

Universidad Politécnica de Valencia
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)



**CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE COBRE
UTILIZADOS EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN
CATALÍTICA SELECTIVA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO
UTILIZANDO TÉCNICAS DE RESONANCIA
MAGNÉTICA**

Proyecto Final de Máster
Máster en Química Sostenible

Septiembre 2011

Presentado por:
Marta Moreno González

Dirigido por:
Teresa Blasco Lanzuela

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1. ÓXIDOS DE NITRÓGENO	9
1.1. Características	9
1.2. Fuentes y formación.....	10
1.2.1. NO _x térmico	10
1.2.2. NO _x del combustible	11
1.2.3. NO _x instantáneo	11
1.2.4. NO _x óxido nitroso	11
1.3. Termodinámica	11
1.4. Efectos nocivos.....	12
1.4.1. Esmog fotoquímico	12
1.4.2. Destrucción de la capa de ozono	13
1.4.3. Lluvia ácida	13
1.5. Sistemas de control de las emisiones	14
1.5.1. Medidas primarias.....	14
1.5.2. Medidas secundarias.....	14
1.6. Evolución de las emisiones de NO _x y legislación.....	15
1.7. Problemática	16
2. NH ₃ -SCR-NO _x	19
2.1. Reacciones.....	19
2.2. Catalizadores.....	20
2.2.1. Sitios activos.....	21
2.3. Mecanismo de reacción	22
2.4. Desactivación del catalizador y reacciones secundarias no deseadas.....	23
3. APLICACIÓN DE LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR) AL ESTUDIO DE LA REACCIÓN NH ₃ -SCR-NO _x	25
3.1. Estudio de zeolitas intercambiadas con Cu.....	25
3.1.1. Estado de oxidación del Cu, estudios cuantitativos de EPR.....	25
3.1.2. Simetría y coordinación del Cu(II) en zeolitas	27
3.2. Estudios de la reacción NH ₃ -SCR-NO _x	28
3.2.1. Adsorción de NO	28

3.2.2.	Adsorción de NO ₂	29
3.2.3.	Adsorción de NH ₃	29
3.2.4.	Adsorción de O ₂	29
3.3.	Estudios de la reacción in-situ: celdas de EPR.....	29
4.	Objetivos	34

CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL

1.	EPR.....	37
1.1.	Conceptos básicos.....	37
1.1.1.	Fundamentos.....	37
1.1.2.	Cuestiones experimentales	39
1.1.3.	Factor g.....	40
1.1.4.	Interacciones	41
1.1.5.	Fenómenos de relajación	43
1.2.	EPR en estado sólido. Anisotropía.	45
2.	MATERIALES	48
2.1.	Zeolita SSZ-13 intercambiada con Cu.....	48
2.2.	Zeolita IM5 intercambiada con Cu	48
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	50
3.1.	Preparación de la zeolita Cu-SSZ-13.....	50
3.1.1.	Síntesis del agente director de estructura (SDA)	50
3.1.2.	Síntesis de la zeolita SSZ-13.....	51
3.1.3.	Intercambio catiónico	51
3.2.	Caracterización de las muestras por RMN	52
3.3.	Tratamiento y caracterización de las muestras por EPR.....	52
3.4.	Cuantificación espectros de EPR. Calibración	53

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.	Caracterización de los catalizadores	57
1.1.	Catalizador IM5-Cu.....	57
1.1.1.	Caracterización por RMN	57
1.1.2.	Caracterización por EPR	58
1.2.	Catalizador CHA25-Cu	63

1.2.1.	Espectros de RMN	63
1.2.2.	Espectros de EPR	65
1.3.	Catalizador CHA15-Cu	71
1.3.1.	Caracterización por RMN	71
1.3.2.	Caracterización por EPR	73
2.	Estudios cuantitativo de los espectros de EPR.....	78
2.1.	Rectas de calibrado	78
2.2.	Cuantificación de las muestras.....	80
2.3.	Adsorción de O ₂	84

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

1.	CONCLUSIONES	89
----	--------------------	----

CAPÍTULO 5: BIBLIOGRAFÍA

1.	BIBLIOGRAFÍA.....	93
----	-------------------	----

Capítulo 1:
INTRODUCCIÓN

1. ÓXIDOS DE NITRÓGENO

1.1. Características

Los óxidos de nitrógeno son uno de los principales contaminantes atmosféricos, que causan graves efectos y suponen un gran problema medioambiental, sobre todo en grandes ciudades y núcleos industriales. El término genérico de óxidos de nitrógeno (NO_x) hace referencia a la mezcla de gases compuesta por óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2), y óxido nitroso (N_2O) en menor medida, que son liberados al aire por la quema de combustibles fósiles.

El óxido nitroso o monóxido de nitrógeno (NO) es un gas a temperatura ambiente de olor dulce penetrante, que se oxida fácilmente con el O_2 del aire para dar NO_2 . El gas diatómico es un componente muy importante en el funcionamiento del organismo de los mamíferos puesto que actúa como señalizador molecular. Sin embargo, este gas es tóxico a altas concentraciones y además en la atmósfera se transforma a NO_2 , que si tiene efectos negativos para la salud y aumenta la contaminación ambiental.

El dióxido de nitrógeno (NO_2) es un líquido a temperatura ambiente, que se transforma en un gas pardo-rojizo cuando se alcanza su punto de ebullición a 21°C . Tiene un fuerte olor desagradable y es tóxico por inhalación. Causa edema pulmonar por exposiciones puntuales a concentraciones relativamente elevadas (ppm), y tiene efectos adversos para la salud cuando la exposición es prolongada a niveles entre 40-100 ppbv. El dióxido de nitrógeno se genera también de forma natural en tormentas eléctricas.

Cuando se produce un fenómeno de contaminación atmosférica, estos óxidos de nitrógeno reaccionan con otros componentes generando contaminantes secundarios y problemas medioambientales. Es el caso de la formación del O_3 troposférico y el smog fotoquímico en las ciudades, así como la lluvia ácida.

Por otro lado, el óxido nitroso (N_2O) es un gas incoloro de olor y sabor dulces. Es un gas tóxico, que se usa de manera controlada como anestésico en clínicas dentales, y que es también conocido como el gas de la risa por su uso recreacional. Tiene muchas otras aplicaciones como por ejemplo su incorporación en coches de carreras para aumentar la potencia de los motores.

Sin embargo, el principal problema del N_2O no viene de su toxicidad, sino que está provocado por su elevado potencial de efecto invernadero. Este potencial a 100 años es de 310, lo que significa que 1g de N_2O va a absorber 310 veces más calor o radiación IR que 1g de CO_2 . Un problema adicional es que así como los óxidos de nitrógeno NO y NO_2 son contaminantes de tiempo de vida corto, el N_2O tiene un tiempo de vida muy largo, por lo que se va a extender por todo el planeta, e incluso puede llegar a la capa de ozono como se verá más adelante. El óxido nitroso es liberado de manera natural por los suelos en procesos microbianos de nitrificación y desnitrificación.

