

00347

2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**MATERIALES CATALITICOS A BASE DE CuO PARA
ELIMINACION DE OXIDO NITRICO.
PREPARACION POR SOL-GEL Y CARACTERIZACION.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)
P R E S E N T A:**

ING. QUIMICO RAUL PEREZ HERNANDEZ

DIRECTORA DE TESIS: DRA. GABRIELA ALICIA DIAZ GUERRERO

MEXICO, D.F.

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

258870



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A la Dr. Gabriela Alicia Díaz Guerrero quiero expresarle mi más sincero agradecimiento, por la dirección de este trabajo de tesis, su apoyo incondicional y sus conocimientos brindados durante mi formación académica, y sobre todo por su amistad y comprensión.

A los miembros del jurado: Dr. Rafael Angel Barrio Paredes, Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, Víctor Manuel Castaño Meneses, Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dra. Julia Aguilar Pliego, Dr. Alfonso Huanosta Tera, y Dr. Sergio Fuentes Moyado, por su dedicación y tiempo empleado en la revisión de esta tesis, así como por sus acertados comentarios y sugerencias hechas a la misma.

Agradezco al M. en C. Luciano Antonio Gómez Cortés por su participación desinteresada y sugerencias en la realización de esta tesis.

Al M. en C. Jesús Angel Arenas Alatorre, y M. en C. Gilberto Mondragon Galicia por su apoyo técnico en rayos X. Al Dr. Mohamed Benaissa, y al Físico Roberto Hernández R. por su asesoría técnica y apoyo en la obtención de imágenes por microscopía electrónica, al Ing. Químico Samuel Tehuacanero N. por su asesoramiento en digitalización de imágenes. Al Ing. Químico Fernando Morales Anzures por su asesoría durante la preparación de los sólidos estudiados. A las M. en C. Esther Mata y Rosa Lima por su asesoramiento en la obtención de espectros FTIR.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ciencias por las oportunidades que nos brinda para formarnos académicamente. Al Instituto de Física de la UNAM por las facilidades en la realización de este trabajo, así como al proyecto CONACYT 3634-E por el apoyo a este trabajo.

Agradezco También a todos los compañeros del laboratorio de catálisis por su amistad y apoyo.

A mis amigos y compañeros la Facultad de Ciencias y de la Maestría en Ciencia de Materiales: Pablo Ugalde V., Isabel Cervantes, Esther Mata y José Guadalupe.

A ti Dios: que me has permitido llegar a esta etapa de mi vida.

A mi Padre (q.e.p.d.):

*Jaime Pérez Morales: A ti padre que me infundiste el deseo de superación
mas sin embargo no estas presente para ver realizado
uno de tus anhelos, te doy gracias porque desde
el cielo en compañía de Dios
me has guiado para alcanzar esta meta.*

A mi madre:

*Leova Hernández (Vda. De Pérez): Te doy gracias por el apoyo que me has brindado
a lo largo de toda la vida, por tus palabras de aliento en el deseo
de superación así como tener la confianza y paciencia
de ver llegar este momento*

A mis Hermanos:

*Luis, Norma, Jaime, Fernando y Sergio
Por sus palabras de aliento y apoyo brindado en todo momento.*

A mi Familia:

*Abuelitos, Tíos, Primos, Sobrinos y Cuñado, por los momentos que hemos compartido.
A las Familias, Pérez Conde, Monterrosas Hernández, Pérez Sarmiento, Pérez Pasos, Juárez Pérez,
Francisco Hernández y familia, Félix Hernández, y a Luis Pérez Morales y familia.*

A los señores: Faustino Solano A. y Ma. Santa Gómez H.

A mis amigos con los que he compartido momentos agradables:

*Domenica Corona D., Patricia Sadurni, Rosa, Angélica, Nancy, Gilberto Mondragon, Jesús Arenas,
Antonio Gómez, Samuel Tehuacanero, Lidia Ortiz, Fernando Morales A, y Pastora Salinas*

*Muy en especial a estas personas que con su cariño, amor,
respeto y palabras de aliento, fue posible la
terminación de este trabajo:*

Aricela

María Guadalupe

Claudia Aidée

*Evaristo Canela y Nicolasa Telio
así como a su apreciable familia.*

*A nadie le gusta la crítica, pero sin ella... todo seguiría igual.
A todos nos incomoda la forma en que nuestros
argumentos caen por tierra;
pero no hay mejor forma de creer, que aceptando la verdad.*

*Los errores no son causa perdida,
si se han aceptado como tales.*

Raúl

Materiales catalíticos a base de CuO para la eliminación de óxido nítrico. Preparación por sol-gel y caracterización.

Ing. Químico Raúl Pérez Hernández

El objetivo de este trabajo es la preparación de materiales a base de CuO utilizando la técnica sol-gel, su caracterización y evaluación de propiedades catalíticas en reacciones de remoción de NO.

Los materiales preparados fueron CuO-SiO₂ y CuO-TiO₂, con un contenido nominal de óxido de cobre de 5%mol, utilizando precursores del tipo tetraetil-ortosilicato al 98% Si(OC₂H₅)₄, propóxido de titanio IV 98% Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄ y para el CuO acetato de cobre. Los sólidos fueron calcinados a 400 y 800 °C. La caracterización de las muestras se realizó utilizando las siguientes técnicas: adsorción física de N₂ (BET), difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y reducción a temperatura programada (TPR). La reactividad catalítica de los sólidos fue evaluada en la reacción de reducción de NO utilizando H₂ y CO como reductores.

Las técnicas de caracterización que fueron utilizadas (BET, DRX, TPR) pusieron en evidencia diferencias texturales, de cristalinidad, fases presentes y reducibilidad del óxido de cobre, como función de la temperatura de calcinación y el soporte. La espectroscopía IR permitió seguir la evolución de los soportes después del secado y calcinación de las muestras.

En el caso del sistema CuO-SiO₂, la microscopía electrónica de transmisión en su modalidad de alta resolución puso en evidencia diferencias microestructurales antes y después de reacción, como función de la temperatura de calcinación.

La reactividad catalítica desplegada en las reacciones modelo estudiadas fue mayor en los catalizadores CuO-SiO₂ y en particular en la muestra calcinada a 800 °C. En términos generales la reactividad y resistencia a la desactivación de los catalizadores sol-gel fue superior a aquella presentada, en condiciones similares, por catalizadores preparados por métodos convencionales.

Los resultados parecen sugerir que la naturaleza del proceso complejo de reducción/reoxidación/sinterización que tiene lugar durante la reacción catalítica, es diferente para cada muestra y muy probablemente como reflejo de la microestructura de original de los sólidos y por ende del método de preparación.

INDICE

	Página
INTRODUCCION	1
CAPITULO I "ANTECEDENTES"	
METODO SOL-GEL	4
REACTIVIDAD Y PROPIEDADES CATALITICAS DE SISTEMAS CuO	7
CAPITULO II "METODOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES"	
PREPARACION DE MATERIALES CATALITICOS	13
CARACTERIZACION DE CATALIZADORES	16
• Area Superficial	17
• Reducción a temperatura programada	20
• Espectroscopía Infrarroja	22
• Difracción de rayos x de polvos	23
• Microscopia Electrónica de Transmisión	24
• Evaluación de Propiedades Catalíticas	26
CAPITULO III "RESULTADOS Y DISCUSION"	
CARACTERIZACION FISICA Y QUIMICA	
• Área superficial	29
• Difracción de Rayos X	30
• Espectroscopía Infrarroja	34
a) Xerogel de SiO ₂	34
b) CuO-SiO ₂	36
c) Xerogel de TiO ₂	38
d) CuO-TiO ₂	38
• Reducción Termoprogramada	41
• Microscopía Electrónica de Transmisión	46
PROPIEDADES CATALITICAS	
Reacción Modelo NO+H ₂	53
• Actividad Total	53

• Relación molar NO/H ₂ =1	53
• Relación molar NO/H ₂ =0.5	56
• Reactividad de fases Reducidas	59
• Desactivación	61
• Selectividad	62
Reacción modelo NO + CO	63
• Actividad Total	63
• Selectividad	65
DISCUSION GENERAL	66
CAPITULO IV "CONCLUSIONES"	72
BIBLIOGRAFIA	75

INTRODUCCION

La contaminación atmosférica es uno de los problemas más importantes a resolver en los tiempos actuales dados sus efectos nocivos en los ecosistemas. Los gases de escape de motores en vehículos y de quemadores industriales contienen principalmente óxidos de carbono (CO y CO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos (HC), óxidos de azufre (SO_x), partículas y carbón. Los óxidos de nitrógeno causan daños en la vías respiratorias así como a los ojos y contribuyen al smog fotoquímico y la lluvia ácida. Como resultado de esto, diversas normas reguladoras de las emisiones de óxidos de nitrógeno han sido creadas y regularmente revisadas. El objetivo es hacerlas cada vez más estrictas tendiendo a que los niveles emitidos por las fuentes contaminantes sean mínimos.

De las tecnologías desarrolladas para combatir la contaminación, los procesos catalíticos han mostrado jugar un papel determinante. Uno de los logros alcanzados por la catálisis y los catalizadores en este campo es el desarrollo de los denominados convertidores catalíticos [1]. El objetivo de un catalizador en el escape de un automóvil (convertidor catalítico) es la transformación simultánea de los contaminantes presentes a compuestos no dañinos. La composición de los gases de escape de un auto incluye mayoritariamente CO_2 , CO , vapor de agua, HC no quemados y óxidos de nitrógeno NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$). La función del catalizador es transformar el CO y los hidrocarburos no quemados a CO_2 y los NO_x a nitrógeno. Esto significa que el convertidor catalítico debe llevar a cabo simultáneamente reacciones de oxidación por un lado (CO , HC) y reducción por otro (NO_x).

El catalizador utilizado para la conversión simultánea de los gases presentes en los escapes de los automóviles es el llamado catalizador de tres vías en cuya sofisticada formulación se incluyen tres metales nobles (Pd-Rh-Pt). En la actualidad esta tecnología es la única disponible que permite alcanzar los estándares cada vez más exigentes de emisiones permitidas. Sin embargo, algunas limitaciones se presentan con este sistema; la necesidad de utilizar gasolina sin plomo y la de mantener una relación aire/combustible específica en el motor.

El uso creciente de vehículos con máquinas diesel presenta un problema adicional. Si bien las máquinas diesel son más limpias que aquellas de gasolina en

términos de emisión de CO e HC, producen más aldehídos, SOx , NOx, humo y olor desagradable. El problema es entonces por ejemplo, la remoción de NO en presencia de oxígeno y SOx.

Otro problema ligado al catalizador de tres vías Pt-Pd-Rh se relaciona con el costo de estos metales el cual es extremadamente alto, en particular el del rodio. La elevada demanda del metal para estos fines comparada con su escasa fuente ha llevado a incrementar los esfuerzos para encontrar sistemas que puedan reemplazar razonablemente al catalizador actual y que su composición incluya elementos más abundantes en la naturaleza y de menor precio.

Como parte de una de tantas alternativas se encuentran sistemas de óxidos de metal tanto simples como compuestos [2]. De entre ellos, los catalizadores a base de cobre con aplicación en la descomposición y reducción del NO han sido objeto en los últimos años de un interés creciente por parte de la comunidad científica.

En particular catalizadores a base de iones cobre intercambiados en zeolitas ZSM-5 han mostrado una gran actividad en la reducción selectiva del NO utilizando hidrocarburos en atmósfera oxidante [3] así como en la reacción de descomposición del NO a N₂ y O₂ [3,4]. Estas características han estimulado muchos estudios tendientes a identificar la naturaleza del sitio activo y el mecanismo a través del cual la reacción se lleva a cabo. En un estudio sobre el mecanismo de la reducción selectiva del NO en presencia de H₂, para metales soportados en zeolita ZSM-5, el siguiente orden de reactividad fue encontrado: Pt>Rh>Co>Cu. Los datos obtenidos son consistentes con un mecanismo redox [5].

Es importante hacer notar que los reportes en la literatura que conciernen a catalizadores a base de cobre soportado en óxidos o zeolitas, se refieren a materiales preparados por métodos convencionales, es decir, por ejemplo impregnación o intercambio iónico ***En la revisión bibliográfica efectuada no se encontraron estudios de catalizadores a base de cobre preparados por el método sol-gel con aplicación a reacciones de transformación del NO.*** La técnica sol-gel para la síntesis de óxidos amorfos o cristalinos que posean propiedades catalíticas, ofrece en principio la posibilidad de estabilizar iones o estructuras de los mismos, en la red del óxido. Este hecho puede conducir a catalizadores más estables a la sinterización, el envenenamiento, etc.

Por otra parte, la utilización de una matriz óxido en lugar de una zeolita tiene ventajas potenciales. En general es mucho más fácil cambiar la composición química y propiedades de un óxido comparado con una zeolita. Muchos óxidos presentan poros de mayor tamaño que las zeolitas convencionales, por lo tanto se deben esperar limitaciones difusionales menores en las reacciones catalíticas. Los óxidos pueden ser hidrotérmicamente más estables que las zeolitas. Existen óxidos estables por arriba de 1000°C como la alúmina estabilizada. Por tanto el interés en el desarrollo de óxidos para la conversión de NO_x parecería un campo muy promisorio.

Con estos antecedentes, el presente trabajo tiene como objetivo estudiar las propiedades catalíticas para la remoción de NO, de materiales a base de CuO (en este caso, CuO-SiO₂ y CuO-TiO₂) preparados por la técnica sol-gel y establecer una correlación entre aquellas y la microestructura de los sólidos.

Las muestras CuO-SiO₂ estudiadas provienen del estudio [16a] las cuales han sido sujeto de caracterización utilizando técnicas espectroscópicas, y de lotes preparados subsecuentemente. El trabajo se divide para su presentación en la siguiente forma:

- El capítulo I está dedicado a una breve recopilación bibliográfica acerca del método sol-gel por una parte, y a las propiedades catalíticas y reactividad de sistemas CuO, principalmente en reacciones ligadas a la transformación del NO, por otra.
- En el capítulo II se describen las técnicas y protocolos experimentales asociados a la preparación, caracterización fisicoquímica y evaluación de las propiedades catalíticas de los materiales.
- El capítulo III concentra la presentación de los resultados obtenidos y su discusión. La primera parte se relaciona con la caracterización de los sólidos utilizando técnicas como BET, DRX, FTIR, TPR y HRTEM. La segunda parte se refiere a las propiedades catalíticas de los materiales en las reacciones modelo de reducción de NO utilizando hidrógeno y monóxido de carbono como reductores
- Las conclusiones generales se presentan en el capítulo IV.

ANTECEDENTES

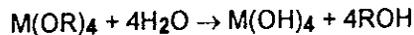
- Método sol-gel [6]

Los alcóxidos son los precursores más utilizados en la preparación de óxidos por sol-gel debido a que reaccionan fácilmente con el agua. Esta reacción se denomina *hidrólisis* y se representa de la manera siguiente:

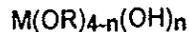


donde $M(OR)_4$ es el alcóxido y ROH es un alcohol.

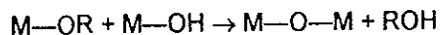
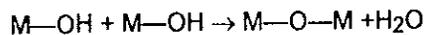
Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presentes, la hidrólisis puede ser completa (si todos los grupos OR son reemplazados por OH)



o parcial



Simultáneamente, el alcóxido parcialmente hidrolizado sufre reacciones de condensación (durante la condensación, un polímero puede ser formado) con otras especies similares, originándose enlaces -M-O-M- (M es el átomo metálico del alcóxido).



Cuando la polimerización ha avanzado lo suficiente, se forman pequeñas estructuras que constituyen *el sol*, y cuando la concentración de éstas es lo suficientemente grande, por el incremento de enlaces entre cruzados $M-O-M$, se colapsan formando un *gel*. Ambas reacciones toman lugar al mismo tiempo, y las características estructurales y superficiales de los nuevos materiales pueden ser controlados por las condiciones de reacción.

El secado por evaporación bajo condiciones normales de presión causa un encogimiento en la red del gel resultando un gel seco llamado *xerogel* (xero=seco), reduciendo su volumen por un factor de 5 a 10 veces comparado con el gel original, figura 1.1.

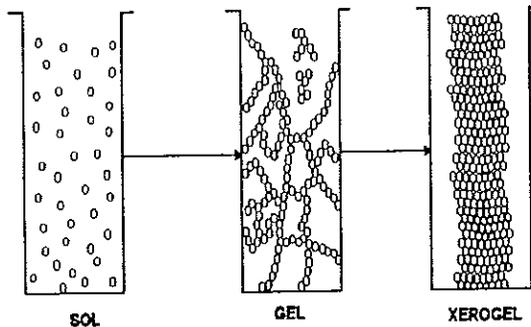


Figura 1.1 Diferentes etapas del proceso sol-gel

La red del óxido se extiende conforme las condiciones de hidrólisis lo permitan. Los enlaces terminales de estos óxidos poliméricos expandidos contienen grupos OH y OR, lo cual hace que la composición total del condensado resultante dependa del tamaño y morfología del polímero. Estos y otros parámetros durante la condensación hidrolítica determinan el tamaño promedio molecular y la distribución final del material.

Todas las reacciones anteriores son muy sensibles a parámetros experimentales tales como: la temperatura, la presencia de catalizadores ácidos o básicos, la cantidad

de agua, cantidad y tipo de solvente y a la presencia de ciertas sustancias que modifican el precursor [7,8]. Como consecuencia, las propiedades de los xerogeles obtenidos después de la transición sol-gel varían dependiendo de las condiciones experimentales.

Cuidadosos tratamientos térmicos posteriores producen óxidos con características substancialmente diferentes a las de los materiales sintetizados de manera tradicional. Los sólidos preparados por este método son de gran interés, puesto que se consideran químicamente homogéneos [9,10]. El uso de la técnica sol-gel se sigue incrementando cada vez más en producir materiales porosos que pueden ser usados como sensores, membranas de separación, soportes catalíticos y absorbentes, revestimiento de películas delgadas que modifique las propiedades ópticas, mecánicas, químicas o eléctricas del sustrato, estructuras monolíticas etc., además de las bajas temperaturas del proceso para obtener materiales amorfos o policristalinos. El proceso sol-gel ofrece la diversificación para obtener el material adecuado y tomar alguna de estas direcciones [6].

Cuando se intenta la preparación de materiales dopados con iones metálicos (por ejemplo Cu), la obtención de un material con una distribución homogénea de los iones dopantes en la matriz puede ser un problema difícil y es posible obtener sistemas polifásicos, que contengan fases amorfas y cristales segregados [11,12]. Esto puede suceder cuando los iones introducidos en la solución de los precursores no toman parte en la formación de la estructura del gel sino que migran o son transportados hacia la superficie del mismo (gel) y ahí precipitan durante la deshidratación del gel. El resultado es un xerogel con una alta concentración de cationes del dopante en la superficie.

Por otra parte, los dopantes pueden interferir con el crecimiento de las partículas (matriz), esta interferencia se manifiesta en las diferentes propiedades microestructurales observadas para geles dopados y no dopados [13]. En la literatura se pueden encontrar reportes sobre las propiedades de geles dopados y acerca de las interacciones que los dopantes pueden establecer con los respectivos alcogeles (gel húmedo obtenido justo después de la gelación) y las cuales dependen de la química de los primeros. Ikoma et al. [14] estudiando complejos poliamida de Cu(II) como dopantes en geles de sílica y alúmina concluyen que las moléculas del complejo se enlazan fuertemente en la matriz sol-gel en el caso de geles de sílica, mientras esto no

es observado en el caso de geles de alúmina. En otro estudio, Buckley y Greenblatt [13] se interesan en determinar si el método para introducir el dopante (durante la polimerización o por impregnación) o la naturaleza del mismo afectan su localización y coordinación en el gel. Estos mismos autores estudiando geles de sílice dopados con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mencionan la posibilidad de difusión de iones Cu^{2+} al interior de la matriz del gel a altas temperaturas ligándose a la estructura a través de enlaces Si-O. Los espectros EPR de los xerogeles en este caso no mostraron evidencia de precipitación de cristallitos de CuO. De hecho, no se observaron por TEM partículas adicionales en estos geles. La inmovilización de complejos Cu^{+2} en la superficie de los poros del gel se explica a través de una interacción del tipo $\text{Si-O}^- + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{+2} \rightarrow [\text{Si-O-Cu}(\text{NH}_3)_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}]^{+2} + \text{H}_2\text{O}$, para el caso de soluciones amoniacaes de cobre. Enlaces del tipo Si-O-Ni han sido reportados utilizando complejos $\text{Ni}(\text{OCH}_2)_2$ y TEOS [15].

En un estudio de caracterización de la transición xerogel-vidrio de materiales CuO-SiO₂ utilizando FTIR, reflectancia difusa y EPR se concluyó que los iones Cu(II) se encontraban presentes en dos ambientes, uno altamente disperso y otro formando agregados. Después de tratamientos de calcinación, el primero de ellos permanece atrapado en el vidrio y los agregados de iones Cu(II) se transforman en CuO altamente disperso [16a].

- **Reactividad y propiedades catalíticas de sistemas CuO soportados**

El cobre es uno de los metales abundantes de la tierra, su aplicación industrial en el campo eléctrico, mecánico y en catálisis heterogénea es muy variado. El cobre puede reaccionar con oxígeno y formar óxido cúprico (CuO), el CuO puede ser convertido a óxido cuproso (Cu₂O) durante grandes tiempos de reacción ó altas temperaturas y también por reducción parcial del CuO. Bajo fuertes condiciones reductoras cobre metálico (Cu⁰) puede ser obtenido. Las estructuras cristalinas de los óxidos de cobre son mostradas en la figura 1.1.

Especies cobre pueden ser incorporadas por ejemplo a un óxido con estructura vítrea, en sus tres estados normales de oxidación Cu^{2+} , Cu^+ y Cu^0 , (CuO, Cu₂O y Cu metálico respectivamente) [17a], estas especies son importantes en el campo de la

catálisis ya que están directamente relacionadas con la actividad catalítica. Se ha demostrado por ejemplo que la actividad catalítica para la reducción de los NOx, se lleva a cabo en especies Cu^+ y Cu^0 . De ahí el interés en producir materiales que contengan este tipo de especies.

