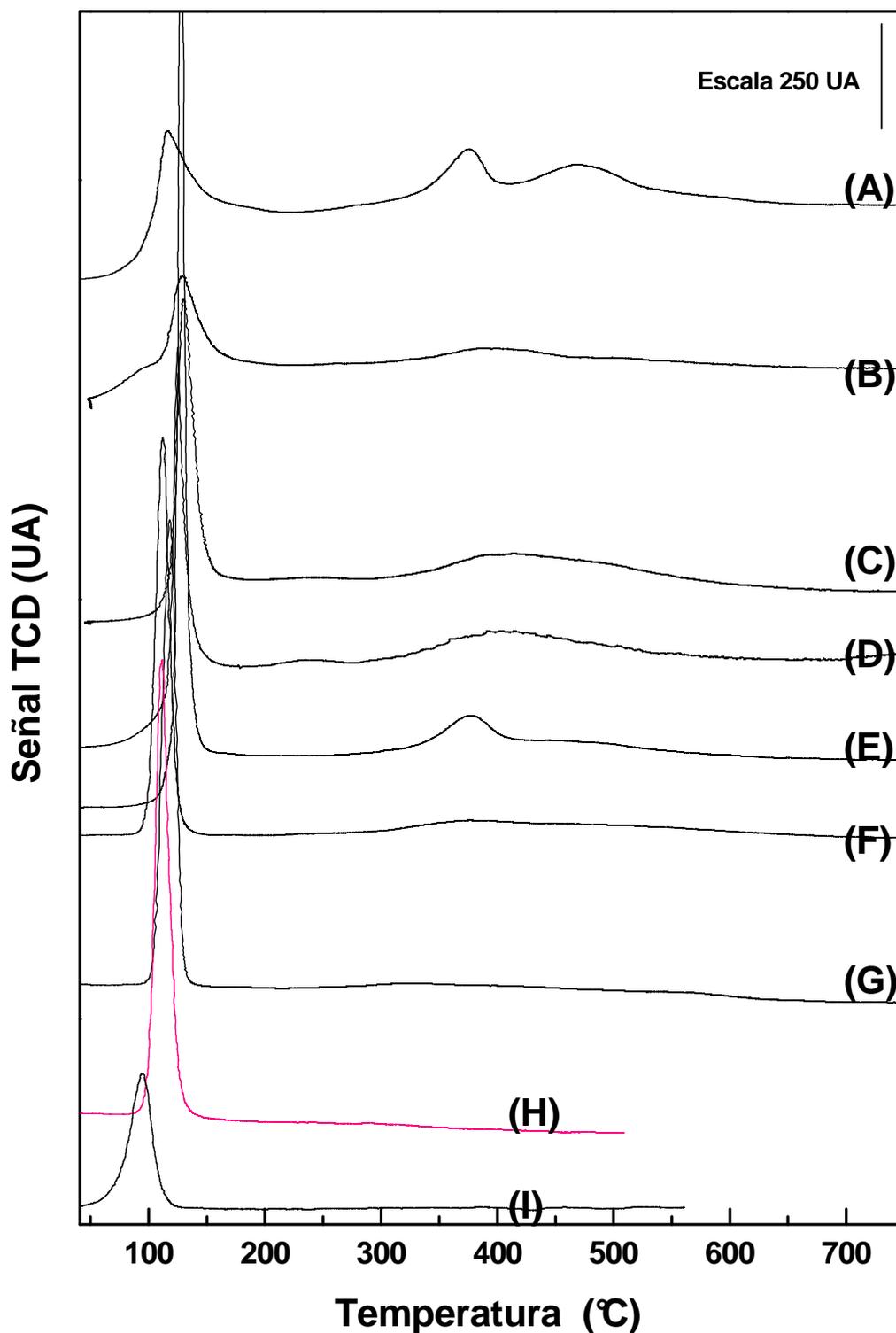


Figura 39: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd,In/SiO₂:

- | | | |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| (A) Pd,In/Si 0.5:1.8, | (D) Pd,In/Si 1.0:1.0; | (G) Pd,In/Si 1.0:0.25; |
| (B) Pd,In/Si 0.5:0.9; | (E) Pd,In/Si 1.5:0.9; | (H) Pd/Si 1%; |
| (C) Pd,In/Si 1.0:1.2; | (F) Pd,In/Si 1.0:0.5; | (I) Pd/Si 1% |

A mayor contenido de In, la temperatura del primer máximo de reducción se desplaza hacia valores mayores, en un rango entre 112 y 129°C.

Este rango es ligeramente más amplio que para los catalizadores soportados en Al_2O_3 y esto se debe a la menor interacción de las fases óxido con el soporte, que permite una mayor libertad de interacción entre los metales, y por lo tanto es de esperar diferencias en la disposición de las fases metálicas en comparación a los catalizadores soportados en alúmina.

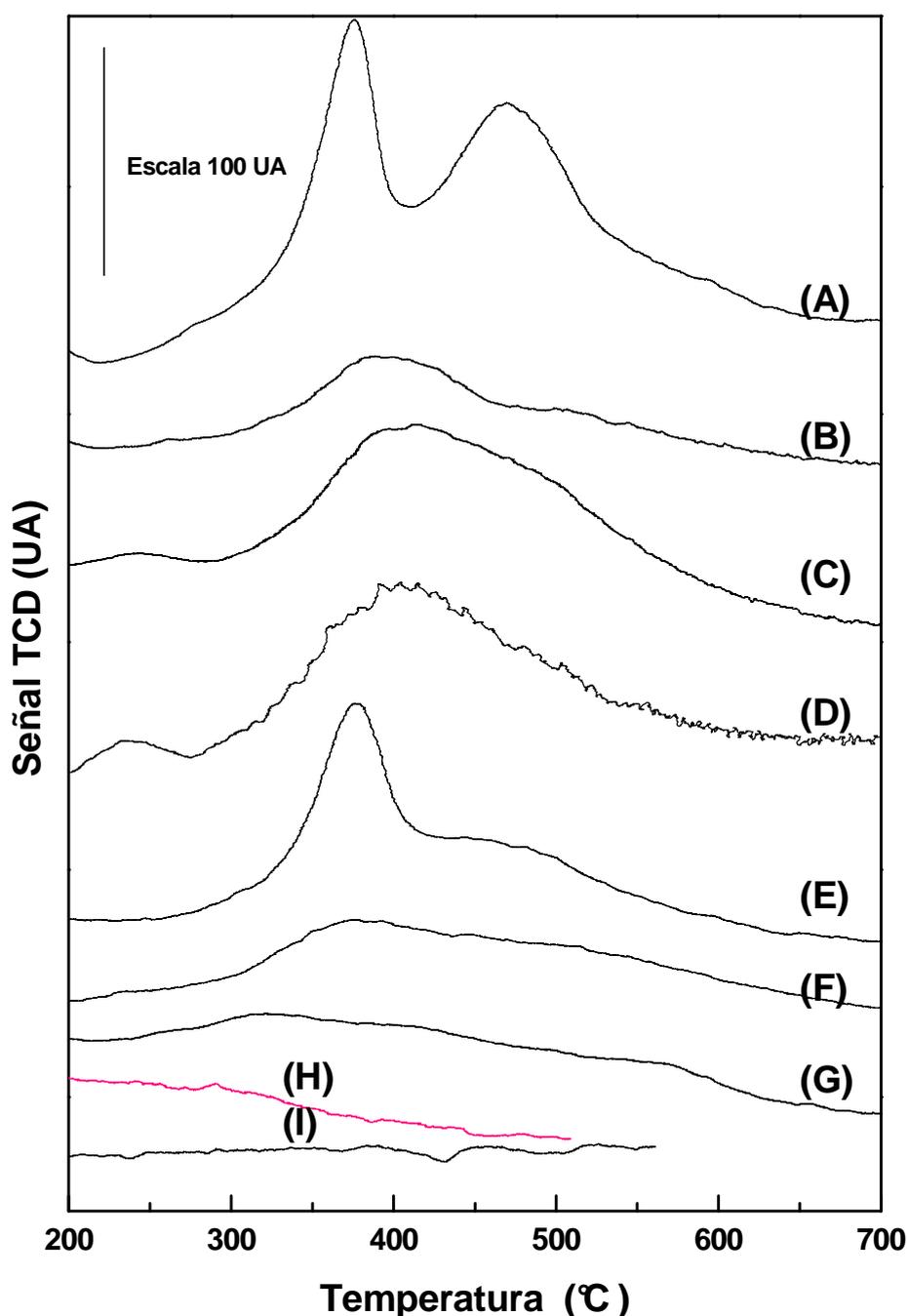


Figura 40: Ampliación de la zona de mayores temperaturas de los perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd,In/SiO₂: (A) hasta (I) idem Figura 39.

También se puede apreciar que el ancho de los picos disminuye notablemente y se tornan muy esbeltos en este soporte. Esto también es atribuible a que la interacción de las partículas con el soporte es menor y por lo tanto existen menor cantidad de dominios con diferentes propiedades redox.

Este máximo a baja temperatura se asocia a las especies compuestas por Pd e In o bien por los $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$, como ya se verificó anteriormente para los catalizadores soportados en Al_2O_3 .

El In, luego del proceso de calcinación, se encuentra en su forma más oxidada y en forma aislada o en interacción con el Pd. Esta interacción se refleja en la presencia de bandas de reducción en temperaturas menores a las esperadas para el In_2O_3 .

En este soporte, se distingue en la zona de mayores temperaturas la presencia de un pico desdoblado o bien con un hombro muy evidente hacia mayores temperaturas.

Este último pico es asociado a la presencia de partículas de In que no interactúan con el Pd y el hombro se relaciona con las partículas que se encuentran en diferentes dominios redox tal como en el interior de partículas de In, sitio donde las partículas metálicas son menos reducibles. La Figura 40 muestra el detalle de esta zona.

En la Tabla 13 se detallan los datos obtenidos de la integración de las bandas de reducción. En este caso, independientemente del soporte se habría esperado también la reducción total de las especies óxido.

Se encuentra que la fracción del máximo que se reduce está entre un 54 y 70%. Al observar la Figura 41 (A), se detecta una ligera tendencia hacia la mayor reducibilidad a medida que aumenta la relación Pd/In.

En este soporte, la fracción máxima que se reduce en conjunto, es ligeramente mayor a la obtenida para sus análogos soportados en Al_2O_3 , lo cual es consistente con los comentarios realizados más arriba.

Tabla 13: datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pd,In/SiO₂

Catalizador Pd,In /SiO ₂	Total H ₂ (μmol de H ₂ /g catalizador)	Total μmol metálicos/g catalizador	Fracción máxima que se reduce	TM (°C)
1.0:0.25	104	172	60	118, 343
1.0:0.5	140	199	70	112, 373
1.5:0.9	175	315	56	128, 373
1.0:1.0	174	254	69	125, 403
1.0:1.2	166	275	60	129, 410
0.5:0.9	105	170	62	128, 394
0.5:1.8	145	268	54	117, 375

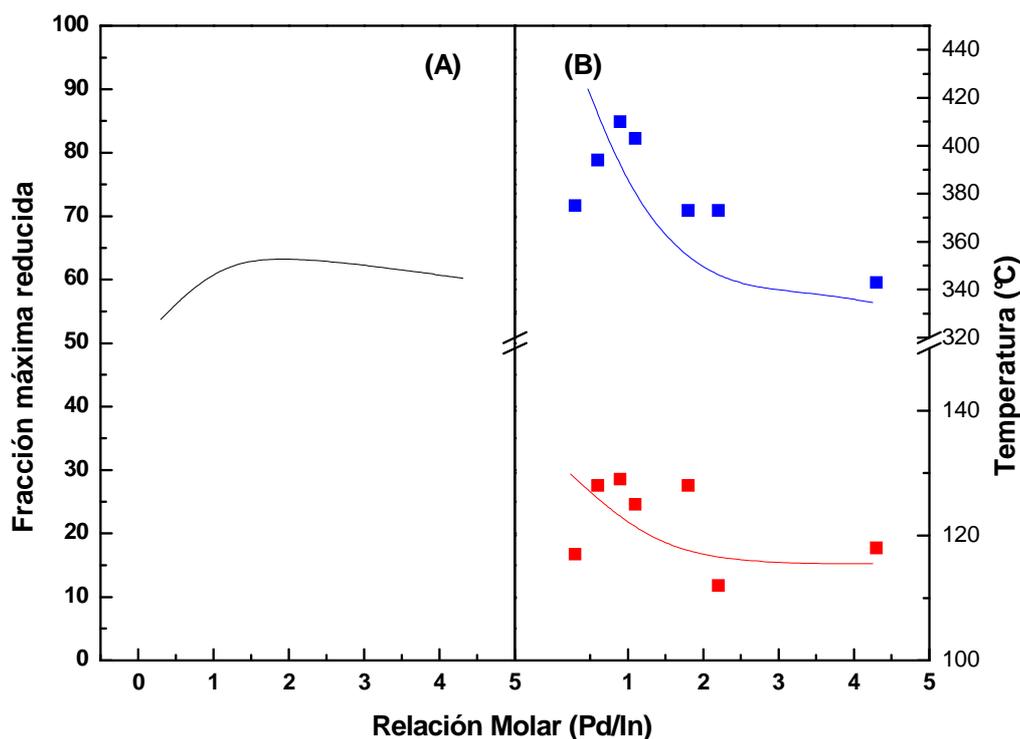


Figura 41: (A) Fracción máxima que se reduce vs Relación molar en cada catalizador; (B) Temperatura de Reducción vs Relación molar en cada catalizador.

En la Figura 41 (B) se ve una ligera tendencia hacia valores de TM menores a medida que disminuye el contenido de In en el catalizador. Este

comportamiento también fue verificado para los catalizadores soportados en Al_2O_3 .

La Figura 42 se presentan los perfiles de reducción de dos catalizadores y sus respectivos perfiles luego de ser evaluados en reacción. Nuevamente se aprecia un sustancial cambio en el comportamiento redox de las especies soportadas. En los perfiles de los catalizadores usados (2) se observa que el pico de reducción de baja temperatura presente en las muestras frescas, se redujo considerablemente, siendo casi indetectable. No obstante existe una pequeña componente del mismo, por lo que al igual que en las muestras usadas anteriores, es posible que el catalizador se desactive ligeramente debido a esta fracción de Pd que ya no esta disponible. También se detecta el pico a mayores temperaturas atribuido a la reducción de los óxidos de In.

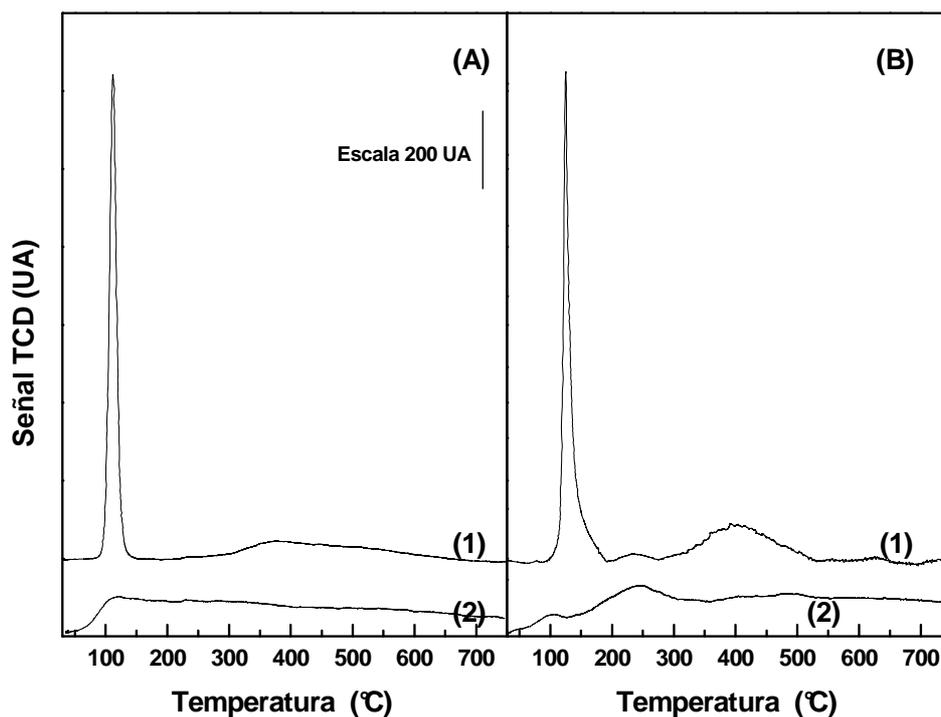


Figura 42: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores (A) Pd,In/SiO_2 (1:0.5) y (B) Pd,In/Si (1:1), condiciones: $40\text{cc min}^{-1} \text{H}_2/\text{Ar } 5\%$, velocidad calentamiento $10^\circ\text{C min}^{-1}$. (1) catalizador fresco (2) catalizador reducido hasta 450°C durante 30 min, empleado en reacción, secado a temperatura ambiente y reducido

Espectroscopia Infrarroja (IR)

El espectro de adsorción del CO en el catalizador de Pd/SiO_2 , no sugiere la presencia de CO linealmente adsorbido sobre Pd^0 (2071 cm^{-1}). Las bandas

entre 1800-2000 cm^{-1} se asignan al CO unido en forma puente a partículas de Pd de diferentes tipos. Este comportamiento implica una baja dispersión en el soporte.

La incorporación del In, produce un aumento en la dispersión o en la distancia entre los átomos de Pd, ya que aparecen bandas en 2063 y 1890 cm^{-1} correspondientes a CO linealmente unido.

La banda en 1960 cm^{-1} y el hombro en 2085 cm^{-1} son característicos de CO adsorbido puente y terminal sobre Pd totalmente reducido [34].

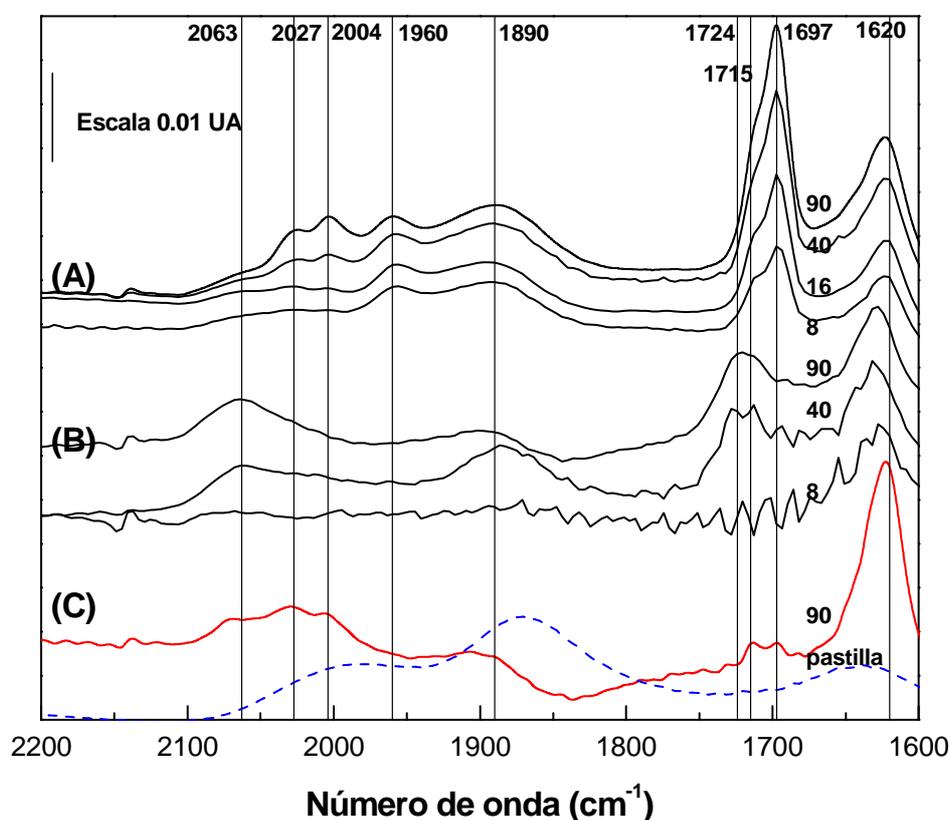


Figura 43: Espectros IR obtenidos para los catalizadores de Pd y Pd,In frescos y usados soportados sobre SiO_2 ; (A) Pd/ SiO_2 x 0.5; (B) Pd,In/ SiO_2 1:0.25 Fresco, (C) Pd,In/ SiO_2 1:0.25 usado, (-----) pastilla.

Se observan las bandas en 1620, 1450 y 1220 cm^{-1} (éstas dos últimas no son mostradas) propias de los carbonatos unidos en forma puente

La incorporación del In produce un incremento en la banda de CO lineal y una disminución en la intensidad de la banda puente. Esto ocurre porque el In se deposita sobre o muy próximo al Pd, modificando su ambiente electrónico, impidiendo que el mismo sea capaz de quimisorber el CO (2065 cm^{-1} aumenta, 1890 cm^{-1} constante o disminuye, 1960 cm^{-1} prácticamente desaparece).

En estos catalizadores la región de los OH presenta únicamente la banda característica del OH en 3740 cm^{-1} , la cual se hace menos intensa a medida que se aumenta el % de In. Esto indicaría que el mismo se deposita sobre estos OH terminales. Al respecto de la zona de menores frecuencias de los carbonatos no se puede hacer ninguna inferencia puesto que el soporte tiene una alta absorbanza en esa zona.

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 44 se presentan los difractogramas de algunos catalizadores de Pd soportados en SiO_2 . En el espectro (H) se presenta el soporte SiO_2 , donde (-----) corresponde a su banda principal (PDF 27-605).

En (A) se ve un catalizador monometálico de In/ SiO_2 al 5%, preparado por impregnación de la sal de In clorada. Se detectan numerosos picos, entre ellos, el correspondiente a la fase In_2O_3 . Esta se caracteriza por tener bandas de alta intensidad en 30.6° y 51° (PDF 6-416 y 22-236 (●)). También, dada la alta concentración de Cl, provenientes del precursor es posible plantear la existencia de especies óxido cloradas (▲) como por ejemplo InOCl (PDF 11-510) con máximos en 24°, 33° y 51° o InCl (PDF 26-765 ó 26-764) con picos a 28.9°, 24.3° y 30°.

En el perfil (B) se detecta un pico que puede ser asociado, a In con bajo estado de oxidación, dado que se trata de la muestra reducida, por ejemplo InCl_2 que presenta un máximo en 15.3° (◆) (PDF 19-581).

En (C) se encuentran dos bandas características de PdIn_3 (PDF 21-407, ◆), y una del PdO (PDF 46-1211, ►).

En (D) se detecta un pico asociable al Pd metálico (PDF 46-1043, ★).

En (F) y (G) son los difractogramas obtenidos para las muestras frescas y reducidas de Pd soportado en SiO_2 . En ellas se observa el mismo efecto descrito en los catalizadores soportados en Al_2O_3 , la aparición de una banda propia del oxicloruro de Pd (■). También se distinguen bandas propias del PdO (PDF 46-1211, ►) y en el perfil (G) se detecta un pico que puede asociarse al Pd metálico (PDF 46-1043, ★), este pico también es detectable en el (E).

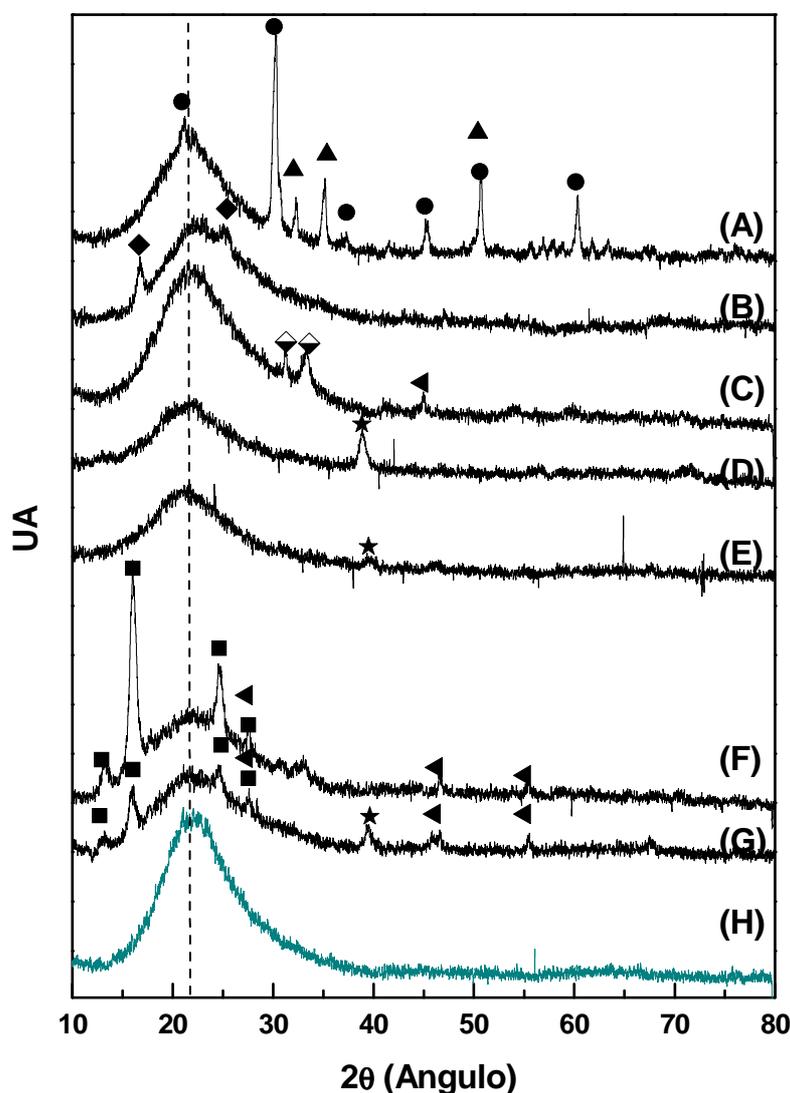


Figura 44: Perfiles de Difracción de rayos X de catalizadores Pd,In/ SiO_2 ,
 (A) In/Si 5% fresco; (E) Pd/Si 1% reducido a partir del precursor nitrado,
 (B) In/Si 0.9% reducido; (F) Pd/Si 1% Fresco;
 (C) Pd,In/Si 1.5:0.9 fresco; (G) Pd/Si 1% Reducido;
 (D) Pd,In/Si 1.5:0.9 reducido, (H) SiO_2 .

Microscopia electrónica de barrido (TEM)

Las muestras frescas fueron reducidas 30 min a 450°C en flujo de H₂, de manera que las partículas metálicas, que son más oscuras que las oxidadas, se diferenciaron de la matriz en la que se encuentran soportadas.

En la Figura 45 se distinguen pequeñas partículas metálicas aisladas. En la Tabla 14 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las partículas metálicas. La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso dieron: 4.86, 6.45 y 7.23 nm respectivamente. Aquí se distinguen partículas más grandes que en la Al₂O₃ y esto se asocia a la menor interacción que existe con el soporte.

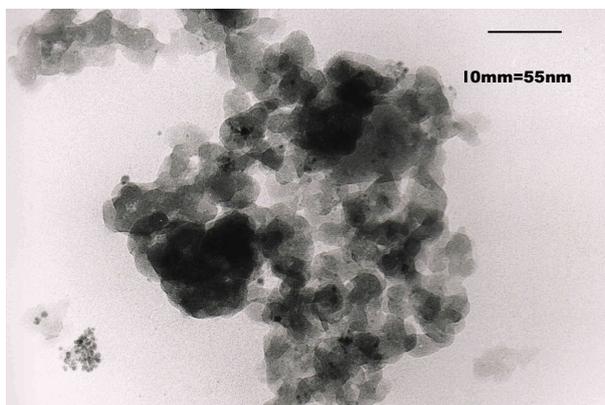
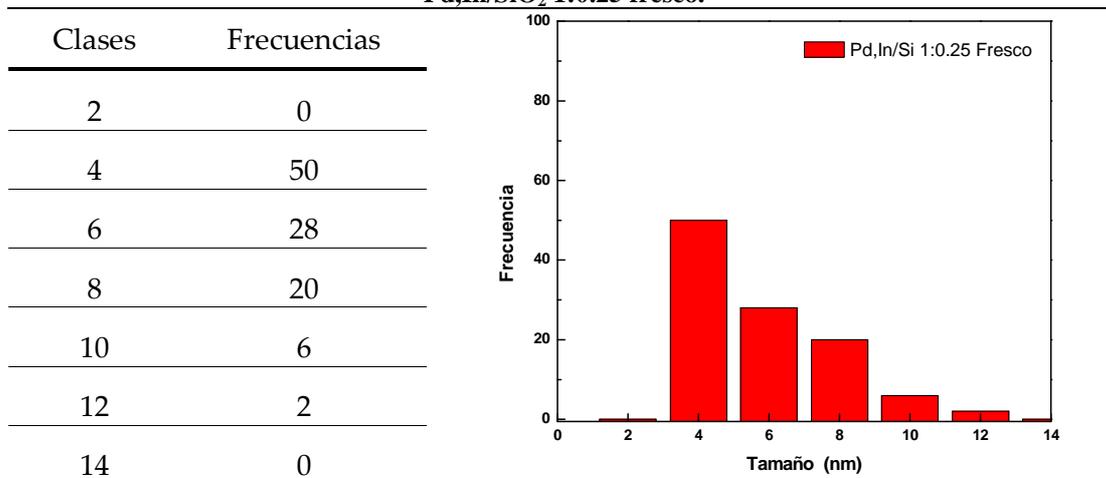


Figura 45: Catalizador Pd,In/SiO₂ 1:0.25 fresco, reducido

Tabla 14: Resultados obtenidos del recuento realizado sobre la fotografía TEM del catalizador Pd,In/SiO₂ 1:0.25 fresco.



En la Figura 46 se muestra una micrografía TEM del catalizador luego de ser usado en reacción. Se distinguen partículas metálicas de mayor tamaño que en la fotografía anterior. En la Tabla 15 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las partículas metálicas. La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso dieron: 7.55, 10.39 y 12.08 nm respectivamente. Estos valores son aproximadamente el doble de los obtenidos para los catalizadores frescos. Estos resultados, nuevamente sugieren un proceso de aglomeración de las partículas metálicas por acción del medio de reacción. Además al existir una menor interacción con el soporte y dada la baja dispersión inicial en estos catalizadores, se obtienen partículas de mayor tamaño.

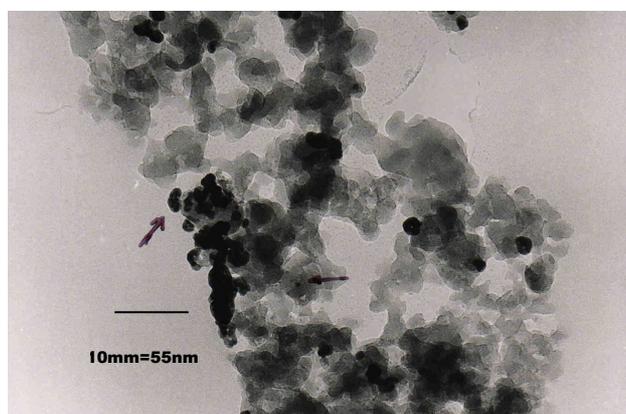
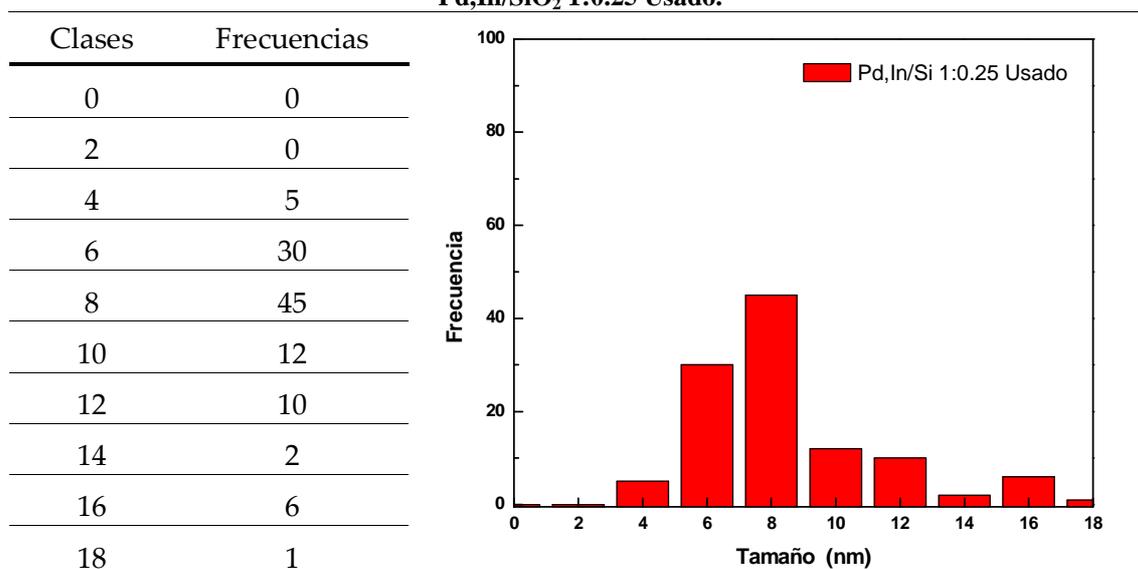


Figura 46: Catalizador Pd,In/SiO₂ 1:0.25 usado en reacción

Tabla 15: Resultados obtenidos del recuento realizado sobre la fotografía TEM del catalizador Pd,In/SiO₂ 1:0.25 Usado.



Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores de Pd,In/Si, en tres formas, (1) luego de su preparación únicamente calcinados 4 h a 500°C en aire, (2) reducidos 15 min a 450°C en H₂ y finalmente (3) usado (se secó luego de la reacción).

El In se encuentra principalmente como In₂O₃, ya que el pico de In 3d_{5/2} muestra una componente mayoritaria alrededor de 445.7 eV y solo en algunos casos una segunda componente aparece en 443.5-443.9 eV. Este último pico se asocia con la presencia de compuestos intermetálicos Pd,In. Este compuesto también es detectado por DRX (ver Figura 44 (C) Y).

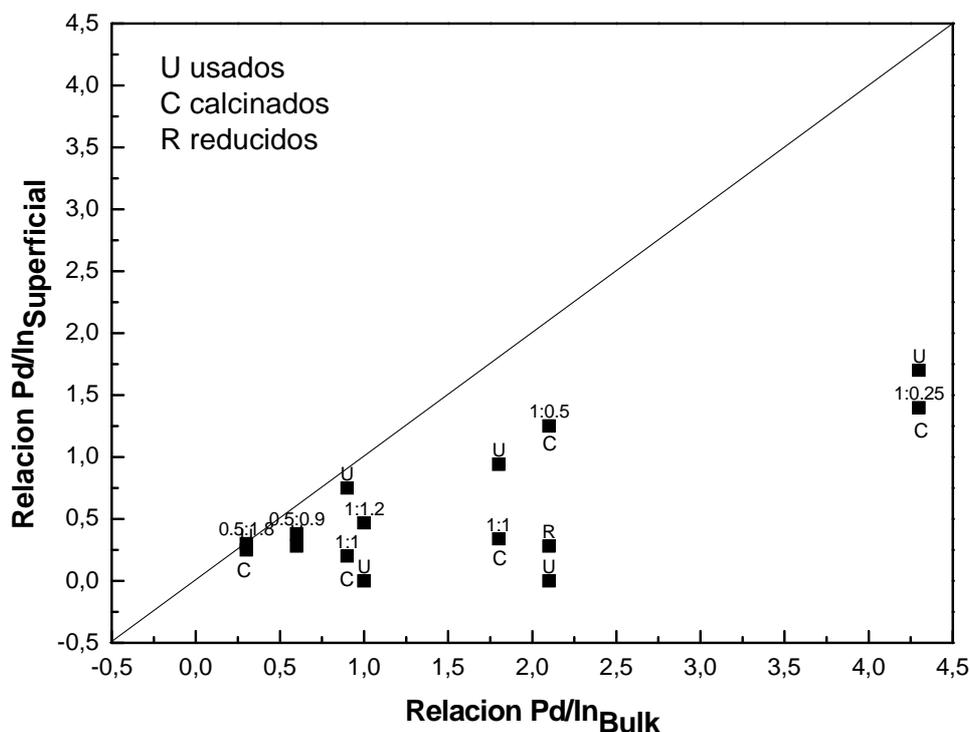


Figura 47: Relación entre Pd/In Superficial vs Pd/In Bulk para los catalizadores soportados en SiO₂.

Al igual que lo encontrado en los catalizadores soportados en Al₂O₃, el Pd 3d_{5/2}, puede ser deconvolucionado en dos picos para todos los catalizadores. La componente de mayor energía de enlace (337.9 – 337.0 eV) se asocia a las especies superficiales oxidadas de Pd [15] y el pico a baja energía de enlace (336.0 y 335.3 eV) es atribuido a las especies intermetálicas Pd,In.

Tabla 16: Resultados de XPS obtenidos para los distintos catalizadores de Pd,In soportados en SiO₂, frescos (calcinados 4hs a 500°C en aire), reducidos (10 min a 450°C con flujo de H₂), usados (empleados en la reducción de los NO₃⁻, filtrados y secados a temperatura ambiente)

Pd:In/SiO ₂	Energías de Enlace (eV)			Pd/Si	In/Si	Pd/In ^s ^a	Pd/In ^b
	Si 2p	Pd 3d _{5/2}	In 3d _{5/2}				
1.0:0.25	104.1	337.9 (45 %) 336.0 (55 %)	445.5 (82 %) 443.5 (18 %)	0.0080	0.005	1.4	4.3
Usada	104.1	337.4 (37 %) 335.9 (63 %)	445.3 (78 %) 443.6 (22 %)	0.0030	0.002	1.7	4.3
1.0:0.5	103.9	337.5 (81 %) 335.7 (19 %)	445.5(100%)	0.0031	0.001	1.25	2.1
Reducida	103.8	337.4 (40%) 335.3 (60%)	445.7 (80 %) 443.6 (20 %)	0.0005	0.004	0.28	2.1
Usada	103.7	ND ^c	445.8(100%)	0	0.003	0	2.1
1.5:0.9	103.6	338.2 (6%) 337.6 (76%) 335.4 (18%)	445.4 (97 %) 443.8(3 %)	0.0028	0.008	0.34	1.8
Usada	104.2	337.7 (60%) 335.5 (40%)	445.7 (96 %) 443.9 (4 %)	0.0050	0.005	0.94	1.8
1.0: 1.0	103.9	337.0 (75%) 335.7 (25%)	445.7(100%)	0.0027	0.006	0.47	1.0
Usada	104.0	ND	445.8(100%)	0	0.003	0	1.0
1.0:1.2	102.1	337.8 (15 %) 335.9 (85 %)	445.8(100%)	0.0013	0.007	0.20	0.9
Usada	103.9	335.6 (100%)	445.5 (62 %) 443.5 (38 %)	0.0008	0.0011	0.75	0.9
0.5:0.9	103.5	337.3 (24 %) 335.9 (76 %)	445.3 (93 %) 443.6 (7 %)	0.0036	0.009	0.38	0.6
Usada	104.3	337.6 (27 %) 335.3 (73 %)	445.9 (82 %) 443.6 (18 %)	0.0011	0.004	0.28	0.6
0.5:1.8	103.8	337.2 (21 %) 335.8 (79 %)	445.6(100%)	0.0030	0.010	0.30	0.3
Usada	103.8	337.2 (35%) 335.7 (65 %)	445.7(100%)	0.0011	0.004	0.25	0.3

^a Relación Pd/In superficial

^b Relación Pd/In bulk (el que tiene la muestra en su totalidad)

^c ND, No Detectable

En los catalizadores con 1.5% de Pd aparece una tercer componente que es asignada por *B. Pawelec et al* [19] a iones de Pd⁺² altamente dispersos, polarizados por encontrarse próximos o vecinos a cloruros. Esta misma asignación se hace para este caso, dado que el análisis del Wide Scan¹⁰ de la

¹⁰ Espectro con baja resolución y alta velocidad de adquisición que se realiza antes de comenzar a medir por XPS para distinguir posibles corrimientos de las energías de enlaces de los elementos en estudio.

muestra revela la presencia de cloruros en un 0.8%, el cual proviene de los precursores empleados en la preparación del catalizador.

Solo pequeños cambios se detectan en las muestras usadas de la mayoría de estos catalizadores. En las muestras 1:0.5 y 1:1 el %Pd se encuentra por debajo del límite de detección del sistema. Es interesante destacar que en estos dos catalizadores antes de la reacción, el Pd se encontraba principalmente como PdO, mientras que en los otros catalizadores la componente mayoritaria es la de menor energía de enlace. Con respecto al In $3d_{5/2}$ en estos dos catalizadores (y el de mayor contenido de In, 0.5:1.8) sólo presentan un componente relacionado con la presencia de In_2O_3 y la ausencia de compuestos intermetálicos en ambos catalizadores.

En general, la relación Pd/Si es mas baja luego de que el catalizador fue expuesto al medio de reacción, excepto para los catalizadores 1.5:0.9, lo cual se relaciona con la presencia de Pd asociado con iones cloruros, encontrados en la muestra fresca.

En la Figura 47 se muestra que a medida que la relación Pd/In bulk aumenta se produce un enriquecimiento superficial de In relativo a Pd.

Evaluación de catalizadores

Conversión de nitratos

En la Figura 48 se presentan los resultados obtenidos para el proceso de evaluación de los catalizadores.

Se puede ver que, al igual que aquellos soportados en Al_2O_3 , los catalizadores 1:0.25 y 1.5:0.9 son los mas activos. El resto no supera el 60% de conversión a los 120 min de reacción.

La secuencia de actividad (antes de alcanzar el 10% de conversión) es $1:0.25 > 0.5:1.8 > 1:1 > 1.5:0.9 > 0.5:1.8 > 1:1.2 > 0.5:0.9 > 1:0.5$. Siempre se comparan los catalizadores en esta conversión, puesto que se puede afirmar que el catalizador aun no se ve afectado por ninguna condición del medio o de la reacción en si misma que pueda hacer que disminuya su actividad.

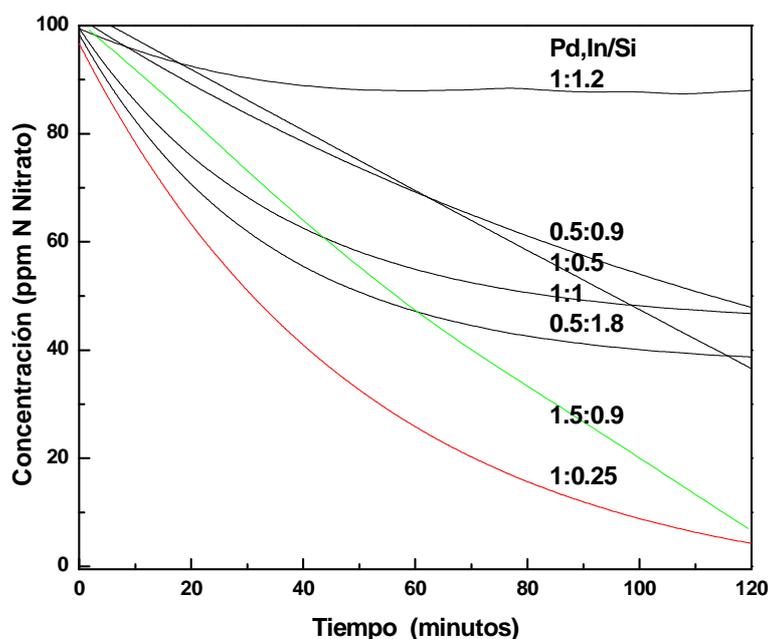


Figura 48: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/SiO₂

En estos catalizadores, las velocidades iniciales son altas, pero inferiores a las obtenidas con los catalizadores soportados en Al₂O₃. Además se observa un efecto similar en aquellos catalizadores con mayores contenidos de In, los cuales inicialmente tienen altas tasas de conversión pero esta cae al no poder regenerar el sitio activo necesario para el paso inicial de la reacción.

Los catalizadores con las cargas metálicas 1:0.25 y 1.5:0.9 son los únicos que llegan a convertir el 90% y llegar a la concentración fijada por la norma. El primero llega a los 100 min y el segundo a los 120 min.

Producción de nitritos

La producción de nitritos, como se ve en la Figura 49, es muy baja. En ningún caso fue superior a las 4 ppm N NO₂⁻ (17.7 ppm NO₂). Las curvas de concentración de nitritos en función del tiempo son típicas de un intermediario

de reacción, detectándose en algunos casos el máximo de la curva, como por ejemplo en el catalizador (1:1).

El no detectar nitrito, es atribuido a dos fenómenos. Por un lado, como el NO_2^- es un intermediario primario, tan pronto como se produce es consumido por el avance de la reacción hacia N_2 o hacia NH_4^+ dependiendo de la selectividad del sistema [21]. La otra teoría postula que el sitio donde se produce la reducción del nitrito es el mismo que el que cataliza la reducción del nitrato, o que al menos están tan cerca espacialmente que no es necesario que el nitrito sea liberado al medio de reacción (lo cual sería evidenciado por un aumento en la concentración de esta especie en el medio), y que directamente sin ser liberado es reducido. Esto además ocurre en catalizadores con altas cargas de metales y en aquellos en los cuales la dispersión de los sitios es muy buena [5].

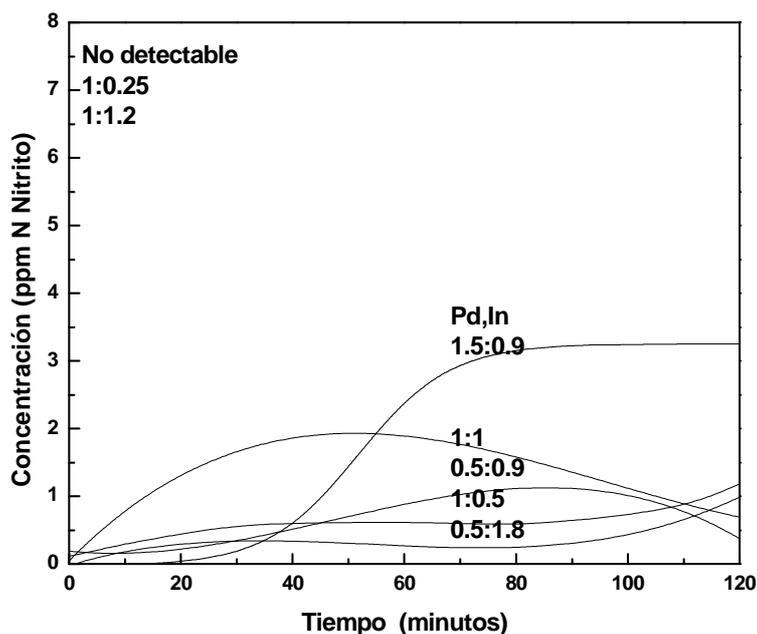


Figura 49: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/ SiO_2

A los 100 min de reacción el catalizador 1:0.25 cumple con la norma para nitritos, no siendo detectable el mismo.

Producción de amonio

La producción de NH_4^+ evidenciada por estos catalizadores es menor que la que se encuentra en los catalizadores soportados en Al_2O_3 . Pero esto no es inesperado puesto que las conversiones de estos catalizadores también son menores en comparación con los soportados en Al_2O_3 .

La producción de NH_4^+ es menor a las 5.5 ppm N NH_4^+ (7.1 ppm NH_4^+). El orden de producción es $1.5:0.9 > 1:0.5 > 1:1 > 1:0.25 > 0.5:0.9 > 0.5:1.8$ y por debajo del límite de detección de la técnica para $1:1.2$, lo que es coincidente con la baja actividad que este catalizador presenta.

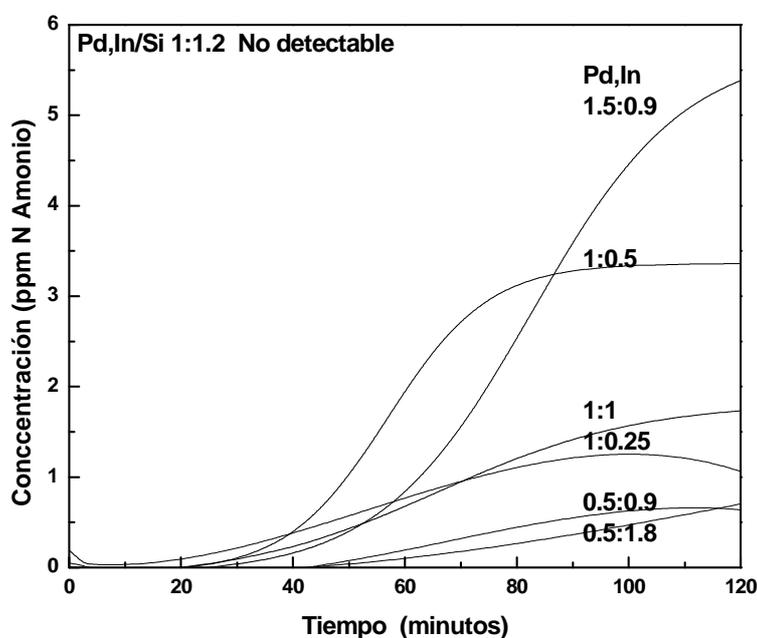


Figura 50: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/SiO₂

A los 100 min el catalizador 1:0.25 produjo alrededor de 1 ppm N Amonio.

Conclusiones

Los análisis de TPR arrojan los siguientes resultados, por un lado a mayor contenido de In, la temperatura del primer máximo de reducción se desplaza hacia valores mayores. Los picos son muy esbeltos en comparación con sus análogos soportados en Al_2O_3 , esto se atribuye a una menor interacción

con el soporte que determina menor proporción de partículas con ambientes redox distintos. Existe, en la zona de mayores temperaturas un pico desdoblado asociado a la presencia de partículas de In que no interactúan con el Pd y aquellas que se encuentran en interacción. La fracción del máximo que se reduce es ligeramente mayor que para los catalizadores soportados en Al_2O_3 y las temperaturas de los máximos tienden a disminuir a menor contenido de In en el catalizador.

Los TPR de catalizadores usados y frescos son notablemente diferentes. El pico a baja temperatura, en las muestras usadas, prácticamente no se observa, esta ausencia puede deberse a que durante la reacción los cloruros son lavados y el Pd se reduce a temperaturas menores a las detectables con el equipo o simplemente que el oxicloruro de Pd permanezca reducido luego de la reacción. El pico a mayores temperaturas, atribuible al In, aparece y esto indica la segregación de esta fase.

La quimisorción de CO en los catalizadores bimetalicos provoca el bloqueo de las partículas de Pd que producen las señales puente aumentando notablemente la señal para las especies CO lineales. Esto indica que el In se dispone preferentemente sobre el Pd. Se distinguen bandas de carbonatos puente en 1660 y 1620 cm^{-1} . En la muestra usada se distinguen además las bandas de CO lineales en diferentes posiciones y la banda correspondiente a la formación de carbonatos aumenta notablemente. Esto es lógico puesto que el catalizador fue expuesto al medio acuoso y se liberaron sitios OH de los Cloruros, permitiendo al CO unirse y formar estas especies.

Los espectros de DRX, permiten distinguir a bajos ángulos, las especies cloradas al igual que en los catalizadores soportados en Al_2O_3 .

Al analizar las micrografías, se observa que se repite el comportamiento de los catalizadores soportados en Al_2O_3 . Dado la menor interacción existente con el soporte, las partículas en el catalizador sin uso, son aún más grandes que sus análogas en Al_2O_3 .

Según la espectroscopía fotoelectrónica el In se encuentra mayoritariamente como In_2O_3 . En algunos catalizadores aparece una segunda componente asociada a compuestos intermetálicos Pd,In. El Pd también presenta dos componentes, una de mayor energía relacionada con las especies superficiales oxidadas y una de menor energía asociado a compuestos intermetálicos Pd,In. No se distinguen grandes cambios en las muestras usadas respecto de las frescas por esta técnica.

En relación a la evaluación catalítica, al igual que en caso de los catalizadores soportados en Al_2O_3 , la velocidad de reacción aumenta a medida que aumenta la relación Pd/In. Sin embargo este aumento es considerablemente menor que el encontrado en los primeros catalizadores. Las conversiones son considerablemente menores, el catalizador Pd,In 1:0.25 alcanza el 90% de conversión a los 100 min de reacción, logra la concentración de norma y alcanza 1 ppm Amonio.

Comparación de Catalizadores de Pd,In soportados en Al_2O_3 y SiO_2

En la Tabla 17 se presenta un resumen de los datos obtenidos para los distintos catalizadores de Pd soportados sobre Al_2O_3 y SiO_2 .

Se puede afirmar que los catalizadores monometálicos son inactivos. El agregado de pequeñas cantidades de In aumenta la conversión de los nitratos. La velocidad inicial está fuertemente influenciada por la relación Pd/In encontrándose un máximo de actividad para 1:0.25.

De los dos soportes es la Al_2O_3 la que logra las mejores conversiones y moderadas selectividades a amonio.

En la superficie de los catalizadores se encuentran diferentes tipos de partículas metálicas, Pd e In, óxidos metálicos y partículas intermetálicas del tipo Pd_xIn_y .

Como conclusiones generales se encuentra que los catalizadores soportados en Al_2O_3 con altas relaciones Pd/In presentan las mejores conversiones y que éstas parecen relacionarse directamente con la velocidad inicial. Los dos catalizadores que lograron las mejores conversiones, fueron aquellos que tenían la mayor relación Pd/In y la única diferencia que es introducida por el soporte fue que el catalizador de alúmina producía más del doble de amonio, sin embargo la velocidad inicial es mucho mayor y logra convertir el 50% de los nitratos en la mitad del tiempo que su análogo soportado en SiO_2 . Estas diferencias se atribuyen a las diferentes cargas eléctricas superficiales que presentan los soportes, la diferente distribución de las especies metálicas, la formación de una especie intermetálica rica en In y que permite el balance de especies intermetálicas y monometálicas Pd que posibilitan la continuidad de la reacción.

Tabla 17: Resumen de los resultados de reacción

Catalizador	CR (Nppm) ^(a)			XNO_3^- (b)	SNH_4^+ (c)	SCN (d)	SNH_4^+ (e)	TR50% (f)	VR mg (g)	VR μ (h)	
	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+								
Pd,In Al_2O_3	0.5:1.8	68.8	4.3	0.0	31.2	0.0	86.2	0.0	NR	15.5	88.6
	0.5:0.9	86.0	2.7	0.7	14.0	5.0	75.7	5.0	NR	1.5	8.8
	1:1.2	56.2	1.4	0.0	43.8	0.0	96.8	0.0	NR	5.8	33.5
	1:1	14.5	ND ^(j)	0.7	85.5	0.8	99.2	0.8	35	7.6	43.9
	1.5:0.9	11.6	3.9	10.1	88.4	11.4	84.2	11.4	32	10.9	62.8
	1:0.5	0.4	ND	6.4	99.6	6.4	93.6	6.4	16	16.5	94.5
	1:0.25	0.0	0.1	19.6	100.0	19.6	80.3	19.6	14	80.7	461.2
Pd,In SiO_2	0.5:1.8	40.2	0.4	0.4	59.8	0.7	98.7	0.7	60	10.6	60.7
	0.5:0.9	54.1	1.2	0.6	45.9	1.3	96.1	1.3	120	2.2	12.6
	1:1.2	91.4	ND	0.0	8.6	0.0	100.0	0.0	NR	2.4	13.7
	1:1	48.0	1.1	1.6	52.0	3.1	94.8	3.1	76	7.4	42.5
	1.5:0.9	24.7	3.3	4.5	75.3	6.0	89.6	6.0	60	2.8	16.4
	1:0.5	47.3	0.4	3.3	52.7	6.3	93.0	6.3	100	2.3	13.5
	1:0.25	9.2	ND	1.3	90.8	1.4	98.6	1.4	30	8.8	50.7

(a) Concentraciones residuales luego de 100 min de reacción

(b) Conversión de NO_3^- luego de 100 min de reacción

(c) Selectividad a NH_4^+ luego de 100 min de reacción

(d) Selectividad hacia otros compuestos nitrogenados, principalmente N_2 , luego de 100 min de reacción

(e) Selectividad a NH_4^+ cuando se convierte el 50% de los NO_3^-

(f) Tiempo en min que demora el sistema en lograr el 50% de conversión (min)

(g) Velocidad de reacción inicial en (N ppm) (min^{-1}) (g catalizador⁻¹)

(h) Velocidad de reacción inicial en ($\mu\text{mol NO}_3^-$) (min^{-1}) (g catalizador⁻¹)

(i) NR no alcanza (reaches) esa conversión

(j) ND no detectable

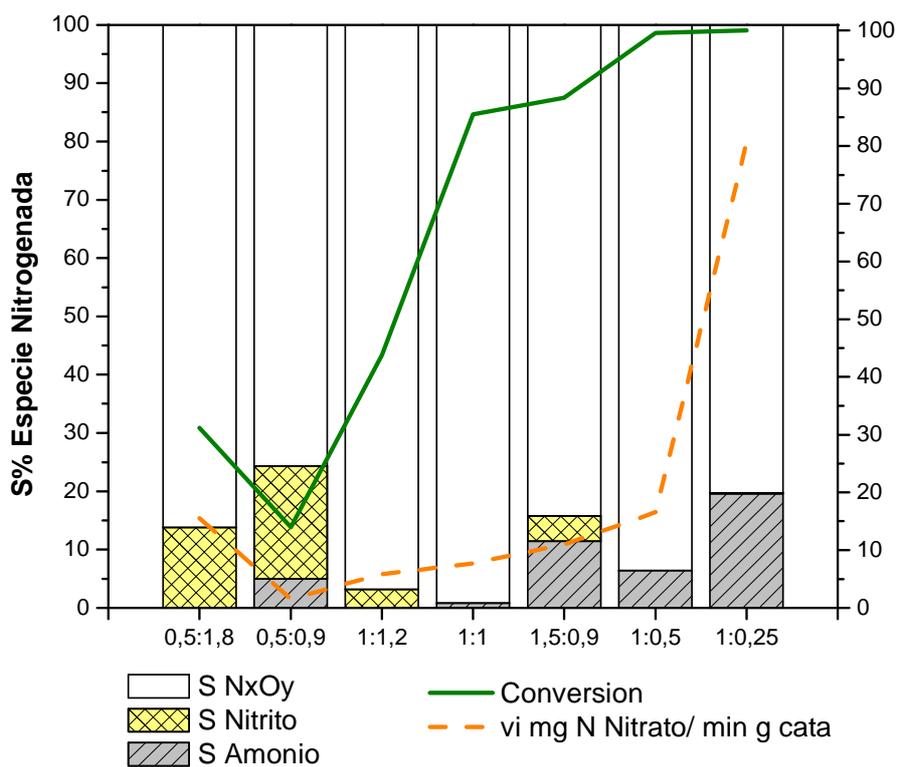


Figura 51: Catalizadores de Pd,In soportados sobre Al₂O₃.

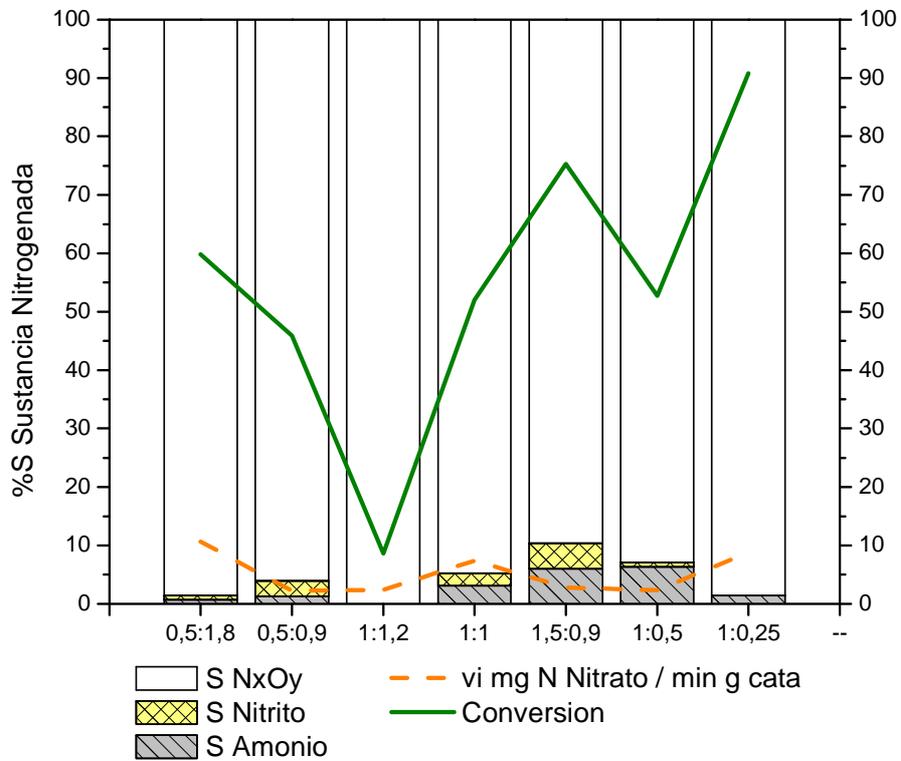


Figura 52: Catalizadores de Pd,In soportados sobre SiO₂.

Bibliografía

- [1] J.A. Perdigon-Melon, A. Gervasini, A. Auroux; *J. Catal.* 234 (2005) 421.
 - [2] E. E. Miro, L. Gutierrez, J. M. Ramallo Lopez, F. G. Requejo; *J. Catal.* 188 (1999) 375.
 - [3] F.B.Noroha, M.Baldanza, R.Monteiro, D.Aranda, A.Ordine, M.Schmal; *Appl. Catal. A: Gen.* 210 (2001) 275.
 - [4] C.M.Mendez, H.Olivero, D.E.Damiani, M.A.Volpe; *Appl.Catal. B: Environ.* 84 (1-2) (2008) 156.
 - [5] J.Sá, T.Berger, K.Föttinger, A.Riss, J.A.Anderson, H.Vinek, *J.Catal.* 234 (2) (2005) 282.
 - [6] W. Lin, Y.X. Zhua, N.Z. Wu, Y.C. Xie, I. Murwani, E. Kemnitz; *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 59.
 - [7] P. W. Park, C.S.Ragle, C.L.Boyer, M.L.Balmer, M.Engelhard, D.McCready; *J. Catal.* 210 (2002) 97.
 - [8] D.Roth, P.Gélin, M.Primet, E.Tena, *Appl. Catal. A: General* 203 (2000) 37.
 - [9] S. Chandra Shekar, J. Krishna Murthy, P. Kanta Rao, K. S. Rama Rao, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 191 (2003) 45.
 - [10] R. S. Monteiro, L. Dieguez, M. Schmal; *Catal. Today* 65 (2001) 77.
 - [11] W. Shen, Y. Ichihashi, H. Ando, M. Okumura, M. Haruta, Y. Matsumura, *Appl. Catal. A: Gen.* 217 (2001) 165.
 - [12] J.A.C. Dias, J.M. Assaf, *Appl. Catal. A: General* 334 (2008) 243.
 - [13] K. Persson A. Ersson, S. Colussi, A. Trovarelli, S.G. Järås, *Appl. Catal. B: Environ.* 178 (66) (2006) 175.
 - [14] G. Tonetto, M.L.Ferreira, D.E.Damiani; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 171 (2001) 123.
 - [15] V.Narayana Kalevaru, A.Benhmid, J.Radnik, M.M.Pohl, U.Bentrup and A.Martin; *J.of Catal.*, 246 (2007) 399.
-

-
- [16] A.Venezia, V.La Parola, B.Pawelwc, J.L.G.Fierro; *Appl. Catal. A* 320 (2007) 43.
- [17] T. Hirano, Y. Ozawa, T. Sekido, T. Ogino, T. Miyao, S. Naito; *App. Catal. A.*, 320 (2007) 91.
- [18] T. Skalá, K. Veltruská, M. Moroseac, I. Matolínová, G. Korotchenkov, V. Matolín; *App. Surf. Sci.* 205 (2003) 196.
- [19] B. Pawelec, A. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano, J. Campos-Martin, J.L. G. Fierro; *App. Surf. Sci.* 242 (2005) 380.
- [20] F. Passos, D. Aranda, M. Schmal; *J. Catal.*178 (1998) 478.
- [21] A. Pintar, J.Baptista, J.Levac, T.Kajiuchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1996) 81.
- [22] C. Amorim, M. A. Keane; *J. Coll.Interf. Sci.* 322 (2008) 196.
- [23] W.Gao, J.Chen, X.Guan, R. Jin, F. Zhang, N. Guan; *Catal. Today* 93-95 (2004) 333
- [24] M.Kancheva, M.U.Kucuhhal, S.Suzer; *J.Molec.Structure* 482 (1999) 19.
- [25] U. Prüsse, J. Daum, C. Bock, K.D. Vorlop, *Stud. Surf. Sci.Catal.* 130 (2000) 2237.
- [26] U. Prüsse, K.D. Vorlop, *J. Mol. Catal.* 173 (2001) 313.
- [27] G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferri, S.Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli, *Catal. Today* 55 (2000) 139.
- [28] H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 111.
- [29] K.Hadjiivanov, G.Vayssilov; *Adv.Catal.* 47 (2002) 307.
- [30] F.Noronha, M.Baldanza, R.Monteiro, D.Aranda, A.ordine, M.Schmal; *Appl. Catal. A: Gen.* 210 (2001) 275.
- [31] K.Foger, J.Anderson, *Appl. Surf. Sci.* 66 (1977) 101.
- [32] M. Skotak, Z.Karpinski, W.Juszczik, J.Pielaszek, L.Kepinski, D.Kazachkin, V.Kovalchuk, J.d'Itri; *J.Catal.* 227 (2004) 11.
- [33] R.Hicks, H.Qi, A.Kooh, L. Fischel; *J.Catal.* 124 (1990) 101.
-

- [34] O. S. Aleexeev et al, *Catal Today* 127 (2007) 187.
- [35] A. Pintar, M. Setinc, J. Levec; *J. Catal.* 174 (1998) 72.

Capítulo 4

**Catalizadores
Pt,In
soportados
sobre
 Al_2O_3 y SiO_2**

Capítulo 4

Catalizadores de Pt,In soportados sobre Al₂O₃ y SiO₂

Introducción

En este capítulo se desarrollan los resultados obtenidos de caracterización y evaluación catalítica de los catalizadores de Pt, soportados en Al₂O₃ y SiO₂.

Como se describe en el Capítulo 1, los catalizadores de Pt han sido estudiados, por numerosos autores, soportados sobre diferentes tipos de óxidos y promovidos por metales tales como Cu, Co, In. Este último será el objeto de estudio de este capítulo.

Se prepararon series de catalizadores con diferentes porcentajes metálicos, con el objetivo de encontrar aquel que consiguiese la mayor conversión de Nitratos y selectividad a N₂.

Los métodos de preparación y caracterización, así como también las técnicas empleadas en su caracterización fueron desarrollados en el Capítulo 2.

Catalizadores de Pt,In/Al₂O₃

Caracterización de catalizadores

Reducción a Temperatura programada (TPR)

Los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores de Pt soportados sobre Al₂O₃, se presentan en la Figura 53. En estos perfiles se distingue claramente un pico a baja temperatura, entre 220 y 260°C, propio de la reducción del PtO₂ y las especies In que se encuentran interactuando con el mismo.

Esto es comparable a lo observado en los catalizadores de Pd, sin embargo la temperatura del máximo es unos 100°C mayor y esto está de acuerdo con lo reportado en la bibliografía puesto que la temperatura de reducción del Pt depende de varios factores. Por un lado, dependiendo del precursor del metal se producirán máximos a diferentes temperaturas, tal como demuestran *Bae et al* [1] en su trabajo usando precursores nitrados o clorados, los que generan perfiles de reducción diferentes según la interacción de los precursores con el soporte. En este trabajo también se reporta que la reducibilidad de las partículas de Pt es mayor para precursores nitrados que para los clorados. Estos autores describen la presencia de un pico a mayores temperaturas asociado a partículas de Pt en fuerte interacción con el soporte.

Por otro lado estos autores resaltan la influencia de la calcinación sobre el proceso de sinterización, sugiriendo que a temperaturas mayores a los 500°C, durante esta etapa, se produce el aumento de la interacción con el soporte y la fijación de los contraiones clorados provenientes del precursor.

En la Figura 53 (J) se distinguen dos picos. El pico a baja temperatura, es propio de las especies Pt cloradas del tipo Pt^{IV}(OH)_xCl_y y el que reduce a mayor

temperatura es asociado a las especies $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y$ con mayor interacción con el soporte [2]. Estas especies se forman principalmente durante la calcinación a alta temperatura (400-500 °C).

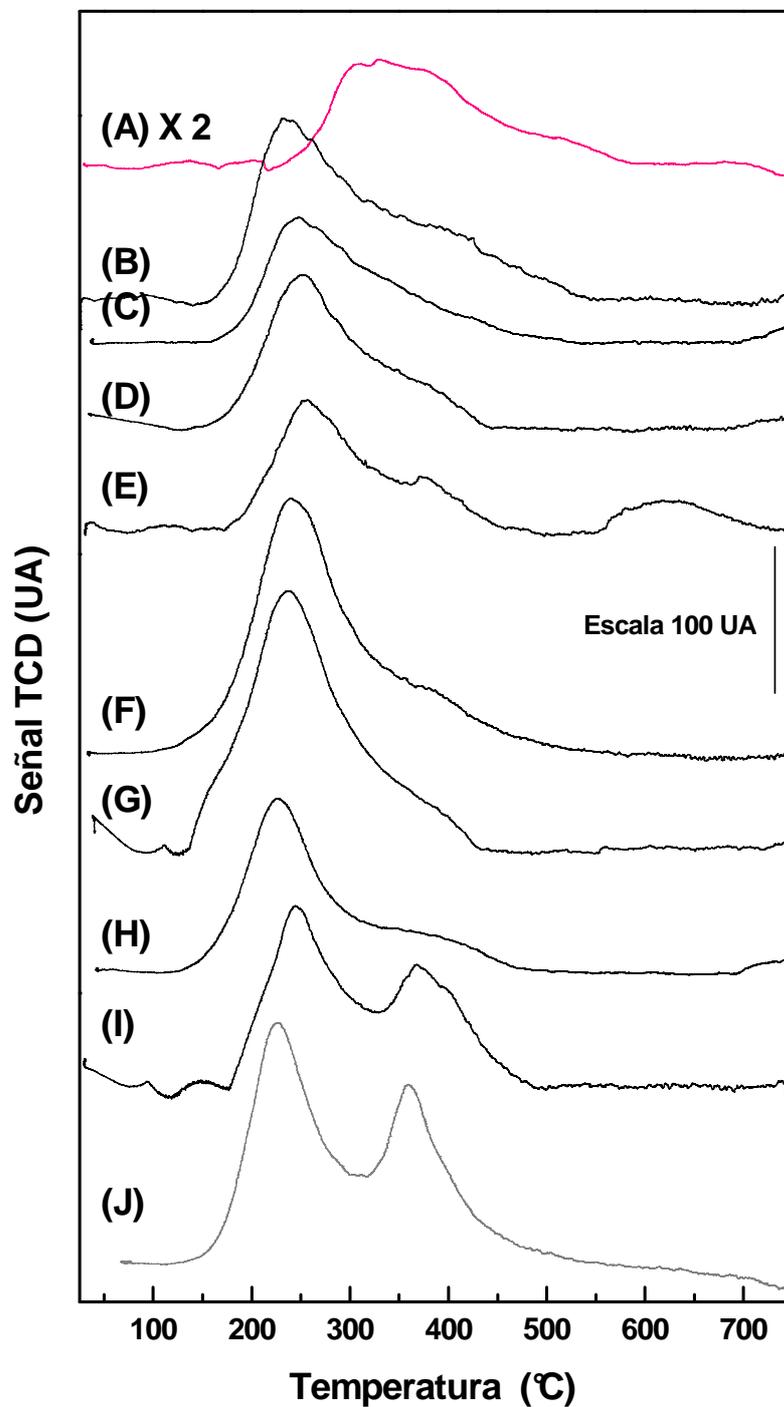


Figura 53: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores $\text{Pt,In/Al}_2\text{O}_3$:

- | | | |
|-----------------------|------------------------|----------------------|
| (A) In/Al 0.5% x 2, | (E) Pt,In/Al 1.0:1.0; | (I) Pt,In/Al 1:0.05, |
| (B) Pt,In/Al 0.5:1.8, | (F) Pt,In/Al 1.5:0.9; | (J) Pt/Al 1% |
| (C) Pt,In/Al 0.5:0.9; | (G) Pt,In/Al 1.0:0.5; | |
| (D) Pt,In/Al 1.0:1.2; | (H) Pt,In/Al 1.0:0.25; | |

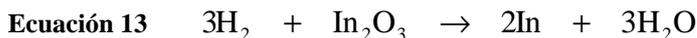
Para el catalizador de In/Al (Figura 53, A) se detecta un pico ancho a temperaturas alrededor de 350-400°C, atribuible a la reducción de las especies In_2O_3 altamente dispersas. Se observa un pequeño hombro en mayores temperaturas el cual se asigna a las partículas grandes de In_2O_3 aglomeradas en la superficie del catalizador [5] .