1.2. Fuentes y formación

Los óxidos de nitrógeno se forman fundamentalmente por la quema de combustibles fósiles a altas temperaturas. Como se puede ver en el gráfico 1, la fuente principal de emisiones de NO_x es el transporte y la quema de combustibles fósiles para la obtención de otros tipos de energía como pueden ser centrales eléctricas térmicas, calefacción, etc., así como otros procesos industriales donde se emitan NO_x, como la producción de ácido nítrico.

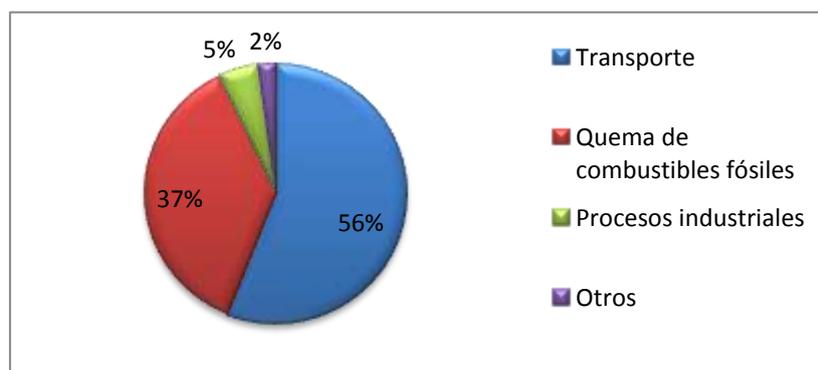


Gráfico 1: Fuentes principales de NO_x

Se pueden distinguir cuatro fuentes de emisión de NO_x en los procesos de combustión, que se diferencian en la materia prima o en la reacción que da lugar a los mismos [1-3]:

1.2.1. NO_x térmico

Es la vía más importante de formación de los óxidos de nitrógeno. Se produce por oxidación del N₂ del aire a elevadas temperaturas:



Esta reacción tiene lugar únicamente a temperaturas superiores a los 1200°C, y sigue el mecanismo de Zeldovich de reacciones en cadena donde intervienen átomos de oxígeno y nitrógeno activados:



La velocidad de formación de NO_x está controlada por la primera reacción (2) y aumenta exponencialmente con la temperatura, por el aumento en la concentración de átomos de oxígeno activados. Estas reacciones suelen tener lugar en los puntos más calientes de la llama de combustión, donde se superan los 1000°C de temperatura. Además la formación de NO_x se ve favorecida para combustiones en condiciones pobres, es decir, cuando se llevan a cabo con un exceso de aire, y en definitiva de O₂, que no se consume en la combustión, dando lugar a los NO_x.

1.2.2. NO_x del combustible

Es el procedente de la oxidación del nitrógeno contenido en el combustible utilizado, y su formación es relativamente independiente de la temperatura en las condiciones habituales de combustión. La cantidad de NO_x obtenido por este proceso depende fundamentalmente del tipo de combustible utilizado, de manera que la emisión será despreciable cuando se utilizan gasolinas o gasóleo, ya que su contenido en contaminantes como N y S es bajo, lo mismo que ocurre para el gas natural. Sin embargo, cuando se utilizan fracciones pesadas del petróleo, donde la concentración de contaminantes como N y S es más alta, la cantidad de NO_x formado por este mecanismo puede ser importante.

1.2.3. NO_x instantáneo

También conocido como “Fenimore NO”, se forma en presencia de radicales CH* en las primeras etapas de la llama, que reaccionan con el N₂ del aire para dar compuestos como HCN o H₂CN, que posteriormente son fácilmente oxidados en la zona de la llama rica en aire (O₂), para dar NO y CO₂.

La formación del NO_x instantáneo se ve favorecida en combustiones que trabajan con exceso de combustible, así como con tiempos de residencia cortos y a temperatura relativamente baja.

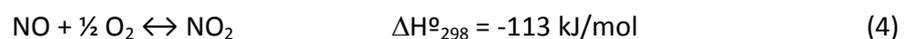
1.2.4. NO_x óxido nitroso

En este mecanismo un átomo de O* ataca a una molécula de N₂ en presencia de una tercera molécula que queda excitada, dando lugar a la formación de N₂O. Posteriormente el óxido nitroso formado reacciona con un átomo de O para dar 2NO con una energía de activación de 97 kJ/mol. Este mecanismo de formación de NO_x normalmente no se tiene en cuenta, ya que su aportación es despreciable frente a los otros tres mecanismos.

1.3. Termodinámica

La composición de NO_x en los gases de combustión de un motor suele ser típicamente de un 95% NO y un 5% de NO₂ [1]. El NO es el óxido de nitrógeno formado en todos los procesos vistos anteriormente, y siendo el NO_x térmico el más importante de todos, su formación se ve favorecida a temperaturas muy elevadas.

El dióxido de nitrógeno se forma a partir del NO por oxidación del mismo en aire:



El desplazamiento del equilibrio hacia la formación de NO₂ se ve favorecido a bajas temperaturas, mientras que el equilibrio comienza a desplazarse hacia la izquierda a 150°C y la formación de NO será completa cuando se alcanzan los 650°C [3]. Por ello, prácticamente el 100% de los NO_x que salen del tubo de escape de los coches o de chimeneas es NO, que se oxida a NO₂ cuando entra en contacto con el aire y a temperatura atmosférica, siendo éste el principal contaminante.

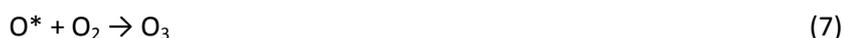
1.4. Efectos nocivos

Son varios los efectos nocivos sobre la salud y el medioambiente ocasionados por los NO_x , que vienen fundamentalmente de los tres procesos que tienen lugar en la atmósfera [4]:

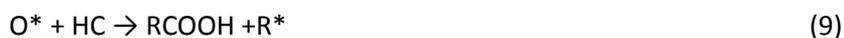
1.4.1. Esmog fotoquímico

El esmog fotoquímico es un tipo de contaminación fotoquímica, es decir, que se produce cuando hay radiación solar y por tanto tiene lugar en días soleados. Este fenómeno consiste en la aparición de sustancias fuertemente oxidantes e irritantes, que se originan a partir de los óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles, en presencia del oxígeno del aire y la radiación solar.

El mecanismo transcurre con la formación inicial de ozono, contaminante secundario producido a partir de los NO_x , según las siguientes reacciones:



El ozono troposférico formado ya es un agente muy oxidante e irritante, que provoca diversos problemas para la salud como tos, dolor de cabeza y pecho; además de ser altamente tóxico para las plantas. Pero en presencia de hidrocarburos, la reacción continúa, aumentando el efecto negativo de este fenómeno:



Las reacciones transcurren con la formación de diversos intermedios radicalarios, que tienen como iniciador el ozono formado a partir de los NO_x , para dar lugar a numerosos productos entre los que se encuentran aldehídos, compuestos tipo peroxo, radicales libres, etc. Pero la reacción finaliza con la formación del nitrato de peroxoacilo (P.A.N.) o derivados del mismo, cuyo poder irritante es 1000 veces mayor que el de una cebolla.