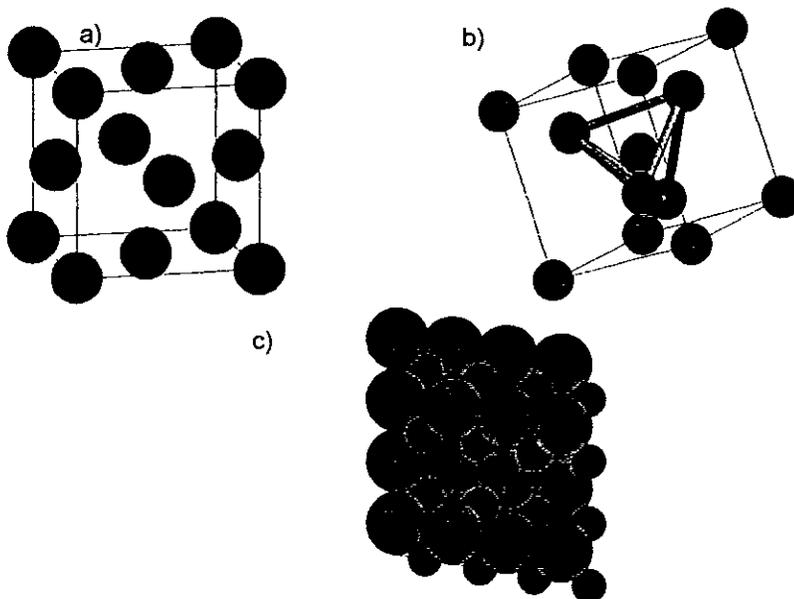


Figura 1.1. Estructuras cristalinas a) Cu b) Cu_2O c) CuO , donde esferas claras y oscuras representan átomos de oxígeno y cobre respectivamente.

Los catalizadores a base de cobre soportado en alúmina tienen una gran aplicación en reacciones de oxidación y deshidrogenación. En particular el interés en este sistema se ha incrementado dada su actividad catalítica en reacciones de combustión de hidrocarburos, alcoholes y para la remoción de NOx y SOx. Numerosas técnicas han sido aplicadas en la caracterización de estos materiales con el objetivo de identificar las especies de cobre que pueden ser responsables del comportamiento catalítico observado [17b-20]. Los estudios han mostrado en primer término que la naturaleza de las especies depende claramente del tipo de alúmina utilizada. Se han identificado tres tipos de especies: iones Cu^{+2} aislados, un aluminato de cobre superficial y CuO cristalino [21]. Friedman et al. [22] confirmaron estos resultados y observaron además que los iones Cu^{+2} se encontraban predominantemente en coordinación octaédrica distorsionada dependiendo esto de las condiciones de

calcinación. Por otra parte existe controversia en cuanto a la reducibilidad de las diferentes especies; se ha sugerido [18] que los iones Cu^{+2} en sitios tetraédricos se reducen más fácilmente que aquellos en sitios octaédricos, por el contrario Strohmeier et al. [23] reportaron que no existe influencia de la simetría del sitio en la reducibilidad del mismo. Lo Jacono [19] por su parte ha sugerido, una distribución termodinámica de especies Cu^{+2} , Cu^{+1} , y Cu^0 , en función del grado de reducción del catalizador.

Otro problema no completamente entendido es el de la naturaleza de los cambios superficiales durante la reacción catalítica o después de ciclos redox y el efecto que estas modificaciones tienen en la reactividad del catalizador. Choi y Vannice [24] han sugerido por ejemplo, que la actividad en la oxidación de CO utilizando catalizadores prerreducidos de cobre soportado en alúmina es debida a una capa delgada de Cu_2O con vacancias de oxígeno, o sitios en la interfase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$. Un mecanismo similar de estabilización superficial de partículas de Cu_2O a través de vacancias de oxígeno en el soporte ha sido propuesto por Dow y Huang [25]. Huang et al. [26,27] observaron que la temperatura de reducción con hidrógeno y el contenido de cobre tienen un efecto considerable en la actividad para la oxidación de CO y reducción de NO con amoníaco.

Estudios de quimisorción de NO en catalizadores cobre alúmina han puesto en evidencia la reconstrucción de la superficie original debido a procesos redox llevados a cabo en el catalizador. El NO se adsorbe químicamente en sitios Cu^0 en materiales reducidos a 581°C . Los oxígenos adsorbidos provenientes de la disociación de la molécula son retenidos en la superficie conduciendo a una reoxidación de la misma. La formación de N_2O se correlaciona entonces con la presencia de sitios Cu^{+1} [28]. En otro trabajo más reciente, el estudio del mecanismo de reducción del NO con CO en catalizadores a base de cobre soportado en alúmina utilizando XANES "in situ" permitió el estudio del estado de las especies de cobre durante la reacción $\text{NO}+\text{CO}$ [29]. Los autores ponen en evidencia un mecanismo redox ($\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}$) en las condiciones de reacción utilizadas además de establecer que la adsorción y/o disociación del NO es la etapa lenta de la reacción.

Catalizadores Cu/SiO_2 han sido objeto de numerosos estudios tendientes también a la caracterización de la naturaleza de las especies de cobre presentes en la superficie del catalizador. En muestras CuO/SiO_2 preparadas por intercambio iónico, la

calcinación en el intervalo 400-600°C conduce a iones cobre aislados y agregados de Cu^{2+} altamente dispersos [30]. Estos últimos cristalizan a CuO másico arriba de 700°C. Cuando el catalizador es preparado por impregnación, el CuO se forma por calcinación a 500°C. Kohler et al. [31] están de acuerdo con las observaciones anteriores, precisando que los iones Cu^{+2} aislados se reducen a Cu^{+1} y no solamente a Cu metálico, a diferencia de las pequeñas partículas de óxido de cobre (II) las cuales se reducen fácilmente a Cu^0 . Las especies precipitadas se concentran en pequeños agregados ($<<5\text{nm}$).

Estudios IR y EPR de catalizadores soportados en sílica preparados a partir de un complejo binuclear $\text{Cu}[\text{Cu}_2(\text{acet})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ han mostrado que la estructura binuclear se retiene [32] a diferencia de muestras preparadas por intercambio iónico utilizando un complejo tetramino de Cu^{+2} con el cual se obtienen iones Cu^{+2} aislados. Por el contrario, en las muestras calcinadas estudios XPS y EXAFS indican la presencia de cadenas unidimensionales de unidades CuO en el caso del complejo binuclear y de CuO microcristalino con defectos para el caso del complejo amino de cobre [33,34]. La preparación a partir del complejo acetato mostró mayor actividad catalítica en la oxidación de CO con N_2O u O_2 .

En un estudio de caracterización de catalizadores Cu/SiO_2 preparados por intercambio iónico utilizando diversas técnicas incluyendo la desorción de NO , Shimokawabe et al. [35] reportan que las especies presentes en el catalizador dependen tanto del contenido en cobre como de la temperatura de calcinación. Las especies cobre fueron clasificadas en tres tipos: iones Cu(II) aislados (o CuO aislado), agregados de CuO altamente dispersos y CuO tipo másico. Los autores concluyen que el NO se adsorbe químicamente en sitios localizados en las especies CuO formadas en la superficie del soporte.

London y Bell [36] llevando a cabo estudios espectroscópicos y cinéticos de la reacción $\text{NO}+\text{CO}$ en catalizadores de Cu/SiO_2 , sugieren un mecanismo de reacción donde el NO adsorbido es un intermediario en la formación de N_2 . El esquema propuesto pone de manifiesto la coexistencia en la superficie de especies Cu , Cu^{+1} y Cu^{+2} . El NO y CO se adsorben en sitios superficiales reducidos.

En un estudio sobre el comportamiento catalítico de catalizadores a base de cobre soportado en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , y ZSM-5 preparados por impregnación o intercambio iónico, Centi et al. [37] muestran la importancia que tiene la naturaleza del soporte, la distribución de las especies de cobre y adsorción de reactantes en la actividad catalítica y selectividad en la reacción de reducción de NO con NH_3 .

En la literatura puede encontrarse Información limitada acerca de la naturaleza de especies cobre en TiO_2 . Dadas las características del soporte pueden presentarse fenómenos de fuerte interacción metal-soporte en el caso de muestras reducidas a temperatura elevada. Boccuzzi et al. [38,39] realizando un estudio de caracterización por HREM e IR en muestras CuO/TiO_2 con referencia específica a la reacción NO-CO, sugieren la presencia en muestras reducidas, de pequeñas partículas de metal exponiendo prácticamente sitios de cobre aislados y parcialmente positivos en contacto con titanía reducida altamente defectiva. Amores et al. [40] por otra parte indican que muestras CuO/TiO_2 preparadas por impregnación con nitrato de cobre, presentan complejos superficiales dispersos de cobres mono y divalentes enlazados a la titanía. El CuO aparece únicamente para contenidos que sobrepasen la capacidad de la monocapa. Estos autores observaron también que los centros Cu^{+2} son fácilmente reducibles en condiciones reductoras suaves conduciendo a la formación de pequeños agregados de Cu metálico.

En un estudio de CuO soportado en ZrO_2 y TiO_2 , para la reacción $\text{NO}+\text{H}_2$ se mostró que el catalizador se reduce gradualmente durante la reacción y que la velocidad de reacción fue mayor en el catalizador reducido [41]. El NO se redujo incluso a NH_3 en la etapa final de la reacción sobre CuO/ZrO_2 . En esta etapa es probable la presencia de cobre metálico en el catalizador.

El interés en zeolitas intercambiadas con cobre y en particular Cu/ZSM-5 se incrementó notablemente a partir de los resultados presentados por Iwamoto et al. [42,43] donde se mostraba la actividad catalítica superior del Cu/ZSM-5 en la descomposición directa del NO para obtener N_2+O_2 en comparación con otro tipo de zeolitas o soportes con cobre depositado [44,45]. Sin embargo, se encontró que Cu/ZSM-5 es sensible al envenenamiento por SO_2 y que la presencia de H_2O y O_2 limitaban también su aplicación potencial. Mas tarde fue evidenciado que la presencia de hidrocarburos en mezclas de reacción ricas en oxígeno, conducía a un incremento

drástico en la velocidad de reducción del NO a N₂ [2]. Algunos problemas no resueltos limitan sin embargo la utilización de las zeolitas en los convertidores catalíticos a saber: estabilidad hidrotérmica, sensibilidad al envenenamiento, resistencia mecánica, temperatura alta de encendido.

Muchos estudios de caracterización han sido focalizados a las características e identificación de las especies de cobre en interacción con la estructura zeolítica. La presencia de redes cristalinas bien definidas con sitios para intercambio también bien definidos, hace a las zeolitas adecuadas para estudios espectroscópicos. Así por ejemplo, existen evidencias de la presencia y del papel catalítico que juegan las especies bi o multinucleares de cobre. Lei et al. [46] sugieren que pares de especies [Cu-O-Cu]⁺² son importantes en la descomposición catalítica del NO. Shpiro et al. [47,48] indican que la coexistencia de especies aisladas y multinucleares (que él denomina agregados cobre/oxígeno) son necesarios para la reducción del NO utilizando hidrocarburos.

Especies aisladas de iones cobre pueden existir en interacción con los aluminios de la red y una reactividad diferente puede también ser esperada. Dedecek et al. [49] caracterizaron zeolitas ZSM-5, Y y erionita intercambiadas con cobre. Identificaron dos tipos de sitios cuya concentración relativa es función de la relación Si/Al en la zeolita y el contenido en cobre. El primero se sugiere, es activo para la reducción de NO con NH₃, el segundo para la descomposición de NO. Siendo ambos sitios, necesarios para la reducción de NO con hidrocarburos.

La estabilidad de las diferentes especies de cobre ha sido muy estudiada. Jacobs et al. ha reportado la reducción de iones Cu⁺² en zeolitas durante tratamientos térmicos al vacío [50,51]. En Cu/SiO₂ tratamientos térmicos al vacío a 500°C son suficientes para reducir a los iones Cu⁺² [52]. Por el contrario, en el caso de Cu/ZSM-5 se requiere de una temperatura de 330°C para reducir los iones Cu⁺² del bulto. Se piensa que la mayor estabilidad de los iones Cu en la zeolita es debido a una estabilidad extra proporcionada por la red zeolítica. Excelentes revisiones bibliográficas concernientes a las diferentes propiedades y características de la química de transformación del óxido nítrico utilizando catalizadores a base de cobre así como sus propiedades adsorptivas caracterizadas por técnicas espectroscópicas pueden encontrarse en [53-55].

MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

PREPARACIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS

Protocolo Experimental

Las condiciones experimentales para la síntesis y secado de los materiales fueron idénticas a las que se describen en [16]. En *itálicas* y entre paréntesis cuadrados se mencionan los reactivos correspondientes a la síntesis de los materiales de TiO₂ como matriz. Se hicieron varias pruebas de preparación de los óxidos de interés, para verificar la reproducibilidad del método.

Los reactivos utilizados fueron: etanol absoluto (ETOH), [*n-propanol*] (PrOH) (Merck) , acetato de cobre (AcetCu) ((CH₃CO₂)₂Cu•H₂O) (Aldrich), hidróxido de amonio al 30.3% (Baker), agua desionizada, tetraetil-ortosilicato al 98% Si(OC₂H₅)₄ [*Propóxido de Titanio IV 98% Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄*] (Aldrich). El contenido nominal de óxido de cobre es de 5 % mol.

En la tabla 1 se presentan las relaciones molares alcohol/alcóxido, agua/alcóxido y catalizador/alcóxido utilizadas para la síntesis, y en la figura 2.1, un diagrama mostrando las diferentes etapas de la misma. La figura 2.2 muestra el montaje experimental que fue utilizado.

Tabla 1. Relación molar de reactivos utilizados para la síntesis de los sólidos.

Muestra	Solvente	T. Reflujo (°C)	Relación Molar		
			ROH/alcóxido	H ₂ O/alcóxido	NH ₄ OH/alcóxido
CuO-SiO ₂	ETOH	85	4	4	0.33
CuO-TiO ₂	n-PrOH	95	4	4	0.33

(*) Agitación
Continua

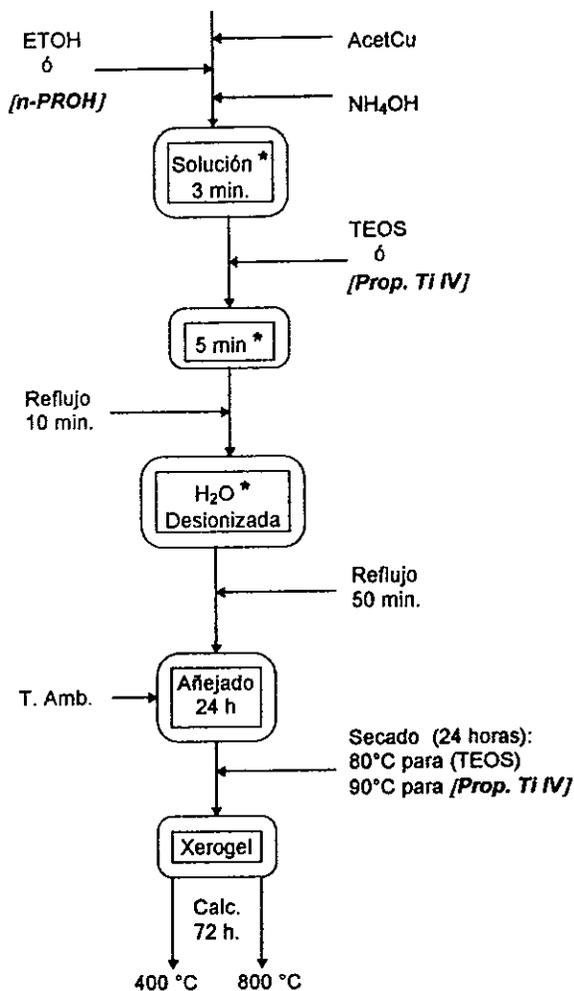


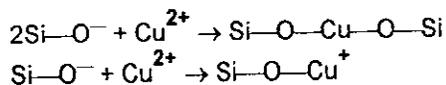
Figura 2.1 Protocolo experimental en la síntesis de los materiales catalíticos

El alcóxido fue parcialmente hidrolizado con NH_4OH como catalizador, en solución alcohólica a una relación molar alcóxido/alcohol/ H_2O / NH_4OH = 1:4:1:0.33 y la correspondiente cantidad de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$, en agitación continua. Después la solución se llevó a reflujo permaneciendo 10 minutos antes de adicionar 3 moles de agua para completar la hidrólisis. La solución en reflujo fue mantenida por 50 minutos.

La mezcla resultante fue añejada por 24 horas a temperatura ambiente, y el líquido residual fue removido por decantación. El sólido fue convertido a xerogel por calentamiento en una estufa convencional, y luego dividido en alícuotas.

Los xerogeles fueron calcinados en flujo estático utilizando una mufla programable. Con una velocidad de calentamiento de 5°/min las muestras se llevaron de temperatura ambiente a 100°C permaneciendo a esta temperatura 1 hora. Posteriormente la temperatura fue incrementada a la misma velocidad hasta 400 y 800°C, manteniéndola por 72 horas.

Las reacciones de hidrólisis y policondensación del tetraetilortosilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y del propóxido de titanio (IV) $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (IPPT) se pueden encontrar en [56] y [57], respectivamente. La adición del precursor de cobre durante el proceso sol-gel permite suponer una posible incorporación de las especies cobre en la estructura del sólido durante las etapas de polimerización a través de reacciones del tipo



En la tabla 2 se presentan los códigos de identificación de las muestras que fueron estudiadas.

Tabla 2. Códigos de identificación.

Muestra	T. Calcinación (°C)	ID
XEROGEL de CuO-SiO ₂	Secado a 80°C	XERCSiO ₂
CuO-SiO ₂	400	CSS4, CSS4M
CuO-SiO ₂	800	CSS8, CSS8M
XEROGEL de CuO-TiO ₂	secado a 90°C	XERCTiO ₂
CuO-TiO ₂	400	CTS4
CuO-TiO ₂	800	CTS8

Las muestras CSS4M y CSS8M corresponden a muestras preparadas en el trabajo [16a].

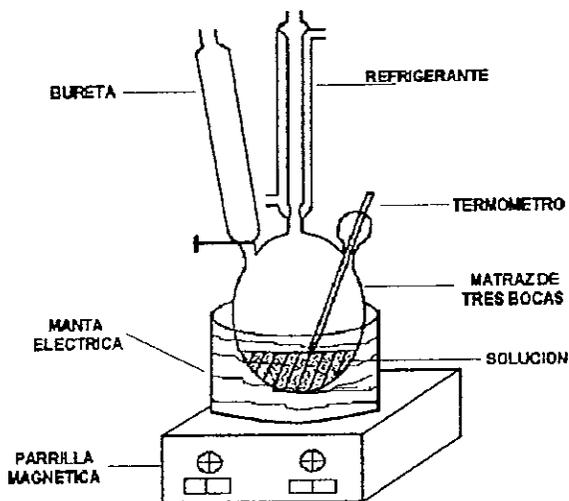


Figura 2.2 Montaje experimental para la síntesis de materiales

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La caracterización de materiales catalíticos es necesaria para correlacionar su comportamiento catalítico con la estructura del sólido. En la actualidad existen una gran variedad de técnicas que se pueden emplear en la caracterización de catalizadores, mismas que nos proporcionan información diferente y complementaria. En las últimas dos décadas un gran número de técnicas modernas de análisis instrumental han sido desarrolladas que, sumadas a las técnicas tradicionales, han contribuido significativamente a la comprensión del fenómeno catalítico.

• Área Superficial

La importancia del área superficial en un sólido poroso tiene efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido, dispersión de la fase activa y por ende en la actividad catalítica.

El cálculo del área superficial puede hacerse utilizando el modelo BET (Brunauer, Emmet y Teller) el cual describe la adsorción física de un gas sobre la superficie de un sólido [58]. Aún cuando se basa en un modelo admitido como sobre simplificado y con posibilidad de críticas, la teoría conduce a una expresión, la ecuación BET, la cual ha probado su éxito en la evaluación de áreas superficiales.

Protocolo Experimental

La determinación del área superficial de los sólidos se llevó a cabo en un equipo multitareas RIG-100 (Fig 2.3) utilizando el método de un solo punto.

De 0.050 a 0.400 g de muestra (dependiendo del sólido) se coloca en un portamuestras de cuarzo. El sólido es calentado mediante una cinta calefactora hasta 130°C para desgasificarlo en flujo de N₂/He al 30% (30 cc/min) por 2 horas. Transcurrido este tiempo la muestra es enfriada a temperatura ambiente y los flujos en las ramas del detector TCD son ajustados a 30 cc/min, tanto el de referencia, como el analítico. Se ajusta la línea base y se espera algunos minutos para verificar su estabilidad. Lentamente es introducido el portamuestras en un recipiente que contiene nitrógeno líquido. En este momento la señal del detector toma valores negativos, lo cual es indicativo de acuerdo a la polaridad elegida, de que se está adsorbiendo nitrógeno. Cuando la línea base regresa a su posición original el proceso de adsorción ha terminado.

El recipiente con nitrógeno líquido es retirado lentamente, observando que la señal proveniente del detector toma valores positivos, indicativo de la desorción del nitrógeno. Cuando la señal regresa a su valor original termina la desorción. El área bajo la curva nos permite determinar el área superficial del sólido siendo necesaria una

calibración previa utilizando pulsos de nitrógeno puro. Las ecuaciones utilizadas para el cálculo del área superficial son las siguientes:

$$S.A.(m^2) = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \frac{A}{A_c} \left(\frac{N * A_{cs} * P_a}{R * T}\right) V_c$$

$$P = \left(\frac{Q_a}{Q_a + Q_c}\right) \quad P_0 = P_a + 15 \text{ mm Hg}$$

$$S.A.(m^2) = 7.69 * 10^{-5} * A$$

Donde

T = Temperatura del volumen calibrado

P_a = Presión atmosférica

P = Presión parcial del nitrógeno

N = Número de Avogadro

A = Área bajo la curva de la señal de desorción

A_{cs} = Área de la sección transversal del adsorbato (16.2 \AA^2)

R = Constante del gas ideal ($82.06 \text{ cc atm/K mol}$)

A_c = Área de calibración de la muestra.