Los resultados obtenidos por TPR sugieren un comportamiento muy particular del sistema bimetálico. Se puede observar una tendencia clara que ocurre con el agregado de In, disminuyendo la cantidad de Pt en la forma de oxiclورو correspondiente al segundo pico del TPR (ver perfil J, Figura 53). Notar como este segundo pico gradualmente disminuye al pasar del Pt al Pt,In 1:0.5 en los perfiles J al G de la Figura 53. Esto sugiere que la interacción del Pt con el In se ve favorecida energéticamente respecto de la interacción de los compuestos $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y$ con el soporte.

Se considera que existe un efecto de la interacción entre la fase metálica de In y la de Pt puesto que la suma de los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de In y de Pt no se corresponde con el TPR obtenido para los catalizadores bimetálicos. En estos perfiles se verifica que a medida que aumenta el contenido de In, el segundo pico, observado en el Pt monometálico, comienza a disminuir, a expensas de la aparición de un pico con temperaturas intermedias. Este es asociado a las partículas de In en interacción con el Pt. Aquí la zona a 400°C propia del proceso de reducción de las especies de In oxidadas, no es detectada tan claramente como en el caso del Pd, y esto ocurre debido a que la temperatura de reducción del Pt es mayor y solapa los picos de reducción del In.

En general la reducción del In en estos catalizadores se distingue como un gran hombro en la zona de mayores temperaturas del pico asignado a la reducción del hidroxiclورو de Pt (el de menor temperatura).

Las ecuaciones que se plantean para calcular el porcentaje de reducción son las siguientes:



Por cada μmol de In_2O_3 se requieren 3 H_2 , para su completa reducción y por cada μmol de Pt se requieren 2 H_2 . En la Tabla 18 se presentan los resultados obtenidos del análisis de los TPR obtenidos para los distintos catalizadores.

Tabla 18: Datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pt,In/ Al_2O_3

Catalizador Pt,In / Al_2O_3	Total H_2 (μmol de H_2/g catalizador)	Máximo μmol metálicos /g catalizador	Fracción del máximo que se reduce (%)	TM^a ($^\circ\text{C}$)
1.0:0.25	95	73	78	225, 332
1.0:0.5	153	95	97	231, 365
1.5:0.9	164	155	63	244, 377
1.0:1.0	93	138	40	258, 363
1.0:1.2	115	156	44	246, 335
0.5:0.9	85	104	49	247, 321
0.5:1.8	113	182	37	258, 361

^(a) Temperatura del máximo de reducción

En la Figura 54 se grafican los porcentajes de reducción de la fase metálica *vs* la relación molar de Pt/In. Estos tienden a aumentar a medida que aumenta la relación Pt/In. Esto es consistente con el comportamiento que presentan el Pt y el In respecto de su reducibilidad. Es esperable que con el aumento del contenido del metal noble, aumente en forma directa la reducibilidad del catalizador.

Este comportamiento fue descrito por *Passos et al* [4] quienes lo asociaron a los diferentes métodos de preparación, los cuales permitían la formación de un escenario con múltiples tipos de clusters: monometálicos (de In o de Pt), átomos de In interactuando fuertemente con el soporte ($\text{In}^{+3}/\text{Al}_2\text{O}_3$), o interactuando con el Pt formando clusters bimetálicos. Esta última fracción puede presentar baja reducibilidad.

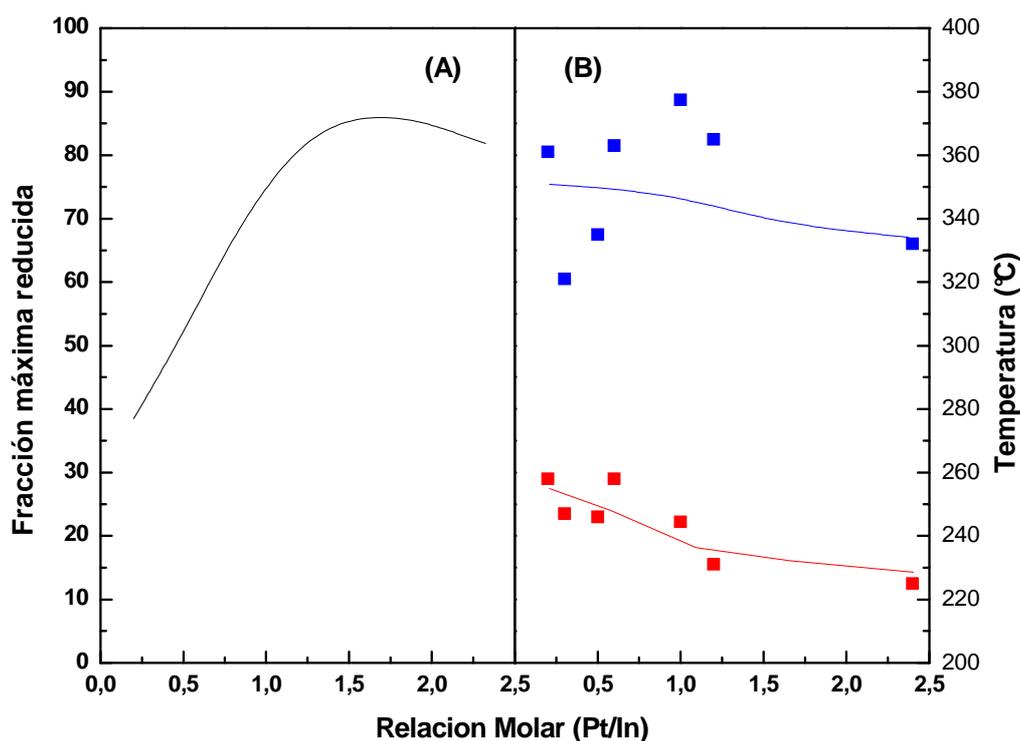


Figura 54: (A) Fracción del Máximo de Reducción vs Relación molar en cada catalizador. (B) Temperatura de Reducción vs Relación molar en cada catalizador

En la Figura 54 se grafican los máximos de temperatura obtenidos para las distintas relaciones molares Pt/In, y se observa una tendencia ligeramente decreciente en los máximos conforme disminuye el contenido de In. Notar que la dispersión de valores correspondiente a la temperatura del segundo máximo es mayor que en la del primero, para el cual la tendencia decreciente en función de la relación Pt/In es mucho mas clara. Esto se debe a que en la mayor parte de los perfiles, el segundo pico no ha sido resuelto, y la estimación del máximo se hizo con fines comparativos directamente de la envolvente total, sin deconvolucionar el perfil.

En la Figura 55 se verifica el cambio en las propiedades redox, que sufre el catalizador Pt,In/Al₂O₃ 1:0.25, luego de ser sometido a la evaluación catalítica. Este cambio se asigna a reorganizaciones de los clusters metálicos a nivel superficial, debido a las fuerzas electroestáticas fuertes a las que se ven sometidas las fases en el medio acuoso reductor. Este aspecto es discutido más adelante.

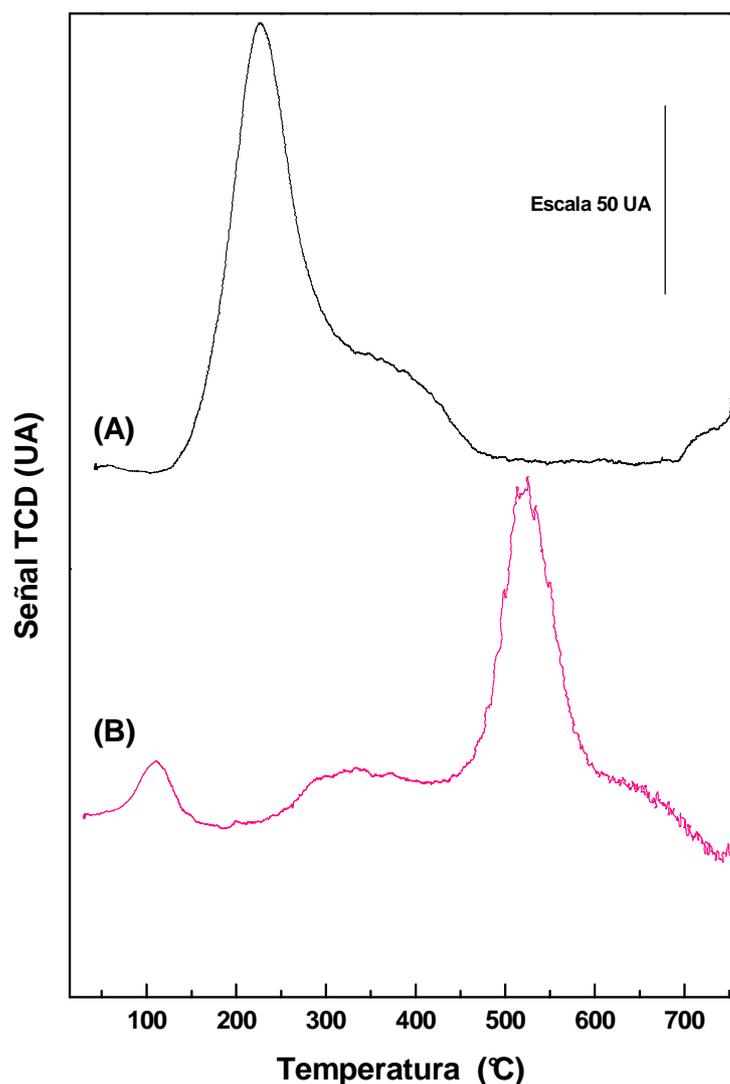


Figura 55: Perfiles de reducción a temperatura programada del catalizador Pt,In/Al 1:0.25 fresco(A) y usado en reacción(B).

Espectroscopía Infrarroja (IR)

Pt/Al₂O₃ (1%)

La Figura 56 (A), muestra los espectros IR obtenidos del catalizador monometálico de In/Al₂O₃ sin exposición y con exposición a CO (40 Torr). Se observa que el In soportado es incapaz de quimisorber el CO a esta temperatura.

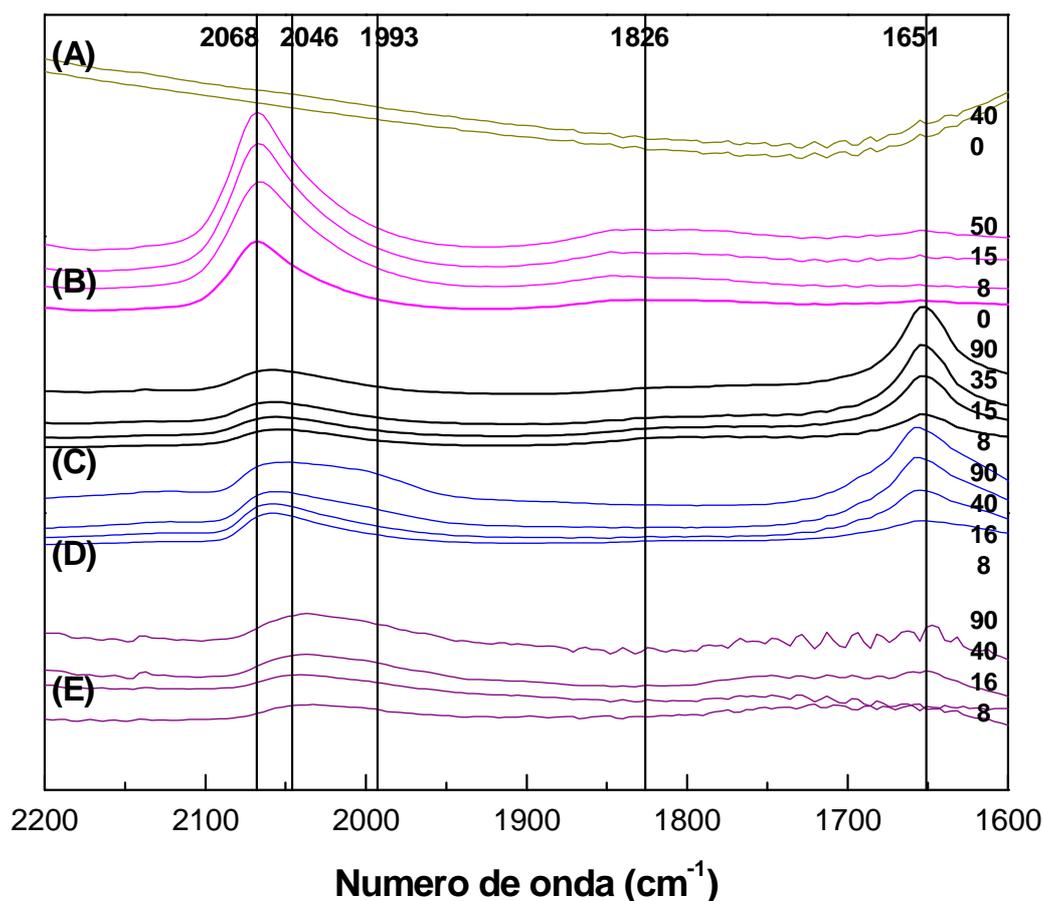


Figura 56: Espectro IR mostrando la adsorción de diferentes presiones de CO, a temperatura ambiente. (A) In/Al₂O₃ (0.9%), (B) Pt/Al₂O₃ (1%), (C) Pt,In/Al₂O₃ (1:0.25)% Fresco; (D) Pt,In/Al₂O₃ (1:0.25)% Usado; (E) Pt,In/Al₂O₃ (1:0.5)% X 5.

El conjunto de curvas (B) corresponde a los espectros obtenidos para la adsorción de CO sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ a diferentes presiones parciales. La gran banda asimétrica que aparece a 2068 cm⁻¹ se asigna al CO linealmente adsorbido sobre los sitios Pt. Existe un hombro en la zona de más baja frecuencia alrededor de 2046 cm⁻¹. *Haaland et al* [13], atribuyeron este pico doble a la suma de las contribuciones aportadas por varios tipos de Pt superficiales. El pico a mayor frecuencia corresponde al CO linealmente adsorbido sobre las terrazas planas de las partículas de Pt, mientras que el ancho hombro se atribuye a los átomos de Pt situados en los escalones de alto índice de Miller o a las esquinas.

En cambio, *Balakrishnan y Schwank* [14] asignaron estas bandas a la adsorción de CO a partículas de Pt que no poseen caras cristalinas extensas, ya

sea por una morfología particular, o por el reducido tamaño de las partículas Pt. La señal de alta frecuencia corresponde a la adsorción de CO en planos cristalinos extensos del Pt. Esto está de acuerdo a lo descrito encontrado en DRX y TEM. La presencia del pico a baja frecuencia se atribuye a la adsorción de CO a átomos de Pt que presentan fuerte interacción con el soporte.

Por lo tanto, los resultados presentados en la Figura 56 indican que éste catalizador posee una amplia distribución de tamaños de partículas, dado que ambos picos están presentes en el espectro de adsorción.

Se encuentra un pico ancho ubicado en 1850-1800 cm^{-1} (1826 cm^{-1}) el cual es atribuido a especies CO puente. La intensidad de esta banda no cambia con el incremento de la presión de CO.

Al_2O_3

En las muestras de soporte (ver en Capítulo 3, Figura 20 E y E1) y de In/ Al_2O_3 , Figura 56 (A), algo de quimisorción de CO ocurre en 1652 cm^{-1} y es asignado a $\nu_{\text{CO-OH}}$ asociados a especies OH-Al, aunque la señal es muy débil.

$\text{Pt,In}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1:0.25)

Los espectros presentados en (C) corresponden a una muestra fresca de catalizador Pt,In/ Al_2O_3 1:0.25. La deconvolución de la señal entre 2200 y 1700 cm^{-1} denota la presencia de dos contribuciones, una en 2063 cm^{-1} y otra en 2029 cm^{-1} . Comparando con las señales de adsorción sobre Pt/ Al_2O_3 , ambos picos se desplazan a más bajas frecuencias que las observadas sobre el catalizador monometálico. Estas dos observaciones sugieren la presencia de interacción entre el Pt y el In.

El espectro del CO adsorbido sobre el Pt,In/ Al_2O_3 1:0.25 usado (curvas D), muestra un pico ancho con dos centros, uno en 2059 y el otro en 2014 cm^{-1} . El desplazamiento a menores frecuencias es notable, y el pico es más ancho con el incremento del cubrimiento de CO (aumento Presión), observándose una

mayor señal a menor frecuencia. Se puede concluir que después del uso en el catalizador se redistribuyen e incrementan el tamaño de las partículas, lo que se evidencia por una pérdida de dispersión.

La intensidad de la banda de adsorción sobre las muestras bimetalicas es bastante más pequeña que la observada sobre el Pt/Al₂O₃. Esto es otra evidencia de la interacción entre los dos metales. El cambio de intensidad y el corrimiento en las frecuencias de adsorción sugieren que el In ocluye al Pt y que existe una interacción de tipo electrónica entre los dos metales.

Al comparar los catalizadores de Pt,In con relaciones 1:0.25 (curvas D) y 1:0.5 (curvas E), se puede observar que la intensidad de la banda de adsorción en el catalizador fresco decrece en este último y que las frecuencias se corren a valores mas bajos. Estas dos observaciones son otra evidencia del efecto geométrico y electrónico presente en los catalizadores bimetalicos de Pt,In.

Una explicación para la ausencia de sitios de enlace Pt-Pt en presencia del In es precisamente el efecto geométrico, en el cual el In diluye los átomos de Pt, o bien los cubre.

En general, las bandas que se encuentran en 1650 cm⁻¹ se asocian a la formación de especies carbonatos.

Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de los catalizadores soportados en Al₂O₃, oxidados no presentan picos de reflexión característicos de las especies óxido soportadas.

En la Figura 57, se presentan los DRX de los catalizadores con mayores cargas metálicas e incluso los reducidos, que para el caso del Pd, este proceso promovía el agregado de las partículas, las cuales se hacían detectables. Aquí, en cambio, solo se distinguen las bandas del soporte.

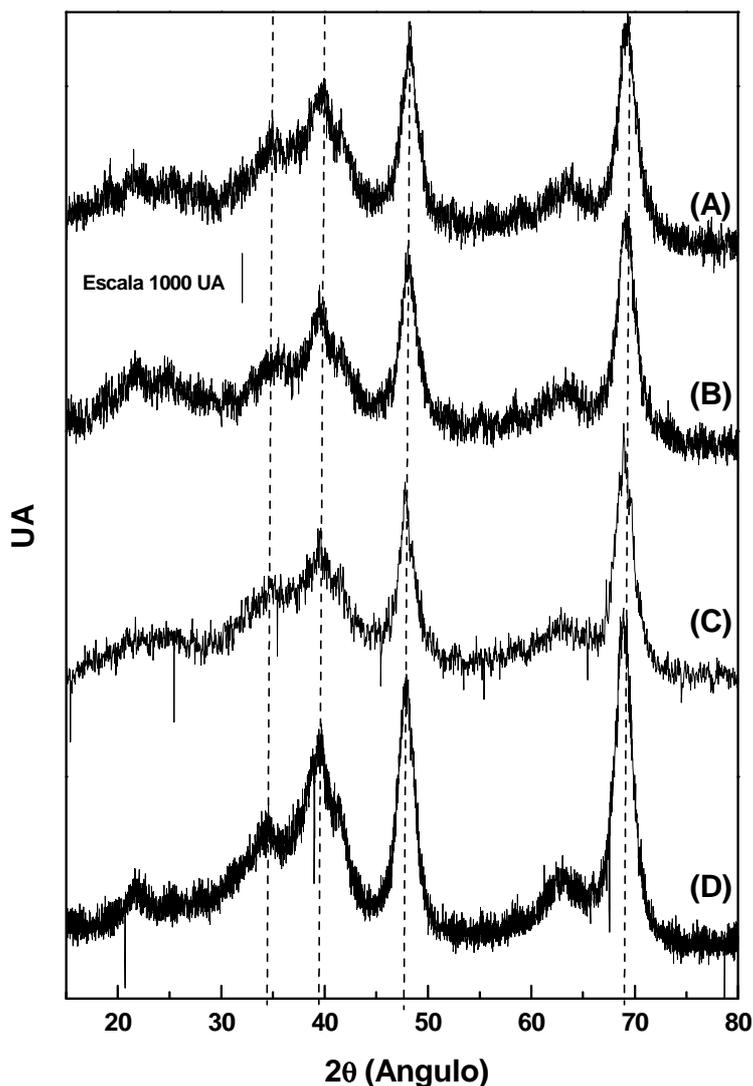


Figura 57: Perfiles de DRX de catalizadores de Pt,In soportados en Al_2O_3 ; Pt,In/Al (A) 0.5:1.8 Fresco, (B) 0.5:1.8 Reducido, (C) 1.5:0.9 Reducido, (D) Al_2O_3 .

Esto es esperable, puesto que como se comentará en el apartado siguiente las partículas, medidas a través de microscopía electrónica, resultaron, más pequeñas que las de Pd y Pd,In soportadas en Al_2O_3 .

Microscopía electrónica de barrido (TEM)

Las muestras frescas fueron reducidas 30 min a 450°C en flujo de H_2 , de manera que las partículas metálicas, que son más oscuras que las oxidadas, se diferenciaron de la matriz oscura en la que se encuentran soportadas.

En la Figura 58 se distinguen pequeñas partículas metálicas aisladas. En la Tabla 14 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las partículas metálicas. La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso dieron: 1.38, 1.54 y 1.67 nm respectivamente.

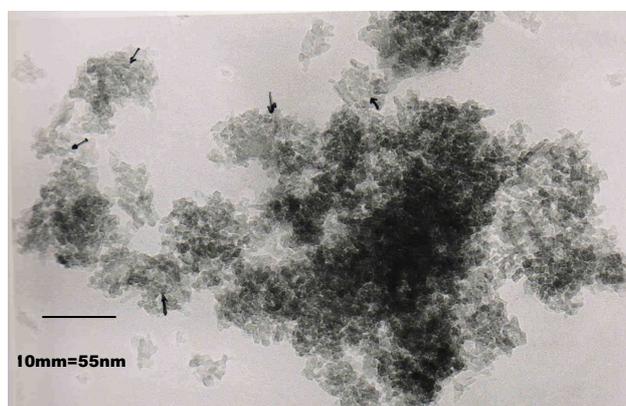
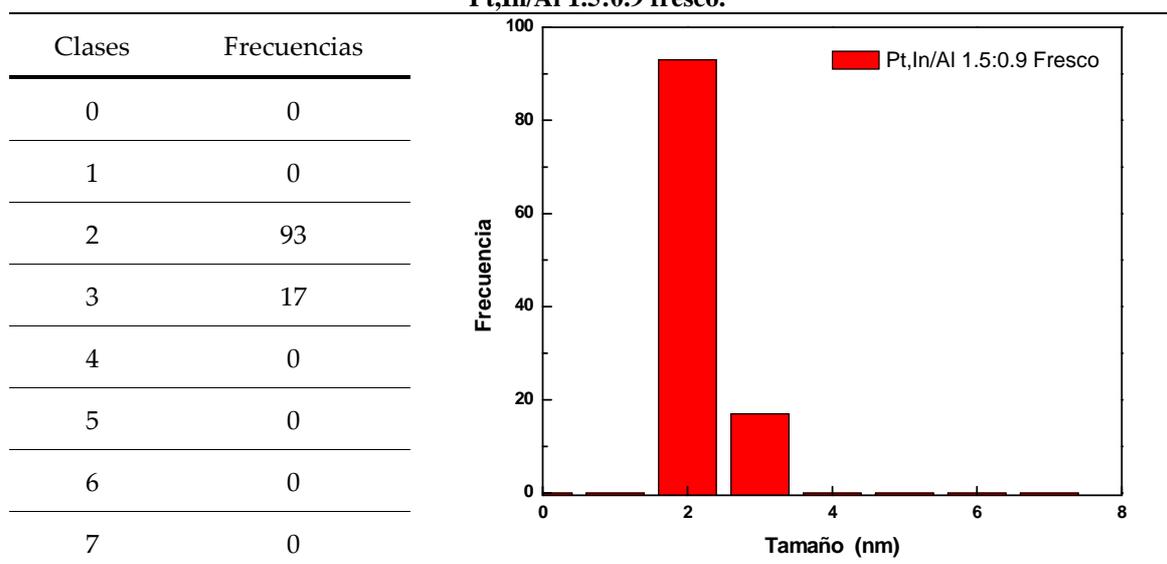


Figura 58: Catalizador Pt,In/Al 1.5:0.9 fresco, reducido

Tabla 19: Resultados obtenidos del recuento realizado sobre la fotografía TEM del catalizador Pt,In/Al 1.5:0.9 fresco.



En la Figura 59, catalizador de Pt,In 1.5:0.9 usado en reacción, se distinguen partículas metálicas de mayor tamaño que en la fotografía anterior. En la Tabla 20 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las partículas metálicas. La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso dieron: 1.93, 1.98 y 2.01 respectivamente. Estos valores son mayores que los obtenidos para los catalizadores frescos. Estos,

nuevamente, sugieren un proceso de aglomeración de las partículas metálicas por acción del medio de reacción.

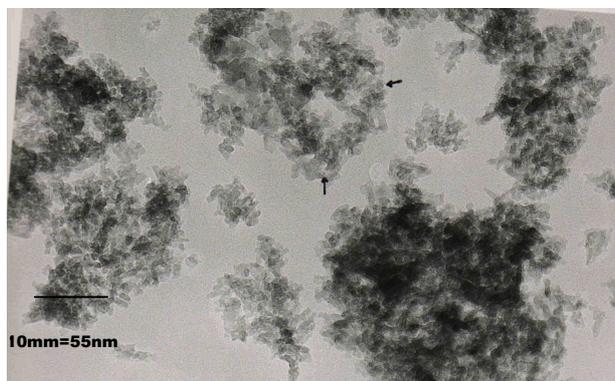
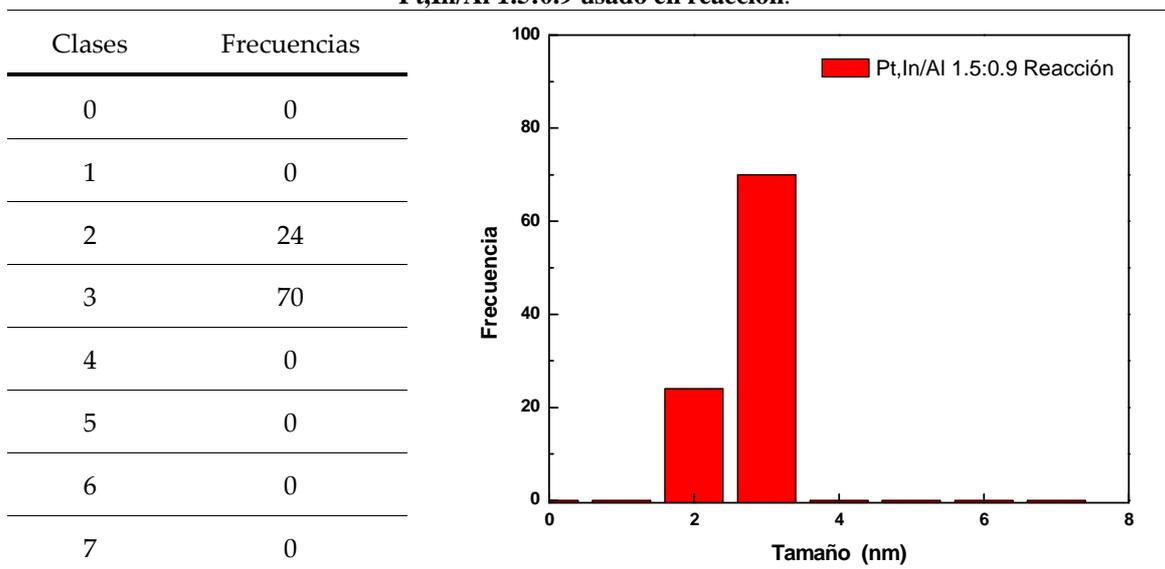


Figura 59: Catalizador Pt,In/Al 1.5:0.9 usado en reacción

Tabla 20: Resultados obtenidos del recuento realizado sobre la fotografía TEM del catalizador Pt,In/Al 1.5:0.9 usado en reacción.



Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Tabla 21, se presentan los resultados obtenidos del análisis por espectroscopía fotoelectrónica (XPS) para los catalizadores de Pt,In soportados en Al₂O₃, frescos, reducidos y evaluados en reacción.

Al analizar el pico obtenido para el In 3d, se encuentran dos componentes, una alrededor de 445.5 eV y otra en 453 eV, con anchos a la altura

media (FWHM) que oscilan entre 1.7 y 2.2 eV. Estos picos se atribuyen al In 3d_{5/2} y al In 3d_{3/2} respectivamente. *Biswas et al* [6] asocian estas bandas a la presencia del In₂O₃. En las muestras con relaciones Pt/In mayores a 1, se puede observar una segunda componente, cuyos picos se encuentran en 444.4 y 452.2 eV, con FWHM comprendidos entre 1.6 y 2.0 eV, que podrían estar relacionados a la presencia de In metálico [7] o de compuestos intermetálicos del tipo In_xPt_y, dado que se encontró que estos picos con bajas energías de enlace, correspondían a especies Pt^{δ+}In 3d deficientes electrónicamente.

Algunas de las muestras usadas en reacción, presentan este desdoblamiento en las bandas del In 3d. Esto puede asociarse a la capacidad del medio de reacción (reductor y acuoso) de generar una intensa interacción entre las especies metálicas. En todas las muestras frescas y en la muestra usada que tiene menor contenido de In (0.25%), solo se detecta un componente, el de mayor energía de enlace, asociado al In₂O₃. Sin embargo, dado la baja intensidad de la señal de la muestra con menor contenido de In (0.25%), se puede suponer que la segunda componente no puede ser detectada por el sistema de análisis. En la Figura 61 se muestra un espectro XPS típico para un catalizador de Pt,In soportado en Al₂O₃.

En las muestras frescas el pico de Pt 4d puede ser deconvolucionado en dos componentes, uno a mayor energía de enlace (316.6 -317.1 eV), asociado a las especies oxidadas de Pt. *Romanovska et al* [7] reportaron un incremento en las energías de enlace, debido a la formación de compuestos intermetálicos de Pt.

En la Figura 62 se presenta un espectro XPS de un catalizador de Pt,In soportado en Al₂O₃ donde se realiza la deconvolución en las dos componentes que aquí se describen. La mayor energía del Pt 4d_{5/2} puede ser causada por la presencia de clusters de Pt,In dada una transferencia de carga parcial desde el Pt al In. El componente de menor energía (314.0-314.3 eV) esta asociado a la presencia de Pt metálico [8]. Es importante destacar que en las muestras usadas sólo se detecta el pico a mayor energía de enlace.

La relación Pt/In superficial es más baja que la relación Pt/In volumétrica, para todos los catalizadores excepto para dos que tienen el más alto contenido de In que son los que más se aproximan a una distribución homogénea ideal, ver Figura 60.

Tabla 21: Resultados de XPS obtenidos para los distintos catalizadores de Pt,In soportados en Al₂O₃, frescos (calcinados 4hs a 500°C en aire), reducidos (10 min a 450°C con flujo de H₂), usados (empleados en la reducción de los NO₃⁻, filtrados y secados a temperatura ambiente)

Pt:In/Al	Energías de Enlace (eV)			Pt/Al	In/Al	Pt/In _s ^(a)	Pt/In _b ^(b)
	Al 2s	Pt 4d _{5/2}	In 3d _{5/2}				
1.0:0.25	119.7	314.1(17%) 317.1(83%)	445.5	0.011	0.006	1.9	2.3
Usada	119.7	316.4	445.4	0.003	0.003	1.0	2.3
1.0:0.5	119.4	314.0(24%) 316.6(76%)	445.4	0.005	0.009	0.62	1.2
Usada	119.5	317.0	445.5(86%) 444.3(14%)	0.002	0.005	0.50	1.2
1.5:0.9	119.5	314.2(7%) 316.6(93%)	445.4(87%) 444.2(13%)	0.008	0.011	0.68	0.98
1.0: 1.0	119.7	314.0(17%) 316.9(83%)	445.6	0.004	0.011	0.38	0.59
1.0:1.2	119.5	314.0(14%) 316.9(86%)	445.6	0.007	0.012	0.55	0.49
Usada	119.2	316.9	445.4(79%) 443.9(21%)	0.008	0.011	0.78	0.49
0.5:0.9	119.6	314.3(7%) 316.8(93%)	445.4	0.004	0.017	0.24	0.32
Usada	119.4	ND ^(c)	444.9(88%) 443.5(12%)	-	0.011	-	0.32
0.5:1.8	119.6	314.3(26%) 316.8(74%)	445.0(83%) 444.2(17%)	0.006	0.013	0.29	0.16

a Relación Pt/In superficial

b Relación Pt/In bulk (el que tiene la muestra en su totalidad)

c ND, No Detectable

En las muestras usadas, las relaciones superficiales del Pt y del In disminuyen, y esto probablemente este relacionado con el aumento del tamaño de las partículas, fenómeno que ya fue mencionado al analizar los resultados obtenidos por TEM.

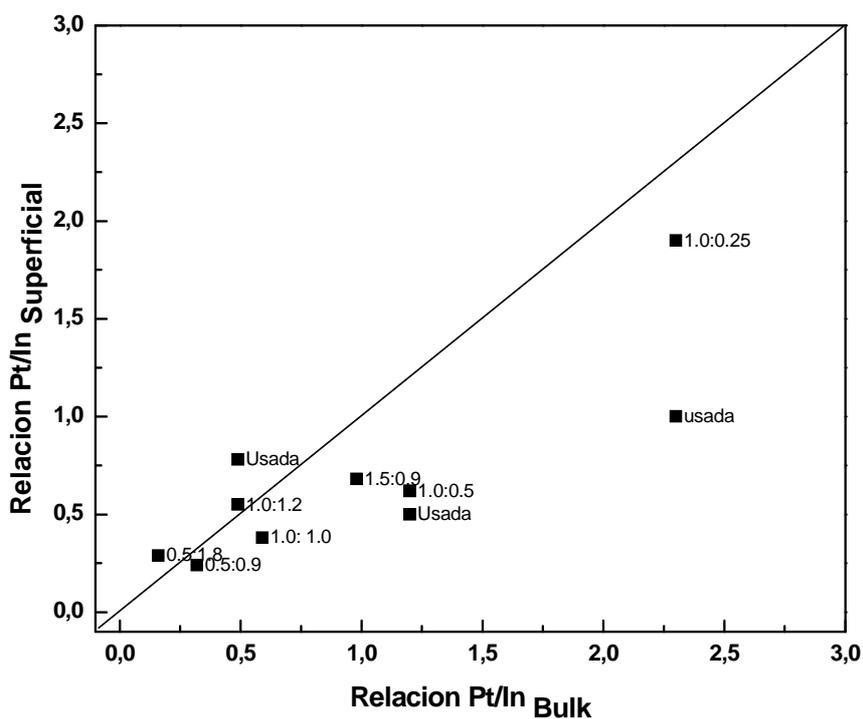


Figura 60: Relación entre el Pt/In superficial y el Pt/In volumétrico soportado sobre Al₂O₃.

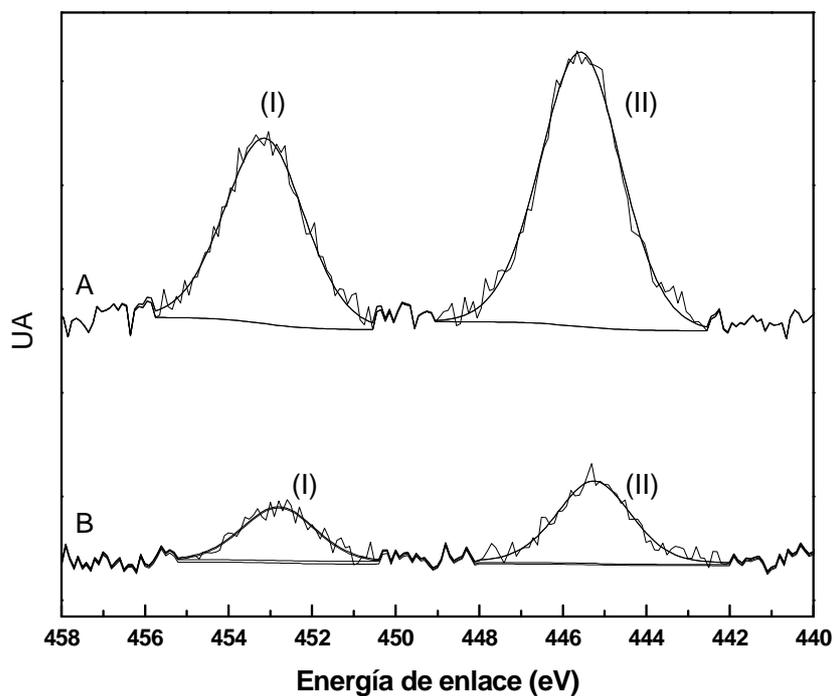


Figura 61: Espectros XPS típicos, para el catalizador Pt,In/Al 1:0.25; A(I) In 3d_{3/2} y (II) In 3d_{5/2} muestra de catalizador usada en reacción; B(I) In 3d_{3/2} y (II) In 3d_{5/2} muestra de catalizador fresco.

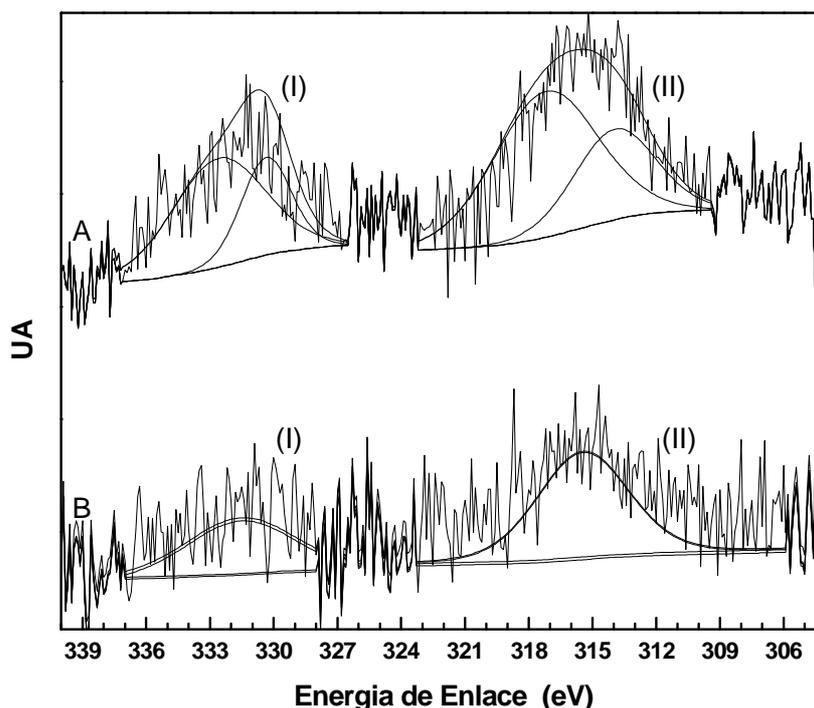


Figura 62: Espectros XPS típicos, para el catalizador Pt,In/Al 1:0.25; A(I) Pt 4d_{5/2} y (II) Pt 4d_{7/2} muestra de catalizador fresca en reacción; B(I) Pt 4d_{5/2} y (II) Pt 4d_{7/2} muestra de catalizador fresco.

Evaluación de catalizadores

Conversión de nitratos

Al analizar los resultados obtenidos en la evaluación catalítica, se pueden diferenciar tres grupos de respuestas. Una con muy baja conversión, para los catalizadores con baja relación Pt/In (0.5:1.8; 0.5:0.9), un grupo con una conversión aceptable de nitratos entre un 50 y un 70% de conversión a los 120 min de reacción (1:1.2; 1:1; 1:0.5) y finalmente un grupo con alta conversión casi el 100% a los 120 min. (1.5:0.9). En este último grupo también incluimos el catalizador con la relación 1:0.25, que presenta una alta velocidad inicial con la cual habría convertido en un menor tiempo el 100% de no haber presentado desactivación, tal como se desarrolla en detalle más adelante.

En la Figura 63, se puede apreciar que el catalizador monometálico de Pt tiene baja actividad. Este comportamiento ha sido descrito por varios autores,

por ejemplo *Strukul et al* [9] encontraron valores de actividad inicial en el orden de $0.85 \text{ mg min}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ Pd}$, para catalizadores de Pd, sin embargo este comportamiento es extrapolable a los catalizadores de Pt, dado que según los mecanismos de reacción que han sido razonablemente establecidos, la reacción inicial involucra un proceso redox que requiere del sitio bimetalico (Metal Noble:Promotor) [10] [11].

Luego, y como se observó para los catalizadores de Pd, se produce un aumento significativo en la velocidad de reacción inicial, y en algunos casos en la conversión total de NO_3^- , al aumentar la relación Pt/In.

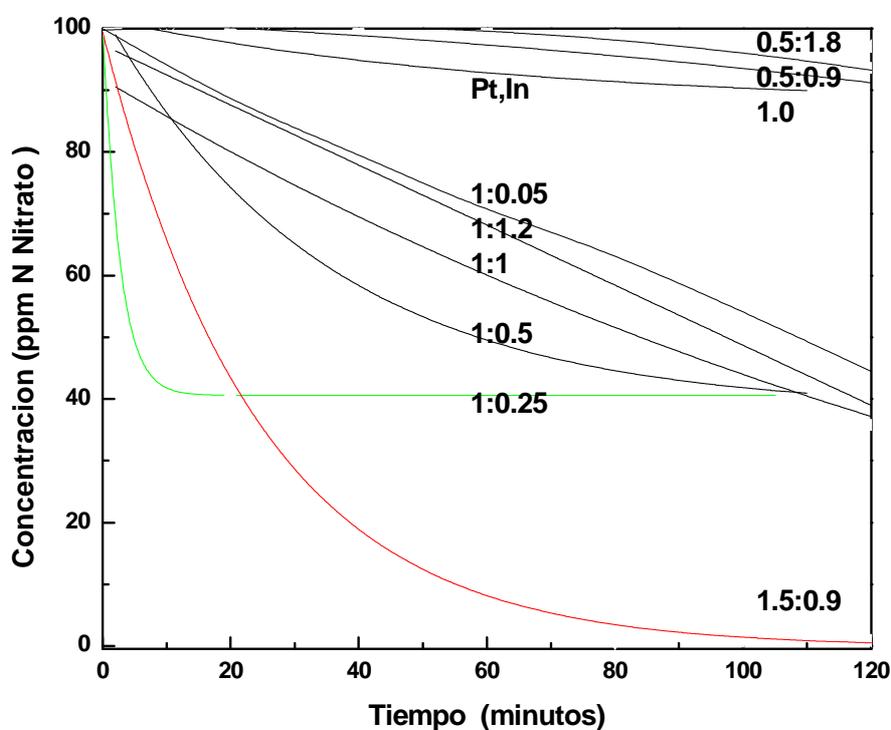


Figura 63: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/Al₂O₃

Producción de nitritos

Como el mecanismo propuesto por *Warma et al* [12] lo indica, el NO_2^- es un intermediario que se produce en el primer paso de la reacción. En la segunda etapa el NO_2^- puede ser transformado en NH_4^+ o bien N_2 , lo que depende de variables tales como el pH del medio, temperatura, catalizador, etc.

En la Figura 64 se ve que a medida que avanza la reacción, se produce un pequeño aumento en los NO_2^- , alcanzando un máximo de 2.5 ppm N NO_2^- en el catalizador con el máximo contenido de In (0.5:1.8). Los catalizadores con las mayores actividades 1:0.25 y 1.5:0.9 son los que presentan una curva con un máximo en la concentración de nitritos. Es destacable el hecho que el catalizador 1:0.25, que parece desactivarse pasados unos minutos de reacción, produce una baja concentración de NO_2^- (0.5 ppm N NO_2^-). Luego esta se mantiene constante, lo que probablemente se deba a que el mismo fenómeno de desactivación que afecta la actividad para la reducción de los nitratos, afecta la reducción de los nitritos. De otra manera, para un catalizador con alta actividad podría esperarse que la concentración de nitritos caiga a cero, tal como se observó con el catalizador 1.5:0.9.

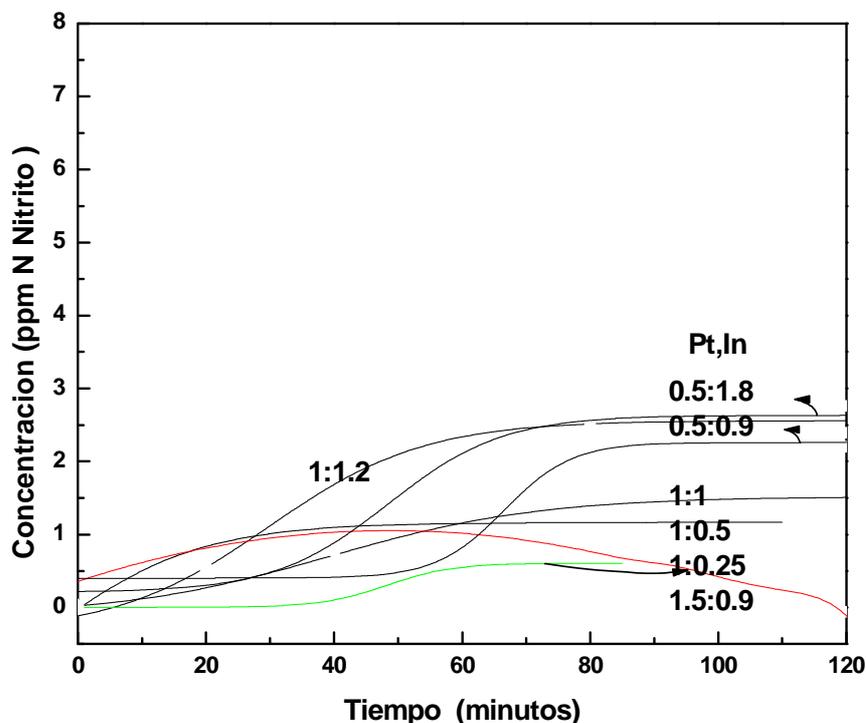


Figura 64: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/ Al_2O_3

Producción de amonio

La producción de NH_4^+ es el punto crítico de estos catalizadores, además de su actividad.

En la Figura 65 se puede apreciar la formación de NH_4^+ a medida que evoluciona la reacción. En general se ve que los catalizadores con las más altas relaciones Pt/In son los que producen mayores cantidades de NH_4^+ , alcanzando máximos entre 22 y 23 ppm N NH_4^+ .

Otra observación importante, es que si bien parecen producir poco NH_4^+ , los catalizadores 1.5:0.9, 0.5:1.8 y 0.5:0.9 alcanzan concentraciones unas 5 veces mayor que las logradas por el mismo catalizador pero de Pd, si los comparamos a similares niveles de conversión. Es decir, los catalizadores de Pt producen mucho más NH_4^+ que los de Pd.

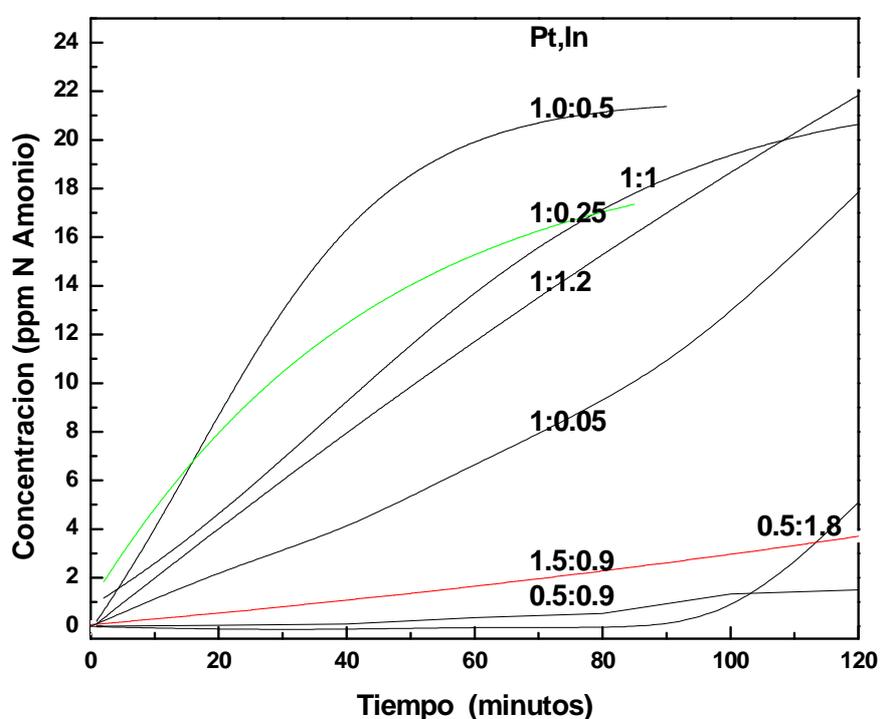


Figura 65: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/ Al_2O_3

Desactivación del catalizador de Pt,In/ Al_2O_3 1:0.25

El comportamiento del catalizador Pt,In/Al (1:0.25) que inicialmente tenía una actividad muy grande y luego bruscamente cae, motivó el estudio de los factores que podían estar confluyendo para determinar esta desactivación.

En la Figura 66, se presentan los espectros de difracción de rayos X realizados con baja velocidad de escaneo y altos tiempos de adquisición de datos, de modo de mejorar la sensibilidad del sistema.

Se puede apreciar, que el medio de reacción o la reacción por si misma, generan cambios en la morfología de las partículas metálicas. Como se observa en la figura, las señales asociadas al In, aumentan en el catalizador usado. Esto sugiere un proceso de segregación de las partículas de promotor o un aumento del tamaño de las mismas.

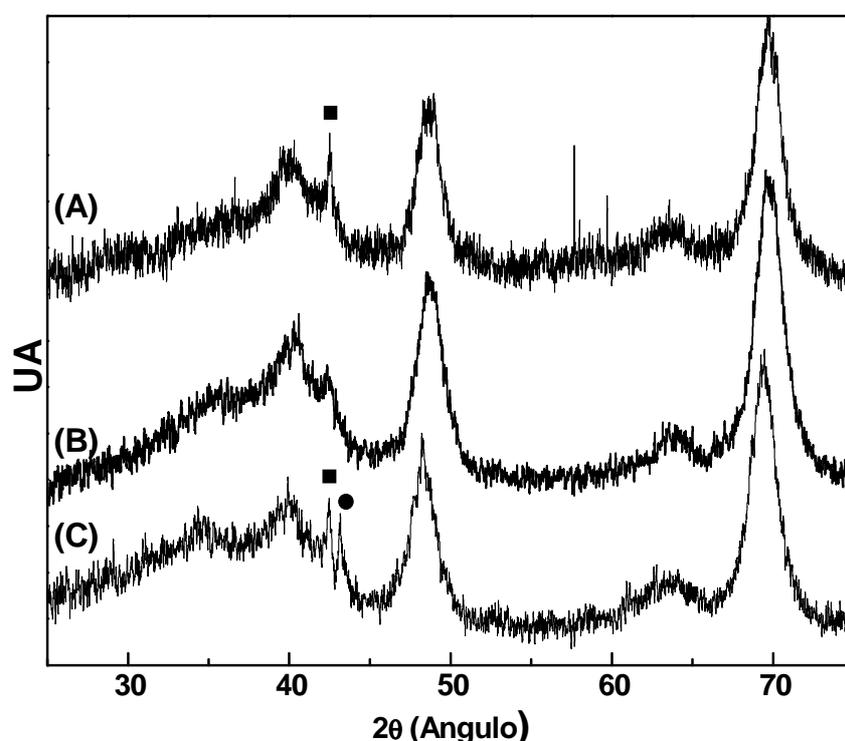


Figura 66: Perfil de DRX de catalizadores de Pt,In/Al (1:1.2)% (A) Fresco, (C) Usado en reacción, y (B) soporte Al_2O_3 .

En la Figura 66, se aprecia en (A) alrededor de 42-43° (señalado con ■) la presencia de un pico desplazado de Pt (PDF 4-802) o de partículas intermetálicas: Pt_3In_2 (PDF 21-408), $Pt_{13}In_9$ (PDF 31-598), $Pt_{52}In_{48}$ (PDF 41-757), esto es muy importante porque este desplazamiento, indica la inserción del In en la estructura cristalina del Pt y por lo tanto una distorsión en el cristal que se manifiesta como un corrimiento de la banda de difracción. Esta observación se sustenta también en los resultados de TPR mostrados antes, con los cuales se

había inferido que existía interacción entre los metales. En (B) se presenta el perfil DRX del soporte. En el espectro correspondiente al catalizador usado (curva C) se observa que se produce un cambio en la zona de 40 a 45° (señalado con ●). Se aprecian dos picos, siendo probablemente el segundo correspondiente a los óxidos de In (PDF 6-416, PDF 22-336).

Otro análisis que permite verificar el estado de las partículas metálicas sobre la superficie del catalizador, antes y después de la reacción es la quimisorción dinámica de CO. Estas mediciones se llevaron a cabo sobre muestras frescas y usadas en reacción del catalizador Pt,In/Al (1:0.25)%.

Se encontró que el catalizador fresco adsorbía una muy baja cantidad de CO mostrando una dispersión aparente del 1%. Sin embargo, luego de la reacción, el análisis del catalizador arrojó un resultado mucho mayor, 16%. La “aparente” baja dispersión inicial, es debida a un fenómeno de transferencia de carga que se produce desde el Pt al In como consecuencia de la formación de partículas intermetálicas [4] , y el aumento en la dispersión en las muestras usadas puede deberse a que la fase In se segrega y libera al Pt de esta deficiencia de carga, permitiéndole quimisorber el CO.

Es probable que la desactivación observada sea producto de la de la desagregación de los átomos de Pt y óxidos de Indio, promovidas por el medio de reacción reductor y acuoso. Sin embargo, para lograr una confirmación de las conclusiones que se obtuvieron a partir del análisis de XPS, TPR, TEM y quimisorción dinámica de CO, se considero la realización de espectros EXAFS y XANES para confirmar la hipótesis.

EXAFS

En la Figura 67 se puede ver que el espectro EXAFS de la muestra monometálica es muy similar al estándar, mostrando un pico principal en 2.50 Å (sin corrección de fase), pero con una apreciable disminución de la amplitud, indicando que el Pt se encuentra formando clusters metálicos. En las muestras bimetalicas, se observan 2 picos. Uno centrado en 2.20 y el otro en 2.75 Å (sin

corrección de fase). Esto pone de manifiesto que el Pt se encuentra inmerso en una estructura más compleja que en el catalizador monometálico.

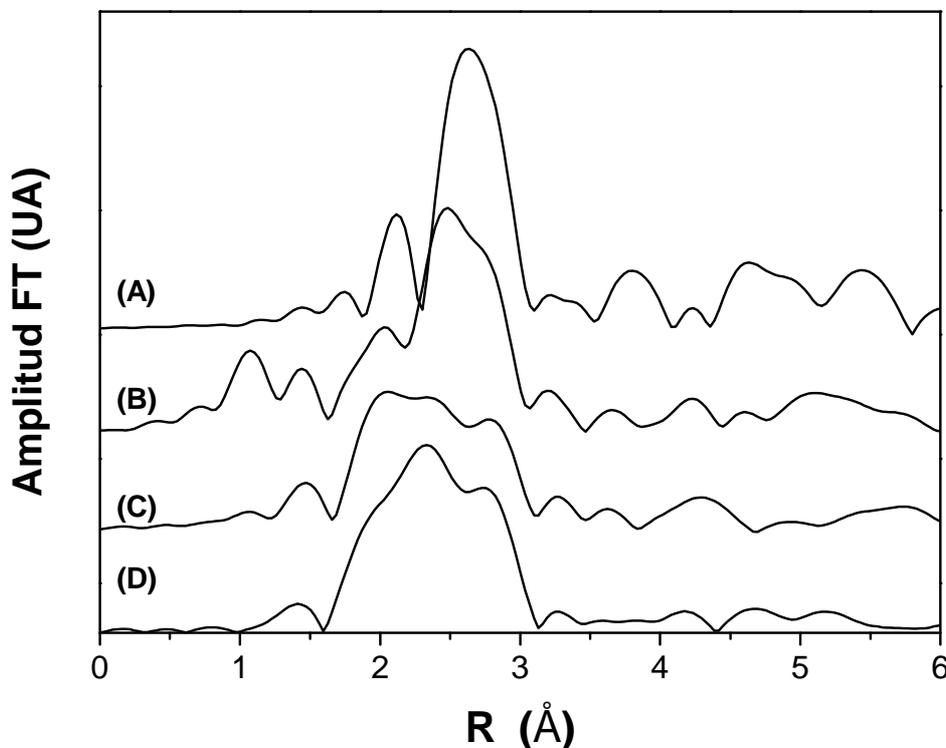


Figura 67: Resultados EXAFS: Promedio de transformada de Fourier k^3 para las señales EXAFS extraídas de tres catalizadores y un estándar de Pt. (A) Estándar de Pt (Lámina de Pt), (B) Catalizador Pt/Al₂O₃ 1%, (C) Pt,In/Al₂O₃ 1:0.25 fresco, (D) Pt,In/Al₂O₃ 1:0.25 usado.

Analizando cuantitativamente estos datos, los picos principales se aislaron empleando los métodos estándar. Diferentes combinaciones de capas fueron empleadas para ajustar cada espectro. Además, se generaron estándares teóricos con el programa FEFF [18]. Como cálculos *ab initio*, FEFF emplea la lista de coordenadas atómicas de un cluster y la información física del sistema, como el tipo de átomo absorbente y la energía de excitación de sus niveles. En estas muestras la lista de coordenadas atómicas se simplificó empleando el programa ATOMS [19] el cual genera las coordenadas requeridas partiendo de una descripción cristalográfica del sistema. Para realizar el ajuste de las distintas energías de enlace, del número de coordinación, de los factores de Debye-Waller y del parámetro E_0 , para cada par atómico, se permitió que estos variaran en forma independiente. El valor obtenido de $S_0^2 = 0.95$ para el estándar de Pt, se mantuvo fijo para todas las muestras.

Los resultados obtenidos en los ajustes, se muestran en la Tabla 22. Las muestras monometálicas fueron ajustadas con una sola capa Pt-Pt. La Figura 68, muestra los resultados para estas muestras.

Tabla 22: Resultados obtenidos a partir de los fiteos para las diferentes muestras.

Muestra	Átomo	N	R (Å)	$\sigma^2 \cdot 10^2$ (Å ⁻²)
Pt/Al ₂ O ₃	Pt	6 ± 1	2.71 ± 0.01	0.89 ± 0.08
In,Pt/Al ₂ O ₃	In	1.9 ± 0.4	2.51 ± 0.01	1.2 ± 0.1
Fresco	Pt	4.2 ± 0.3	2.70 ± 0.01	0.93 ± 0.06
In,Pt/Al ₂ O ₃	In	1.6 ± 0.4	2.51 ± 0.01	1.5 ± 0.2
Usado	Pt	7.5 ± 0.4	2.69 ± 0.02	1.12 ± 0.03

N: Promedio numero de coordinación,

R: Distancia interatómica

σ^2 : Factor de Debye-Waller

La presencia únicamente de átomos de Pt, en la vecindad del átomo absorbente, indica que en esta muestra los átomos de Pt se encuentran en forma metálica. Sin embargo, el número de coordinación promedio es más chico que 12, que es el número de coordinación en el estándar de Pt. Esto indica la alta dispersión de los átomos metálicos en la superficie del catalizador, que se encuentra formando pequeñas partículas. Es posible realizar una estimación del tamaño de los mismos a partir del número de coordinación promedio obtenido asumiendo la simetría esférica [21], el número de coordinación ajustado de 6±1 correspondería a partículas de 0.8 nm aproximadamente.

La señal EXAFS para la muestra bimetálica fresca se ajustó primero en la región entre 1.5 y 3 Å usando la misma estrategia que para la muestra monometálica, pero no se lograron buenos resultados, por lo que se emplearon 2 capa de coordinación, en lugar de 1, una formada por átomos de In y la otra formada por átomos de Pt, además se consideraron distintos tipos de aleaciones Pt-In, analizando el diagrama de fases. Dada la alta concentración de Pt (alrededor del 70%), las fases estables serían Pt₂In y Pt₃In, si se asumen aleaciones completamente formadas y balanceadas [21] [22]. Sin embargo, al estar considerando nanopartículas puede ser posible la formación de una nanoaleación cuya composición puede no ser favorable en partículas de mayor tamaño, teniendo en cuenta el comportamiento tan particular y fuera de las

reglas que termodinámicamente rigen, en términos energéticos, las estructuras de clusters mas grandes [23] [24] . Luego, no es extraño que diferentes fases pudiesen estar presentes. Por esta razón, se plantearon aleaciones ricas en In, en particular Pt_3In y Pt_3In_7 . Los datos cristalográficos de la fase In_7Pt_3 fueron obtenidos de *Shubert y Pfisterer* [25] y los de la aleación Pt_3In de *Ellner* [26] usando el programa FEFF para calcular las amplitudes. Las principales diferencias entre estas dos aleaciones es la distancia de los átomos de Pt a el primer átomo de In vecino el cual en Pt_3In está a 2.82 Å y a 2.51 Å en Pt_3In_7 .

La Figura 67, muestra el buen ajuste obtenido considerando esta estrategia de fiteo. En la Tabla 22, se presentan los valores de los parámetros obtenidos a través del fiteo con ambas capas. Es muy importante recordar, que esta técnica emplea el promedio de muchos átomos de Pt presentes en la muestra, por lo tanto estos resultados no pueden emplearse para definir la estructura del catalizador en forma estricta, si no para explicar las tendencias observadas. Para poder hacer una determinación exacta de la estructura presente sobre el catalizador, esta debería ser única o al menos conocer en forma exacta la proporción de cada fase presente, y este no es el caso para estas muestras.

La presencia de una capa de In alrededor de los átomos de Pt analizados, es una clara indicación de formación de aleación Pt,In en el catalizador. La segunda capa de átomos de Pt, puede formar parte de dos fases diferentes: la aleación y Pt segregado. Este comportamiento ha sido previamente reportado [27] [28] .

La distancia de 2.51Å obtenida, es igual a la encontrada en la aleación Pt_3In_7 , indicando que se forma una aleación rica en In y dada la alta concentración de Pt presente en el catalizador, y que solo una pequeña se emplee en la formación de la aleación, es esperable encontrar una fase de átomos de Pt y efectivamente se encuentra que la primera capa esta constituida por átomos de In y Pt y la segunda por átomos de Pt metálico.

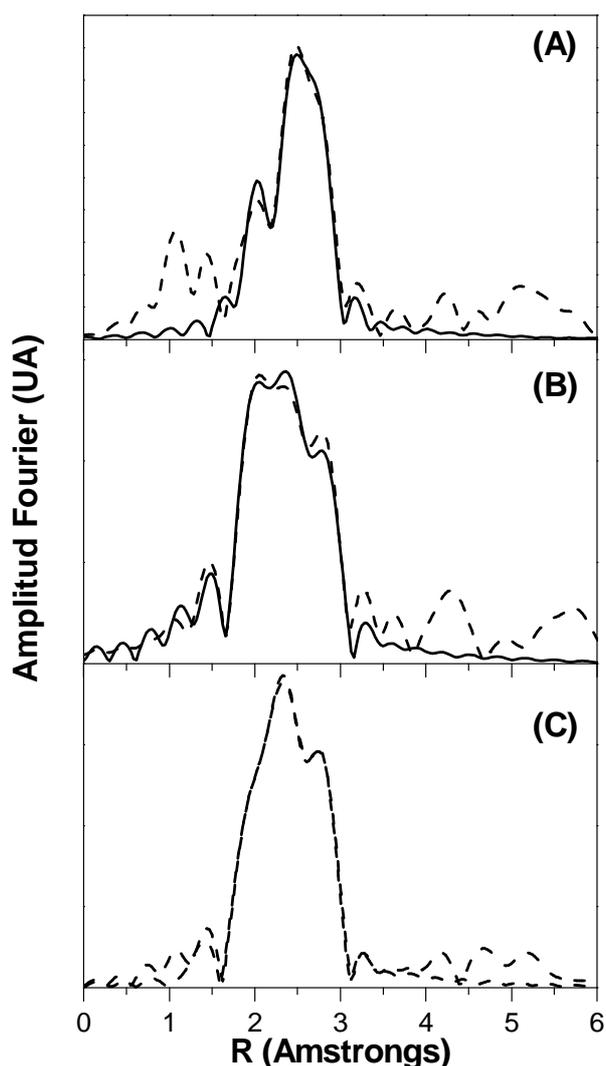


Figura 68: Fiteo de las señales EXAFS: (A) Pt/Al₂O₃, (B) Pt,In/Al₂O₃ fresco, (C) Pt,In/Al₂O₃ usado.

El espectro EXAFS para la muestra usada, se trata igual que la muestra fresca. Aquí se observa que una única capa de Pt no es suficiente para fitear la región entre 1.5 y 3 Å. Por lo que se proponen una capa de In y una de Pt obteniendo de esto un excelente fiteo. En la Tabla 22, se muestran los parámetros obtenidos. La distancia Pt-In, es igual a la de la muestra fresca, pero se observan cambios en el número de coordinación. Se encuentra una disminución en el número de coordinación de la fase In y un incremento en el número de la fase Pt. Esto indica un crecimiento de la fase rica en Pt y una disminución de la fase rica en In (aleación). La conclusión natural, cualitativamente hablando, es que el In esta siendo segregado por efecto del

medio de reacción o la reacción en si misma, lo que resulta en un incremento del número de cluster Pt que no se encuentran formando la aleación.

XANES

Los resultados obtenidos para el borde Pt L₃ se muestran en la Figura 69, donde el espectro del catalizador monometálico es comparado con el estándar (A), con el catalizador fresco (B) y con el catalizador usado (C).

En (A) se observa que el catalizador monometálico tiene una importante disminución, en la intensidad de la línea blanca (white line) y un incremento en el ancho con respecto al estándar de Pt. Estos cambios en la línea blanca, se asocian a la adsorción de moléculas de H₂ sobre partículas de Pt muy pequeñas. *Ramaker et al* [29] han propuesto que esta característica se puede atribuir a Pt-H. *Hammer y Norskov* [30] reportaron que el H₂ induce un estado de enlace y antienlace. El orbital de enlace Pt-H se localiza más sobre el átomo de H, y el orbital de antienlace esta más sobre los átomos de Pt. El orbital de enlace esta ocupado, por lo tanto no es visible en XAS y el orbital de antienlace esta vacío y se evidencia en XAS produciendo las características observadas en la línea blanca. En la región posterior a la línea blanca, se observan diferencias en ambos espectros. La amplitud de las oscilaciones en el catalizador monometálico en la región entre 15 y 35 eV después de la línea blanca están atenuadas respecto de las que aparecen en el espectro de XANES del Pt metálico. Esta característica se relaciona con la estructura local y se asocia con la reducción en el número de coordinación respecto del estándar a los clusters presentes en el catalizador [30].

En la Figura 68 (B) y (C), se observa que el espectro de la muestra usada es más similar al de la muestra monometálica. Considerando que el Pt se encuentra formando nanopartículas en el catalizador de Pt/Al₂O₃, se puede concluir que una gran proporción del Pt se encuentra aislado (como monometálico) en el catalizador usado. Esto constituye evidencia adicional, a favor de la conclusión hecha por EXAFS de que una gran proporción de

aleación encontramos en el catalizador fresco, mientras que la cantidad de Pt no aleado se incrementa luego de la reacción.

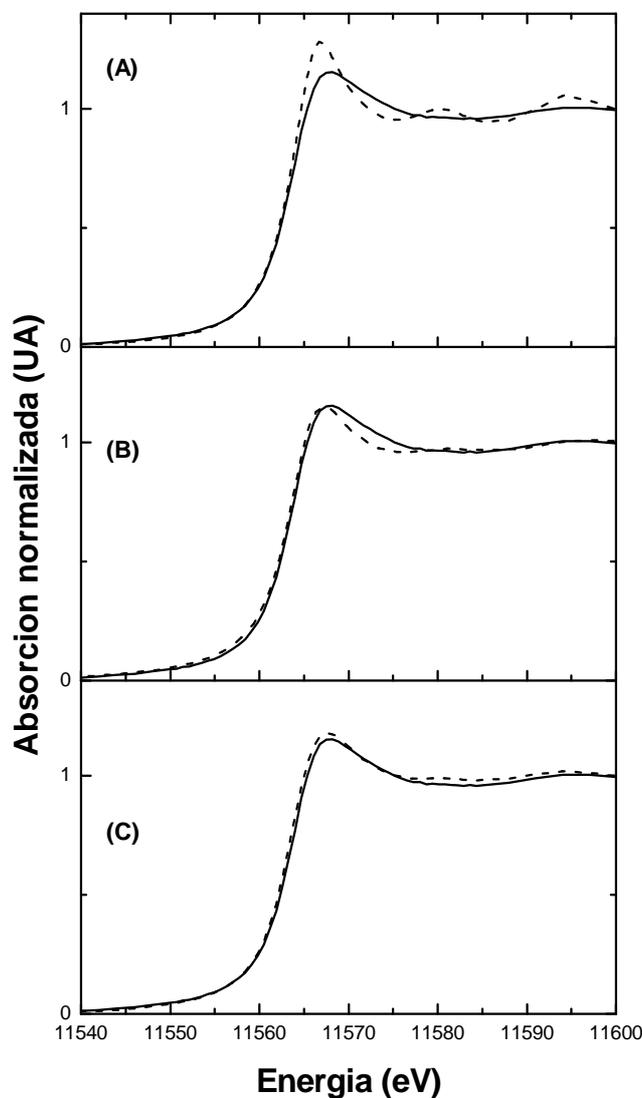


Figura 69: Comparación de los espectros XANES en el borde Pt L₃ del Pt/Al₂O₃ (—), con: (A) Estándar de Pt (----); (B) Pt,In/Al₂O₃ fresco (----); (C) Pt,In/Al₂O₃ usado (----)

Conclusiones

En el análisis de TPR del catalizador monometálico, encontramos 2 picos, uno a menor temperatura propio de especies hidroxiladas y otro a mayor temperatura, propio de especies oxiladas. A medida que aumenta el contenido de In, se va perdiendo esta separación de los picos como

consecuencia del crecimiento de un pico intermedio el cual se asocia a partículas intermetálicas Pt-In.

A través del análisis de DRX, no detectamos ninguna partícula. Dado que para el Pd estas si fueron detectadas, no se trata de un problema de baja carga metálica, si no que se trata de la alta dispersión o bajo tamaño de las partículas metálicas en el soporte. Además esto corrobora características observadas en las bandas del TPR, las cuales son muy anchas.

La medición de las partículas por TEM, confirma estas sospechas. Las partículas son muy pequeñas y aun más que las que se encontraban para los catalizadores de Pd. Nuevamente se encuentra un apreciable aumento del tamaño de las partículas luego de que los catalizadores eran evaluados catalíticamente.

Los espectros de quimisorción de CO, permiten concluir que los catalizadores frescos presentaban partículas de reducido tamaño, en función del corrimiento e intensidad de las bandas encontradas. Por otro lado, la introducción del In en el sistema, produce una disminución de la capacidad de adsorción de CO en el Pt. Este efecto es tanto electrónico, debido a la formación de aleaciones, y también geométrico, puesto que el sistema se enriquece superficialmente en In (resultados encontrados por XPS) y en definitiva, evita que el CO se quimisorba sobre el Pt.

Todas estas características físicas de los catalizadores, en suma determinan la cantidades necesarias de aleación partículas monometálicas, por un lado partículas mixtas que permitan el inicio de la reacción (reducción de nitratos) y partículas monometálicas que reduzcan el nitrito sin llegar a sobrerreducirlo y generar mucho amonio.

Catalizadores de Pt,In/SiO₂

Caracterización de catalizadores

Reducción a Temperatura programada (TPR)

En la Figura 136 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de Pt soportados en SiO₂.

En la Figura 136 (I) se pueden observar 3 picos, uno a baja temperatura y más angosto, el cual se asocia a las partículas pequeñas y altamente dispersas de PtO₂. A mayores temperaturas, y con una base mucho más ancha, se presenta la reducción de especies Pt aglomeradas de mayor tamaño, en intenso contacto con el soporte o bien que forman los oxicloruros o hidroxicloruros de Pt, con el cloruro proveniente de los precursores clorados.

A medida que la relación Pt/In disminuye, es decir aumenta el contenido de In de la muestra, comienza a resolverse un pico a mayores temperaturas (alrededor de 100-200°C). Este pico, como ya se describió anteriormente, corresponde a las partículas que interactúan con el Pt y que por lo tanto reducen a menores temperaturas. Los picos que aparecen a mayores temperaturas se asocian a las partículas que están formando aglomerados mas difícilmente reducibles, siendo el rango de reducción para estas partículas entre 320 y 360°C.

En la Figura 71 se puede constatar que los porcentajes de reducción son ligeramente mayores a medida que aumenta la relación Pt/In. Esto puede deberse a que al haber mayor cantidad de Pt, este facilita la reducción de las partículas de In₂O₃. La presencia del In₂O₃ en los perfiles de TPR es evidente para bajas concentraciones de In, siendo claramente detectable ya en el catalizador 1:0.5, en contraste con los catalizadores soportados en Al₂O₃ para los cuales esta presencia se hace más evidente recién a mayores concentraciones.