Los efectos de la contaminación fotoquímica están originados, por tanto, por el ozono troposférico y los demás compuestos formados, que van a provocar en resumen: irritación de ojos, garganta y vías respiratorias, reducción de la visibilidad y daño en las hojas de las plantas. Esta contaminación es visible en grandes ciudades, como queda reflejado en la figura 1.



Figura 1: Esmog fotoquímico en Madrid

1.4.2. Destrucción de la capa de ozono

En los años 80 se observa una disminución del espesor de la capa de ozono en los polos terrestres, causada por compuestos fluorocarbonados (CFCs), por lo que su uso está prohibido desde hace años en países desarrollados. Sin embargo, los óxidos de nitrógeno también pueden causar este efecto cuando están presentes a niveles estratosféricos, según las siguientes reacciones fotoquímicas:



Los óxidos de nitrógeno generados por el tráfico rodado o en industrias, que son emitidos en la troposfera, nunca pueden llegar a la capa de ozono en la estratosfera puesto que son contaminantes de ciclo de vida corto. Por ello la única fuente de NO_x que puede ocasionar la destrucción de la capa de ozono es la procedente de los gases de combustión de los aviones. Sin embargo, la altura de vuelo de los mismos está regulada para evitar este fenómeno de contaminación.

1.4.3. Lluvia ácida

La lluvia ácida se forma cuando los óxidos de azufre y nitrógeno presentes en la atmósfera se combinan con la humedad del aire para formar el correspondiente ácido sulfúrico y nítrico. Prácticamente el 70% de la acidificación producida por este fenómeno viene del ácido sulfúrico, siendo el porcentaje restante correspondiente al ácido nítrico.

Sus efectos tienen lugar sobre el suelo, por la acidificación del mismo aumentando procesos de lixiviado con las correspondientes consecuencias; sobre el agua de ríos y lagos, afectando seriamente a los seres vivos que habitan en ellas; así como sobre las hojas y brotes de las plantas y bienes materiales.

1.5. Sistemas de control de las emisiones

Son varios los sistemas de control existentes para las emisiones de NO_x, entre los que se encuentran las medidas preventivas y las medidas curativas, cuando la formación de los óxidos es inevitable.

1.5.1. Medidas primarias

Las medidas primarias o preventivas de formación de NO_x son las que intervienen en el proceso de la quema del combustible, y son normalmente aplicadas en fuentes estacionarias, como centrales de producción de energía, donde la combustión puede ser controlada por el diseño de la central. La mayoría de estas medidas van encaminadas a la reducción de los picos de temperatura que puedan aparecer en la llama de combustión, así como a la reducción de la relación aire/combustible [4]. Ambos factores, temperaturas por encima de los 1200°C y exceso de aire son las condiciones indispensables para su formación, como se vio anteriormente. Las medidas tomadas incluyen:

- Disminución del exceso de aire de combustión
- Disminución del precalentamiento del aire
- Una adecuada distribución del aire de combustión
- Recirculación del gas de combustión

También se pueden tomar otras medidas preventivas como el uso de combustibles alternativos o llevar a cabo una combustión por etapas. Con todas estas medidas se pueden llegar a reducir las emisiones de NO_x hasta un 60-70%.

1.5.2. Medidas secundarias

Las medidas secundarias o curativas son las que se aplican en las chimeneas o tubos de escape por donde salen los gases de combustión para eliminar los óxidos de nitrógeno formados a pesar de las medidas primarias tomadas. Las técnicas curativas de eliminación de NO_x, se pueden clasificar en técnicas catalíticas y no catalíticas y se basan en la reducción o descomposición de los óxidos.

Reducción selectiva no catalítica (SNCR): Se utiliza el amoníaco como agente reductor selectivo de los óxidos de nitrógeno en presencia de oxígeno, para dar como productos N₂ y H₂O. También se puede utilizar urea como agente reductor, ya que a altas temperaturas descompone para dar amoníaco y dióxido de carbono. Son necesarias temperaturas de 900-1000°C para que la reacción tenga lugar, así como un exceso de amoníaco que es también un contaminante y de toxicidad mayor que el NO. Este proceso solamente se puede llevar a cabo en fuentes estacionarias, y se suele aplicar en plantas de combustión o en plantas de fabricación de ácido nítrico [5].

Sistemas de descomposición catalítica: Se basan en la descomposición del óxido nítrico en N₂ y O₂, proceso que transcurre con una elevada energía de activación ($E_a = 335 \text{ kJ/mol}$), por lo que es necesario el uso de catalizadores. A pesar de ser un proceso muy atractivo para la eliminación de NO_x, ya que no precisa de un agente reductor, no se puede aplicar en la práctica puesto que los catalizadores no trabajan en presencia de oxígeno y se desactivan rápidamente con vapor de agua.

Reducción catalítica no selectiva (NSCR): Es un proceso catalítico que utiliza reductores no selectivos a NO_x como CO o H₂. El problema de esta técnica curativa es que es necesario añadir un exceso muy elevado del reductor, puesto que en presencia de aire se oxida, sin reducir los NO_x [6,7].

Reducción catalítica selectiva (SCR): Es el proceso de eliminación de NO_x más efectivo y el más aplicado en la práctica, y utiliza el amoníaco, o la urea como precursor del mismo, como reductor selectivo de los óxidos de nitrógeno. También se utilizan hidrocarburos ligeros como agentes reductores selectivos, ya que éstos van a estar presentes en los gases de combustión cuando la quema del fuel ha sido incompleta. Sin embargo, aunque también se suelen incluir a los hidrocarburos como reductores en la SCR, no es del todo cierto que sean selectivos a la reducción de NO_x puesto que es necesario añadir cantidades muy por encima de las estequiométricas para obtener valores razonables de conversión [8]. Esta medida curativa será desarrollada más en detalle en el próximo capítulo, puesto que es el tema central de este proyecto. En concreto se trata la reacción de reducción catalítica selectiva de NO_x con amoníaco, o NH₃-SCR-NO_x en adelante.

1.6. Evolución de las emisiones de NO_x y legislación

La evolución de las emisiones de óxidos de nitrógeno en España queda reflejada en el gráfico 2. La cantidad total de NO_x emitido comenzó a disminuir en 2007, aunque hasta entonces se mantuvieron más o menos constantes desde 1990, como se puede observar en el gráfico, a diferencia que la media europea cuya evolución ha sido la disminución de estas emisiones desde principios de los años 90 [9].