Q_a y Q_c = flujo de nitrógeno y gas acarreador, respectivamente

El área superficial por gramo de catalizador es dada por:

$$S = \frac{S.A.}{W} \quad W = \text{masa de la muestra}$$

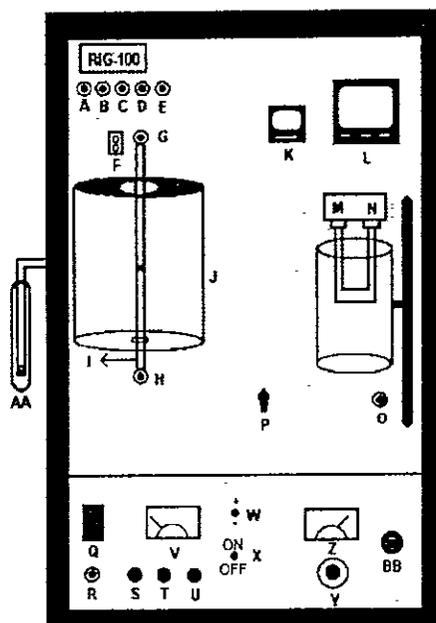


Figura 2.3 Unidad multitareas RIG-100

Descripción de la unidad

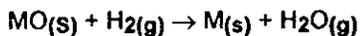
A. Indicador del gas acarreador	B. Indicador del gas 1
C. Indicador del gas 2	D. Indicador del gas 3
E. Indicador del saturador	F. Conexión al termopar tipo K
G. Entrada de gases al reactor	H. Salida de gases del reactor
I. Reactor	J. Homo
K. Controlador de temperatura de la línea de reacción	L. Controlador programable de temperatura
M. Entrada Celda BET	N. Salida celda BET hacia el TCD
O. Salida auxiliar 1 del reactor	P. Válvula seleccionadora (BET, Aux 1/ Aux 2/celda TCD)
Q. Interruptor TCD	R. Controlador de flujo de la celda de referencia TCD
S. Perilla para corriente de filamento	T. Perilla de ajuste a cero (línea base)
U. Atenuación TCD	V. Lector de corriente TCD
W. Interruptor de polaridad (+/-)	X. Interruptor de corriente de TCD (On/Off)
Y. Perilla de control de temperatura TCD	Z. Indicador de temperatura TCD
AA. Saturador	BB. Botón de activación Solenoide BET

- **Reducción a temperatura programada**

La reducción a temperatura programada (TPR, Temperature Programmed Reduction) ha incrementado su importancia en la caracterización de materiales catalíticos desde su primera aplicación por Robertson et al. [59] en 1975. Ésta no es meramente una técnica auxiliar; puede ser un método importante para comprender fenómenos ligados a la interacción metal-soporte [60,61], la influencia de procedimientos de pretratamiento en la reducibilidad de la fase activa del catalizador [62], el papel de los aditivos metálicos como promotores de reducción [63], y en sistemas multicomponentes, la influencia de una o más fases en la reducibilidad de un sistema específico [64]. La reducción es un paso a menudo crítico, ya que si no es realizado correctamente, la fase activa puede sinterizarse o muchas veces no alcanzar el grado óptimo de reducción necesario para la aplicación del material.

No se trata sin embargo de una técnica simple, la comparación de los resultados reportados en la literatura puede ser a menudo muy difícil, debido a que los perfiles de reducción son sensibles a las condiciones experimentales utilizadas [65].

En términos generales en la técnica de TPR un catalizador en forma óxido es sometido a un incremento programado de temperatura en presencia de una mezcla gaseosa conteniendo a un reductor (usualmente se utiliza hidrógeno diluido en un gas inerte). La velocidad de reducción es medida de manera continua a través del monitoreo de la composición de la mezcla reductora a la salida del reactor. La reacción que tiene lugar entre un óxido e hidrógeno para obtener metal y vapor de agua puede ser representado por la ecuación siguiente:



Cuantitativamente, el valor experimental de la razón MO/H_2 proporciona información acerca de la extensión del proceso de reducción y de manera cualitativa, el perfil de reducción se asocia a la reducción de las diferentes especies presentes en el sólido.

Protocolo Experimental

El equipo utilizado en los estudios de reducción a temperatura programada es el RIG-100 (Fig. 2.3). La Figura 2.4, muestra un esquema del montaje experimental interno de la unidad RIG-100 para los experimentos de reducción termoprogramada. Como reductor se utilizó una mezcla de H_2/Ar al 5 % y flujos de 30 cc/min. La muestra en cuestión es colocada dentro del reactor de cuarzo especialmente diseñado para este tipo de experimentos, utilizando una rampa de calentamiento de $10^\circ/min$ desde temperatura ambiente ($18^\circ C$) hasta $700^\circ C$. Las condiciones experimentales fueron elegidas tomando como base los parámetros descritos en la literatura [65] para evitar artefactos durante el proceso de reducción. Lotes de muestra preparada en [16a] fueron analizadas también como referencia.

El consumo de hidrógeno fue monitoreado con ayuda de un detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector) por el desbalance en la concentración de hidrógeno en la celda de la muestra con respecto a la de referencia. La señal obtenida es seguida en tiempo real con ayuda de la computadora acoplada al sistema. La calibración del área bajo la curva fue llevada a cabo por inyección de pulsos de H_2 (puro). El agua producida en la reducción del óxido fue atrapada en una trampa de silica gel.

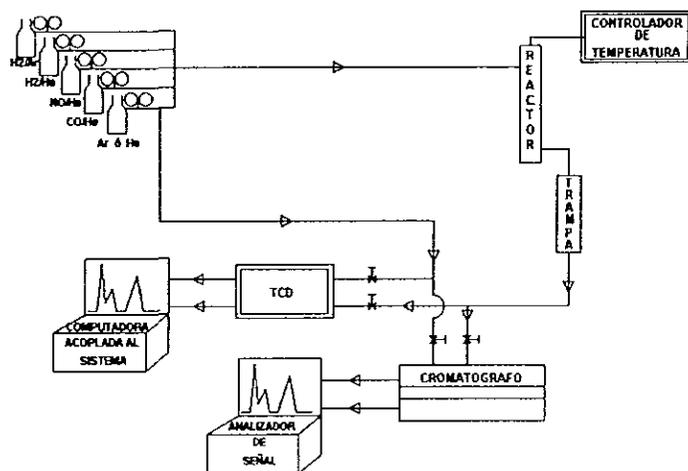


Figura 2.4. Montaje experimental (interior de la unidad RIG-100).

• Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR, InfraRed Spectroscopy) es una de las técnicas más empleadas en la investigación en catálisis ya que provee información acerca de la estructura del catalizador, sus propiedades superficiales, la interacción adsorbato-superficie y de intermediarios de reacción. La región IR ($10,000 > \nu > 50 \text{ cm}^{-1}$) y en particular la región media ($4,000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$) corresponde a las energías de vibración y rotación de moléculas. Estos movimientos dependen de constantes moleculares tales como la simetría molecular, las constantes de fuerza interatómica y los momentos de inercia respecto de algún eje [66]. Durante la interacción de la radiación infrarroja con la materia, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas, produciendo un espectro de absorción característico de cada material. Las vibraciones más frecuentes en los materiales son: *vibraciones de alargamiento* (stretching), aquellas donde los cambios de las distancias atómicas ocurren a lo largo del enlace químico que une a los átomos (se observa una contracción y extensión periódica del enlace químico) y *vibraciones de deformación* (bending), donde una deformación periódica a los enlaces de la molécula es observada.

La espectroscopía infrarroja se utilizó en este trabajo para seguir la evolución de los materiales catalíticos sintetizados después del secado y calcinación. La caracterización se realizó en un espectrómetro NICOLET-5SX con transformada de Fourier (FTIR) del Centro de Instrumentos UNAM, siguiendo las bandas de vibración características de los diferentes enlaces en los sólidos estudiados.

Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: en un mortero se mezcla la muestra que se desea analizar, con bromuro de potasio en una proporción de 1/1000. Se muele cuidadosamente obteniendo una mezcla homogénea. Se esparce ésta dentro del portamuestras de una prensa hidráulica con la que se ejerce una presión de 5000 Kpa, aproximadamente 1 min. Se desaloja la pastilla del portamuestras, obteniéndose un disco el cual es colocado en el portamuestras del espectrómetro. Se realizó un barrido de 4000 a 300 cm^{-1} . Se utilizó un programa (OMNIC) con la finalidad de realizar el tratamiento de los espectros obtenidos para su presentación.

- **Difracción de rayos X de polvos**

La difracción de rayos X, es una de las técnicas físicas más aplicadas en la caracterización de materiales. Esta técnica permite determinar parámetros tan importantes como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de cristal.

Los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X originando patrones de difracción a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados. La información proviene del "bulto" en su conjunto y las determinaciones correspondientes son por lo tanto valores promediados dentro de esta "masa" que constituye al sólido. En ocasiones el catalizador presenta fases en las cuales los átomos no están ordenados, lo que provoca otros efectos; en particular se presenta una "dispersión" del haz incidente. Con base en estas características, dependientes del orden cristalino se han desarrollado técnicas complementarias que tienen en común el uso de los rayos X.

El difractograma de Rayos X puede alterarse tanto por algunos efectos físicos e instrumentales como por características propias de la muestra. Por ejemplo, los picos de difracción se ensanchan a medida que disminuye el tamaño de los cristalitas en la muestra. Experimentalmente se comprueba fácilmente que el difractograma de una sustancia compacta no cristalina no se caracteriza por una serie de líneas finas; si no por un halo ancho y difuso (seguido en ocasiones por otros), que rápidamente decrece.

El equipo de difracción de rayos X utilizado para la caracterización de los materiales sintetizados es un difractómetro SIEMENS D-5000, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, bajo las siguientes especificaciones: Voltaje de 35Kv, corriente de 25 mA; tiempo de conteo 1.3s cada 0.05°. Se analizó un intervalo 2θ de 2 a 70 grados.

Para su estudio el polvo catalítico es colocado en la cavidad del portamuestras de tal forma que ésta quede completamente cubierta con la muestra. Posteriormente es colocado en el difractómetro para su análisis.

• Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión ha sido muy utilizada para la caracterización de la fase activa de catalizadores soportados, determinándose el tamaño promedio de partícula, la distribución de las partículas metálicas en el catalizador, los cambios morfológicos ocasionados por los diferentes tratamientos térmicos a los que se somete el catalizador y la orientación y configuración de la estructura cristalina del material [67].

Cuando un haz de electrones interactúa con un material se pueden generar señales diversas las cuales nos proporcionan información referente a la naturaleza de la muestra, Figura 2.5.

Los electrones son transmitidos a través de la muestra y algunos de éstos son difractados, tomando la forma de haces difractados de Bragg que viajan desviados a cierto ángulo con respecto del haz transmitido. Las imágenes son formadas con este tipo de haces transmitidos y/o difractados. En microscopía convencional el modo de operación normal es el de **campo claro**, donde la imagen se forma con el haz de electrones transmitidos. Cuando se hace imagen con sólo una de las reflexiones de Bragg, y se bloquean con la apertura objetiva el haz transmitido y el resto de las reflexiones, se obtiene la imagen en el modo conocido como **campo oscuro**. En este modo de operación las regiones de mayor intensidad luminosa son las que están contribuyendo con la **reflexión de Bragg seleccionada**. Otro modo de operación del TEM, es el modo de difracción el cual nos proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra.

Los avances en instrumentación han hecho posible en los últimos años el estudio de la microestructura de diversos materiales a resolución atómica usando la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy) la cual proporciona información acerca de partículas pequeñas y de superficies llegando a ser una invaluable herramienta para la caracterización en la catálisis heterogénea. El conocimiento de la estructura de las nanopartículas en un catalizador es un paso crucial para comprender la actividad y selectividad catalíticas. La base de la técnica es que bajo las condiciones adecuadas, la imagen representa una proyección de la estructura cristalina de la muestra. Una

discusión detallada de los principios de la microscopía de alta resolución se encuentra en la referencia [68].

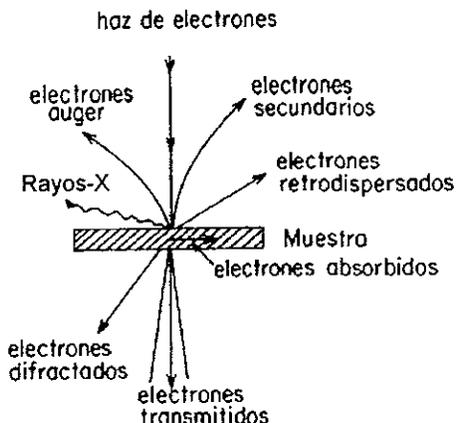


Figura 2.5. Interacción de un haz de electrones con un sólido

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión de las muestras preparadas en este trabajo se llevó a cabo utilizando microscopios de transmisión JEOL, tipo 100CX y de alta resolución tipo 4000 EX.

Preparación de Muestras

La muestra se muele cuidadosamente en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino para luego preparar una suspensión en un líquido inerte (alcohol isopropílico). Posteriormente, con un tubo capilar se toma una gota de la suspensión y se deposita sobre una rejilla especial para microscopía electrónica. En estas rejillas, se ha montado previamente una película-soporte transparente a los electrones, la cual puede ser de plástico como colodión o formvar, carbón amorfo evaporado en alto vacío,

o bien una película doble formada por una de colodión sobre la cual se deposita una película fina de carbón. En este trabajo se utilizaron rejillas con película de carbón amorfo evaporado y con agujeros. Se utilizó la técnica de campo claro a baja amplificación y se obtuvieron imágenes de alta resolución con resolución atómica o de red.

En forma complementaria se realizaron digitalizaciones de las microfotografías obtenidas con el objeto de aplicar técnicas de mejoramiento de contraste.

• EVALUACIÓN DE PROPIEDADES CATALÍTICAS

La reactividad catalítica de los materiales sintetizados fue evaluada en las reacciones de reducción del óxido nítrico utilizando hidrógeno y monóxido de carbono como reductores.

El equipo utilizado para estas pruebas se muestra en la Figura 2.3 y consta de un reactor de cuarzo de lecho fijo, controladores de flujo másico y horno equipado con un controlador/programador de temperatura. Todas las funciones del equipo se controlan desde una computadora acoplada y a través de software específico. El diseño de la unidad permite la manipulación simultánea de hasta tres gases. Se cuenta con cilindros de gases diluidos al 5% en He (NO, CO, H₂). El montaje experimental de reacción es dinámico; los reactivos atraviesan el lecho catalítico, para posteriormente ser desalojados a la atmósfera. El análisis de los productos de la reacción se realiza por cromatografía de gases en un cromatógrafo Tremetrics acoplado a la salida del reactor. El cromatógrafo está equipado con detector de conductividad térmica, columnas de separación empacadas, válvula de muestreo automática y un integrador-registrador DataJet. El montaje experimental del sistema de reacción se observa en la figura 2.4.

Protocolo experimental:

Se coloca en el reactor una masa conocida de catalizador. Previamente se lleva a cabo un análisis de la composición de la mezcla reaccionante para establecer el punto de referencia en el cálculo de la conversión. La composición es nuevamente

verificada después de suministrar los reactivos al catalizador. La temperatura del reactor se incrementa entonces a valores predeterminados y se lleva a cabo un análisis de los gases a la salida del reactor después de un periodo aproximado de 15 minutos de reacción. Este procedimiento se repite para cada temperatura y ésta es incrementada cuando se verifica que la conversión de los reactivos permanece constante.

La composición de los gases a la entrada del reactor y condiciones generales utilizadas fueron las siguientes:

Flujo Total de reactivos	Relación molar NO/Reductor	Masa de catalizador	Temperatura de Reacción
120 ml/min	1, 0.5	0.1 g	100-600°C

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo utilizando columnas de acero inoxidable de 1/8" de diámetro. Para la separación de los productos de la reacción $\text{NO} + \text{H}_2$ se utilizó una columna de 4m de longitud empacada con Chromosorb 103 y programación de temperatura. Esta columna separa N_2 y NO a 30°C y N_2O , NH_3 y H_2O a 130°C. Para la separación de los productos de la reacción $\text{NO} + \text{CO}$ se utilizó una columna empacada con Tamiz Molecular 5A de 1 m de longitud para separar N_2 , NO , CO a 70°C, y otra columna empacada con Chromosorb 106 para separar N_2O y CO_2 a 120°C.

La calibración de las áreas para análisis cuantitativo y cualitativo se llevó a cabo utilizando gases puros. Los factores de respuesta del detector de conductividad térmica (TCD) se muestran en la tabla 3.

Tabla 3 Factores de respuesta de los gases analizados

Gas _i	Fac. _i (mol _i /ml.)x10 ⁻¹¹
NO	3.54
N ₂ O	2.23
N ₂	2.74
NH ₃	5.08
CO	2.78

Con los datos obtenidos mediante el análisis por cromatografía de gases se determina el porcentaje de conversión total del NO y/o CO utilizando la siguiente ecuación:

$$\%Conv.(NO) = \frac{[NO]_i - [NO]_{Tr}}{[NO]_i} (100)$$

donde :

$[NO]_i$ = Concentración de NO inicial

$[NO]_{Tr}$ = Concentración de NO a la temperatura de reacción

Por otra parte, considerando los productos formados durante la reacción, así como el NO sin reaccionar a una temperatura determinada, se calcula la selectividad para cada componente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%S_i = \frac{C_i}{[NO] + \sum C_i} (100)$$

donde:

$\%S_i$ = % Selectividad del producto i

C_i = Concentración de producto i (moles)

$[NO]$ = Concentración de NO (CO) a la salida del reactor (moles).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA

- **Área superficial**

El área superficial determinada en muestras secas y calcinadas se presenta en la tabla 3.1. El valor del área superficial de los xerogeles es del orden de los $200 \text{ m}^2/\text{g}$. En lo que concierne a las muestras calcinadas, se puede observar que la muestra CuO-SiO_2 calcinada a 400°C presenta un área superficial casi ocho veces mayor que el material CuO-TiO_2 calcinado a la misma temperatura. En ambos casos se observa una disminución del área superficial cuando la temperatura de calcinación se incrementa de 400 a 800°C , sin embargo, esta disminución es mucho más severa en el caso de la titanía. Es de notar también que la evolución del área superficial del material seco al calcinado es diferente. En el caso de CuO-SiO_2 el área superficial aumenta mientras en CuO-TiO_2 disminuye.

Durante los diferentes tratamientos térmicos (secado/calcinación) la eliminación de material volátil (combustión/evaporación) produce cavidades que representan el resultado del rearrreglo interno del sólido y la forma en que estos materiales son eliminados del mismo. En la literatura [69] ha sido mostrado a través de análisis BET, que el área superficial de geles de silica frecuentemente se incrementa cuando los residuos orgánicos (precursores, alcóxidos no hidrolizados) son removidos. La pirólisis del material crea pequeñas cavidades en el esqueleto de la red las cuales contribuyen al volumen de poro y a incrementar significativamente el área superficial. En vidrios (SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) preparados por el método sol-gel, se ha sugerido que durante el calentamiento los poros pequeños colapsan alrededor de 600°C y los más grandes requieren de temperaturas superiores para sufrir el mismo fenómeno [70]. En el caso

de ciertos materiales, la reducción en el área superficial es acompañada por la formación de una fase más cristalina [71].

El área superficial determinada en las muestras CSS4 y CSS8 es superior a la determinada para muestras similares (CSS4M y CSS8M), 56% y 30% respectivamente [16a]. Este comportamiento pudiera ser el resultado de diferencias en los xerogeles precursores de las muestras calcinadas.

Para la muestra CTS4, el valor está en buen acuerdo con lo reportado en el trabajo [16b].

Tabla 3.1
Áreas superficiales

Muestra	Área superficial (m ² /g)
XERCSiO ₂	245
CSS4	312
CSS8	155
XERCTiO ₂	205
CTS4	41
CTS8	2

• Difracción de Rayos X

En la literatura se reporta para las muestras CSS4M y CSS8M, que los difractogramas de rayos X de los materiales calcinados a 400 y 800°C respectivamente fueron indistinguibles del difractograma del xerogel el cual mostró corresponder a un material amorfo [16a]. Para lotes preparados subsecuentemente, esto fue corroborado para el caso de las muestras XERCSiO₂ y CSS4 figura 1.a. Sin embargo, en un lote del catalizador calcinado a 800°C que fue analizado, se encontraron indicios de picos de difracción que pudieran corresponder al CuO aún cuando la posición de las líneas de difracción del patrón ASTM no corresponde exactamente con las experimentales.

Los materiales a base de TiO_2 (figura 1.b), presentan fases cristalinas en el caso de las muestras calcinadas. En aquella calcinada a 400°C , los picos de difracción corresponden a la fase anatasa del TiO_2 . No se observan picos correspondientes al CuO , sin embargo, hay que remarcar que debido a la posición de líneas debidas al CuO , de estar presente éste, pudiera ser enmascarado debido a la anchura de los picos de difracción de la anatasa. En el trabajo [16b] se reporta para muestras similares la identificación de ambas fases, anatasa y tenorita (CuO) aún a concentraciones en cobre menores al 5%.

En el caso de la muestra calcinada a 800°C , se identifica la fase rutilo de la titania con picos de difracción muy bien definidos. Asimismo se observan picos de difracción que coinciden con picos de difracción del CuO . Es evidente que la cristalización de la titania amorfa ocurre durante la calcinación ya que el espectro de difracción de rayos X del xerogel resultó consistente con un material amorfo.