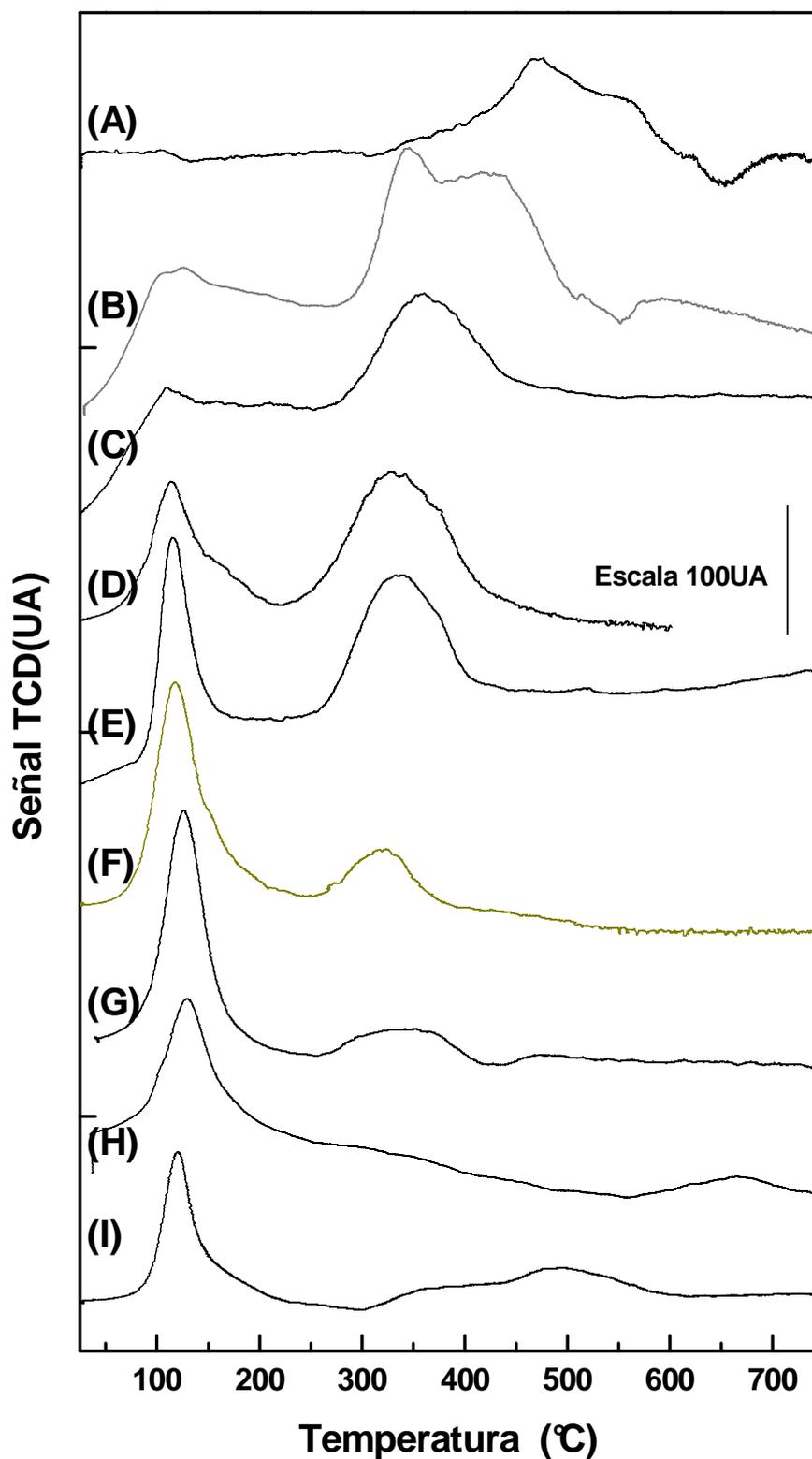


Figura 70: Perfiles de TPR obtenidos para catalizadores de Pt,In/SiO₂,
(A) In/Si 0.5% x 2; (E) Pt,In/Si 1.0:1.0; (H) Pt,In/Si 1.0:0.25;
(B) Pt,In/Si 0.5:1.8; (F) Pt,In/Si 1.5:0.9; (I) Pt/Si 1%
(C) Pt,In/Si 0.5:0.9; (G) Pt,In/Si 1.0:0.5;
(D) Pt,In/Si 1.0:1.2;

Tabla 23: Datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pt,In/SiO₂

Catalizador Pt,In /SiO ₂	Total H ₂ (μmol de H ₂ /g catalizador)	Total μmol metálicos/g catalizador	Fracción del máximo que se reduce (%)	TM ^a (°C)	
1.0:0.25 (2.4)	56	73	46	129	334
1.0:0.5 (1.2)	67	95	43	125	347
1.5:0.9 (1.0)	100	155	38	118	324
1.0:1.0 (0.6)	97	138	42	114	337
1.0:1.2 (0.5)	109	156	42	113	336
0.5:0.9 (0.3)	69	104	40	107	359
0.5:1.8 (0.2)	115	182	38	126	343

^aTM Temperatura del máximo de reducción.

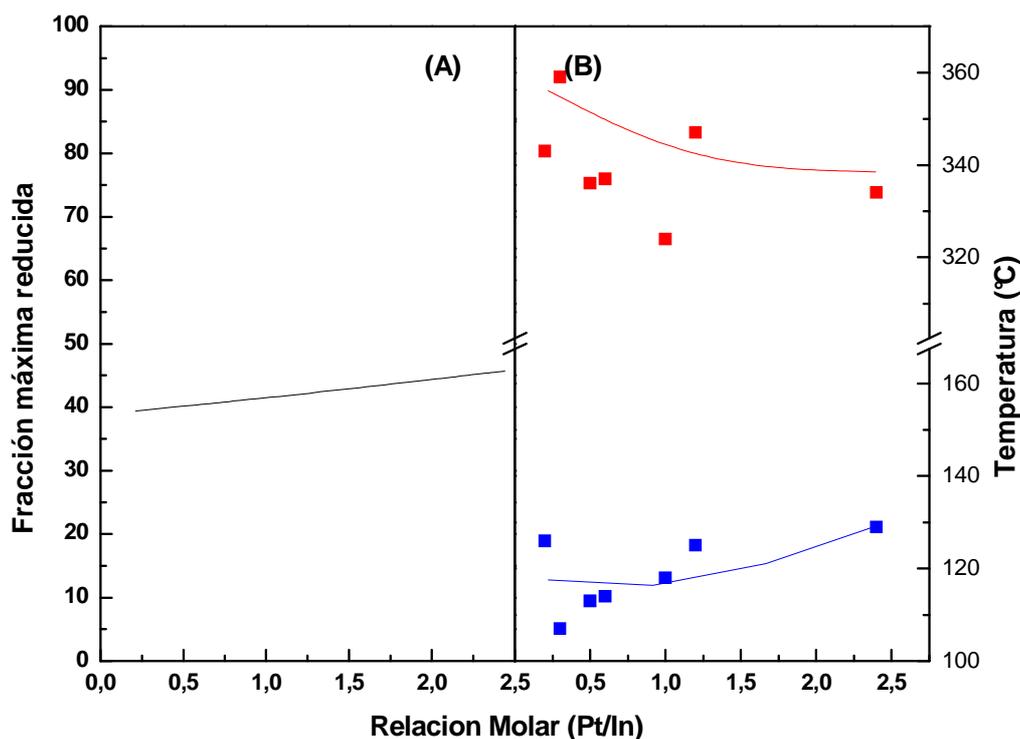


Figura 71: (A) Fracción máxima reducida (%) vs Relación molar, (B) Temperatura del máximo de reducción vs Relación molar.

En la Figura 71, se puede notar que aumenta la temperatura del primer máximo a medida que aumenta el contenido de Pt. Esto es razonable, si se tiene en cuenta que a mayor contenido del metal, el tamaño medio de partícula crece y el máximo del pico de reducción se desplaza a mayores temperaturas. De

todas formas, la variación es pequeña. En cambio la temperatura del 2do máximo tiende a disminuir a medida que aumenta el contenido de Pt de la muestra. En este caso, el mayor contenido de Pt cataliza la reducción de las especies de In, por lo que se observa este fenómeno.

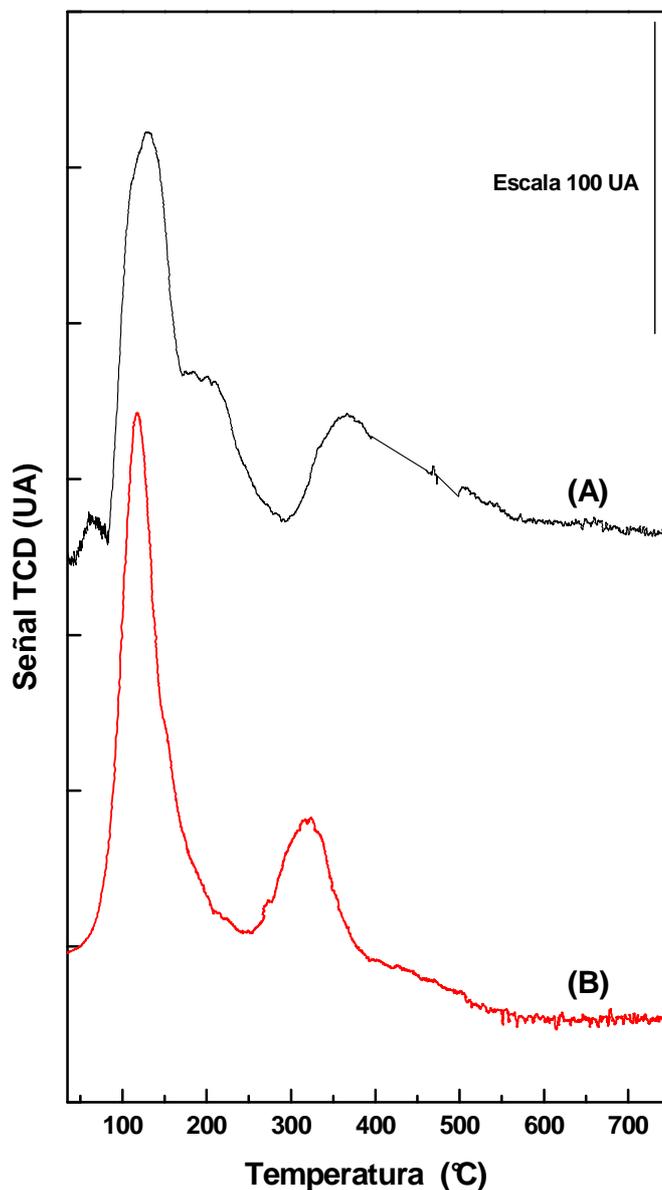


Figura 72: Perfiles de reducción a temperatura programada de un catalizador de Pt,In/Al 1.5:0.9, (A) Reacción, (B) Fresco.

En la Figura 72, se distingue el efecto que ejerce el medio de reacción sobre la distribución de las partículas metálicas. El ensanchamiento de la banda a menor temperatura, en la muestra empleada en reacción (A) respecto de la fresca (B), indica algún tipo cambio de tamaño, a una mayor interacción con el

soporte de las partículas reducibles, o a una segregación de los metales que formaban parte de la aleación. Esta última alternativa concuerda con las observaciones realizadas con otras técnicas, como se discute en este capítulo. El hombro agudo que sobresale del segundo pico, el de mayor temperatura en (A), se asocia a un grupo de partículas segregadas, probablemente de In (por la mayor temperatura), las cuales también son detectables por otras metodologías de caracterización. Por otro lado, aquí se observa que el porcentaje de fase metálica oxidado durante la reacción parece ser mucho mayor que en el caso de los otros catalizadores.

Espectroscopía Infrarroja (IR)

Pt/SiO₂

El espectro de adsorción de CO sobre el Pt/SiO₂ se muestra en la Figura 73 (A). La intensidad de las señales permanece constante aún cuando la presión de CO, se incrementa, sugiriendo que la superficie del catalizador se encuentra saturada ya a bajas presiones. Los picos asimétricos no cambian su forma indicando que las partículas de Pt, se encuentran bastante dispersas.

La banda principal en 2073 cm⁻¹ presenta una cola, la cual tiene dos componentes, uno a 2052 y el otro en 2014 cm⁻¹, estas bandas están directamente asociadas al CO linealmente adsorbido sobre partículas de Pt de diferentes tamaños [17].

Una ancha y pequeña señal se observa a bajas frecuencias (1900 a 1800 cm⁻¹) que se asigna a CO puente unido a partículas altamente dispersas.

Las bandas que aparecen en 2120 y 2140 cm⁻¹ son atribuidas al CO adsorbido sobre Pt superficiales oxidados [17]. *Hollins et al* [17] reportaron que la banda en 2120 cm⁻¹ es debida a la adsorción de CO en sitios deficientes, escalones y esquinas sobre la superficie del catalizador. Esta señal puede deberse a la presencia de Pt²⁺ sobre la superficie con una fuerte interacción con

el soporte, lo que se correlaciona con los resultados de TPR, que muestran un amplio pico de reducción a temperaturas mayores a 400°C.

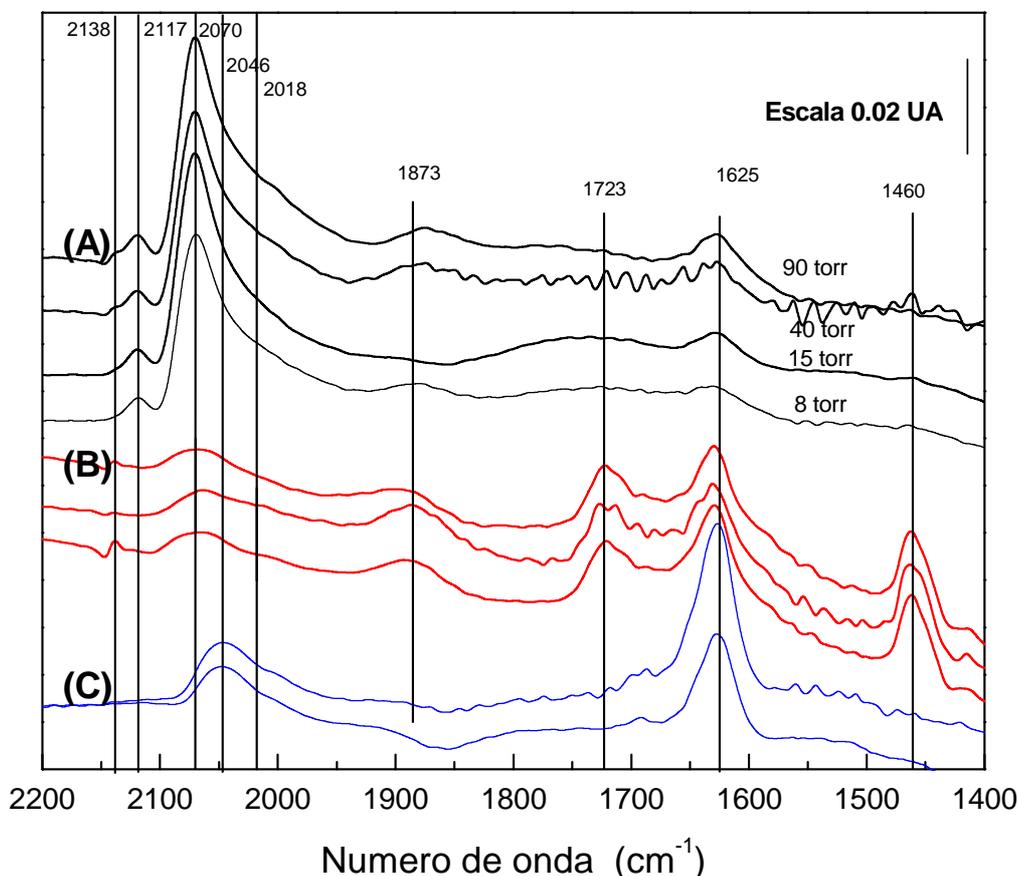


Figura 73: Espectro de adsorción de CO en catalizadores de Pt y Pt,In soportados en SiO₂. (A) Pt/SiO₂ 1%, (B) Pt,In/SiO₂ 1:0.25 fresco, (C) Pt,In/SiO₂ 1:0.25 usado.

Pt,In/SiO₂ 1:0.25

El espectro del catalizador fresco presenta una ancha banda a baja intensidad, con un máximo en 2070 cm⁻¹ y la contribución de 2 picos en 2052 y 2018 cm⁻¹. En el catalizador usado la banda de adsorción a 2070 cm⁻¹ desaparece totalmente, y la banda ancha esta formada únicamente por la señal en 2016 cm⁻¹. La banda en 2140 cm⁻¹ es muy pequeña.

En el catalizador usado la banda en 2140 cm⁻¹ esta ausente. La banda en 2070 esta ausente, pero las dos componentes en 2046 y 2018 cm⁻¹ se encuentran bien visibles.

La frecuencia de la banda de adsorción en 2070 cm^{-1} y su intensidad decrecen cuando el In es incorporado en el catalizador de Pt/SiO₂ y estas bandas aún son mas pequeñas en el catalizador usado bimetálico (Pt,In/SiO₂ 1:0.25). Este resultado sugiere que durante la reacción algún tipo de reorganización sobre la posición y distribución de tamaños puede ocurrir, probablemente con pérdida de dispersión de las partículas.

Cambios en las posiciones de las bandas, son interpretados como evidencia de cambios en las propiedades electrónicas de los metales soportados. La posición exacta de la banda de adsorción depende de parámetros tales como el tamaño de las partículas, cubrimiento superficial y cambios electrónicos estructurales del metal. En estos catalizadores la presencia de In conduce a fuertes interacciones Pt,In llevando a la formación de una aleación Pt,In/SiO₂.

El incremento en la frecuencia de las bandas se asocia a que la densidad electrónica en el metal disminuye por retro-donación (back donation) desde el metal en el orbital de antienlace de la molécula de CO, por lo tanto se produce un estiramiento del enlace C-O con respecto al CO adsorbido sobre una superficie reducida.

La banda atribuida a la interacción CO con Pt²⁺ residuales debería estar estabilizada por iones cloruro, presentes en todos los catalizadores, provenientes de los precursores, y que no son removidos por el proceso de reducción usado (400°C en flujo de H₂ puro a alto vacío).

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 74 se presentan los perfiles DRX de diversas muestras de catalizadores Pt,In soportados sobre SiO₂. En estas se aprecia varios picos pertenecientes a las fases óxido de In. También se encuentran algunos picos pertenecientes a especies Pt.

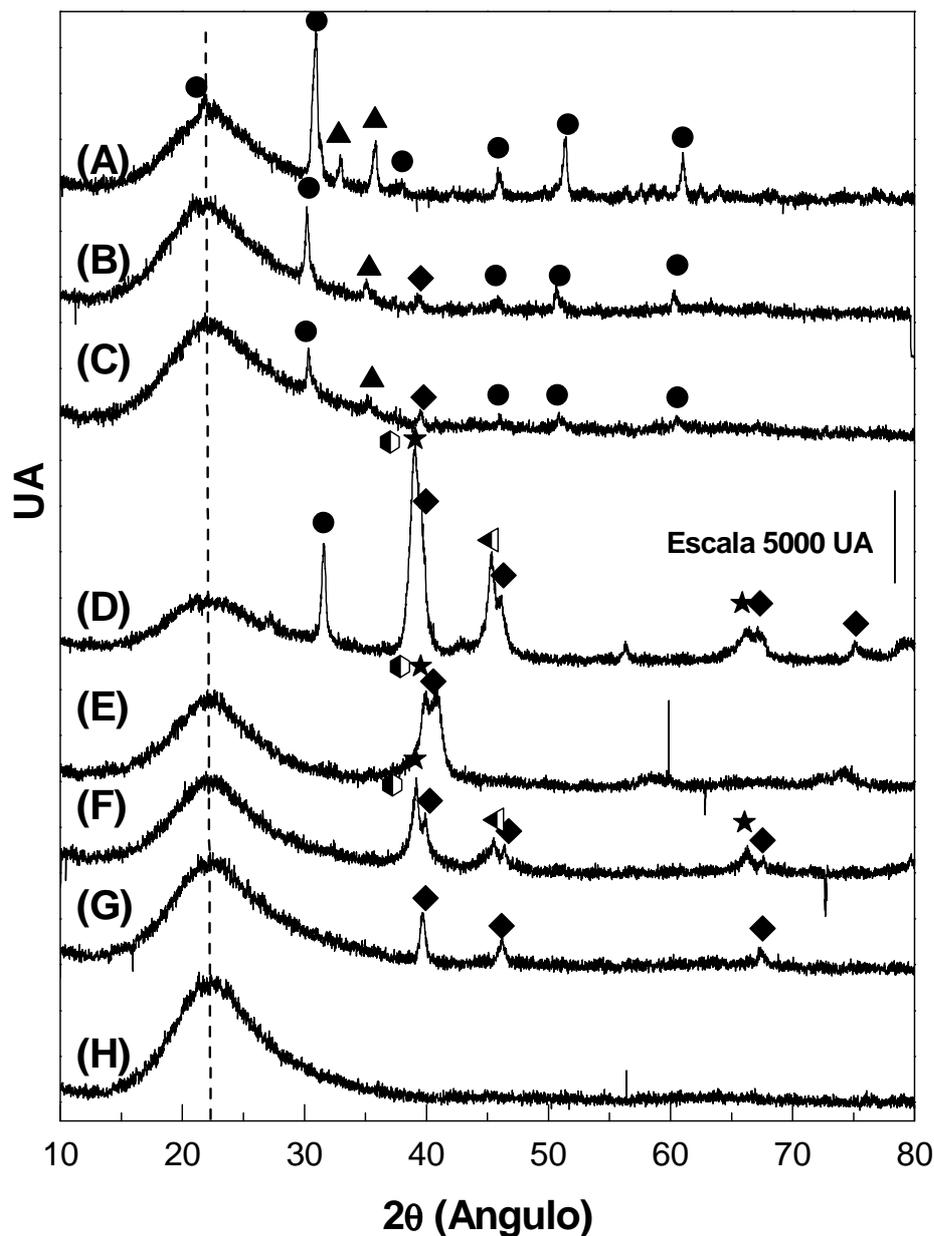


Figura 74: Perfiles de DRX de catalizadores soportados en SiO_2 ,
 (A) In/Si 5% fresco, (D) Pt,In/ SiO_2 5:3 Fresco; (G) Pt/Si reducido,
 (B) Pt,In/Si 0.5:1.8 fresco; (E) Pt,In/ SiO_2 5:3 Reducido; (H) SiO_2 .
 (C) Pt,In/Si 1.5:0.9 fresco; (F) Pt,In/ SiO_2 5:1.25 Reducido;

En (H) se presenta el soporte SiO_2 , donde (---) corresponde con su banda principal (PDF 27-605).

En (A), se detectan numerosos picos pertenecientes a especies óxido de In soportadas, bandas de alta intensidad en 30° y 51° (PDF 6-416 y 22-236, ●). También se encuentran bandas correspondientes a la especie cloradas de In (▲), como por ejemplo InOCl (PDF 11-510) con máximos en 24° , 33° y 51° o InCl

(PDF 26-765 o 26-764) con picos de mayor intensidad en 28.9, 24.3 y 30°. Algunas de estas especies se encuentran en los espectros (B), (C) y (D).

En (G) se encuentra el difractograma perteneciente al Pt/SiO₂ (reducido). En este se detectan las tres bandas más intensas del Pt⁰, en 39.7, 46.2 y 67.3° (PDF 4-802 (◆)). También se detectan bandas del Pt metálico en (B), (C), (D) y (E).

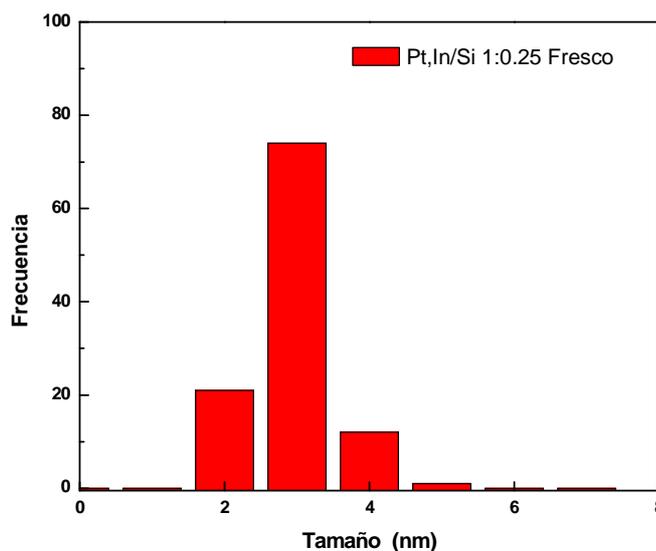
En (D), (E) y (F) se encuentran bandas correspondientes a la aleación Pt₃In₂ (PDF 21-408, ★). Estas bandas también pueden pertenecer a la especie In₉Pt₁₃ (PDF 31-598, ●). En (D) y (F) se puede distinguir una banda atribuible a In₂Pt (PDF 3-948, ◀). En (G) se encuentran los picos del Pt metálico: 39.7, 46.2 y 67.3 PDF 4-802.

Microscopía electrónica de barrido (TEM)

Las muestras frescas fueron reducidas 30 min a 450°C en flujo de H₂, de manera que las partículas metálicas, que son más oscuras que las oxidadas, se diferenciaron de la matriz oscura en la que se encuentran soportadas.

Tabla 24: Resultados obtenidos del recuento realizado sobre la fotografía TEM del catalizador Pt,In/SiO₂ 1:0.25

Clases	Frecuencias
0	0
1	0
2	21
3	74
4	12
5	1
6	0
7	0



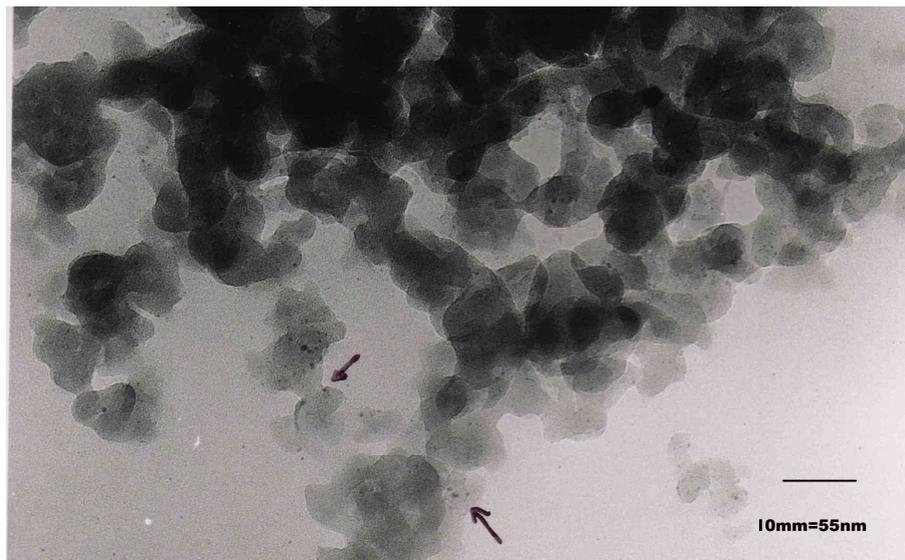


Figura 75: Catalizador Pt,In/Si 1:0.25 fresco, reducido

En la Figura 75 se distinguen pequeñas partículas metálicas aisladas. En la Tabla 24 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las partículas metálicas. La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso dieron: 2.10, 2.33 y 2.48 nm respectivamente.

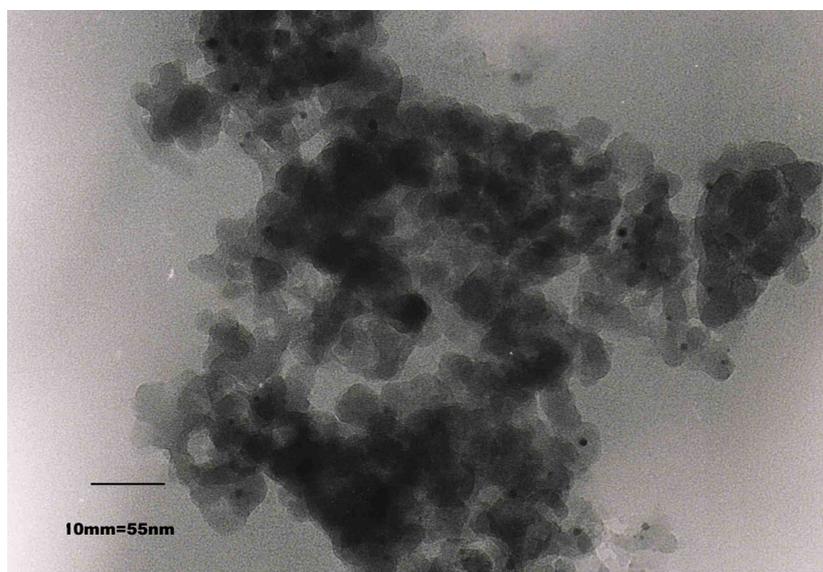
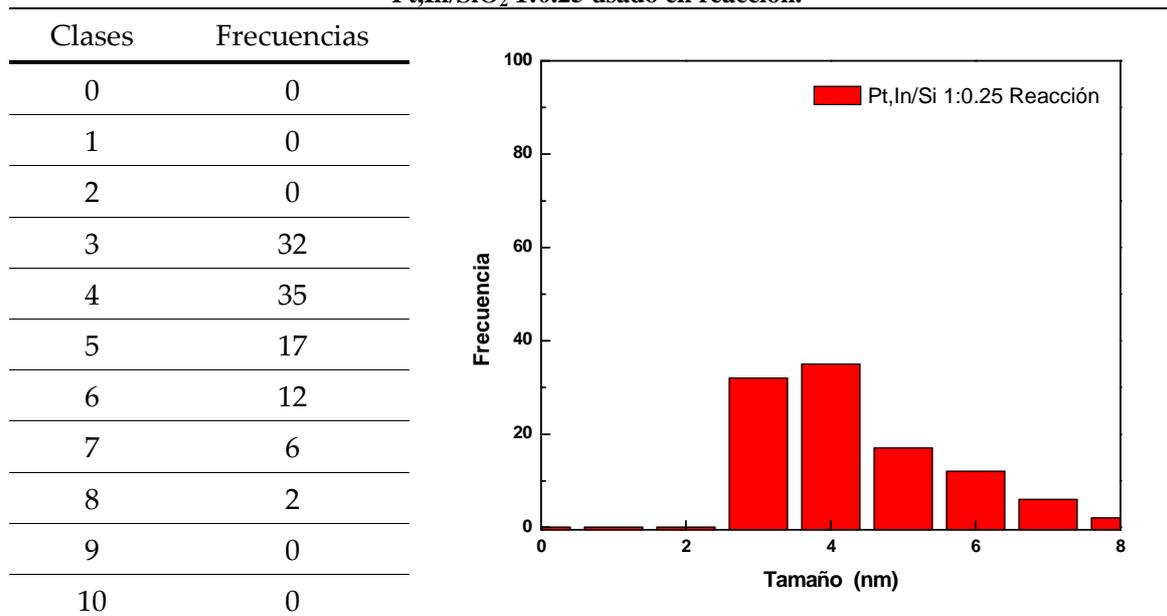


Figura 76: Catalizador Pt,In/Si 1:0.25 usado en reacción

En la Figura 76 se presenta una microscopía de TEM del mismo catalizador luego de haber sido usado en la reacción. Se distinguen partículas metálicas de mayor tamaño que en la fotografía anterior. En la Tabla 25 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las partículas metálicas. La

media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso dieron: 3.42, 4.44, 4.93 nm respectivamente.. Estos valores son mayores que los obtenidos para los catalizadores frescos. Estos, nuevamente, sugieren un proceso de aglomeración de las partículas metálicas por acción del medio de reacción.

Tabla 25: Resultados obtenidos del recuento realizado sobre la fotografía TEM del catalizador Pt,In/SiO₂ 1:0.25 usado en reacción.



Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Tabla 26 se presentan los resultados de XPS obtenidos para los catalizadores de Pt,In soportados en SiO₂.

En general los resultados encontrados son coincidentes, con aquellos obtenidos para los catalizadores soportados en Al₂O₃.

Independientemente del soporte empleado, la relación Pt/In superficial es menor que el valor de la relación volumétrica, excepto para los catalizadores con altos contenidos de In sobre la Al₂O₃. En la Figura 60, la relación superficial se grafica *vs* la volumétrica, mostrando dicho efecto.

Tabla 26: Resultados de XPS obtenidos para los distintos catalizadores de Pt,In soportados en SiO₂ frescos (calcinados 4hs a 500°C en aire), reducidos (10 min a 450°C con flujo de H₂), usados (empleados en la reducción de los NO₃⁻, filtrados y secados a temperatura ambiente)

Pt:In/Si	Energías de enlace (eV)			Pt/Si	In/Si	Pt/In ^s ^c	Pt/In ^v ^d
	Si 2p	Pt 4f _{7/2}	In 3d _{5/2}				
1.0:0.25	104.9	74.6	446.3 (81%) 444.2 (19%)	0.038	0.004	0.95	2.3
1.0:0.5	103.9	72.2 73.5	445.9	0.0034	0.0072	0.47	1.2
1.5:0.9	103.8	72.3 73.4	445.2 (82%) 444.2 (18%)	0.0048	0.0078	0.61	0.98
Usada	103.9	71.4	445.5	0.0034	0.0049	0.70	0.98
1.0: 1.0	103.6	71.9 73.0	445.7	0.003	0.0168	0.19	0.59
Usada	103.7	74.7	445.0	0.001	0.002	0.86	0.59
1.0:1.2	103.5	72.2 73.5	445.7	0.0031	0.0214	0.14	0.49
Usada	103.7	ND	445.5 (76%) 443.5 (24%)	0	0.003	0	0.49
0.5:0.9	103.7	74.7 ¿Cl?	445.2 443.9	0.0020	0.0065	0.35	0.32
0.5:1.8	103.6	72.2 73.1	445.9	0.0034	0.0265	0.13	0.16
Usada	104.0	73.0	445.3	0.0006	0.0015	0.40	0.16

a Relación Pt/In superficial

b Relación Pt/In volumétrica (el que tiene la muestra en su totalidad)

c ND, No Detectable

En los sólidos usados, existe una disminución en las relaciones superficiales tanto en Pt/Si como en In/Si. Esto se relaciona con el aumento del tamaño de las partículas. Notar que la relación Pt/In aumenta en todos los casos luego de la reacción.

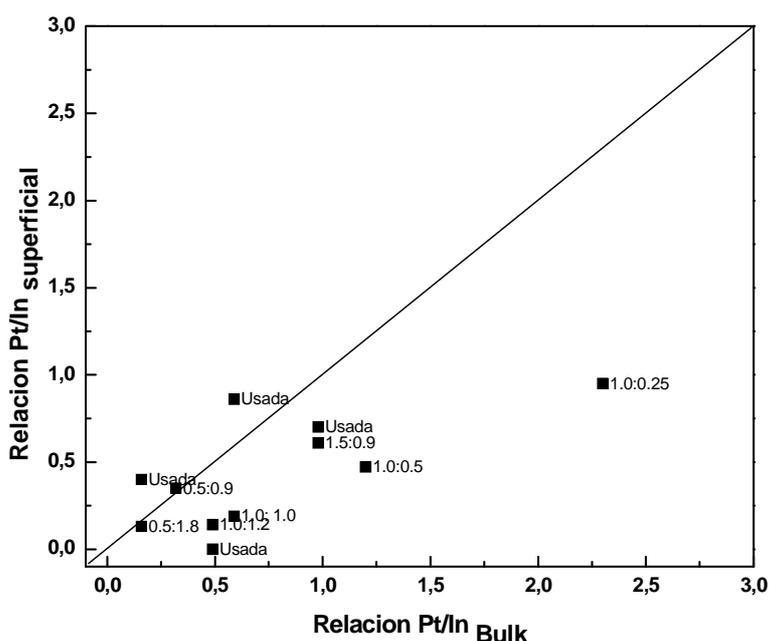


Figura 77: Relación entre el Pt/In superficial y el Pt/In bulk soportado sobre SiO₂.

Evaluación de catalizadores

Conversión de nitratos

En la Figura 78 se grafican las conversiones de NO₃⁻ obtenidas para cada uno de los catalizadores de Pt soportados sobre SiO₂. Como primera observación general, se verifica que estos son menos activos que los catalizadores soportados sobre Al₂O₃, puesto que la máxima conversión lograda apenas supera el 40%. A mayor relación Pt/In se tiene mayor conversión, en forma similar a lo observado en alúmina.

Se evaluó un soporte de baja superficie (30 g/mL) y que no contenía poros en su estructura. Este catalizador eliminó una mayor proporción de NO₃⁻. Esta diferencia con el soporte poroso se puede deber a una mayor exposición de los sitios activos metálicos, si se presupone que el NO₃⁻ no tendría ningún impedimento estérico para aproximarse a sitios activos únicamente superficiales, y también a menores problemas difusivos que afectan la regulación de pH.

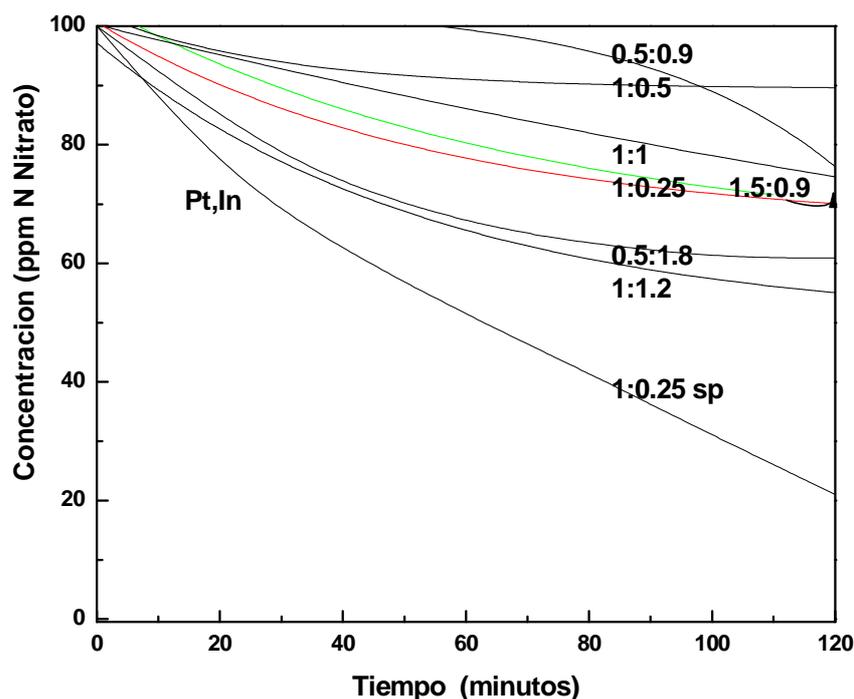


Figura 78: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/SiO₂

Producción de nitritos

En la Figura 79 se puede apreciar que la producción de NO₂⁻ ocurre en una cantidad similar a la observada para los catalizadores soportados en Al₂O₃. Dado que las conversiones de NO₃⁻ son menores, esto significa que la selectividad NO₂⁻ es más alta en sílice que en alúmina.

En el catalizador soportado en SiO₂ sin poros, se detecta muy baja concentración de NO₂⁻, y solo se detecta un ligero aumento hacia los 60 min para luego caer nuevamente. Sobre el final de la experiencia la concentración de nitritos a crecer.

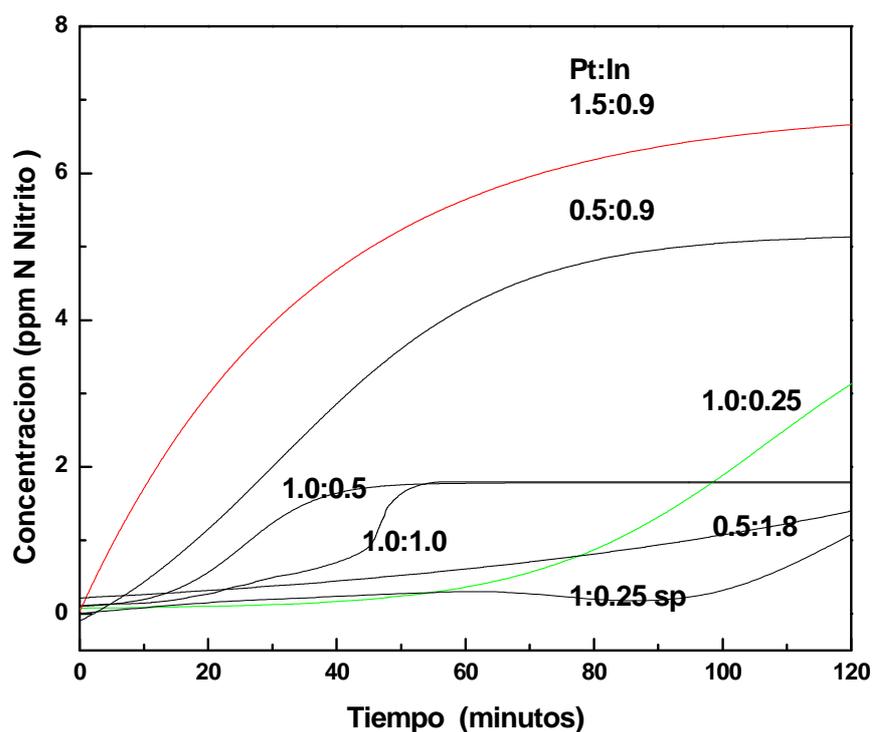


Figura 79: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/ SiO₂

Producción de amonio

La producción de amonio se muestra en la Figura 80. Es un orden de magnitud menor al obtenido en alúmina. Por ejemplo para el catalizador Pt,In mas activo soportado en alúmina, la concentración de NH₄⁺ lograda es 20 ppm N NH₄⁺ a los 100 min, mientras que el catalizador soportado en SiO₂ es solo de 1 ppm N NH₄⁺.

En relación al catalizador soportado en la SiO₂ sin poros, se esperaba una menor selectividad hacia el NH₄⁺. Al existir menor cantidad de microambientes (interior de los poros), sitios donde se producen y acumulan los OH⁻, ión que es considerado particularmente responsable del aumento de la selectividad hacia el NH₄⁺, el control del pH debía ser mejor y por lo tanto la selectividad a NH₄⁺ menor. Sin embargo esto no se verificó, abriendo un nuevo interrogante respecto de la función del soporte en este tipo de catalizadores.

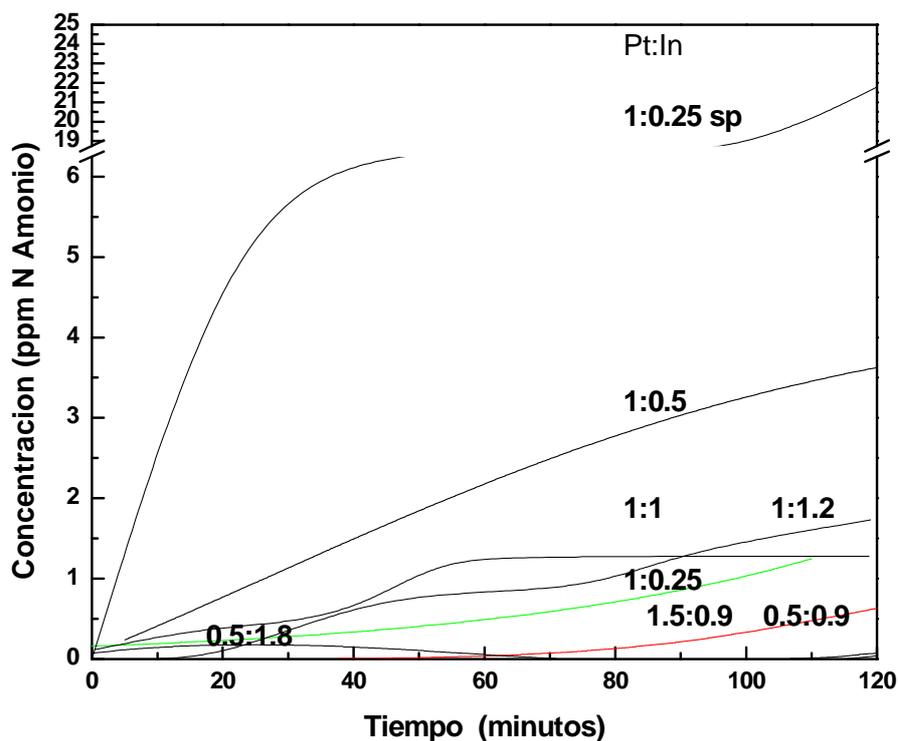


Figura 80: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/SiO₂

Conclusiones

Del análisis de los resultados obtenidos por TPR, se concluye que existe fuerte interacción entre las partículas de los metales, debido a que se forma un pico importante entre las bandas correspondientes a la reducción de los dos catalizadores monometálicos. Se encuentra que a mayor relación atómica Pt/In los catalizadores se reducen en mayor porcentaje. En la muestra usada, se verifica un cambio importante en las propiedades redox, lo que además coincide con lo encontrado por otras metodologías de caracterización.

A partir de la quimisorción de CO, se observa que el catalizador sin In tiene una gran capacidad de adsorción, y dado la baja intensidad de la banda puente, se puede sugerir que el catalizador se encuentra bastante disperso sobre el soporte. A medida que se adiciona In, la capacidad de adsorción cae notablemente, ya sea por efecto electrónico y/o geométrico. En la muestra usada no se encuentra la banda más estable de las especies linealmente adsorbidas y la

banda en 1600 cm^{-1} , asociada a las especies carbonato y bicarbonato, crece sustancialmente. Esto sugiere que la superficie cambia, aumentando la exposición de In.

Al analizar los difractogramas se encuentran evidencias de formación de aleaciones o especies intermetálicas en los catalizadores con mayores cargas metálicas.

Por TEM se ve que las partículas son de mayor tamaño que las encontradas en Al_2O_3 , probablemente debido a esto es que fue posible detectar algunas bandas en DRX. Nuevamente aquí se verifica un aumento en el volumen de las partículas usadas respecto de las frescas.

Por XPS los resultados son coincidentes con los hallados para Al_2O_3 . Se encuentra una disminución en las relaciones superficiales Pt/Si como In/Si asociado al aumento del tamaño de las partículas. Las relaciones Pt/In también aumentan luego de la reacción lo que indicaría un enriquecimiento superficial en In.

Los resultados de evaluación catalítica, indican que estos catalizadores no tienen una buena conversión final, y las conclusiones extraíbles respecto a su producción de amonio y nitritos se ven influenciadas por esta baja conversión. En general las velocidades iniciales son mucho menores y no existe una relación clara entre la carga metálica y la capacidad de convertir. Ninguno de estos catalizadores llega a convertir suficiente nitrato como para cumplir la norma del CAA.

Comparación de Catalizadores de Pt,In soportados en Al_2O_3 y SiO_2

En la Tabla 27 se presenta un resumen de los datos obtenidos para los distintos catalizadores soportados sobre Al_2O_3 y SiO_2 .

Tabla 27: Resumen de los resultados de reacción

Catalizador	CR (N-ppm) ^(a)			XNO ₃ ⁻	S ₁ NH ₄ ⁺	SCN	S ₅ NH ₄ ⁺	TR50%	VR mg	VRμ	
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	
Pt,In Al ₂ O ₃	0,5:1,8	95.7	2.6	0.2	4.3	4.7	34.9	NR	NR	0.07	0.4
	0,5:0,9	93.7	2.3	1.3	6.3	20.6	42.9	NR	NR	0.1	0.6
	1:1,2	48.4	2.4	18.3	51.6	35.5	59.9	36.2	98	2.2	12.8
	1:1	44.9	1.6	19.7	55.1	35.8	61.3	35.2	86	2.9	16.5
	1,5:0,9	2.0	0.3	3.1	98.0	3.2	96.5	0.9	16	14.6	83.2
	1:0,5	41.9	1.3	22.0	58.1	37.9	59.9	39.8	60	2.5	14.5
	1:0,05	45.8	0.3	10.7	54.2	45.8	79.8	29.8	110	4.1	23.2
	1:0,25	40.5	0.6	17.1	59.5	28.7	70.3	7.8	5	31.6	180.4
Pt,In SiO ₂	0,5:1,8	57.2	1.1	0.3	42.8	0.7	96.7	NR	7	6.0	34.3
	0,5:0,9	89.4	5.0	0.0	10.6	0.0	52.8	NR	NR	0.1	0.4
	1:1,2	42.7	2.1	0.5	57.3	0.9	95.5	0.9	120	6.6	37.6
	1:1	78.1	1.8	1.3	21.9	5.9	85.8	NR	NR	1.3	7.6
	1,5:0,9	71.9	6.5	0.3	28.1	1.1	75.8	NR	NR	2.3	13.2
	1:0,5	90.1	1.8	3.3	9.9	33.3	48.5	NR	NR	0.2	1.4
	1:0,25	73.2	1.9	1.0	26.8	3.7	89.2	NR	NR	1.6	9.3
	1:0,25 ^{sp} (k)	59.8	0.3	7.3	40.2	18.2	54.0	20	63	8.0	46.2

(a) Concentraciones residuales luego de 100 min de reacción

(b) Conversión de NO₃⁻ luego de 100 min de reacción

(c) Selectividad a NH₄⁺ luego de 100 min de reacción

(d) Selectividad hacia otros compuestos nitrogenados, principalmente N₂, luego de 100 min de reacción

(e) Selectividad a NH₄⁺ cuando se convierte el 50% de los NO₃⁻

(f) Tiempo en min que demora el sistema en lograr el 50% de conversión (min)

(g) Velocidad de reacción en (N ppm) (min⁻¹) (g catalizador⁻¹)

(h) Velocidad de reacción en (μmol NO₃⁻ convertidos) (min⁻¹) (g catalizador⁻¹)

(i) NR no alcanza (reaches) esa conversión

(j) ND no detectable

(k) Sin poros en la estructura

En general, se observa que los catalizadores soportados en Al₂O₃ presentan las mejores conversiones, esto se cumple para todos los catalizadores excepto para el de Pt,In/Al₂O₃ (1:0.25) el cual sufrió un intenso proceso de desactivación debido a la separación de las especies metálicas lo cual determina que el In no pueda volver a reducirse.

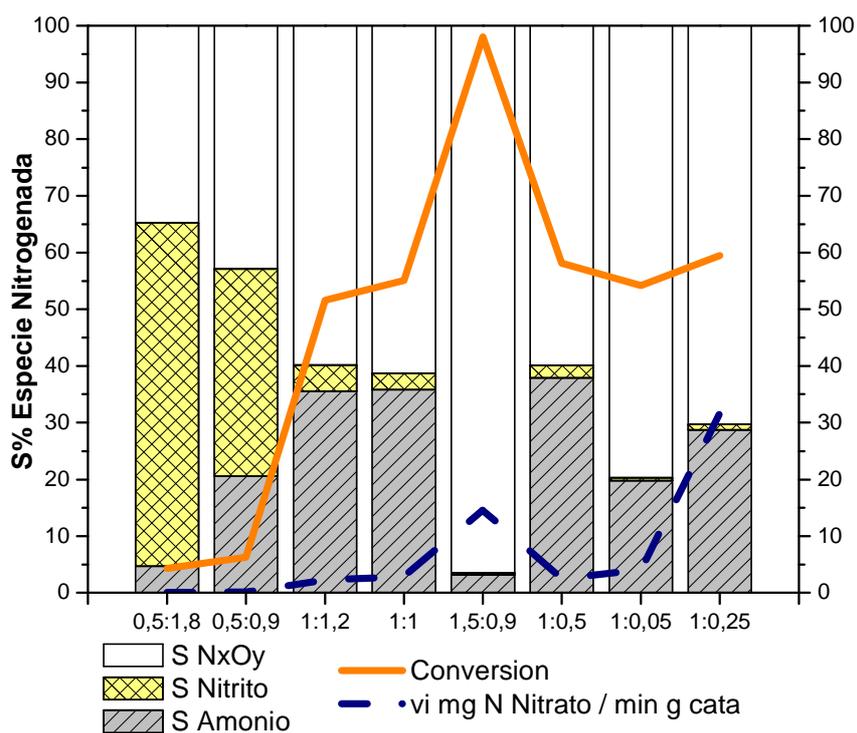


Figura 81: Catalizadores de Pt,In soportados sobre Al₂O₃.

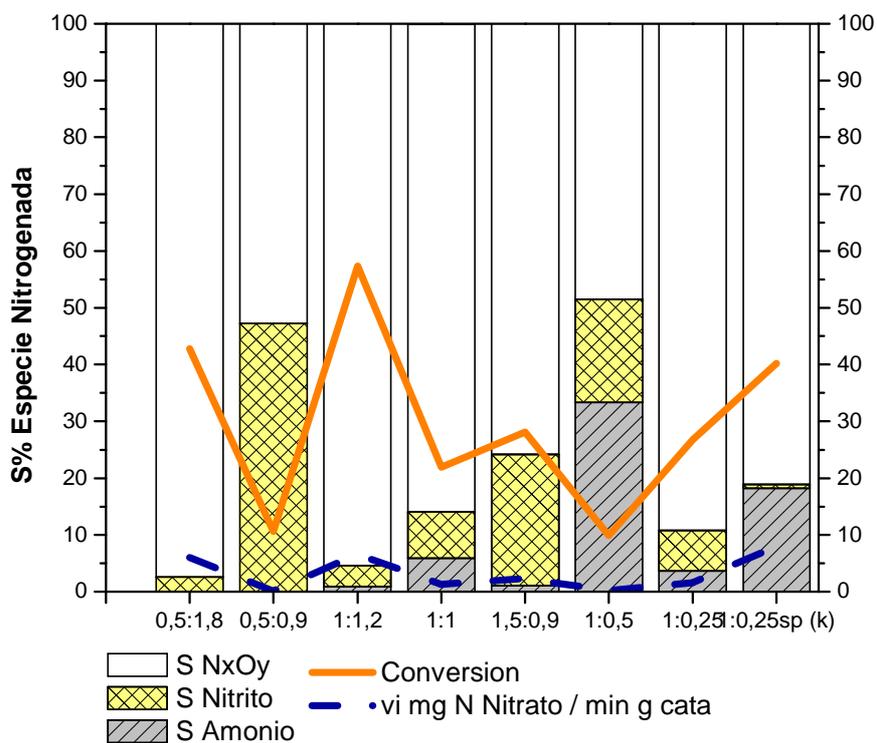


Figura 82: Catalizadores de Pt,In soportados sobre SiO₂.

Las menores conversiones pueden deberse al menor PZC del sílica que provoca una menor adsorción de los iones nitrato. Además se observa que los

catas con mayor relación Pt/In tienen la mejor actividad y un agregado posterior de In la disminuye, probablemente como consecuencia de que los átomos de In se ubican sobre los de Pt y de este modo no permiten que quimisorba el H₂, esto está fuertemente evidenciado por los resultados de XPS, las quimisorciones dinámicas y estáticas de CO.

El catalizador 1.5:0.9, presentó un muy buen desempeño, logrando casi el 100% de conversión a los 100 min, nitritos y amonio apenas ligeramente mayor a la norma. Lo cual se cree posible de mejorarse optimizando aun más las condiciones de control de pH y de preparación del catalizador.

*B*ibliografía

- [1] J.W.Bae, J.Lee, K.Hee Lee; *Appl, Catal, A: Gral*, 334 (2008) 156.
 - [2] H.Lieske, G.Lietz, H.Spindler, J.Volter; *J.Catal* 81 (1983) 8.
 - [3] A. Borgna, T. F. Garetto, C. R. Apesteguía, F. Le Normand, B. Moraweck, *J.Catal.* 186 (2)(1999) 433.
 - [4] F.B.Passos, D.Aranda and M.Schmal; *J.Catal.* 178 (1998) 478.
 - [5] P,W, Park, C,S, Ragle, C, L, Boyer, M, L, Balmer, M, Engelhard and D, McCready; *J.Catal.* 210 (2002) 97.
 - [6] A. De, P. Biswas, J. Manara; *Mat. Charact.* 58 (2007) (7) 629.
 - [7] V. Romanovskaya, M. Ivanovskaa, P. Bogdanov, *Sensors and Actuators B*, 56 (1999) 31.
 - [8] K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, J. García Fierro, S. Jaras, *J. Catal.* 243 (2006) 14.
 - [9] G. Strukul, F. Pinna, M. Marella, L. Meregalli, M. Tomaselli; *Catal. Today* 27 (1996) 209.
 - [10] S. Horold, K.D. Vorlop, T. Tacke and M. Sell; *Catal. Today* 17 (1993) 27.
-

-
- [11] K.D. Vorlop and T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 836.
- [12] J.Warma, I.Turunem, T.Salmi, T.Maunula, *Chem. Ing. Sci.* 49 (24B) (1994) 5763.
- [13] D.M.Haaland, *Surf. Sci.* 185 (1987) 1.
- [14] K.Balakrishnan and J.Schwank, *J. Catal* 138 (1992) 491.
- [15] B. L. Mojet, J. T. Miller, D. E. Ramaker and D. C. Koningsberger, *J. Catal.* 186 (1999) 373.
- [16] J. Lauterbach, G. Bonilla, T. D. Pletcher, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 4501.
- [17] Hollins, P, Davies, K. J. and Pritchard, *Surf. Sc.* 138, (1984) 75.
- [18] S.I.Zabinsky, J.J.Rehr, A.Ankudinov, R.C.Albers, M.J.Eller ; *J.Phys.Rev.B* 52 (1995) 2995.
- [19] B.Ravel; *J. Synchrotron Rad.*; 8 (2001) 314.
- [20] J.M.Ramallo-López, F.G.Requejo, A.F.Craievich, J.Wei, M.Avalos-Borja and E.Iglesia; *J.of Molec. Catal. A: Chem.* 228 (2005) 299.
- [21] K.C.Jain and S.Bhan, *Transactions of the Indian Institute of Metals*; 25 (1972) 100.
- [22] S.Heinrich and K.Schubert, *J. Less-Common Metals*; 57 (1978) 1.
- [23] L.J.Giovanetti, J.M.Ramallo-López, F.G.Requejo, D.I.Garcia-Gutierrez, M.Jose-Yacaman and A.F.Craievich; *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 7179.
- [24] M.Schmidt, R.Kusche, T.Hippler, J.Donges, W.Kronmüller, B.Von Issendorff, and H.Haberland; *Phys. Rev. Lett.* 86 (2005) 1191.
- [25] K.Schubert and H.Pfister; *Z.Metallkd.* 41 (1950) 433.
- [26] M.Ellner, *J. Less-Common Metals* 60 (1978) 15.
- [27] J.M.Ramallo-López, G.F.Santori, L.Giovanetti, M.L.Casella, O.A. Ferretti, F.G. Requejo; *J. Phys. Chem. B* 107(41) (2003) 11441.
- [28] G.J.Siri, J.M.Ramallo-López, M.L.Casella, J.L.G.Fierro, F.G.Requejo, O.A.Ferretti; *Appl. Catal. A: Gen.* 278(2005)239.
-

- [29] D.E.Ramaker, B.L.Mojet, M.T.Garriga Oostenbrink, J.T.Miller and D.C.Koningsberger; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1(1999)2293.
 - [30] B.Hammer and J.KNørskov; *Nature*, 376(1995)238.
 - [31] M.G.Samant, M.Boudart; *J. Phys. Chem.* 95(1991)4070.
-

Capítulo 5

**Estudio Cinético
empleando el
catalizador
Pd,In/ Al₂O₃
(1:0.25)%**

Capítulo 5

Estudio cinético empleando el catalizador Pd,In Al₂O₃ (1:0.25)%

Introducción

Durante el desarrollo de este capítulo, se evaluarán inicialmente las variables operativas que afectan el comportamiento y la cinética de la reacción.

Se selecciona este catalizador debido a su gran velocidad inicial, a la buena selectividad, a la baja desactivación observada en reacciones bachth y a la baja carga metálica que presenta lo cual reviste gran importancia económica.

En este capítulo se realizará un estudio cinético del sistema, para lo cual se emplean los modelos que se postulan en la bibliografía, tanto para la reacción de hidrogenación de nitratos como para la hidrogenación de nitritos.

Estos modelos serán testeados mediante el uso de un programa llamado Scientist (Version 2.0), a través del cual se obtienen valores de constantes y de coeficientes estadísticos indicativos del ajuste del modelo a los datos experimentales.

Luego estas variables se emplean para hacer un estudio del fenómeno de desactivación encontrado en el sistema.

Cabe aclarar que con este capítulo no se pretende realizar un estudio cinético exhaustivo y detallado, si no que el objetivo es sentar bases para actividades futuras donde, en combinación con experimentos en los cuales se

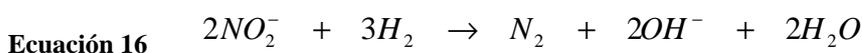
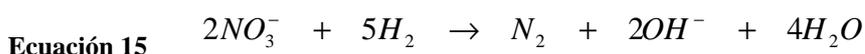
emplearán espectroscopias *in situ*, se intentará profundizar en el conocimiento de la reacción en estudio.

Influencia de las variables operativas sobre el comportamiento de la reacción

Disponibilidad de H₂.

Se evalúa el efecto introducido en la conversión y en los productos de la reacción, por el cambio en la velocidad de agitación y disponibilidad de H₂.

Considerando que la reducción de los nitratos sigue las siguientes ecuaciones generales:



Es necesario, al menos 5 moles de H₂ por cada 2 moles de nitrato. Por lo que dentro de las etapas de la reacción, se debe incluir en la Etapa 1 que mencionamos anteriormente los siguientes procesos:

- 1.a Disolución del H₂ en la interfase gas líquido

- 1.b Transporte del H₂ desde la interfase gas líquido al líquido propiamente dicho.

- 1.c Transporte del H₂ desde el líquido hacia el catalizador.

En general estas etapas, dependen no sólo de las propiedades fisicoquímicas del sistema (viscosidad de la solución, tensión superficial,

densidad, etc) si no también de la configuración del reactor empleado en la reacción.

Para el estudio cinético se busca trabajar en condiciones de control químico, de tal manera que la velocidad de transporte del H₂ sea sustancialmente mayor que la velocidad de reacción superficial. Por otra parte, la energía de activación del proceso de quimisorción del H₂ en el metal noble es cercana a cero [10], por lo que se supondrá que las velocidades de adsorción y desorción del H₂ tampoco representan una limitación para este proceso.

Las variables de operación del reactor batch que pueden modificarse de modo de disminuir el efecto de procesos de transferencia de masa sobre la velocidad global, son el flujo de H₂ y la eficiencia de la agitación, los cuales se analizan a continuación.

Se realizaron 3 experiencias con diferentes caudales de hidrógeno: 100 cc min⁻¹, 400 cc min⁻¹, y 550 cc min⁻¹ respectivamente, todas ellas manteniendo constante la velocidad de agitación en 750 rpm.

La Figura 83 muestra los resultados de concentración de ppm N NO₃⁻ y de ppm N NH₄⁺ en función del tiempo para las tres experiencias. Se aprecia claramente la influencia de la disponibilidad de H₂, sobre la velocidad de reacción, con un gran cambio entre 100 y 400 cc min⁻¹, y una influencia ya menor al pasar a 500 cc min⁻¹.

Los valores que toman las velocidades iniciales son, ordenadas de menor flujo a mayor flujo: 0.26 ppm N Nitrato min⁻¹ < 0.98 ppm N Nitrato min⁻¹ < 1.95 ppm N Nitrato min⁻¹ (ver Figura 83). Estos resultados muestran que aumentando el caudal de hidrógeno, se mejora la dinámica de disolución aumentando la velocidad de reacción. Hay que destacar también que las concentraciones de nitritos fueron no detectables y el amonio se produjo en mayor proporción en el catalizador con mayor flujo de H₂.

De modo que, bajo estas condiciones el sistema se encuentra limitado por transferencia de masa, aunque no significativamente en el mayor valor de caudal usado. Dado que en estas condiciones del arreglo experimental ya no admite aumentos adicionales en el flujo de hidrógeno, se estudió el efecto de la turbulencia del sistema modificando la agitación., lo cual se describe en el Punto 2.

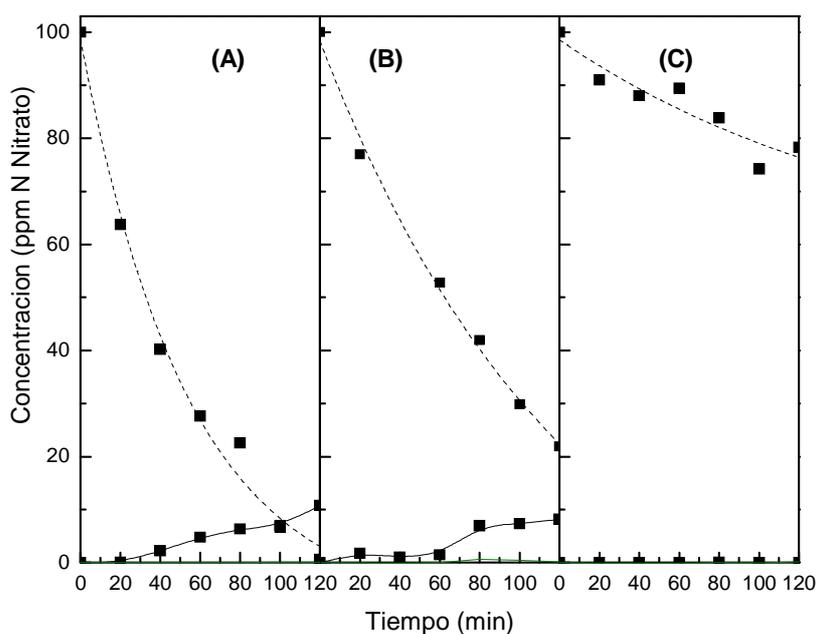


Figura 83: Efecto del flujo de H_2 sobre la velocidad de reacción y la producción de amonio, (A) 750 rpm/550 cc min^{-1} H_2 , (B) 750 rpm/ 400 cc min^{-1} H_2 , (C) 750 rpm/ 100 cc min^{-1} H_2 . (...) Conversión de nitratos en ppm N NO_3^- , (—) Producción de amonio en ppm N NH_4^+ .

Eficiencia de la agitación.

Se realizaron tres experiencias modificando la dinámica del sistema, de la siguiente manera:

Con el mismo sistema de agitación que las reacciones anteriores, pero con una velocidad de agitación de 1000 rpm y un flujo de 400 cc min^{-1}

Duplicando el tamaño del agitador, y manteniendo 1000 rpm y 400 cc min^{-1} H_2

Duplicando el tamaño del agitador (respecto de la primera experiencia) y con 1000 rpm y 550 cc min⁻¹ H₂.

La Figura 84 muestra los resultados. Las velocidades iniciales de reacción obtenidas fueron iguales para ambos caudales (550 y 400 cc min⁻¹ de H₂) cuando se utilizó el agitador de mayor tamaño, con un valor de 4.9 ppm N Nitrato min⁻¹. En la experiencia en la que se usó el agitador mas pequeño, se logró una velocidad inicial de 4.5 ppm N Nitrato min⁻¹.

Se concluye que, en estas condiciones, no existen limitaciones por transferencia de masa para el H₂.

Dado que la selectividad a amonio, en el sistema con mayor flujo (A) es más elevada que en el caso con menor flujo (B), se optó por emplear el menor flujo con el objetivo de obtener una mejor selectividad a N₂.

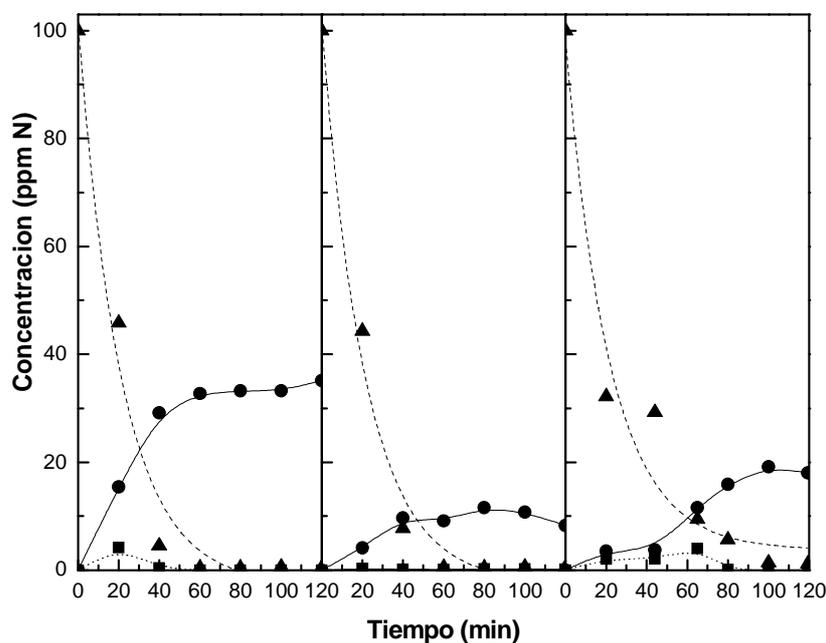


Figura 84: Efecto del sistema de agitación sobre la velocidad de reacción y la producción de amonio. (A) 1000 rpm/ 550 cc min⁻¹ H₂ bg, (B) 1000 rpm/ 400 cc min⁻¹ H₂ bc, (C) 1000 rpm/ 400 cc min⁻¹ H₂ bc, (---) Conversión de nitratos en ppm N NO₃⁻, (—) Producción de amonio en ppm N NH₄⁺, (....) Producción de nitrito en ppm N NO₂⁻.

Hay que reconocer aquí, que si bien estaremos operando en condiciones en que la disponibilidad de H₂ no afecta la conversión de nitratos, si modifica la

selectividad de la reacción. Este es un hecho ya reportado y reconocido en la literatura [9] y constituye una eventual limitación para la validez de los modelos que se analizan mas adelante.

Masa de catalizador

Se realizaron experiencias variando la masa de catalizador, y manteniendo constantes todas las otras variables. Los resultados se muestran en la Figura 85. Se incluyen los valores de velocidad inicial (por gramo de catalizador) y de conversión de nitratos a los 30 minutos de reacción. Se ve claramente que al aumentar la masa de catalizador, la conversión de los nitratos ocurre en menor tiempo (1) y la velocidad inicial de reacción (por gramo de catalizador) se mantiene aproximadamente constante (2), lo cual corrobora la ausencia de limitaciones de transferencia de masa para la conversión de nitratos.

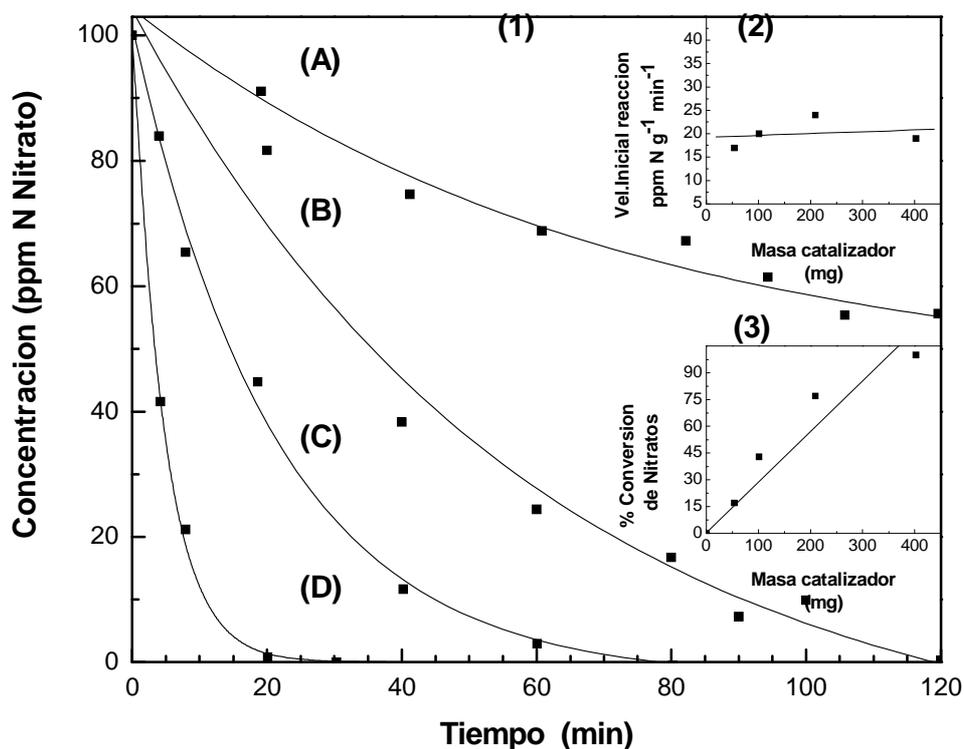


Figura 85: (1) Efecto de las diversas masas de catalizador empleadas en reacción. (A) 50 mg catalizador, (B) 100 mg catalizador, (C) 200 mg catalizador, (D) 400 mg catalizador; (2) Gráfica de las velocidades iniciales vs masa de catalizador ($R^2 = 0,98$), (3) Gráfica de las Conversiones de Nitrate a los 30 min de reacción vs masa de catalizador ($R^2 = 0,97$).