A pesar de la significativa bajada en las emisiones para el año 2008 y 2009, el techo nacional de emisión de NO_x, que para el año 2010 era de 847 kt, no se ha cumplido porque, aunque no hay datos disponibles para las emisiones de ese año ya que se publicarán en 2012, para el 2009 la cifra estaba en las 1056 Kt, muy por encima de dicho límite.

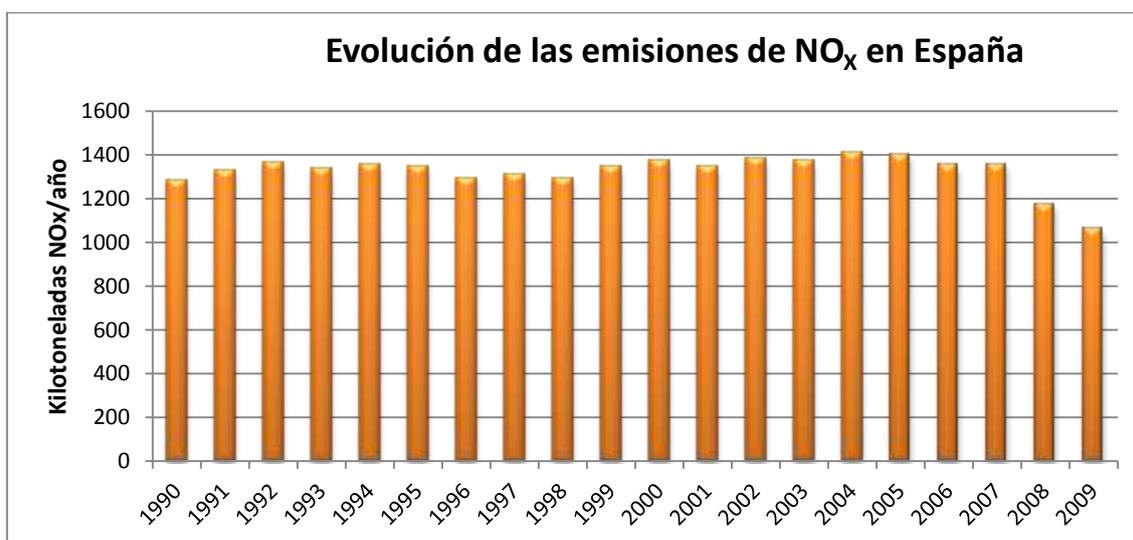


Gráfico 2: Evolución de las emisiones de NO_x [9].

Por otro lado, también ha habido una evolución en la normativa europea acerca de los límites de emisión de NO_x , así como de otros contaminantes como son los aerosoles (PM). La legislación en este caso es variable en función del foco emisor del contaminante, en el gráfico 3 se observa la evolución de los límites de emisión para los coches diesel, que hasta ahora tenían permitida la emisión de mayor cantidad de NO_x que los coches de gasolina.

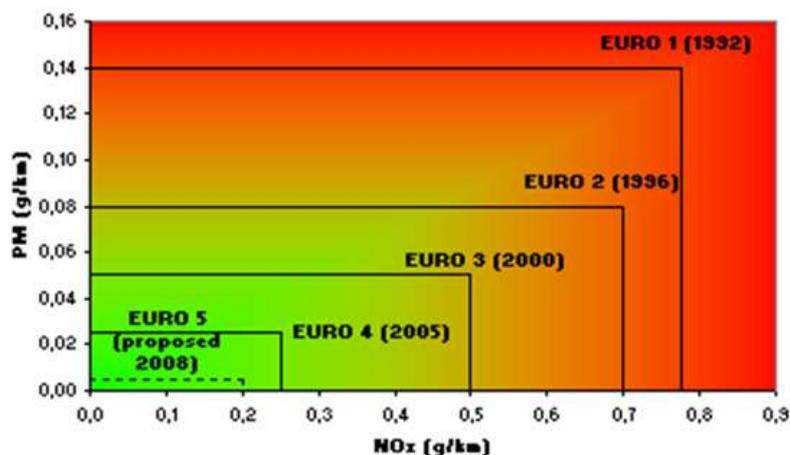


Gráfico 3: Evolución de los límites de emisión para los NO_x y aerosoles.

La norma Euro V es la que regula los valores límites de emisión de NO_x en fuentes móviles, que se encuentran en 60 mg/km para turismos de gasolina y en 180 mg/Km para turismos diesel. La próxima norma Euro VI, que entra en vigor en Septiembre del 2014 reduce los límites de emisión para los coches diesel a menos de la mitad 80 mg/Km, mientras que los límites para los que funcionan con gasolina se mantienen a 60 mg/Km.

1.7. Problemática

Actualmente se está llevando una intensa investigación en sistemas de reducción de NO_x , puesto que sus emisiones son el origen de uno de los mayores problemas de contaminación en las grandes ciudades como es el esmog fotoquímico. Por esta razón los límites de emisión se están endureciendo.

Las fuentes estacionarias, como son las plantas de combustión, tienen un mayor control de sus emisiones, así como normalmente se encuentran apartadas de centros urbanos. Además, como se vio en el gráfico 1, más de la mitad de las emisiones vienen de fuentes móviles como es el transporte, y por tanto será en las mismas donde se encuentre la problemática.

Los vehículos con motores a gasolina, que eran los utilizados mayoritariamente hasta hace unos años, incorporan una tecnología de eliminación de contaminantes muy avanzada como es el catalizador de tres vías (figura 2). Este dispositivo es colocado en el tubo de escape de los gases de combustión cerca del motor, donde las temperaturas superan los 300°C necesarios para que funcionen los catalizadores. Esta tecnología permite la descomposición del NO en una primera etapa en que la mezcla de gases es reductora. A continuación, los gases

pasan a una cámara donde se inyecta aire para pasar a la tercera etapa donde se oxidan el CO y los hidrocarburos que no se han quemado en la combustión [1].

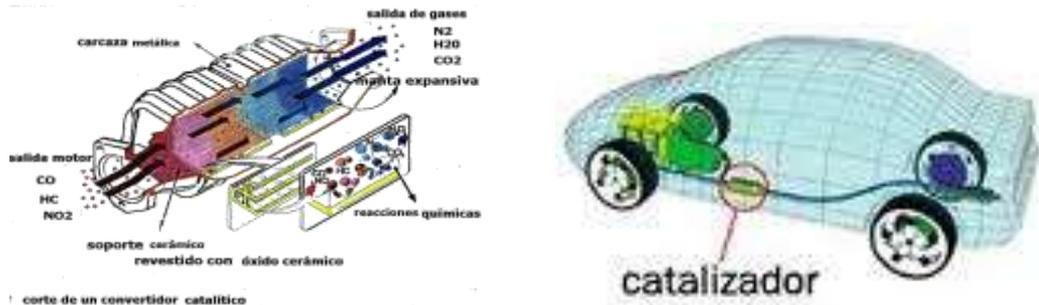


Figura 2: Esquema de un catalizador de tres vías (izquierda) y su localización en el tubo de escape de un coche (derecha).