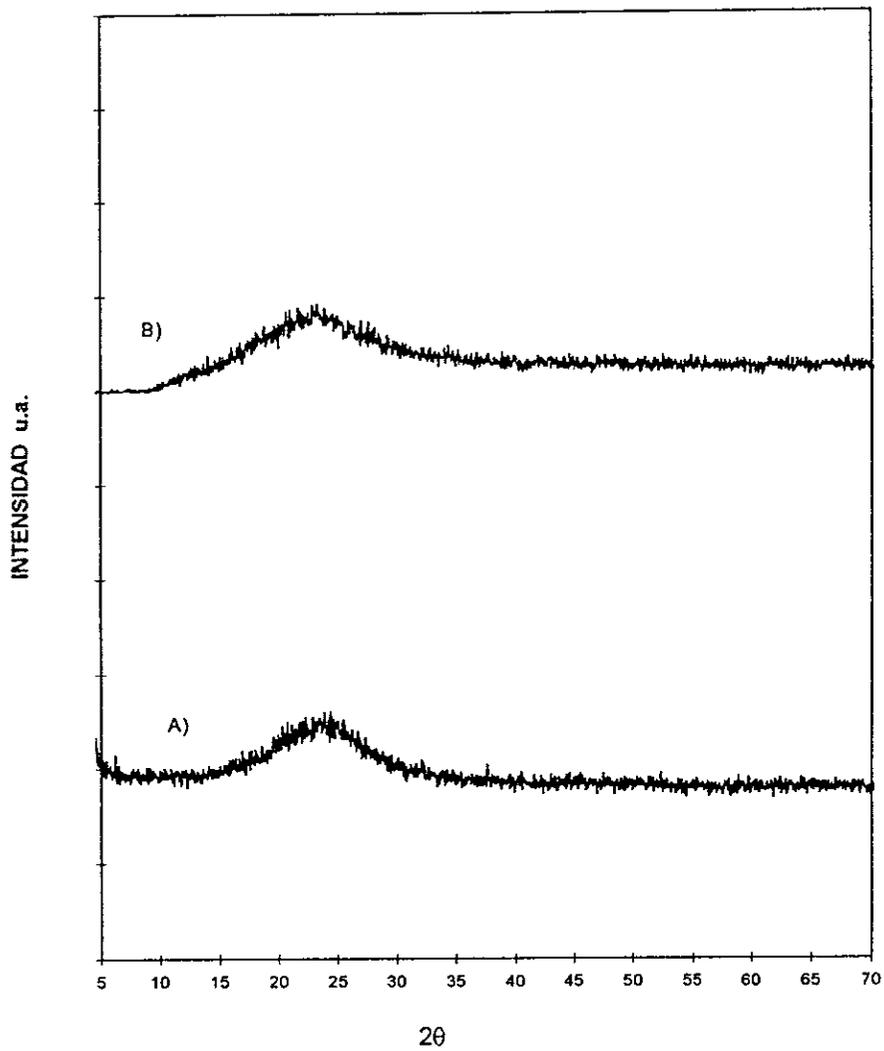


Figura 1.1.a. Espectro de difracción de rayos X: A) XERCsSiO₂ y B) CSS4.

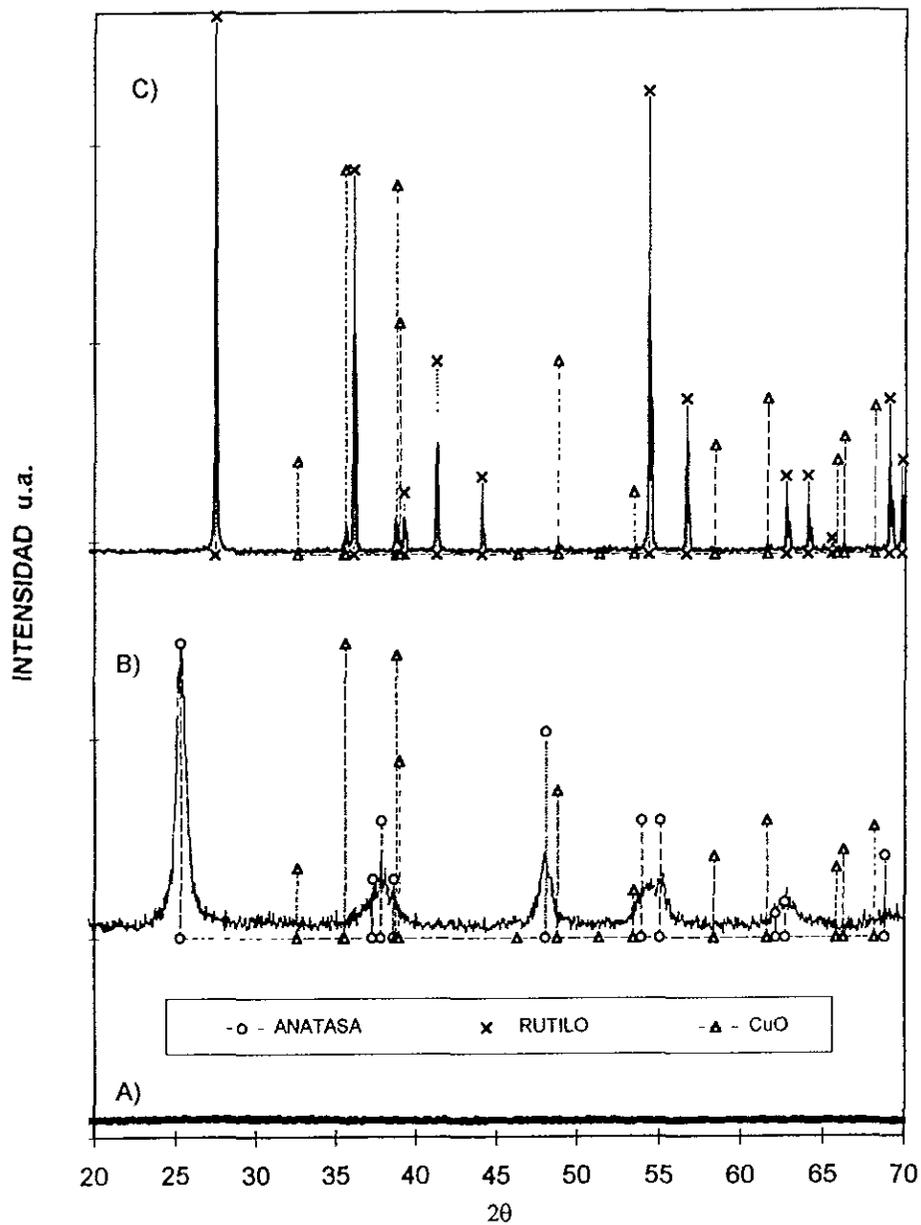


Figura 1.1.b Espectro de difracción de rayos X: A) XERCTiO₂, B) CTS4 y C) CTS8

• Espectroscopía Infrarroja

La evolución de la estructura de los materiales como función de los diferentes tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidos (secado y calcinación), fue estudiada por espectroscopía infrarroja y se presenta en la figura 2 para el xerogel de SiO₂, en la figura 3 para CuO-SiO₂, en la figura 4 para el xerogel de TiO₂ y en la figura 5 para CuO-TiO₂.

a) Xerogel de SiO₂

Los espectros IR de muestras del gel secado a 80°C, calcinado a 400 y 800°C, figuras 3a, 3b y 3c respectivamente, presentan las bandas alrededor de 1200 (hombro), 1100, 800 y 470 cm⁻¹, características de la sílice amorfa. La banda intensa a 1100 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace Si-O [72]. Aquella a 1200 cm⁻¹ ha sido atribuida al modo de vibración de estiramiento antisimétrico del enlace Si-O-Si [73]. La banda alrededor de 470 cm⁻¹ corresponde a la vibración de deformación del enlace O-Si-O [72,74a] y la banda cercana a 800 cm⁻¹ a vibraciones del tetraedro SiO₄ [74b]. Aquella situada a 1400 cm⁻¹ se asocia a vibraciones de enlaces C-H [9] y puede ser explicada por la presencia de residuos de los precursores utilizados. Bandas entre 2370 y 2340 cm⁻¹ son atribuidas a CO₂ del medio ambiente.

Asimismo son visibles en los espectros, bandas asociadas al H₂O; una banda ancha alrededor de 3450 cm⁻¹ como resultado de la superposición de las vibraciones de estiramiento de grupos OH⁻ [69] y moléculas de agua adsorbida. La vibración de deformación del enlace H-O-H del agua aparece cerca de 1630 cm⁻¹ [16a]. Debe tenerse en cuenta que por la metodología seguida para la preparación de las muestras (dispersión de la muestra en pastillas de KBr) estas bandas pueden provenir mayoritariamente del propio KBr, debido a su naturaleza higroscópica.

Dos bandas son particularmente sensibles al tratamiento térmico al que es sometido el material ya que se encuentran presentes en el xerogel y prácticamente desaparecen en la muestra calcinada a 800°C. Estas bandas se sitúan alrededor de 560 (deformación) y 960 cm⁻¹ (estiramiento). Este tipo de bandas han sido asociadas con la presencia de oxígenos no enlazados Si-O⁻ [72]. A medida que la temperatura del tratamiento térmico se incrementa, se observa el desplazamiento de algunas

bandas a frecuencias mayores y la desaparición de otras (560 y 960 cm^{-1}) sugiriendo un rearrreglo de la estructura de la matriz de SiO_2 [7].

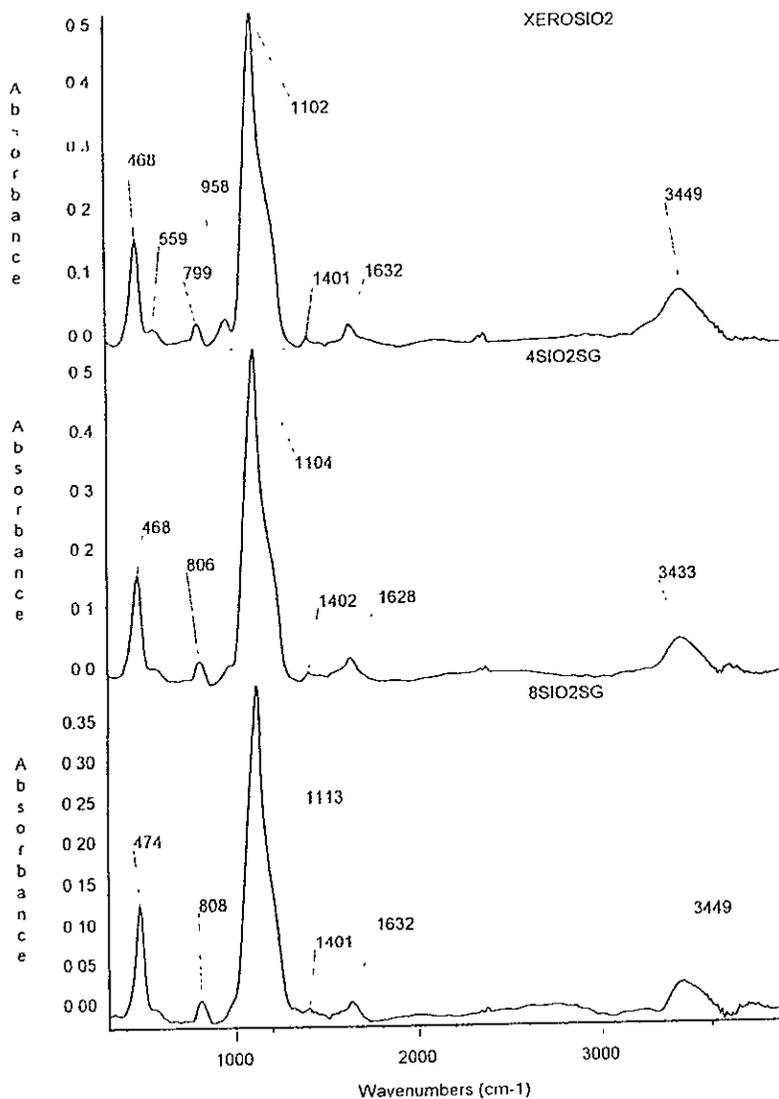


Figura 2. Espectros FTIR de SiO_2 sol-gel

b) CuO-SiO₂

La figura 3 muestra los espectros IR de las muestras CuO-SiO₂. El espectro del xerogel es muy similar al presentado anteriormente (XeroCSiO₂). Los rasgos distintivos son el desplazamiento de la banda más intensa a frecuencias menores (1092 cm⁻¹), la banda alrededor de 1400 cm⁻¹ se hace más evidente y lo mismo puede decirse de aquella alrededor de 3400 cm⁻¹. Aquella situada entre 1540 cm⁻¹ se asocia con vibraciones de estiramiento antisimétrico del enlace -COO [75a] y pueden ser explicada como residuales de los precursores utilizados. A medida que la muestra es tratada a mayor temperatura (CSS8), el espectro se acerca en su presentación al observado para la SiO₂ con únicamente ligeras diferencias en la posición de las bandas hacia frecuencias menores. En la literatura ha sido sugerido que desplazamientos de las bandas alrededor de 1100 (20 cm⁻¹) y 470 cm⁻¹ (10 cm⁻¹) a frecuencias menores, en geles de SiO₂ calcinados a 800°C preparados por métodos diferentes, y utilizando como referencia silica vítrea, podría significar que el enlace Si-O es menos fuerte en el gel y que los tetraedros SiO₄ se encuentran más expandidos [75b]. Los desplazamientos observados en las muestras de este estudio podría especularse si pudieran ser entonces una evidencia de la incorporación de iones Cu en la red del SiO₂.

Córdoba et al. [16a] estudiando por espectroscopía infrarroja la transición xerogel-vidrio en catalizadores de cobre en SiO₂ preparados por sol-gel, observaron bandas de vibración a 1080, 800, 460 cm⁻¹ las cuales fueron asignadas a los diferentes modos de vibración de los enlaces Si-O-Si ó O-Si-O del SiO₂ amorfo. Bandas a 950 y 560 cm⁻¹ fueron asignadas a modos de vibración de grupos con oxígeno no enlazado las cuales desaparecían cuando los sólidos son tratados a altas temperaturas (600°C). Como puede observarse en las figuras 2-3 la mayoría de estas bandas son también observadas en este trabajo.

Las vibraciones de enlaces debidas al CuO, que aparecen a 575, 500 y 460 cm⁻¹ [76], no pueden ser observadas debido a la pequeña concentración de cobre en los materiales y por la presencia de una banda ancha a 460 cm⁻¹ correspondiente al soporte, sin embargo, los espectros presentan un hombro a aproximadamente 600 cm⁻¹ el cual podría ser indicativo de las especies Cu(II)-O como es señalado en el trabajo [16a].

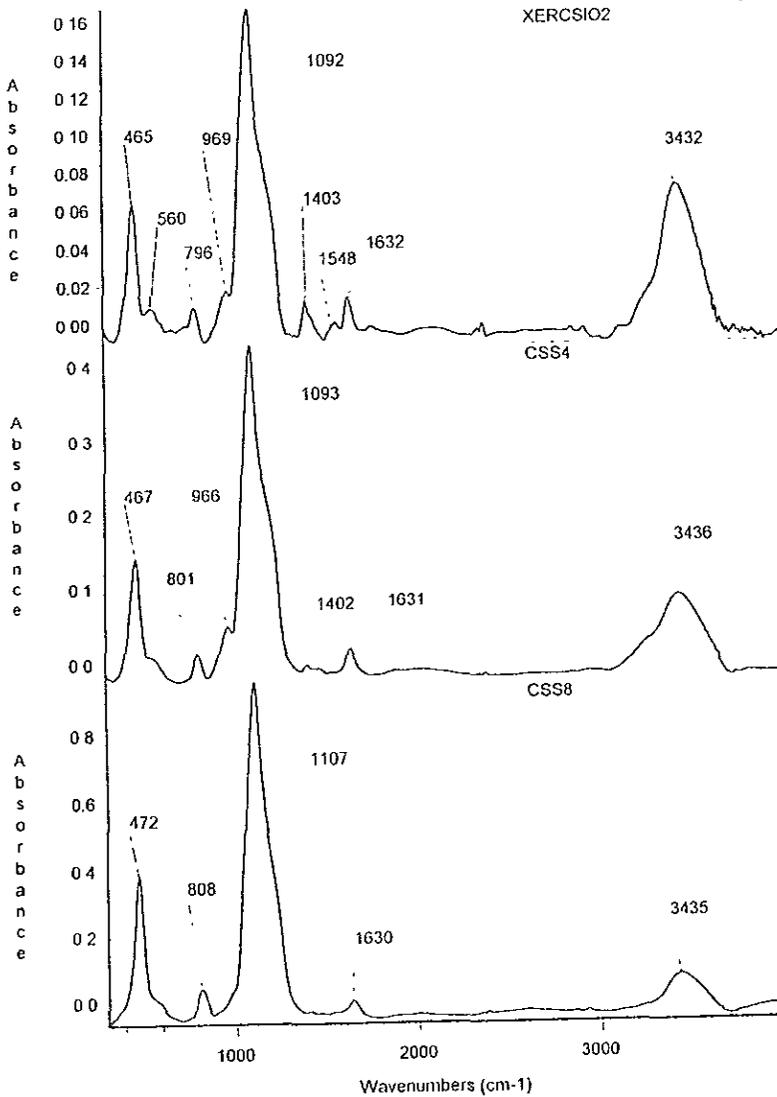


Figura 3. Espectros FTIR de materiales CuO-SiO₂ sol-gel.

c). Xerogel de TiO₂

El espectro IR del gel secado a 90 °C se presenta en la figura 4a. Se pueden observar bandas alrededor de 580, 750, 1400, 1630 y 3400 cm⁻¹. En algunas de ellas es evidente la presencia de bandas sobrepuestas. Aquella situada alrededor de 1400 cm⁻¹ se asocia a vibraciones de enlaces C-H [9] y puede ser explicada como provenientes de los residuos de los precursores utilizados. La vibración de deformación del enlace H-O-H del agua aparece cerca de 1630 cm⁻¹. La región situada entre 400 y 1000 cm⁻¹ donde se presenta una banda muy ancha, es característica de bandas de vibración atribuidas a enlaces Ti-O (756 cm⁻¹) [77a], Ti-O-Ti (580 cm⁻¹). Asimismo en la zona alrededor de 3400 cm⁻¹ se presenta una banda atribuida a especies Ti-OH [77b].

Los espectros del xerogel calcinado a 400 y 800 °C se presentan en las figuras 4b y 4c respectivamente. En ambos espectros es evidente la disminución de la banda observada en la región de 3400 cm⁻¹ (TiOH), sugiriendo un rearrreglo de la estructura de la matriz de TiO₂. Asimismo son visibles en los espectros, como en el caso de los sólidos precedentes, bandas asociadas al H₂O. Su explicación como anteriormente se discutió puede deberse a la metodología de preparación de la muestra. En las muestras calcinadas, dos bandas son particularmente características, la que se observa alrededor de 330-350 cm⁻¹ (Figuras b y c) y la banda alrededor de 400 cm⁻¹ (Figura 5c). La primera de ellas es característica de las fases anatasa y rutilo y la segunda aunque desplazada a números de onda menores, es característica únicamente de la fase rutilo [78]. Los cambios observados en la forma de las bandas de vibración cuando el xerogel es tratado a mayor temperatura, son asociados a cambios de fase y cristalinidad.

d) CuO-TiO₂

La figura 5 muestra los espectros IR de las muestras CuO-TiO₂. La evolución de los espectros es muy similar a la observada para el TiO₂ sin cobre. Se observa nuevamente la aparición de bandas distintivas de las fases anatasa y rutilo. La posición de estas bandas 352-354 cm⁻¹ y 421cm⁻¹ se encuentra en mucho mejor acuerdo con lo reportado en la literatura [78] y con la identificación de las fases presentes en las muestras utilizando la difracción de rayos X. Se observan como en el caso anterior, cambios en la forma de la banda de Ti-O con corrimientos importantes del máximo de vibración que pudieran estar relacionadas con la incorporación del Cu a la red del TiO₂. En los espectros se observan como en el caso anterior bandas cercanas a 2370 y 2340 cm⁻¹ atribuidas a CO₂. Como en el caso del CuO-SiO₂ las

bandas correspondientes a vibraciones del CuO, que debían aparecer a 575, 500 y 460 cm^{-1} [76] no pueden ser observadas, probablemente por el efecto de enmascaramiento de la banda ancha e intensa del TiO_2 .

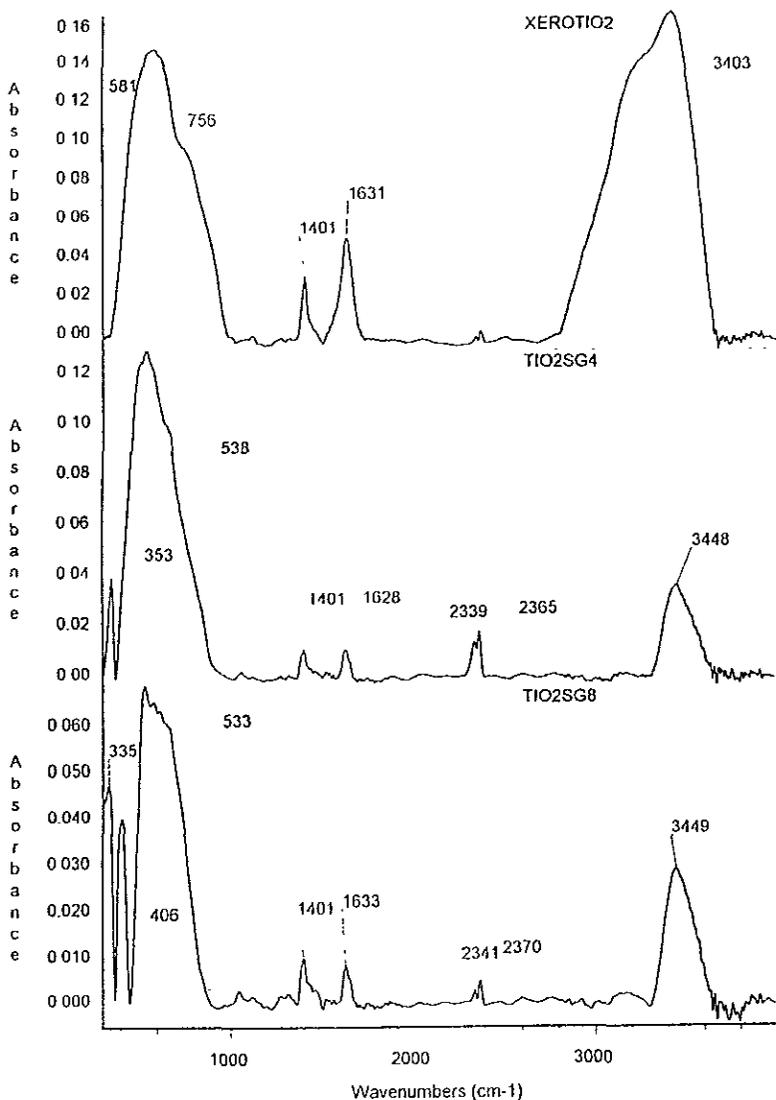


Figura 4. Espectros FTIR de TiO_2 sol-gel.