Cuando se observa en la Figura 86 se ve que la menor masa (A) de catalizador produce una curva de NO_2^- en la cual no se llega al máximo durante el tiempo de evaluación de la reacción (120 min). Al aumentar la masa a 100 mg se obtiene un máximo en la concentración de nitritos a los 60 min de reacción. Al aumentar la masa a 200 y 400 mg (curvas C y D), se obtienen máximos al mismo tiempo de reacción (20 min), pero con cantidades de nitritos producidas muy diferentes. En la reacción con mayor cantidad de catalizador se observa una gran producción de NO_2^- . Esto simplemente guarda relación con la mayor cantidad de sitios activos disponibles que determina que la reacción ocurra en menor tiempo y que se produzcan los intermediarios en mayor proporción en menores tiempos.

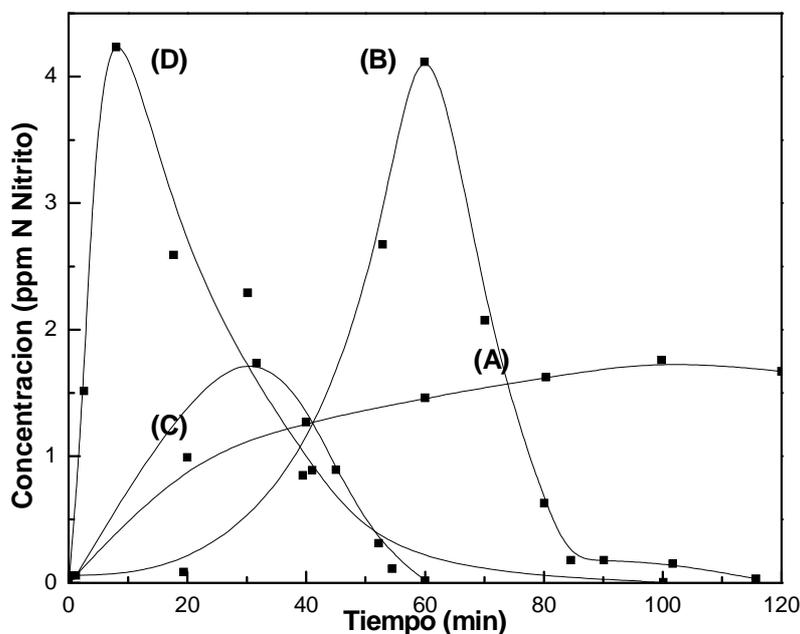


Figura 86: Efecto de las masas de catalizador en la producción de nitritos. (A) 50,0 mg catalizador, (B) 100,0 mg catalizador, (C) 200 mg catalizador, (D) 400 mg catalizador.

En la Figura 87, se ve que a mayor conversión mayor producción de amonio.

Es importante notar que cuando se emplean 100 mg de catalizador se produce muy poco amonio. Este efecto no tiene un origen claro, pero es probable que exista una concentración ideal de reactivos / sitios activos que, de algún modo module la selectividad de la reacción.

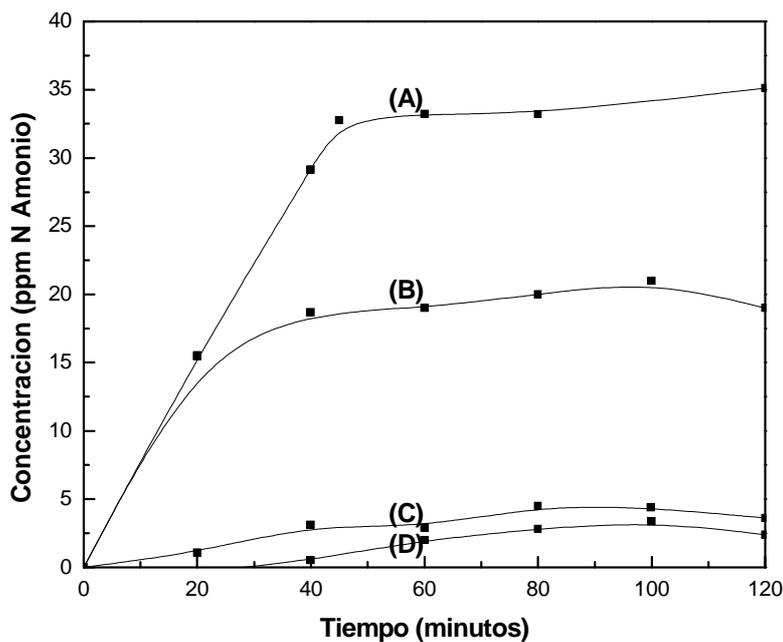


Figura 87: Efecto de las diversas masas de catalizador empleadas en reacción. (D) 50,0 mg catalizador, (C) 100,0 mg catalizador, (B) 200 mg catalizador, (A) 400 mg catalizador.

Concentración inicial

Nitrato

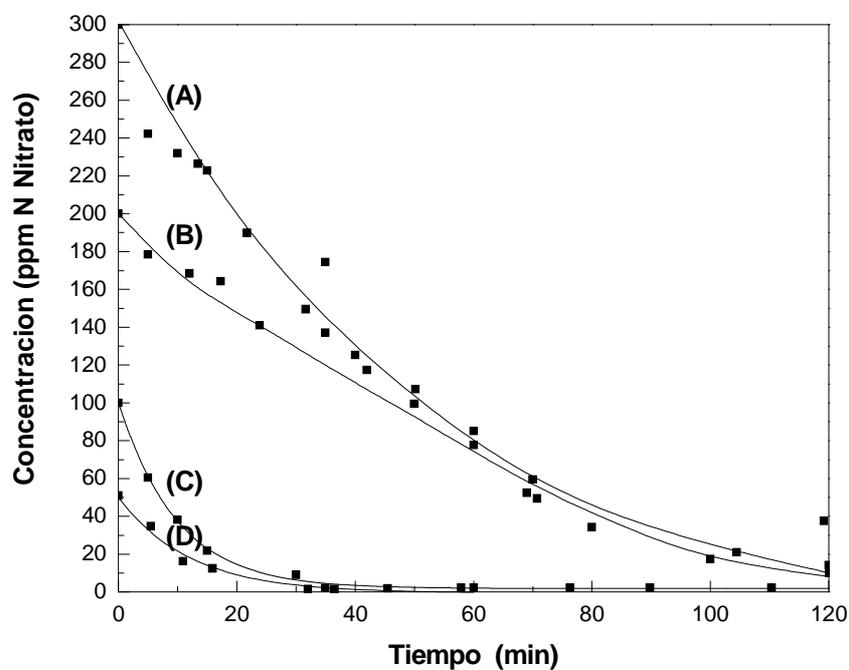


Figura 88: Perfiles de concentración de nitratos vs tiempo para diversas concentraciones iniciales de nitratos: (A) 300 ppm N Nitrato, (B) 200 ppm N Nitrato, (C) 100 ppm N Nitrato, (D) 50 ppm N Nitrato.

Se realizaron experimentos con diferentes concentraciones iniciales de nitratos, variando desde 300 a 50 ppm N Nitrato.

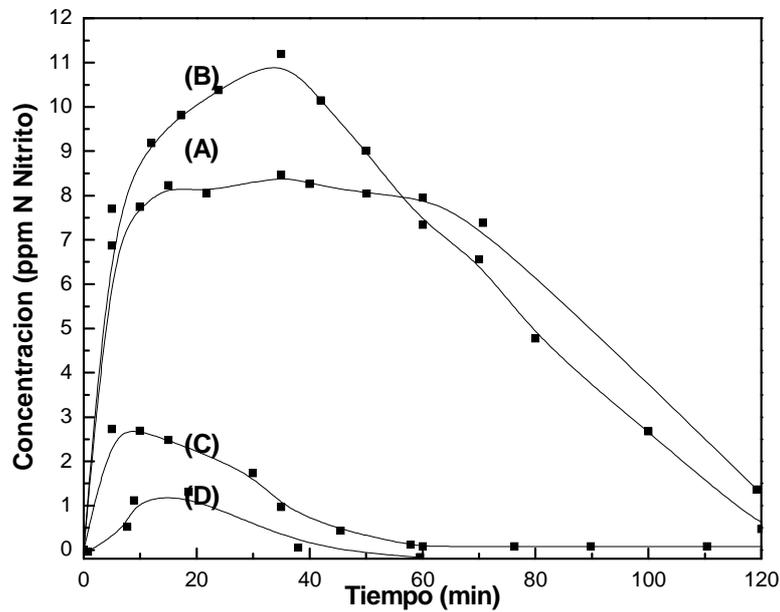


Figura 89: Perfiles de concentración de nitritos vs tiempo para diversas concentraciones iniciales de nitratos: (A) 300 ppmN Nitrato, (B) 200 ppmN Nitrato, (C) 100 ppmN Nitrato, (D) 50 ppmN Nitrato.

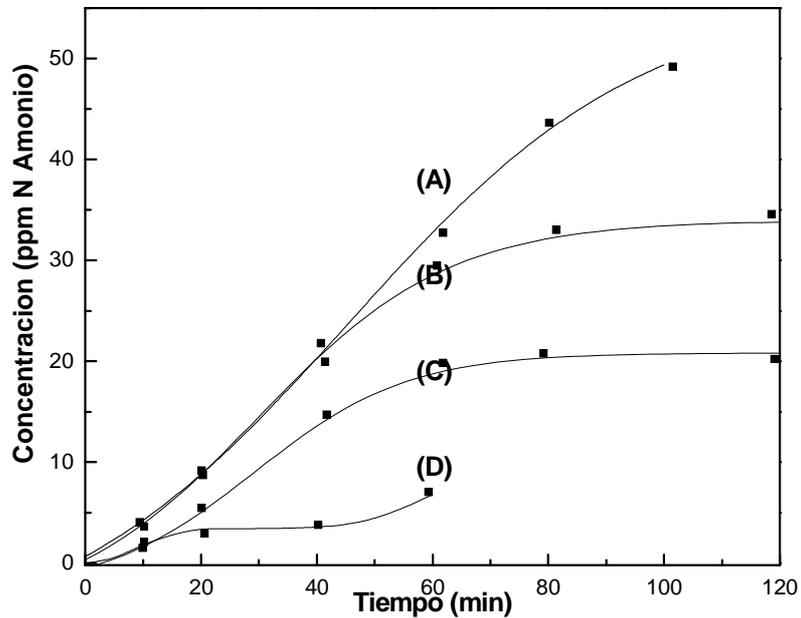


Figura 90: Perfiles de concentración de amonio vs tiempo para diversas concentraciones iniciales de nitratos: (A) 300 ppm N Nitrato, (B) 200 ppm N Nitrato, (C) 100 ppm N Nitrato, (D) 50 ppmN Nitrato.

Con estos resultados obtenidos con distintas concentraciones iniciales se calcula el orden de reacción global.

Cálculo del orden de reacción global

Los datos fueron procesados de manera de verificar si la cinética de la reacción de eliminación de nitratos se ajusta a orden 1, según lo que se ha reportado previamente en bibliografía.

La Figura 91 indica que el orden de reacción para los nitratos partiendo de concentraciones iniciales de 50 ppm N Nitratos es igual a 1, ya que es la funcionalidad que arroja el mejor coeficiente de correlación (0.98) y por otro lado no presenta un sesgo tan marcado como en el caso de la representación correspondiente a orden cero y a orden 2. . Esto coincide por lo encontrado por otros autores [6] .

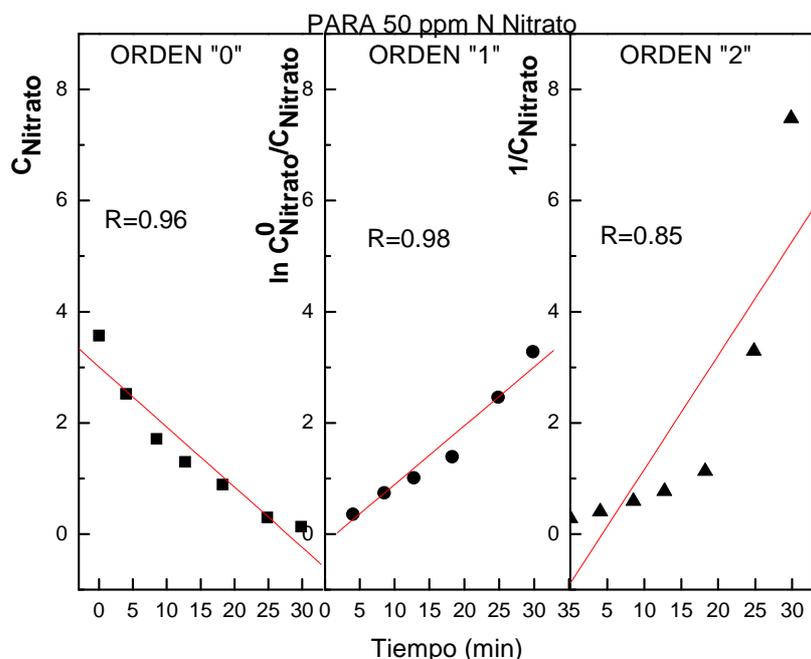


Figura 91: Evaluación del orden de reacción para 50 ppm N Nitrito

En las Figura 92 y Figura 93, se presentan las regresiones para concentraciones iniciales de nitrato de 200 y 300 ppm. Puede observarse que las mejores correlaciones se obtienen con orden "0" respecto de la concentración de nitratos, aunque la calidad del ajuste no presenta una diferencia muy grande con la calidad del ajuste para orden 1.

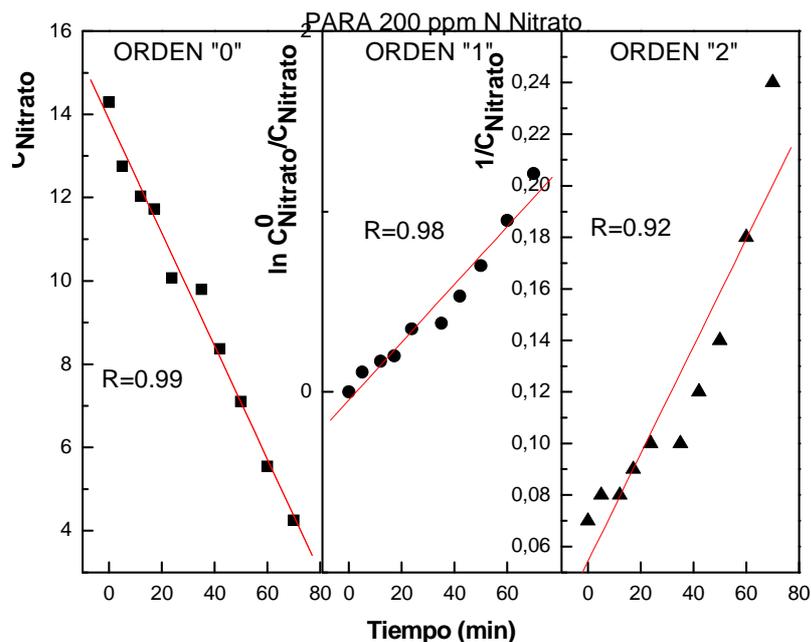


Figura 92: Evaluación del orden de reacción para 200 ppm N Nitrato

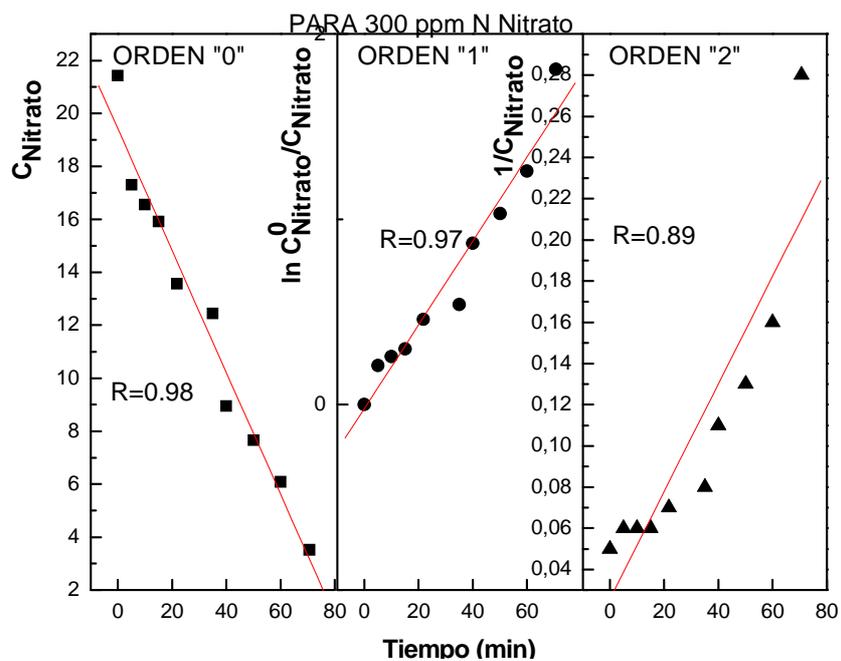


Figura 93: Evaluación del orden de reacción para 300 ppm N Nitrato

El orden de reacción es cercano a 1 a bajas concentraciones de nitratos, y conforme las concentraciones iniciales de Nitrato aumentan el orden de reacción tiende a disminuir [6] [13] aproximándose a cero.

Los resultados obtenidos sugieren que el orden de reacción se encuentra influenciado por varias componentes, por lo que se deberán considerar en el

planteamiento del mecanismo de reacción las etapas de adsorción de compuestos a través de mecanismo tipo Langmuir Hinshelwood.

Nitrito

Se realizaron experiencias de reacción partiendo de diferentes concentraciones de nitritos. En la Figura 94, se presentan los resultados de conversión.

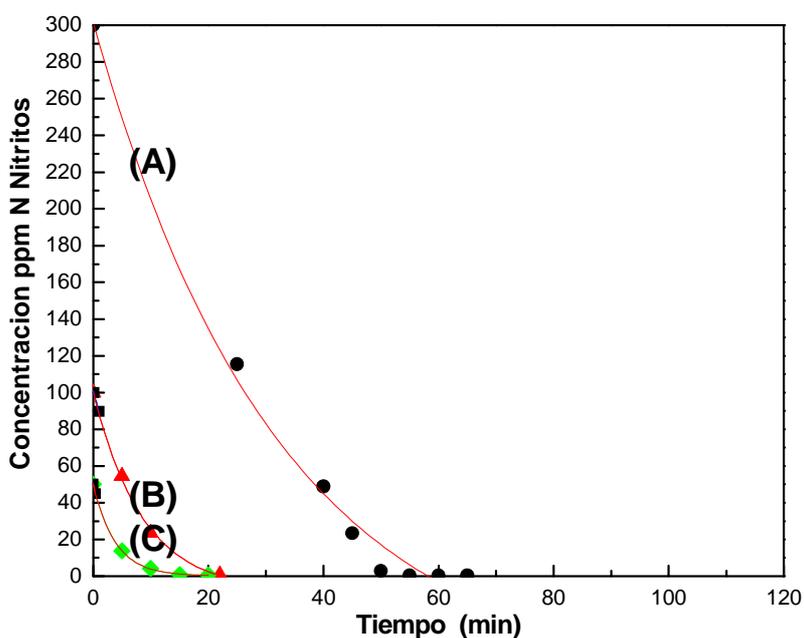


Figura 94: Eliminación de Nitritos, partiendo de diferentes concentraciones iniciales: (A) 300 ppm N Nitrito; (B) 100 ppm N Nitrito; (C) 50 ppm N Nitrito.

Al analizar la Figura 95, con respecto a la producción de amonio por el catalizador bimetalico con diferentes concentraciones iniciales de nitrito, se ve una relación creciente entre la concentración de amonio producida y la concentración de nitrito. Esto también fue observado en el conjunto de experiencias en el que se varió la concentración inicial de nitrato (ver Figura 90)

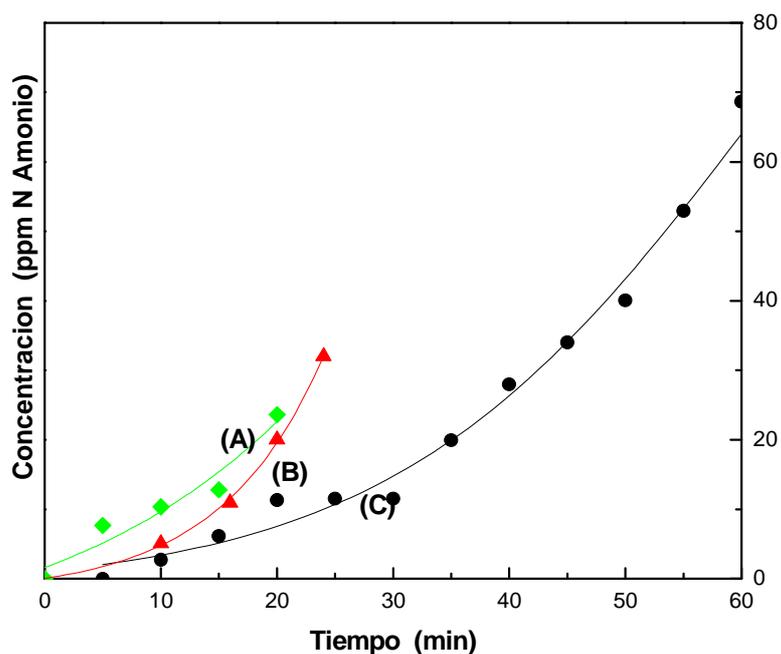


Figura 95: (1) Producción de Amonio para las distintas concentraciones iniciales de Nitrito. (A) 50 ppm N Nitrito; (B) 100 ppm N Nitrito; (C) 300 ppm N Nitrito.

Verificación del orden de reacción

Se evaluó el orden de reacción de esta reacción obteniéndose, orden "0" para la mayor concentración y orden "1" para las concentraciones menores 100 y 50 ppm N Nitrito.

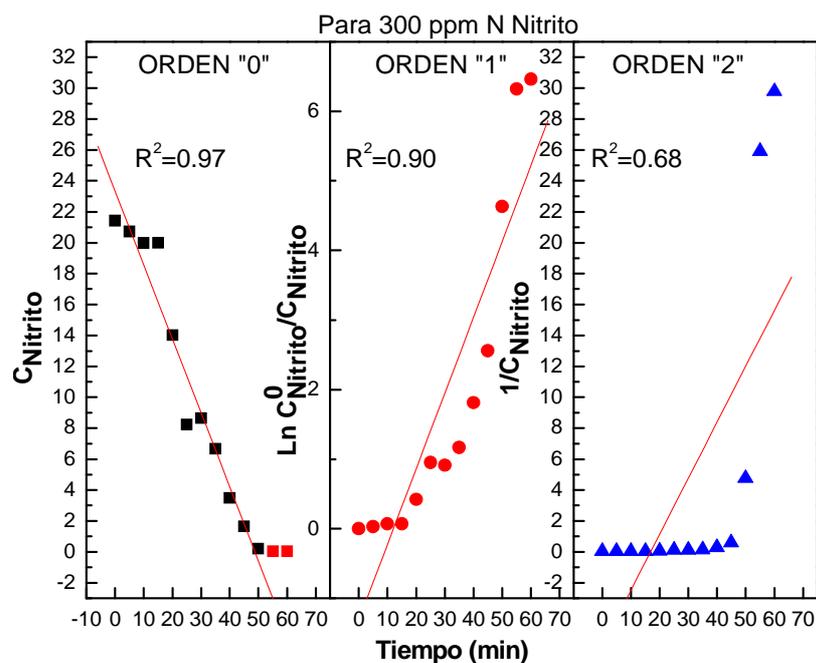


Figura 96: Evaluación del orden de reacción para 300 ppm N Nitrito

Se verifica que la reacción se comporta en forma similar que cuando el reactivo de partida es nitrato.

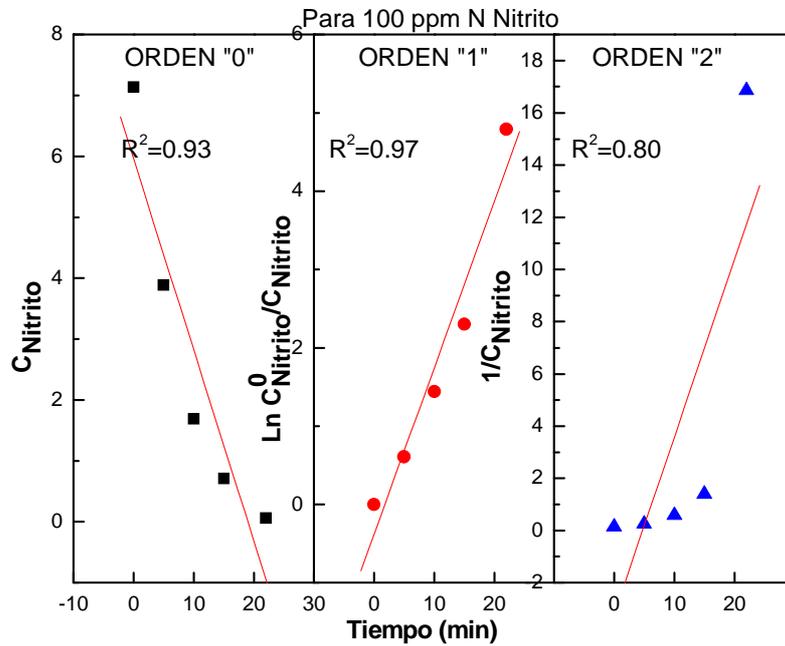


Figura 97: Evaluación del orden de reacción para 100 ppm N Nitrito

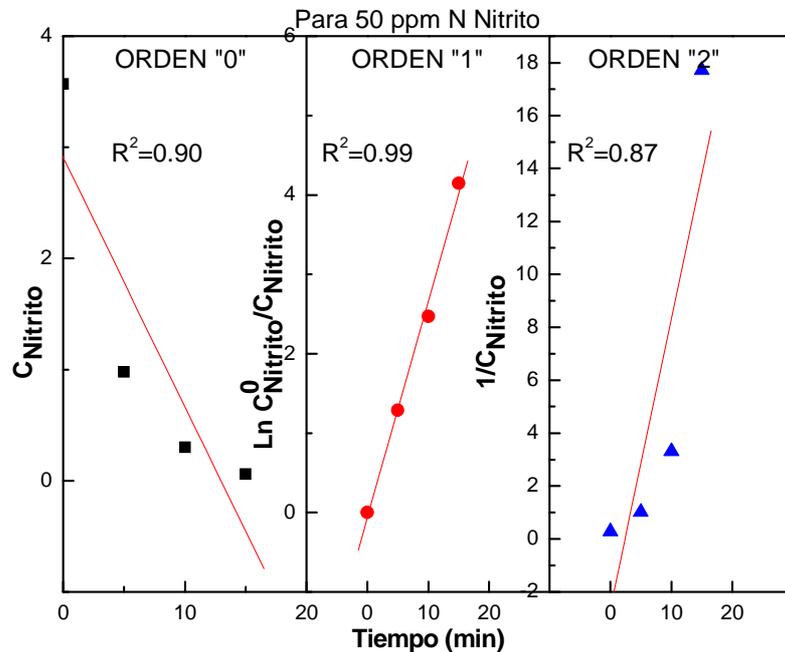


Figura 98: Evaluación del orden de reacción para 50 ppm N Nitrito

Nuevamente se observa que el comportamiento es consistente con la existencia de un orden de reacción complejo y un mecanismo que involucra adsorción del tipo Langmuir del nitrito sobre los centros activos del catalizador.

Efecto de la temperatura

Las experiencias a distintas temperaturas, se realizaron en un baño calefactor, con control de temperatura con una exactitud de $0,1^{\circ}\text{C}$.

Se observa que la conversión de nitratos aumenta ligeramente con el aumento de la temperatura (ver Figura 99).

En la Figura 100, se evidencia que el máximo de concentración de nitritos ocurre más rápidamente a mayor temperatura, y que prácticamente no existe diferencia en el valor máximo alcanzado para las tres temperaturas. Sin embargo, en la Figura 101, claramente se aprecia que a mayor temperatura se produce más amonio. Esto fue reportado previamente por *K. Ludtke et al* [11], para catalizadores de Pd,Cu/Alúmina soportados en una membrana de polieterimida (PEI), quienes encontraron que al aumentar la temperatura aumentaba la conversión pero también la selectividad a amonio.

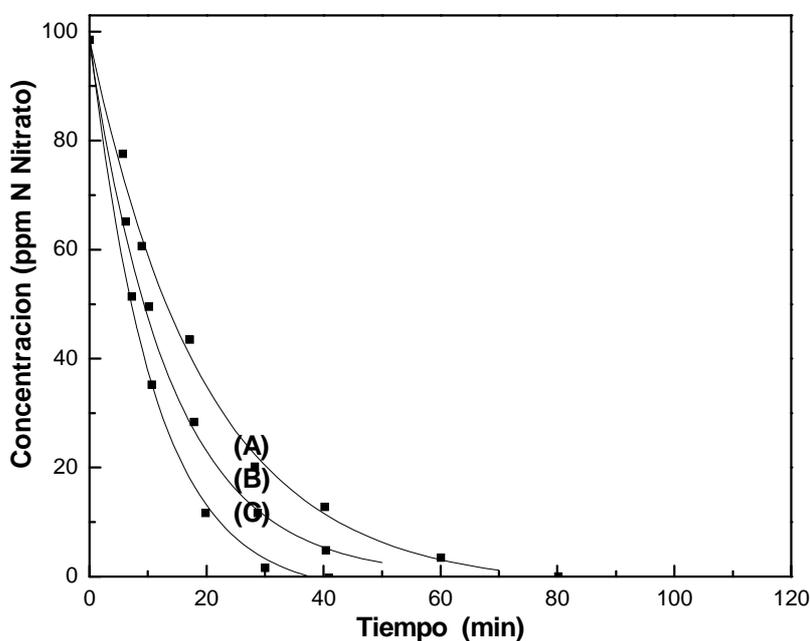


Figura 99: Conversión de nitratos a distintas temperaturas: (A) 25°C , (B) 35°C , (C) 55°C ; concentración inicial 100 ppm N Nitrato, 1000 rpm, $400\text{ cc min}^{-1}\text{ H}_2$, pH 5.

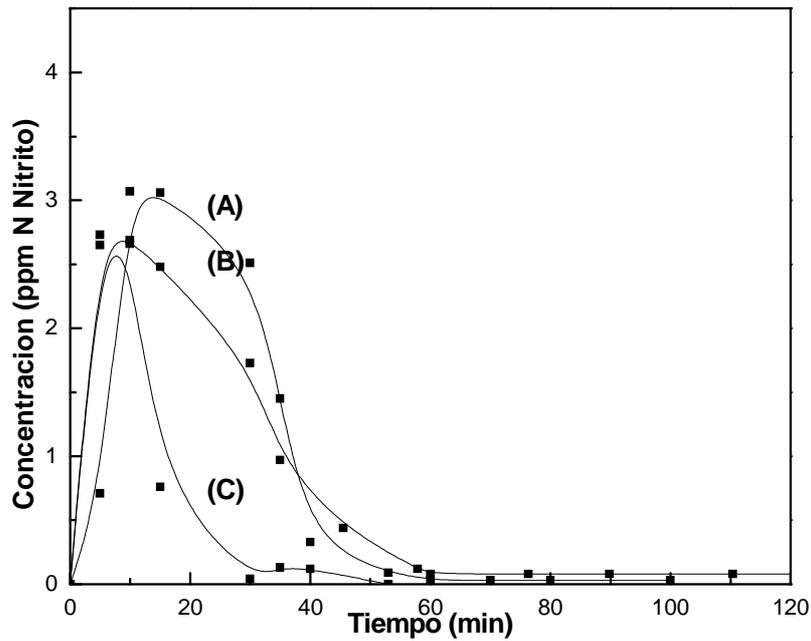


Figura 100: Producción de nitritos a distintas temperaturas: (A) 25°C, (B) 35°C, (C) 55°C; concentración inicial 100 ppm N Nitrato, 1000 rpm, 400 cc min⁻¹ H₂, pH 5.

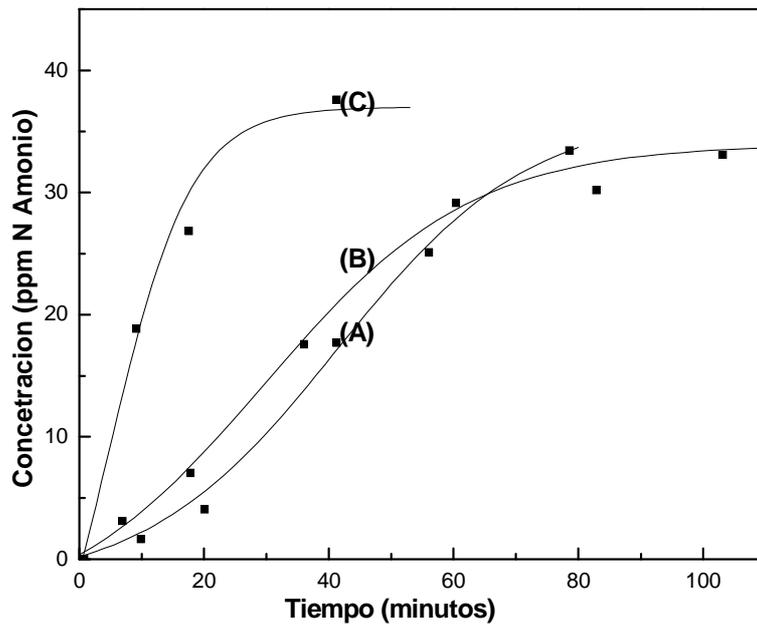


Figura 101: Producción de amonio a distintas temperaturas: (A) 25°C, (B) 35°C, (C) 55°C; concentración inicial 100 ppm N Nitrato, 1000 rpm, 400 cc min⁻¹ H₂, pH 5.

Con los distintos valores obtenidos de las velocidades iniciales, utilizando la ecuación de Arrhenius se obtuvo una energía de activación global en el rango 298 a 328 K. El valor resultó ser igual a 17 kJ mol⁻¹, lo cual es menor al reportado por *Pintar et al* [6] reportaron entre 22 y 47 kJ mol⁻¹

Dada la naturaleza iónica del tipo de reacción en estudio, es esperable un valor bajo de energía de activación.

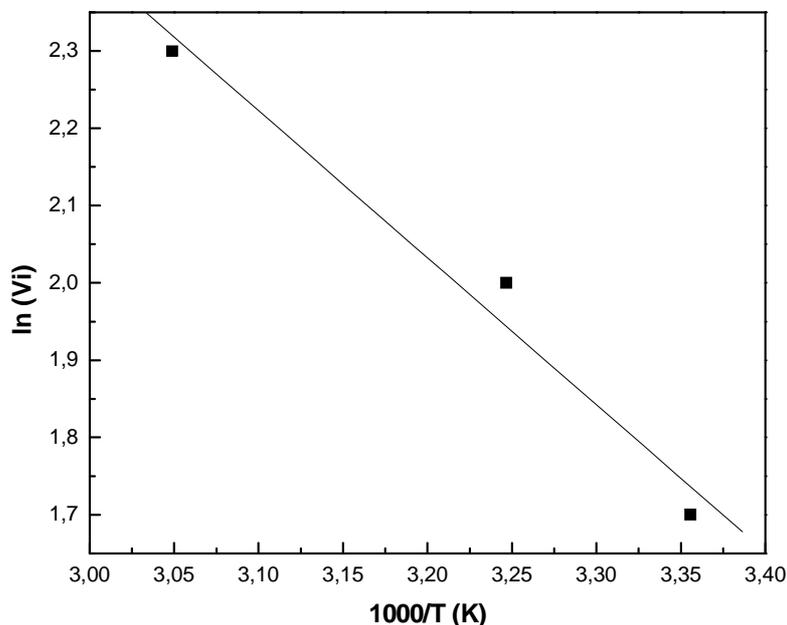


Figura 102: Dependencia del inverso de la Temperatura con la velocidad inicial de reacción.

Efectos de los distintos pH del medio

En la Figura 103, se presentan los resultados de la eliminación de nitratos en función del tiempo. Se puede observar que la mayor actividad es lograda a $\text{pH} = 5$. Este efecto fue observado anteriormente por *U.Prusse et al* [14].

Al desarrollarse la reacción en un medio acuoso, el sistema catalítico se ve influenciado por los efectos de la solvatación del agua. La alúmina, es un óxido, y como tal al entrar en contacto con el agua tiende a polarizarse y adquiere una carga neta superficial, la cual depende del pH del medio[12].

En general en un medio acuoso ácido, las partículas de catalizador, se cargan positivamente. Para compensar esta carga, se forma una capa de contraiones negativos, la cual para el caso de esta reacción estará constituido por iones cloruros, iones nitratos, iones nitritos, y oxhidrilos.

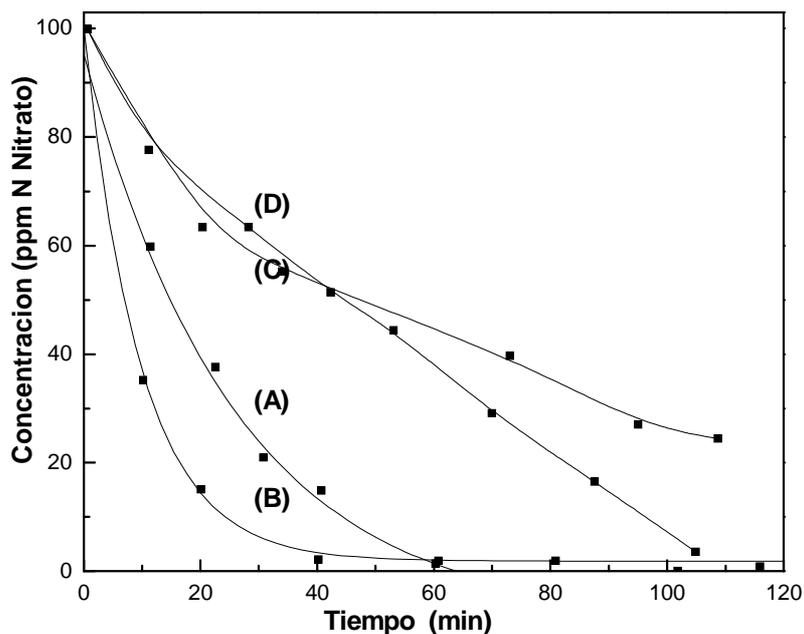


Figura 103: Eliminación de Nitratos a distintos pH: (A) pH 3, (B) pH 5, (C) pH 7,5, (D) pH 9.

En un medio básico, ocurre la situación inversa. Las partículas se cargan negativamente, y para neutralizar esta carga se rodean de cargas positivas. Para la reacción en estudio estos iones pueden ser: hidrogeniones y amonio.

Como ya se describió en el Capítulo 2, una partícula de catalizador, dependiendo de su pI y del pH del medio se cargara positivamente: si su pI > pH y tendera a adsorber aniones, y se cargara negativamente si su pI < pH tendiendo a adsorber cationes.

La alúmina tiene un pI igual a 8, por lo tanto al pH de la reacción (pH=5), pI > pH estará cargado positivamente y tenderá a adsorber aniones.

Para el catalizador en estudio, Pd,In/Al₂O₃ (1:0.25), el PZC determinado experimentalmente fue 7.4. Por lo tanto los valores de pH 3 y 5 son inferiores al pI, lo que determina una carga neta positiva, y por otro lado los pH 7.5 y 9 al ser mayores que el pI determinan que la superficie tendría carga neta negativa.

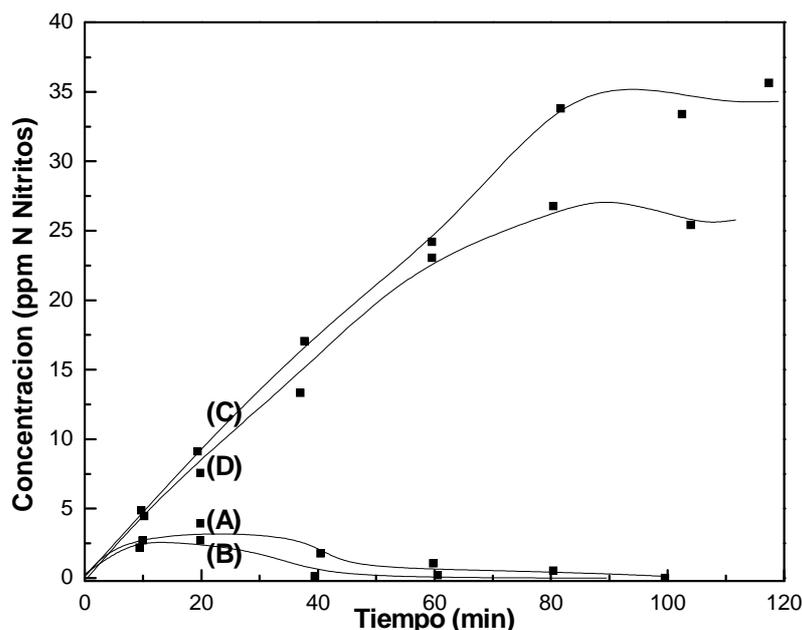


Figura 104: Producción de Nitritos a distintos pH: (A) pH 3, (B) pH 5, (C) pH 7,5, (D) pH 9.

Al observar las Figura 103 y Figura 104, se ve que para los pH 3 y 5, los cuales determinan una carga superficial positiva en la superficie del catalizador, la velocidad de eliminación de los nitratos y luego de los nitritos es mayor que con otros valores de pH. Esto puede verse más gráficamente en las Figura 105 y Figura 106. Es claro que al generarse esta carga superficial positiva, los iones negativos son atraídos por la superficie, lo que redundaría en un aumento de la velocidad puesto que los reactivos alcanzan los sitios activos impulsados por fuerzas electroestáticas, dirigidas hacia el sitio activo superficial.

Es interesante notar que, contrariamente a lo descrito en la bibliografía [14] respecto del comportamiento de la reacción en relación al pH, aquí al aumentar el pH, según la Figura 107, parecería que el catalizador se vuelve menos selectivo a amonio, ya que la reacción evaluada a pH 9, produjo menor cantidad de amonio.

Probablemente esta menor detección de amonio, sea debida a que el mismo queda adsorbido en la superficie del catalizador, negativamente cargado a este pH.

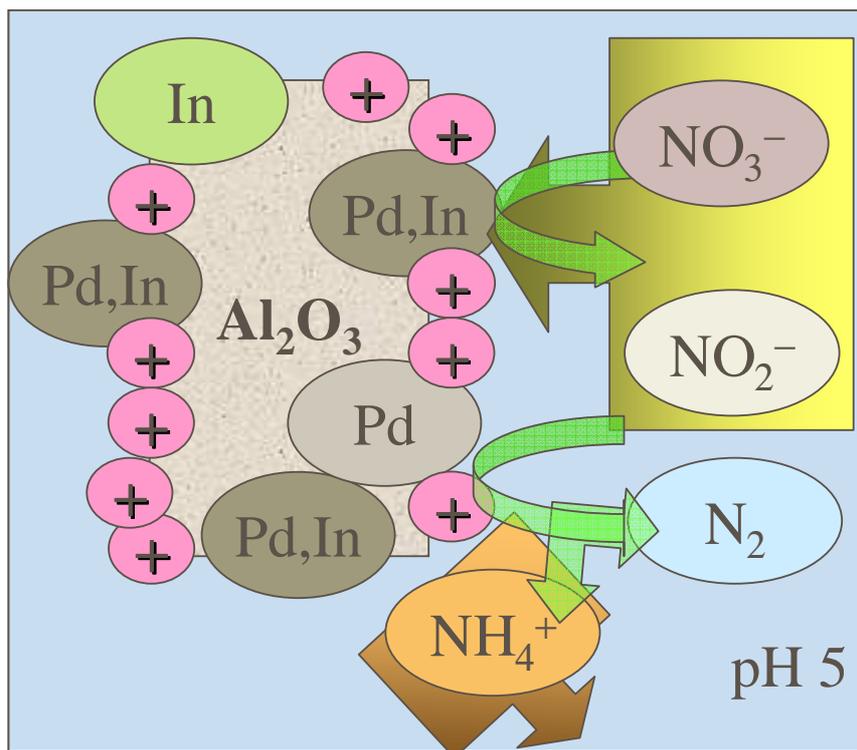


Figura 105: Esquema de la superficie del catalizador Pd,In/Al cuando se encuentra a pH 5.

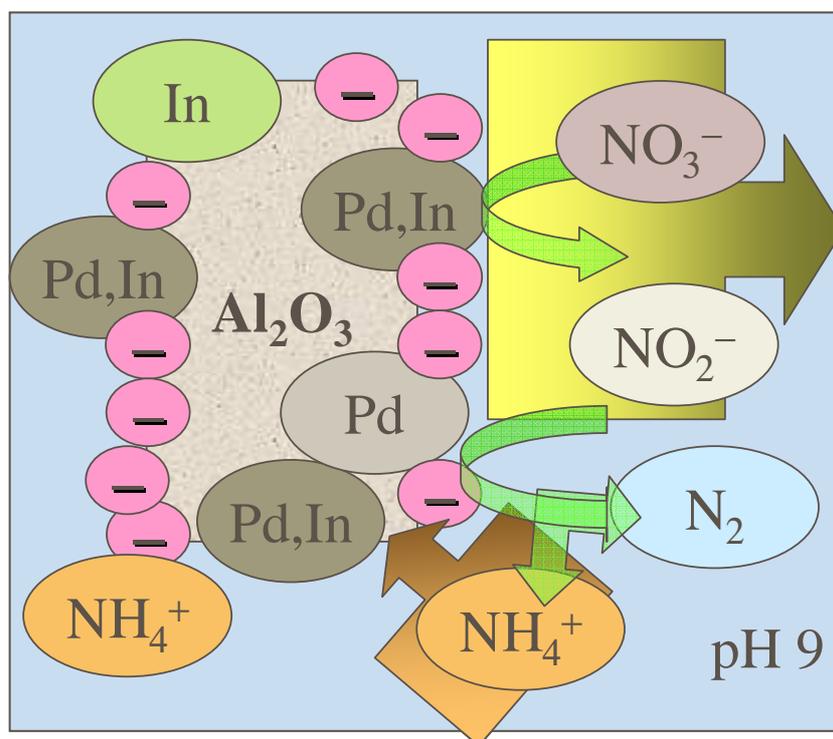


Figura 106: Esquema de la superficie del catalizador Pd,In/Al cuando se encuentra a pH 9.

Para confirmar esta posibilidad, se realizó una experiencia a pH 9, luego se acidificó y se detectó una mayor concentración de amonio que la que se

esperaba, esto verifica que el NH_4^+ se estaba quedando adsorbido en la superficie del catalizador. Esta experiencia se realizó en el reactor de flujo que se describe en el Capítulo 6.

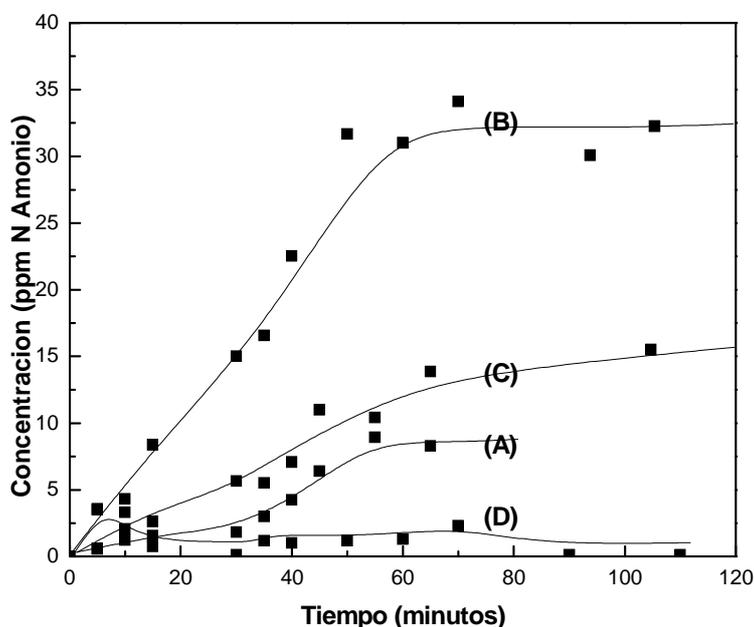


Figura 107: Producción de Amonio a distintos pH: (A) pH 3, (B) pH 5, (C) pH 7,5, (D) pH 9.

Estudio cinético

Introducción

Como ya se describió en el Capítulo 1, la hidrogenación de nitrato como método alternativo para eliminar este contaminante del agua, fue propuesto por primera vez por *Vorlop et al* [1] en un trabajo publicado el año 1989.

La hidrogenación del nitrito, es posible tanto en catalizadores monometálicos de Pd o Pt, pero la mayor selectividad a N_2 , se encuentra en los catalizadores de Pd, tal como fue mostrado en los Capítulos 3 y 4.

El nitrato en cambio se reduce muy poco o prácticamente no lo hace en catalizadores monometálicos. Para que su reducción ocurra se requiere un segundo metal (promotor) ya sea proporcionado a través de la interacción del

metal noble con el soporte (CeO_2 [2] , TiO_2 [4] [2] , etc) o bien el agregado de pequeñas cantidades de Cu, Sn, In, etc (ver Capítulo 2). Por lo tanto, la función del metal noble a través de la activación del H_2 , es regenerar el promotor [2] .

Sin embargo la búsqueda de la mayor actividad y menor selectividad a amonio, si bien ha tenido resultados alentadores, aún no se ha logrado optimizar, ya que al aumentar la conversión generalmente se pierde selectividad y viceversa. Por ejemplo, para mejorar la selectividad, una posibilidad ensayada es disminuir la presión de H_2 , si bien esta disminución impacta negativamente en la capacidad de conversión del catalizador.

La reacción se inicia con la adsorción disociativa del H_2 , luego se produce la reducción del nitrato adsorbido a nitrito adsorbido, ésta es generalmente considerada como la etapa limitante de la velocidad. Luego se plantean una serie de intermediarios nitrogenados tales como NO [9] , NO_2 [2] , N_2O [4] de los cuales solo el N_2O ha sido detectado en el medio de reacción. La mayoría de los autores toma el mecanismo propuesto por *Pintar et al* [6] y trabaja con los resultados experimentales según el modelo Langmuir Hinshelwood. Otro grupo ha trabajado planteando una expresión del tipo ley de potencias [2] .

La determinación de la ecuación cinética suele realizarse, mediante un procedimiento en dos etapas: primero se determina la variación de la velocidad con la concentración a temperatura constante (ver punto 3), y después la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura (ver punto 4), para obtener la ecuación cinética completa.

Para analizar los datos cinéticos se emplean dos métodos: el integral y/o el diferencial (ver punto 6).

En el método integral se propone una forma de ecuación cinética. Una vez integrada esta ecuación, de su forma se deducen las coordenadas que se toman para que la representación del tiempo frente a una función de la

concentración sea una recta. Si los datos experimentales se distribuyen sobre una recta, decimos que es satisfactoria la ecuación cinética seleccionada.

En el método diferencial ensayamos directamente el ajuste de la expresión cinética a los datos, sin integración alguna. Sin embargo, como esta expresión es diferencial, antes de intentar el procedimiento de ajuste hemos de calcular los valores de (dC/dt) a partir de los datos.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas específicas.

El método integral, reúne las ventajas de ser fácil de aplicar, se emplea cuando se están ensayando mecanismos definidos o cuando los datos de que se dispone son tan dispersos que no permiten el cálculo con exactitud de las derivadas necesarias para aplicar el método diferencial.

El método diferencial, reviste una mayor complejidad dado que requiere un mayor número y exactitud de los datos. Sin embargo permite desarrollar una ecuación cinética que ajuste los datos [5].

La elección de un reactor discontinuo de tres fases, para hacer los estudios de screening y cinéticos, radica entre otras cosas en la facilidad de su empleo, ahorra energía y equipos y se pueden emplear partículas de catalizador mas pequeñas lo que permite un mejor entendimiento del mecanismo de reacción y una mejor definición de los sitios activos. Esto constituye un prerrequisito para optimizar las características físicas y químicas del catalizador.

Es importante tener en cuenta las interacciones que los metales, y en especial los metales nobles pueden generar con el soporte, tal como con la alúmina y/o cualquier otro soporte que se hubiera empleado. Otro aspecto de interés es que al encontrarnos en un medio acuoso se deberían considerar otros efectos, tales como los de polarización superficial, formación de dobles capas eléctricas, etc. Estos aspectos fueron estudiados por *Palomares et al* [21].

Con el objetivo de evaluar el modelo cinético, se plantearon una serie de ecuaciones cinéticas que tenían en cuenta la aparición de productos como nitrito y amonio, los cuales se encontraban por análisis químico en menor o mayor proporción dependiendo del catalizador estudiado y las condiciones de reacción. También se tuvieron en cuenta los trabajos realizados por diversos autores, quienes plantearon un mecanismo para el desarrollo de la reacción por ejemplo *Pintar et al* [6].

Durante el desarrollo de la reacción debemos tener en cuenta las siguientes etapas:

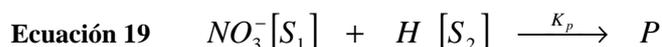
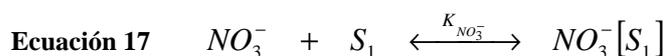
1. Aproximación de los reactivos (Nitratos y del H_2) desde la fase fluida a la superficie del catalizador sólido.
2. Difusión de los reactivos desde la superficie de la partícula hasta el interior del poro.
3. Contacto íntimo con el catalizador y adsorción de los reactivos sobre los sitios activos.
4. Reacción química en el sitio activo y formación de los productos.
5. Separación de los productos de los centros activos.
6. Difusión de los productos desde el interior del poro hacia la superficie de la partícula.
7. Difusión de los productos desde la superficie externa de la partícula hacia la fase fluida.

Las etapas 1, 2, 6 y 7 involucran transferencia de materia, siendo las etapas físicas de este mecanismo. Las etapas 3, 4 y 5 son químicas dado que ellas implican la formación y ruptura de enlaces químicos.

Con el objetivo de evaluar las etapas físicas, y determinar si la reacción se encuentre limitada por transferencia de materia, se realizó una serie de experiencias que se describieron mas arriba (ver punto 1).

Modelo de Pintar et al [6] para la velocidad de consumo de nitratos.

Se seleccionaron las condiciones experimentales en las cuales los fenómenos difusivos no tienen influencia en la velocidad de reacción, como se detalló anteriormente. De acuerdo con observaciones propias, y la bibliografía en el tema, se plantea el siguiente mecanismo de reacción (para la nomenclatura empleada ver Anexo 7):



La velocidad de eliminación de nitratos se expresa del siguiente modo:

$$\text{Ecuación 20} \quad -r_{\text{NO}_3^-} = -\frac{dC_{\text{NO}_3^-}}{dt} = k H[S_2] \text{NO}_3^- [S_1]$$

A partir de la Ecuación 17 y 18 podemos escribir las siguientes expresiones asumiendo validez de la aproximación de equilibrio.

$$\text{Ecuación 21} \quad K_{\text{NO}_3^-} = \frac{\text{NO}_3^- [S_1]}{\text{NO}_3^- [S_1]}$$

$$\text{Ecuación 22} \quad K_{H_2} = \frac{\{H[S_2]\}^2}{P_{H_2} [S_2]^2}$$

Luego despejando $\text{NO}_3^- [S_1]$ de la Ecuación 17, $\{H[S_2]\}$ de la Ecuación 18 y reemplazando en Ecuación 20, logramos una ecuación expresada en términos de los sitios activos ($[S_i]$).

$$\text{Ecuación 23} \quad -r_{\text{NO}_3^-} = k \sqrt{K_{H_2}} [S_2] \sqrt{P_{H_2}} K_{\text{NO}_3^-} \text{NO}_3^- [S_1]$$

La cantidad de sitios activos disponibles se expresa según las siguientes ecuaciones:

Ecuación 24 $C_1 = S_1 + NO_3^-[S_1]$

Ecuación 25 $C_2 = S_2 + H[S_2]$

Reordenando las ecuaciones anteriores y despejando los S_i obtenemos:

Ecuación 26 $C_1 = S_1 + K_{NO_3^-} NO_3^- S_1$

Ecuación 27 $S_1 = \frac{C_1}{1 + K_{NO_3^-} NO_3^-}$

Ecuación 28 $C_2 = S_2 + S_2 \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}$

Ecuación 29 $S_2 = \frac{C_2}{1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}}$

Finalmente al reemplazar las ecuaciones Ecuación 27 y 29 en Ecuación 23, llegamos a la siguiente expresión:

Ecuación 30
$$-r = \frac{k \sqrt{K_{H_2}} K_{NO_3^-} C_2 C_1 NO_3^- \sqrt{P_{H_2}}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}\right) \left(1 + K_{NO_3^-} NO_3^-\right)} = -\frac{dC_{NO_3^-}}{dt}$$

La Ecuación 30, coincide con la que obtiene *Pintar et al* [6] y describe la variación de la concentración de nitrato en el tiempo.

Integrando la Ecuación 30 para $t = 0$, $C_{NO_3^-} = C_{NO_3^-,0}$, $P_{H_2} = cte$

Ecuación 31

$$\frac{\ln \frac{C_{NO_3^-,0}}{C_{NO_3^-}}}{C_{NO_3^-,0} - C_{NO_3^-}} + K_{NO_3^-} = k^* \times P_{H_2}^{1/2} \times K_{NO_3^-} \times c_{cat} \times P_{H_2}^{1/2} \frac{t}{C_{NO_3^-,0} - C_{NO_3^-}}$$

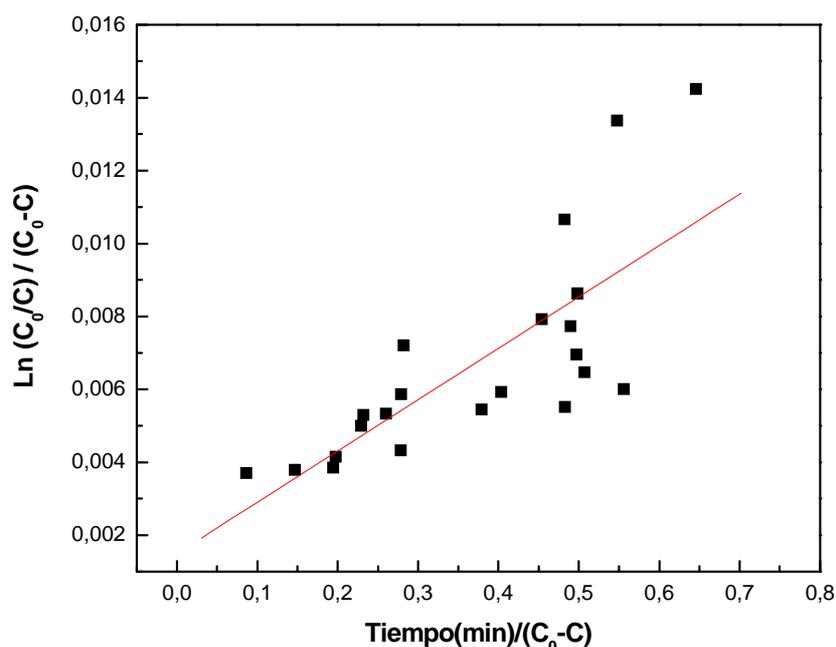


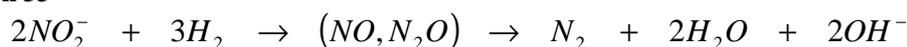
Figura 108: Test para el mecanismo propuesto basado en el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood [6]

La Figura 108 muestra la representación de la Ecuación 31. Se observa que existe una importante dispersión de los datos con respecto al fito, lo que indica que este modelo simple resulta insuficiente para reflejar el comportamiento del sistema. Una diferencia destacable es, que además de tratarse de otro catalizador, las concentraciones evaluadas son al menos 10 veces más grandes que las evaluadas por el grupo de *Pintar et al* [6], y probablemente por este motivo es que se observa una desviación a mayores concentraciones.

Otros modelos de mecanismos de reacción.

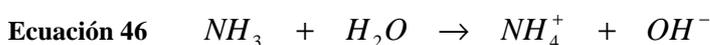
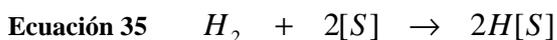
A fin de completar el modelo, otros autores [17] describen este proceso de hidrogenación, como un conjunto de reacciones consecutivas y paralelas, dado por las siguientes reacciones que también tienen en cuenta la formación de diferentes productos e intermediarios ($P = \text{NO}_2^-, \text{NH}_4^+, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}$).



Ecuación 33

En estas ecuaciones se plantean el NO y el N₂O como intermediarios inestables.

Warma et al [18] propone 13 ecuaciones para describir el proceso e incluye y comenta que la adsorción del nitrato sobre la superficie metálica es improbable (Ecuación 36), mientras que el nitrito es una especie superficial (Ecuación 36, Ecuación 37). Además también propone que el óxido nítrico puede desorber desde la superficie del catalizador y desproporcionar a nitrato y nitrito (Ecuación 38). La formación de amonio es consecuencia del agregado sucesivo de H al NO adsorbido (Ecuación 41 a Ecuación 45). La descripción de las etapas elementales es la siguiente:





A través de la derivación de estas ecuaciones y algunas suposiciones los autores llegan a 3 ecuaciones que contienen 7 parámetros a ajustar a partir de los datos de concentración obtenidos (ver Modelo 3 mas adelante).

Planteo de modelos cinéticos

Se plantean diversos modelos cinéticos con el objetivo de profundizar en el mecanismo que rige el desarrollo de las reacciones.

Para realizar las simulaciones y estimar los parámetros cinéticos, se empleo el Software Micromath Scientist for Windows Version 2.0. La explicación de las fórmulas y significado estadístico de los parámetros empleados para evaluar la bondad de ajuste de los modelos se presenta en el Anexo 7.

Modelo 1

En primer término se propone un modelo muy simple del tipo no estacionario con las siguientes “suposiciones”:

La adsorción del H₂ es del tipo disociativa.

Todos los sitios son del mismo tipo.

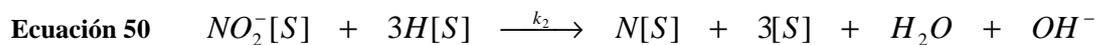
Las k de reacción, son aparentes e incluyen la concentración del sitio empleado.

H[S] constante

Las ecuaciones que se plantean son las siguientes:



Ecuación 49 $r_1 = k_1 C_{NO_3[S]} C_{H[S]}^2 = k_1' C_{NO_3[S]}$



Ecuación 51 $r_2 = k_2 C_{NO_2[S]} C_{H[S]}^3 = k_2' C_{NO_2[S]}$



Ecuación 53 $r_3 = k_3 C_{NO_2[S]} C_{H[S]}^6 = k_3' C_{NO_2[S]}$

La variación de la concentración de las especies en función del tiempo se expresa del siguiente modo:

Ecuación 54 $\frac{dC_{NO_3}}{dt} = -r_1 = -k_1' C_{NO_3[S]}$

Ecuación 55

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = -r_2 + r_1 - r_3 = k_1' C_{NO_3[S]} - k_2' C_{NO_2[S]} - k_3' C_{NO_2[S]}$$

Ecuación 56 $\frac{dC_{NH_4}}{dt} = r_3 = k_3' C_{NO_2[S]}$

Tomando C_{NO_3} , C_{NO_2} , C_{NH_4} como variables independientes y el tiempo como variable dependiente, se determinan los parámetros k_1' , k_2' , k_3' . Con los valores obtenidos se obtienen los siguientes ajustes (en todos los gráficos los ejes representan: Y= Concentración ppm N (■ ppm N Nitrato, ●, ppm N Nitrito, ▲, ppm N Amonio) y el eje X= tiempo (min).

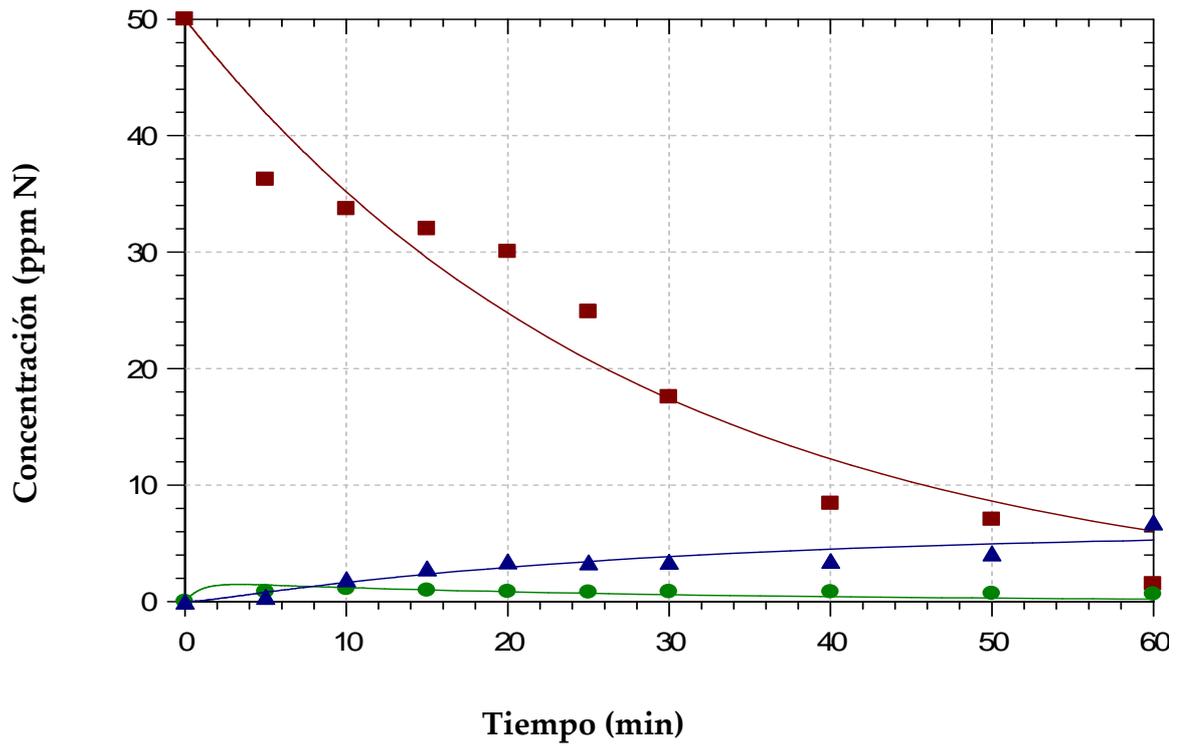


Figura 109: Ajuste del modelo para concentración inicial de 50 ppm N nitrato, ■ ppm N Nitrato, ● ppm N Nitrito, ▲ ppm N Amonio

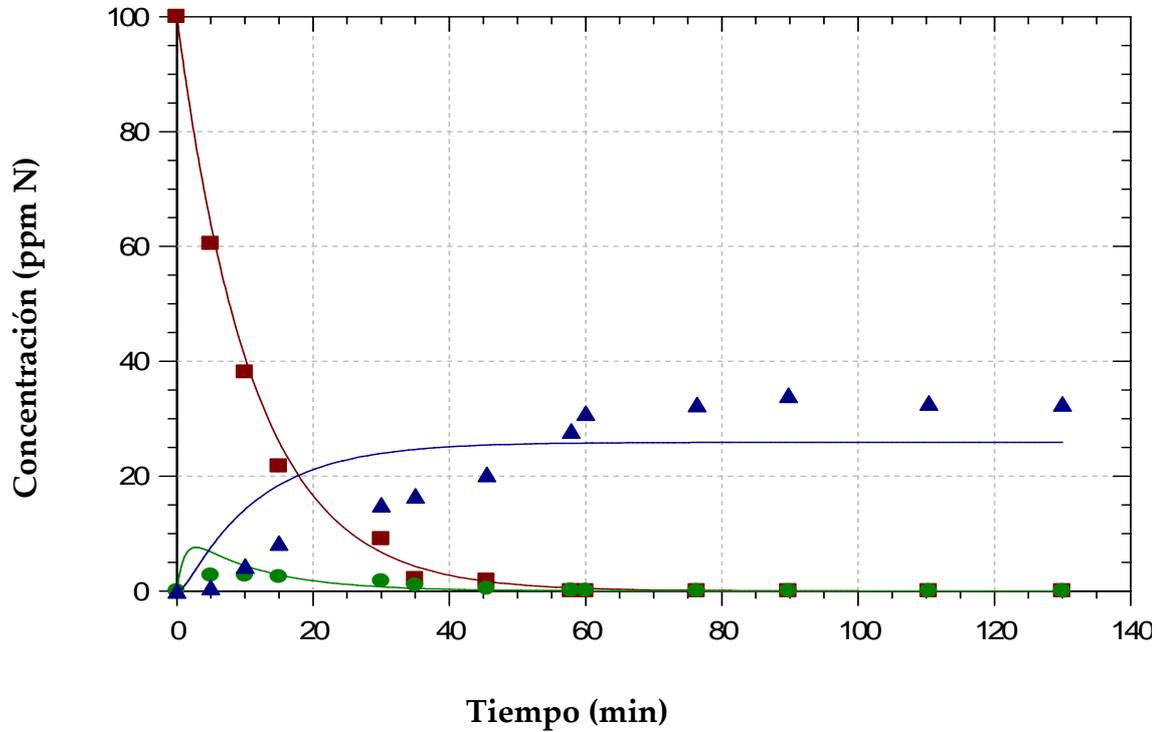


Figura 110: Ajuste del modelo para concentración inicial de 100 ppm N nitrato, ■ ppm N Nitrato, ● ppm N Nitrito, ▲ ppm N Amonio

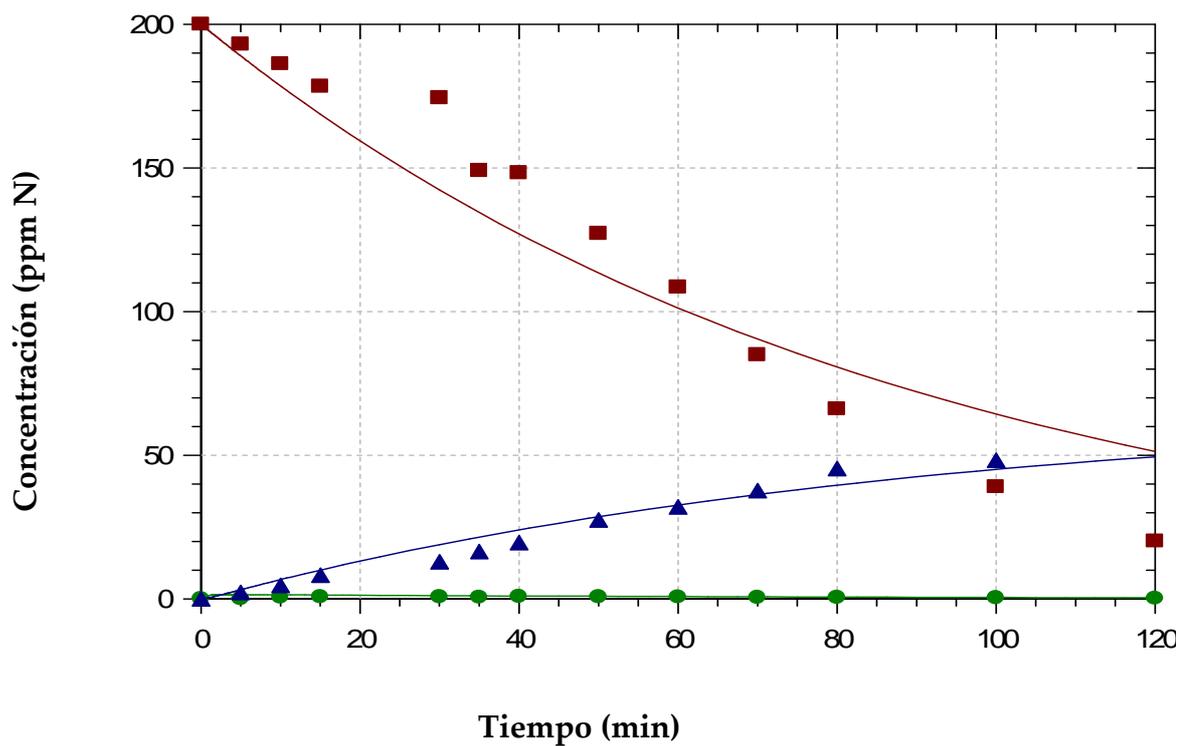


Figura 111: Ajuste del modelo para concentración inicial de 200 ppm N nitrato, ■ ppm N Nitrato, ● ppm N Nitrito, ▲ ppm N Amonio

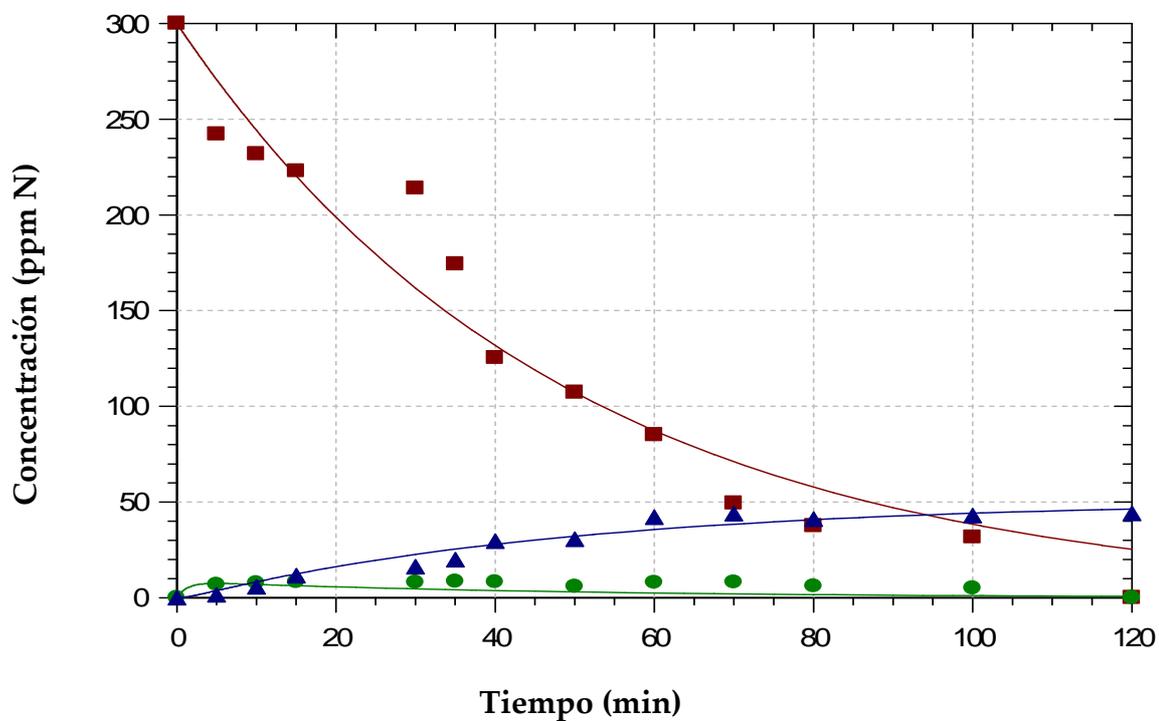


Figura 112: Ajuste del modelo para concentración inicial de 300 ppm N nitrato, ■ ppm N Nitrato, ● ppm N Nitrito, ▲ ppm N Amonio

Según este modelo para las distintas concentraciones los valores de k_i' obtenidos se presentan en la Tabla 28.