El catalizador consiste en una combinación de metales nobles (Pt, Rh, Pd) depositados sobre soportes de elevada superficie específica como alúmina o silicato de aluminio. La limitación de este dispositivo es que para funcionar a pleno rendimiento y que la conversión de los tres contaminantes sea máxima, necesita una relación aire/combustible estequiométrica (14,7/1) o mezcla perfecta, como aparece en el gráfico 4.

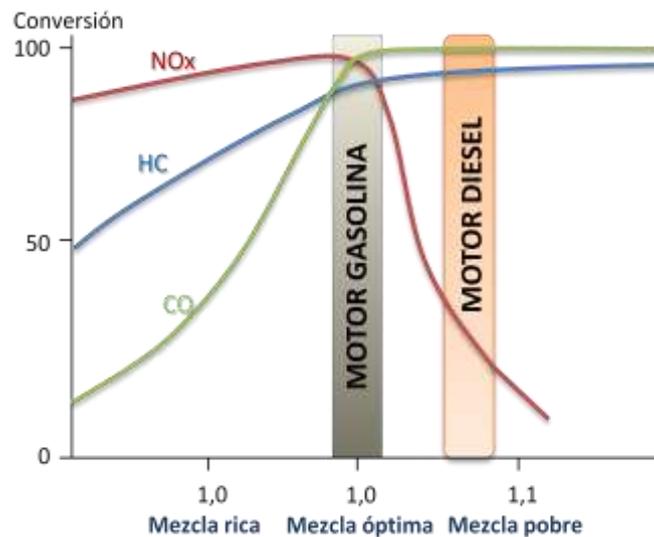


Gráfico 4: Niveles de conversión de los tres contaminantes NOx, HC y CO para distintas relaciones aire/combustible en un catalizador de tres vías.

Los motores diesel son más eficientes energéticamente y consumen menor cantidad de combustible, ya que funcionan a relaciones aire/combustible mayores. La mezcla de gases de combustión es oxidante y por tanto la conversión de CO y HC a CO₂ y H₂O es máxima, mientras que por el contrario la eliminación de NOx se reduce significativamente. Los coches diesel y los vehículos que trabajan en condiciones pobres en general, son por tanto la fuente principal de óxidos de nitrógeno, sobre todo en centros urbanos. Los motores diesel son además los mayores emisores de partículas, puesto que el diesel es un combustible más pesado, y por ello llevan incorporado un catalizador de partículas.

La principal problemática actual es, por tanto, la inexistencia de un catalizador óptimo que reduzca los NOx emitidos por un coche diesel y que cumpla con las exigencias cada vez más restrictivas de los límites de emisión. De esta manera el 75% de los óxidos de nitrógeno emitidos por el tráfico rodado provienen de vehículos diesel [10].

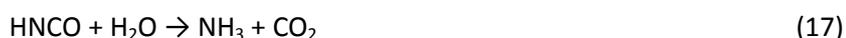
Recientemente se ha desarrollado una tecnología denominada Catalizador Acumulador de NOx (NOx Storage Reduction, NSR) o trampas de NOx, en la que tiene lugar una absorción previa de los óxidos en forma de nitritos o nitratos de bario, para posteriormente ser desorbidos y reducidos. El cambio de una etapa a otra viene determinado por la composición de los gases de combustión en cada momento. En condiciones normales la mezcla será rica en oxígeno y por tanto los NOx no se pueden reducir, por lo que quedan absorbidos; pero cuando se pisa el acelerador, la relación aire/combustible disminuye dando lugar a una mezcla de gases de combustión reductora, es en este momento cuando los NOx son reducidos en un catalizador de Pt [11]. Este tipo de sistema de control es muy ingenioso y parece que funciona bien, aunque tiene el inconveniente de que se desactiva en un corto periodo de tiempo comparado con la vida media de un coche.

El mecanismo de control más investigado en los últimos años con el fin de solucionar la problemática actual es la reacción de reducción selectiva de los NOx con el amoníaco como reductor (NH₃-SCR-NOx). Aunque este mecanismo de control ha sido aplicado con éxito en fuentes estacionarias desde hace años, su aplicación en fuentes móviles implica otras condiciones distintas. Es por ello que se está llevando una amplia investigación en este campo, con el fin de poder desarrollar catalizadores que lleven a cabo la reacción en las condiciones del tubo de escape de un vehículo.

2. NH₃-SCR-NO_x

2.1. Reacciones

El amoníaco es el reductor utilizado por excelencia, puesto que es el único verdaderamente selectivo, de manera que la reacción tiene lugar con cantidades estequiométricas y no es necesario un exceso del mismo. El problema del amoníaco para su uso en fuentes móviles es la dificultad de almacenaje, por lo que se utiliza como fuente del mismo urea, mucho más fácil de almacenar por su naturaleza sólida a temperatura ambiente así como por su nula toxicidad. El amoníaco se produce por descomposición de la urea en condiciones hidrotérmicas según las reacciones [10]:



Independientemente del precursor que se utilice, el reductor es el amoníaco, y las reacciones que van a tener lugar en el tratamiento de los gases de combustión son las siguientes:



El NO es el óxido de nitrógeno mayoritario en los gases de combustión antes de su salida a la atmósfera, por lo que la reacción predominante es la (18), ya que además hay oxígeno presente en motores que operan en condiciones pobres (de combustible), como son los diesel. Pero también puede tener lugar la reacción (19) con el poco NO₂ presente, ya que ésta transcurre más rápidamente que la reacción anterior (18).

Por otro lado, si la relación NO₂/NO fuese mayor de 0,5 también se podría dar la reducción directa del dióxido con amoníaco según la ecuación (20). Por último si la mezcla de gases de combustión es reductora, es decir, en ausencia de oxígeno, se podría dar la reducción directa del NO por amoníaco como aparece en la ecuación (21). Sin embargo, la velocidad de esta última reacción es tan lenta que se puede despreciar, además de que normalmente se trabaja en presencia de oxígeno.

2.2. Catalizadores

La reacción de SCR-NO_x se utiliza tradicionalmente para la reducción de las emisiones de NO_x en fuentes estacionarias, utilizando como catalizador óxidos de vanadio soportado sobre óxido de titanio y con óxido de wolframio como promotor (V₂O₅-WO₃/TiO₂). Sin embargo, aunque este catalizador se encuentra en uso para vehículos diesel desde 2005 en Europa, implica diversos inconvenientes [10]:

- Alta actividad en la oxidación de SO₂ a SO₃, precursor del ácido sulfúrico por reacción con agua.
- Brusca bajada en la actividad y selectividad del catalizador a temperaturas por debajo de los 550°C.
- Toxicidad de las especies de vanadio que comienzan a volatilizar a temperaturas superiores a 650°C.