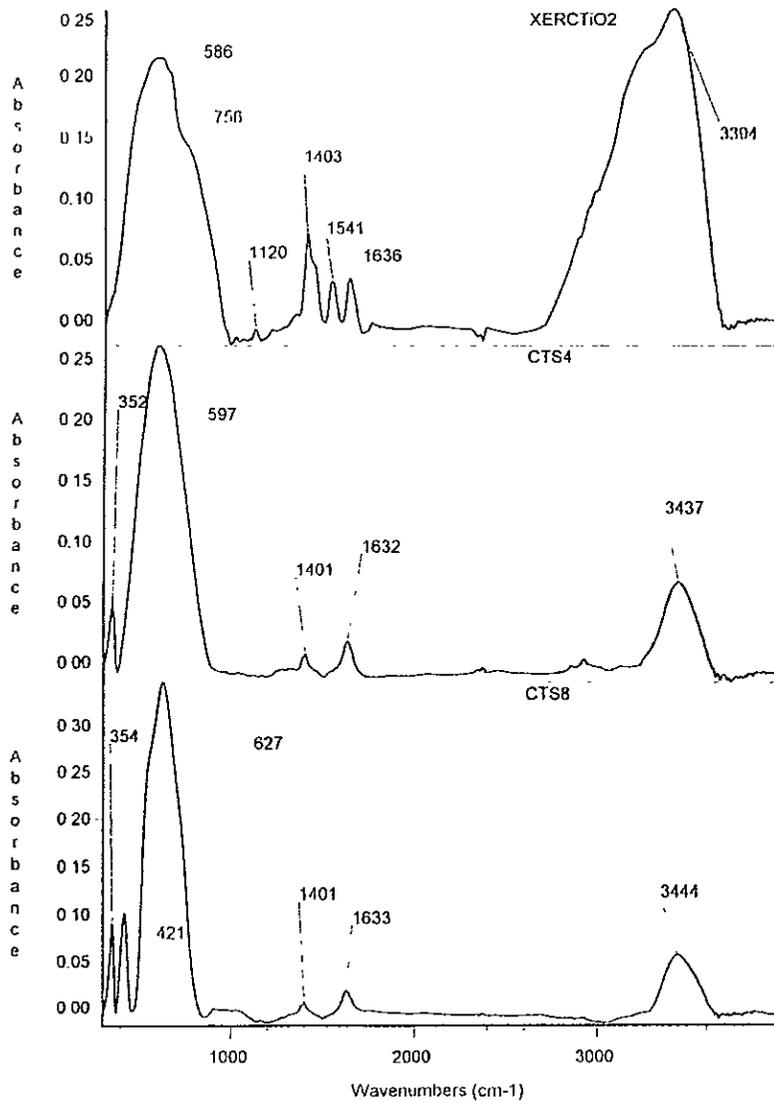


Figura 5. Espectros FTIR de materiales CuO-TiO₂ sol-gel.

- Reducción Termoprogramada

Los perfiles de reducción termoprogramada de muestras CuO-SiO_2 calcinadas a 400 y 800°C se presentan en la figura 6 y para las muestras CuO-TiO_2 en la figura 7.

El catalizador CSS4 (Figura 6) inicia su reducción a menor temperatura que su homólogo CSS8. Su curva de reducción presenta aparentemente picos a 263 y 320°C, además de un pequeño hombro al inicio de la reducción ($\approx 200^\circ\text{C}$). La deconvolución de la curva de reducción permitió establecer el número de contribuciones en el perfil experimental de reducción (Figura 6b). Para el catalizador CSS4 se establecen tres contribuciones: la primera correspondiente al pico observado a 263 °C representa 65% del área total, la segunda (320°C) 18% y 17% la de un tercero alrededor de 403°C. La deconvolución del perfil de reducción correspondiente a la muestra CSS8 (Figura 6c) permitió estimar dos contribuciones: 31% para la primera (300 °C) y 69% para la segunda (330 °C). Puede observarse de la Tabla 3.2, que la posición del segundo pico de reducción en los termogramas de ambas muestras se encuentra centrado en el intervalo de temperatura $325 \pm 5^\circ\text{C}$ esto podría indicar la presencia de una especie de Cu común en ambos materiales. Hay que señalar el hecho de que el área total bajo la curva es muy similar en ambas muestras.

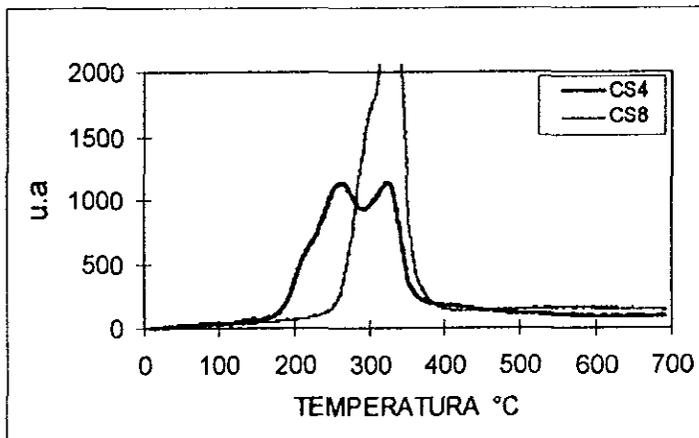


Figura 6. Reducción a temperatura programada de los materiales CuO-SiO_2 .

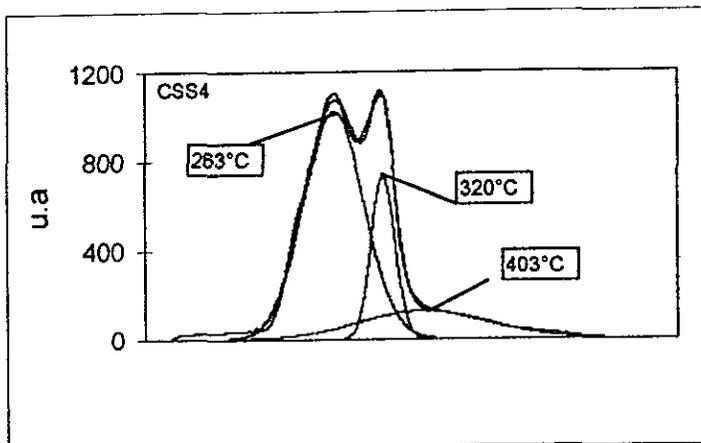


Figura 6b. Deconvolución del perfil TPR del catalizador CuO-SiO₂ calcinado a 400°C.

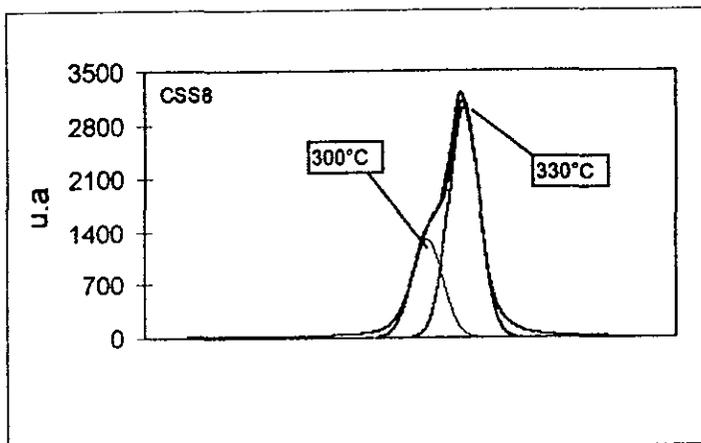


Figura 6c. Deconvolución del perfil TPR del catalizador CuO-SiO₂ calcinado a 800°C.

Las muestras CSS4M y CSS8M fueron también evaluadas, presentando cualitativamente el mismo tipo de perfil de reducción que las muestras precedentes; siendo la muestra calcinada a 800°C la que se reduce a mayor temperatura.

En la literatura se asienta el efecto que tiene la dispersión de CuO en sus propiedades reductivas. Bond et al. [79] en un estudio sobre la influencia del soporte y del precursor en la reducibilidad de catalizadores a base de cobre, mencionan que catalizadores de cobre soportados en sílice y alúmina preparados a partir de nitrato de cobre presentan dos tipos de especies, partículas de CuO que no interaccionan con el soporte las cuales se reducen en un intervalo muy estrecho de temperatura, y especies Cu(II) dispersas las cuales se reducen con mayor dificultad (a una temperatura superior). En el mismo sentido, Gentry y Walsh [80a] muestran que el óxido de cobre soportado en sílice se presenta como dos tipos de especies, CuO disperso y silicato de cobre. Los perfiles de reducción indican que el primero se reduce a menor temperatura que el segundo y que la temperatura de reducción de la especie en interacción más fuerte con el soporte depende de la temperatura de calcinación.

Guerreiro et al. por su parte [80b], estudiando catalizadores Cu/SiO₂ preparados por intercambio iónico dan cuenta en los patrones TPR de la presencia de dos picos de reducción cuyos máximos se sitúan entre 250-350 °C y 600-650 °C. El primero de ellos incluye dos contribuciones siendo una de ellas la reducción parcial de especies altamente dispersas y en fuerte interacción con el soporte (Cu⁺² a Cu⁺¹). El segundo pico corresponde a la reducción de estas especies a Cu⁰.

Las muestras CuO-TiO₂ (Figura 7a) tienen perfiles de reducción cualitativamente diferentes a sus homólogas CuO-SiO₂ aunque la tendencia es la misma en cuanto a que la muestra calcinada a 400°C inicia su reducción a menor temperatura comparada con la muestra calcinada a 800 °C. El catalizador CTS4 presenta dos picos de reducción los cuales representan del área total, 65% el primero y 35% el segundo. El catalizador CTS8 se comporta de manera diferente observándose un pico muy asimétrico. La deconvolución del perfil arrojó tres contribuciones: la primera centrada a 318°C representa 14% del área total, la segunda a 357°C, 52% y la tercera a 410°C, 34% (Figura 7b). Es de notar que la muestra CTS4 se reduce a menor temperatura que su homóloga en sílice (63°C). En ambas muestras

(CTS4 y CTS8) se observa un pequeño pico a temperaturas elevadas que podría ser indicativo de reducción del soporte.

Bond et al. [79] reportan también que en TiO_2 partículas de CuO son reducidas a una temperatura inferior a las observadas en sílice y alúmina. Existe evidencia de que las especies Cu(II) dispersas en la fase anatasa se reducen con mayor facilidad.

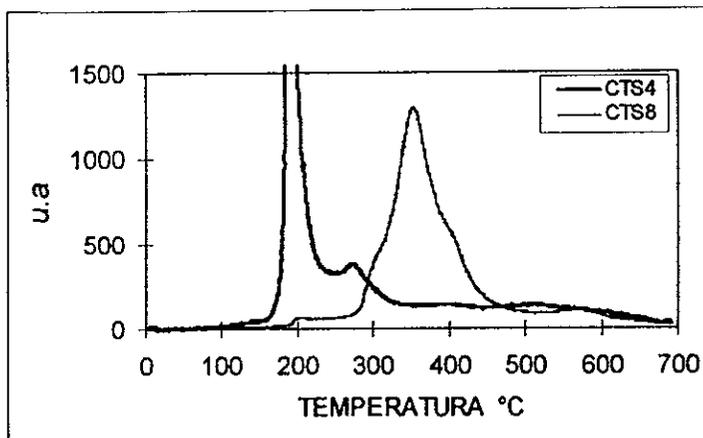


Figura 7a. Reducción a temperatura programada de los materiales CuO-TiO_2 .

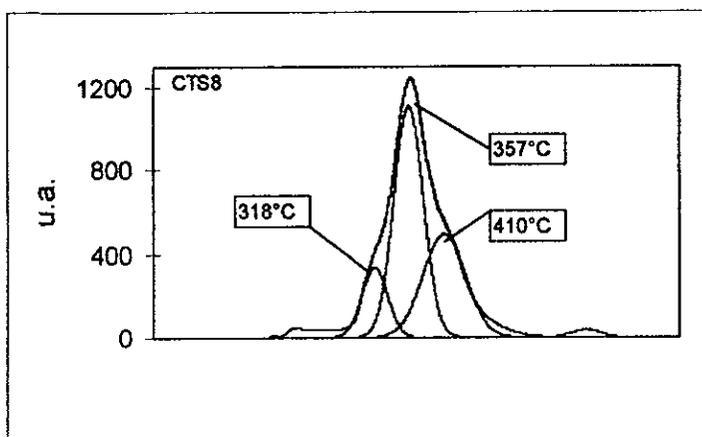


Figura 7b Deconvolución del perfil TPR del catalizador CuO-TiO_2 calcinado a 800°C .

En la tabla 3.2 se presentan las temperaturas características de reducción así como el porcentaje de reducción de la fase CuO en cada caso. Los valores reportados muestran para las cuatro muestras analizadas que el consumo de hidrógeno no es el equivalente para obtener una fase CuO totalmente reducida. Para los catalizadores CuO-SiO₂ alrededor de un 15 % de la fase no se ha reducido. En el caso de los catalizadores CuO-TiO₂ el consumo de hidrógeno es aún mas bajo. En ambos casos aproximadamente la reducción alcanza el 60%.

Tabla 3.2. Temperaturas características de reducción

Muestra	Pico 1 T _{max} (°C)	Pico 2 T _{max} (°C)	Pico 3 T _{max} (°C)	% Reducción
CSS4	263	320	403 ^a	87
CSS8	300	330	-	85
CTS4 ^b	200	278	-	63
CTS8 ^b	318	357	410	61

a = hombro, contribución generada en la deconvolución del perfil TPR

b = en esta muestra se observó un pico a \approx 525 y 577°C

En forma cualitativa los perfiles de reducción de los materiales estudiados nos proporcionan evidencia de la presencia de diferentes especies Cu en las muestras, las cuales poseen características de reducción diferentes en función de los pretratamientos térmicos y el soporte.

• Microscopía Electrónica de Transmisión

Las Figuras 8(a-b) muestran micrografías a baja amplificación de los catalizadores CuO-SiO₂ ilustrando la forma y la variación del tamaño de partícula (SiO₂) en función de la temperatura de calcinación. Las imágenes corresponden a los primeros lotes preparados [16a].

La comparación de las imágenes hace evidente que las partículas incrementan su tamaño debido probablemente a fenómenos de sinterizado dado el aumento en la temperatura de calcinación. Esto se encuentra en buen acuerdo con la determinación de área superficial la cual disminuye al aumentar la temperatura de calcinación [16a] y resultados de la tabla 3.1.

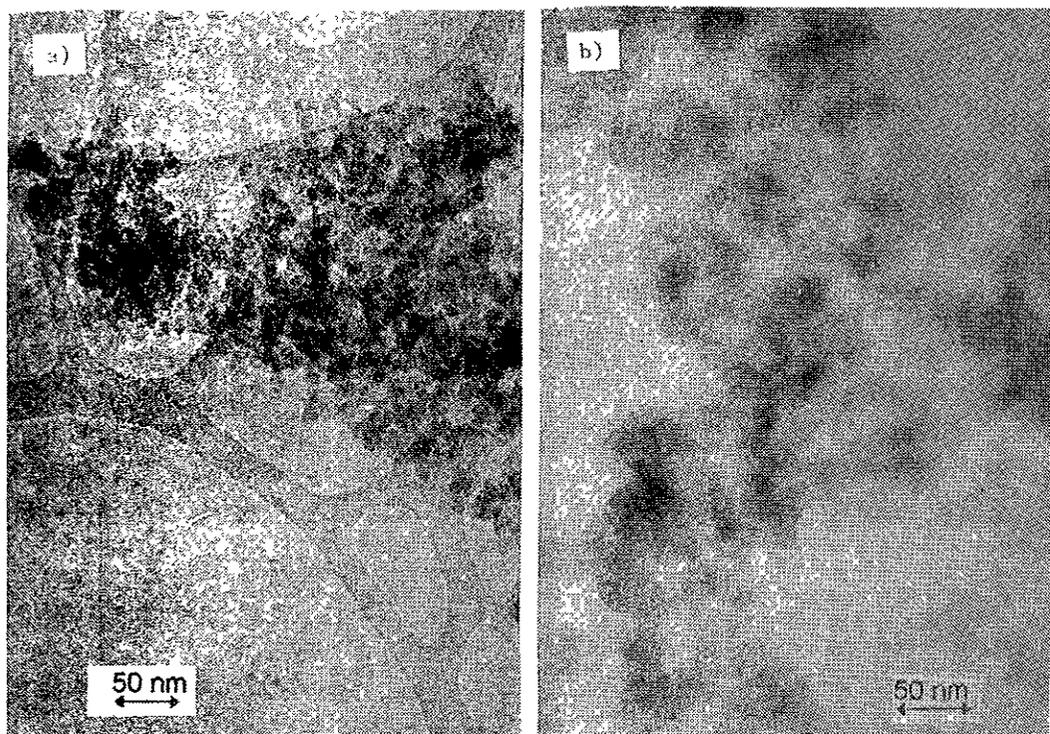


Figura 8. Micrografías a baja amplificación de los materiales catalíticos: a) CSS4, b)CSS8. Se ilustra la variación del tamaño de partícula (SiO₂) en función de la temperatura de calcinación.

La figura 9 (a-b) muestra micrografías de alta resolución correspondientes a la muestra CSS4M. Las imágenes muestran claramente la presencia de pequeños cristalitas de óxido de cobre sobre una estructura amorfa. El tamaño promedio de estos cristales es de 4 nm. La determinación de la distancia interplanar en las partículas indicó valores consistentes con CuO

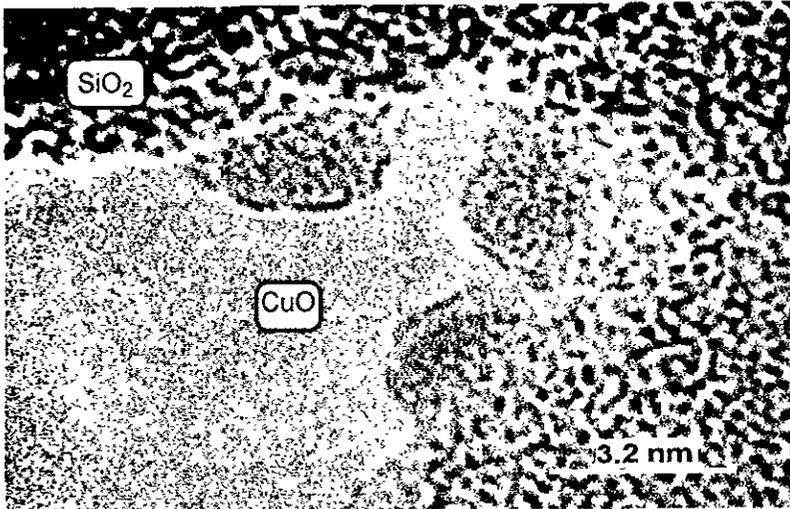


Figura 9a. Imagen del catalizador CuO-SiO₂ calcinado a 400°C, obtenida por Microscopia electrónica de alta resolución.

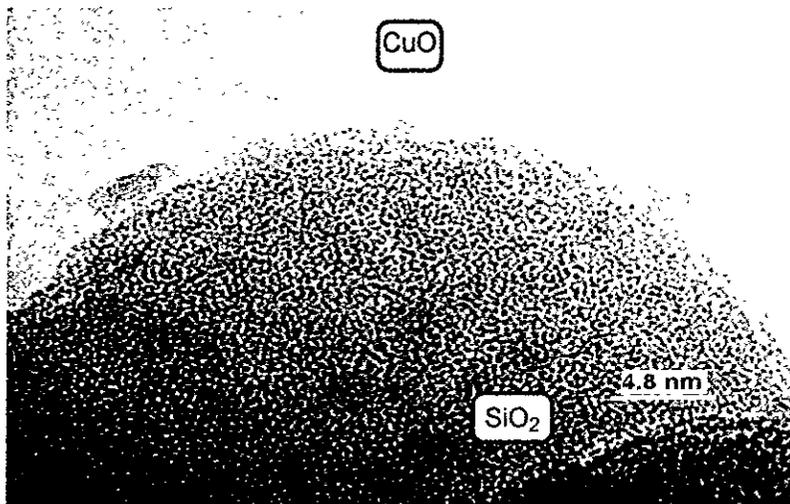


Figura 9b. Micrografía obtenida por HRTEM, de otra área del catalizador CuO-SiO₂ calcinado a 400°C, ambas micrografías muestran partículas de ≈ 4 nm.

La figura 10 muestra una imagen típica de la muestra CSS8M. En apariencia únicamente una estructura amorfa es observada, indicando probablemente que el cobre se encuentra disperso en la matriz de sílica [81]. Se ha sugerido por otra parte, que el CuO puede reaccionar con el SiO₂ a 500°C formando un silicato de cobre (II) [82]

Lotes de catalizadores CuO-SiO₂ preparados subsecuentemente, fueron analizados observándose en general características similares a las previamente descritas, sin embargo, en un análisis de la muestra CSS8 se observaron diferencias de contraste que pudieran interpretarse como partículas de CuO. Este resultado estaría en acuerdo con lo determinado por difracción de rayos X.

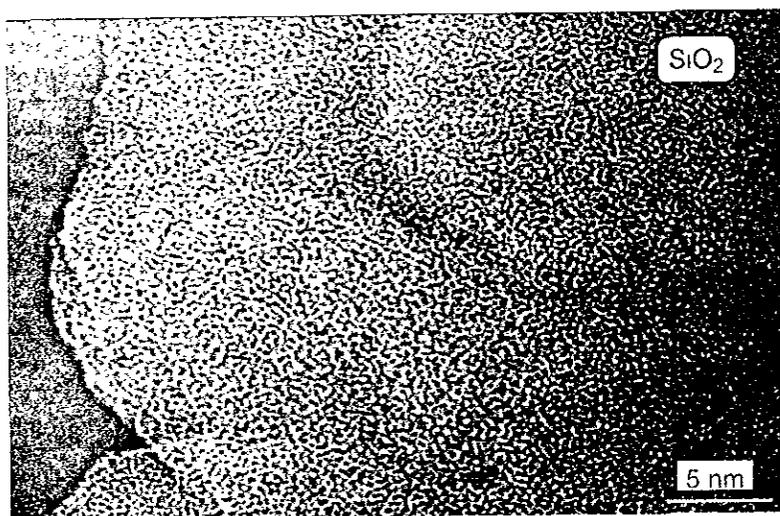


Figura 10. Micrografía de alta resolución del catalizador CuO-SiO₂ calcinado a 800°C

La caracterización de los materiales después de reacción (NO+H₂, NO/H₂=0.5, 100-700 °C), mostró diferencias en la evolución de los materiales. La figura 11a muestra una imagen representativa del catalizador CSS4M. Se observa la presencia de cristalitas con estructura bien definida. El tamaño de éstos está en el intervalo de 10-20 nm. La determinación de la distancia interplanar en las partículas indicó valores consistentes con Cu y CuO.