Tabla 28: Constantes y análisis estadístico obtenido a partir del fito de los datos experimentales a diferentes concentraciones. MODELO 1A

Concentración (ppm N)	k_1'	k_2'	k_3'	Parámetros ajuste Modelo		
				R ² (a)	CD(b)	CSM(c)
50	0.035±0.002	0.9±0.8	0.12±0.10	0.98	0.98	3.54
100	0.090±0.006	0.7±0.3	0.2±0.1	0.97	0.96	2.97
200	0.0113±0.0006	0.9±3	0.5±1	0.98	0.98	3.56
300	0.0206±0.0009	0.6±0.5	0.13±0.11	0.98	0.97	3.51

- (a) **Coefficiente de correlación: lo más próximo a 1, indica la mejor correlación.**
 (b) **Coefficiente de determinación: que porcentaje de los datos experimentales son explicados por el modelo.**
 (c) **Coefficiente significación del modelo: el mayor valor es el más apropiado.**

Puede observarse que los valores de k_i' no se mantienen constantes. Estas diferencias muy probablemente se deban a las suposiciones iniciales que se realizaron en este modelo. Por un lado los sitios no son iguales, ya que ha sido claramente descrito en la bibliografía que el sitio donde se reduce el nitrato es el bimetalico, y que los catalizadores monometalicos son prácticamente inactivos para esta reacción. Por otro lado, se postula que el sitio de adsorción de nitrito es igual al del nitrato y esto es probablemente correcto dado que los catalizadores mono y bimetalico reducen con una velocidad similar los nitritos.

Se debe notar además en las Figuras anteriores que en varios casos existe un comportamiento claramente sesgado, lo que es indicación de una falla del modelo.

Analizando los resultados estadísticos, vemos que solo el intervalo de las k_2 y k_3 de la concentración 200 ppm N incluye al cero, por lo que estos parámetros presentan gran incertidumbre. Los R^2 son muy buenos en todos los casos. No obstante, como se mencionó mas arriba, el sesgo observado en varios casos indica que no son solo errores experimentales de medición las diferencias encontradas entre el modelo y los valores medidos, sino una falla del modelo. Esto coincide con lo reflejado por los valores de CSM, que resultan algo bajos para lo que se esperaría de un buen ajuste.

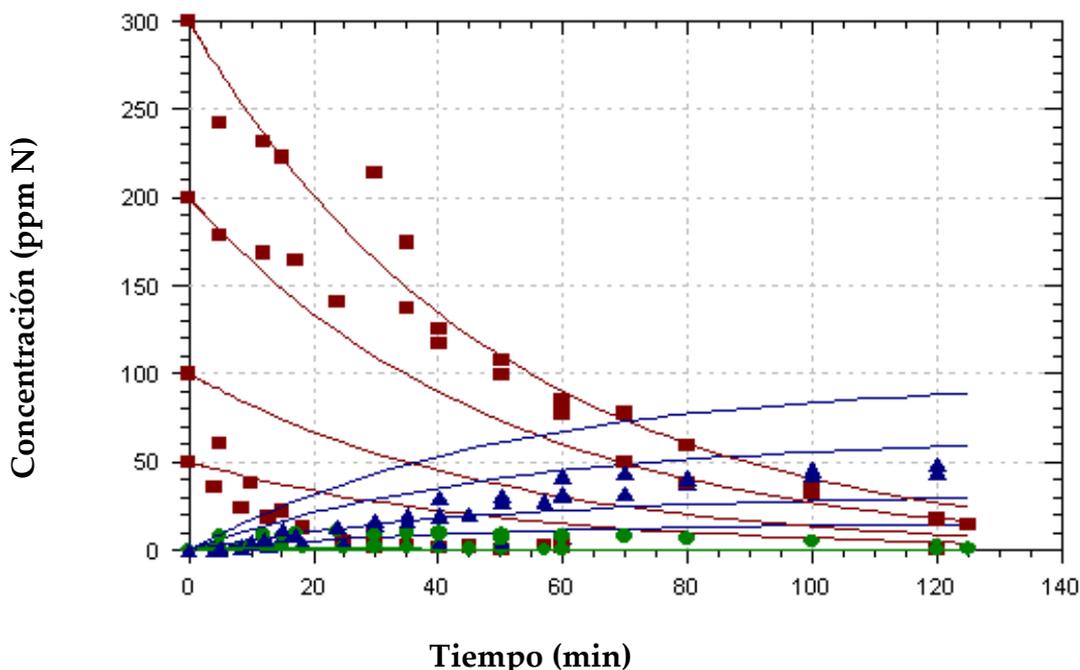


Figura 113: Ajuste del MODELO 1B, para todas las concentraciones, ■ ppm N Nitrito, ● ppm N Nitrito, ▲ ppm N Amonio

Otra estudio que se realizó, fue considerar un modelo que incluyera todas las concentraciones medidas, con el mayor número de datos experimentales, a fin de determinar si los parámetros estadísticos mejoran.

Tabla 29: Constantes y análisis estadístico obtenido a partir del fito de los datos experimentales a diferentes concentraciones. MODELO 1B

Concentración (ppm N)	k1'	k2'	k3'	Parámetros ajuste Modelo 1B		
				R2(a)	CD(b)	CSM(c)
50						
100	0.0200±0.0008	3±16	1±4	0.95	0.93	2.66
200						
300						

- (a) Coeficiente de correlación: lo más próximo a 1, indica la mejor correlación.
- (b) Coeficiente de determinación: que porcentaje de los datos experimentales son explicados por el modelo.
- (c) Coeficiente significación del modelo: el mayor valor es el más apropiado.

Los resultados se muestran en la Figura 113 y en la Tabla 29. Los parámetros estadísticos resultaron de peor calidad, ya que no fue posible ni siquiera calcular coeficientes de correlación, y por otro lado los intervalos de confianza incluían al cero.

Los resultados mostrados en la Figura 113 indican que se pueden considerar 2 grupos. En uno los resultados correspondientes a las dos experiencias de baja concentración (50 y 100 ppm N Nitrato), y en otro las dos de alta (200 y 300 ppm N Nitrato) las cuales según el estudio de los ordenes de reacción también se pueden dividir en aquellas en las que la expresión de la velocidad de reacción depende de la concentración (50 y 100 ppm N Nitrato) y las que no o bien tiende a cero (200 y 300 ppm N Nitrato).

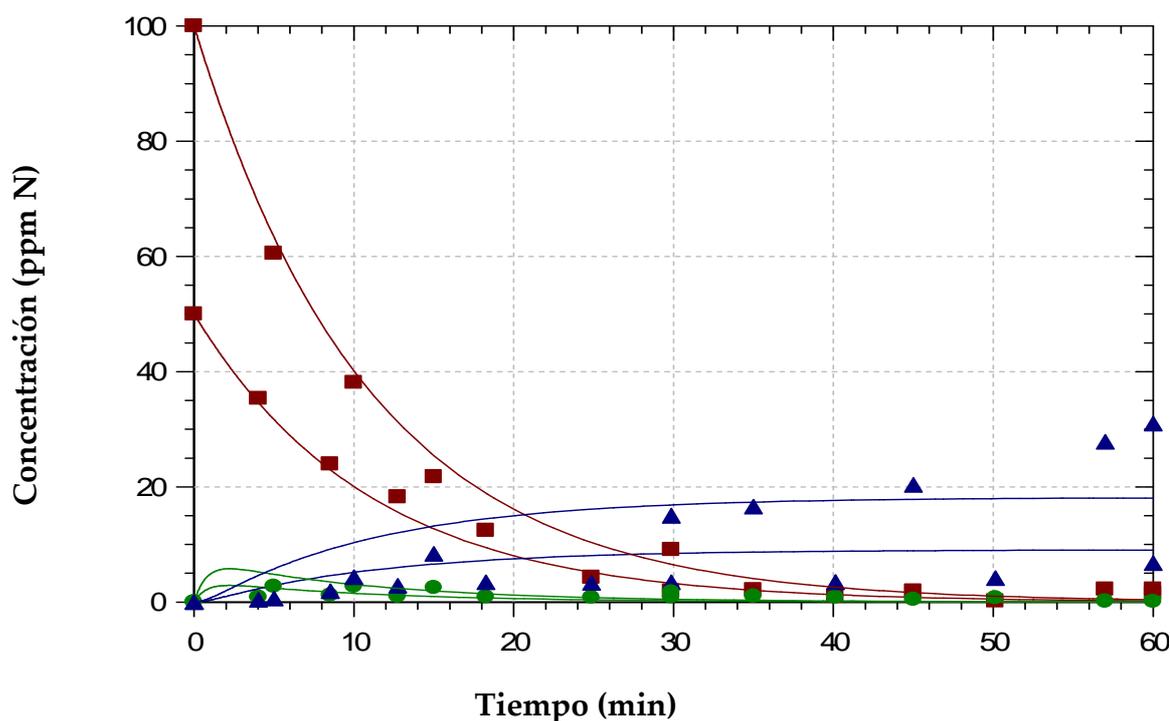


Figura 114: Ajuste del modelo para las bajas concentraciones, ■ ppm N Nitrato, ● ppm N Nitrito, ▲ ppm N Amonio

Claramente, el ajuste observado en la Figura 114 y Figura 115, separando altas concentraciones de bajas concentraciones es mejor, en ambos casos, para describir la variación de la concentración de los nitratos durante la reacción. Sin embargo, a altas concentraciones se observa una variación en la concentración, entre los 20 y 50 min, que el modelo no ajusta. En esta zona, es probable que este ocurriendo algún fenómeno de adsorción competitiva con el nitrito, por los sitios activos, que el modelo no alcanza a discernir.

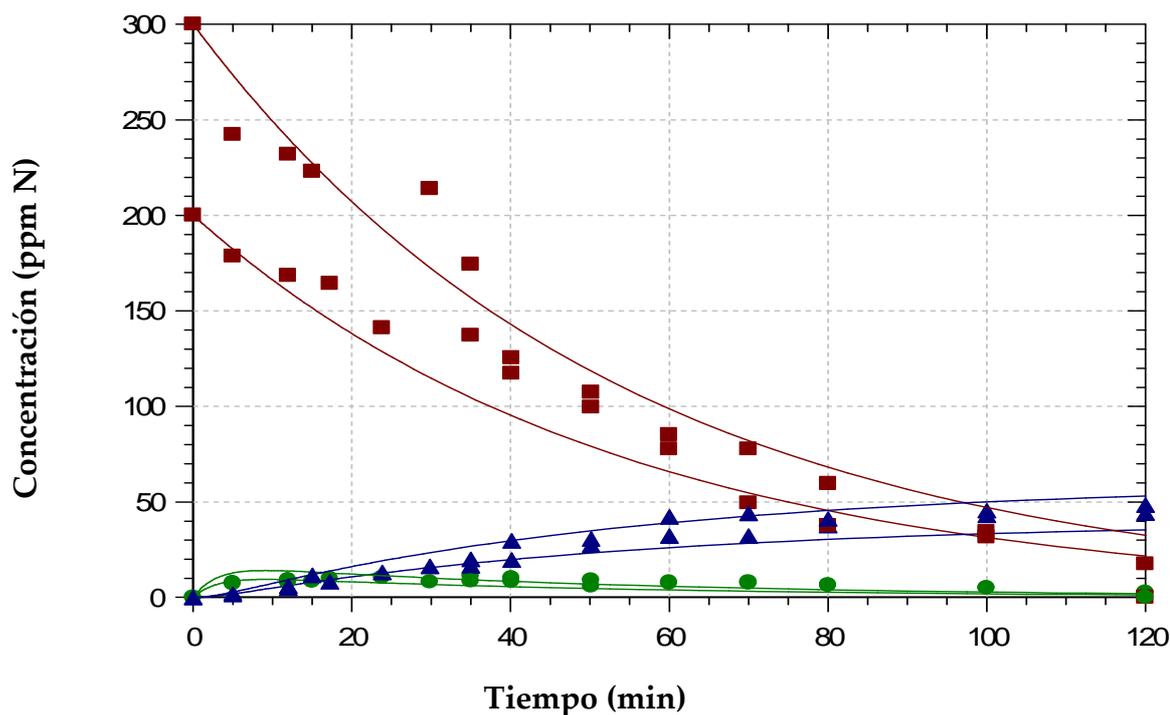


Figura 115: Ajuste del modelo para las altas concentraciones, ■ ppm N Nitrate, ● ppm N Nitrito, ▲ ppm N Amonio.

Tabla 30: Constantes y análisis estadístico obtenido a partir del fito de los datos experimentales a diferentes concentraciones, divididas en dos grupos. MODELO 1

Concentración (ppm N)	k1'	k2'	k3'	Parámetros ajuste Modelo		
				R2(a)	CD(b)	CSM(c)
50	0.091±0.004	1.1±0.5	0.2±0.1	0.98	0.97	3.33
100						
200	0.0185±0.0006	0.27±0.09	0.07±0.02	0.98	0.97	3.43
300						

- (a) Coeficiente de correlación: lo más próximo a 1, indica la mejor correlación.
- (b) Coeficiente de determinación: que porcentaje de los datos experimentales son explicados por el modelo.
- (c) Coeficiente significación del modelo: el mayor valor es el más apropiado.

En la Tabla 30 se aprecia que los parámetros estadísticos logrados son mejores para la constante que involucra la reacción del nitrato que da nitrito (k_1'). Luego los otros parámetros son de peor calidad estadística. De todos modos el modelo presenta un valor relativamente bueno del coeficiente de significación del modelo (CSM).

Con el objetivo de mejorar el ajuste logrado se plantea un segundo modelo en el cual se incluye un número mayor de parámetros, con el objetivo

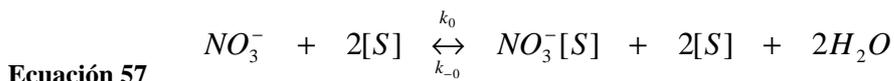
de que este refleje mejor el comportamiento del sistema en estudio, en particular en aquellos de mayores concentraciones y en la zona de 20 a 50 min.

Modelo 2

El modelo tiene en cuenta todas las constantes de equilibrio, excepto la adsorción disociativa del H_2 . Se considera que todos los sitios de adsorción son iguales.

Las ecuaciones que se plantean se describen a continuación.

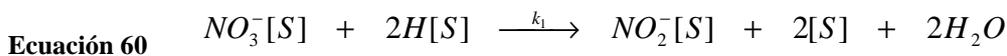
Como primer etapa, se describe el equilibrio de adsorción del nitrato sobre el sitio activo:



$$\text{Ecuación 58} \quad r_0 = k_0 C_{NO3[S]} C_{H[S]}^2 = k_0' C_{NO3[S]}$$

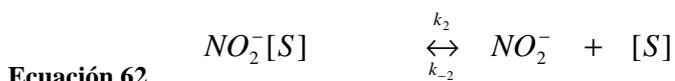
$$\text{Ecuación 59} \quad r_{-0} = k_{-0} C_{NO3[S]}$$

Luego la reacción del nitrato adsorbido con el protón para dar nitrito adsorbido.



$$\text{Ecuación 61} \quad r_1 = k_1 C_{NO3[S]} C_{H[S]}^2 = k_1' C_{NO3[S]}$$

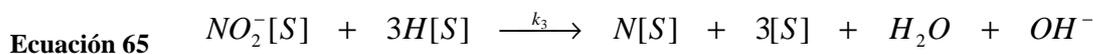
Luego se produce la desorción del nitrito del sitio activo, lo que permite su detección por los métodos de análisis:



$$\text{Ecuación 63} \quad r_2 = k_2 C_{NO2[S]}$$

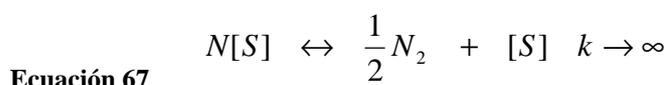
Ecuación 64 $r_{-2} = k_{-2} C_{NO_2} C_{[S]}$

La reacción del nitrito adsorbido en el sitio activo para dar N adsorbido.

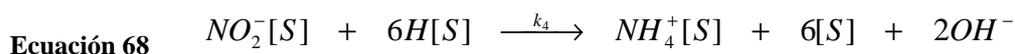


Ecuación 66 $r_3 = k_3 C_{NO_2[S]} C_{H[S]}^3 = k_3' C_{NO_2[S]}$

Combinación de 2 N adsorbidos para dar N₂, el cual se libera directamente al medio de reacción.

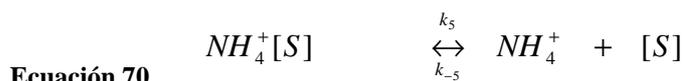


Sobre-reducción del nitrito adsorbido para dar amonio adsorbido.



Ecuación 69 $r_4 = k_4 C_{NO_2[S]} C_{H[S]}^6 = k_4' C_{NO_2[S]}$

Liberación del amonio adsorbido al medio. Esta constante debe ser alta puesto que en general se detecta analíticamente el amonio.



Ecuación 71 $r_5 = k_5 C_{NH_4[S]}$

Ecuación 72 $r_{-5} = k_{-5} C_{NH_4} C_{[S]} = k_{-5}' C_{NH_4}$

Con este conjunto de ecuaciones se deduce la expresión de velocidad. A pesar de incluir mayor número de etapas y parámetros, al igual que lo ocurrido en el modelo anterior, el sistema no logra ajustar satisfactoriamente los valores experimentales, por lo que se plantea también en este caso la separación de los datos en dos grupos según correspondan a las mayores concentraciones de nitrato, o a las menores.

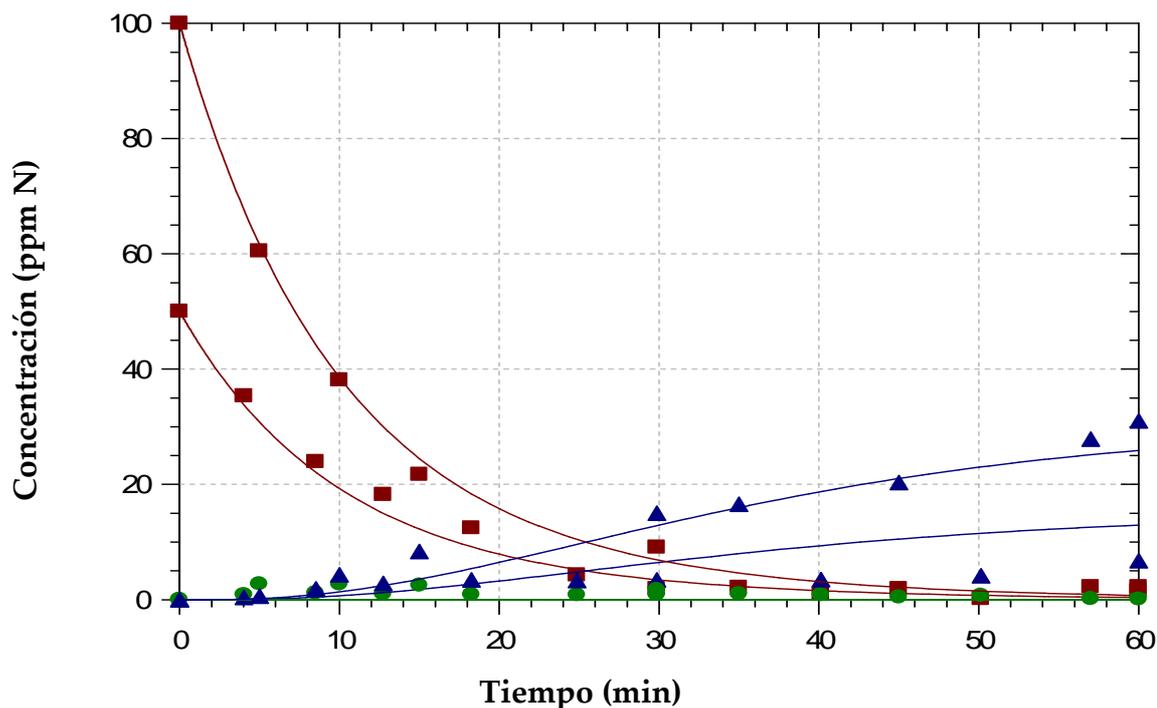


Figura 116: Ajuste del M2 para las bajas concentraciones, ■ ppm N Nitrato, ● ppm N Nitrito, ▲ ppm N Amonio.

Las k_0 y k_0' son pequeñas en relación a las constantes de las ecuaciones de conversión de nitratos en nitritos (k_2') y de nitritos en N_2 (k_3) y en amonio (k_4'). Esto indicaría que la adsorción del nitrato, no es indispensable para que la reacción evolucione.

Corroborando lo que se encuentra experimentalmente, la k_2 es mucho mas pequeña que la k_2' . Esto significa que el nitrito no se detecta en solución ya sea porque se favorece la reacción por la cual el mismo se mantiene unido a su sitio activo o bien por que las constantes que implican su conversión en N_2 o en amonio son muy altas.

Tabla 31: Constantes y análisis estadístico obtenido a partir del fiteo de los datos experimentales a bajas concentraciones (50 y 100 ppm N Nitrato). MODELO 2

k_0	K_0'	k_1'	k_2'	k_2	k_3	k_4'	k_5	k_5'
0.044	0.098	0.039	0.492	1.2E-118	0.847	1.296	0.075	8.549E-31
R2(a)	0.99	CD(b)	0.98		CSM(c)	3.56		

- (a) Coeficiente de correlación: lo más próximo a 1, indica la mejor correlación.
 (b) Coeficiente de determinación: que porcentaje de los datos experimentales son explicados por el modelo.
 (c) Coeficiente significación del modelo: el mayor valor es el mas apropiado.

Lo esperable es que k_3 fuera mucho mayor que k_4 ya que esto indicaría una selectividad del sistema en el sentido del N_2 . Pero la justificación para la inversión de los valores de las k , es que como se ve en el modelo siguiente, el proceso de formación de amonio esta constituido por varias etapas elementales, lo que implica que esta k_4 representa la productoria de todas las k involucradas en la sobrerreducción del N unido al sitio metálico.

Finalmente la k_5 es muy grande y esto concuerda con las altas concentraciones de amonio detectadas en el medio de reacción.

En el ajuste para las mayores concentraciones, ver Tabla 32 y Figura 117, se aprecia que a pesar de tener en cuenta todos los equilibrios en el desarrollo del modelo el mismo aun no ajusta en la zona de 20 a 50 min igual que en Modelo 1.

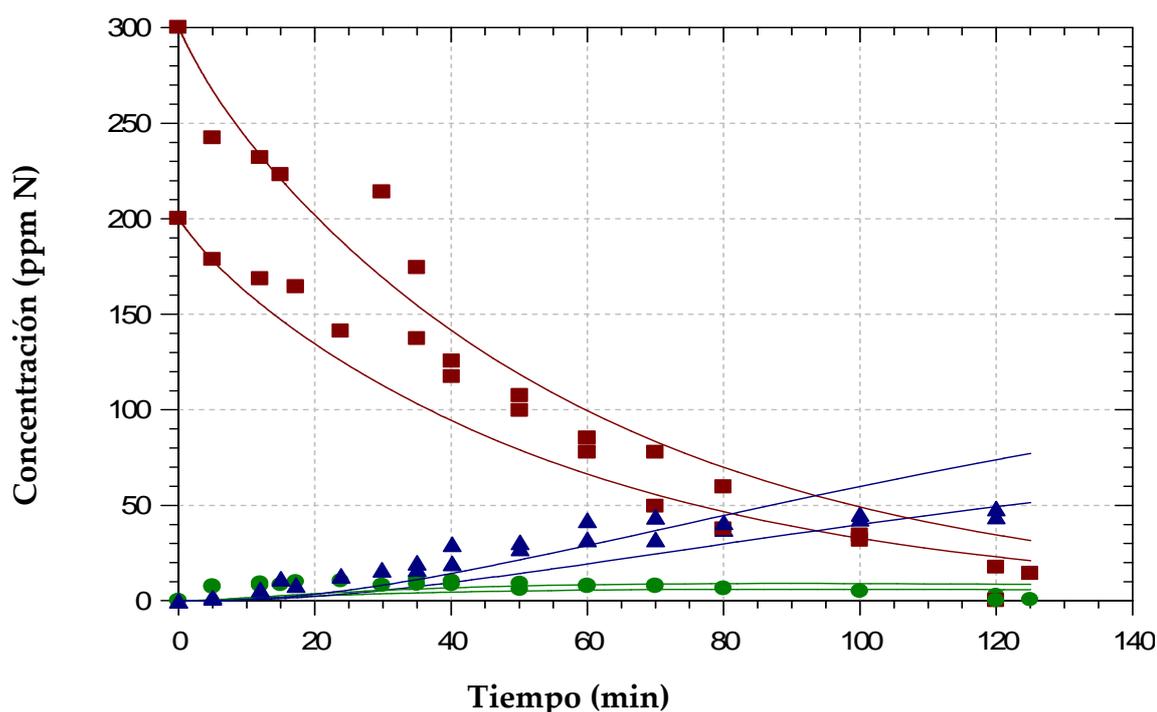


Figura 117: Ajuste del M2 para las altas concentraciones, ■ ppm N Nitrate, ● ppm N Nitrito, ▲ ppm N Amonio.

Curiosamente, al trabajar con las mayores concentraciones se logra una constante de producción de N_2 mayor que la de amonio, lo cual sugiere que

quizás sea beneficioso trabajar con concentraciones elevadas de nitratos para el desarrollo de las reacciones.

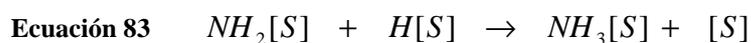
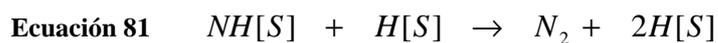
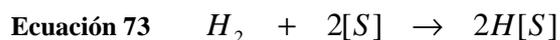
Tabla 32: Constantes y análisis estadístico obtenido a partir del fito de los datos experimentales a altas concentraciones (300 y 200 ppm N Nitrato). MODELO 2

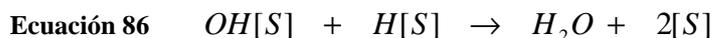
k0	k0'	k1'	k2'	k2	k3'	K4'	k5	k5'
0.032	0.341	0.142	1.734	0.046	2.677	2.216	0.403	1.0e-29
R2(a)	0.99	CD(b)		0.98	CSM(c)		3.56	

- (a) **Coefficiente de correlación: lo más próximo a 1, indica la mejor correlación.**
 (b) **Coefficiente de determinación: que porcentaje de los datos experimentales son explicados por el modelo.**
 (c) **Coefficiente significación del modelo: el mayor valor es el más apropiado.**

Modelo 3

Este modelo es presentado por *Warma et al* [18]. Se plantean las siguientes ecuaciones:





Las ecuaciones que se modelan son:

Ecuación 87
$$r_{N_2} = \frac{k_{N_2} C_{NO_3} \sqrt{C_{H_2}}}{K'' C_{NO_3} \sqrt{C_{H_2}} + 1}$$

Ecuación 88
$$r_{NH_3} = \frac{k_{NH_3} C_{NO_3} C_{H_2}}{(K'' C_{NO_3} \sqrt{C_{H_2}} + 1)^2}$$

Ecuación 89
$$r_{NO_2} = k_{+NO_2} C_{NO_3} - \frac{k_{-NO_2} C_{NO_2} \sqrt{C_{H_2}}}{K'' C_{NO_3} \sqrt{C_{H_2}} + 1}$$

Ecuación 90 $r_{NO_3} = -2r_{N_2} - r_{NO_2} - r_{NH_4}$

Ecuación 91 $r_{H_2} = -5r_{N_2} - r_{NO_2} - 4r_{NH_4}$

Para que se pueda aplicar este modelo a los resultados experimentales obtenidos, hacemos la suposición que dado el alto flujo de H₂ y la agitación el sistema esta operando con la concentración de saturación del H₂ en la fase liquida. Tanto la Figura 118, como en las 3 siguientes, los ejes representan: x=Tiempo (min) y el eje y=Concentración (mmol L⁻¹).

Tabla 33: Constantes y análisis estadístico obtenido para las distintas concentraciones de nitratos: 50, 100, 200 y 300 ppm N Nitrato, expresadas en mmol/L). MODELO 3

Parámetros	50 ppm N	100 ppm N	200 ppm N	300 ppm N	Reportados por Warma et al [18]
K_{N_2}	0.10±0.02	0.11±0.03	0.029±0.003	0.04±0.02	0.069
K_{NH_3}	0.013±0.004	0.04±0.02	0.025±0.005	0.02±0.01	0.657
K_{+NO_2}	0.03±0.02	0.01±0.01	0.006±0.002	0.09±0.01	0.011
K_{-NO_2}	0.03±0.05	0.2±0.2	0.24±0.09	5.1±0.1	0.231
K	0.2±0.2	0.2±0.2	0.37±0.07	0.2±0.1	2.617
$R^{2(a)}$	0.992	0.982	0.997	0.991	-
$CD^{(b)}$	0.989	0.975	0.996	0.993	-
$CSM^{(c)}$	4.25	3.33	5.27	4.00	-

(d) Coeficiente de correlación: lo más próximo a 1, indica la mejor correlación.

(e) Coeficiente de determinación: que porcentaje de los datos experimentales son explicados por el modelo.

(f) Coeficiente significación del modelo: el mayor valor es el más apropiado.

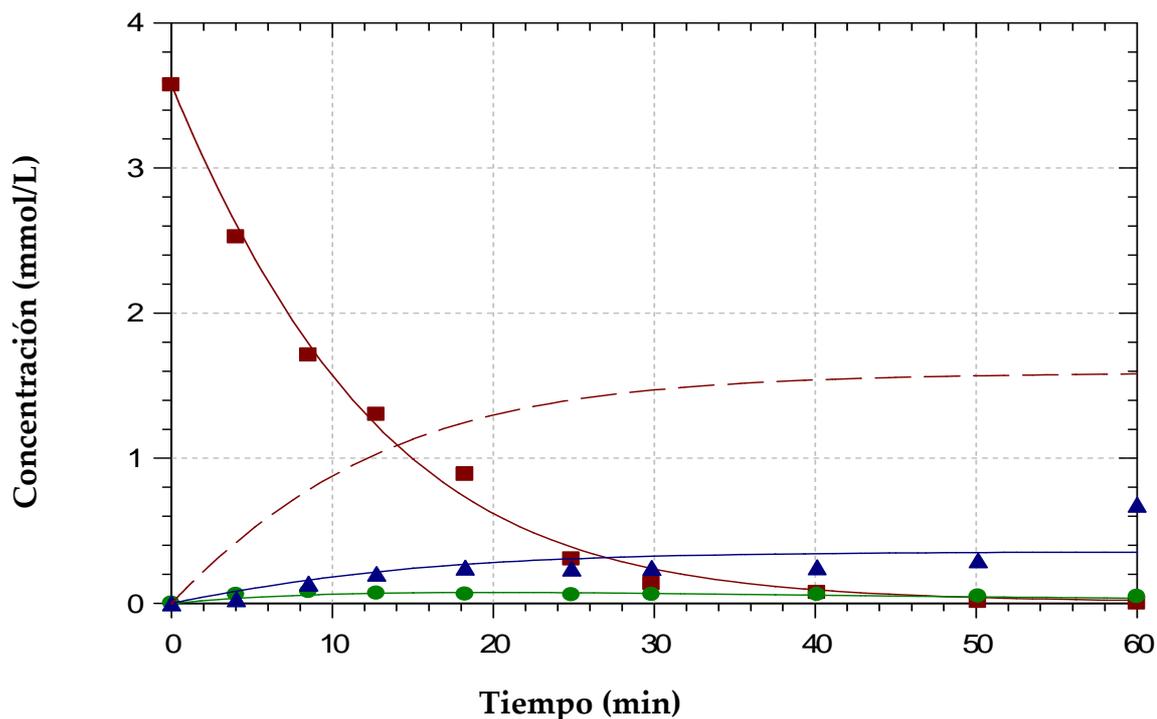


Figura 118: Ajuste del Modelo 3. Conc. Inicial Nitrato: 50 ppm N Nitrato = 3.57 mmol L⁻¹. Los símbolos corresponden a: ■ Nitratos, ● Nitritos, ▲ Amonio, ----- N₂.

Los mejores coeficientes de correlación observados para este modelo, se deben a que el mismo ajusta con mayor aproximación el comportamiento del amonio y del nitrito. Sin embargo el nitrato continúa teniendo una zona de bajo ajuste entre los 20 y 50 min.

Los valores reportados por *Warma et al*, difieren mucho a los obtenidos con este conjunto de datos, pero esto se puede deber a que como los autores comentan su sistema se encuentra notablemente influenciado por problemas de transferencia de reactivos debido a que se trata de un catalizador soportado en un monolito.

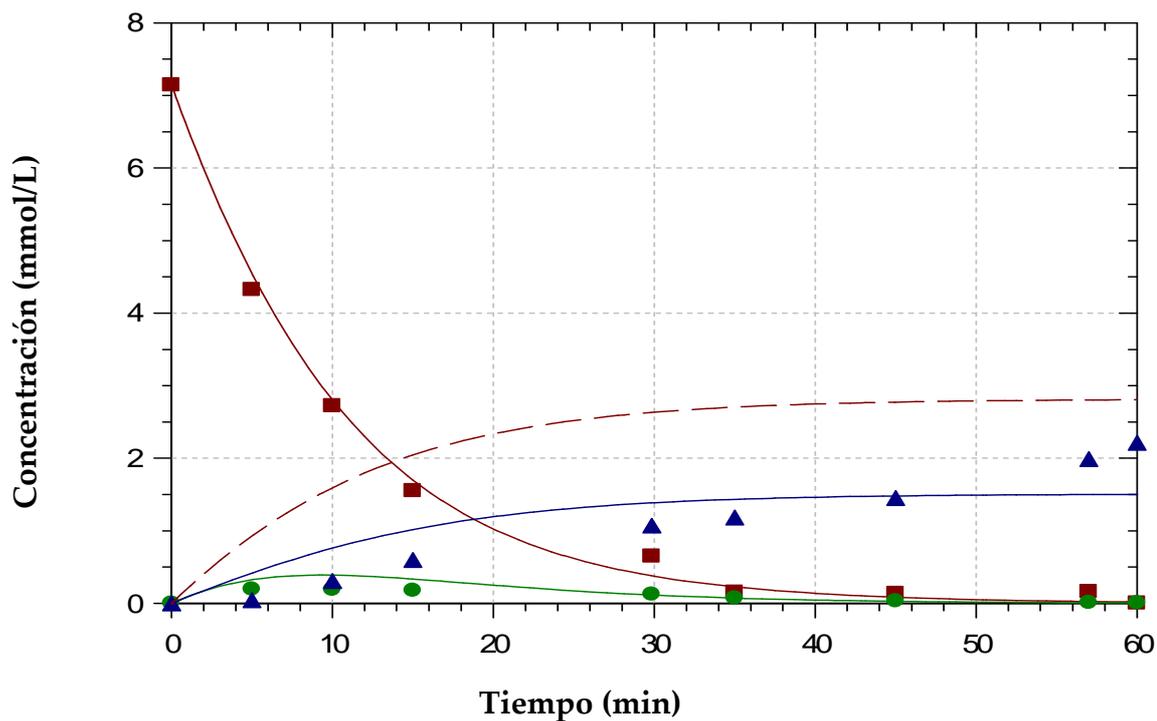


Figura 119: Ajuste del Modelo 3. Conc. Inicial Nitrato: 100 ppm N Nitrato = 7.14 mmol L⁻¹. Los símbolos corresponden a: ■ a Nitratos, ● a Nitritos, ▲ a Amonio, ----- a N₂.

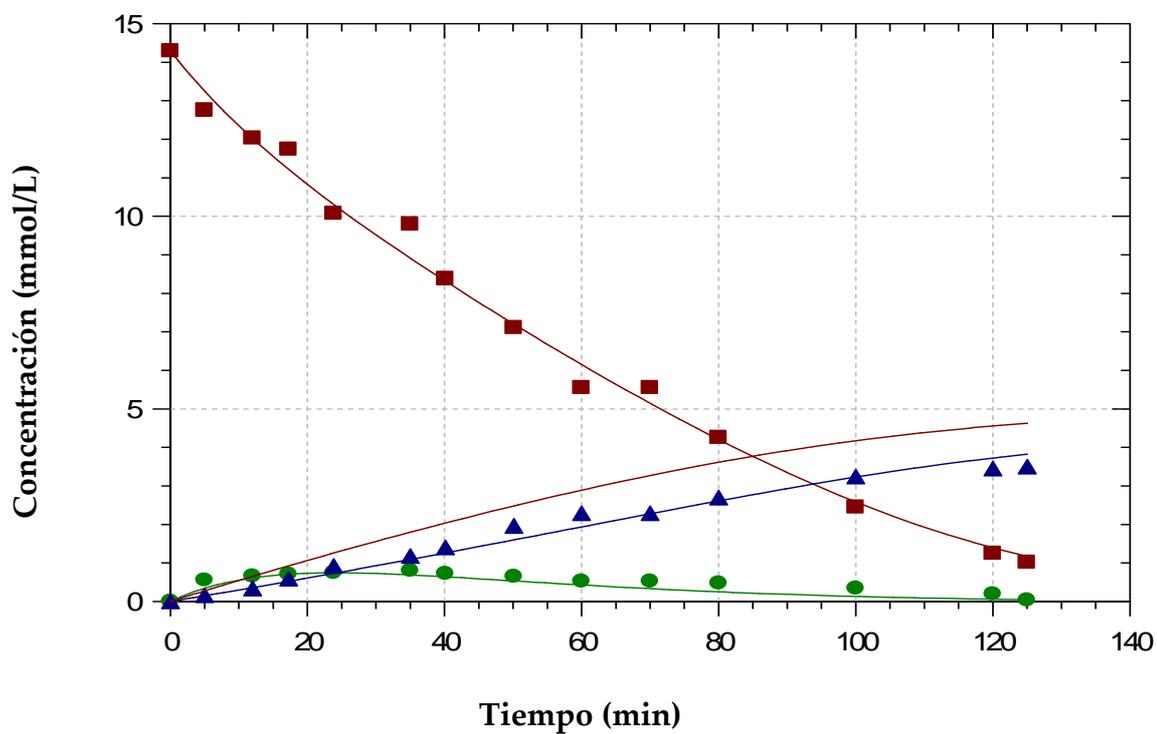


Figura 120: Ajuste del Modelo 3. Conc. Inicial Nitrato: 200 ppm N Nitrato = 14.28 mmol L⁻¹. Los símbolos corresponden a: ■ a Nitratos, ● a Nitritos, ▲ a Amonio, ----- a N₂.

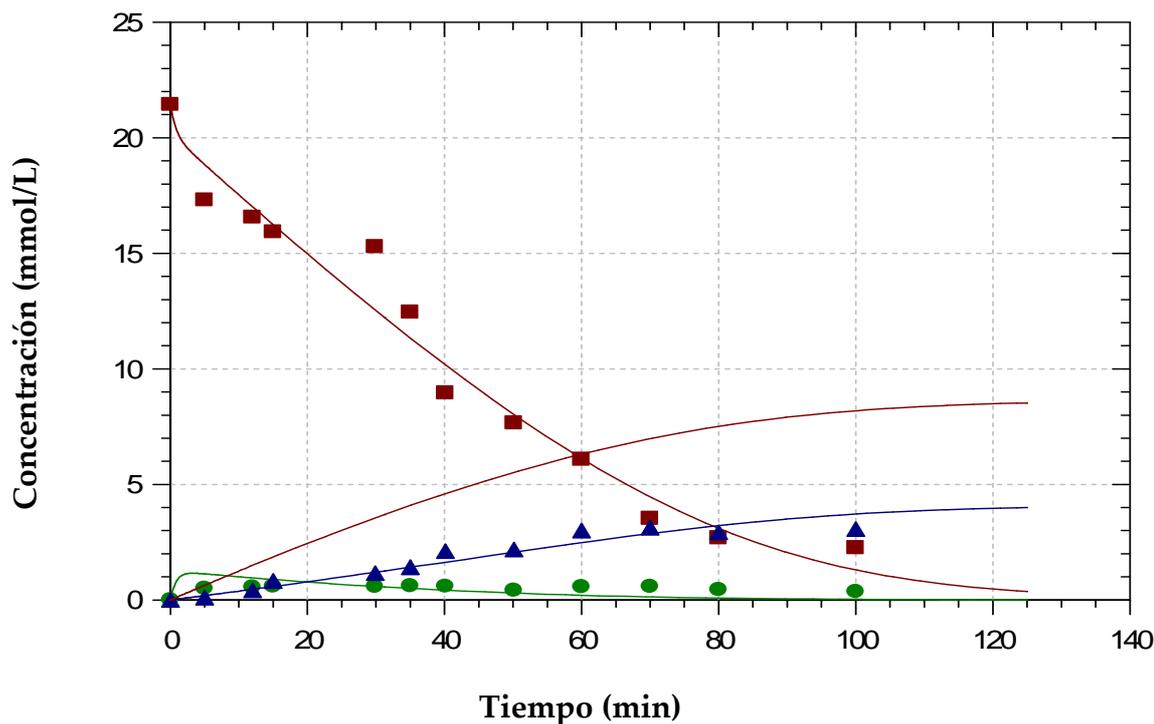


Figura 121: Ajuste del Modelo 3. Conc. Inicial Nitrato: 300 ppm N Nitrato = 24 mmol L⁻¹. Los símbolos corresponden a: ■ a Nitratos, ● a Nitritos, ▲ a Amonio, ----- a N₂.

Estudio de la desactivación durante pulsos consecutivos

Pulsos de Nitrato

Se realizan pulsos de nitratos con el objetivo de verificar si se produce desactivación del catalizador.

En la Figura 122 se muestra la conversión de nitratos en 3 pulsos consecutivos. Las velocidades iniciales resultaron ser 11.6 ppm N Nitrato min⁻¹, en el 1er pulso, 5.3 ppm N Nitrato min⁻¹ en el 2do pulso y 3.8 ppm N nitrato min⁻¹ en el 3er pulso.

Estos cambios en las velocidades iniciales, indican que el catalizador sufre un proceso de desactivación durante la reacción, en coincidencia con los datos mostrados en los capítulos anteriores, en los cuales se correlacionaron los cambios de las propiedades físicas con la pérdida de actividad durante la reacción. Por lo tanto, para mejorar la calidad predictiva de los modelos

cinéticos, se deberá tener en cuenta este fenómeno e incluir términos de desactivación en el mecanismo de reacción.

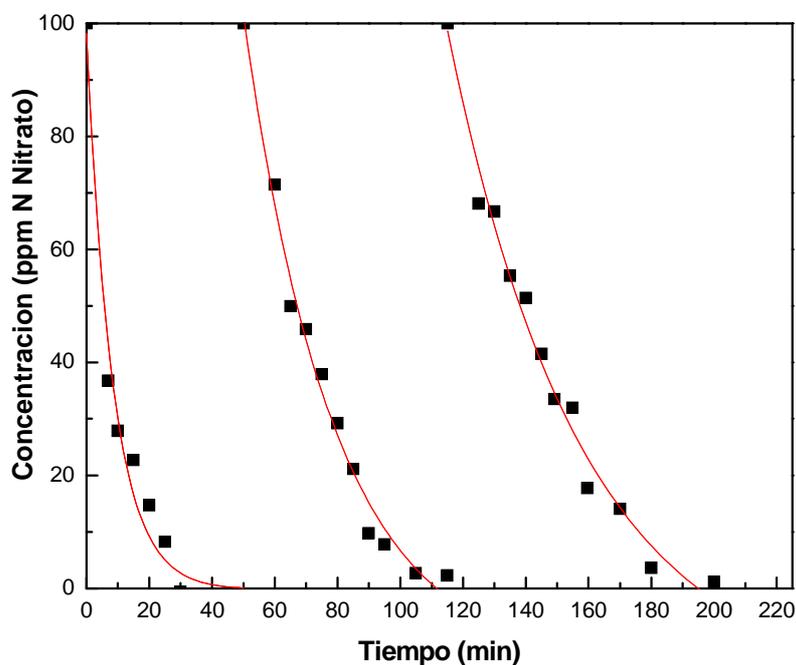


Figura 122: Conversión de Nitratos en función del tiempo. Realización de pulsos de nitrato cada 60 min.

En la Figura 123, se presenta la concentración de nitritos que aparecen en la experiencia de pulsos de nitratos. Aquí se puede notar que el tercer pulso es más ancho que los otros dos, y que cambian las velocidades relativas de formación y consumo de los nitritos. En el primer pulso el tiempo necesario para llegar al máximo de concentración es prácticamente igual al necesario para el consumo total. El máximo se alcanza un corto tiempo (<10 min). En el segundo pulso, el consumo es mas lento, por lo que llega a un máximo de mayor concentración (~30 min). Finalmente, el tercer pulso, produce un pico de nitrito de base ancha y máximo de concentración intermedio entre los otros dos, indicando menor velocidad de producción pero aun menor velocidad de eliminación. Estos resultados son una evidencia adicional de la desactivación del catalizador y como esta impacta en el mecanismo de reacción

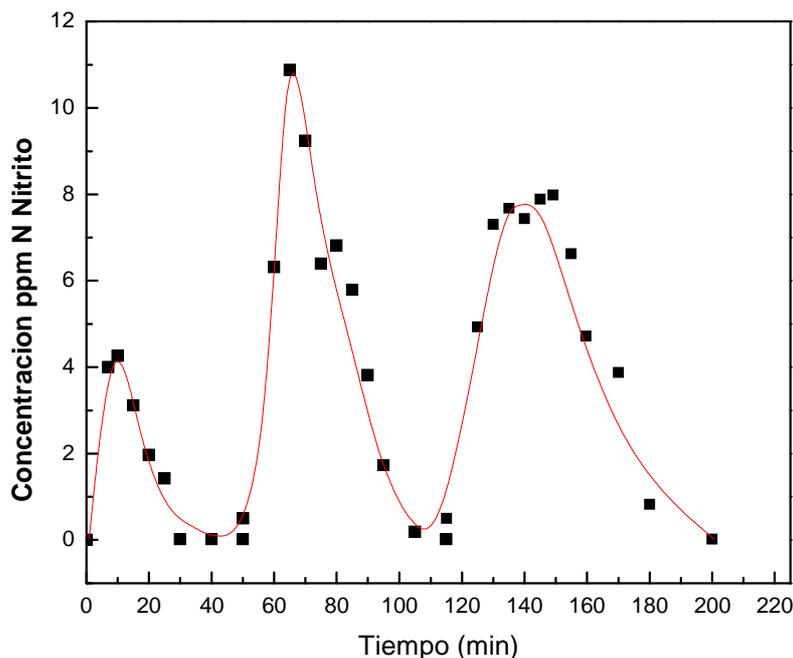


Figura 123: Producción de Nitritos en función del tiempo. Realización de pulsos de nitrato cada 30 min.

Para el amonio, se observa (Figura 124) que el mismo se va produciendo en cada reacción, y se va acumulando. La velocidad de producción de amonio, durante el primer pulso, es aproximadamente el doble de la de los otros dos pulsos.

Es importante destacar que si bien el efecto de la desactivación es negativo respecto de la velocidad de reacción, es positivo en relación a la selectividad, puesto que disminuye la producción de amonio. Es decir que el estudio de este efecto es relevante a la hora de mejorar el diseño y formulación de catalizadores, con el objetivo de optimizar la selectividad.

Este fenómeno permite postular que la selectividad del catalizador podría mejorarse realizando un envenenamiento parcial (o desactivación) ya que se observa que luego de este proceso de desactivación el catalizador mejora su selectividad a N_2 (por disminución de su selectividad a amonio).

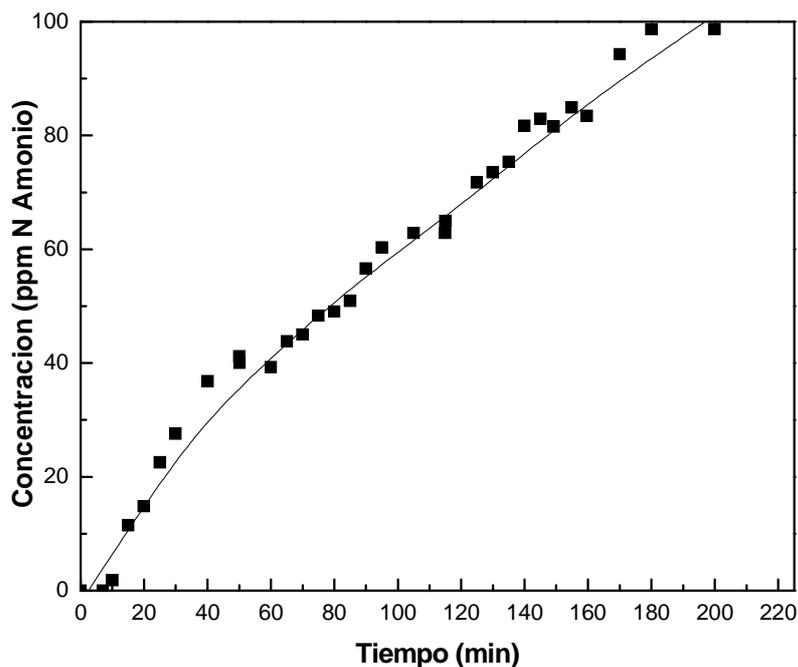


Figura 124: (A) Producción de Amonio en función del tiempo. Realización de pulsos de nitrato cada 30 min; (B) Pulsos de nitratos vs Concentración final de amonio.

Aplicación del modelo a los Pulsos de Nitrato

El objetivo de este apartado es demostrar, a través de los valores de las constantes cinéticas, el proceso de desactivación que sufre el catalizador al ser expuesto al medio acuoso. Además se emplea el modelo mas sencillo puesto que el mismo ajusta relativamente bien y lo que se pretende es realizar un análisis cualitativo de los resultados.

Como en cada uno de los pulsos tiene lugar el proceso de desactivación, los valores que se obtenga de los parámetros cinéticos estarán promediados en el lapso de tiempo correspondiente a los análisis efectuados en cada pulso. La Tabla 34 muestra los valores de las constantes obtenidas de estas experiencias., Se puede ver que:

- la constante de la reacción de eliminación de los nitratos se mantiene relativamente constante ($k1'$).

- las constantes que guardan relación con la adsorción de los nitratos cambian sustancialmente y fundamentalmente aumentando la k_0' . Esta constante representa la desorción del nitrato del sitio activo, y probablemente sean estos sitios bimetálicos los que se encuentran afectados durante la reacción, disminuyendo la velocidad de desorción de nitratos, pero sin modificar la velocidad de la etapa de reacción

- la constante de reacción de producción de N_2 (k_3') aumenta.

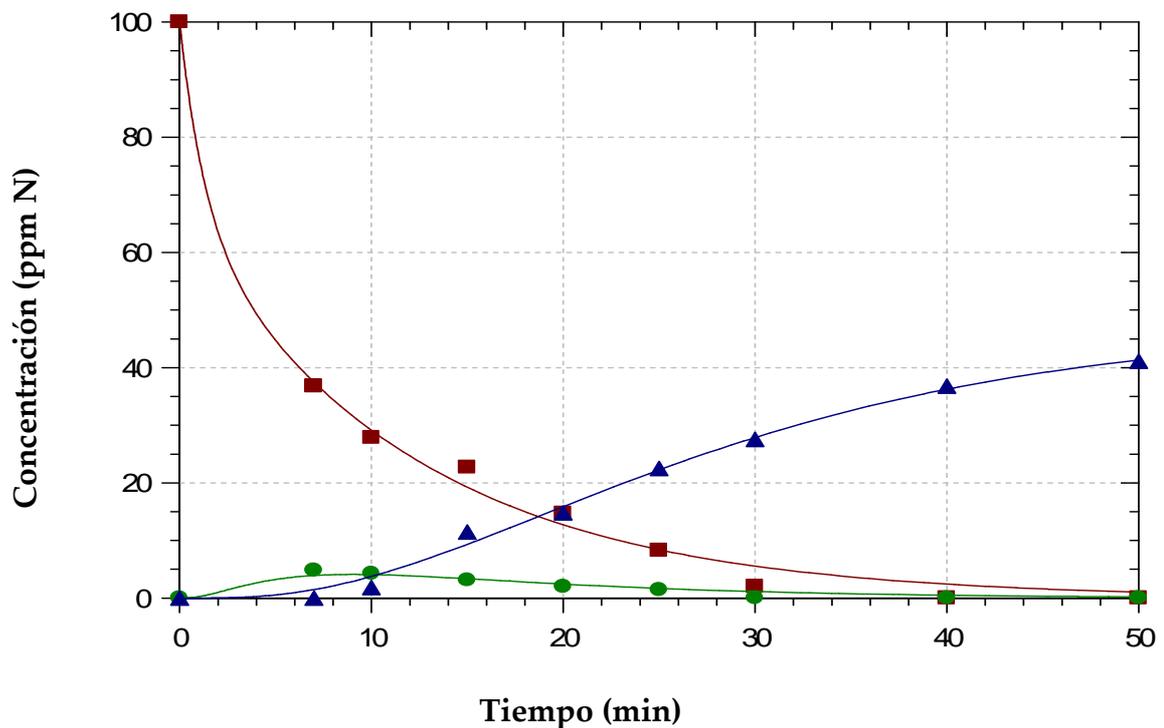


Figura 125: Ajuste del Modelo 2 para el primer pulso, ■ ppm N Nitratos, ▲ ppm N Nitritos, ▲ ppm N Amonio.

Tabla 34: Constantes y análisis estadístico obtenido para una serie de pulsos de nitratos: 100 ppm N Nitrato). MODELO 2

Parámetros	1er Pulso	2do Pulso	3er Pulso
k_0	0.375	0.156	0.166
k_0'	0.554	0.825	0.968
k_1'	0.104	0.177	0.118
k_2	3.853	6.741	8.397
k_2'	5.382	0.847	0.556
k_3'	0.225	0.543	0.776
k_4'	0.371	0.69	0.912
k_5	0.080	0.830	9.500
k_5'	$1.3 \times 10^{-63} \sim 0$	~ 0	~ 0
$R^{2(a)}$	0.997	0.989	0.981

CD ^(b)	0.997	0.994	0.991
CSM ^(c)	4.56	3.81	3.34

- (a) Coeficiente de correlación: lo más próximo a 1, indica la mejor correlación.
- (b) Coeficiente de determinación: que porcentaje de los datos experimentales son explicados por el modelo.
- (c) Coeficiente significación del modelo: el mayor valor es el más apropiado.

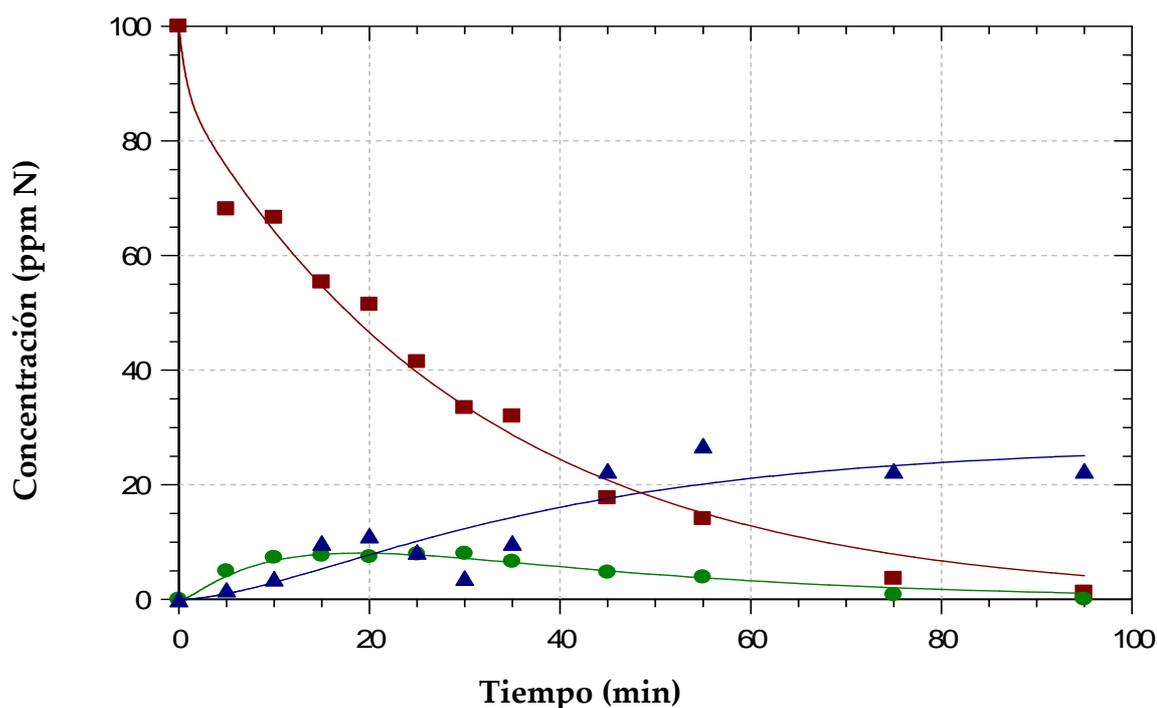


Figura 126: Ajuste del M2 para los datos experimentales del tercer pulso, ■ ppm N Nitratos, ● ppm N Nitritos, ▲ ppm N Amonio.

Pulsos de Nitrito

Se realizaron dos experiencias de 3 pulsos cada una, utilizando 100 ppm y 50 ppm de N NO₂⁻ respectivamente. Los resultados se muestran en la Figura 127. Al utilizar 100 ppm de concentración en el pulso, resultan las curvas (A), (B) y (C). De estos datos se obtiene que la velocidades inicial de conversión de nitritos en el primer pulso es igual a 12.6 ppm N Nitrito min⁻¹ y en el segundo es 12.8 ppm N Nitrito min⁻¹. Es decir que no existe diferencia significativa entre estos dos valores. En cambio, el 3er pulso disminuye esta velocidad alrededor de un 40%, tomando un valor de 10 ppm N Nitrito min⁻¹. Con lo cual se infiere que existe desactivación, similar a lo descrito para la conversión de nitratos.

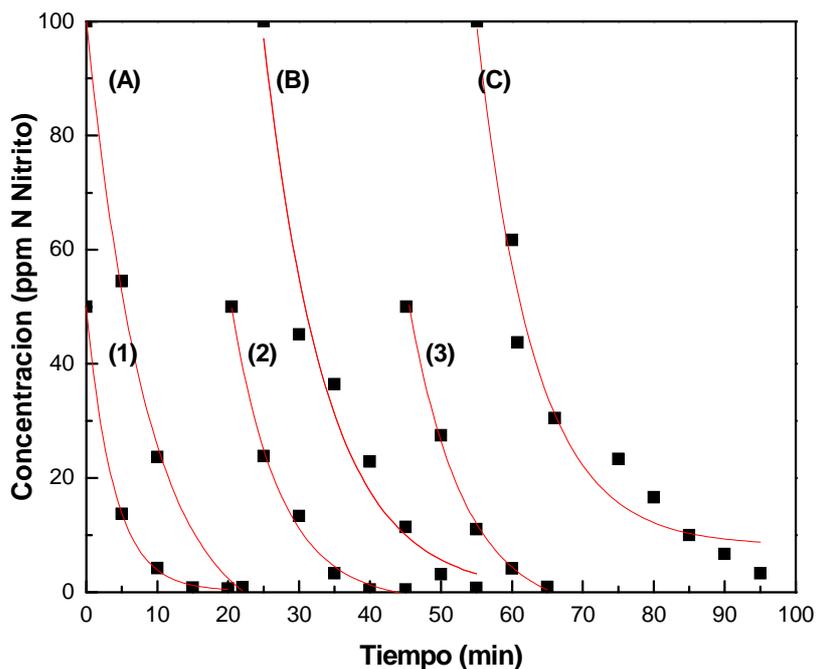


Figura 127: Conversión de Nitritos en función del tiempo. Realización de pulsos de nitrito cada 30 min, concentración inicial 100 ppm N Nitrito: (A), (B) Y (C). Cada 20 min, concentración inicial 50 ppm N Nitrito: (1), (2) Y (3).

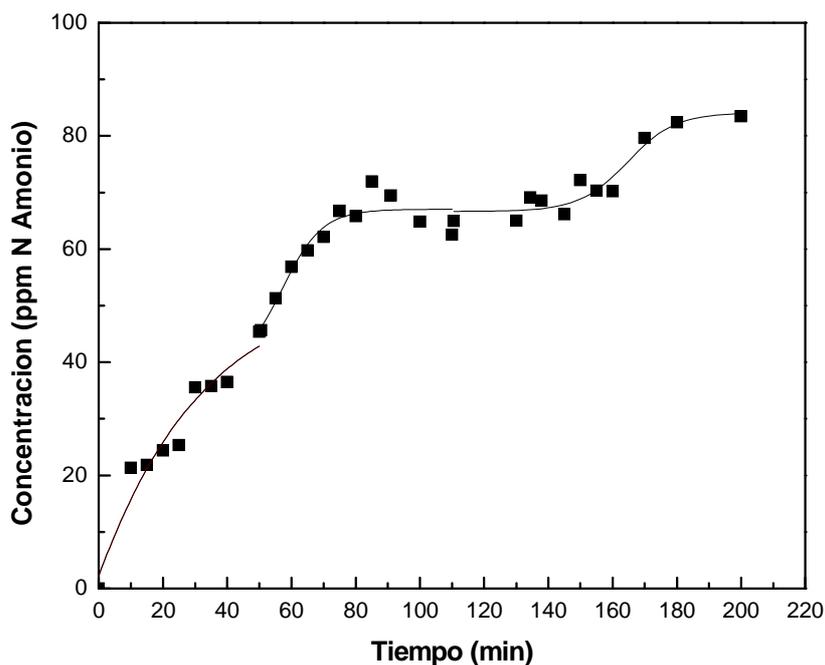


Figura 128: Producción de amonio en función del tiempo; Realización de pulsos de nitrito cada 30 min, concentración inicial 100 ppm N Nitrito.

Para las curvas de menor concentración inicial, (1), (2) y (3), las velocidades iniciales son iguales a 12.8, 6.6 y 6.4 ppm N Nitrito min^{-1} . Aparentemente la desactivación ocurre con mayor velocidad en el caso de la reacción con concentraciones iniciales menores.

Aquí se ve que la producción sigue el mismo sentido que las velocidades de reacción, tanto para el primer como para el segundo pulso, las velocidades son similares. Luego en el tercer pulso la velocidad es bastante menor. Aquí también se evidencia la desactivación.

Es importante destacar que al evaluar el catalizador monometálico de Pd empleando Nitritos como reactivo, no se detectó amonio. Este hallazgo, que ya ha sido reportado en la bibliografía, de algún modo pone de manifiesto y reafirma la participación del sitio bimetálico en la producción de amonio.

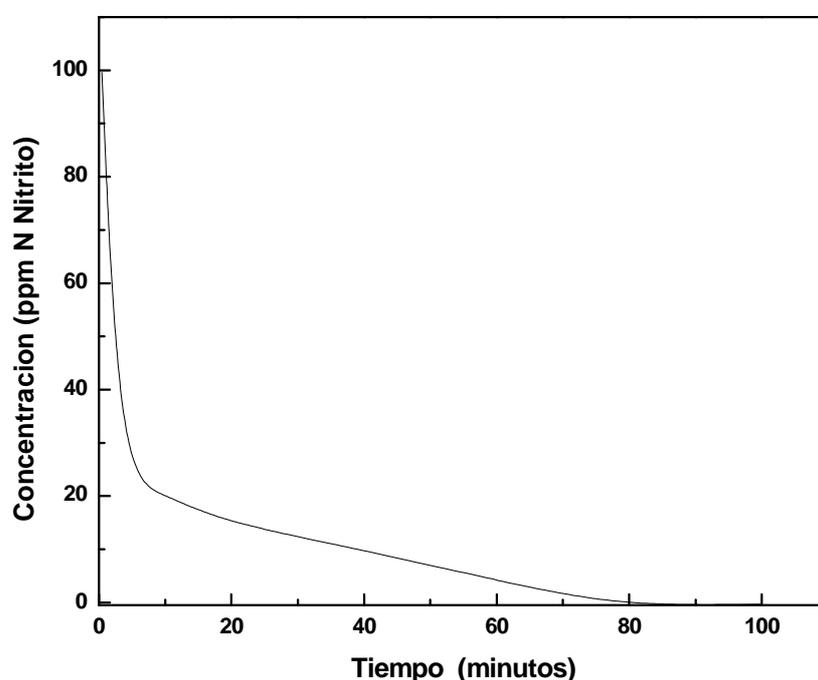


Figura 129: Eliminación de Nitritos con catalizador monometálico de Pd 1%.

En este catalizador (Pd/SiO₂ 1%) la velocidad inicial de conversión es de 23 ppm N Nitrito min⁻¹. Esta es alrededor de un 30% mayor que la velocidad lograda por el catalizador bimetálico de Pd,In (1:0.25)% partiendo de nitrito como reactivo. Esta diferencia, se debe a que no todos los sitios del catalizador bimetálico son activos para la reducción de nitritos, ya que un cierto porcentaje del Pd está interactuando con el In, y estos sitios deficientes de electrones no son tan activos para la reducción del nitrito como los sitios monometálicos, y adicionalmente son los responsables de la formación de amonio.

Pero lo destacable es que si el monometálico no produce cantidades detectables de amonio, y en cambio el bimetálico si, es posible suponer que es sobre estos sitios bifuncionales o en zonas influenciadas por el segundo metal, donde los nitritos se sobre-reducen a amonio.

Aplicación del modelo a los pulsos de Nitrito

El objetivo de este apartado es demostrar a través de los valores de las constantes cinéticas el proceso de desactivación que sufre el catalizador al ser expuesto al medio acuoso.

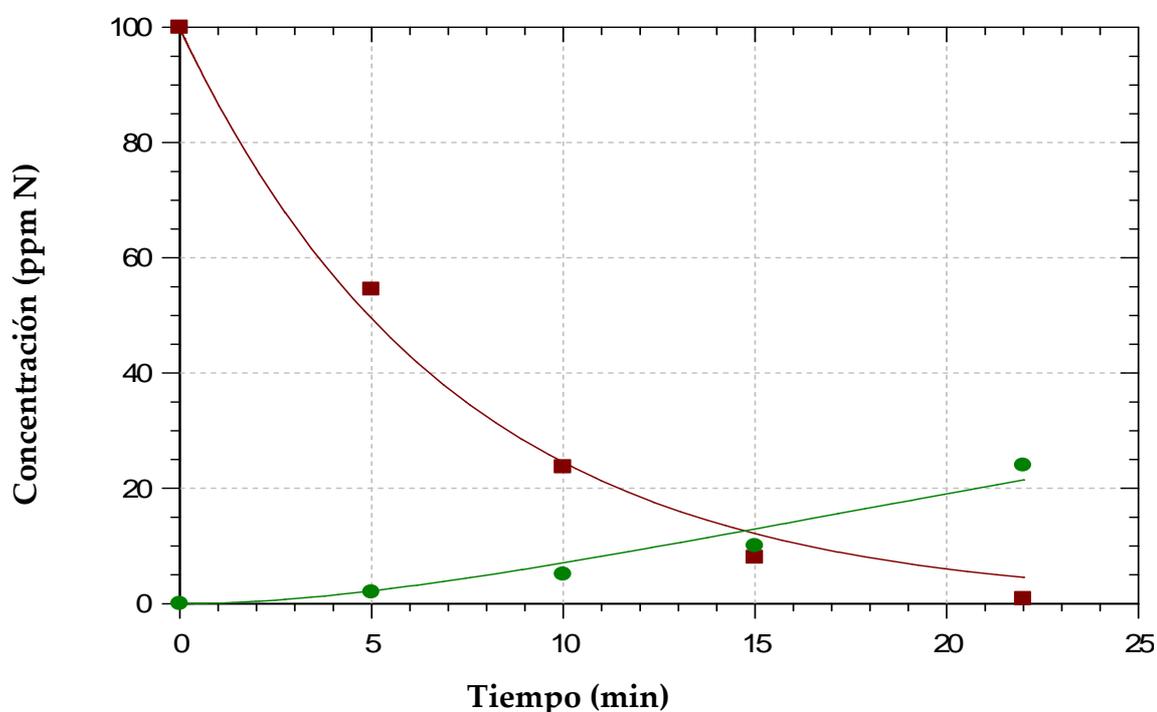


Figura 130: Ajuste del M2 modificado para el 1er pulso de nitrito, ■ ppm N Nitratos, ● ppm N Nitritos, ▲ ppm N Amonio.

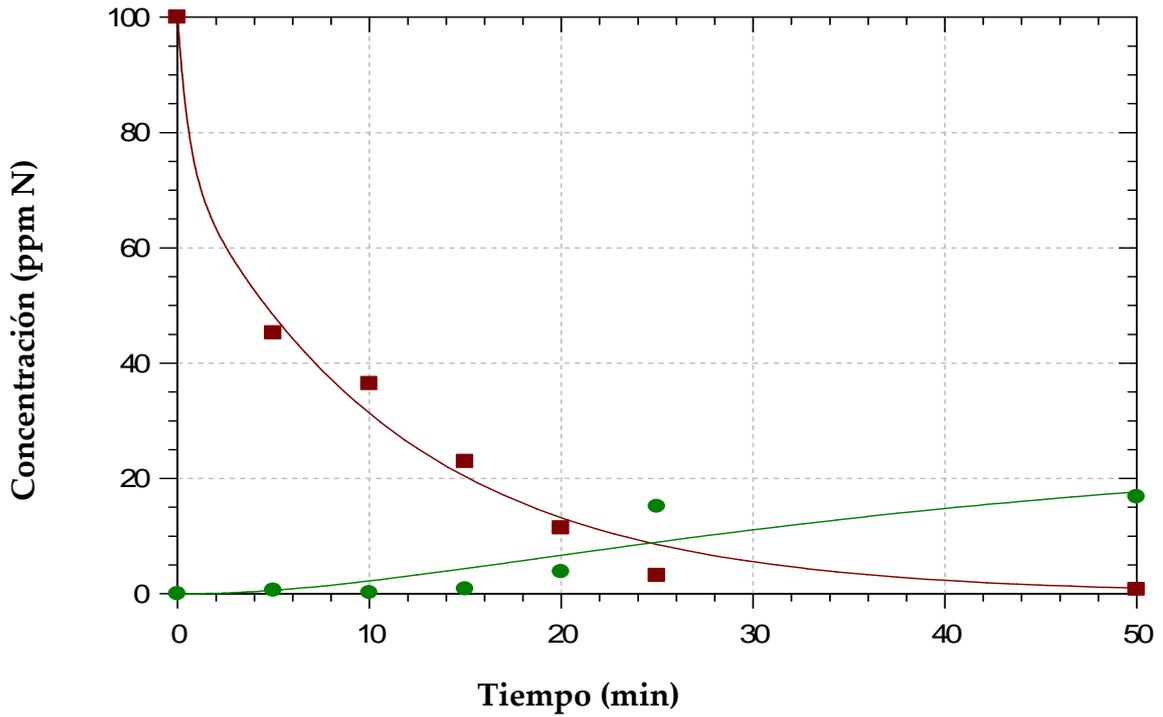


Figura 131: Ajuste del M2 modificado para el 2do pulso de nitrito, ■ ppm N Nitratos, ● ppm N Nitritos, ▲ ppm N Amonio.