La elevada actividad de las zeolitas intercambiadas con Cu en la SCR de NO_x, dada a conocer en 1981 por Iwamoto, abrió la puerta al uso de zeolitas en esta reacción [12], y desde entonces se han utilizado numerosas estructuras zeolíticas (ZSM-5, IM5, BEA, CHA, RHO, FAU, TNU-9, ITQ-27, etc.) intercambiadas con distintos metales de transición siendo los más estudiados Fe, Cu y Co.

En general estos catalizadores zeolíticos tienen la ventaja de ser activos a menores temperaturas, lo cual es una condición indispensable para su aplicación en vehículos rodados, puesto que la temperatura de los gases de combustión se encuentra en torno a los 300°C [13]. Además estos catalizadores ofrecen otras ventajas frente al catalizador convencional de vanadio, que se pueden resumir en [8]:

- Propiedades ácidas
- Capacidad de intercambio iónico (metales de transición)
- Alta área específica y tamaño de poro pequeño
- Estabilidad hidrotérmica

Las zeolitas intercambiadas con Cu son de especial interés ya que muestran una elevada conversión de NO_x para una amplia ventana de temperaturas. Aunque la zeolita más estudiada en esta reacción es la zeolita ZSM-5, en los últimos años se han encontrado otras que dan mejores resultados. Así por ejemplo la chabacita (SSZ-13) y la IM5 intercambiadas con Cu han demostrado ser altamente eficientes para llevar a cabo esta reacción, y por ello serán estudiadas en el presente trabajo. Ambas muestran conversiones de NO_x muy cercanas al 100% para temperaturas en el rango de 200-400°C, así como una elevada actividad en presencia de agua y mayor estabilidad hidrotérmica que las zeolitas ZSM-5. [14,15]

La actividad del catalizador va depender de numerosos factores como son:

- Relación Si/Al: va a influir en la estabilidad del catalizador, así como en el número de sitios activos. Parece ser que una baja relación Si/Al aumenta la actividad del catalizador, probablemente debido al consecuente aumento en el número de centros ácidos Brønsted o en el metal de transición (Cu) tras el intercambio [10,16,17]. Sin embargo, una baja relación Si/Al disminuye la estabilidad hidrotérmica del material,

aunque se ha demostrado que ésta aumenta cuando se realiza el intercambio con Cu [18].

- Relación Cu/Al: este factor es el más importante de todos, ya que la naturaleza de los centros activos dependerá del grado de intercambio catiónico. Según la bibliografía, la actividad catalítica se ve incrementada para porcentajes de intercambio de Cu (II) por encima del 100%, por lo que parece ser que las especies diméricas son los centros activos.
- El método de intercambio catiónico (en disolución acuosa, en fase sólida, en fase gaseosa, etc.): puesto que determinará el grado de agregación de los iones metálicos y su localización dentro de la estructura zeolítica.
- Tamaño de poro: Según la bibliografía, la utilización de zeolitas de tamaño de poro pequeño, como la chabazita, aumenta la actividad catalítica. Esto puede ser debido a que en los poros pequeños se favorece la formación de los intermedios de reacción, por la cercanía de los centros activos.

2.2.1. Sitios activos

En la literatura hay gran controversia en cuanto a la naturaleza de los centros activos para esta reacción. Parece haber acuerdo en que el metal debe estar oxidado, es decir, en estado de oxidación Cu(II), ya que las propiedades redox del mismo son muy importantes en el transcurso de la reacción, como se verá a continuación.

La mayor discrepancia se encuentra en el estado de agregación del cobre, que está íntimamente relacionado con el % de intercambio catiónico. De esta manera, según la bibliografía, la actividad catalítica aumenta al aumentar la relación Cu/Al por encima de 0,5, por lo que parece que las especies binucleares de Cu son los sitios activos. De esta manera se han propuesto como especies activas $[\text{CuOCu}]^{2+}$ o pares de Cu(II) [10].

Sin embargo, los centros ácidos Brønsted son también sitios activos en la reacción, como se verá a continuación, y por tanto elevados porcentajes de intercambio disminuyen o incluso anulan su concentración en el sólido. Aunque, si se forman especies diméricas o clústers del metal intercambiado, aún para relaciones Cu/Al mayores de 0,5, pueden continuar existiendo centros ácidos Brønsted en el catalizador.

Por otro lado, y en contraste con lo descrito anteriormente, recientemente se han publicado resultados que demuestran que los centros activos en el catalizador Cu-SSZ-13 son especies mononucleares aisladas de Cu(II) [17]. Hay por tanto gran desacuerdo en cuanto a la naturaleza de los centros activos para esta reacción, y es por tanto necesaria la caracterización exhaustiva de estos catalizadores, así como estudios in-situ de la reacción.

2.3. Mecanismo de reacción

El mecanismo de la reacción utilizando como catalizadores zeolitas intercambiadas con metales de transición es desconocido hoy por hoy. Los experimentos de reacción se llevan a cabo en presencia de vapor de agua y oxígeno, de manera que se asemejen las condiciones reales en el tubo de escape de un vehículo diesel. Esto es un factor muy importante a tener en cuenta para entender las reacciones que tienen lugar.

Sin embargo, a pesar de la controversia en el mecanismo de la reacción, hay varios conceptos en los que la mayoría de los autores parecen estar de acuerdo:

- La primera etapa en el mecanismo de reacción es la oxidación del NO a NO₂, que además será la etapa limitante de la velocidad [2,10]. En zeolitas intercambiadas con metales de transición, como el caso de zeolitas con Cu, este paso tiene lugar sobre el metal Cu(II) presente en el catalizador fresco, que se reducirá a Cu(I).

Según este mecanismo, para que la reacción no se detenga, el Cu(I) se reoxida a Cu(II) por la presencia de O₂. También se ha propuesto el NO₂ como agente oxidante, pero dado que la actividad del catalizador disminuye considerablemente en ausencia de O₂, éste parece ser el oxidante más probable.

- El amoníaco es activado en los centros ácidos Brønsted del catalizador para dar lugar a la formación de NH₄⁺.
- Parece haber un acuerdo en la bibliografía en cuanto a que la reacción transcurre con la formación intermedia de nitritos y nitratos adsorbidos sobre el catalizador, que se han observado por espectroscopía de IR in-situ [19,20]. En concreto se ha propuesto la formación de nitrito amónico (NH₄NO₂) como intermedio final de la reacción, que es bien sabido que descompone rápidamente a N₂ y H₂O [21]. En estudios de la reacción llevados a cabo con moléculas marcadas isotópicamente, se ha encontrado que las moléculas de N₂ resultantes de la reacción están formadas por un átomo de N proveniente del amoníaco y el otro átomo de N proveniente del NO, lo cual sería lo esperado si su formación es a partir del nitrito amónico.