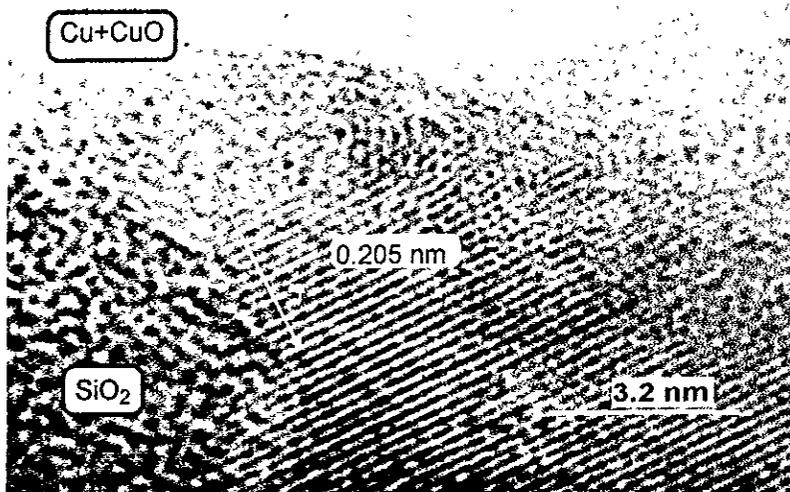


Figura 11a. Micrografía del catalizador CuO-SiO₂ calcinado a 400°C después de reacción.

La figura 11b muestra una imagen típica del catalizador CSS8M. Se observa una clara evidencia de segregación de cristalitas en la muestra después de reacción. La forma de estos cristalitas puede describirse como aplanada y con un tamaño promedio de 7-9 nm. La determinación de la distancia interplanar en las partículas indicó valores consistentes con Cu y Cu₂O

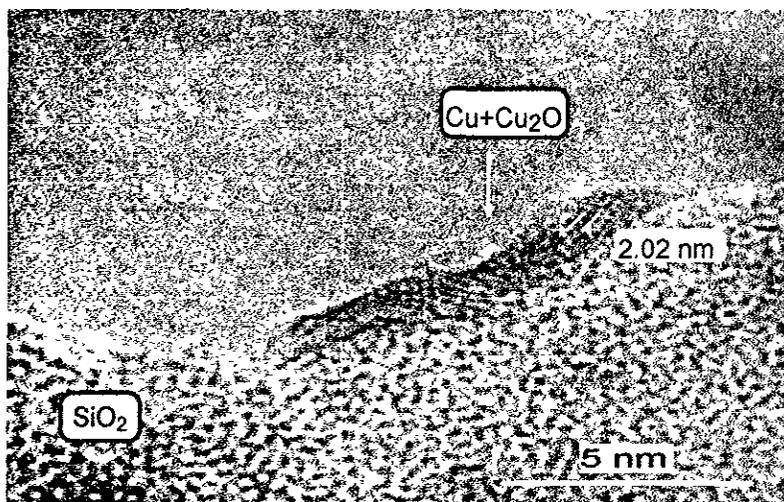


Figura 11b. Micrografía del catalizador CuO-SiO₂ calcinado a 800°C después de reacción.

Muestras de catalizadores preparados por impregnación clásica fueron analizadas antes y después de reacción. La presencia evidente de partículas fue detectada observándose un aumento notable del tamaño de partícula en muestras después de reacción. En la figura 12 se puede observar el aspecto del catalizador CS18 antes de reacción.

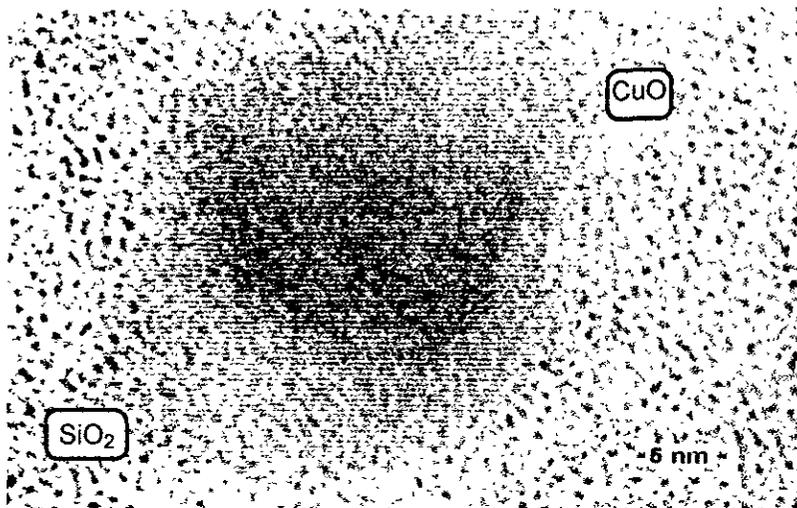


Figura 12. Micrografía de alta resolución del catalizador CuO/SiO₂ (impregnado) calcinado a 800°C.

Se digitalizaron las imágenes obtenidas por microscopía de alta resolución realizando una serie de transformadas de Fourier con el objeto de medir con una precisión razonable el espaciamiento de los planos en cada cristal y con ello ayudar a la asignación de la fase correspondiente. Los resultados pueden observarse en la tabla 3 4. Adicionalmente se ha incluido el color observado en la muestra a cada etapa del análisis. En las muestras CSS4R y CSS8R (después de reacción) la observación en el microscopio electrónico se realizó en muestras expuestas al aire después de la reacción catalítica.

Los resultados muestran que en los catalizadores calcinados a 400°C los pequeños cristallitos observados en la superficie del soporte vítreo, tienen una estructura cercana al CuO. La muestra presentaba un color verde-azul característico,

asociado en la literatura a sílice conteniendo cobre en forma de iones cúpricos Cu^{+2} [83] En muestras similares [16a] utilizando la técnica EPR, pudo detectarse la especie paramagnética Cu^{+2} . Después de reacción, las especies de óxido de cobre identificadas son especies reducidas, probablemente una mezcla de Cu^0 y $\text{CuO}_x(x<1)$. Estas últimas parecerían inestables ya que en contacto con el aire se transforman en CuO siendo ésta, la fase determinada. La identificación de la fase observada como cristalitas segregados en la muestra CSS8R, correspondió a una mezcla de Cu_2O y Cu^0 . Estas especies parecerían ser más estables en contacto con el aire ya que cambios aparentes en el color de las muestras no fueron observados aún meses después del experimento. Determinaciones de resonancia paramagnética electrónica (EPR) en las muestras después de reacción no evidenciaron la especie Cu^{+2} .

Tabla 3.4. Evolución de los sólidos en función de los tratamientos.

Cat.	d exp. (nm)	ϕ (nm)	Fase	Color
CSS4M	0.257	4	CuO	verde-azul
CSS4R	0.205	10-20	$\text{Cu}+\text{CuO}_x$	púrpura-rojizo
	0.191		↓ aire ↓ $\text{Cu}+\text{CuO}$	↓ gris obscuro
CSS8M	-	-	vítreo	gris obscuro
CSS8R	0.202 0.202	7-9	$\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$	púrpura-rojizo

La caracterización por microscopía electrónica efectuada en los catalizadores CuO-TiO_2 no fue tan detallada como la realizada en los catalizadores en sílice. Las micrografías de alta resolución obtenidas para la muestras CTS mostraron claramente la contribución cristalina del TiO_2 . No se observaron evidencias claras de la presencia de cristalitas correspondientes al CuO . La figura 13 muestra una imagen representativa de las muestras analizadas.



Figura 13. Micrografía de alta resolución del catalizador CuO-TiO₂ calcinado a 400°C.

Un estudio de caracterización por HRTEM de catalizadores Cu/TiO₂ preparados por impregnación [37], mostró en muestras calcinadas a 500°C que los cristales de TiO₂ aparecían recubiertos por una capa donde no se detectaron arreglos periódicos. La misma muestra reducida a 300°C no mostró la capa amorfa en la superficie de los cristales de TiO₂, por el contrario, partículas de tamaño promedio 4.5 nm fueron observadas disminuyendo éste a 2.5 nm para muestras reducidas a 500°C. La determinación de la distancia interplanar en las partículas indicó valores consistentes más con compuestos intermetálicos CuTi₃ y CuTi₂, que con el Cu. En otros estudios más recientes de caracterización por HRTEM de catalizadores Cu/TiO₂ preparados por impregnación e intercambio-hidrólisis [84], se han evidenciado fenómenos de interacción de los materiales con el haz de electrones; en las muestras impregnadas la exposición al haz produce una capa amorfa que recubre a los cristales de TiO₂ mientras en las muestras preparadas por intercambio-hidrólisis, la interacción con el haz produjo la nucleación de pequeñas partículas en la superficie de la titania. Otros autores sin embargo no observaron indicios de formación de una capa amorfa en la superficie de los cristales de TiO₂ [85].

Fenómenos como los descritos no fueron evidenciados durante el análisis de las muestras objeto de este trabajo, sin embargo, estudios complementarios están previstos para las mismas.

PROPIEDADES CATALITICAS

El establecimiento de curvas de actividad total siguiendo el consumo de óxido nítrico (NO) durante la reacción en función de la temperatura, nos proporciona información acerca de la habilidad del catalizador para transformar el óxido nítrico. Asimismo, el estudio de la distribución de los productos a la salida del reactor, nos permite evaluar la selectividad del catalizador. Las propiedades catalíticas que se presentan se refieren a las muestras CuO-SiO₂ calcinadas a 400 y 800°C. Resultados correspondientes a muestras preparadas en [16a] se incluyen para fines comparativos. Considerando las características texturales de las muestras CuO-TiO₂ (baja área superficial) se presentan únicamente resultados correspondientes a la muestra calcinada a 400°C.

Los datos experimentales con los que fueron contruidos los gráficos tienen un margen de error $\leq 5\%$.

Reacción Modelo NO+H₂

- **Actividad Total**

Relación molar NO/H₂=1

La evolución del porcentaje de conversión del óxido nítrico en función de la temperatura de reacción para una relación molar (R) NO/H₂=1, se observa en la figura 14a para los catalizadores CuO-SiO₂ calcinados a 400 y 800°C. Puede observarse que el catalizador calcinado a mayor temperatura es más activo que aquel calcinado a 400°C.

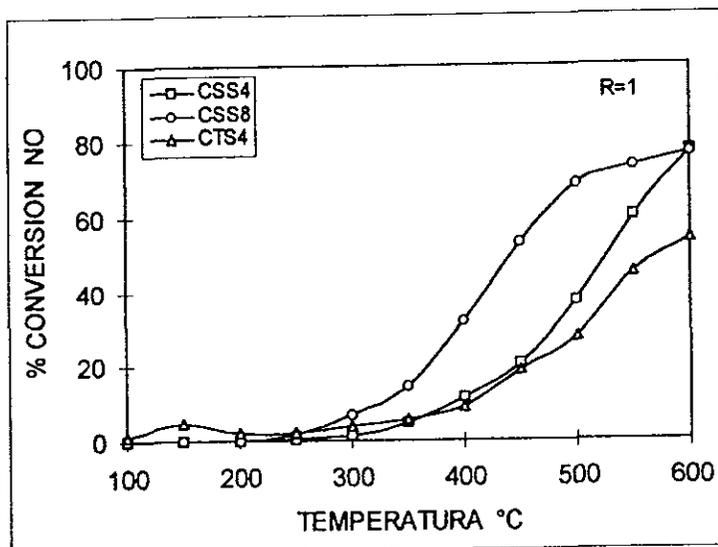


Figura 14a. Actividad total de los catalizadores CS y CT en la reducción de NO con H₂, relación molar NO/H₂=1.

En la misma figura se presenta el comportamiento del catalizador CuO-TiO₂ calcinado a 400°C. Aún cuando éste es muy similar al del catalizador CSS4 en un intervalo dado de temperatura ($T < 450^{\circ}\text{C}$), el catalizador presenta una actividad inferior a su homólogo CuO-SiO₂.

Con el propósito de llevar a cabo una comparación cuantitativa de las actividades catalíticas observadas en la figura 14a, se presentan en la Tabla 3.4 las siguientes temperaturas características:

- Temperatura de encendido T_e
- Temperatura para 50% de conversión T_{50}
- Porcentaje de conversión a 600 °C X_{600}

La temperatura de encendido es la temperatura a la cual la conversión del reactivo alcanza valores significativos.

Tabla 3.4. Comparación de la actividad catalítica en función de las temperaturas características.

Catalizador	T_e (°C)	T_{50} (°C)	X_{600} (%)
CSS4	350	515	77
CSS8	300	435	76
CTS4	350	570	54

Como se puede observar, T_e para las muestras calcinadas a 400°C es la misma independientemente del soporte utilizado, sin embargo, el catalizador CSS4 es más activo que su homólogo en titania ya que alcanza el 50% de conversión del NO a una temperatura inferior.

Tomando como referencia el catalizador más activo (CSS8), se llevó a cabo una comparación de sus propiedades catalíticas respecto de las del catalizador preparado por impregnación clásica. La Figura 14b muestra la reactividad total de catalizadores en sílice calcinados a 800°C y preparados por los métodos sol-gel e impregnación. En el intervalo entre 250 y 600°C el catalizador sol-gel es más activo que su homólogo preparado por impregnación.

Para el caso del sistema CuO-TiO₂, el catalizador preparado por impregnación mostró como en el caso del soporte sílice, una actividad total inferior al catalizador preparado por sol-gel.

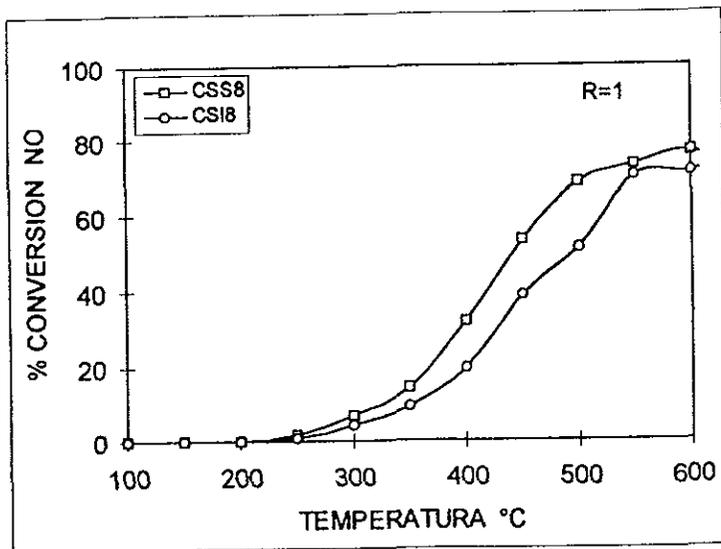


Figura 14b. Actividad total de los catalizadores CSS8 y CSI8 en la reducción de NO con H₂, relación molar NO/H₂=1.

Relación molar NO/H₂=0.5

El efecto de la concentración del reductor en la evolución del catalizador calcinado a 800°C (CSS8) se muestra en la figura 15a. Para una relación molar NO/H₂=0.5 el catalizador presenta una actividad superior logrando una conversión del NO de 100% a 450°C. El mismo efecto en el aumento de actividad es observado para el catalizador CTS4, sin embargo, en este catalizador no se alcanzó el 100% de conversión, figura 15b. El aumento observado en la actividad como función de la concentración del reductor está en buen acuerdo con lo reportado en la literatura [5].

En la figura 15c se muestra el comportamiento en estas condiciones experimentales, de los catalizadores CSS8 y CSS8M. Puede observarse que el material proveniente del primer lote preparado es ligeramente más activo.

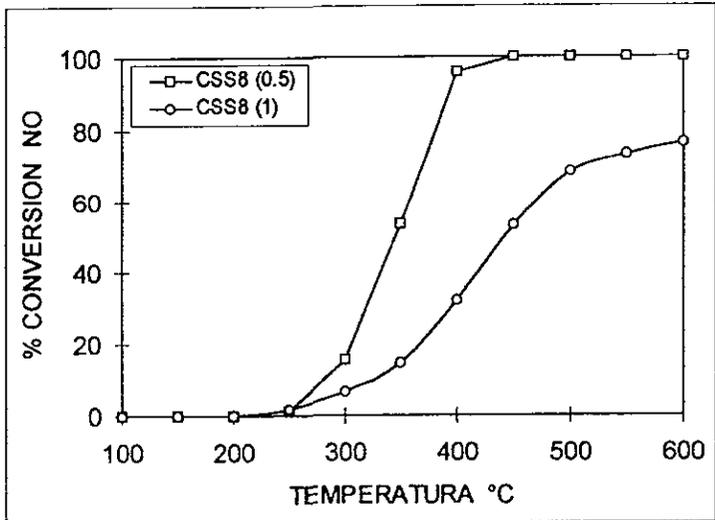


Figura 15a. Actividad total del catalizador CSS8 en la reducción de NO con H₂, a diferente concentración de reductor.

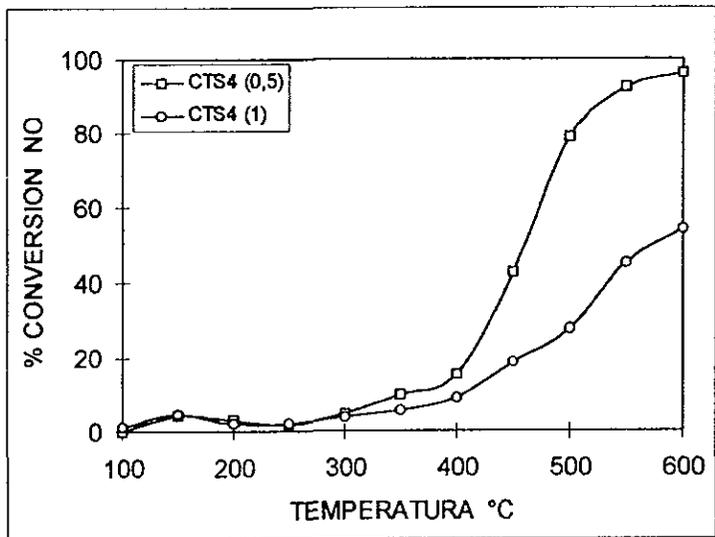


Figura 15b. Actividad total del catalizador CTS4 en la reducción de NO con H₂, a diferente concentración de reductor.

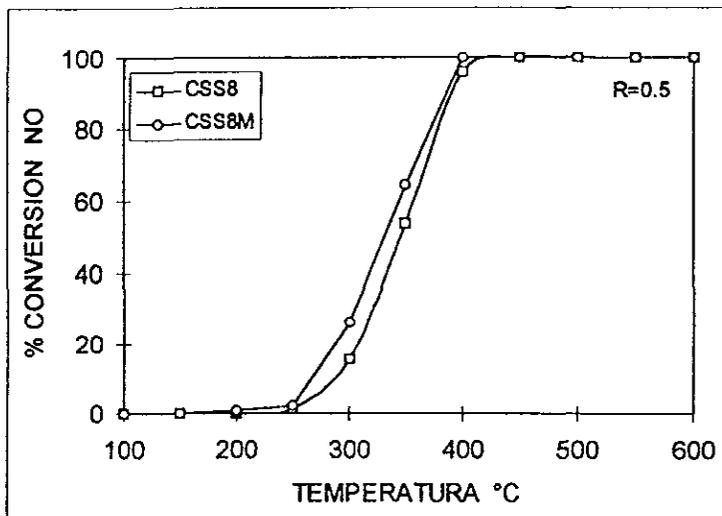


Figura 15c. Actividad total de los catalizadores CSS8 y CSS8M en la reducción de NO con H_2 , relación molar $NO/H_2=0.5$.

En la figura 15d se comparan la actividad total de los catalizadores CSS4 y CSS8 en condiciones de exceso de hidrógeno. Una diferencia muy ligera de reactividad es observada entre las dos muestras bajo estas condiciones experimentales.

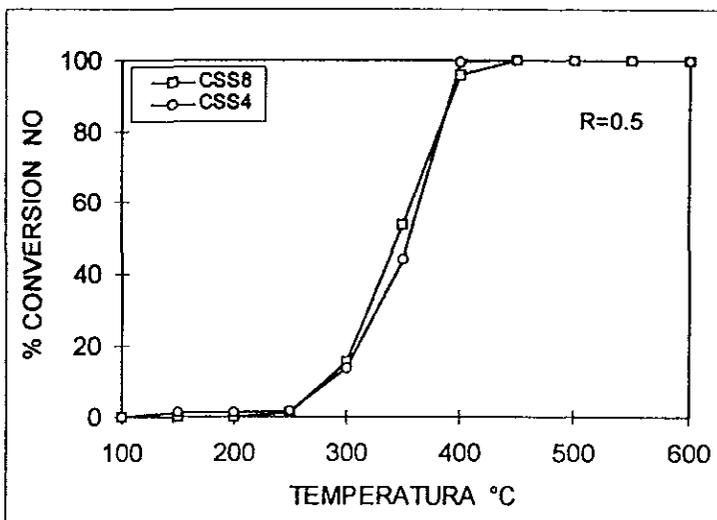


Figura 15d. Comparación de la actividad total de los catalizadores CSS4 y CSS8.

Reactividad de fases reducidas

El comportamiento catalítico de muestras reducidas también fue examinado. Para ello los catalizadores CSS4 y CSS8 calcinados, fueron reducidos a 400°C en flujo de hidrógeno (H_2 5%/He) y posteriormente evaluados en la reacción modelo ($NO+H_2$, $NO/H_2=0.5$). Las figuras 16 y 17a muestran los resultados obtenidos. La reducción previa del catalizador CSS4 conduce a un incremento de su actividad catalítica a bajas temperaturas, sin embargo a partir de los 350°C una disminución de la misma es observada en comparación con la muestra calcinada. El comportamiento del catalizador CSS8 es diferente. Aun cuando un ligero aumento de la actividad es observado a bajas temperaturas, en términos generales puede decirse que la reducción previa de la muestra no afecta la reactividad del catalizador. Es interesante hacer notar que cuando se realizó este tipo de experimentos utilizando el lote de catalizador donde se observaron indicios de picos de difracción de lo que podría ser CuO , el resultado fue semejante. Se puede especular que de estar presente la fase, ésta no toma parte en la reacción. El comportamiento de la muestra CTS4 pre-reducida figura 17b, indica una actividad catalítica inferior respecto de la muestra calcinada para todo el intervalo de temperatura.