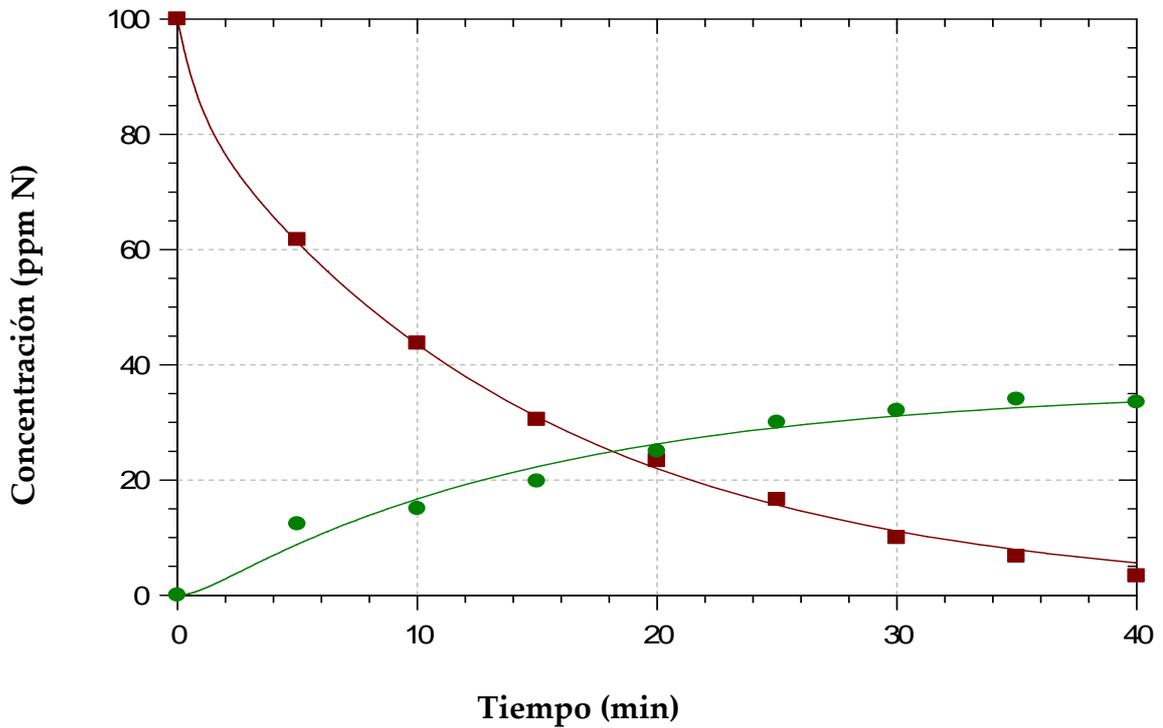


Figura 132: Ajuste del M2 modificado para el tercer pulso de nitrito, ■ ppm N Nitratos, ● ppm N Nitritos, ▲ ppm N Amonio.

En este caso, la reacción de hidrogenación del nitrito, que se ve más afectada es la de adsorción del nitrito en el sitio activo, ya que la constante cae

un orden de magnitud del primer pulso al segundo. La selectividad a N_2 también se ve disminuida, al igual que la constante correspondiente a la reacción de producción de amonio, la cual disminuye en gran medida. Esto cualitativamente, significa que la desactivación en parte favorece el desarrollo de un a mejor selectividad.

Tabla 35: Constantes y análisis estadístico obtenido para una serie de pulsos de nitritos: 100 ppm N Nitrito. MODELO 2

<i>Parámetros</i>	<i>1er Pulso</i>	<i>2do Pulso</i>	<i>3er Pulso</i>
K_2	9.541	0.999	0.660
k_2	0.210	0.503	0.384
k_3	1.117	0.218	0.206
k_4	0.237	0.075	0.067
K_5	0.017	0.033	0.356
k_5	~ 0	~ 0	~ 0
$R^{2(a)}$	0.989	0.985	0.986
CD ^(b)	0.992	0.993	0.992
CSM ^(c)	3.43	3.11	3.12

(a) Coeficiente de correlación: lo más próximo a 1, indica la mejor correlación.

(b) Coeficiente de determinación: que porcentaje de los datos experimentales son explicados por el modelo.

(c) Coeficiente significación del modelo: el mayor valor es el más apropiado.

Este comportamiento es similar al observado para los nitratos con anterioridad.

Conclusiones

Se han ajustado datos experimentales en forma satisfactoria, encontrándose que el sistema sigue una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood.

La temperatura actúa acelerando la reacción. La E_a global encontrada es ligeramente menor a la reportada e igual a 17 kJ mol^{-1} . Este valor bajo es propio de reacciones promovidas por fuerzas electroestáticas.

Los diferentes pH determinan distintas distribuciones de productos, a $\text{pH} >$ producción de nitritos y de amonio. A $\text{pH} <$ concentración de nitrito y amonio. Sin embargo es posible que la menor concentración de amonio, que se

encuentra cuando la reacción se desarrolla en altos pH, se asocia a que el soporte lo adsorbe, aunque las experiencias realizadas para estudiar este aspecto indican que esto no sería significativo.

Se evidencia una clara desactivación del sistema producida durante la exposición al medio de reacción.

Estudios en reactores de flujo se han iniciado encontrando una mejora sustancial en la selectividad del sistema, aunque se requiere de desarrollos a fin de poder controlar el pH en esos sistemas. Sin embargo se verificó, que si bien la conversión inicial cae bruscamente la selectividad a N₂ se mejora notablemente producto de esta desactivación.

Bibliografía

- [1] K.D. Vorlop, T. Tacke, Chem.Ing.Tech. 61 (1989) 836.
- [2] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, J. Catal. 206 (2002) 363.
- [3] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, C.Pineda, J. Catal. 198 (2001) 313.
- [4] W.Gao, N.Guan, J.Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z.Liu, F.Zhang; Appl. Catal. B: Environ. 46 (2003) 341.
- [5] J.velazco, J. Marcos, M. Marcos, J. Ortiz, M. Ortiz; Cinética química aplicada, (1999) Ed. Síntesis SA, España, p. 303.
- [6] A. Pintar, J. Batista, J. Levee, T. Kajiuchi, Appl. Catal. B: Environ. 11 (1996) 81.
- [7] A. Pintar, J. Batista, Catal. T. 53 (1999) 35.
- [8] I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, T. Okuhara; Appl. Catal. B: Environ. 1354 (2003) 1.
- [9] S. Horold, K. Vorlop, T. Tacke, M. Sell; Catal. Today 17 (1993) 21.

- [10] Z. Knor, Chemisorption of Dihydrogen, in J.R. Anderson and M. Boudart (editors) *Science and Technology*, Vol. 3, Akademie-Verlag, Berlin, 1983, 231.
 - [11] K. Ludtke, K-V. Peinemanna, V. Kascheb, R-D. Behling; *J. Membrane Science* 151 (1998) 3.
 - [12] J.A. Schwartz, M.S. Heise, *J. Colloid Interf. Sci.* 135 (2) (1990) 461.
 - [13] O.M. Ilinitich, F. Cuperus, L.V. Nosova. E. Gribov; *Catal. Today* 56 (2000) 137.
 - [14] U. Prusse, K-D. Vorlop; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 313.
 - [15] W. Gao, J. Chen, X. Guan, R. Jin, F. Zhang, N. Guan; *Catal. Today* 93-95 (2004) 333.
 - [16] Y.X. Chen, Y. Zhang, G.H. Gao; *Water Research* 37(2003) 2489.
 - [17] Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch; *Catal. Today* 102-103 (2005) 121.
 - [18] J. Warma, I. Turunen, T. Salmi, T. Maunula; *Chem. Eng. Sc.* 49 24B (1995) 5763.
 - [19] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.D. Vorlop; *Catal. Today* 55 (2000) 79.
 - [20] T. Tacke, K.D. Vorlop, *Chem. Ing. Tech.* 65 (1993) 1500.
 - [21] A.E. Palomares, J.G. Prato. F. Rey, A. Corma; *J. Catal.* 221 (2004) 62.
 - [22] F. Deganello, L.F. Liotta, A. Macaluso, A.M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environm.* 24 (2000) 265.
-

Capítulo 6

**Conclusiones
Generales**



Capítulo 6

Conclusiones generales

Las conclusiones particulares de cada capítulo ya fueron presentadas al final de cada uno de éstos. Aquí se presentan las conclusiones generales del trabajo realizado en esta tesis.

La preparación de catalizadores bimetálicos de Pd y Pt promovidos con In, por impregnación húmeda a partir de precursores clorados, produjo catalizadores eficientes para eliminar nitratos y nitritos de agua con actividades y selectividades similares o mejores a las previamente reportadas para los catalizadores más eficientes de Pd promovidos con Cu. Además estos catalizadores contienen cargas metálicas menores que las reportadas, lo que constituye una importante ventaja económica.

La velocidad inicial de reacción, resulta estar fuertemente influenciada por las relaciones metálicas Pd:In y Pt:In. Observándose un óptimo de actividad cuando la relación es máxima (mínimos contenidos de In).

De los dos soportes estudiados en profundidad, la alúmina resultó ser el que proporcionó los mejores resultados. Esto se relaciona a la carga superficial positiva que este soporte desarrolla en medio acuoso y a pH 5, lo que determina una fuerza impulsora eléctrica hacia la superficie del catalizador que actúa sobre los iones negativos (NO_3^- , NO_2^-) presentes en el medio circundante aproximándolos con mayor eficiencia a los sitios activos.

Superficialmente estos catalizadores, están compuestos por diferentes fases: Pd o Pt metálico, óxidos de Pt o Pd, In_2O_3 y también compuestos intermetálicos. La detección de compuestos intermetálicos es importante ya que proporcionan el sitio activo donde se dará comienzo a la reacción de reducción del nitrato, y la presencia de los sitios monometálicos brindan el lugar para que se produzca la reducción de los nitritos.

Los fenómenos de desactivación observados en los catalizadores de Pt y en menor intensidad en los de Pd, son probablemente originados por la segregación de las fases metálicas.

La composición de los catalizadores cambia luego de la reducción y luego del contacto con el medio líquido. Estos cambios han sido puestos en evidencia a través de los estudios con DRX, TPR, XPS, quimisorción de CO y análisis con FTIR y TEM. En general las muestras usadas en reacción pierden dispersión de las fases metálicas, las relaciones Pd:In y Pt:In superficiales son menores que las volumétricas y esta sea la razón por la cual una baja concentración de In es suficiente para lograr la mejor actividad y selectividad.

Para este conjunto de datos experimentales se encontró un mejor ajuste al aplicar un modelo que considerara los procesos de adsorción tipo Langmuir-Hinshelwood. Se calcularon Energías de activación del orden de 17kJ mol^{-1} . Se manifiesta un proceso de desactivación al poner en contacto con el medio acuoso al catalizador, por lo que etapas de desactivación deberían ser tenidas en cuenta al momento de plantear las ecuaciones que modelen el proceso.

Muchos de los catalizadores estudiados logran cumplir las normas del CAA, CE, EPA y OMS para las concentraciones recomendadas de nitratos, nitritos y amonio.

Capítulo 7

**Perspectivas
Futuras**



Capítulo 7

Perspectivas futuras

Introducción

Los aspectos a profundizar con posterioridad a este trabajo de tesis, según nuestras inquietudes y son los siguientes: la optimización del sistema catalítico, de modo de lograr la mejor selectividad a N_2 y mayor conversión de nitratos, que el sistema catalítico sea esta estable en el tiempo, el diseño de un mecanismo de reacción que refleje los intermediarios encontrados y su evolución durante el tiempo de evaluación catalítica. Para lograr este objetivo, se planea desarrollar metodologías espectroscópicas *in situ*.

Con respecto a la utilización de un sistema de flujo a continuación se presentan algunas experiencias realizadas.

Puesta en operación en un sistema de flujo

Se realizaron experiencias en un reactor de lecho fijo, con el objetivo de obtener resultados catalíticos en un sistema que reflejara el comportamiento del catalizador en forma más próxima a la realidad, ya sea en condiciones operativas de flujo de H_2 , de flujo de agua, dinámicas y de turbulencia, de perfiles axiales de concentración y pH, etc.

Condiciones de reacción

Se preparó y evaluó un catalizador por impregnación húmeda, soportado en γ -Alúmina (presentación tipo partículas esféricas de 3 mm

diámetro), con la composición de metales con la cual se habían logrado las mejores conversiones, es decir Pd,In 1:0.25.

De este modo se lograron los resultados que se muestran en la Figura 133.

La concentración inicial empleada fue 100 ppm Nitrato, que es la cuarta parte de la empleada en las reacciones en reactores tipo batch descritas en los capítulos previos. Se trabajó inicialmente de este modo para compensar la mayor dificultad en el control de pH que puede esperarse a priori en esta configuración. La menor generación de oxidrilos que tiene lugar al alimentarse menor concentración de nitratos, simplifica la operación de control de acidez a lo largo del lecho.

La masa de catalizador empleada fue 8.0 g. La altura del lecho fue 10 cm y el diámetro del reactor 15 mm.

Inicialmente el pH del sistema no se controla, es decir se alimenta el agua con nitratos sin ajustar el pH de alimentación. Se alimenta continuamente el sistema hasta que se logra alcanzar un estado pseudo estacionario, es decir con una conversión prácticamente constante. Estas condiciones corresponden a la Zona A en la Figura 133.

Alcanzado este estado, se ajusta el pH de la alimentación con ácido clorhídrico 0.2 M. Esta concentración fue seleccionada teniendo en cuenta la producción de oxhidrilos en el caso de alcanzarse un conversión total de los nitratos, y a ese valor estequiométrico se le adicionó un exceso, de manera de asegurar un pH ácido a lo largo de todo el lecho. Estas condiciones de operación corresponden a la Zona B.

El flujo de agua en todas las experiencias fue de 2.8 mL min⁻¹.

El flujo de H₂ fue de 6 mL min⁻¹ hasta los 7700 mL de alimentación líquida. En este momento el caudal de hidrógeno se aumenta a 10.6 mL min⁻¹ (definiendo la Zona C) y a los 8200 mL de agua procesada, el caudal de hidrógeno se sube hasta 12 mL min⁻¹ (definiendo la Zona D).

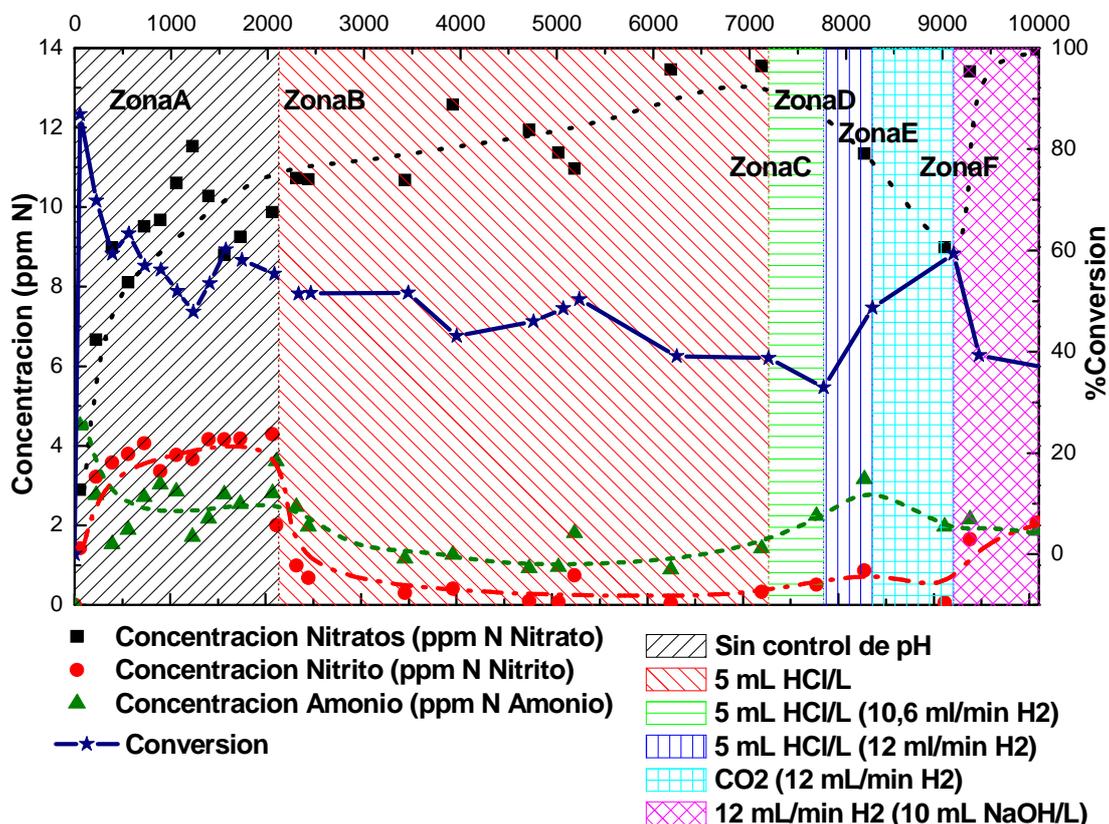
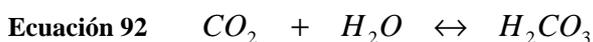


Figura 133: Resultados obtenidos para la reacción en un reactor de flujo.

Luego se cambia la sustancia que se utiliza para acidificar el sistema, sustituyendo el ácido clorhídrico por CO₂ (Zona E). De acuerdo a la bibliografía este compuesto es más eficiente para mantener el pH neutralizando los oxhidrilos generados. El dióxido de carbono se burbujea saturando la solución de nitratos, la cual es alimentada al reactor. Al disolverse en agua el CO₂ forma una solución reguladora de pH cuyo punto de regulación máximo es pH 5.5 (punto del pKa del sistema), formándose el siguiente equilibrio de disolución y luego de neutralización:





Finalmente queda definida la Zona F, en el momento que se le agrega cantidad suficiente de NaOH a la solución de nitratos, de modo de evaluar que ocurre cuando se trabaja en medio alcalino con la conversión de nitratos y la selectividad a amonio.

Resultados y conclusiones preliminares

Zona A: sin ajuste de pH

El primer punto de conversión medido corresponde a 87%, siendo la selectividad a N₂ del 70%. Luego de procesados aproximadamente 200 mL de solución se observa que la actividad del catalizador cae notablemente. Se puede apreciar que la concentración de nitratos a la salida del reactor continúa aumentando en función del volumen procesado de agua, hasta alcanzar un valor de conversión del 45% donde se estabiliza, luego de procesar alrededor de 2000 mL de solución. La cantidad de amonio producida es baja, comparada con los valores obtenidos en el reactor batch, sin embargo este valor no cumple aún con la norma del CAA. Los nitritos alcanzan valores relativamente altos, lo que es consistente con la alta concentración de amonio detectada.

Zona B: ajuste de pH con HCl

Alrededor de los 2500 mL de agua procesada, y al alimentar el agua con pH ácido correspondiente a HCl 0.2 M, se distingue un cambio importante en las concentraciones de nitrito y amonio. Por otro lado la conversión disminuye ligeramente, alcanzando valores de conversión de 45%. La observación más destacable de esta zona es que los valores de nitritos y de amonio son más bajos que en la zona A. Esto está de acuerdo con los resultados de bibliografía y los mostrados mas arriba en este trabajo, en relación a la dependencia de la selectividad con el pH del medio. Los cambios observados en la Zona B comparada con la A es una muestra clara de las implicancias de desarrollar un

sistema de ajuste de pH eficiente para mantener el valor óptimo a lo largo del lecho.

Zona C: aumento del caudal de hidrógeno

Uno de los problemas que se pueden anticipar al trabajar en lecho fijo, es que se debe utilizar partículas de catalizador de mayor tamaño por problemas de pérdida de carga, y esto conduce a un aumento de los problemas difusivos. No obstante, el sistema es muy complejo y existe una interrelación de variables muy fuerte. En la zona C se aumentó el flujo de hidrógeno, y en este caso se observa un aumento de conversión que conduce a una disminución en la concentración de nitratos a la salida del reactor. Consistentemente con esto, la cantidad de amonio producido aumenta.

Zona D: aumento del caudal de hidrógeno

Al aumentar aun más el flujo de H_2 , la conversión continuó aumentando y la producción de amonio y nitrito aumentaron.

En las zonas C y D se aumentó el caudal de hidrógeno. Desde el punto de vista de la cinética química, esto debería conducir a un aumento en la conversión con la consecuente caída en la concentración de nitratos. Por otro lado, el mayor volumen de gas alimentado al reactor impacta negativamente en el tiempo de residencia efectivo del líquido en el lecho catalítico, lo cual conduce a una disminución de la conversión. En la experiencia realizada, el efecto más fuerte evidentemente fue sobre la cinética de la reacción, aumentando la conversión al aumentar el flujo de hidrógeno.

Zona E

Este probablemente constituye uno de los hallazgos más promisorios y es que la actividad del catalizador se recompone e incluso supera la conversión lograda con el control de pH con HCl. Esto induce que el encontrar un sistema que asegure el ajustado control del pH va a mejorar sin dudas la conversión y la selectividad.

Zona F: medio alcalino

Finalmente al agregar NaOH al sistema, la conversión cae. Esto es una evidencia de que la reacción de conversión de los nitratos es afectada directamente por el pH del medio, y que este afecta las cargas superficiales del soporte y lo que tiene un impacto en la selectividad del sistema a nitrito.

Conclusiones generales

En general, se puede concluir que en este caso la caída de actividad del sistema, por la desactivación ocurre en una forma más rápidamente detectable que en batch, lógicamente, debido a que los sitios activos se encuentran constantemente con una alta concentración de nitratos.

Al igual que lo observado en Batch, la desactivación aparentemente mejora la selectividad que logra el catalizador a N₂.

El método para controlar el pH debe ser desarrollado para los reactores continuos y optimizado. El ajuste de esta variable así como también el flujo de agua y de H₂, son relevantes para obtener buenos resultados y mejorar lo mostrado en la Figura 133.

Por otro lado, un aspecto importante es lograr simular en el catalizador durante su preparación, los efectos que le produce el medio de reacción y que en definitiva conduce a un aumento de la selectividad a N₂.

Mejoramiento de la estabilidad y performance del catalizador

La mejora de la estabilidad, actividad y selectividad de los catalizadores involucra tanto los aspectos de preparación como de desarrollo de los reactores, teniendo en cuenta la alimentación de hidrógeno, y el ajuste axial de pH.

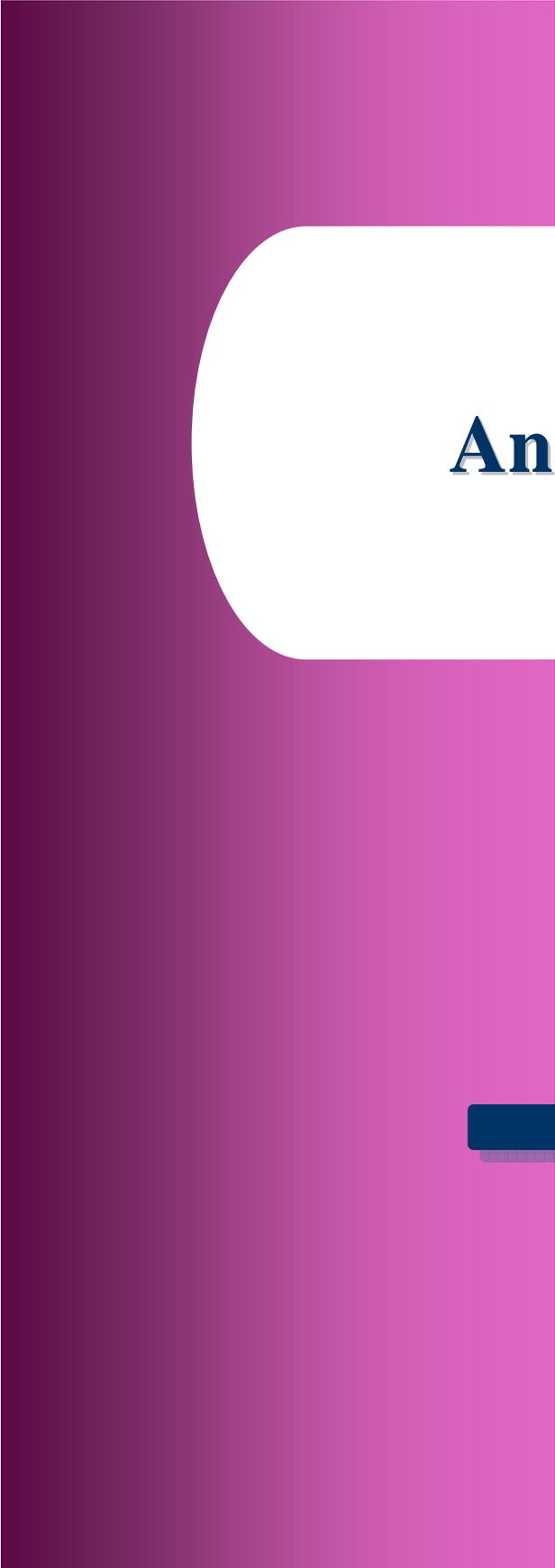
Desde el punto de vista de la formulación del catalizador, tanto el tipo de soporte como la composición de la función metálica son relevantes. Se debe tener en cuenta que en el sistema la presencia de reactivos y productos con carga eléctrica neta introducen una variable de importancia, y el comportamiento del soporte es por tanto de gran importancia en lo que refiere a su capacidad de atraer o repeler compuestos, y esto a su vez es influenciado por el pH.

Desde el punto de vista del desarrollo de reactores, se debe trabajar en dos variables centrales: la alimentación de hidrógeno, y el ajuste de pH. En reactores continuos de lecho fijo, esto puede resultar complejo, excepto que se logre utilizar un compuesto que acidifique lo suficiente a la entrada del reactor sin que esto conduzca a la desactivación del catalizador.

Otra alternativa es la implementación de lecho fluído, donde esto se simplifica notablemente.

Por último, otra variable de importancia en los reactores de lecho fijo es la formación de gradientes internos en la partícula, con un pH diferente en el exterior que en el interior, que desmejore la selectividad. Una posible solución a esto, es la utilización de catalizadores soportados en monolitos o filtros cerámicos.

Estos temas pueden ser encarados utilizando la información cinética y los conceptos estudiados en este trabajo respecto de la estabilidad de los catalizadores.



Anexos



Anexos

Anexo 1: "Planilla para la preparación y pretratamiento del catalizador, y preparación, realización y toma de muestras durante la reacción"

preparacion catalizador				
catalizador		masa		
oxidacion				
inicio	fecha		hora	
fin	fecha		hora	
condiciones				
atmosfera				
purgado				
inicio	fecha		hora	
fin	fecha		hora	
condiciones				
atmosfera				
reduccion				
inicio	fecha		hora	
fin	fecha		hora	
condiciones				
atmosfera				

preparacion reactor				
volumen de agua		vel agitacion (rpm)		
purgado con N2				
inicio	fecha		hora	
fin	fecha		hora	
observaciones				
atmosfera				
flujo mL/min				
agregado del catalizador				
inicio	fecha		hora	
fin	fecha		hora	
observaciones				
activado con H2				
inicio	fecha		hora	
fin	fecha		hora	
observaciones				
atmosfera				
flujo mL/min				

muestras			
antes agregado catalizador			
despues agregado catalizador			
volumen solucion concentrada de NO3 (mL)			
despues agregado nitratos		concentracion de N- NO3 en el reactor (N- NO3ppm)	
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		

Anexo 2: "Planilla para toma de resultados del análisis"

fecha	experiencia N°	catalizador												
C d C de Nitrito							Muestras							
concentración sin stock de nitrito (ppmN)	10000	volumen de sin stock (mL)	0,3	volumen final (mL)	100	concentración final (ppmN)	30	vol de muestra (mL)	0,25	vol mtra para reaccion colorimetrica (mL)	10	vol rvo color (mL)	0,3	
estandar	dilucion	volumen final	concentra ción (µg/L N-NO2)	absorbancia (543nm)		muestra	dilucion	absorbancias (543nm)		muestra	dilucion	absorbancias (543nm)		
blanco	0	100	0,0			1				13				
1	0,1	100	30,0			2				14				
2	0,5	100	150,0			3				15				
3	1	100	300,0			4				16				
observaciones:							5				17			
							6	0,0245			18			
							7				19	0,0245		
							8				20			
							9				21			
							10				22			
							11				23			
							12				24			
											25			

fecha	experiencia N°	catalizador												
C d C de Nitrito							Muestras							
masa pesada en mg KNO3	1804,0						vol de muestra (mL)	0,25	vol final de muestra (mL)	100				
concentración sin stock de nitrito (ppmN-NO3)	10002,4	volumen de sin stock (mL)	0,3	volumen final (mL)	100	concentración final (ppmN)	30,0	vol mtra para reaccion colorimetrica (mL)	10	vol rvo color (mL)	0,3			
volumen de sin a reacionar con rvo color (mL)		10	volumen final	10,25	dilucion	0,98	muestra	dilucion	absorbancias (543nm)		muestras	dilucion	absorbancias(543nm)	
estandar	dilucion	volumen final	µg/L N-NO3	absorbancia (543nm)		1				14				
						2				15				

blanco	0	100	0,0
1	0,1	100	29,3
2	0,5	100	146,4
3	1	100	292,8

observaciones:

3	
4	
5	
6	
7	0,0025
8	
9	
10	
11	
12	
13	

16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

fecha: experiencia N°: catalizador:

C d C de Amonio					
concentración sin stock de amonio (ppmN)	10000	volumen de sin stock (mL)	0,3	volumen final (mL)	100
concentración final (ppmN)					30
volumen de sin a reaccionar con nvo color (mL)		5 vol final		5,4 dilucion	0,93

Muestras			
vol de muestra (mL)	0,25	vol final de muestra (mL)	5
vol mtra para reaccion colorimetrica (mL)	5	vol nvo color (mL)	0,4

estandar	dilucion	volumen final	concentración (µg/L N-NH4)	absorbancia (633nm)
blanco	0	100	0	
1	0,1	100	27,8	
2	0,5	100	138,9	
3	1	100	277,8	

observaciones:

muestra	dilucion	absorbancias (633nm)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7	0,0483	
8		
9		
10		
11		
12		

muestra	dilucion	absorbancias (633nm)
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19	0,0463	
20		
21		
22		
23		
24		
25		

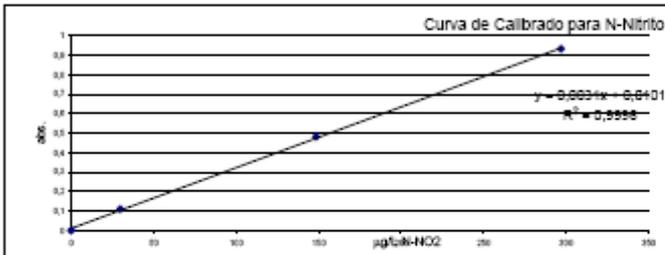
Anexo 3: "Planilla para el Cálculo de los Nitritos"

fecha	13-12-06	experiencia N°	67 Pd In A1203 1.5:0.9
-------	----------	----------------	------------------------------

C d C de Nitrito

concentración sin stock de nitrito (ppmN)	9900	volumen de sin stock (mL)	0,3	volumen final (mL)	100	concentración final (ppmN)	29,7
---	------	---------------------------	-----	--------------------	-----	----------------------------	------

estandar	dilucion	volumen final	concentración (µg/L N-NO2)	absorbancia		
blanco	0	100	0	0	a	0,0101
1	0,1	100	29,7	0,11	b	0,0081
2	0,5	100	148,5	0,481	r2	0,9998
3	1	100	297	0,933	y=a+b*x	



Muestras

vol de muestra (mL)	0,25	vol final de muestra (mL)	10	vol mitra para reaccion colorimetrica (mL)	10	vol rvo color (mL)	0,2
---------------------	------	---------------------------	----	--	----	--------------------	-----

muestra	dilucion	absorbancias (543nm)	concentraciones (ppm N-NO2) (y-ayb*x)	concentracion en el reactor
1		0,000		
2		0,766	0,2421	9,88
3		0,527	0,1656	6,75
4		0,187	0,0567	2,31
5		0,040	0,0099	0,39
6		0,099	0,0289	1,16
7		0,078	0,0217	0,89
8		0,350	0,1089	43,55
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				

Anexo 4: "Planilla para cálculo de Nitratos"

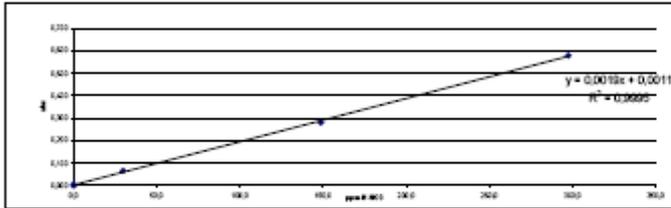
fecha	13-12-08	experiencia N°	87	Pd
			In A203 1.5.0.9	

C d C de Nitro

masa pesada en mg KNO3	1823,8						
concentración sin stock de nitro (ppm-N-NO3)	10111,0	volumen de stock (mL)	0,3	volumen final (mL)	100	concentración final (ppmN)	30,3

volumen de sin a reaccionar con no color (mL)	10	volumen final	10,2	dilucion	0,98
---	----	---------------	------	----------	------

estandar	dilucion	volumen final	concentración (µg/L N-NO3)	absorbancia			
blanco	0	100	0,0	0,000	a		0,0011
1	0,1	100	29,7	0,064	b		0,0019
2	0,5	100	148,7	0,282	c2		0,0028
3	1	100	297,4	0,578		$y=a+b*x$	



Muestras

vol de muestra (mL)	0,25	vol final de muestra (mL)	100
vol nitro para reaccion colorimetrica (mL)	10	vol no color (mL)	0,2

estandar	dilucion	absorbancias	concentración (ppmN-NO2 totales) $(x=abs*x)$	concentración en el reactor de N-NO2 totales	concentración en el reactor de N-NO3	concentración en el reactor de N-NO3	
1	0,0025	0,000				100,00	
2		0,424	0,2193	89,47	79,58	79,59	
3		0,293	0,1524	62,18	55,42	55,42	
4		0,214	0,1104	45,04	42,73	42,73	
5		0,250	0,1291	52,98	52,27	52,27	
6		0,116	0,0595	24,31	25,15	25,15	
7		0,098	0,0181	7,39	6,50	6,50	
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							

Anexo 5: "Planilla para cálculo de Amonio"

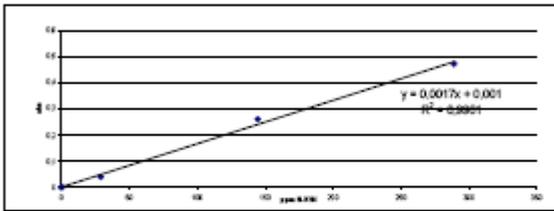
fecha	15-12-06	experiencia N°	67 Pd/in A003 1.50.0
-------	----------	----------------	----------------------------

C d C de Amonio

concentración sin stock de amonio (ppmN)	1000	volumen de sin stock (mL)	0,3	volumen final (mL)	100	concentración final (ppmN)	30,00
--	------	---------------------------	-----	--------------------	-----	----------------------------	-------

volumen de sin a reaccionar con nro color (mL)	5 vol final	5,2 dilucion	0,06
--	-------------	--------------	------

estandar	dilucion	volumen final	concentración = (µg%, N-NH)	absorbencia		
Blanco	0	100	0	0	a	0.0010
1	0,1	100	28,0	0,099	b	0.0017
2	0,5	100	144,0	0,26	c	0.9661
3	1	100	280,0	0,471		$y=0,0017x$



Muestras

vol de muestra (mL)	0,25	vol final de muestra (mL)	5
vol mtra para reaccion colorimetrica (mL)	5	vol nro color (mL)	0,4

estandar	dilucion	absorbencias	concentraciones (ppmN-NH) $(y-0,001)/0,0017$	concentraciones (ppmN-NH) en el reactor
1		0,001		
2		0,142	0,08	0,48
3		0,319	0,18	1,04
4		0,409	0,25	1,33
5		0,530	0,33	1,72
6		0,499	0,30	1,60
7		0,853	0,51	2,78
8	0,1852			
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				

A*nexo 6: "Selección de catalizadores"*

Introducción

El objetivo de este Anexo es realizar un estudio exploratorio de diferentes catalizadores, obtenidos ya sea a través de la modificación de la composición y proporción de los óxidos metálicos así como también del tipo de soporte empleado.

Se presentará para cada uno de ellos, resultados obtenidos en reacción, y para aquellos que muestran un buen comportamiento catalítico, se muestran también resultados de caracterización obtenidos por las metodologías desarrolladas en el capítulo anterior.

Como ya fue descrito en el Capítulo 1, la mayor parte de los autores toma el catalizador de Pd,Cu y hace modificaciones sobre éste, tratando de mejorar su performance a nivel de conversión y de selectividad de productos obtenidos. Con el objetivo de generar una amplia base de comprensión de los fenómenos involucrados en el sistema reaccionante, se analizaron en forma sistemática soportes con diferentes características físicas y químicas, para observar cual es su efecto sobre la reacción en estudio.

Catalizadores soportados en alúmina (Al_2O_3)

Reducción a Temperatura programada (TPR)

Catalizadores de Pd

Pd,Cu

En la Figura 134 se presentan los perfiles de TPR obtenidos para catalizadores de Pd,Cu con diferentes contenidos de Pd y de Cu.

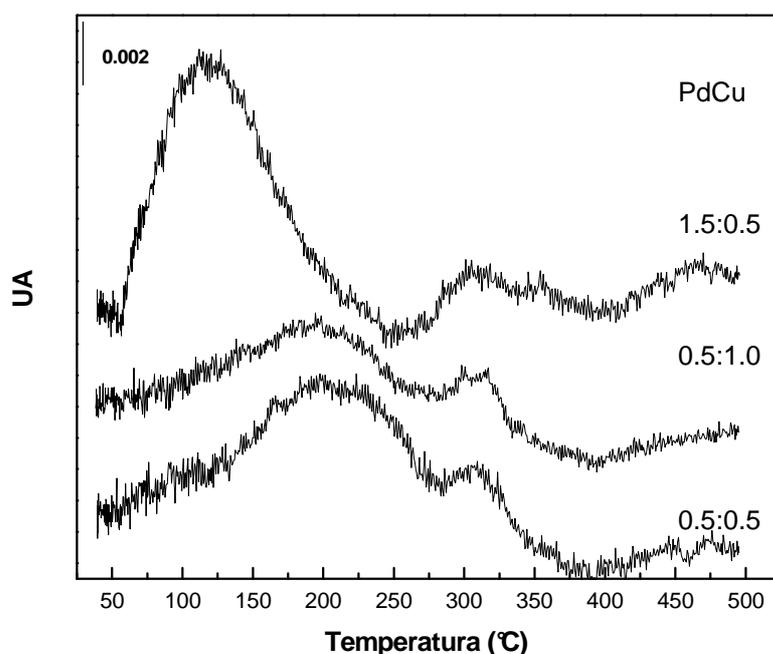


Figura 134: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd,Cu/ Al_2O_3

Los catalizadores de Pd monometálico soportados en Al_2O_3 , a partir de precursores clorados, presentan un pico a baja temperatura, producto de la reducción de las especies oxi e hidroxiclорadas de Pd. La posición de este pico va a depender del contenido de Cl y de la interacción con el soporte [3]. En estos catalizadores, y en la mayoría de los que se discutirán posteriormente,

aparece este pico de reducción en lugar de un pico negativo correspondiente a la descomposición del βHPd_x [4] .

En los tres catalizadores, se distingue, un pico de mayor tamaño a bajas temperaturas (entre 100 y 250 °C), el cual se encuentra a menor temperatura a medida que es mayor el contenido de Pd y se atribuye a partículas mixtas Pd,Cu [5] . Luego se observa un pico alrededor de 300-350 °C que se corresponde con el pico de reducción de las especies de Cu que se encuentran más alejadas del metal noble, y que por lo tanto reducen a temperaturas más próximas a las del CuO. Estas bandas, a mayores temperaturas, se atribuyen al Cu segregado o separado del Pd debido a que también consta en la bibliografía que el Cu presenta un máximo en 342°C [6] .

En la Tabla 36 se enumeran los datos cualitativos obtenidos del análisis de reducción a temperatura programada.

Tabla 36: Datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pd,Cu/Al₂O₃.

Catalizador Pd,Cu/Al ₂ O ₃	Relación Atómica	Temp. 1er pico	Temp. 2do pico
1.5:0.5	1.8	112.0	306.1
0.5:0.5	0.6	197.0	308.4
0.5:1.0	0.3	197.0	317.0

En estos datos, se observa una tendencia a aumentar la temperatura del primer pico a medida que aumenta el contenido de Cu del catalizador. Como se describirá en mayor detalle en los próximos capítulos, el pico a baja temperatura tiene una fuerte contribución de especies Pd, oxi e hidroxiladas de estequiometría variable.

Pd,Co

Los perfiles de TPR de los catalizadores de Pd,Co se muestran en la Figura 135. En estos perfiles se observa que la señal del Co se centra alrededor de los 300 a 320°C, y la señal de interacción entre el Co y el metal noble está ubicada alrededor de 150°C y es de muy baja intensidad [7] . Esto sugiere que el

Co tiene muy poca tendencia a interactuar con el Pd, y que éste último, se redujo a bajas temperaturas (menores a 50°C) por lo tanto no es detectable su pico de reducción. Sin embargo, en el catalizador con mayor contenido de Pd, se encuentra un pico en 114.2 °C asociado a la interacción Pd,Co, en este caso la reducción del Co se desplaza a menores temperaturas debido al mayor contenido de Pd en el catalizador.

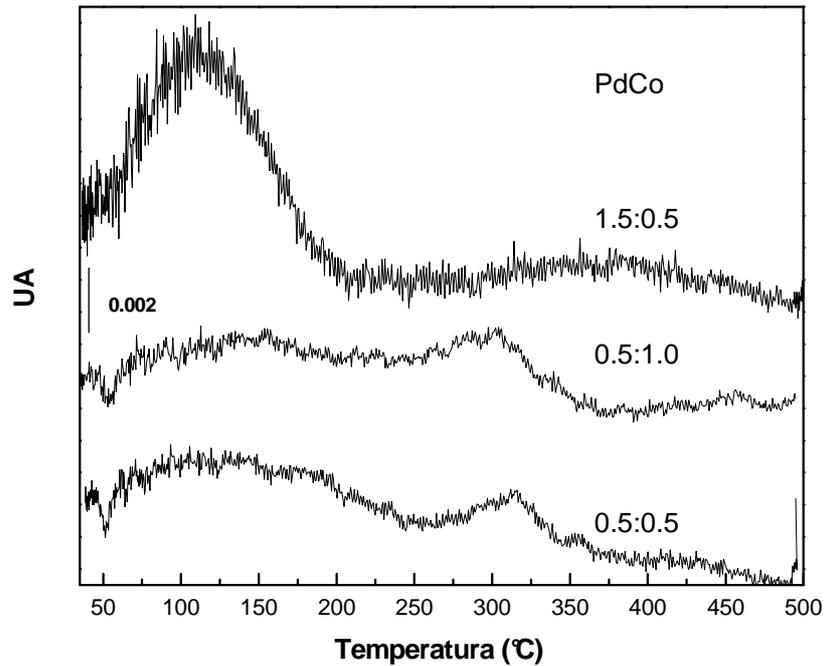


Figura 135: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd,Co/Al₂O₃.

Tabla 37 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pd,Co/Al₂O₃.

Catalizador Pd,Co/ Al ₂ O ₃	Relación atómica	Temp. 1er. Pico (°C)	Temp. 2do pico (°C)
1.5:0.5	1.7	114.2	-
0.5:0.5	1.0	134.6	304.0
0.5:1.0	0.5	148.0	314.1

El Co de más alto estado de oxidación se reduce a menores temperaturas debido a la presencia del metal noble [7]. El pico a mayor temperatura se asocia a especies Co que no interactúan con Pd. Puede verse una tendencia a aumentar la temperatura del segundo pico de reducción a medida que la relación atómica Pd/Co disminuye [8]. Estas altas temperaturas de reducción se asocian a la

fuerte interacción entre el Co y la alúmina permitiendo la formación de un óxido del tipo espinela CoAl_2O_4 el cual requiere temperaturas mayores a los 800°C para reducirse [8].

Se observa a bajas temperaturas el pico de descomposición del βPdH_x , en los catalizadores con 0.5% de Pd. Este pico aparece cuando las partículas de Pd se encuentran agregadas [1].

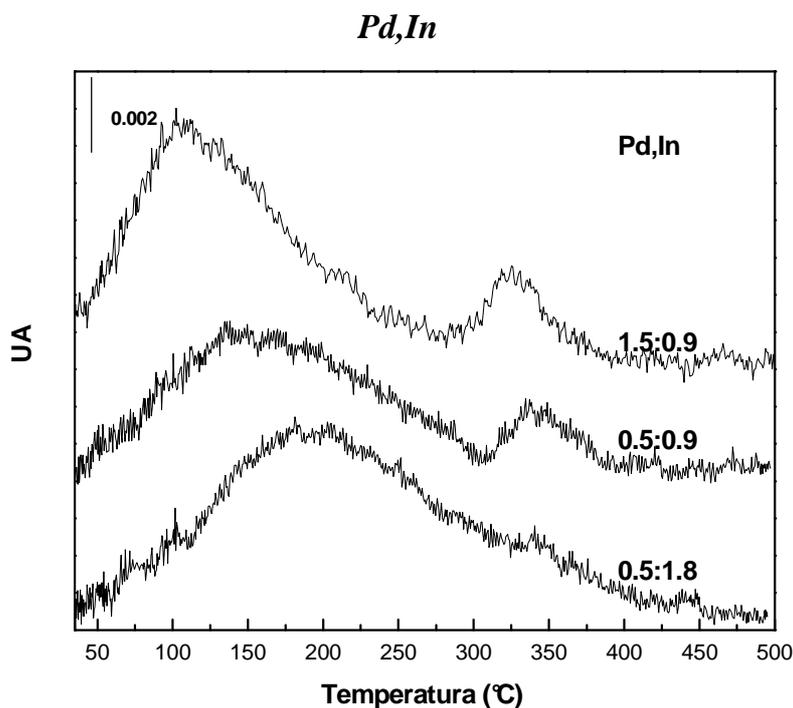


Figura 136: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores $\text{Pd,In}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tabla 38 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de $\text{Pd,In}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Catalizador $\text{Pd,In}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Relación	Temp. 1er pico	Temp. 2do pico
1.5:0.9	1.67	100.8	318.5
0.5:0.9	0.56	138.7	332.9
0.5:1.8	0.28	181.9	-

En la Figura 136 se observan los perfiles de reducción obtenidos para los catalizadores $\text{Pd,In}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Puede observarse que a medida que el contenido de Pd en el catalizador aumenta en relación al de In, el primer pico que

corresponde a la reducción de ambos metales que se encuentran formando una aleación se desplaza hacia menores temperaturas (de 180 a 100 °C). También se observa un pico a mayores temperaturas que corresponde a las especies óxido de indio y se ve una tendencia notoria a aumentar la temperatura (320 a 350 °C) del máximo conforme aumenta el contenido de In respecto del Pd en el catalizador, siendo incluso poco notable el pico para el contenido máximo de In.

Es importante destacar aquí, que los perfiles de reducción a temperatura programada mostrados en éste Anexo son de menor intensidad respecto de los que se presentan en el Capítulo 3 y 4, debido a que se utilizaron equipos de diferente sensibilidad en cada grupo de experiencias.

Catalizadores de Pt

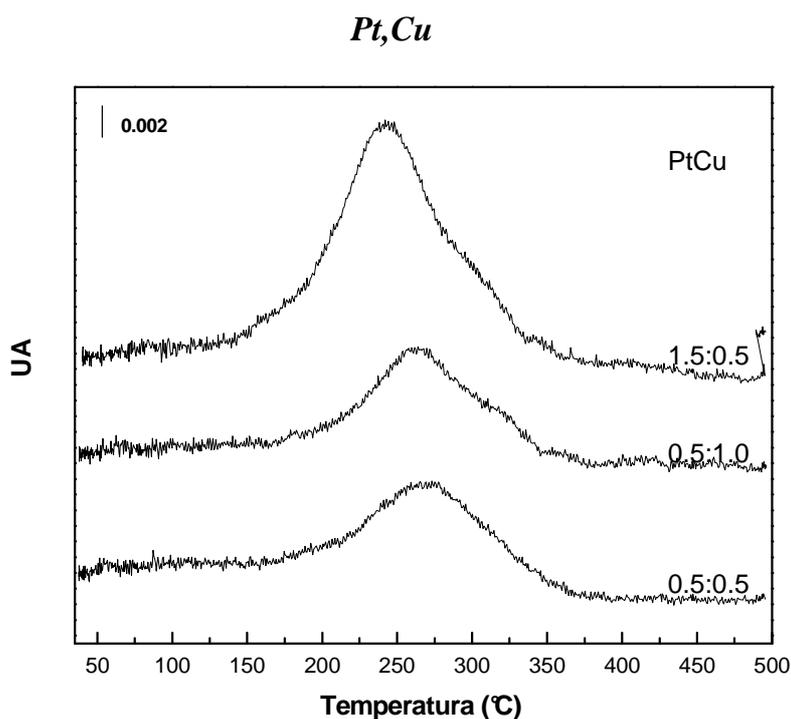


Figura 137: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pt,Cu/Al₂O₃

En la Figura 137 se observan los TPR de los catalizadores de Pt,Cu. Dado que el máximo de reducción del Pt se produce a mayores temperaturas que los de Pd [9] encontramos que el primer pico de reducción ocurre alrededor de los

250°C. Dado que esta temperatura es muy próxima a aquella en la cual reduce el CuO, el TPR presenta sólo un pico, que no obstante claramente muestra un hombro en el lado de alta temperatura, el cual se atribuye a la reducción de las especies Cu con menor interacción con metal el noble.

Los catalizadores a base de Cu son muy eficientes para muchas reacciones catalíticas tales como la remoción de óxidos de nitrógeno, para varias conversiones en química fina como hidrogenaciones, oxidaciones, aminaciones, etc. y también para la oxidación de compuestos orgánicos.

Tabla 39 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pt,Cu/Al₂O₃ .

Catalizador Pt,Cu /Al₂O₃	Relación atómica	Temp. 1er pico
1.5:0.5	1.0	242.6
0.5:0.5	0.3	263.2
0.5:1.0	0.16	270.1

Es importante que se desarrolle una fuerte interacción entre el soporte y el metal de modo que al oxidarse durante el transcurso de la reacción, no sea extraído del soporte ya que el óxido es soluble en agua.

En muchos trabajos se ha demostrado que la alúmina es un buen soporte evitando y minimizando que el Cu se sinterice y se solubilice.

Se ha reportado para este soporte que en los catalizadores monometálicos de Cu se distingue un pico con un hombro considerable a mayores temperaturas. El pico de menores temperaturas se corresponde con las partículas más pequeñas que se reducen más fácilmente, mientras que el hombro o el pico aislado muy pequeño que aparece a mayores temperaturas representa las partículas de mayor tamaño o agregados de mayor tamaño que reducen a temperaturas mayores [1] . Por otro lado también se observan en los TPR del Cu, dos picos importantes que representan la reducción de Cu(II) a Cu(I) y de Cu(I) a Cu metálico.

Esto no se detecta en los catalizadores presentados en la **Figura 137** por lo que se supone que el Cu se encuentra formando partículas bimetálicas o por lo menos no se encuentra en forma aislada. En estos perfiles se evidencia un pico central con un hombro en la zona de mayores temperaturas. Todo el pico se va desplazando hacia mayores temperaturas a medida que la relación atómica disminuye, y el hombro se hace menos notorio puesto que queda solapado por el desplazamiento del pico.

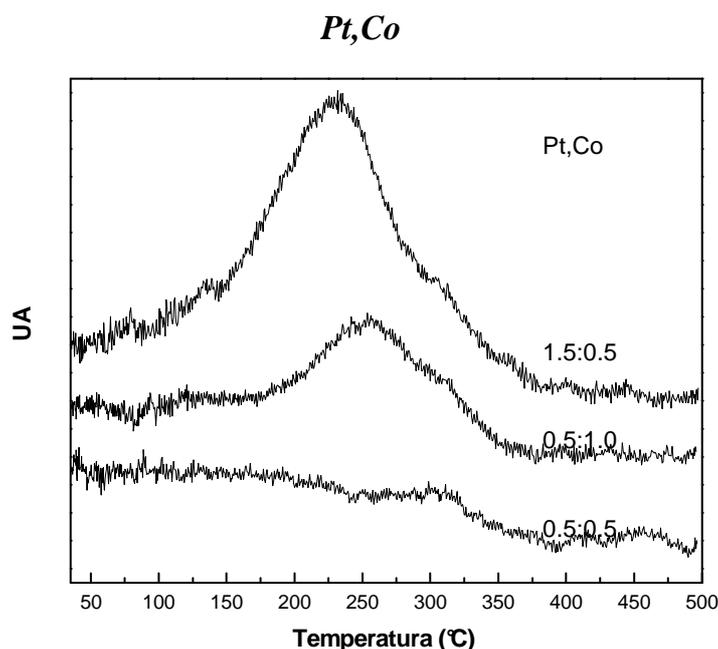


Figura 138: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pt,Co/ Al₂O₃

Tabla 40 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pt,Co/Al₂O₃.

Catalizador Pt,Co/Al ₂ O ₃	Relación	Temp. Pico ppal.
1.5:0.5	0.9	232.5
0.5:0.5	0.3	311.9
0.5:1.0	0.15	257.3

En estos perfiles se observa nuevamente, que el Pt al tener una temperatura de reducción mayor, solapa el pico de Co y sólo se observa un gran pico centrado alrededor de 250-300 °C con un hombro hacia mayor

temperatura, el cual se hace mas significativo a medida que crece el contenido de Co y disminuye el de Pt.

Pt,In

Como se describe en la bibliografía los TPR de In se caracterizan por la presencia de dos picos uno ancho centrado en 370°C y otro en 570°C. Al preparar el catalizador con Pt se observa que parte del pico de menor temperatura se suma al pico de Pt, sin embargo los picos del In aparecen también, ligeramente desplazados hacia menor temperatura. Esto se observa en los TPR de la Figura 139.

Tabla 41 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pt

Catalizador Pt,In /Al ₂ O ₃	Relación	Temp. Pico ppal.
1.5:0.5	3.0	229.0
0.5:0.5	1.0	246.3
0.5:1.0	0.5	352.4

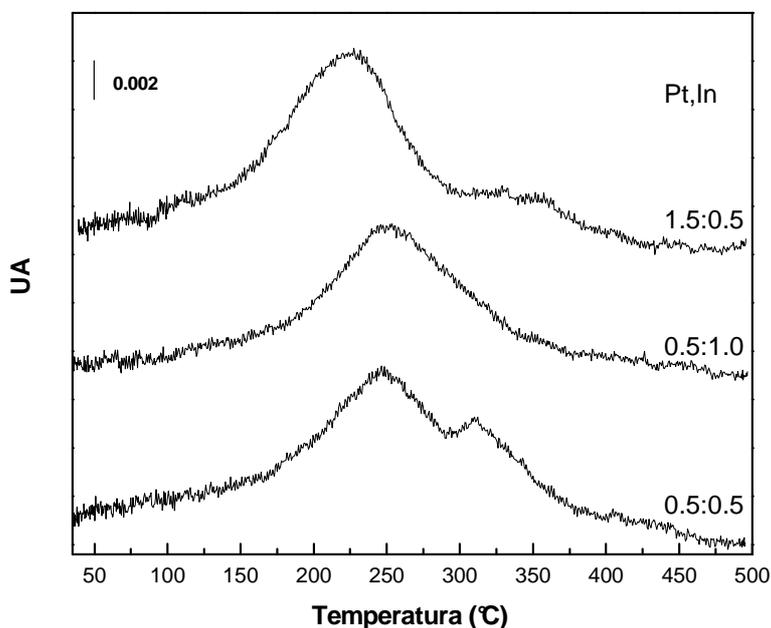


Figura 139: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pt,In/Al₂O₃

Difracción de rayos X (DRX)

Los espectros de DRX de los catalizadores soportados en Al_2O_3 , no presentan picos de reflexión característicos de las especies óxido o metálicas soportadas. Esto puede deberse a una alta dispersión de la fase o bien a la baja carga empleada y la alta superficie del soporte. Por otro lado la Al_2O_3 se caracteriza por tener muchas bandas que también pueden solapar las señales de los elementos soportados.

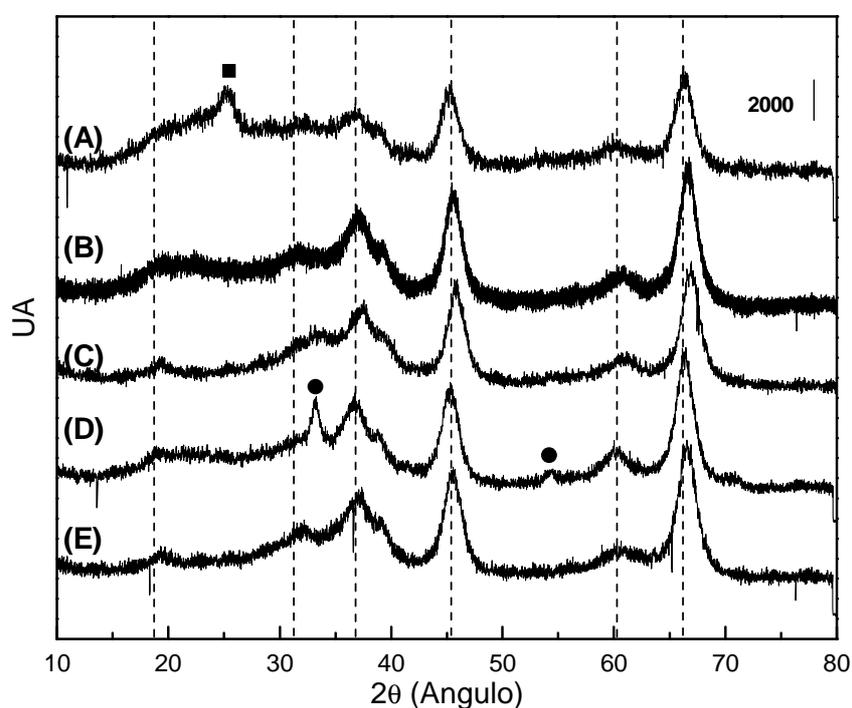


Figura 140: Perfiles de Difracción de rayos X de catalizadores de Pd soportados en Al_2O_3 calcinados 4h a 500°C , (A) Pd,Cu 1.5:0.5, (B) Pd,In 1.5:0.9, (C) Pd,Co 1.5:0.5, (D) Pd 1%, (E) Al_2O_3 (-----).

Los picos mas intensos, son los característicos del soporte (Figura 140 (E), (---)), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y se encuentran en 66.8° , 46.1° y 36.9° (PDF 4-858) todos de base ancha, y obstaculizando la detección de los picos mas agudos y de menor intensidad de los óxidos metálicos soportados.

Los picos del PdO se encuentran en 33.9°, 54.8° y 33.6° (PDF43-1024); 34.5°, 17.0°, 29.8° (PDF75-200). En la Figura 140 (D) los picos que se detectan se rotulan con (◇).

Los picos correspondientes a los óxidos de Cu coinciden con los de la alúmina. Por ejemplo para el CuO corresponde señales a 36.2°, 38.8°, 48.7°, 61.4°, 67.9° (PDF 3-884), y para el Cu₂O picos a 36.5°, 42.3°, 74.0°, 77.6°, 104.6°, 138.6° (PDF 3-892) coinciden con los picos de la Al₂O₃ por lo que no son detectables. Se observa un pico en el difractograma del catalizador con Cu, en 26° (Figura 140 (A) (■)), y dado que estos catalizadores tienen un alto contenido de Cl, se plantea la posibilidad que el mismo sea una refracción característica del CuCl₂ (PDF 9-17).

En el caso de los compuestos de Co, los ángulos de difracción son para el Co₃O₄: 36.9°, 65.3°, 31.3° y 59.4° (PDF 42-1467), para el CoO: 42.4°, 36.5°, 61.6° (PDF 43-1004); y para el CoCo₂O₄: 36.9°, 65.4°, 31.3°, 59.5° (PDF 71-816). Todos estos picos son solapados por las intensas bandas del soporte, ver Figura 140 (C), no siendo posible apreciar estas bandas.

Los picos de los compuesto de In se encuentran para In₂O₃ romboédrico en 32.6°, 51.2°, 22.4° (PDF 72-683) o la forma cúbica con máximos en 30.6°, 51.0°, 35.5°, 60.7° (PDF 74-1990) y para el In metálico con picos más intensos en 32.9°, 39.2° (PDF 5-632). En la Figura 140 (B) tampoco se detectan bandas propias de los óxidos soportados.

Dado el bajo nivel de detección en este soporte para esta técnica el análisis de los catalizadores de Pt no se llevó a cabo.

Evaluación de catalizadores

Catalizadores de Pd y Pt promovidos con Cu

Conversión de nitratos

Las Figura 141 y Figura 142 presentan los valores de concentración de nitratos en función del tiempo obtenidas con los catalizadores Pd,Cu y Pt,Cu respectivamente, ambos soportados en alúmina. La mejor conversión se logra con el catalizador Pd,Cu/Al (1.5:0.5), alcanzándose cerca de 100% a los 100 minutos de reacción. El segundo catalizador más activo es el Pt,Cu/Al (1.5:0.5) el cual a las 2 h de reacción convierte alrededor del 80%. El resto de los catalizadores presentan bajas conversiones, llegando apenas al 40%.

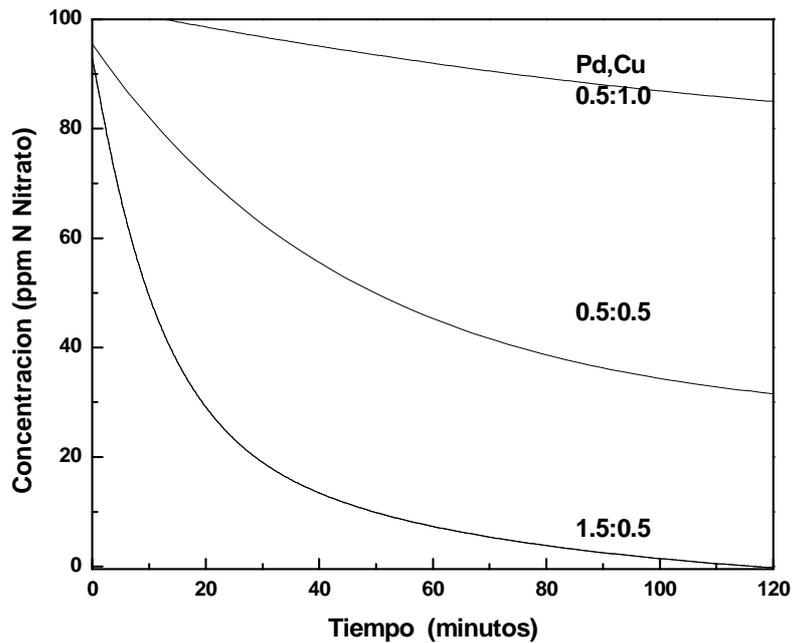


Figura 141: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pd,Cu/Al₂O₃

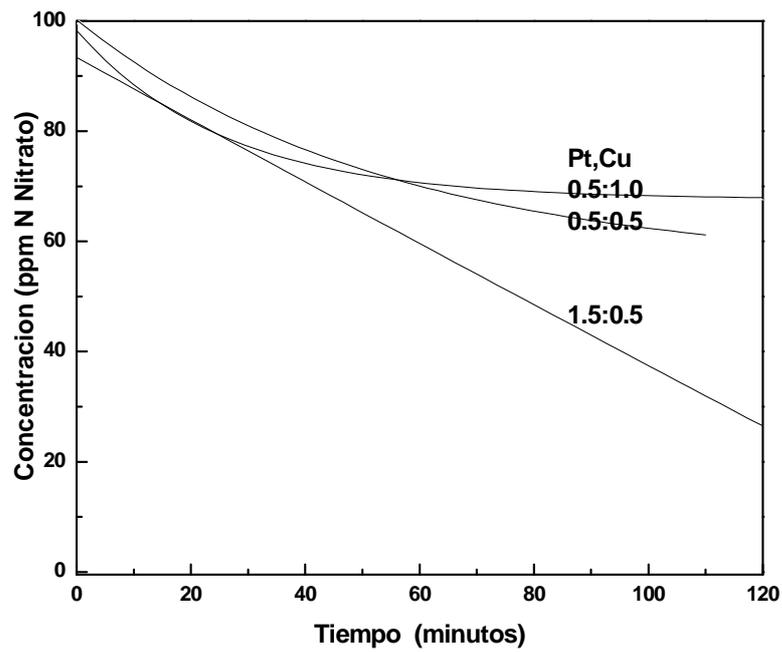


Figura 142: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pt,Cu/ Al_2O_3

Producción de nitritos

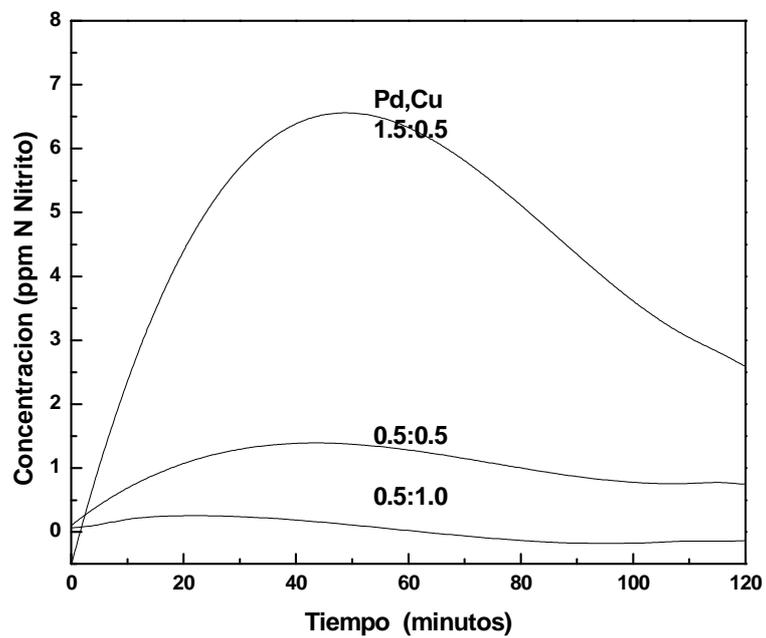


Figura 143: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pd,Cu/ Al_2O_3

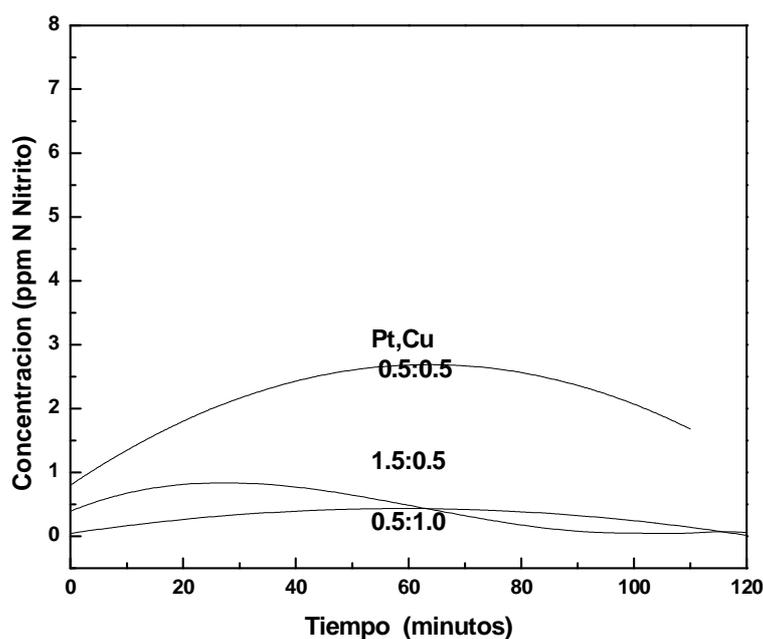


Figura 144: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pt,Cu/ Al_2O_3

La producción de nitritos es baja y acorde con lo descrito en la bibliografía. Por un lado la baja concentración de NO_2^- se puede atribuir a que el mismo, por tratarse de un intermediario de reacción, es inmediatamente consumido luego de ser producido [10]. Se debe tener en cuenta que el sitio donde se produce la reducción del nitrito es el mismo que el que cataliza la reducción del nitrato o bien el sitio específico para reducir el nitrito se encuentra muy próximo espacialmente al de nitrato. Por lo tanto no es necesario que el nitrito se desorba pasando al medio de reacción para ser reducido. Si la desorción ocurriera sería evidenciada por un aumento en la concentración de esta especie en el medio. Esto es más notable en catalizadores con altas cargas de metal o alta dispersión de los sitios [11] en los cuales los máximos de concentración de nitritos son aun más bajos.

En general la producción es baja y se observa que el catalizador que convierte más NO_3^- es en el que también conduce a la mayor concentración de NO_2^- .

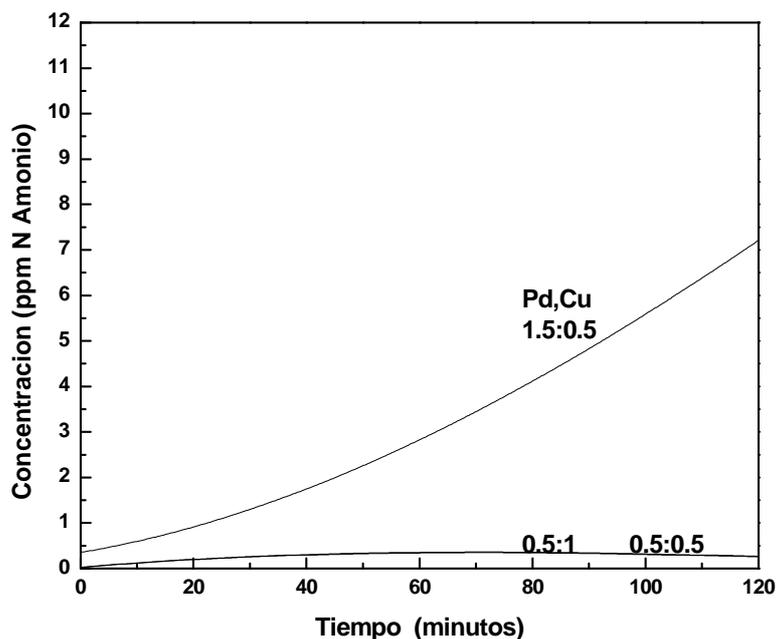
Producción de amonio

Figura 145: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pd,Cu/Al₂O₃

En las Figura 145 y Figura 146 puede verse que los catalizadores que contienen Pt, son los que exhiben una mayor selectividad a amonio. Particularmente el Pt,Cu 1.5.0.5 muestra una muy alta selectividad para la formación de este compuesto.

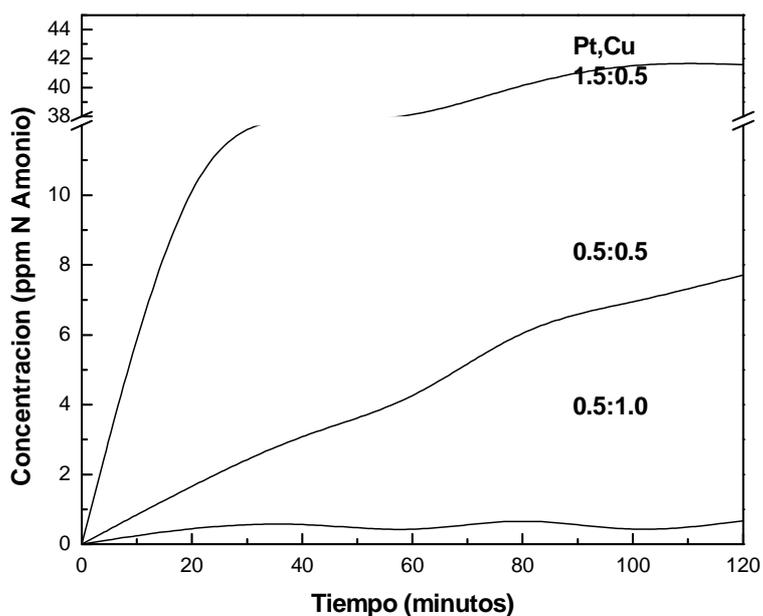


Figura 146: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pt,Cu/Al₂O₃

*Análisis de los resultados***Tabla 42: Análisis de los resultados obtenidos de la evaluación catalítica para los catalizadores de Pd y Pt,Cu sobre Al₂O₃**

Catalizador (X(a)/Cu)	Vi(b)	10 ppm N NO ₃ ⁻ (c)		%S(d) NH ₄ ⁺	%S N ₂	
		ppm N NO ₂	ppm N NH ₄ ⁺			
Pd	1.5:0.5 (1.8)	4.4	2.7	0.7	1	94
	0.5:0.5 (0.6)	1.5	NA(d)	NA	-	-
	0.5:1.0 (0.3)	0.2	NA	NA	-	-
Pt	1.5:0.5 (1.0)	0.6	0.1	40.6	74	~26
	0.5:0.5 (0.3)	0.8	NA	NA	-	-
	0.5:1.0 (0.2)	1.2	NA	NA	-	-

(a) X= Pd o Pt

(b) Velocidad inicial en ppm N NO₃⁻ min⁻¹(c) ppm N NO₂⁻ y N NH₄⁺ residuales cuando se alcanza el valor de conversión de NO₃⁻ fijado por la Norma (45 ppm NO₃⁻ para el CAA= 10 ppm N NO₃⁻ para EPA)

(d) S = selectividad a 90% de conversión (cuando se alcanza la norma)

(e) No Alcanza el valor de la norma.