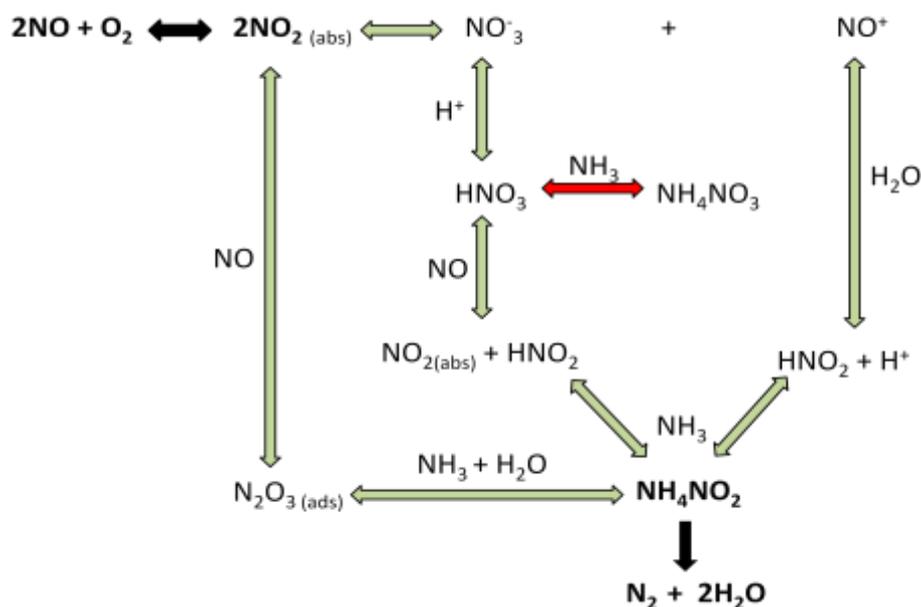


Figura 3: Esquema de las reacciones propuestas para la reducción catalítica de NO con NH₃.

Existe también mucha controversia en cuanto a los mecanismos de formación de los diversos nitratos y nitritos intermedios de reacción. En la figura 3, se pueden ver de forma esquemática los posibles caminos de reacción que pueden tener lugar (color verde), observándose que todos comienzan con la oxidación de NO a NO₂, y terminan con la formación de nitrito amónico que descompone a nitrógeno y agua (color negro).

Los principales caminos de reacción propuestos son: i) la dimerización del NO₂ para dar N₂O₄ y la posterior dismutación a NO⁺ y NO₃⁻ y consecuentes reacciones y ii) la reacción del NO₂ formado con otra molécula de NO para dar N₂O₃, que reacciona con amoníaco y agua para dar lugar al nitrito amónico.

2.4. Desactivación del catalizador y reacciones secundarias no deseadas

Como se muestra en la figura 3, el ácido nítrico (HNO₃) puede reaccionar también con amoníaco para dar lugar a nitrato amónico (NH₄NO₃), mediante una reacción reversible, cuyo equilibrio se desplaza hacia la formación del nitrato a temperaturas inferiores a 200°C (color rojo, figura 3). El nitrato amónico formado, se deposita en los poros del catalizador provocando la desactivación del mismo.

Además, el nitrato amónico formado también puede descomponerse en N₂O y H₂O a temperaturas entre 250-300°C, generando el óxido nitroso, que será el principal subproducto no deseado de la reacción. Sin embargo, la formación del N₂O procede fundamentalmente de las reacciones de oxidación (22) y (23), que se dan a mayores temperaturas y disminuyen la selectividad del proceso:





La descomposición del óxido nitroso está muy favorecida termodinámicamente a altas temperaturas, pero la reacción es cinéticamente muy lenta. Es por ello que se ha encontrado óxido nitroso como subproducto de reacción cuando se usan zeolitas como catalizadores, sobre todo cuando están intercambiadas con metales nobles (Pt, Rh, Pd) debido a su poder oxidante, así como para zeolitas intercambiadas con Cu y Fe.

Por otro lado, si la temperatura aumentase mucho en el proceso, se podría llegar a producir la oxidación directa del amoníaco a nitrógeno por reacción con el oxígeno del aire.

3. APLICACIÓN DE LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR) AL ESTUDIO DE LA REACCIÓN NH₃-SCR-NO_x

La Resonancia de Espín electrónico ha sido aplicada ampliamente al estudio de procesos catalíticos en los que intervienen especies paramagnéticas, como son algunos metales de transición. La gran ventaja de esta técnica es su elevada sensibilidad, así como el carácter no destructivo de la misma. La EPR es capaz de detectar especies paramagnéticas en estado sólido, líquido o gaseoso, lo cual es muy importante en catálisis heterogénea, ya potencialmente permite detectar tanto reactivos o productos, como el sitio activo del propio catalizador.

En cuanto a metales de transición, su estudio por EPR va a aportar información sobre su estado de oxidación y entorno, ya que permite distinguir entre distintas geometrías de coordinación, así como entre diferentes ligandos dependiendo de las propiedades magnéticas de los mismos.

3.1. Estudio de zeolitas intercambiadas con Cu

Las zeolitas intercambiadas con Cu han sido objeto de estudios de EPR desde los años 70. Se ha prestado especial atención al estado de oxidación del metal, así como a su entorno de coordinación.

3.1.1. Estado de oxidación del Cu, estudios cuantitativos de EPR

Las propiedades redox del catalizador juegan un papel muy importante en la reacción, como se explicó en el mecanismo de reacción. En concreto, se ha prestado especial atención al fenómeno de autorreducción del metal, es decir, al estado de oxidación del metal tras el tratamiento a diferentes temperaturas, con objeto de obtener información acerca de la naturaleza de los centros activos de estos catalizadores.

El estado de oxidación del Cu puede ser fácilmente estudiado por estudios cuantitativos de EPR, ya que el único estado que produce señal es el Cu(II) (configuración electrónica d^9) que posee un electrón desapareado ($S=1/2$) y es por tanto paramagnético. Sin embargo, el Cu(I) (d^{10}) es diamagnético y no detectable por esta técnica. Por tanto estos estudios se basan en la evolución de la intensidad de la señal con diferentes tratamientos térmicos de desgasificación.

Sin embargo, se pueden dar otros fenómenos por los cuales el Cu, aunque presente en su estado de oxidación (II), no sea detectado por EPR. En estos casos, la disminución en la intensidad de la señal no será debida a la reducción del metal. Los mecanismos que van a producir una disminución en la intensidad de la señal del cobre son por tanto tres:

- La autorreducción del Cu(II) a Cu(I).
- Cambios en la esfera de coordinación del Cu(II), que pueden ir acompañados de variaciones en las interacciones espín-red e influir en las condiciones de relajación. Es

decir, se puede dar la formación de especies del metal que, por interacciones espín-red, tengan un tiempo de vida tan corto que no puedan ser detectadas por EPR (ver descripción técnica) [22].