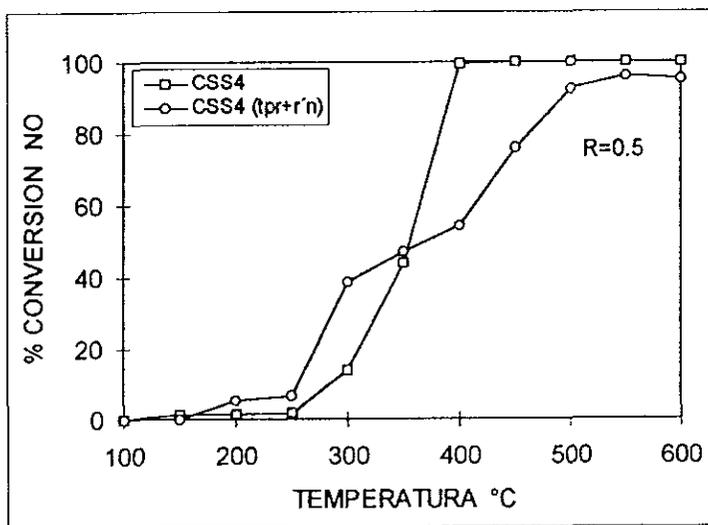


Figura 16. Comparación de la reactividad del catalizador CSS4: calcinado y pre-reducido en la reacción de reducción de NO con H_2 .

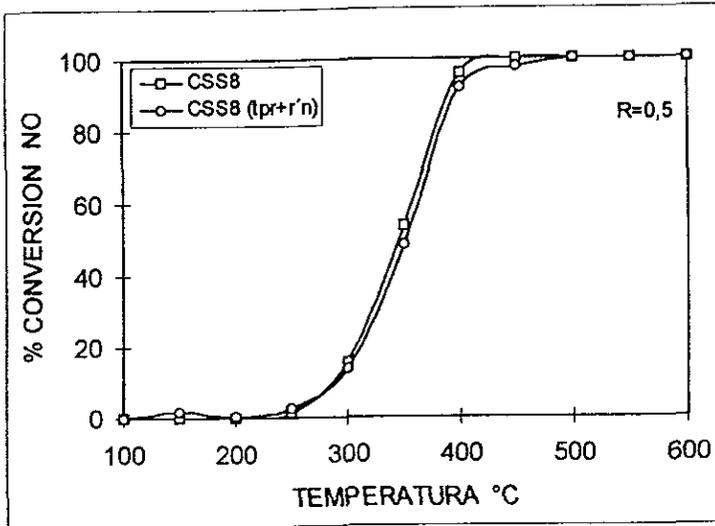


Figura 17a. Comparación de la reactividad del catalizador CSS8: calcinado y pre-reducido en la reacción de reducción de NO con H₂.

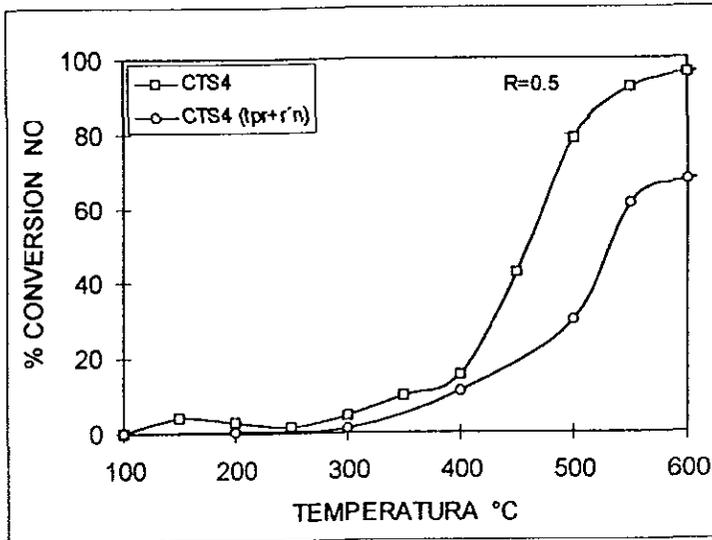


Figura 17b. Comparación de la reactividad del catalizador CTS4 calcinado y pre-reducido en la reacción de reducción de NO con H₂

La figura 18 muestra la comparación de las curvas de actividad total de las muestras calcinadas y pre-reducidas correspondientes al catalizador preparado por impregnación (CS18). El tratamiento de reducción previa da como resultado una disminución de la actividad del catalizador.

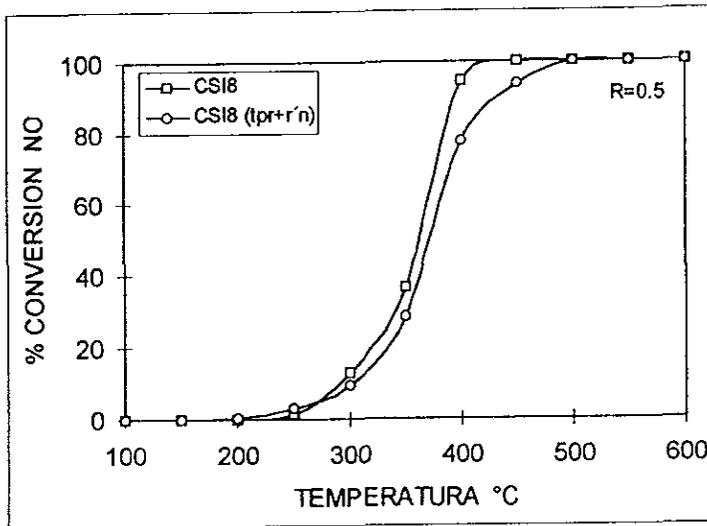


Figura 18. Comparación de la reactividad del catalizador CS18: calcinado y pre-reducido en la reacción de reducción de NO con H₂.

Desactivación

Con el objeto de conocer la estabilidad de los catalizadores preparados por sol-gel en condiciones de reacción y en comparación de los catalizadores preparados por impregnación clásica, se llevaron a cabo experiencias de desactivación a 400°C en presencia de la mezcla NO+H₂ (NO/H₂=0.5) (figura 19).

La actividad catalítica medida como la conversión de NO durante un lapso de 5 horas de trabajo no se vio modificada en el catalizador CSS8. El mismo resultado fue observado en la muestra CSS8M. Un aparente período de inducción es observado para el catalizador CSS4 ya que la actividad catalítica se incrementó al inicio de la prueba hasta alcanzar un valor estable después de 1 hora en reacción.

El catalizador CS18 por su parte, mostró una actividad constante durante menos de una hora de reacción. A partir de ese momento una disminución progresiva en la actividad fue observada, manteniéndose estable aproximadamente después de 4 horas de trabajo. El catalizador CS14 perdió actividad durante la primera hora de reacción estabilizándose a partir de ese punto. La disminución en la actividad inicial en los catalizadores impregnados es del orden del 50%.

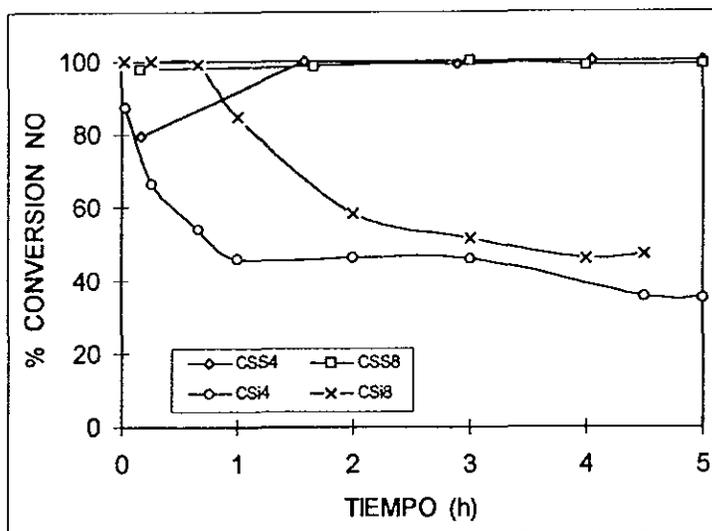


Figura 19. Evolución de la conversión de NO a 400°C en función del tiempo en catalizadores, preparados por sol-gel e impregnación. Relación NO/H₂=0.5.

• Selectividad

Los posibles productos de la reacción NO+H₂ son N₂, N₂O, NH₃ y H₂O. La distribución de (N₂+N₂O) a la salida del reactor se muestra en la figura 20 para la relación molar NO/H₂=1. La concentración de H₂O producido, no fue llevada al gráfico. La tendencia general es similar a la observada en las curvas de actividad total. La formación de (N₂+N₂O) se favorece hasta 600°C en el catalizador CSS8 disminuyendo a partir de esta temperatura. En todos los casos la producción de óxido

nitroso es poco significativa (<5%mol). La producción de NH_3 es muy baja siendo la máxima observada de $\approx 14\%$ mol a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Su aparición esta correlacionada con la disminución de la concentración de N_2 en la fase gaseosa.

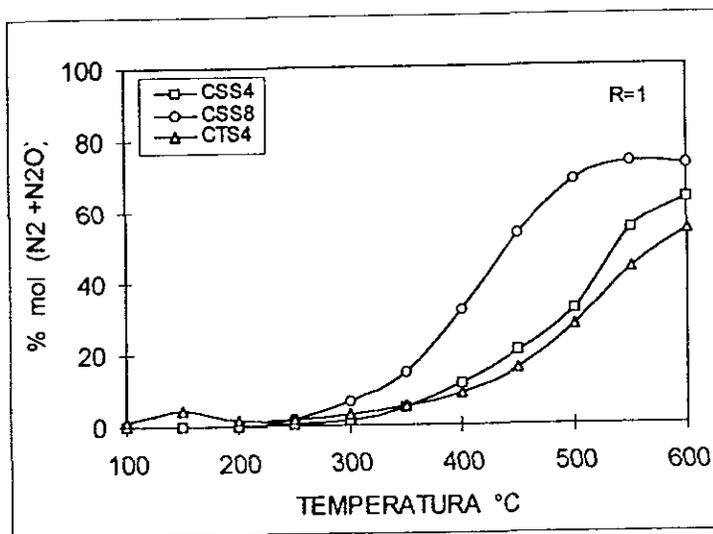


Figura 20. Distribución de productos en los catalizadores CS y CT.

Cuando la relación molar NO/H_2 disminuye, la producción de amoníaco y de óxido nitroso, se incrementa notablemente [86].

Reacción modelo $\text{NO} + \text{CO}$

• Actividad Total

La curva de actividad representada como la conversión de NO en función de la temperatura de reacción se presenta en la figura 21 para el catalizador en sílice que presentó la mayor actividad en la reacción $\text{NO} + \text{H}_2$ (CSS8) y para el catalizador CTS4.

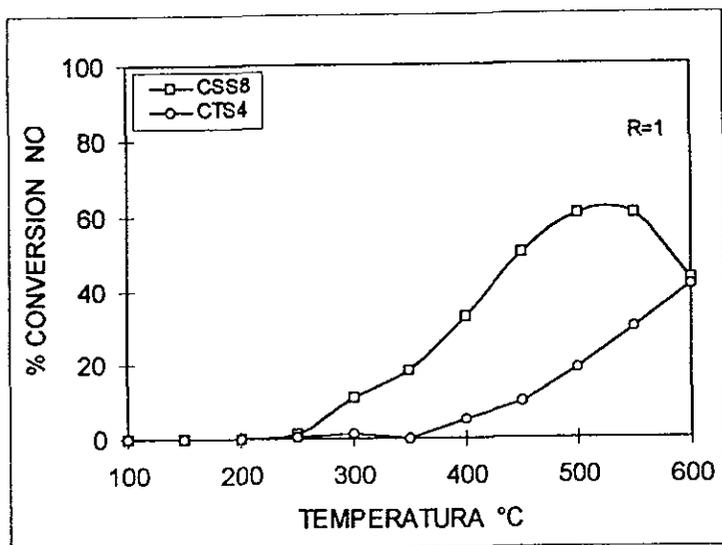


Figura 21. Actividad total de los catalizadores CSS8 y CTS4 en la reducción de NO con CO, relación molar NO/CO=1.

Se puede observar de manera cualitativa que la activación y reactividad de los materiales es completamente diferente en presencia de una atmósfera NO+CO. La curva que representa la conversión del NO durante la reacción presenta para el catalizador CSS8 un máximo alrededor de los 500 °C. La reactividad del catalizador CTS4 es muy inferior a temperaturas bajas. La reactividad relativa de los catalizadores se muestra en la tabla 3.5 comparando T_e , T_{50} y X_{600} .

Tabla 3.5. Comparación de la actividad catalítica en función de las temperaturas características.

Catalizador	T_e (°C)	T_{50} (°C)	X_{600} (%)
CSS8	300	450	43
CTS4	500	650	41

La influencia de la reducción previa del catalizador en su actividad catalítica puede observarse en la figura 22 para el catalizador CSS8. El pretratamiento tiene,

como puede observarse, un efecto pronunciado en la reactividad del catalizador CSS8 a diferencia de lo observado para la reacción precedente. Se observa, sin embargo, una similitud en la tendencia general del comportamiento. Hay que hacer notar que los intermediarios para cada reacción ($\text{NO}+\text{H}_2$ ó $\text{NO}+\text{CO}$) son diferentes [36] lo que pudiera ser una de las explicaciones para este comportamiento.

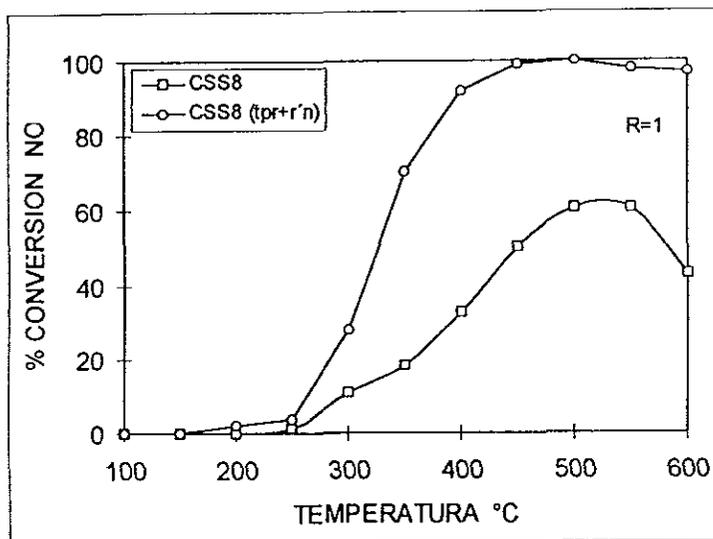


Figura 22. Comparación de la reactividad del catalizador CSS8 calcinado y pre-reducido en la reacción de reducción de NO con CO.

• Selectividad

Los productos observados en la reacción $\text{NO}+\text{CO}$ fueron N_2O , N_2 y CO_2 . Como en el caso de la reacción precedente, las curvas siguen la misma tendencia que las curvas de actividad total. La formación de $(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ se favorece hasta 600°C . En el catalizador CTS4 la formación de $(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ es muy inferior a temperaturas bajas, sin embargo, no se observa la presencia de un máximo como en el catalizador CSS8 y comparativamente su selectividad a temperaturas elevadas es mayor.

• DISCUSION GENERAL

El objetivo de este trabajo es el estudio de materiales CuO-SiO₂ y CuO-TiO₂ preparados por la técnica sol-gel en relación a la reacción de reducción de óxido nítrico (NO). Las diversas técnicas fisicoquímicas de caracterización, a las que fueron sometidos los materiales, pueden proveer información que permita el establecimiento de una correlación reactividad-estructura.

El comportamiento catalítico del CuO no solo es influenciado por la naturaleza del soporte, la dispersión y la adsorción de reactivos y/o productos; también cambios superficiales durante la reacción catalítica, afectan considerablemente sus propiedades. La posibilidad de coexistencia de muchos tipos de especies (aisladas y formando agregados) diferenciándose en su coordinación y estado de oxidación representa un reto para la elucidación de relaciones estructura/propiedades de tales sistemas.

La determinación del papel que juegan los átomos de Cu en la reacción catalítica de reducción de óxido nítrico ha dado lugar a numerosas interpretaciones tendientes a identificar la naturaleza del sitio activo y el mecanismo a través del cual la reacción se lleva a cabo. La controversia acerca del estado de oxidación del sitio activo en ambas, la descomposición y reducción del NO utilizando un reductor, ha sido bien documentada por Hall y Valyon [87]. Especies Cu con diferente estado de oxidación (Cu, Cu⁺¹, Cu⁺²) han sido ligadas a las diferentes etapas del mecanismo de reacción. Uno de los mecanismos asociados a la reacción de reducción del NO es un mecanismo redox. En presencia de un reductor éste transforma al ion metálico en un sitio activo reducido; la adsorción disociativa del NO libera N₂ en fase gas dejando átomos de oxígeno adsorbidos; el reductor regenera el sitio activo removiendo estos oxígenos adsorbidos [64]. En sistemas Cu-ZSM5, la velocidad de descomposición de NO se ha mostrado relacionada con la concentración de iones cuprosos [88].

Consideremos primero el caso del sistema CuO-SiO₂. Su discusión puede ser más completa dados los resultados de caracterización presentados en este trabajo y complementados con otros obtenidos en muestras similares y reportados en la literatura [16a].

Los resultados más sobresalientes pueden resumirse en los siguientes puntos y la mayoría de ellos (a,b,c) como una función de la temperatura de calcinación:

- a) Diferencias en reactividad para las reacciones de reducción del NO utilizando como reductor al hidrógeno o al monóxido de carbono
- b) Presencia de especies cobre con propiedades de reducción diferentes
- c) Microestructura diferente
- d) Especies Cu aisladas y formando agregados altamente dispersos
- e) Gran estabilidad de los catalizadores sol-gel en función del tiempo

La naturaleza de la superficie del catalizador en relación a los tratamientos a los cuales son sometidas las muestras (calcinación y/o reducción-oxidación durante la reacción catalítica) puede ser razonablemente el origen de las diferencias en comportamiento que fueron observadas en los catalizadores objeto de este trabajo.

Cuando la prueba catalítica inicia, las especies cobre en la superficie del catalizador empiezan a reducirse. Sin embargo, dada la presencia de un oxidante, la superficie se encuentra probablemente en un estado parcialmente reducido ($\text{Cu}^{+2} + \text{Cu}^{+1}/\text{Cu}$) y la distribución de cada una de estas especies en la superficie del catalizador será función de la composición de la mezcla de reacción, de la temperatura y el tiempo. En el ciclo redox propuesto, el sitio reducido se reoxida y reduce nuevamente en el curso de la reacción.

Cuando la composición de la mezcla reaccionante es rica en reductor, las reactividades mostradas por los catalizadores CSS4 y CSS8 no difieren mucho. Asumiendo que especies reducidas son necesarias para que la reacción de reducción del NO proceda, en exceso de reductor es muy probable que el estado de oxidación de las especies superficiales involucradas en la reacción catalítica sea Cu/Cu^{+1} y la superficie de los dos catalizadores se comporte de manera similar. El panorama es diferente cuando la composición oxidante/reductor en la mezcla de reacción es 1:1. Al hacer la composición de la mezcla de reacción menos reductora, diferencias en la reactividad de los materiales fueron observadas como función de la temperatura de calcinación. Para explicar este comportamiento se puede sugerir que los sólidos difieren en el número de sitios activos disponibles ó en la calidad de los mismos.

Los experimentos realizados en muestras reducidas parecen confirmar esta hipótesis dado que el perfil de la curva de actividad total es diferente para cada catalizador. La superficie reactiva que se genera al reducir el catalizador y su evolución durante la reacción catalítica no parece ser de la misma naturaleza en las dos muestras. La característica más interesante en el comportamiento observado para los dos sólidos es el hecho de la pérdida de actividad que se observa en la muestra calcinada a menor temperatura en contraste con el poco efecto que la reducción previa tiene en la muestra calcinada a 800 °C. Para esta muestra (CSS8) parecería que los sitios generados *in-situ* cuando la superficie del catalizador se encuentra en contacto con la mezcla de reacción (NO+H₂) a temperatura elevada, serían similares a aquellos presentes como consecuencia de la pre-reducción. Por otra parte, un fenómeno de sinterización de los cristalitas de CuO durante la reducción, daría como resultado pérdida de área activa que podría explicar la actividad observada en el catalizador CSS4. En el catalizador CSS8 esta sinterización sería menos severa. Si tomamos como referencia la microestructura detectada por microscopía electrónica de transmisión en los sólidos calcinados, es decir, estructura vítrea+partículas en el catalizador CSS4 y estructura vítrea en el catalizador CSS8, el grado de sinterización que se presentaría en cada caso y sus repercusiones puede ser explicado. Por otra parte es interesante notar el efecto positivo que la reducción previa tiene en la actividad del catalizador CSS8 cuando la reacción es NO+CO. Los intermediarios de reacción en este caso son diferentes y la naturaleza de la interacción que establecen con la superficie (fuerza de adsorción) seguramente es diferente en relación a la reacción NO+H₂.

El mismo fenómeno de sinterización puede asumirse para explicar la disminución en la actividad catalítica observada en la muestra impregnada y calcinada a 800 C (CS18). Reportes en la literatura consignan la alta movilidad del cobre metálico en catalizadores impregnados, lo que conduce a una significativa agregación cuando se llevan a cabo tratamientos de reducción a 300 °C [89]. Es de notar, sin embargo, que no existe una explicación clara para el hecho de que la muestra impregnada CS18 presente una disminución menos severa en su actividad catalítica que la observada para el catalizador sol-gel CSS4.

Por otra parte, un resultado adicional ligado a la naturaleza diferente de cada superficie reactiva, es el obtenido en el experimento llevado a cabo para mostrar la estabilidad de los catalizadores en función del tiempo. Una conversión estable en un

período de 5 horas de trabajo fue observada en el catalizador CSS8 en comparación con la modificación en la actividad catalítica al inicio de la prueba que presentó el catalizador CSS4. Un comportamiento semejante fue reportado por Córdoba et al. [16b] en la reacción de conversión del 2-propanol estudiada en muestras similares. Para este experimento es de notar la clara diferencia en la estabilidad de los sólidos preparados por sol-gel en comparación a los catalizadores preparados por impregnación clásica donde la pérdida de actividad alcanza un 50% para el mismo lapso de tiempo en reacción.

Como se mencionó en la parte introductoria, la preparación de sólidos por el método sol-gel ofrece la posibilidad entre otras, de estabilizar iones o estructuras de los mismos en la red del óxido, y la de potencialmente producir materiales que presenten propiedades catalíticas diferentes a las observadas en catalizadores preparados por métodos convencionales.