La **Tabla 42** presenta un resumen de valores relacionados con la actividad y selectividad para estos catalizadores. Para el caso del catalizador de Pd se encuentra que la velocidad decrece directamente con la disminución de la relación atómica Pd/Cu. Solo el catalizador con mayor relación alcanza los valores de la norma mostrando un 94% de selectividad.

En los catalizadores de Pt, las velocidades iniciales se comportan inversamente, al disminuir la relación Pt/Cu la velocidad aumenta. Sin embargo el catalizador que presentaba la menor velocidad inicial es el único que alcanza las 10 ppm N NO₃⁻, pero resulta tener una alta selectividad a amonio.

Catalizadores de Pd y Pt promovidos con Co

Conversión de nitratos

Puede observarse en las Figura 147 y Figura 148 que el efecto promotor del Co es diferente al del Cu, logrando mejores conversiones en Pt,Co que en Pd,Co, lo cual es inverso a lo visto con el Cu. No obstante, en ningún caso se logran niveles de conversión tan altos como con el Cu como promotor.

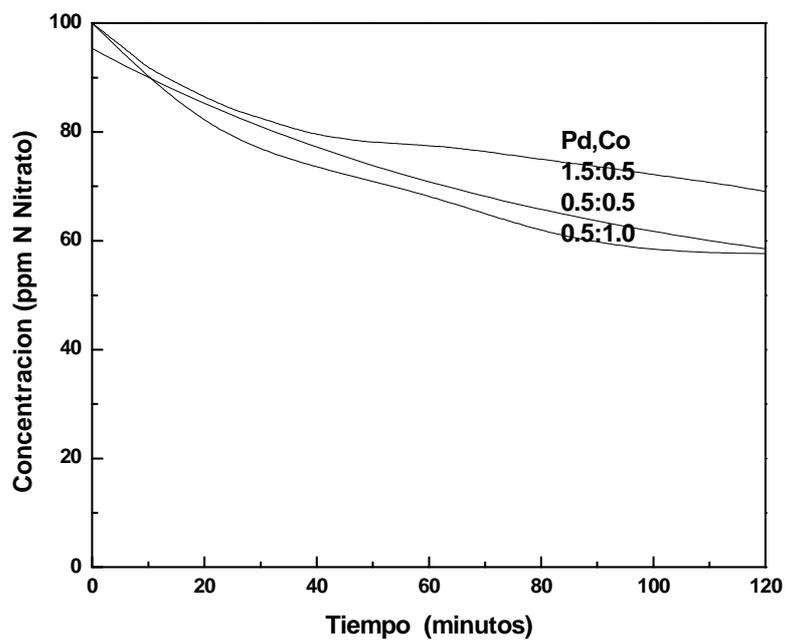


Figura 147: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pd,Co/Al₂O₃

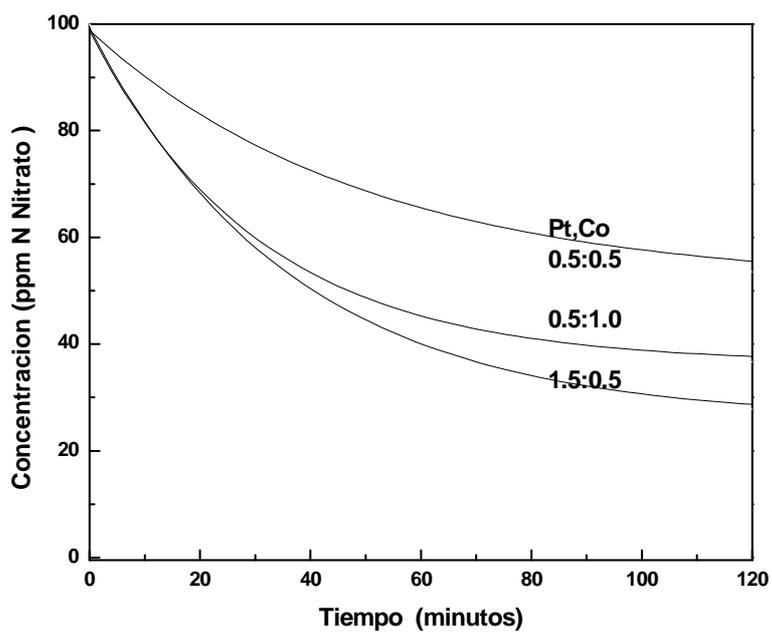


Figura 148: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pt,Co/Al₂O₃

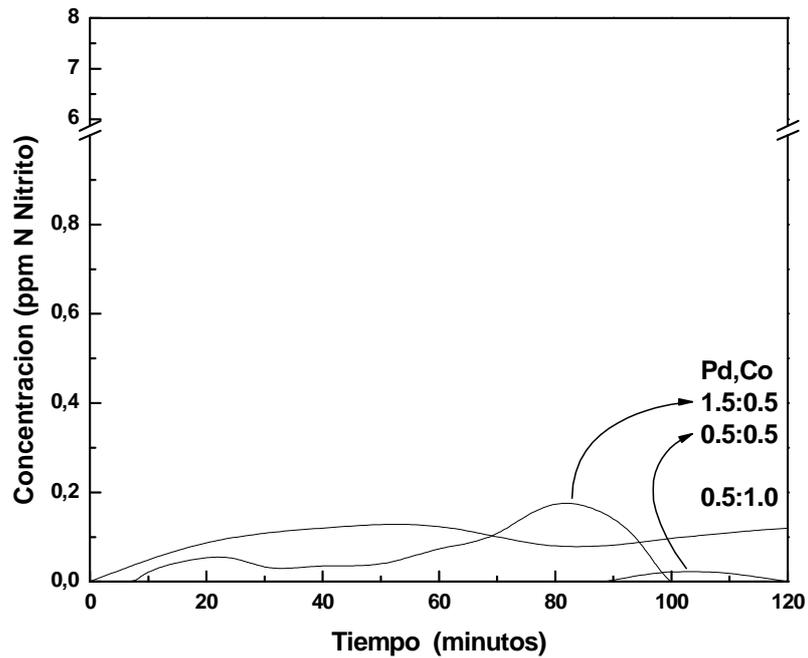
Producción de nitritos

Figura 149: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pd,Co/ Al₂O₃

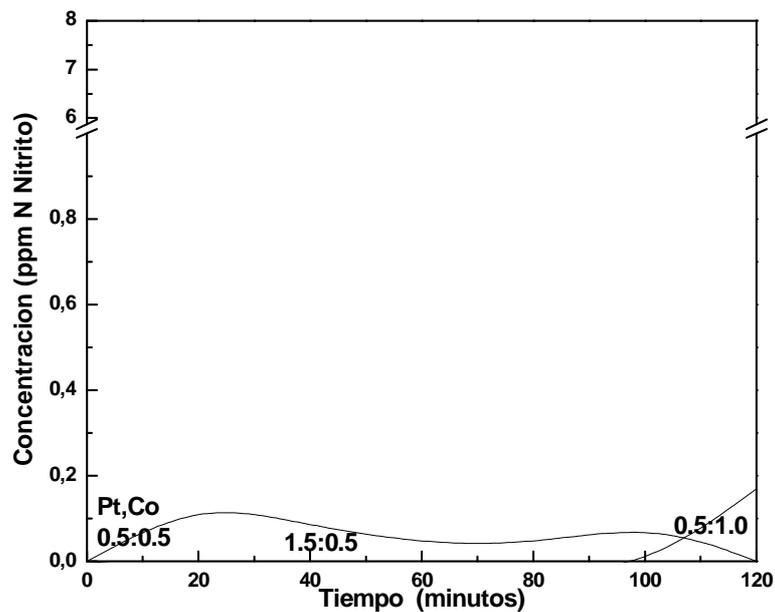
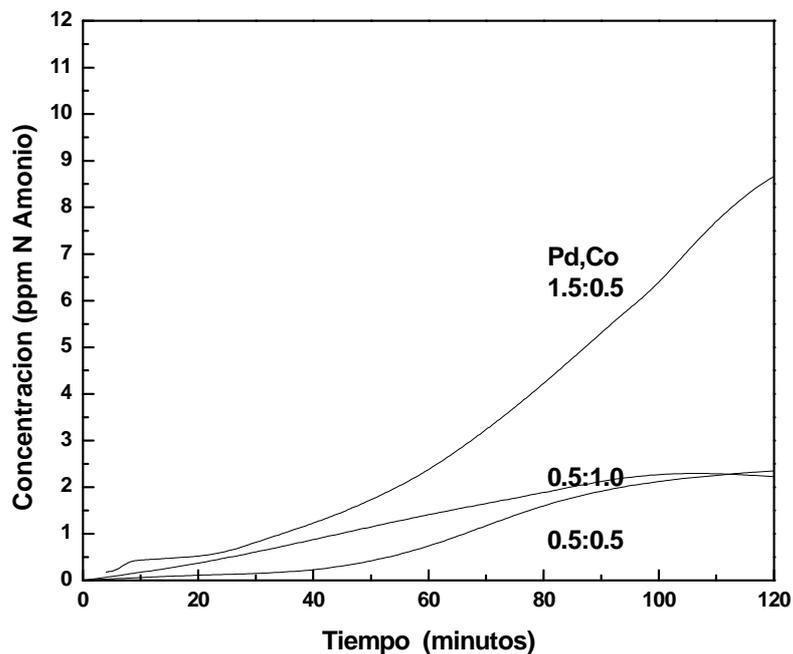
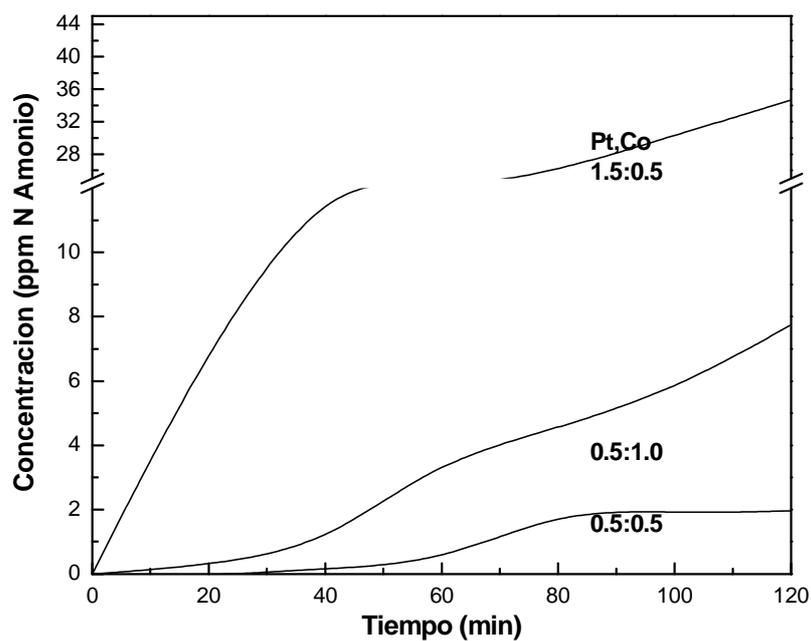


Figura 150: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pt,Co/Al₂O₃

La producción de NO₂⁻ para ambos tipos de catalizadores es baja y menor a 0,2 ppm N NO₂⁻, lo cual es también una diferencia importante respecto del efecto promotor del Cu, tal como se ve en las Figura 149 y Figura 150.

Producción de amonio

Figura 151: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pd,Co/Al₂O₃Figura 152: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pt,Co/Al₂O₃

El catalizador de Pd,Co/Al (1.5:0.5), logra el 20% de conversión a la hora de reacción, produciendo 2 ppm N-NH₄⁺. El catalizador de Pt,Co/Al (1.5:0.5), alcanza el 20% de conversión a los 10 minutos de reacción, produciendo 2.5 ppm N-NH₄⁺. Aquí también el catalizador de Pt es el que produce mayor

proporción de NH_4^+ , y en general los que tienen mayor carga metálica son los que tienen mayor selectividad a la producción de NH_4^+ .

Análisis de los resultados

En este conjunto de catalizadores, se encuentra que para el Pd existe una tendencia inversa entre la relación atómica y la velocidad, ya que ésta última aumenta a medida que la relación disminuye. Si bien no se logran altas conversiones, presentan como ventaja la característica de que la producción de NO_2^- es muy baja, siempre por debajo de 0.2 ppm N NO_2^- .

En los catalizadores de Pt en cambio, no existe una tendencia clara, entre la velocidad y la composición. No obstante, presentan velocidades muy superiores a los de Pd.

Sin embargo, las conversiones totales alcanzadas para los catalizadores de Pd y Pt promovidos con Co, son bajas y no permiten alcanzar la concentración estipulada en las Normas durante el tiempo de reacción utilizado (120 min).

Tabla 43: Análisis de los resultados obtenidos de la evaluación catalítica para los catalizadores de Pd y Pt,Co sobre Al_2O_3

Catalizador (X ^(a) /Co)	Vi ^(b)	10 ppm N NO_3^- ^(c)		%S ^(d) NH ₄ ⁺	%S N ₂
		ppm N NO ₂ ⁻	ppm N NH ₄ ⁺		
Pd	1.5:0.5 (1.7)	0.2		-	-
	0.5:0.5 (0.6)	0.6	NA	4	96
	0.5:1.0 (0.3)	1.0		5	95
Pt	1.5:0.5 (0.9)	2.0		25	75
	0.5:0.5 (0.3)	0.9	NA	2.5	97.5
	0.5:1.0 (0.15)	2.0		2.5	97.5

(a) X= Pd o Pt

(b) Velocidad inicial en ppm N $\text{NO}_3^- \text{ min}^{-1}$

(c) ppm N NO_2^- y N NH_4^+ residuales cuando se alcanza el valor de conversión de NO_3^- fijado por la Norma (45 ppm NO_3^- para el CAA= 10 ppm N NO_3^- para EPA)

(d) S = selectividad a 40% de conversión

(e) No Alcanza el valor de la norma.

Con fines comparativos se calculan las selectividades a 40% de conversión. En los catalizadores de Pd se encuentra que un ligero aumento en la velocidad de reacción provoca un aumento en la selectividad a amonio. Para los catalizadores de Pt, la combinación entre una alta velocidad y alto contenido de Pt (1.5%) condujeron a un gran valor de selectividad a amonio.

Catalizadores de Pd y Pt promovidos con In

Conversión de nitratos

Las Figura 153 y Figura 154 muestran los resultados de conversión de nitratos en los catalizadores de Pd,In y Pt,In, respectivamente. Los catalizadores con las mayores cargas metálicas (1.5:0.9) convierten casi el 100% a las 2 h de reacción. La menor relación X/In (X=Pd o Pt) provoca la disminución de la actividad. Este efecto es más fuerte para los catalizadores de Pt, para los cuales la conversión es prácticamente nula.

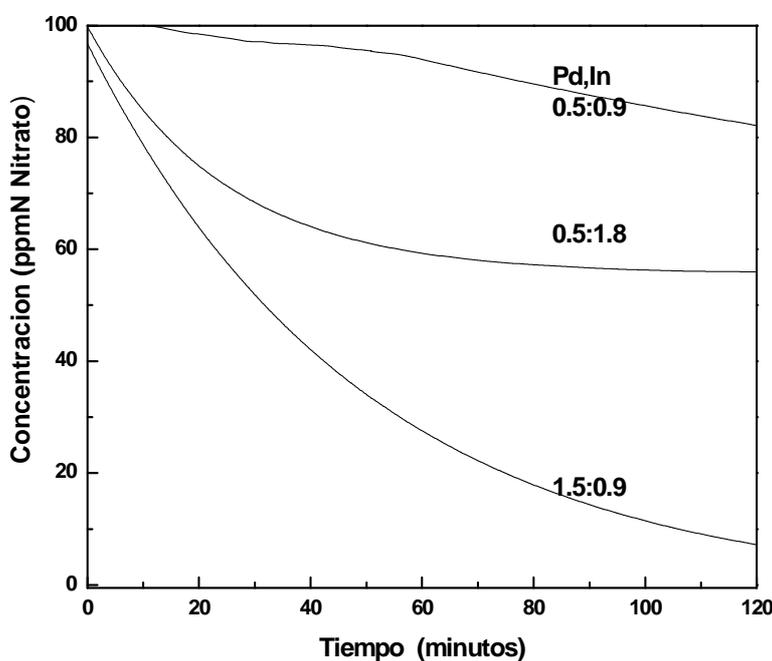


Figura 153: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/Al₂O₃

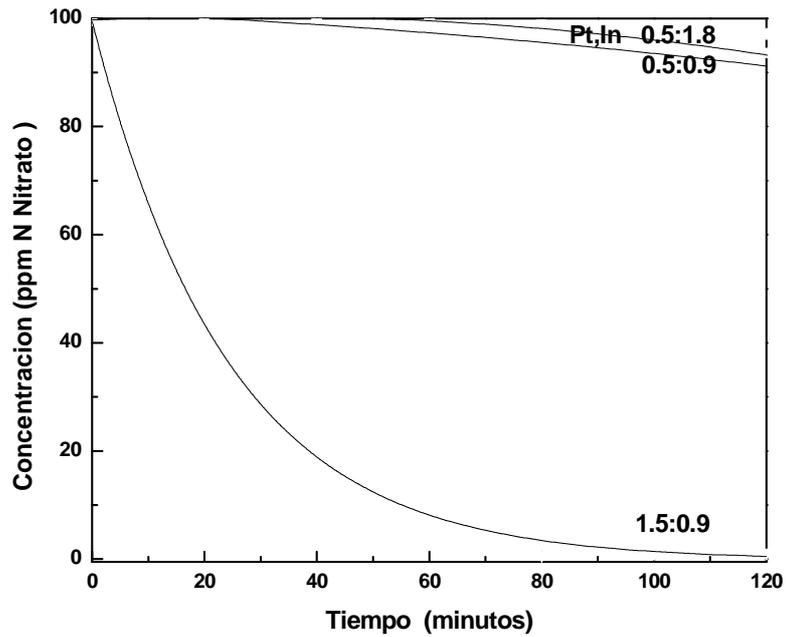


Figura 154: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/ Al_2O_3

Tan altas conversiones logradas para relaciones 1.5:0.9, abre un campo de estudio importante, y plantea el objetivo de encontrar la relación óptima para la cual se conjuguen máxima actividad y selectividad a N_2 .

Producción de nitritos

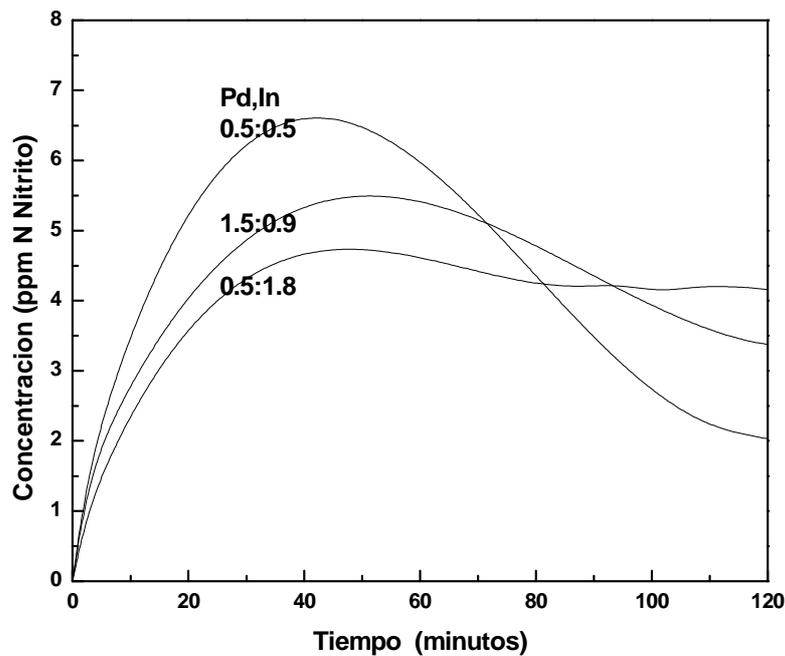


Figura 155: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/ Al_2O_3

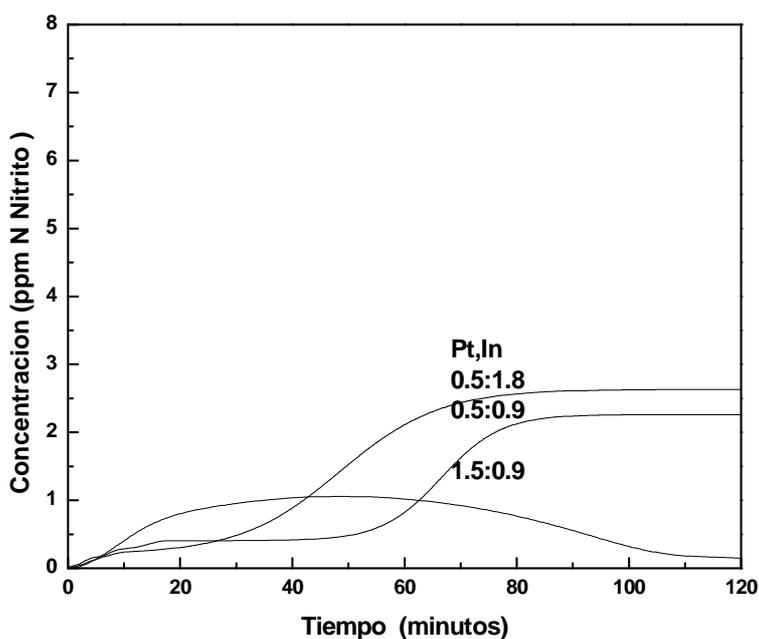


Figura 156: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/Al₂O₃

Producción de amonio

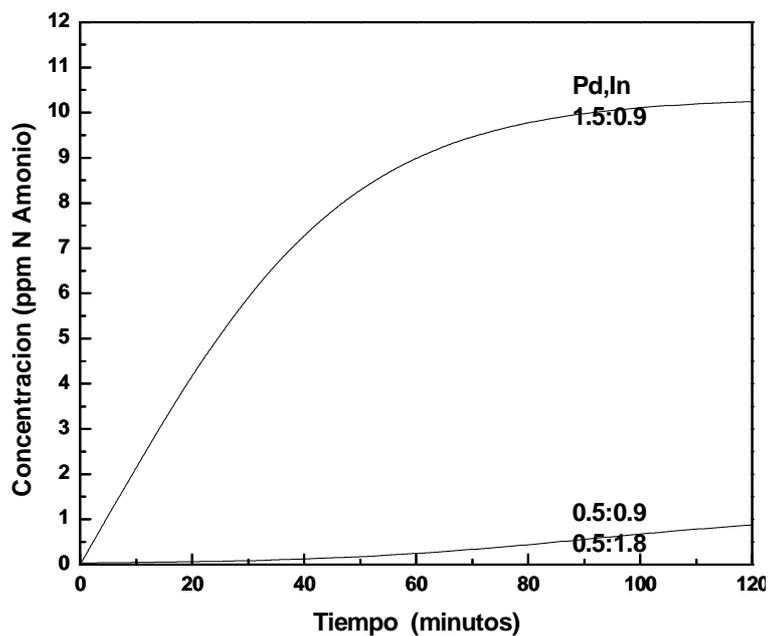


Figura 157: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/Al₂O₃

La producción de NO₂⁻ refleja la conversión de NO₃⁻ del sistema y confirma el mecanismo postulado que sugiere que el NO₂⁻ es un intermediario en el mecanismo de reacción, ya que en los catalizadores que convierten el 100%

se observa la aparición de un máximo y luego una disminución en su concentración.

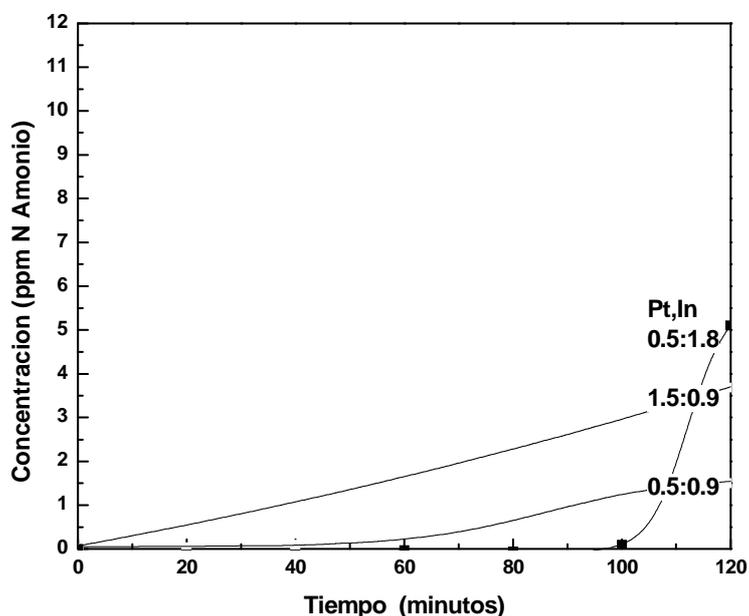


Figura 158: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/Al₂O₃

La producción de NH₄⁺ para los catalizadores de Pd es mayor que para los catalizadores de Pt. Esto podría deberse a que en los catalizadores de Pd tenemos partículas de In aisladas que no se distinguen en los catalizadores de Pt (ver TPR) y que aportan una mayor cantidad de H₂ para una sobrerreducción del NO adsorbido en la superficie del catalizador (esto se explicó en mayor detalle en el Capítulo 5).

Análisis de los resultados

En el caso de los catalizadores de Pd, se observa que la velocidad inicial se ve influenciada por la carga metálica. No obstante la tendencia no es clara.

En relación a las selectividades, se encuentra una mayor tendencia del catalizador de Pd a producir amonio. Este efecto contradice a la bibliografía, en el sentido de que la mayoría de los autores sugieren que en los catalizadores promovidos con Cu es el Pd el que resulta más selectivo a N₂ que el Pt.

Tabla 44: Análisis de los resultados obtenidos de la evaluación catalítica para los catalizadores de Pd y Pt,In sobre Al_2O_3

Catalizador (X ^(a) /In)	Vi ^(b)	10 ppm N NO ₃ ⁻ (c)		%S ^(d) NH ₄ ⁺	%S N ₂	
		ppm N NO ₂ ⁻	ppm N NH ₄ ⁺			
Pd	1.5:0.9 (1.8)	2.2	4	10	9	70
	0.5:0.9 (0.6)	0.1	NA ^(e)	NA	-	-
	0.5:1.8 (0.3)	1.8				
Pt	1.5:0.9 (0.8)	3.0	1	1.5	3	95
	0.5:0.9 (0.3)	0.02	NA	NA	-	-
	0.5:1.8 (0.2)	0.01				

(a) X= Pd o Pt

(b) Velocidad inicial en ppm N NO₃⁻ min⁻¹

(c) ppm N NO₂⁻ y N NH₄⁺ residuales cuando se alcanza el valor de conversión de NO₃⁻ fijado por la Norma (45 ppm NO₃⁻ para el CAA= 10 ppm N NO₃⁻ para EPA)

(d) S = selectividad a 90% de conversión (cuando se alcanza la norma)

(e) No Alcanza el valor de la norma.

Catalizadores soportados en sílice (SiO₂)

Tanto los catalizadores monometálicos como los bimetálicos fueron preparados del mismo modo que aquellos soportados sobre alúmina. Los catalizadores preparados se detallan en el Esquema 2 del Capítulo 2.

Reducción a Temperatura programada (TPR)

A continuación se presentarán los distintos perfiles de TPR obtenidos para cada grupo de catalizadores soportados sobre SiO₂.

Catalizadores de Pd

Pd,Cu

Se observa en estos perfiles que a mayor contenido de Pd el pico que corresponde a las especies interactuantes Pd,Cu se hace cada vez más grande y definido. Los picos a mayores temperaturas corresponden a la reducción de las

especies óxido de Cu y/o a aquellas partículas que no se encuentran en interacción con el metal noble.

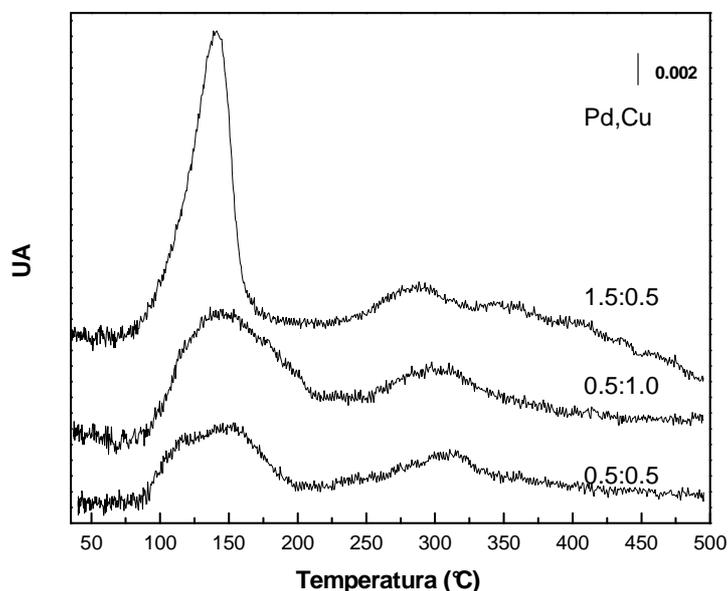


Figura 159: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd,Cu/SiO₂.

Tabla 45 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pd,Cu/SiO₂.

Catalizador Pd,Cu/SiO ₂	Relación atómica	Temp. 1er pico	Temp. 2do pico
1.5:0.5	1.8	140.8	288.2
0.5:0.5	0.6	150.4	317.8
0.5:1.0	0.3	136.3	310.1

Si comparamos con la Figura 134 se ve que los catalizadores soportados en Al₂O₃ también presentaban Cu no interactuante con el metal noble. Las temperaturas del segundo pico son comparables en ambos soportes. Otra observación importante es que los picos presentan bandas con bases mas angostas con respecto a los catalizadores soportados en Al₂O₃, lo que sugiere una menor interacción con el soporte o al menos una menor dispersión de tamaños de partículas.

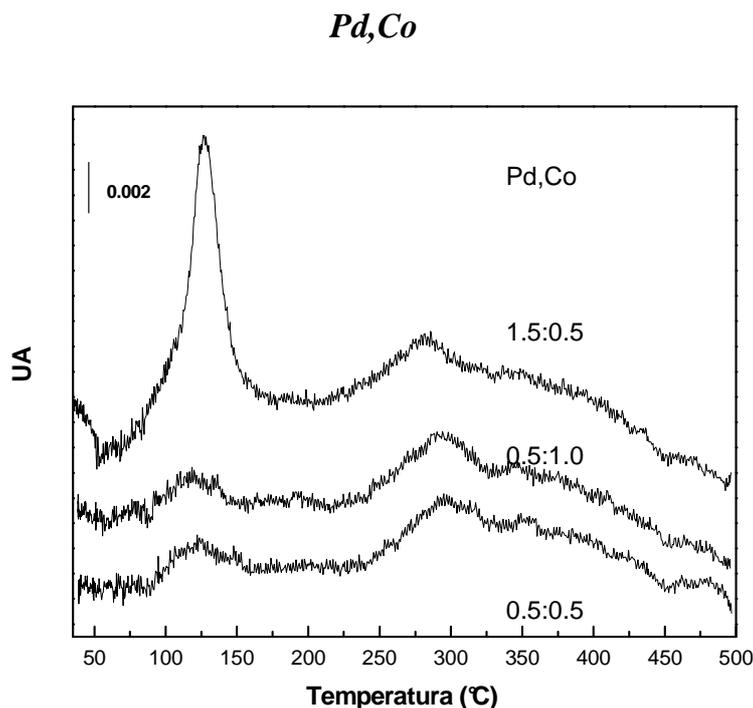


Figura 160: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd,Co/SiO₂.

La Figura 160 muestra los perfiles de reducción de los catalizadores de Pd,Co/SiO₂. Puede apreciarse que al aumentar el contenido del metal noble el pico correspondiente a la correducción del Pd y del Co crece en mayor proporción que el contenido de Pd, lo que indica una proporción de Co aleado. Por otro lado, para los tres catalizadores se ve el pico de reducción del Co con un hombro en la zona de mayor temperatura, que podría corresponder a otra especie Co posiblemente coordinada con el soporte y más difícilmente reducible.

Tabla 46 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pd,Co/SiO₂.

Catalizador Pd,Co/SiO ₂	Relación atómica	Temp. 1er pico	Temp. 2do pico
1.5:0.5	1.7	126.5	279.9
0.5:0.5	1.0	121.6	289.6
0.5:1.0	0.5	121.3	295.2

En el catalizador con mayor contenido de Pd se observa el pico de descomposición del βHPd_x. Este disminuye su área conforme agregamos el segundo metal, debido a un efecto dilucional o bien simplemente geométrico

por superposición de la partícula de Co sobre el Pd. Esto ocurre en varios sistemas y como ya se describió mas arriba.

Las temperaturas tanto del primer pico como las del segundo, son algo menores que las de su análogo sobre alúmina. Esto nuevamente sugiere una menor interacción con el soporte.

Pd,In

En la Figura 161 se observan los perfiles de reducción obtenidos para los catalizadores Pd,In/SiO₂. En ellos se observa que a medida que el contenido de Pd en el catalizador aumenta en relación al de In, el pico de descomposición del βPdH_x disminuye.

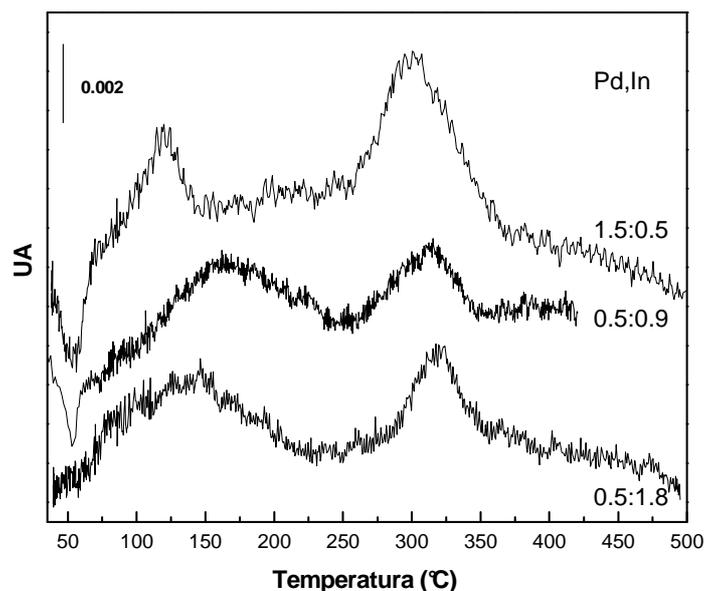


Figura 161: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pd,In/SiO₂

Tabla 47 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pd,In/SiO₂.

Catalizador Pd,In / SiO ₂	Relación atómica	Temp. 1er pico	Temp. 2do pico
1.5:0.9	1.7	121.5	305.3
0.5:0.9	0.6	162.0	312.3
0.5:1.8	0.3	125.4	321.5

Si hacemos un análisis comparativo con la Figura 136 se observa que las temperaturas del primer pico se han desplazado hacia valores menores lo que puede ser resultado de una menor interacción con el soporte. Por otro lado la aparición del βPdH_x indica que las partículas de Pd se encuentran muy próximas entre sí, permitiendo la adsorción de H_2 y posterior descomposición del mismo. Esto es coherente con el hecho que el pico correspondiente al In sea de mayor tamaño que aquellos observados para los catalizadores soportados en Al_2O_3 .

Catalizadores de Pt

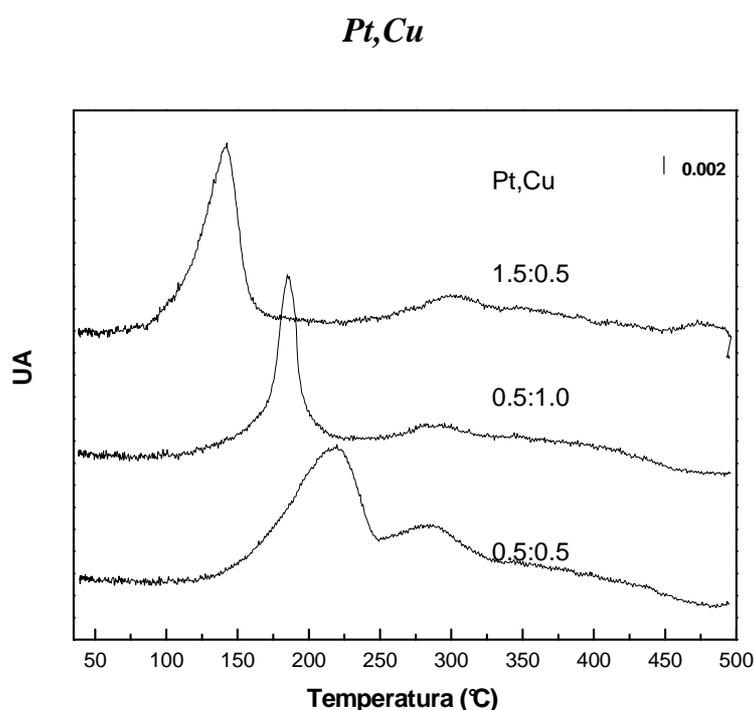


Figura 162: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pt,Cu/SiO₂.

Tabla 48 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pt,Cu/SiO₂.

Catalizador Pt,Cu/SiO ₂	Relación atómica	Temp. 1er pico	Temp. 2do pico
1.5:0.5	1.0	142.4	294.5
0.5:0.5	0.3	185.3	289.5
0.5:1.0	0.16	219.6	284.1

En la Figura 162 se observa que a mayor contenido de Pt, más intenso es el pico de menor temperatura, y por otro lado, su máximo ocurre a menor temperatura.

Esto es consistente con el hecho de tener mayor proporción de Pt formando aleación en los catalizadores de menor contenido de este metal, y por lo tanto de reducir a mayor temperatura como consecuencia de tenerse una fase rica en Cu. Resultados similares fueron reportados por *Epron et al* [5] para catalizadores de Pt/Al₂O₃, preparados a partir de complejos tetraminados, habiendo encontrado que el Pt presentaba su temperatura máxima de reducción alrededor de 70°C. Estos mismos autores en un trabajo posterior [6] encontraron que al agregar Cu al catalizador de Pt, la banda de reducción se desplazaba hacia mayores temperaturas, y que estos perfiles tenían una banda entre 250-400°C propia de las especies de óxido de Cu.

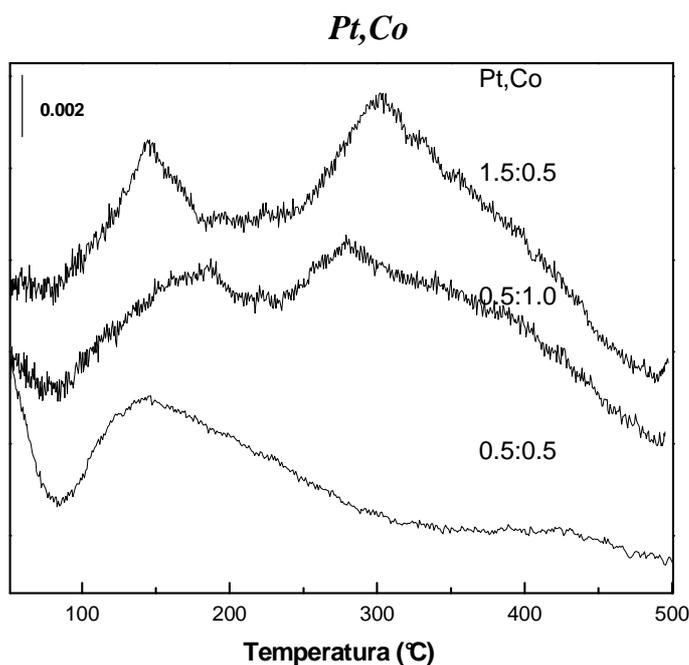


Figura 163: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pt,Co/SiO₂.

En estos perfiles, en contraste con la Figura 138 se destaca la presencia de dos tipos de partículas, las que reducen a menores temperaturas (150-200°C), con un gran componente de Pt y las que reducen a mayores temperaturas correspondientes a los óxidos de cobalto (250-300°C).

Tabla 49 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pt,Co/SiO₂.

Catalizador Pt,Co/SiO ₂	Relación atómica	Temp. 1er pico	Temp. 2do pico
1.5:0.5	0.9	144	302
0.5:0.5	0.3	150	-
0.5:1.0	0.15	187	284

Pt,In

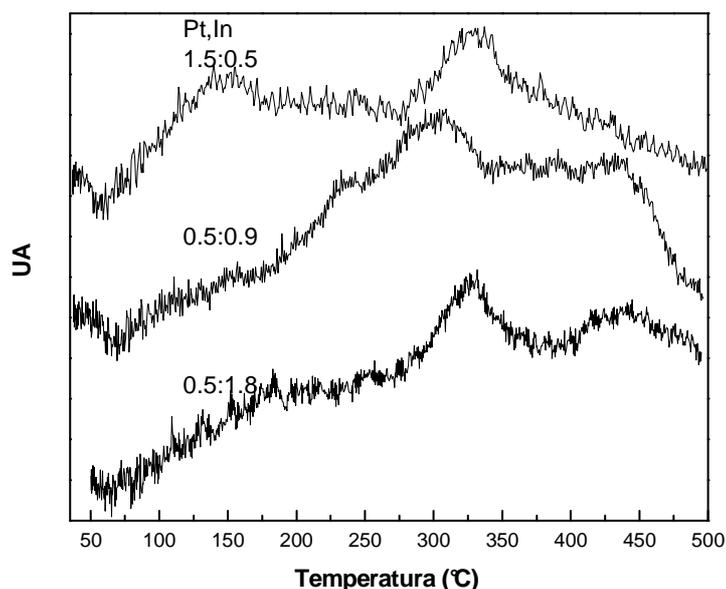


Figura 164: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores Pt,In/ SiO₂

Tabla 50 datos obtenidos de los TPR para los distintos catalizadores de Pt,In/SiO₂.

Catalizador Pt,In /SiO ₂	Relación atómica	Temp. 1er pico	Temp. 2do pico	Temp. 3er pico
1.5:0.9	1.7	149	330	-
0.5:0.9	0.6	238	307	435
0.5:1.8	0.3	-	326	443

En la Figura 164 se observan los perfiles de reducción para los catalizadores de Pt soportados en SiO₂. El catalizador con 1.5 % de Pt presenta un pico a baja temperatura (entre 138 y 154 °C), atribuible a los óxidos de In interaccionando con el Pt. También se observa un pico a mayor temperatura (entre 278 y 327°C) correspondiente a los óxidos de In.

En los catalizadores con menores contenidos de Pt desaparece el pico de menor temperatura. En el catalizador 0.5:0.9 se encuentra un único pico con tres componentes: un hombro del lado de menores temperaturas (238°C), un pico central a temperaturas intermedias (307°C) y otro hombro a mayores valores (435°C). En el catalizador 0.5:1.8 se encuentra el pico de temperaturas intermedias (326°C) más resuelto y el de mayores temperaturas (443°C) el cual se asocia a las especies óxido de In. Esto está de acuerdo con lo observado por *Passos et al* [14],[15].

Difracción de rayos X (DRX)

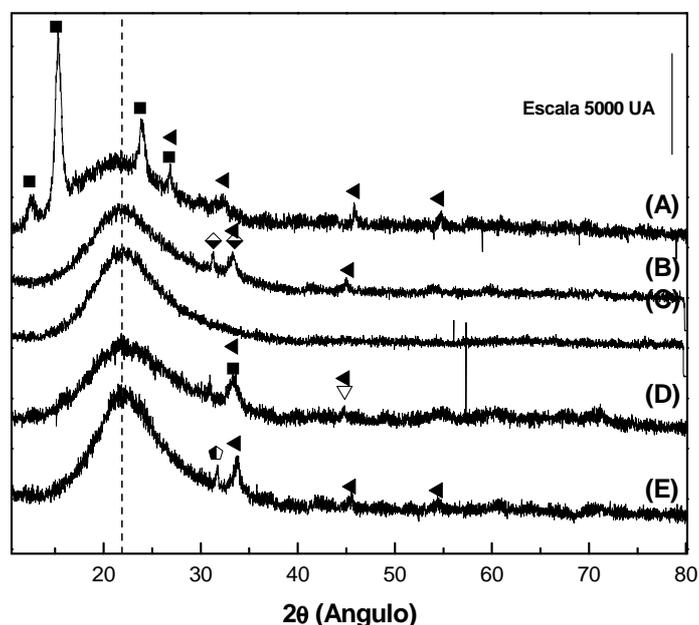


Figura 165: Perfiles de Difracción de rayos X de catalizadores de Pd soportados en SiO_2 calcinados 4h a 500°C; (A) Pd 1%, (B) Pd,In 1.5:0.9; (C) SiO_2 ; (D) Pd,Cu 1.5:0.5; (E) Pd,Co 1.5:0.5.

En la Figura 165 se presentan los difractogramas de los catalizadores de Pd con mayores cargas metálicas soportados en SiO_2 .

En (C) se presenta el difractograma del soporte, su pico característico se encuentra en 22.0° (PDF4-379, (----)). Esta única banda definida del soporte, permite distinguir, montados sobre este halo, algunas señales de los óxidos soportados.

En (A) se presenta Pd/SiO₂ 1%. En este se encuentran bandas propias de especies cloradas de Pd (Pd₂ClO₂ (PDF 40-650, 16.7° y 33.7°) o αPdCl₂ (PDF 45-482, 24.7°, 16.0° y 36.4°) (■)) y bandas propias PdO (PDF 46-1211, ◀).

En (B) se detectan dos bandas características de PdIn₃ (PDF 21-407), y una del PdO (PDF 46-1211, ◀).

En (D) se encuentran 3 bandas. Analizando los difractogramas del Cu en todas sus formas óxido, CuO (36.2°, 38.8°, 48.7°, 61.4°, 67.9°; PDF 3-884), Cu₂O (36.5°, 42.3°, 74.0°, 77.6°, 104.6°, 138.6°; PDF 3-892), se ve que no hay coincidencia con los ángulos de difracción encontrados en este catalizador. Sin embargo, puede considerarse la posibilidad de la formación de algún tipo de aleación con el Pd, por ejemplo especies como Cu₃Pd (PDF 7-138 en 42°) y CuPdO (PDF 44-185 en 34.7°) cuyos picos coinciden con los encontrados.

Los máximos del Co, en todas sus formas óxido, Co₃O₄ (36.9°, 65.3°, 31.3° y 59.4° PDF 42-1467), CoO (42.4°, 36.5°, 61.6° PDF 43-1004); CoCo₂O₄ (36.9°, 65.5°, 31.4°, 59.6° PDF 71-816), no coinciden con los picos encontrados para el catalizador Pd,Co mostrado en la curva E. Nuevamente aquí se plantea la formación de partículas intermetálicas como por ejemplo PdCoO₂ (PDF 75-2145, 30.5°).

En la Figura 166, se presentan los difractogramas de los catalizadores de Pt soportados sobre SiO₂.

En (F) se presenta el soporte. Los perfiles (B), (C) y (D), son comentados con detalle en el Capítulo 4.

En (H), se encuentra el difractograma del catalizador Pt,Cu/Si. Se observan bandas características del óxido mixto de cobre platino con diversas composiciones, como por ejemplo CuPt₃O₆, cuyos picos de difracción se encuentran en 33.15° y 35.90° PDF 23-221, Cu_{0.80}Pt_{0.20}O (◇) cuyas bandas se

encuentran en 34.99° y 56.68° (PDF 23-229). Es de esperar que dada la composición del catalizador en la que el mayor contenido es de Pt sea el primer óxido mixto el que se encuentra preferencialmente sobre la superficie.

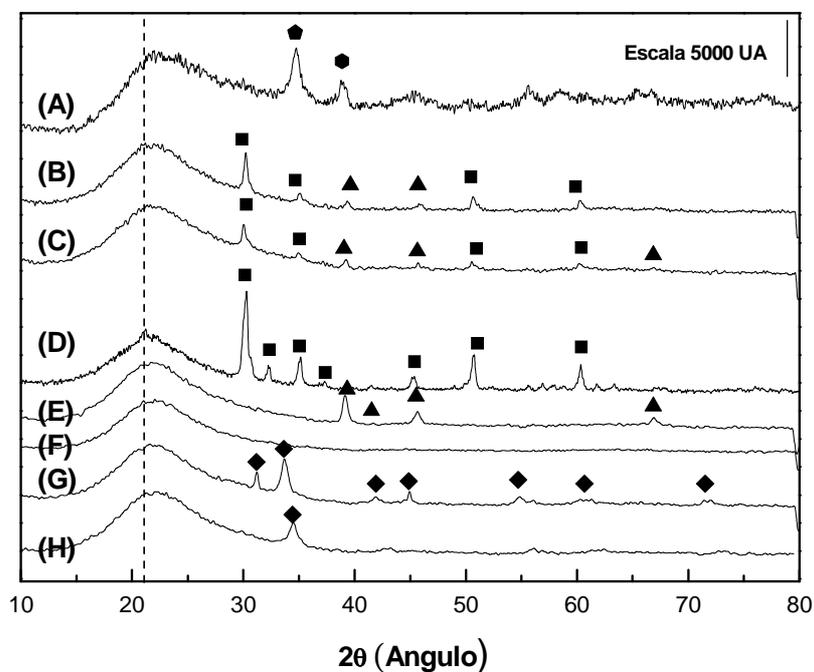


Figura 166: Perfiles de Difracción de rayos X de catalizadores de Pt soportados en SiO_2 calcinados 4h a 500°C frescos: (A) Pt,Co 1.5:0.5, (B) Pt,In 0.5:1.8, (C) Pt,In 1.5:0.9, (D) In 3%, (E) Pt 1%, (F) SiO_2 (----) banda característica, (G) Cu 0.5%, (H) Pt,Cu 0.5:1.0.

Evaluación de catalizadores

Catalizadores de Pd y Pt,Cu

Conversión de nitratos

En estos catalizadores se aprecia que sin importar de que tipo de metal noble se trate, la conversión es baja convirtiendo alrededor del 60% de lo que convierten los catalizadores que más activos.

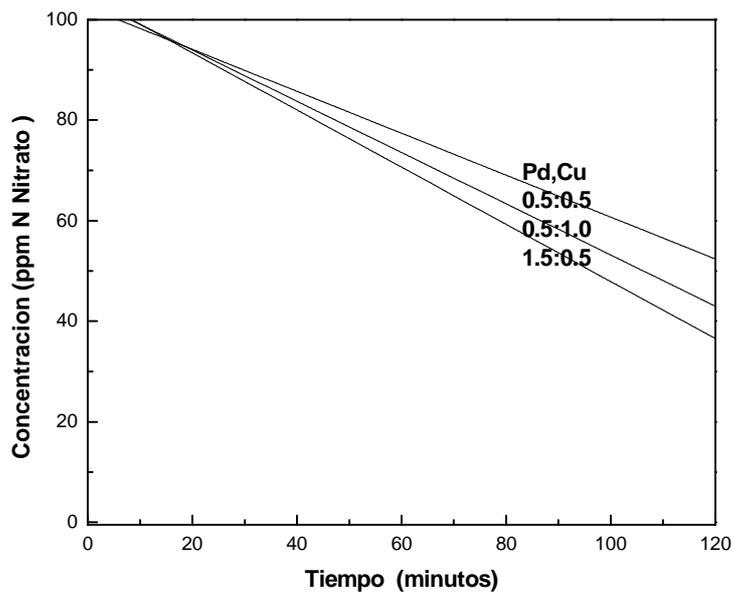


Figura 167: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pd,Cu/SiO₂

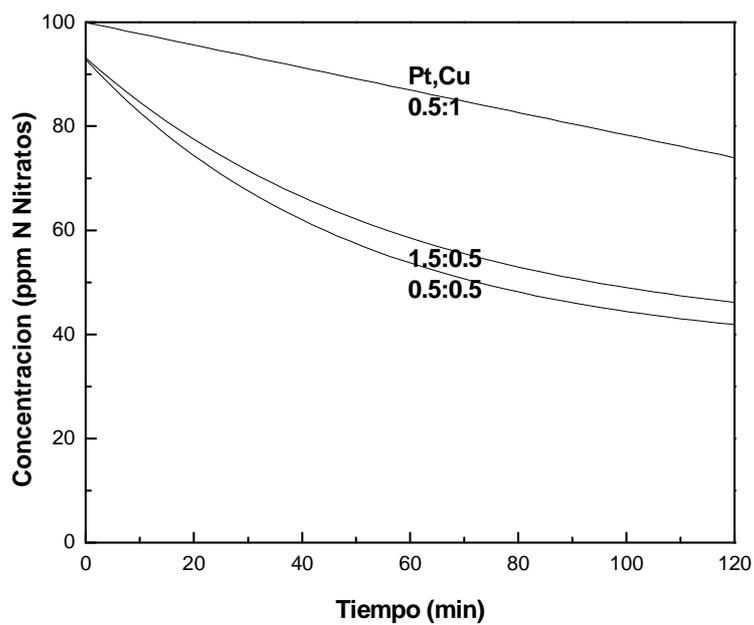


Figura 168: Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pt,Cu/SiO₂

En general se cumple que son los catalizadores con mayor carga metálica los que logran las conversiones más altas, sin embargo el catalizador de Pt 0.5:0.5 logró convertir aún más que aquellos cuya relación atómica, ha sido reportada por *Pintar et al* [10] como más activa.

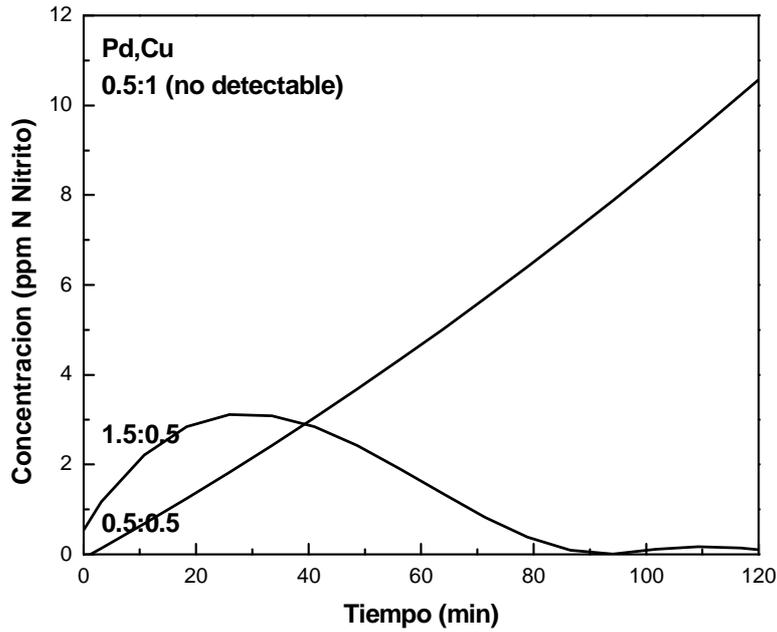
Producción de nitritos

Figura 169: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pd,Cu/ SiO₂

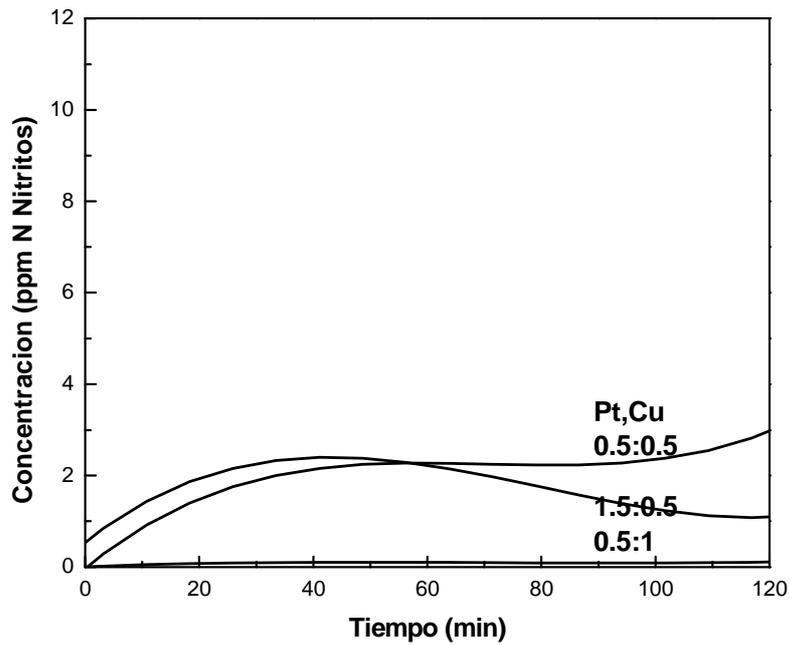
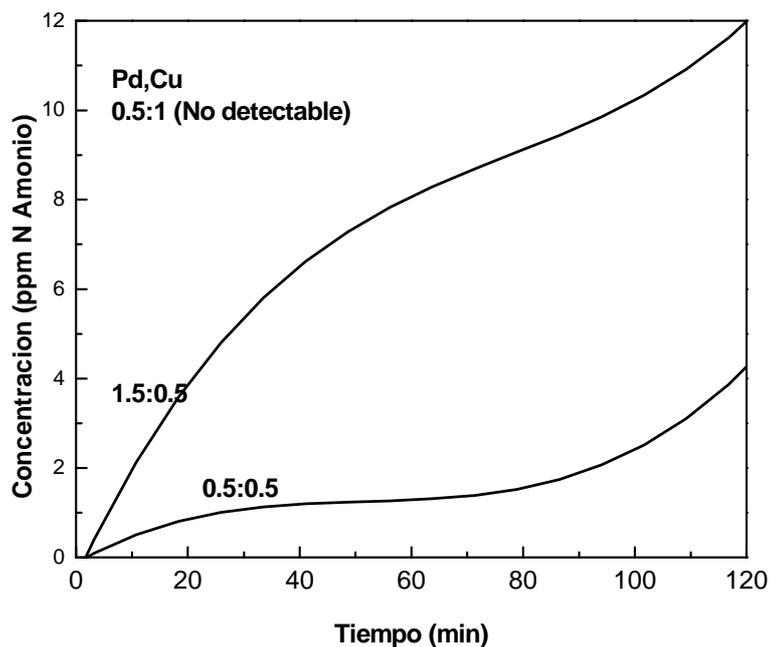
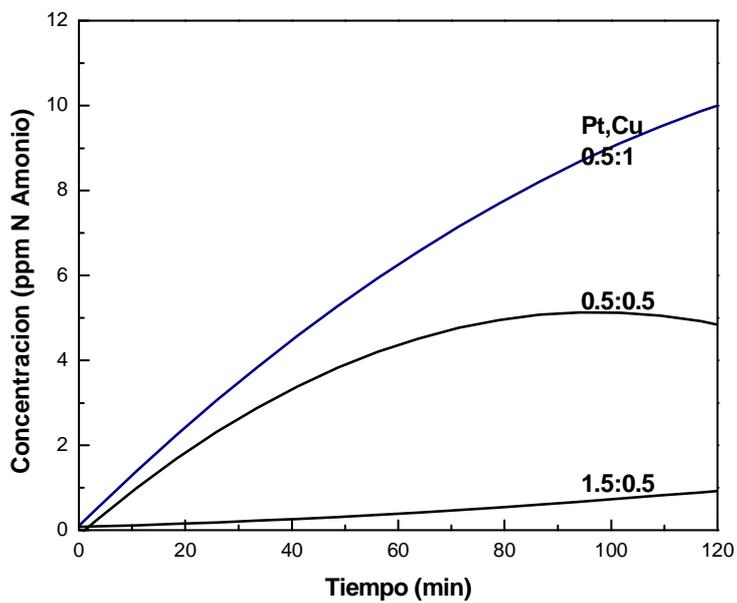


Figura 170: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pt,Cu/SiO₂

Los nitritos siguen las tendencias observadas anteriormente. Cuanto más alta la conversión de nitratos, mayor concentración de nitrito en los productos.

Producción de amonio

Figura 171: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pd,Cu/SiO₂Figura 172: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pt,Cu/SiO₂

A pesar de las bajas conversiones de estos catalizadores, se producen altas concentraciones de amonio.

*Análisis de los resultados***Tabla 51: Análisis de los resultados obtenidos de la evaluación catalítica para los catalizadores de Pd y Pt,Cu sobre SiO₂**

Catalizador (X ^(a) /Cu)	V _i ^(b)	10 ppm N NO ₃ ⁻ (c)		%S ^(d) NH ₄ ⁺	%S N ₂
		ppm N NO ₂ ⁻	ppm N NH ₄ ⁺		
Pd	1.5:0.5 (1.8)	0.6		22	62
	0.5:0.5 (0.6)	0.4	NA	5	95
	0.5:1.0 (0.3)	0.5		-	~0
Pt	1.5:0.5 (1.0)	1.1		1.3	94
	0.5:0.5 (0.3)	0.9	NA	7.5	88
	0.5:1.0 (0.16)	0.2		-	~0

(a) X= Pd o Pt

(b) Velocidad inicial en ppm N NO₃⁻ min⁻¹(c) ppm N NO₂⁻ y N NH₄⁺ residuales cuando se alcanza el valor de conversión de NO₃⁻ fijado por la Norma (45 ppm NO₃⁻ para el CAA= 10 ppm N NO₃⁻ para EPA)

(d) S = selectividad a 40% de conversión

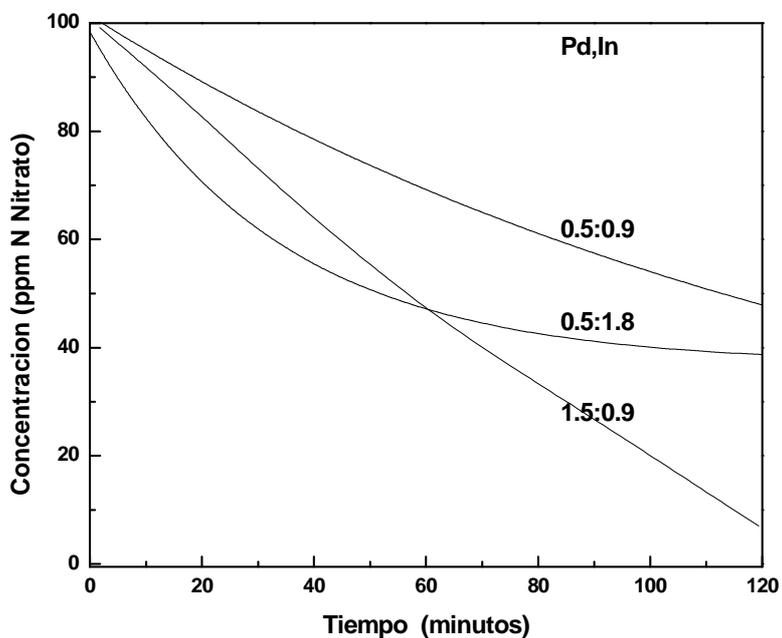
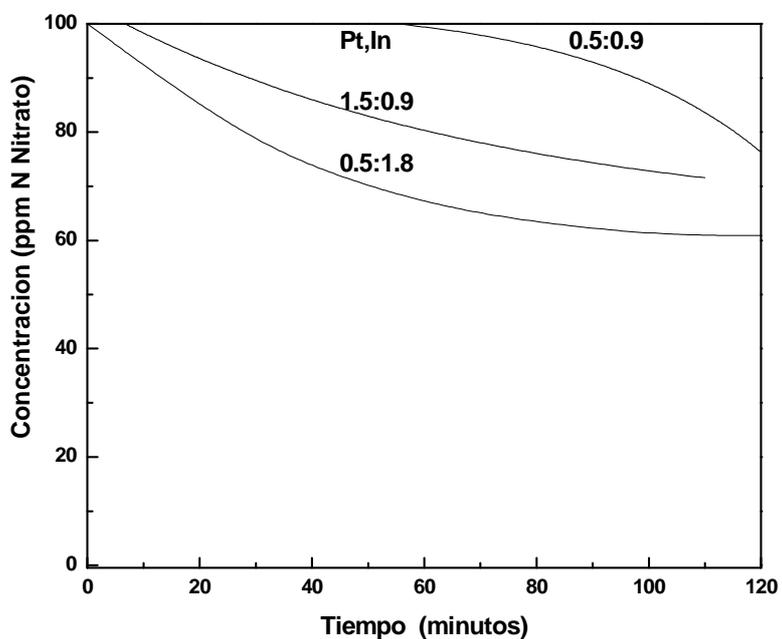
(e) La concentración de nitratos no alcanza el valor de la norma.

Las velocidades iniciales siguen el sentido de la relación atómica en el caso del Pt:Cu. A menor relación Pt/Cu menor velocidad. Esto se puede asociar directamente con el menor contenido de sitios activos bimetálicos que inician la reacción.

Como estos catalizadores no logran convertir la cantidad suficiente de nitratos como para entrar en norma, se calcularon sus selectividades a un 40% de conversión. Se encuentra que a mayor contenido de Pd en el catalizador existe mayor selectividad a amonio. Para el caso del Pt, se produce lo contrario, los catalizadores que presentan las mayores relaciones Pt/Cu son los que presentan la mayor selectividad a N₂.

Catalizadores de Pd y Pt,Co

Estos catalizadores no fueron evaluados, dado que ninguno de sus análogos soportados en Al₂O₃ logró alcanzar la norma para nitratos.

Catalizadores de Pd y Pt,In*Conversión de nitratos***Figura 173:** Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/SiO₂**Figura 174:** Consumo de Nitratos en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/SiO₂

En estos catalizadores, las conversiones mejoran respecto de los últimos analizados, pero no lo suficiente como para compararse con aquellos

soportados en Al_2O_3 , ya que los dos catalizadores más activos (1.5:0.9) y (0.5:1.8) no superan una conversión del 90% para el Pd y del 40% con el Pt.

Producción de nitritos

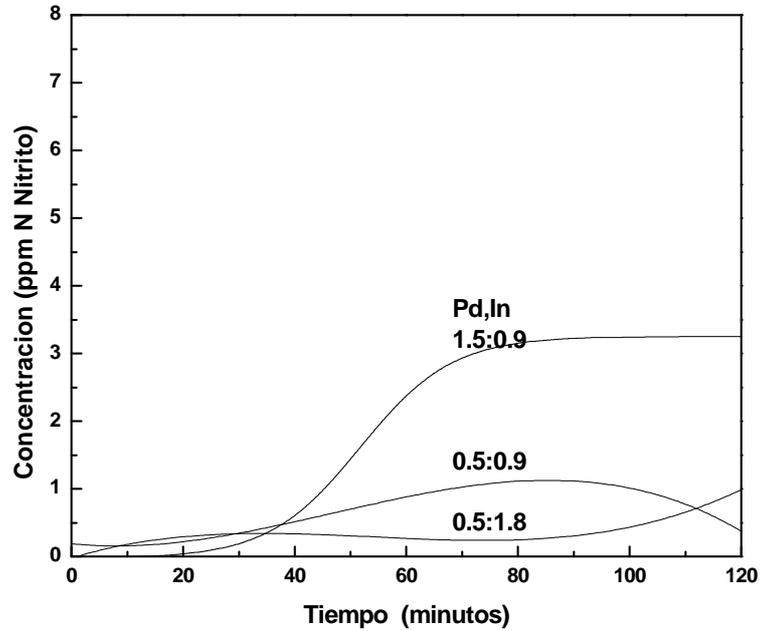


Figura 175: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/ SiO_2

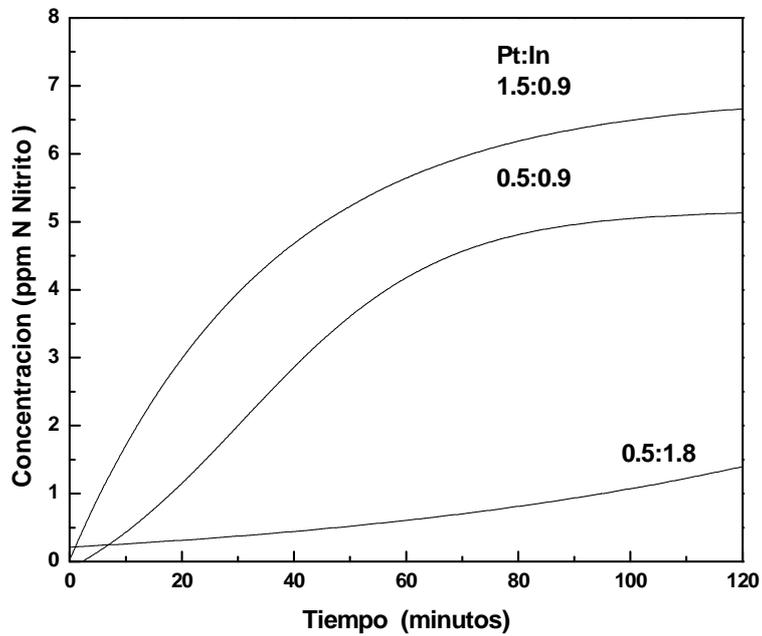


Figura 176: Producción de Nitritos en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/ SiO_2

La producción de nitrito es comparable a la lograda por sus análogos soportados en Al_2O_3 , a pesar de las menores conversiones totales.

Producción de amonio

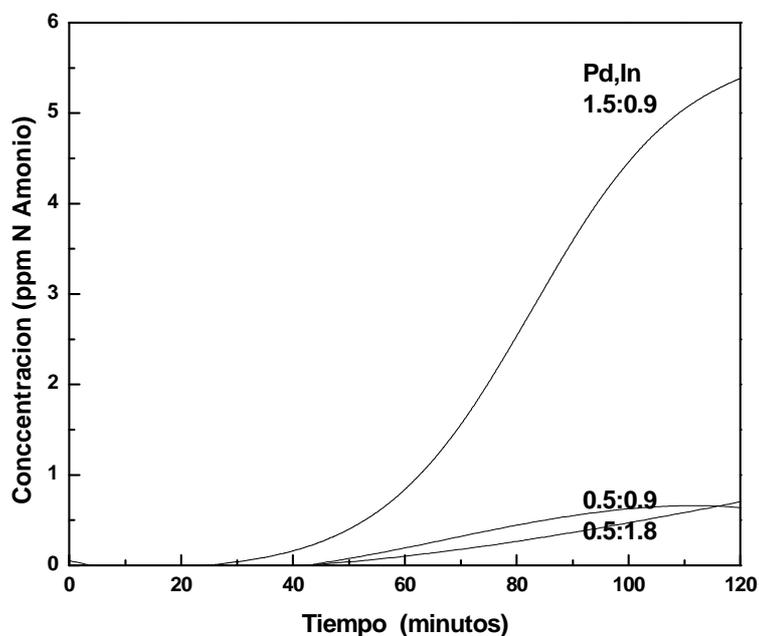


Figura 177: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pd,In/SiO₂

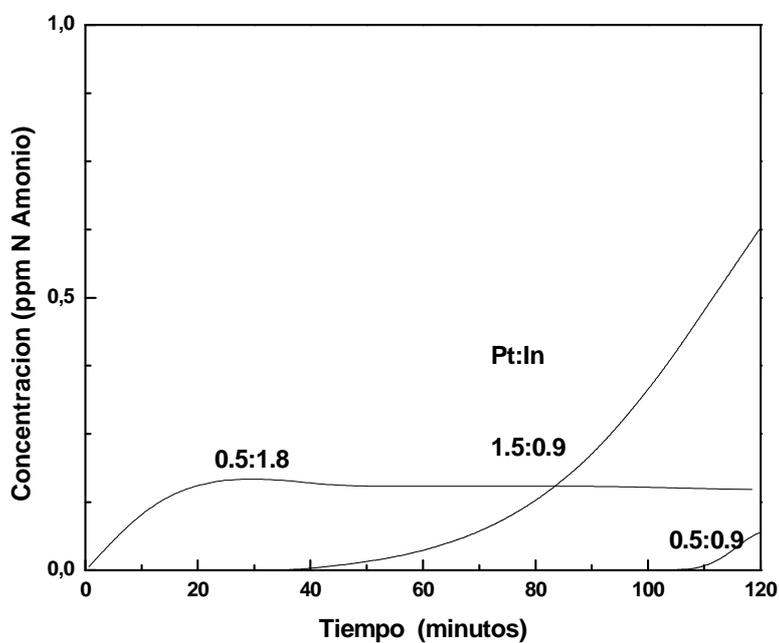


Figura 178: Producción de Amonio en función del tiempo para los catalizadores Pt,In/SiO₂

La producción de amonio es alta teniendo en cuenta la baja conversión final lograda. Ver Tabla 52.