Si consideramos que los catalizadores CSS4 y CSS8 preparados por el método sol-gel, y dadas las características propias de la preparación, presentan especies Cu altamente dispersas y estabilizadas por el soporte, se podría especular que estas especies fueran las responsables del comportamiento catalítico observado y sobre todo en comparación de catalizadores preparados por métodos convencionales. Dichas especies, han sido puestas en evidencia por DRS en muestras similares [16a], y estarían fuera del límite de resolución del microscopio electrónico. Especies Cu con diferentes grados de agregación dan como resultado iones Cu de comportamiento redox diferente. Consecuentemente, distribuciones de estados de oxidación diferentes en el Cu accesible a la reacción deben ocurrir cuando se alcanza el estado estacionario. Dado que la fuerza de adsorción del NO depende del estado de oxidación del Cu, la habilidad de las especies para activar al NO será función de su grado de agregación y de su estabilidad en las condiciones de reacción. En este último sentido se pensaría en la estabilidad hacia una especie reducida en particular y en relación a la disminución de la sinterización de la fase activa. El consumo de hidrógeno reportado en los experimentos de reducción termoprogramada pudiera ser una indicación del primer punto, es decir, de una especie parcialmente reducida la cual sería la directamente involucrada en la reacción catalítica. En la literatura se reporta en un estudio reciente el establecimiento de la especie Cu^{+1} como la especie activa en la descomposición del NO en catalizadores modelo $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Se hace hincapié en la necesidad de estabilización de la especie a través del soporte [90].

El segundo punto estaría ligado al comportamiento de los sólidos y en particular de éste como función del tiempo en reacción. El análisis por HRTEM de catalizadores después de haber sido sometidos a la prueba catalítica, mostró que la microestructura de los mismos se modificó apreciablemente. Una sinterización muy severa de fases cristalinas es observada en el catalizador CSS4 en comparación con el catalizador CSS8. Parecería entonces que un fenómeno *in-situ* durante la reacción catalítica involucrando reducción, reoxidación y sinterización, tiene lugar. Sin embargo, la naturaleza de este fenómeno es diferente para cada muestra y probablemente como reflejo de la microestructura inicial de los sólidos. Okamoto y Gotoh [91] en un trabajo sobre la reacción NO-CO estudiando catalizadores de cobre soportados en zirconia, proponen un mecanismo que involucra la presencia de especies Cu^{+2} altamente dispersas, reducción de las mismas, agregación de estas especies, reoxidación y finalmente sinterización, para dar cuenta de la actividad catalítica de sus muestras y su evolución en el tiempo. Por otra parte, en la literatura se ha documentado la posibilidad de presentarse una redispersión y modificación de las especies presentes debido a la movilidad iónica bajo las condiciones de reacción. Numerosos autores han observado migración de iones Cu^{+2} en el interior de los canales de la zeolita durante reacciones de estado sólido entre CuO y la zeolita [92]. En términos generales la evolución de las muestras antes y después de reacción sería consistente con un mecanismo como el descrito en [91].

El comportamiento de los catalizadores preparados por métodos convencionales respecto de los catalizadores sol-gel (actividad catalítica menor, y sobre todo la desactivación tan severa que los catalizadores impregnados presentan comparada con la estabilidad de los catalizadores sol-gel), es indicativo de las diferencias estructurales y de estabilidad de las especies Cu involucradas en la reacción catalítica, y ésto como consecuencia probable del método de preparación utilizado.

En relación al sistema CuO-TiO₂ los resultados muestran que los catalizadores sintetizados en este trabajo no se comportan como los sistemas reportados en la literatura. Estudios recientes acerca de las propiedades catalíticas de cobre soportado en TiO₂ para la reacción NO+CO en un sistema cerrado, han mostrado que este tipo de catalizadores presentan una actividad mucho mayor a la observada cuando el cobre se deposita en Al₂O₃ y SiO₂ [93]. En este trabajo se asevera que tratamientos

de reducción a 200 C conducen a la formación de micro partículas de Cu^0 las cuales coexisten con cationes Cu^{+2} . Las primeras se consideran como las especies activas para la reducción del NO.

En este trabajo los experimentos de reducción previa muestran como también para el sólido calcinado CuO-TiO_2 , una actividad catalítica inferior a la observada para el sistema CuO-SiO_2 . La posibilidad de reducción in-situ del soporte a temperaturas elevadas y su efecto en las propiedades catalíticas del sólido no debe ser descartada.

Aún cuando el mismo tipo de fenómenos discutidos en el sistema CuO-SiO_2 pudieran presentarse en el sistema CuO-TiO_2 , la explicación a su comportamiento catalítico parece ser más compleja. Trabajo adicional sobre este sistema es necesario para comprender sus propiedades como catalizador en la reducción del NO.

CONCLUSIONES

Se prepararon materiales CuO-SiO_2 y CuO-TiO_2 , usando el método sol-gel. Se hicieron varias pruebas de preparación de estos óxidos, para verificar la reproducibilidad del método de preparación. Los xerogeles se calcinaron a 400 y 800 °C y fueron caracterizados utilizando técnicas diversas (adsorción física de nitrógeno (BET), DRX, FTIR, TEM, HRTEM, TPR y actividad catalítica).

La evolución de la estructura de los óxidos SiO_2 y TiO_2 en función de la temperatura de calcinación fue seguida utilizando la espectroscopía infrarroja. Se observaron pequeños desplazamientos de las bandas de vibración del enlace Si—O hacia frecuencias menores cuando se adicionó el cobre al material. Este resultado podría correlacionarse con la incorporación de iones cobre en la matriz del óxido, lo cual puede ser una consecuencia del método de preparación sol-gel. En el caso de los óxidos TiO_2 , las modificaciones observadas en las bandas de vibración como función de la temperatura de calcinación, son asociadas a cambios de fase y cristalinidad. Corrimientos importantes del máximo asociado a la vibración del enlace Ti—O—Ti pueden estar relacionados además de los cambios de fase y cristalinidad, a la incorporación de iones cobre en la matriz del óxido. Los sólidos preparados, pueden ser obtenidos a bajas temperaturas comparado con los óxidos obtenidos por vía convencional. Esta es una ventaja del método de preparación por la ruta sol-gel.

El área superficial de los sólidos calcinados, determinada por adsorción física de nitrógeno, se mostró dependiente de la temperatura de calcinación y el soporte. En general, el área superficial disminuyó al incrementarse la temperatura de calcinación. Comparativamente los materiales CuO-SiO_2 presentaron áreas superficiales mucho más desarrolladas que los sólidos CuO-TiO_2 .

La estructura de las muestras CuO-SiO_2 fue consistente con la de un material amorfo como lo indicó la difracción de rayos X. En un caso, sin embargo,

indicios de picos de difracción que pudieran corresponder al CuO fueron observados, debido probablemente a cambios imperceptibles en el protocolo de preparación de los sólidos. Los sólidos CuO-TiO₂ por su parte, mostraron fases cristalinas (anatasa ó rutilo) en función de la temperatura de calcinación. No se observaron picos de difracción correspondientes al CuO en CuO-TiO₂ calcinado a 400°C, a diferencia del sólido CuO-TiO₂ calcinado a 800°C, para el cual, se observaron picos de difracción del CuO.

Experimentos de reducción termoprogramada, mostraron la coexistencia de especies de cobre con características de reducción diferentes, como función de la temperatura de calcinación. En ambos sistemas, se observó reducción parcial de la fase CuO, siendo éste más pronunciado para el caso del sistema CuO-TiO₂.

Para el sistema CuO-SiO₂ la microscopía electrónica de transmisión puso en evidencia diferencias en la microestructura de los materiales en función de la temperatura de calcinación y después de reacción. En la muestra CuO-SiO₂ calcinada a 400°C pequeños cristalitas de CuO con un tamaño promedio de 4 nm fueron observados sobre la estructura amorfa del SiO₂. En la muestra calcinada a 800°C únicamente una estructura amorfa fue observada indicando probablemente que el cobre se encuentra disperso en la matriz de SiO₂. La caracterización de las muestras después de reacción mostró diferencias en la evolución de los materiales con una marcada tendencia hacia la sinterización (perdida de área activa), identificándose fases reducidas de cobre.

La caracterización del sistema CuO-TiO₂ por microscopía electrónica de transmisión, no se realizó detalladamente como en el caso de los catalizadores en sílice. Las imágenes mostraron claramente la contribución cristalina del TiO₂. No se observaron evidencias claras de cristalitas correspondientes al CuO.

Los materiales CuO-SiO₂ y CuO-TiO₂ mostraron actividad catalítica para la reacción de reducción del óxido nítrico utilizando hidrógeno o monóxido de carbono como reductores. La reactividad total de muestras CuO-SiO₂ fue mayor que la observada en el catalizador CuO-TiO₂ para cualesquiera de las condiciones experimentales que fueron utilizadas en este trabajo. La selectividad hacia productos reducidos (N₂+N₂O) alcanza un porcentaje de 63, 72 y 54% mol

(CSS4, CSS8 y CTS4) a la máxima temperatura de trabajo para condiciones equimolares oxidante/reductor (NO/H_2). Al incrementar la concentración del reductor, los catalizadores CuO-SiO_2 transforman el 100% del NO a 450°C . Experimentos llevados a cabo para mostrar la desactivación de los catalizadores en función del tiempo, pusieron en evidencia una gran estabilidad de los materiales CuO-SiO_2 preparados por la técnica sol-gel en comparación de catalizadores similares preparados por técnicas convencionales. Los resultados parecen sugerir que la naturaleza del proceso complejo de reducción/reoxidación/sinterización que tiene lugar durante la reacción catalítica, es diferente para cada muestra.

El comportamiento catalítico observado en CuO-SiO_2 es explicado en términos de la microestructura de los materiales como consecuencia del método de preparación lo cual conduce a estabilización de una especie cobre reducida (probablemente Cu^{+1}) y a la disminución de pérdida de área activa.

Una correlación clara entre reactividad y estructura en el caso del sistema CuO-TiO_2 no puede ser proporcionada con los datos disponibles hasta la fecha. La posibilidad de una interacción fuerte fase activa-soporte que modifique las propiedades catalíticas intrínsecas del CuO pudiera estar en juego.

Experimentos complementarios de adsorción de NO , CO , y reacción $\text{NO}+\text{CO}$ utilizando la espectroscopía infrarroja in-situ como técnica de análisis, se encuentran proyectados. La información que de ellos se derive puede aportar datos que permitan corroborar las especulaciones utilizadas para explicar el comportamiento catalítico observado en CuO-SiO_2 , y complementar los resultados en el caso del sistema CuO-TiO_2 .

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Taylor, K.C. "Automobile Catalytic Converters", p 97 en; *Catalysis and Automotive Pollution Control I. Elsevier Sci. Publishers, 1987*
2. Iwamoto, M., and Hamada, H., *Catal. Today*, **10**(1991)57
3. Iwamoto, M. et al., *Appl. Catal.* **69**(1991)L5
- 4 Li, Y., and Hall, K.J., *Phys. Chem.* **94**(1990)6145
5. Burch R. and Scire S., *Catal. Lett.* **27**(1994)177
- 6 a) Brinker C.J. and G.W. Scherer: *SOL-GEL SCIENCE "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"*. Academic Press 1990
b) Klein L.C. Yu C., Woddman R., and Pavlik R., *Catal. Today* **14**(1992)165
7. Gonzalez-Oliver, P.F. James y H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* **48**(1982)129
8. Doeuff, M. Henry, C. Sánchez y J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* **89**(1987)206
9. Brinker C.J., Kefer K.D, Schaefer D.W. , Asheley C.S., *J. Non Cryst. Solids* **48**, (1982)47
10. Duran A. Serna C., Fornes V. Fdez. Navarro J.M., *J. Non Cryst. Solids* **82**, (1986)69
- 11 Maeda, M. Iwasaki, A. Yasumori y M. Yamane, *J. Non-Cryst. Solids* **121**(1990)121
12. Yamane, J.B. Caldwell y D.T. Moore, en *Better Ceramics Through Chemistry II*, editado por: C.J. Brinker, D.E. Clark y D.R. Ulrich (Materials Research Soc., Pittsburgh, PA, 1986) p. 765
13. Buckely and Greenblatt, M., *J. Non-Crist. Solids* **146**(1992)97
14. Ikoma, S., Kawakita, K., Ozawa, F., and Yokoi, H., *Chem. Lett.* (1998)363
15. Tamagawa, H., Oyama, K, and Ueno, A, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **83**(1987)3189
16. a) Córdoba, G., Arroyo, R., Fierro, J.L.G. and Viniegra, M., *J. Solid State Chem.* **123**(1996)93
b) Córdoba G., Arroyo R., Viniegra M., *XV simposio Iberoamericano de Catalisis., Córdoba Argentina 16-20 Sep. (1996) p.1439*
17. a) Ferreira Da Silva M.G. and Fernandez Navarro, *J. Non-Cryst. Solids* **100**(1988)447
b) Ertl, G., Hierl, R., Knözinger, H., Thiele, N., and Urbach, H.P., *Appl. Surf. Sci.*, **5**(1980)49
18. Hierl, R., Knözinger, H., and Urbach, H.P., *J. Catal.*, **69**(1981)475
19. Lo Jacono, M., Cimino, A., and Inversi, M., *J. Catal.*, **76**(1982)320
- 20 Pepe, F., Angeletti, C., de Rossi, S., and Lo Jacono, M., *J. Catal.*, **91**(1985)69

21. Wolberg, A., and Roth, J.F., *J. Catal.*, **15**(1969)250
22. Friedman, R.M., Freeman, J.J., and Lyte, F.W., *J. Catal.* **55**(1978)10
23. Strohmeier, B.R., Leyden, D.E., Field, R.S., and Hercules, D.M., *J. Catal.*, **94**(1985)514
24. Choi, K.I. and Vannice, M.A., *J. Catal.*, **131**(1991)36
25. Dow, W.P. and Huang, T.-J., *J. Catal.* **147**(1994)322
26. Huang, T.-J. and Yu, T.-C., *Appl. Catal.*, **71**(1991)275
27. Huang, T.-J., Yu, T.-C., and Chang, S.-H., *Appl. Catal.*, **52**(1989)157
28. Hierl, R., Urbach, H., and Knozinger, H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**,**88**(39,355)
29. Fernandez-García, M., Marquez-Alvarez, C., Rodriguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., and Haller, G.L., *J. Phys. Chem.* **99**(1995)16380
30. Kobayashi, H., Takegawa, N., Minochi, C., and Takahashi, K., *Chem. Lett.*, (1980)1197
31. Kohler, M.A., Curry-Hughes, Sexton, B.A., and Cant H.E., *J. Catal.* **108**(1987)323
32. Kakuta, N., Kazusaka, A. and Miyahara, Y., *Chem. Lett.*, (1982)913
33. Kakuta, N., Kazusaka, A., and Miyahara, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**(1986)3267
34. Nomura, M., Kazusaka, A., Nakuta, N., Ukisu, Y., and Miyahara, K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*,**83**(1987)1227.
35. Shimokawabe M., Hatakeyama N., Shimada K., and Takezawa N., *Appl. Catal. A*, **87**(1992)205
36. a) London J.W. and Bell A.T. *J.Catal.* **31**(1973)96
b) London J.W. and Bell A.T. *J.Catal.* **31**(1973)32
37. Centi G., Nigro C., Perathoner S., and Stella G., *Catal. Today* **17**(1993)159
38. Boccuzzi, F., Guglielminitti, E., Martra, G. and Cerrato, G., *J. Catal.*, **146**(1994)449
39. Boccuzzi, F., Baricco, M., and Guglielminitti, E., *Appl. Surf. Sci.*, **70/71**(1993)147
40. Amores, J.M.G., Escribano, V.S., Busca, G., and Lorenzelli, V., *J. Mater. Chem.*, **4**(1994)965
41. Lizuka T., Ikeda H., and Okazaki S., *J. Chem. Soc. Farady Trans. 1*, **82**(1986)61
42. Iwamoto, M, Furukawa, H., Mine, Y., Uemura, F., Mikuriya, S., and Kagawa, S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986)1272
43. Iwamoto, M, Furukawa, and Kagawa, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**(1986)943
44. Kagawa, S., Yokoo, S., and Iwamoto, M., *J. Chem. Commun.*, (1978)1058
45. Iwamoto, M., Yokoo, S., Sakai, K., and Kagawa, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **77** (1981)1629

46. Lei, G.D., Aldeman, B.J., Sarkany, J., and Sachtler, W.M.H., *Appl. Catal.*, **B**, **5**(1995)245
47. Shpiro, E.S., Grünert, W., Joyner, R.W., and Baeva, G.N., *Catal. Lett.*, **24**(1994)159
48. Shpiro, E.S., Grünert, W., Joyner, R.W., Hayes, N.W., Siddiqui, M.R.H. and Baeva, G.N., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**(1994)1483
49. Dedecek, J., and Wichterlova, B., *J. Chem.*, **98**(1994)5721
50. Jacobs, P.A., De Wilde, W., Schoonheydt, R., Uytterhoeven, J.B., and Beyer, A., *J. Chem Soc. Faraday Trans. I*, **72**(1976)1221
51. Jacobs, P.A and Beyer, A., *J. Chem Soc. Faraday Trans. I*, **72**(1976)1221; *Phys. Chem.* **83** (1979)1174
52. Anpo, M., Nomura, T., Kitao, T., Giamello, E., Murphy, D., Che, M., and Ben Taarit, Y., *Chem. Intermed.* **15** (1991)225
53. Centi G. and Perathoner S., *Appl. Catal.*, **A** **132**(1995)179
54. Matyshak V.A. and Krylov O.V., *Catal. Today* **25**(1995)1
55. Armor, J.N., *Appl. Catal.*, **B1**(1992)221
56. Sakka and Kamiya, K., *J. Non-Cryst. Solids*, **48**(1982)11
57. Samuneva, Kozhukharov, V., Trapalis, Ch., *J. Mater Sci* **28**(1993) 2353
58. Brunauer, Emmet, P.H. and Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* **60**(1938)309
59. Robertson S.D., McNicol B.D., De Baas J.H. and Kloet S.C. *J. Catal.* **34**(1975)424
60. Kadkhodayan A. and Brenner A., *J. Catal.* **117**(1989)311
61. Delk II F.J. and Vávere A. *J. Catal.* **85**(1984)380
62. Wagstaff N. and Petersen E.E. *J. Catal.* **77**(1982)43
63. Gentry S.J., Hurst N.W. and Jones A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* **77**(1981)603
64. Brown R., Cooper M.E. and Whan D.A., *Appl. Catal.* **3**(1982)177
65. Fierro, G., Lo Jicano, M., Inversi, M., Porta, P., Lavecchia, R., and Cioci, F., *L. J. Catal.* **148**(1994)709
66. Coudurier G. and Lefebvre F., in *Catalyst Characterization*, Ed. Imelik and Vedrine, Plenum (1994)
67. Delannay F., in *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Ed. Dekker, 1984
68. a) Krivanec O., *High Resolution Transmission Electron Microscopy and associated Techniques*, (Buseck, P., Cowley, J., and Eyring, C. eds.), Oxford University Press, 1988
- b) Jose-Yacamán, M., and Avalos-Borja, M., *Catal. Rev. Sci. Eng. (1&2)* **34**(1992) 55
69. Yamane M., S. Aso, S. Okano and T. Sakaino, *J. Mat. Sci.*, **14**(1979)607
70. Nogami N. and Y. Moriya, *J. Non-Crystalline Solids* **37**(1980)191

71. Montoya I. A., Viveros T., J.M. Domínguez. L.A.Canales and I. Shifter, *Catal. Lett.* **15**(1992)207
72. Decottignies M., Phalippou J. and J. Zarzycki, *J. Mater. Sci.* **13**(1978) 2605
73. Bertoluzza A., Fagnano C., and M. A Morelli, *J. Non-Crist. Solids.* **48**(1982)117
74. a) Carluran G., V. Gottardi and M. Graziani, *J. Non-Crystalline Solids* **29**(1978)2605
 b) Yoldas B.E., *J. Mater. Sci.*, **13**(1978)1203
75. a) Guglielminotti E., *Langmuir*, **6**(1990)1455
 b) Fripiat J., Leonard A., and N. Barake., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1963)122
76. Orel, B., Svegel, F., Bukovec, N., and Kosec, M., *J. Non-Cryst. Solids* **159**(1994)49
77. a) Wadayama T., Wada M. and Suétaka W., *Appl. Surface Sci.*, **25**(1986)231
 b) Primet M., Pichhat P., and M.V. Mathieu, *J. Phys. Chem.* **75**(1971)1216, *ibid* 1221
78. Mc Devitt N.T., and Baun W.L., *Spectrochimica Acta*, **20**(1964)799
79. Bond G.C., Namijo S.N. and Wakema J.S., *J. Mol. Catal.* **64**(1991)305
80. a) Gentry S.J. and Walsh P. T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **78**(1982)1515
 b) Guerreiro, E.D., Gorrioz, O.F., Rivarola, J.B. and Arrua, L.A., *Appl. Catal. A. General* **165**(1997)259
81. Benaïssa M. and Díaz G., *J. Electron Microscopy and Technique, en prensa* (1997)
82. Van Dillen J.A, Geus J. W., Hermans L.A.M. and J. van der Meijden, *Proc. 6th Int. Congress on Catal. Vol.2* (1976)p677
83. Bae B.S., and Weinberg M.V., *J. Non-Crystalline Solids* **168**(1994)223
84. Boccuzzi F., Chiorino A., Martra G., M. Gargano, N. Ravasio and B. Carrozzini, *J. Catal* **165**(1997)129
85. Per Olof Larsson , Anderson A., Wallenberg L.R., Svensson B., *J. Catal.* **163**(1996) 279
86. Pérez, R., Gómez-Cortés, A., Benaïssa, M., and Díaz, G., *ICAM IV 1995*
87. Hall W.K. and Vaylon J., *Catal. Lett.* **15**(1992)311
88. Liu D.J. and Robota H.J., *Catal. Lett.* **21**(1993)291
89. Texter J., Strome D.H., Hermann R.G., and Klier K.J., *Phys. Chem.*, **81**(1977)333
90. Ishikawa H., Nakamura Y., Nakayama T., Kurusu C., Okada O., and Yamaguchi R.,
 15 th Meeting of the North American Catalysis Society., May 18-22, 1997 Chicago, Illinois
91. Okamoto Y. and Gotoh H., *Catal. Today* **36**(1997)71
92. Kucherov, A.V., and Slinkin, A.A., *Zeolites*, **6**(1986)175
93. Aritani H., Tanaka T., Akasaka N., Funabiki T., Yoshida S., Gotoh H., and Okamoto Y., *J. Catal.*, **168**(1997)412.