Análisis de los resultados

Tabla 52: Análisis de los resultados obtenidos de la evaluación catalítica para los catalizadores de Pd y Pt,Cu sobre SiO₂

Catalizador (X ^(a) /In)	Vi ^(b)	10 ppm N NO ₃ ⁻ (c)		%S NH ₄ ⁺	%S N ₂	
		ppm N NO ₂ ⁻	ppm N NH ₄ ⁺			
Pd	1.5:0.9 (1.8)	0.6	3	7	8 ^(d)	89 ^(d)
	0.5:0.9 (0.6)	0.4	NA ^(e)	NA	0.6 ^(e)	98 ^(e)
	0.5:1.8 (0.3)	2.1			1.2 ^(e)	96 ^(e)
Pt	1.5:0.9 (0.8)	0.4			-	-
	0.5:0.9 (0.3)	~0.1	NA	NA	-	-
	0.5:1.8 (0.2)	1.2			0	90 ^(e)

(a) X= Pd o Pt

(b) Velocidad inicial en ppm N NO₃⁻ min⁻¹

(c) ppm N NO₂⁻ y N NH₄⁺ residuales cuando se alcanza el valor de conversión de NO₃⁻ fijado por la Norma (45 ppm NO₃⁻ para el CAA= 10 ppm N NO₃⁻ para EPA)

(d) S = selectividad a 90% de conversión

(e) No Alcanza el valor de la norma, la S calculada es al 40% de conversión.

En los dos catalizadores con más altas cargas de In, tanto para Pd como para Pt, se observa una alta velocidad y buena selectividad a amonio. Sin embargo ninguno de los dos logra convertir el porcentaje necesario de NO₃⁻ como para llegar a incluirse dentro de la norma.

El único catalizador que alcanza este límite es Pd,In/SiO₂ 1.5:0.9. La selectividad del sistema no es muy buena pero es probable que ésta pueda mejorarse, modificando condiciones del sistema, como por ejemplo el optimizando el método para controlar el pH.

Catalizadores soportados en otros óxidos metálicos

Reducción a Temperatura programada (TPR)

A continuación se muestran los perfiles de TPR del catalizador antes y en algunos casos, después de haber sido sometido a la reacción.

ZrO_2

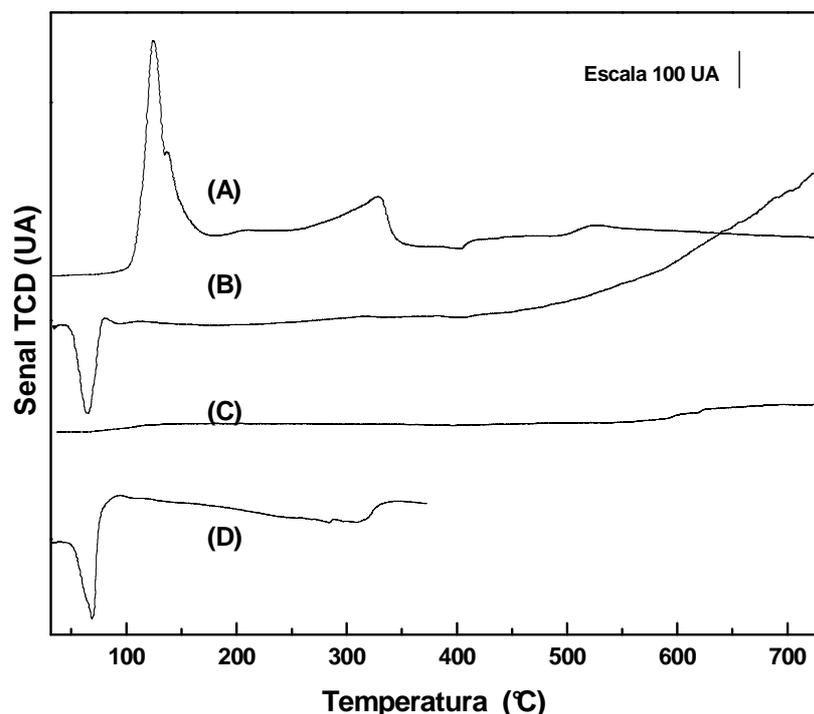


Figura 179: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores soportados sobre ZrO_2 . Vel. Cal. $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ en H_2/Ar 5%. (A) $Pd,In/ZrO_2$ fresco (B) Pd,ZrO_2 , (C) ZrO_2 , (D) $Pd,In/ZrO_2$ usado.

En la Figura 179, se presentan los perfiles de reducción para los catalizadores soportados en ZrO_2 . En (C), se verifica que el soporte no presenta bandas de reducción a bajas temperaturas y que hacia los $550-600^\circ C$ se inicia una ancha banda asociada a la reducción de especies OH o $ZrOH$. En (B), se detecta a bajas temperaturas el pico negativo de descomposición del βH_2Pd_x asociado a Pd poco disperso, y se produce una modificación notoria en la banda a mayores temperaturas, con un crecimiento en la intensidad. Este fenómeno es

asociado al efecto ejercido por el Pd, que facilita la reducción de las especies superficiales [16] .

El perfil (A) puede ser dividido en tres zonas para su análisis. En la primera, que abarca desde los 100 a 250°C, se encuentra el pico de reducción de las especies Pd,In que se encuentran con buen nivel de interacción entre ellas. Entre 250 a 400°C se produce la reducción de partículas más alejadas o más grandes de óxido de In y finalmente la zona a temperaturas mayores a 450°C que conjuga la reducción de las partículas más grandes de In₂O₃ con las especies superficiales reducibles del soporte. Es apreciable la disminución en la capacidad del soporte para reducirse al agregar In al sistema y esto se puede deber a que el Pd tiende a interactuar con este metal en lugar del soporte. Por otro lado tampoco se detecta el pico del β HPd_x lo que indica que no hay partículas de Pd lo suficientemente grandes o que el In ejerce un bloqueo geométrico o electrónico. Este efecto, será discutido en mayor detalle en los capítulos venideros para los catalizadores de Pd,In.

MnO

Puede observarse en la Figura 180 que el Pd soportado en MnO reduce con un pico a baja temperatura muy bien definido, sugiriendo la presencia de partículas pequeñas con poca interacción con el soporte, y un segundo pico que aparece a 250 °C aproximadamente y que puede deberse a la reducción del soporte, que en ausencia de Pd reduce entre 300 y 470 °, como puede verse en la curva B de esta figura.

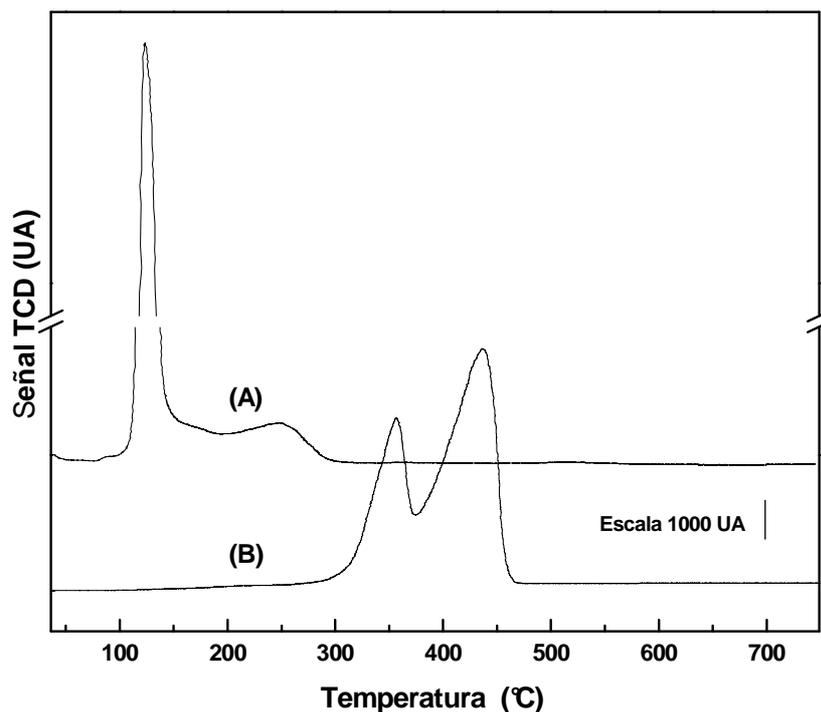


Figura 180: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores soportados sobre MnO. Vel. Cal. $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en H_2/Ar 5%. (A) Pd/MnO fresco (B) MnO.

La_2O_3

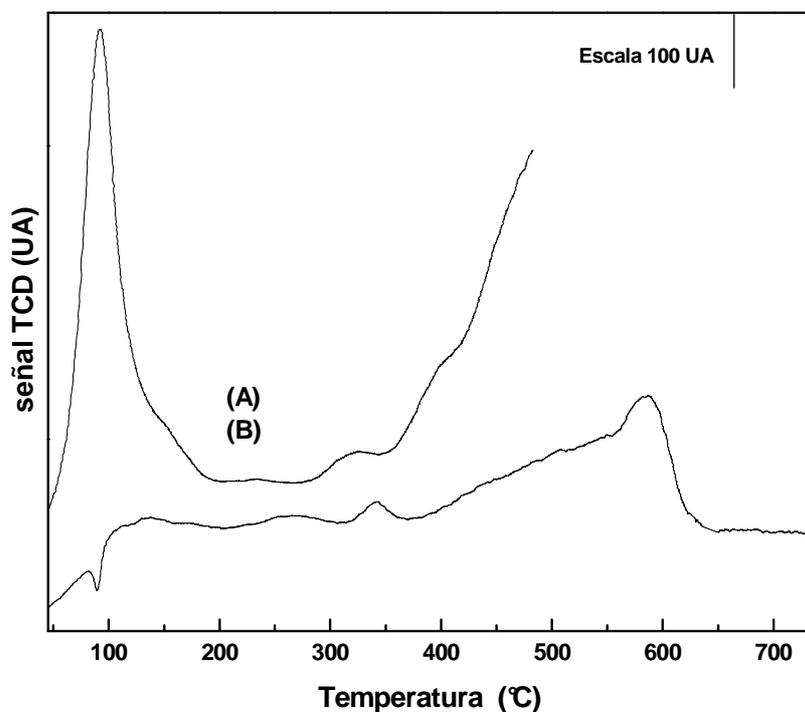


Figura 181: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores soportados sobre La_2O_3 . Vel. Cal. $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en H_2/Ar 5%. (A) Pd,In/ La_2O_3 . fresco (B) Pd,In/ La_2O_3 usado

En la Figura 181 (A) y (B) se presentan los perfiles de los catalizadores soportados en La_2O_3 . Se detecta en (A) un pico de interacción de los metales a 106°C y luego dos bandas a mayores temperaturas en 345 y 515°C . La primera atribuible a especies In_2O_3 mas alejadas del Pd y la segunda a la reducción del soporte [14] o de especies carbonato. En (B) distinguimos la descomposición del βHPd_x , una banda de menor tamaño que en (A) correspondiente a la interacción y luego los picos de In_2O_3 mas alejado de Pd. Luego se encuentra una banda ancha y de menor intensidad que en (A) atribuible a especies superficiales reducibles del soporte que se oxidaron durante el desarrollo de la reacción. Esta pequeña oxidación del soporte, puede estar indicando la participación del mismo, como promotor del proceso de reducción del NO_3^- como describen *Epron et al* [17] para catalizadores soportados en CeO_2 . Sin embargo como se verá mas adelante el catalizador monometálico no presenta actividad para convertir los NO_3^- por lo tanto el soporte no actuaría en forma conjunta con el metal noble como en el caso del CeO_2 .

TiO_2

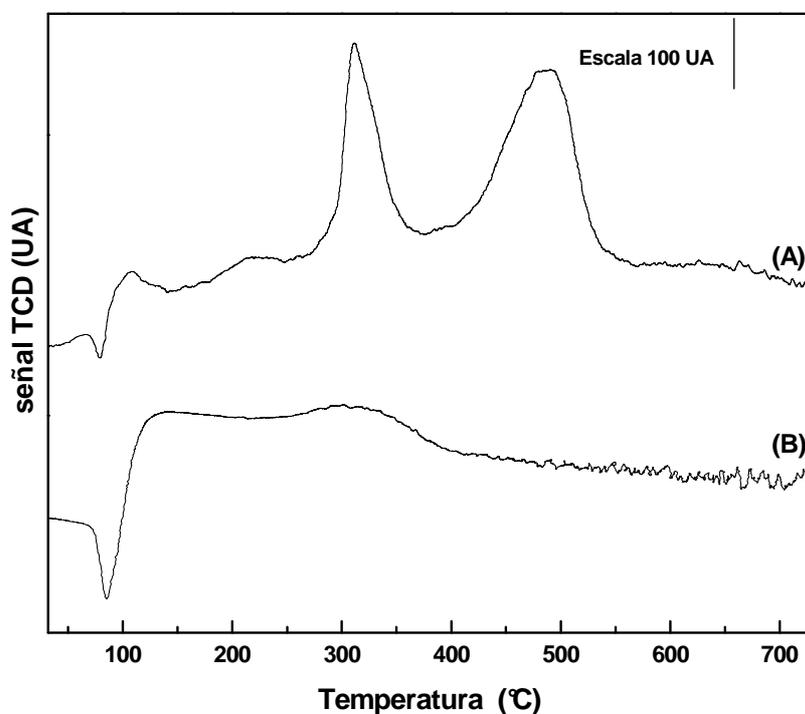


Figura 182: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores soportados sobre TiO_2 . Vel. Cal. $10^\circ\text{C min}^{-1}$ en H_2/Ar 5%. (A) Pd,In/ TiO_2 fresco (B) Pd,In/ TiO_2 usado

En la Figura 182 (A), se detectan 5 picos, el primero negativo y a baja temperatura, el cual se asocia al proceso de desorción de H_2 que se encontraba adsorbido en el Pd formando el βPdH_x . Luego, se observan picos en 105 y 218°C los cuales se asocian a la reducción del Pd y de las partículas de In cercanas al Pd y por lo tanto reducibles a temperatura menores a las propias del In_2O_3 [18]. Finalmente los últimos 2 picos se asocian a la reducción del soporte. En el catalizador usado (B), ya fue reducido previamente a la reacción motivo por el cual los picos de reducción del soporte no se distinguen. Por otro lado se encuentra que la banda correspondiente a la descomposición del βPdH_x es de mayor tamaño, lo que se asocia a un proceso de segregación de las partículas de metal noble mostrando por tanto mayor proporción del βPdH_x .

CeO_2

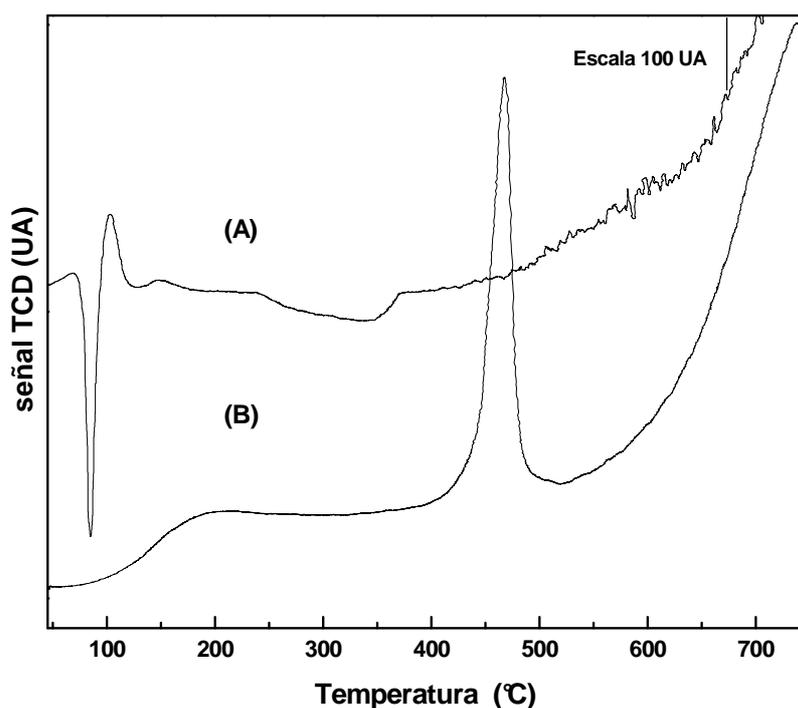


Figura 183: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores soportados sobre CeO_2 . Vel. Cal. $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ en H_2/Ar 5%. (A) Pd/ CeO_2 fresco, (B) CeO_2 .

En la Figura 183 (B) se encuentra el perfil de TPR del soporte. En este se produce un pico de reducción alrededor de los 470°C, y se debe a la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} superficial y luego sigue otro pico (aquí comienza a verse a partir de 600°C) con su máximo alrededor de 820°C debido a la reducción del

Ce⁴⁺volumétrico. La adición del metal noble (A) promueve la reducción a menores temperaturas, dejando vacancias debidas al oxígeno que fue reducido. A diferencia de lo presentado por *Epron et al* [17] este perfil presenta el pico de descomposición del β HPd, lo que está indicando una menor dispersión que la lograda por estos autores.

Nb₂O₃

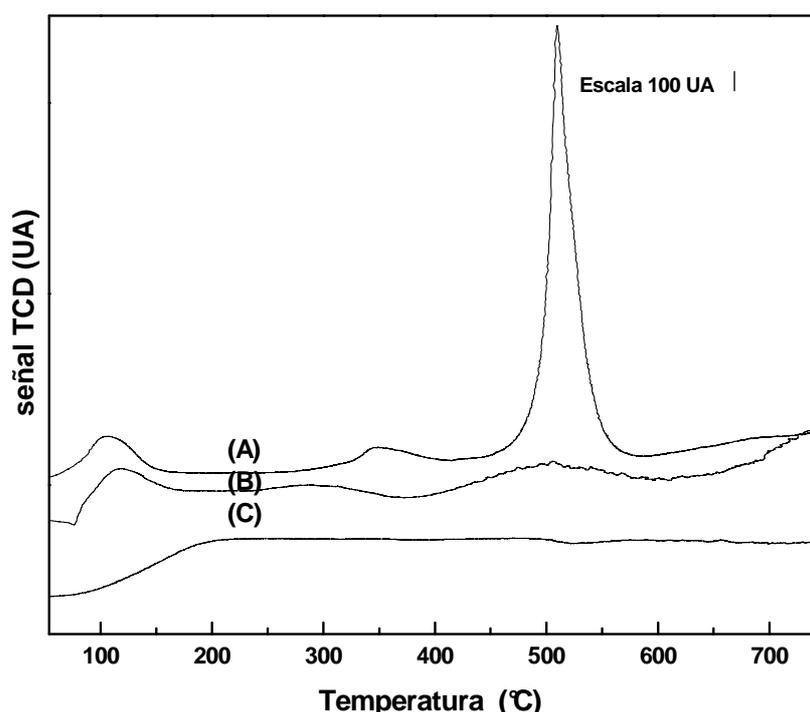


Figura 184: Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores soportados sobre Nb_2O_5 . Vel. Cal. $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ en H_2/Ar 5%. (A) Pd,In/ Nb_2O_5 , fresco (B) Pd,In/ Nb_2O_3 , usado, (C) Nb_2O_5

En la Figura 184(A) se observa un pico en $102^\circ C$ correspondiente a las especies interactuantes Pd,In y uno a mayor temperatura que representa la reducción del oxígeno superficial del soporte y algo del bulk. En (B) se encuentra primero el pico del β HPd_x, luego en bandas en 123, 260 y $480^\circ C$, de los cuales la primera representa la reducción de las partículas de In más cercanas al Pd y que se oxidaron durante la reacción, la siguiente representa la reducción de las partículas más grandes o más lejanas al Pd y la tercera es propia de las especies superficiales que también se habían oxidado en contacto

con el medio de reacción. Todos estos picos presentan una componente clorada que se reduce junto con el Pd [19].

Como conclusión general del análisis de los perfiles de TPR se ve que, luego de someter al catalizador al proceso de reducción, independientemente del soporte empleado, se produce un fenómeno de agregación de las partículas que finalmente modifica la actividad del catalizador.

Difracción de rayos X (DRX)

ZrO_2

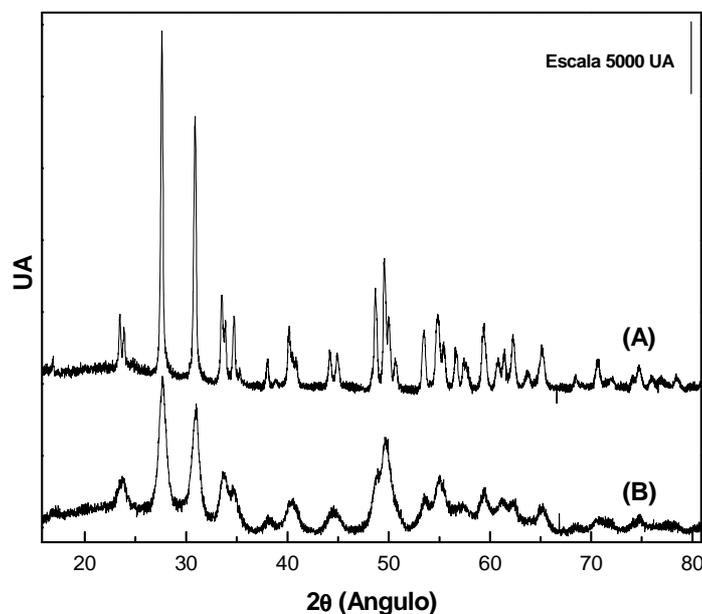


Figura 185: DRX obtenidos para los catalizadores soportados en ZrO_2 , (A) soporte (B) impregnado con Pd 1%

En la Figura 185 sólo se distinguen las bandas características del soporte, observándose una notable pérdida de resolución de los picos de difracción y pérdida de intensidad al agregar Pd.

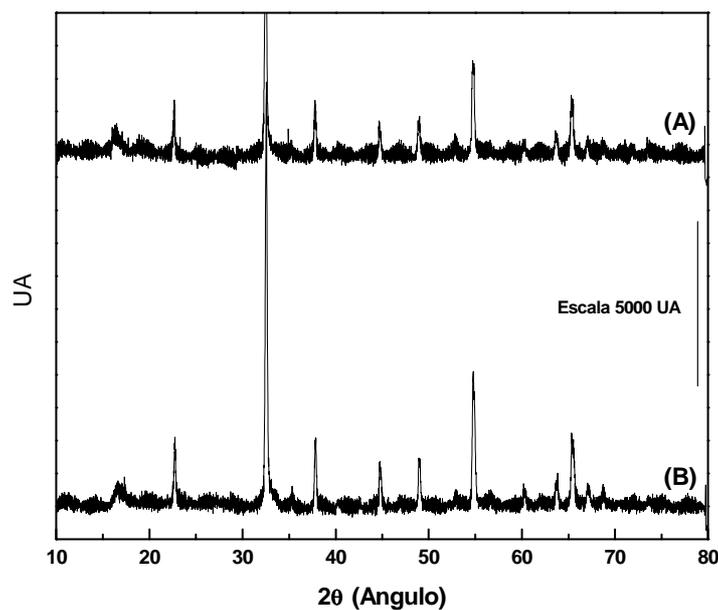
MnO

Figura 186: DRX obtenidos para el catalizador soportado en MnO, (A) soporte (B) impregnado con Pd 1%;

En la Figura 186 se muestra los difractogramas correspondientes al MnO y Pd/MnO, en los cuales solo se distinguen las bandas características del soporte.

La₂O₃

En la curva (A) de la Figura 54 se muestra el difractograma del catalizador de Pd/La₂O₃, en la cual se pueden distinguir los picos correspondientes al óxido de Pd. En (B) se encuentran bandas pertenecientes a especies cloradas de Pd, tales como Pd₂ClO₂ (PDF 40-650, rotulado (■)) y α PdCl₂ (PDF 45-482, rotulado (▲)). El resto de las bandas se atribuyen al soporte.

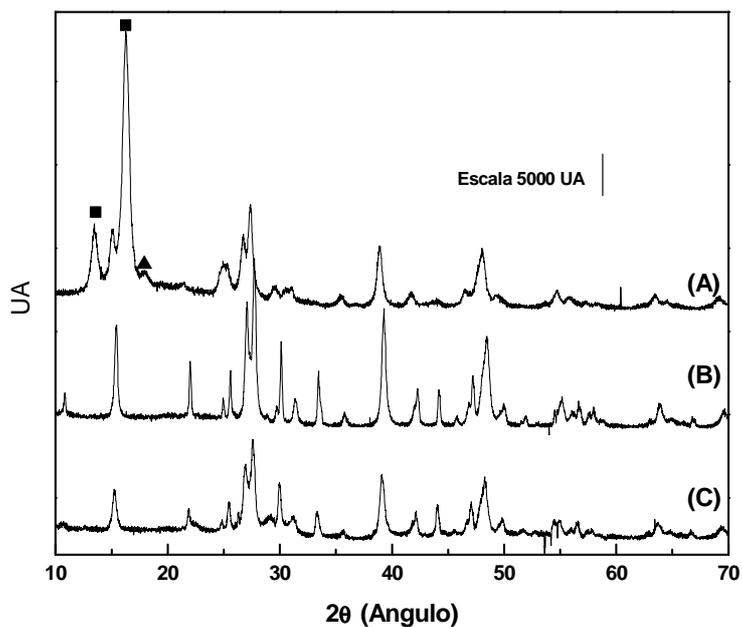


Figura 187: DRX obtenidos para el catalizador soportado en La_2O_3 , (A) impregnado con Pd 1%; (B) Soporte sin calcinar; (C) soporte calcinado.

TiO_2

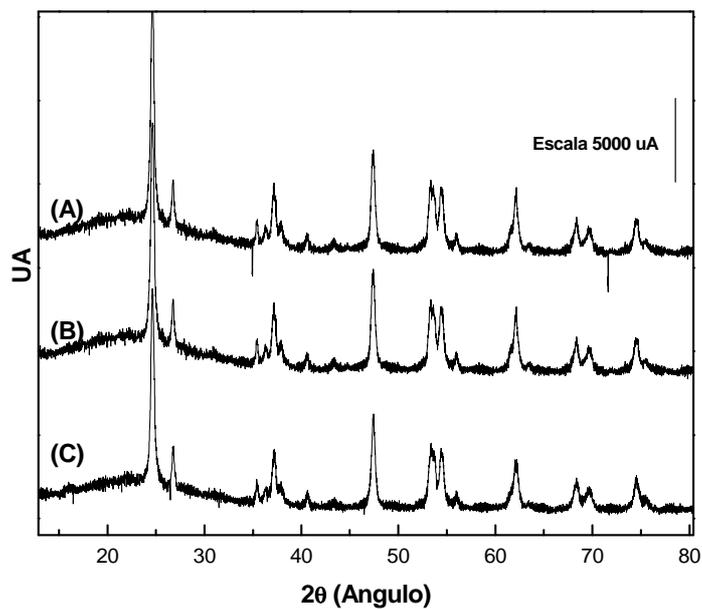


Figura 188: DRX obtenidos para los catalizadores soportados en TiO_2 , (B) impregnado con Pd,In 1:0.25 (B) impregnado con Pd 1% (C) soporte.

En la Figura 188, no se detectan bandas características de ninguno de los dos metales. Todos los picos observados pertenecen al soporte (PDF 21-1272).

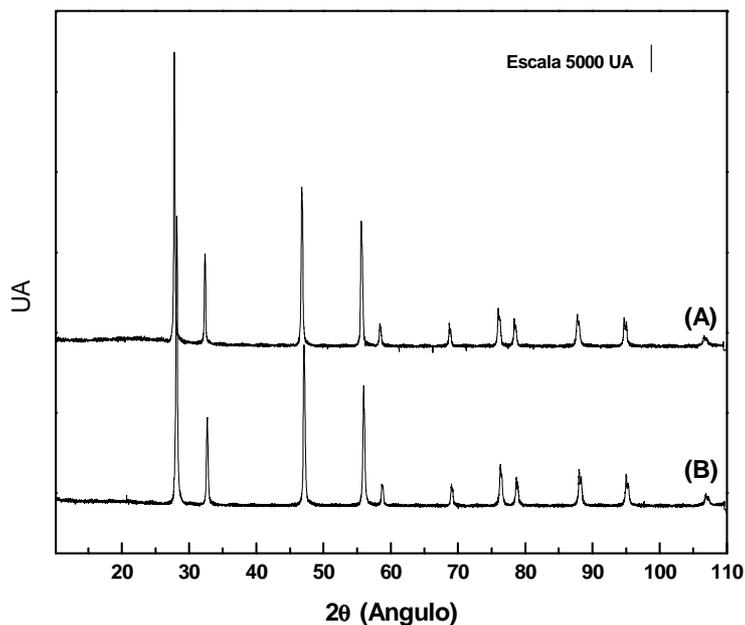
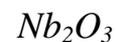


Figura 189: DRX obtenidos para el catalizador soportado en CeO_2 , (B) soporte (A) impregnado con Pd 1%;

En la Figura 189 sólo se distinguen las bandas características del soporte (PDF 34-394).



En la Figura 190, curvas (A) y (B) sólo se distinguen las bandas poco definidas, características del soporte (A) y (B) [19]. En el catalizador calcinado (A) a mayor temperatura se distinguen las bandas de la fase tetragonal, pero no se detectan bandas de los óxidos metálicos soportados.

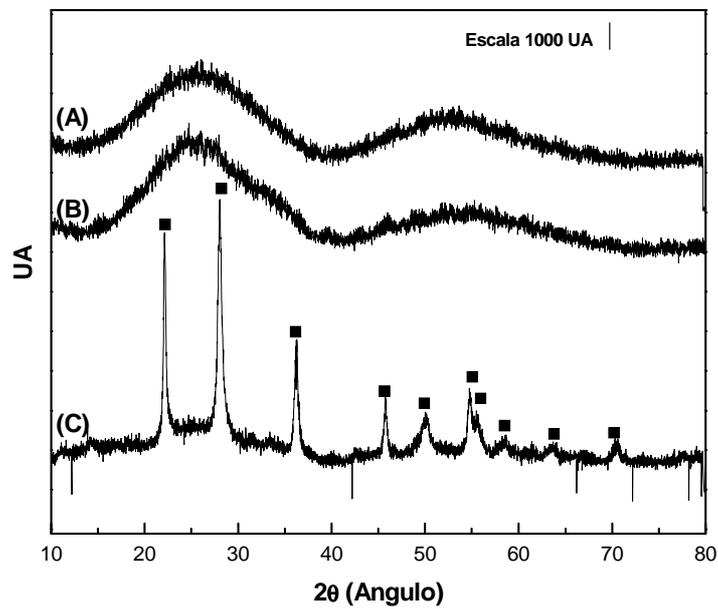


Figura 190: DRX obtenidos para el catalizador soportado en Nb_2O_3 , (A) soporte calcinado 330°C (B) Pd,In 1:0.25 calcinado 300°C ; (C) Pd,In 1:0.25 Calcinado 550°C .

MgO

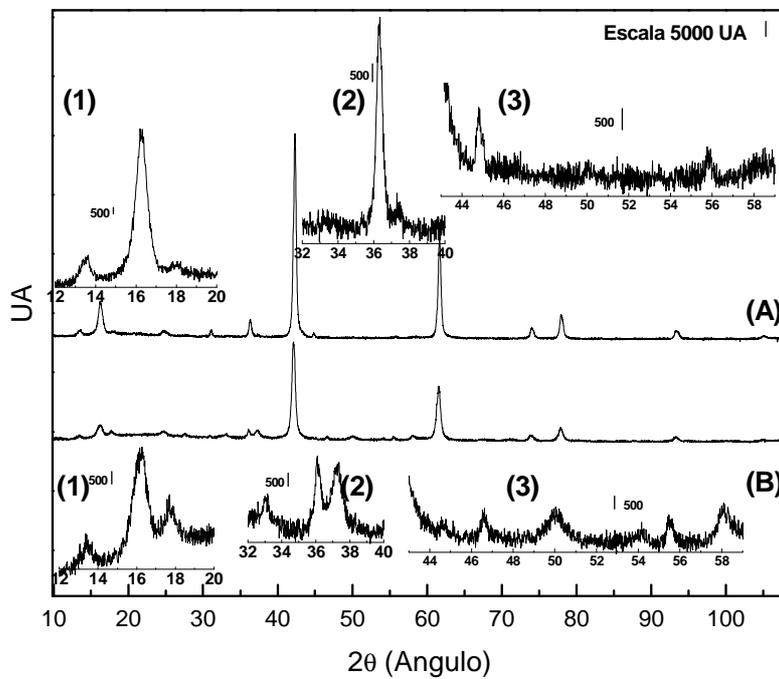


Figura 191: DRX obtenidos para los catalizadores soportados en MgO , (A) Pd,In 1:0.25 (B) Pd 1%

En Figura 191, se presenta el catalizador monometálico (A) de Pd y el bimetalico (B) de Pd,In. En general se observa una clara pérdida en la intensidad de los picos, que puede ser resultado de la introducción del In en la estructura del soporte. Se presentan también ampliadas las diferentes zonas donde se encontraron cambios importantes, con aparición o desaparición de picos.

En resumen

Los soportes presentan estructuras de mayor cristalinidad antes de depositar el o los óxidos metálicos. Se observa la disminución de la intensidad, en la resolución y ocurren corrimientos de las bandas de difracción. Esto sugiere la introducción del metal en la estructura. Las bandas características del PdO (PDF 75-200, 34.5° y 17.0°) y las del In_2O_3 (30.5 , 35.0 y 50.5°) no se detectan casi en ninguno de los difractogramas. Esto indicaría que el In y del mismo modo el Pd, se encuentran formando especies óxido bien dispersas o bien, que se trata de partículas tan pequeñas que no son detectables por el sistema.

Evaluación de catalizadores

Pd/ ZrO₂ (1%) y Pd,In/ZrO₂ (1:0.25)%

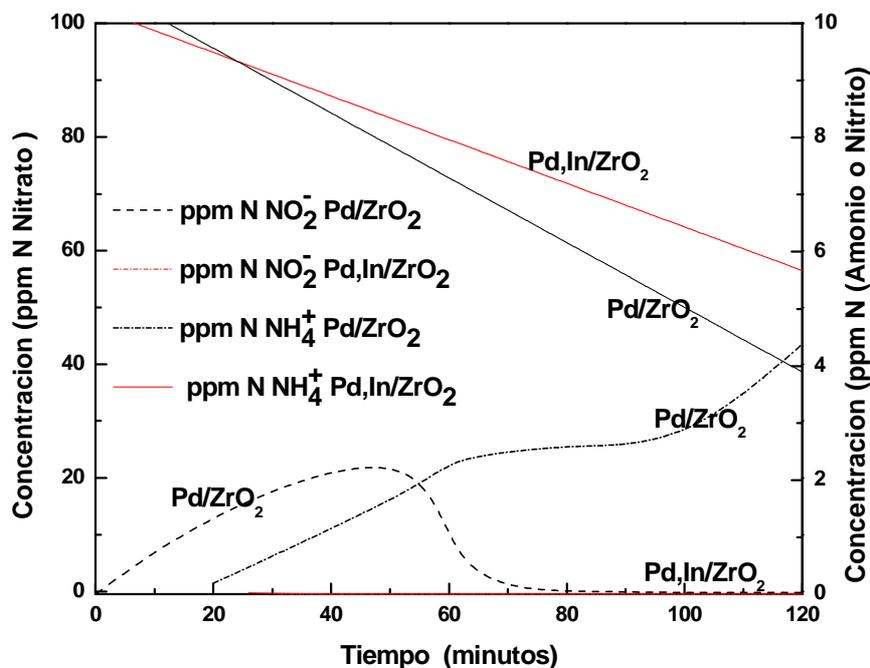


Figura 192: Resultados obtenidos en la reacción del catalizador monometálico de Pd y bimetálico Pd,In soportado sobre ZrO₂. Para Pd,In/ZrO₂ nitritos y amonio resultaron no detectables.

Los resultados obtenidos, con respecto a la selectividad son muy buenos. *Strukul et al* [19], prepararon catalizadores bimetálicos con 5% de Pd promovidos con Cu o Sn con % que variaban entre 2 y 0.5%. Reportaron selectividades máximas a N₂ del 58% con estos catalizadores bimetálicos, no habiendo evaluado el catalizador monometálico.

La capacidad que presenta este catalizador monometálico, se puede asociar con aquella descrita para los catalizadores de CeO₂ por *Epron et al* [17] quienes argumentaron que la reacción de reducción de los nitratos ocurría en este catalizador como consecuencia de la interacción de los átomos de oxígeno del nitrato con los sitios vacantes (libres de oxígenos) que quedaban en la superficie del soporte luego del tratamiento de reducción.

Tabla 53: Análisis de los resultados obtenidos de la evaluación catalítica para los catalizadores de Pd y Pd,In sobre ZrO_2

Catalizador	$V_i^{(b)}$	10 ppm N NO_3^- ^(c)		%S ^(d) NH_4^+	%S	N_2
		ppm N NO_2^-	ppm N NH_4^+			
Pd	1	0.6	NA ^(a)	NA	6.3	93.7
Pd,In	1:0.25	0.4	NA	NA	0	99.9

(a) No Alcanza el valor de la norma.

(b) Velocidad inicial en ppm N $NO_3^- \text{ min}^{-1}$

(c) ppm N NO_2^- y N NH_4^+ residuales cuando se alcanza el valor de conversión de NO_3^- fijado por la Norma (45 ppm NO_3^- para el CAA= 10 ppm N NO_3^- para EPA)

(d) S = selectividad a 40% de conversión

Pd/MnO (1%) y Pt/MnO (1%)

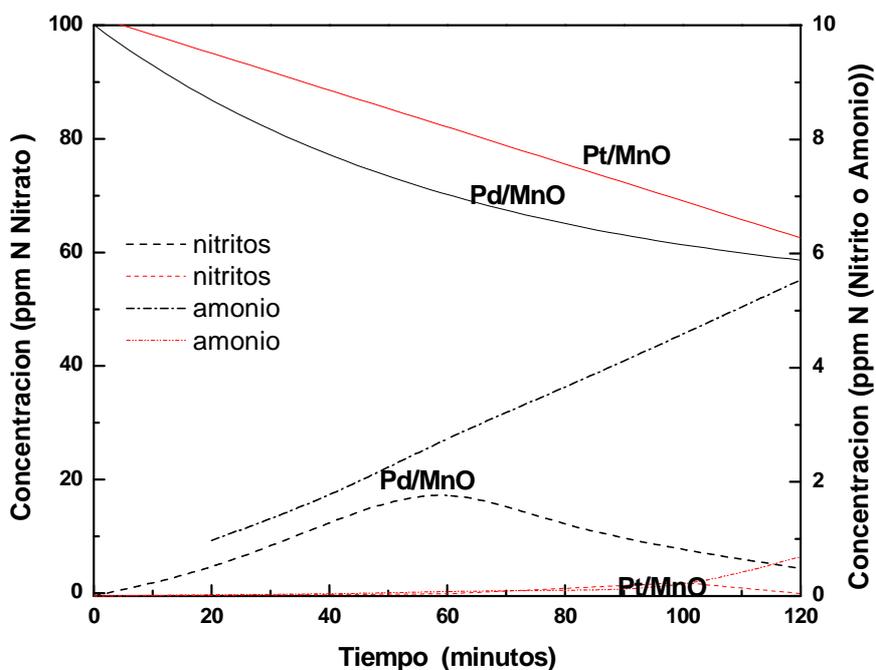


Figura 193: Resultados obtenidos en la reacción del catalizador monometálico de Pd y Pt soportado sobre MnO.

Ambos catalizadores presentan muy bajas conversiones, menores al 40%, pero comparables con muchos catalizadores bimetálicos evaluados anteriormente, siendo las velocidades iniciales son 0.8 ppm N min^{-1} para el promovido con Pd y 0.3 ppm N min^{-1} para el de Pt.

Otra particularidad es que el de Pt presenta una selectividad del 99% a N_2 , en cambio el de Pd al 40% de conversión tiene 14% S_{NH_4} y 85% S_{N_2} .

El problema técnico fundamental del soporte es que en el pH de trabajo, este se va disolviendo muy lentamente, y se produce la pérdida del metal. Por lo tanto su aplicabilidad es muy restringida dado la toxicidad de los mismos.

Pd/La₂O₃(1%) y Pd,In/ La₂O₃(1:0.25)%

El empleo de este óxido como soporte, no ha sido reportado en la bibliografía abierta.

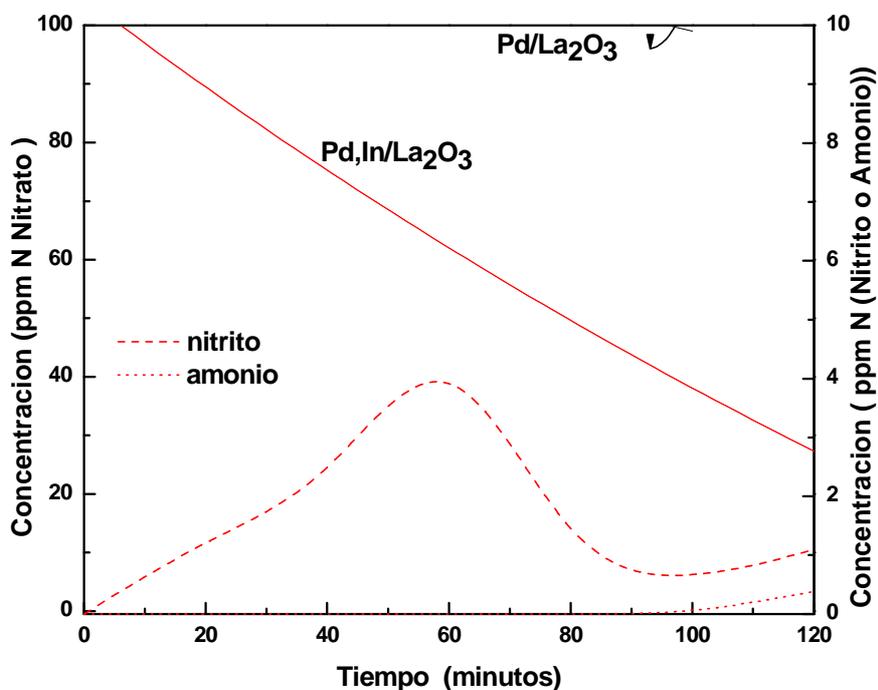


Figura 194: Resultados obtenidos en la reacción del catalizador monometálico de Pd y bimetálico de Pd,In soportado sobre La₂O₃.

En la Figura 194 se observa que el catalizador monometálico, no logra convertir el nitrato. En cambio el bimetálico, alcanza más de un 60% de conversión con una velocidad inicial de 0.8 ppm N NO_3^- min^{-1} . Al tiempo evaluado no logra entrar en norma, pero al 40% de conversión las selectividades son 0% S_{NH_4} y 95% S_{N_2} .

Pd,In/ TiO₂ (1:0.25)%

Este catalizador presenta una de las mejores velocidades iniciales de conversión, resultando ser 4 ppm N NO₃⁻ min⁻¹. Por otro lado es uno de los únicos que logra convertir los nitratos hasta alcanzar el límite establecido en la norma (10 ppm N NO₃⁻). Sin embargo tiene la importante desventaja de que es bastante selectivo a NH₄⁺ (S_{NH4} 21%), con una selectividad a nitrógeno del 77%.

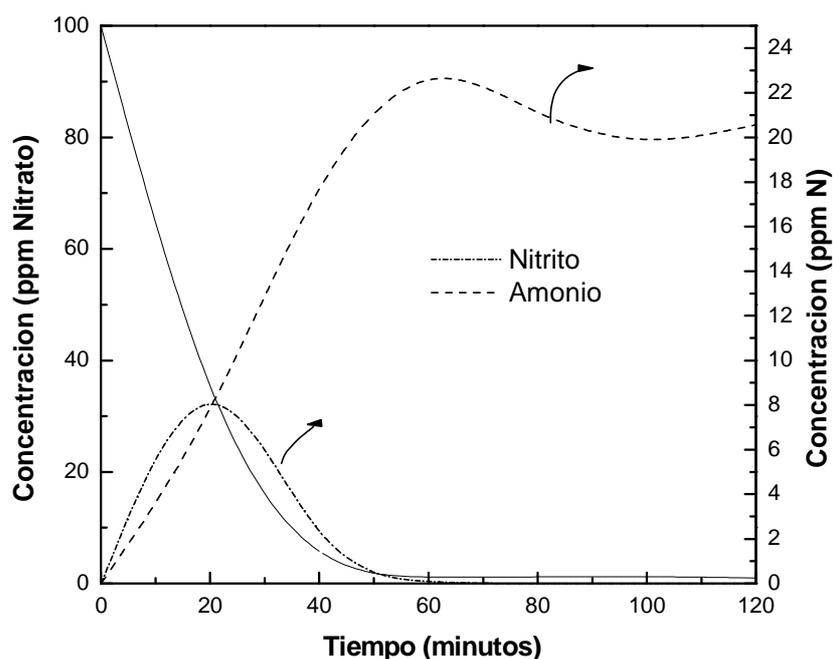


Figura 195: Resultados obtenidos en la reacción del catalizador bimetalico de Pd,In soportado sobre TiO₂.

Gao et al [29] presentaron un trabajo en el cual depositaban Cu,Pd sobre TiO₂, y demostraron una selectividad del 100% a N₂ para la reducción de NO₂.

En este catalizador se logra un 100% de conversión a los 60 min de reacción, una S_{N2} 80% y una velocidad inicial de: 3.5 ppm N NO₃⁻ min⁻¹.

La baja selectividad en este ensayo, probablemente se deba a que como los autores comentan, este óxido es anfótero y a pH ácidos se encuentra cargado positivamente, con lo cual atrae los iones negativos. Además, la regulación del

pH debe ser muy cuidadosa, puesto que si se acidifica en exceso se puede redissolver el metal soportado en el catalizador y perder actividad.

Estos autores sugieren que el pH óptimo es 4, mientras que la reacción en este trabajo fue realizada a pH 5.

Por lo tanto, es probable que esa diferencia en el pH sumada a la posible redisolución de metal hayan influenciado en la pérdida de selectividad y actividad.

Pd/CeO₂ 1%

En la Figura 196, se presentan los resultados para el catalizador de Pd soportado en CeO₂.

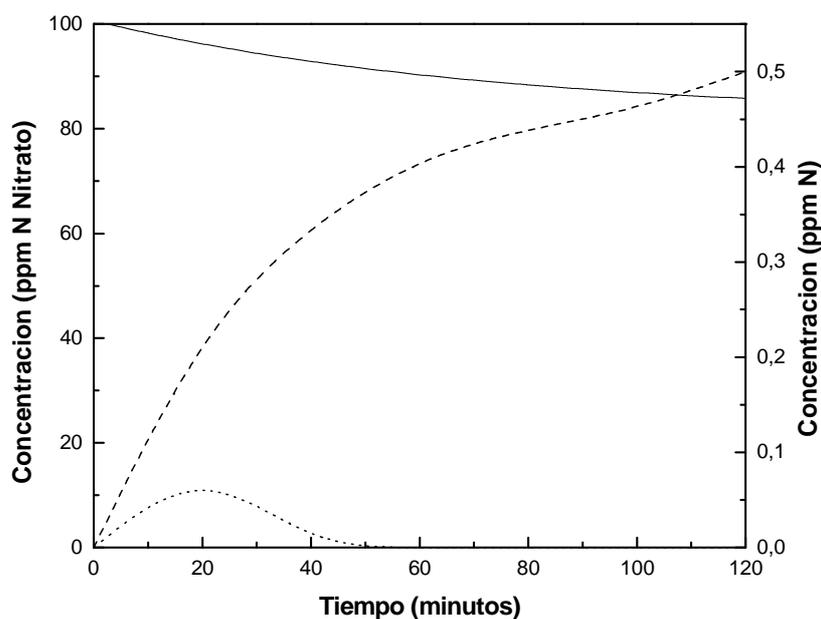


Figura 196: Resultados obtenidos en la reacción del catalizador bimetalico de Pd,In (1:0.25) soportado sobre CeO₂, (—) ppm N NO₃⁻, (----) ppm N NH₄⁺, (.....) ppm N NO₂⁻.

Se encuentra una velocidad inicial de 0.2 ppm N NO₃⁻ min⁻¹, con una conversión extremadamente baja y una S_{NH4} de 4.5% al 10% de conversión.

Epron et al [17] presentaron sus experiencias con un catalizador similar preparado a partir de los precursores nitrados con 1.6% de contenido metálico. Estos autores logran convertir 100 ppm NO_3^- en 20 min con 200 mg de catalizador. Ellos sugieren que la alta actividad esta basada en la alta dispersión lograda en este soporte en comparación con la Al_2O_3 y además al agregar CO_2 al sistema para controlar el pH, observan que este inhibe la reacción.

Todo esto permite postular que son dos los factores que están afectando el desempeño del catalizador preparado. Por un lado, parecería que los precursores afecten profundamente la dispersión. Otro factor es que, dado que el sistema de evaluación catalítica es abierto, se puede haber disuelto CO_2 proveniente del aire, lo que según lo reportado en [17] perjudica la velocidad de reacción.

Pd,In/Nb₂O₃ (1:0.25)%, Pt,In/Nb₂O₃ (1:0.25)% y Pd/Nb₂O₃ (1%)

Passos et al [19] presentaron un trabajo acerca del empleo de Nb_2O_3 , como soporte. Este óxido tiene la característica de cambiar de fase a temperaturas bajas de calcinación. Entre 300 y 450°C no se produce el cambio de forma cristalina, pero entre 500 y 550°C se forman las estructuras T y TT. Junto al cambio de estructura, se produce una disminución de la superficie BET y un aumento del tamaño de poro.

Como consecuencia a este cambio de estructura y de propiedades, los autores concluyen que habrá un mejor control intraporo del pH, lo cual debería verse evidenciado en un aumento de la selectividad a N_2 .

Al observar los DRX de estos catalizadores, concluimos que efectivamente se producía el cambio de fase, aunque no se pudieron observar bandas características, propias de los metales soportados.

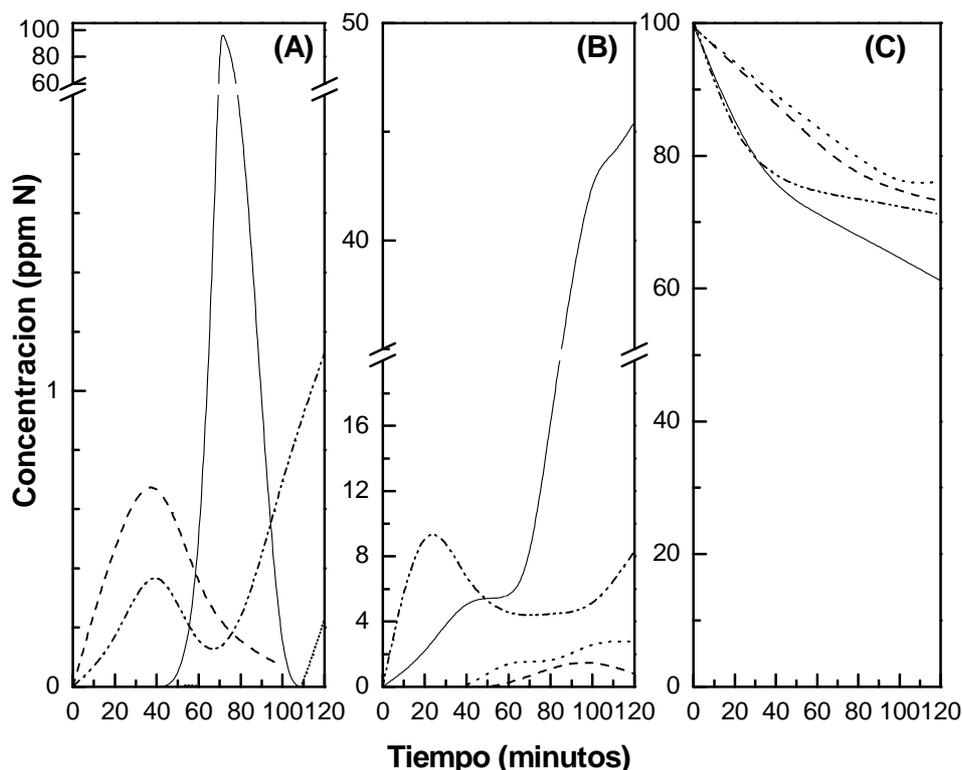


Figura 197: Resultados obtenidos en las reacciones del catalizador monometálico de Pd y bimetalicos de Pd,In y Pt,In soportados sobre Nb_2O_5 , (A) Producción de nitritos (ppm N NO_2), (B) Producción de amonio (ppm N NH_4^+), (C) Conversión de nitratos (ppm N NO_3^-); (-----) Pd,In 1:0.25 Calcinado 550°C, (.....) Pd,In 1:0.25 Calcinado 300°C, (-.-.-.-.-) Pt,In 1:0.25 Calcinado 550°C, (___) Pd 1%.

Tabla 54: Análisis de los resultados obtenidos de la evaluación catalítica para los catalizadores de Pd, Pd,In y Pt,In sobre Nb_2O_3

Catalizador (%P/P)	$V_i^{(b)}$	$\frac{10 \text{ ppm N } NO_3^{-(c)}}{\text{ppm N } NO_2^-}$	$\frac{\text{ppm N } NH_4^+}{\text{ppm N } NO_3^-}$	%S ^(d) NH_4^+	%S N_2
Pd	1	0.97		25	75
Pd,In ^(e)	1:0.25	0.42	NA ^(a)	5	92.5
Pd,In ^(f)	1:0.25	0.35	NA	10	90
Pt,In ^(e)	1:0.25	0.96		25	73

(a) No Alcanza el valor de la norma.

(b) Velocidad inicial en $\text{ppm N } NO_3^- \text{ min}^{-1}$

(c) $\text{ppm N } NO_2^-$ y $\text{ppm N } NH_4^+$ residuales cuando se alcanza el valor de conversión de NO_3^- fijado por la Norma (45 $\text{ppm N } NO_3^-$ para el CAA, 10 $\text{ppm N } NO_3^-$ para EPA)

(d) S = selectividad al 20% de conversión

(e) Calcinado 550°C.

(f) Calcinado 300°C.

Dado que estos catalizadores, durante el tiempo evaluado, no logran las conversiones que permitan que entren en norma, se calculan las selectividades a una conversión del 20%, valor que alcanzan todos, con fines comparativos.

Las velocidades iniciales son mayores para el catalizador monometálico de Pd y para el bimetálico de Pt.

En relación a las selectividades, se ve que aquellos catalizadores que presentan la mayor velocidad inicial, son los que logran mayores conversiones finales pero resultaron más selectivos a amonio.

Se verifica que el cambio en la estructura cristalina mejora la selectividad, ya que al comparar los dos catalizadores calcinados a diferentes temperaturas, el que fue calcinado a la mayor temperatura presenta una mayor selectividad a N₂.

Según lo reportado por *Passos et al* el catalizador que lograba la mayor velocidad, alrededor de 0.952 ppm N min⁻¹, tenía una selectividad a N₂ del 87%, y teniendo en cuenta que el pH era controlado con CO₂, que en general se cree que es la forma mas efectiva de controlarlo empleada hasta el momento, esta selectividad es menor que la lograda por el catalizador promovido por In con una velocidad inicial de aproximadamente la mitad.

*C*onclusiones

Todos los resultados de caracterización por TPR, indican que en la superficie de los soportes se encuentran las partículas del promotor en interacción con el metal noble. En función de esta interacción se desarrolla en mayor o menor medida la reacción.

En cuanto a los resultados de TPR, para los catalizadores de Pd se observan dos picos principales, el primero asociado a la interacción, el segundo al promotor que no interactúa con el metal noble. En el Pt se observa una única banda con un hombro hacia mayores temperaturas asociado a la reducción del promotor.

Los resultados de la evaluación catalítica, son bastante dispersos. Para los catalizadores soportados en Al_2O_3 , se encuentra que, los catalizadores de Cu, se comportan de modo que al aumentar la relación Pd/Cu aumenta la velocidad inicial hasta llegar al máximo de $4.4 \text{ ppm N NO}_3^- \text{ min}^{-1}$ (S N_2 94%). Para los de Pt se produce un comportamiento inverso llegando a una velocidad inicial de 1.2, siendo el catalizador de mayor relación Pt/Cu el que logra convertir hasta un nivel que cumple con la norma, aunque con una velocidad bastante menor, aproximadamente $0.6 \text{ ppm N NO}_3^- \text{ min}^{-1}$ (S N_2 26%). Los catalizadores promovidos con Co en ningún caso logran las conversiones adecuadas. En los catalizadores de In no existe una relación clara entre la velocidad inicial y las relaciones atómicas. Las mayores conversiones y velocidades iniciales las logran los catalizadores con mayores cargas (1.5:0.9), siendo para el Pd $2.2 \text{ ppm N NO}_3^- \text{ min}^{-1}$ (S N_2 70%) y para el Pt $3 \text{ ppm N NO}_3^- \text{ min}^{-1}$ (S N_2 95%).

Al soportar estos mismos catalizadores en SiO_2 , el único que alcanza las concentraciones estipuladas por el CAA es el de Pd,In (1.5:0.9) con una V_i de $0.6 \text{ ppm N NO}_3^- \text{ min}^{-1}$ y S N_2 89%.

De los otros óxidos empleados como soporte, sólo los catalizadores soportados en TiO_2 de Pd,In (1:0.25) alcanzan la norma para nitratos, con una velocidad inicial de $3.5 \text{ ppm N NO}_3^- \text{ min}^{-1}$, con una S N_2 80%, por lo que se hace necesario mejorarla. Del resto es llamativo el caso del ZrO_2 , el cual logra al 40% de conversión una S N_2 del 99% (V_i $0.4 \text{ ppm N NO}_3^- \text{ min}^{-1}$) y el MnO que al 30% de conversión alcanza S N_2 99% (V_i $0.3 \text{ ppm N NO}_3^- \text{ min}^{-1}$). Además se destaca al catalizador de Pd,In/ La_2O_3 el cual presentó una alta selectividad con 40% de conversión.

Todo permite concluir que los comportamientos logrados están fuertemente influenciados por el tipo de metal y la carga metálica, la relación que este metal tenga con el soporte y el promotor, y el punto isoeléctrico del soporte.

Bibliografía

- [1] M.Bonarowska, J.Pielaszek, W.Juszczuk, J.Kapinski; *J.Catal.* 195 (2000) 304.
- [2] G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp; *Handbook of heterogeneous catalysis*, Ed. VCH (1997), Weinheim (Germany)
- [3] G. Strukul, F. Pinna, M. Marella, L. Meregalli, M. Tomaselli, *Catal. Today* 27 (1996) 209.
- [4] S. Chandra Shekar, K.S. Rama Rao, E. Sahle-Demessie; *Appl. Catal. A: Gen.* 294 (2005) 235.
- [5] F.Epron, F.Gauthard, J.Barbier; *Appl. Catal. A: Gen.* 237 (2002) 253.
- [6] M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis, G. Busca; *J. Catal.* 228 (2004) 43.
- [7] B.Moraweck, R.Frety, G.Pecchi, M.Morales, P.Reyes; *Catal. Lett.* 43 (1997) 85.
- [8] G.Fierro, M. Lo Jacomo, M. Inversi, R. Dragone, P. Porta; *Topics Catal.* 10 (2000) 39.
- [9] H.Lieske, G.Lietz, H.Spindler, J.Volter; *J.Catal.* 81 (1983) 8.
- [10] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiuchi; *Appl. Catal. B: Environ.*, II (1996) 81.
- [11] J. Sa, S.Gross, H.Vinek, *J. Catal.* 234 (2005) 282.
- [12] J. Espenson, "Chem. Kinetics and reactions mechanisms", Mc Graw Hill book company. New York (1981) 68.

- [13] F.Gauthard, F.Epron, J.Barbier; *J. Catal.* 220 (2003) 182.
- [14] F.Passos, I.Lopes, P.Silva, H.Saitovitch; *Catal. Today* 78 (2003) 411
- [15] F.Passos, D.Aranda, M.Schamal; *J. Catal.* 178 (1998) 478.
- [16] R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul; *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 91.
- [17] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier; *J. Catal.* 206 (2002) 363.
- [18] P. W. Park, C. S. Ragle, C. L. Boyer, M. L. Balmer, M. Engelhard, D. McCready; *J. Catal.* 210 (2002) 97.
- [19] G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli; *Catal. Today* 55 (2000) 139.
- [20] M.P.Maia, M.Rodrigues, F.Passos, *Catal. Today* 123 (2007) 171.
- [21] A. Benedetti, G. Fagherazzi, F. Pinna, G. Rampazzo, M. Selva, and G. Strukul, *Catal. Lett.*, 10 (1991) 215.
- [22] Sabine Valange, Annie Derouault, Joel Barrault, Zelimir Gabelita; *J. of Molec. Catal. A: Chem.* 228 (2005) 255.
- [23] A.M.Venezia, R.Murania, G.Pantaleo, G.Deganello; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 271 (2007) 238.
- [24] S.Storsater, B.Totdal, J.Walmsley, B.S.Tanem, A.Holmen; *J. Catal.* 236 (2005) 139.
- [25] B.Jongsomjit, S.Kittiruangrayub, P.Prasethdam; *Mat. Chem. And Phys.* 105 (2007) 14.
- [26] J. K. Murthy, S. C. Shekar, V. S. Kumar, B. David Raju, B. Sreedhar, P.S. S. Prasad, P. K. Rao, K.S. Rama Rao, F.J. Berry, L.E. Smart; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 223 (2004) 347.
- [27] W. Lin, L. Lin, Y.X. Zhu, Y.C. Xie, K. Scheurell, E. Kemnitz; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 226 (2005) 263.
- [28] P. W. Park, C. S. Ragle, C. L. Boyer, M. L. Balmer, M. Engelhard, D. McCready; *J. Catal.* 210, (2002) 97.
-

- [29] W.Gao, J.Chena, X.Guana, R.Jin, F.Zhang, N.Guan; *Catal. Today* 93–95 (2004) 333.
- [30] M.Taylor, E.N.Ndifor, T.Garcia, B.Solsona, A.Carley, S.Taylao; *Appl. Catal. A: Gen.* 350 (2008) 63.
-

Anexo 7: Nomenclatura.

NO_3^-	Concentración de nitratos.
S_i	Sitio activo ($i= 1, 2$).
$\text{NO}_3^-[\text{S1}]$	Nitrato unido al sitio activo (esto aplica para todas las especies que se encuentren unidas a un S_i (sitio activo)).
$-r_{\text{NO}_3}$	Velocidad de reacción de eliminación de nitratos.
$K_{\text{H}_2}^n$	Constante de equilibrio de adsorción de H_2 .
K_{NO_3}	Constante de equilibrio de adsorción de Nitrato.
k	Constante de reacción superficial.
C_i	Cantidad total de S_i .
$P_{\text{H}_2}^n$	Presión parcial de H_2 .
NO_3^{-0}	Concentración inicial de nitratos.
k^*	Constante aparente de reacción superficial.
C_{cat}	Concentración de catalizador.

Modelo 1:

r_1	Velocidad de conversión de nitratos en nitritos adsorbidos.
k_1	Constante de reacción de conversión de nitratos en nitritos adsorbidos.
r_2	Velocidad de conversión de nitritos adsorbidos en NS.
k_2	Constante de reacción de conversión de nitritos en NS.
r_3	Velocidad de conversión de nitritos adsorbidos en NH_4S .
k_3	Constante de reacción de conversión de nitritos en NH_4S .
k_i'	Constante aparente: $k_i * \text{HS}^n$, $i= 1,2,3$.

Modelo 2:

k_0	Constante de adsorción de nitratos sobre los sitios S.
k_{-0}	Constante de desorción de los nitratos.
k_1	Constante de reacción de conversión de nitratos en nitritos adsorbidos.
r_1	Velocidad de conversión de nitratos en nitritos adsorbidos.
k_2	Constante de adsorción de nitritos sobre los sitios S.
k_{-2}	Constante de desorción de los nitritos.
r_3	Velocidad de conversión de nitritos adsorbidos en NS.
k_3	Constante de reacción de conversión de nitritos en NS.
r_4	Velocidad de conversión de nitritos adsorbidos en NH_4^+S .
k_4	Constante de reacción de conversión de nitritos en NH_4^+S .
r_5	Velocidad de desorción NH_4^+S .

k_5 Constante de de desorción NH_4^+S .

r_{-5} Velocidad de adsorción NH_4^+S .

k_{-5} Constante de adsorción NH_4^+S .

Modelo 3:

$K'' = k' \cdot a_H$, k' parametro cinetico y a_H superficie externa.

r_i Velocidad de generación del componente i.

***A**nexo 8: Significado fórmulas empleadas en el análisis estadístico de los modelos cinéticos planteados en el Capítulo 5.*

Muchos parámetros estadísticos son empleados como indicadores de la bondad de ajuste de un modelo a un conjunto de datos experimentales, en este estudio se emplearon el R-cuadrado (R^2), el Coeficiente de determinación (CD) y Coeficiente de significación del modelo (CSM).

R-cuadrado (R^2)

El R^2 se define con la fórmula.

$$\frac{\left| \sum_{i=1}^n w_i Y_{obs_i}^2 - \sum_{i=1}^n w_i (Y_{obs_i} - Y_{cal_i})^2 \right|}{\sum_{i=1}^n w_i Y_{obs_i}^2}$$

Donde.

n	es el número de puntos experimentales
w_i	es el promedio aplicado a cada punto
Y_{obs}	es la media promedio en cada punto

Este coeficiente es similar al CD, pero siempre es más acertado emplear el CD como parámetro para estadístico para evaluar la bondad de ajuste del modelo.

Coeficiente de determinación (CD)

El CD se define con la fórmula.

$$\frac{\sum_{i=1}^n w_i \left(Y_{obs_i} - \bar{Y}_{obs} \right)^2 - \sum_{i=1}^n w_i \left(Y_{obs_i} - Y_{cal_i} \right)^2}{\sum_{i=1}^n w_i \left(Y_{obs_i} - \bar{Y}_{obs} \right)^2}$$

Donde.

n	es el número de puntos experimentales
w_i	es el promedio aplicado a cada punto
\bar{Y}_{obs}	es la media promedio en cada punto

Este coeficiente es una medida de la fracción de variancia total tenida en cuenta por el modelo y constituye un parámetro más apropiado que el R^2 para medir la bondad de ajuste.

Criterio de selección del modelo (CSM)

El CSM se define con la fórmula.

$$CSM = \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i \left(Y_{obs_i} - \bar{Y}_{obs} \right)^2}{\sum_{i=1}^n w_i \left(Y_{obs_i} - Y_{cal_i} \right)^2} \right) - \frac{2p}{n}$$

Donde.

n	es el número de puntos experimentales
w_i	es el promedio aplicado a cada punto

p es el número de parámetros

Scientist usa un Criterio de Información de Akaike modificado, el cual no depende del número de de observaciones ni de las unidades de las mismas, por lo tanto permite comparar entre diferentes modelos. El valor más de apropiado de CSM es el más grande, puesto que es aquel que maximiza la información del modelo.

Anexo 9: Trabajos publicados en revistas y presentados en Congresos.

Trabajos publicados en revistas a partir de esta tesis

Nitrate hydrogenation over Pt,In/Al₂O₃ and Pt,In/SiO₂. Effect of aqueous media and catalyst surface properties upon the catalytic activity; *Catalysis Communication* 9 (2008) 1021.

Spectroscopic and catalytic characterization of Pd-In and Pt-In supported on Al₂O₃ and SiO₂, active catalysts for nitrate hydrogenation; *Appl. Catal. A : General*, 348 (1) (2008) 60.

Nitrate Hydrogenation on Pt,In/Al₂O₃. EXAFS and XANES characterization of fresh and used catalysts; *Catalysis Communication*, *en prensa*.

Presentaciones en Congresos

2005: Estudio de Catalizadores Pd-Cu, Pd- In y Pd-Co para la Eliminación de Nitratos en Agua; Santiago del estero, 11 al 14 de abril de 2005; XIV CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUIMICA y QUÍMICA INORGÁNICA, Sección H: Fundamentos Fisicoquímicos de las Tecnologías Químicas, con referato, tipo de presentación: póster.

2005: Nitrates Abatement in Water With Cu, in And Co-promoted Pd Catalysts; 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering , 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Rio de Janeiro, 14 a 18de agosto de 2005; tipo de presentación: póster.

2005: Estudio de catalizadores promovidos de paladio para la eliminación de nitratos en agua; 13^o Congresso Brasileiro de Catálise 3^o Congresso de Catálise do MERCOSUR, Foz de Iguazu / PR 11 al 15 de Septiembre del 2005, póster.

2005: Reducción catalítica de nitratos en agua con Pd-Cu, Pd-In y Pd-Co soportados en alúmina; XIV Congreso Argentino de Catálisis, 19 al 21 de octubre de 2005, tipo de presentación: póster.

2006: XX Simposio Iberoamericano de Catálisis, "Eliminación de nitratos presentes en agua utilizando catalizadores de Pt-In / Al₂O₃", Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil, 17 al 22 de septiembre de 2006, presentación oral.

2006: XX Simposio Iberoamericano de Catálisis, "Eliminación de nitratos presentes en agua utilizando resinas cationicas", Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil, 17 al 22 de septiembre de 2006, tipo de presentación: póster.

2006: XXVI Congreso Argentino de Química, "Eliminación de nitratos presentes en agua utilizando catalizadores de Pt-In / SiO₂", Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Univ. De San Luí, San Luí, Argentina, tipo de presentación: póster.

2006: XV Congreso Argentino de Fisicoquímica y química Inorgánica, "Evaluación del desempeño catalítico, para la eliminación de nitratos presentes en agua, de catalizadores bimetalicos de Pt:In soportados en alúmina y sílice", Tandil, Buenos Aires, Argentina, tipo de presentación: póster.

2007: Reunión de la sociedad española de Catálisis, SECAT'07, "Eliminación de nitratos presentes en agua empleando catalizadores de Pd-In y Pt-In soportados", Bilbao del 26 al 29 de junio de 2007, tipo de presentación: póster.

2007: Europa CAT VIII, "Abatement of nitrates in water using Pd,In supported catalysts", del 26 al 31 de agosto de 2007, en Turku Finlandia, tipo de presentación: póster.

2007: XV Congreso Argentino de Catalisis, 4° Congreso de Catalisis del Mercosur, "Eliminación de nitratos, empleando catalizadores de Pt,In y Pd,In soportados", 12 al 16 de noviembre de 2007, La Plata, Argentina, tipo de presentación: póster.

2007: XV Congreso Argentino de Catalisis, 4° Congreso de Catalisis del Mercosur, "Catalizadores de paladio-cobre soportados en resina de intercambio anionico para la reducción de nitratos en agua", Claudia Neyertz, F. Albana Marchesini, Eduardo Miró, Carlos Querini, 12 al 16 de noviembre de 2007, La Plata, Argentina, tipo de presentación: póster.

2007: XCMC Congreso mexicano de catálisis, "Análisis del desempeño catalítico en la eliminación de nitratos, de catalizadores de Pt,In y Pd,In soportados", 25 al 28 noviembre de 2007, Villahermosa, Tabasco, México, tipo de presentación: póster.

2008: XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Estudio de catalizadores de Pd-Cu y Pd-In soportados sobre resina macroporosa de intercambio aniónico para la reducción catalítica de nitratos en agua, Claudia Neyertz, F. Albana Marchesini, Eduardo Miró, Carlos Querini. Málaga-Benalmádena-Costa. España, tipo de presentación: póster.

2008: XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Análisis del desempeño catalítico en la eliminación de nitratos, de catalizadores de Pt,In y Pd,In soportados, F. Albana Marchesini, Eduardo Miró, Carlos Querini, Málaga-Benalmádena-Costa. España, tipo de presentación: póster.

ICC 2008; "Reduction of nitrate in water by Pd-Cu catalysts supported over macroporous ion-exchange resin." by Claudia Neyertz, F. Albana Marchesini, Eduardo Miró and Carlos Querini, Korea, tipo de presentación: póster.

2008: XXVII CAQ; Eliminación de Nitratos presentes en agua por reducción catalítica empleando catalizadores soportados en Nb₂O₅, TiO₂ y La₂O₃. Comparación con catalizadores soportados sobre Al₂O₃. M.V. Sarsotti, F.A. Marchesini, E.Miro, C.Querini; tipo de presentación: póster.

2008: XXVII CAQ; Eliminación catalítica de nitritos en reactor continuo de lecho fijo. Efecto de las condiciones de operación. Gustavo Mendow, Albana Marchesini, Eduardo Miró, Carlos Querini; tipo de presentación: póster.

2008: XVI Jornadas de Jóvenes Investigadores, Asociación de Universidades, Grupo Montevideo; Eliminación de nitratos en agua por reducción catalítica, con catalizadores soportados en niobio, titania y lantano. Comparación con los soportados sobre alúmina.; Maria Virginia Sarsotti, F.Albana Marchesini*, Eduardo Miro, Carlos Querini, tipo de presentación: oral.

2008: 12avo Encuentro de Jóvenes Investigadores de la UNL, 3er Encuentro de Jóvenes investigadores de Universidades de Santa Fé; Eliminación de nitratos en agua por reducción catalítica, con catalizadores soportados en niobio, titania y lantano. Comparación con los soportados sobre alúmina.; Maria Virginia Sarsotti, F.Albana Marchesini*, Eduardo Miro, Carlos Querini, tipo de presentación: póster.