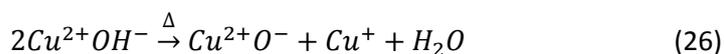
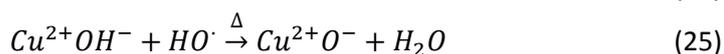
- La formación de especies de Cu(II) “silenciosas” en EPR. Estas especies no pueden ser detectadas por EPR puesto que, a pesar de estar el cobre en estado de oxidación +2, son diamagnéticas debido al acoplamiento antiferromagnético entre el electrón desapareado del Cu(II) y los electrones desapareados del oxígeno. De esta manera, las especies propuestas como “silenciosas” son dos [23]:
 - $[\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}\text{Cu}^{2+}]$
 - Cu^{2+}O^-

En base a esto, y a partir de estudios cuantitativos de EPR apoyados por otras técnicas como EXAFS, fotoluminiscencia o UV-vis DR, se han propuesto varios mecanismos para la autorreducción del cobre.

Es necesario decir que estos mecanismos están basados en la suposición de que las especies de Cu(II) presentes en el catalizador fresco son especies de cobre hidratado: $[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})^-]$ o $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$. El que esta especie monovalente de Cu(II) sea la responsable del intercambio iónico por los protones u otros cationes de compensación de carga en la zeolita, explica los elevados porcentajes de intercambio conseguidos para estos catalizadores. Es decir, teóricamente el porcentaje máximo de intercambio del 100% corresponde con una relación Cu/Al=0,5. Sin embargo, si la especie intercambiada realmente es la especie $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ monovalente, se pueden alcanzar relaciones Cu/Al de hasta 1 sin la formación inicial de clústers del metal, quedando centros ácidos Brønsted en el catalizador para relaciones Cu/Al<1 [24]. El oxígeno contenido en la especie hidratada del Cu se denomina oxígeno extrarred o ELO (extra-lattice-oxygen), ya que no forma parte del oxígeno estructural de la zeolita. Según Iwamoto este ELO se introduce en el material durante el proceso del intercambio iónico, y es eliminado posteriormente por tratamientos térmicos [25].

Finalmente, los mecanismos propuestos para la autorreducción del Cu(II) son tres:

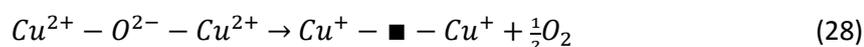
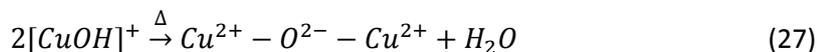
- El primer mecanismo es el propuesto por S. Larsen y colaboradores, y se basa en la reducción de las especies hidratadas de Cu(II) a Cu(I) con la formación de un radical hidroxilo, que reacciona de nuevo con otra especie hidratada para dar lugar a una especie silenciosa en EPR y agua:



Este mecanismo se basa en estudios de EPR, que muestran que la intensidad de la señal disminuye drásticamente al aumentar la temperatura del tratamiento, pero que se recupera cuando se pone al catalizador en contacto con agua. Sin embargo, estos resultados han sido rebatidos por otros muchos estudios, que afirman que la oxidación

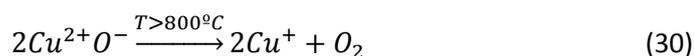
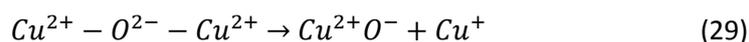
del cobre no tiene lugar únicamente en presencia de agua, sino que es necesaria también la adición de oxígeno [25,26].

- El segundo mecanismo que se propone es el siguiente:



Donde el símbolo \blacksquare representa una vacante del oxígeno extrarred (ELO), que se desprende del catalizador como oxígeno molecular O_2 . Según este mecanismo, en una primera etapa se forman especies diméricas de Cu unidas por un átomo de oxígeno extrarred, silenciosas en EPR, y que a continuación se reducen a Cu(I) liberando oxígeno. Este mecanismo ha recibido más apoyos que el anterior, puesto que explica el hecho de que el Cu(I) sólo pueda ser reoxidado en presencia de oxígeno [27].

- El tercer mecanismo propuesto es igual que el anterior, pero propone una evolución distinta de las especies diméricas $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$:



Este mecanismo de autorreducción del Cu(II) se apoya en un aumento elevado del Cu(I) a temperaturas superiores a 800°C observado por fotoluminiscencia. No obstante, a efectos de estudios de EPR estos dos últimos mecanismos darían lugar a la misma evolución en la intensidad de la señal [23].

3.1.2. Simetría y coordinación del Cu(II) en zeolitas

La simetría e índice de coordinación del Cu(II) en zeolitas también ha recibido especial atención, ya que la accesibilidad del centro activo es un factor muy importante en la reacción. Con la ayuda de estudios teóricos y otras técnicas, se ha llegado a la asignación de los parámetros de las señales de EPR con el Cu(II) en determinada coordinación dentro de los canales zeolíticos. De esta manera, se han propuesto tres simetrías de coordinación:

- Octaedro distorsionado: Este es el caso de los catalizadores hidratados, donde el Cu(II) se encuentra coordinado por moléculas de agua, además de átomos de oxígeno de la estructura del catalizador. Debido a esto es un octaedro distorsionado, y por tanto en el espectro de EPR da lugar a una señal de simetría axial.
- Pirámide de base cuadrada: Estas especies de Cu(II) dan lugar también a señales axiales en el espectro, y se forman por la deshidratación del catalizador, puesto que su índice de coordinación disminuye con la pérdida de moléculas de agua.
- Planocadrado: Esta especie aparece por la deshidratación continua del catalizador, ya que de nuevo su índice de coordinación ha disminuido.

Los rangos de los parámetros de las señales de EPR asignados para cada una de estas simetrías de coordinación se encuentran recogidos en la tabla 1. Estos parámetros pueden variar ligeramente de un catalizador a otro, ya que el entorno del Cu(II) se puede ver influido, y por tanto su señal en el espectro, por varios factores como son: relación Si/Al del catalizador, el porcentaje de intercambio, el método de intercambio iónico empleado o la estructura zeolítica [28].

Simetría de coordinación	g_{\parallel}	$A_{\parallel}/\text{Gauss}$	g_{\perp}	A_{\perp}/Gauss
Octaedro	2,364-2,398	105-137	2,076-2,084	-
Pirámide cuadrada	2,306-2,330	142-161	2,050-2,070	3-31
Planocuadrado	2,270-2,273	170-173	2,073-2,124	-

Tabla 1: Los parámetros asignados para los catalizadores de Cu con estructuras ZSM-5, mordenita, beta e Y [29-31].

Como se puede observar en la tabla 1, a medida que aumenta el grado de deshidratación del catalizador, las señales en la componente paralela se desplazan a campos mayores (menor factor-g) y sufren un aumento en la constante de acoplamiento hiperfino (A_{\parallel}).

3.2. Estudios de la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$

Se han llevado a cabo numerosos estudios por EPR para obtener información sobre como transcurre la reacción, estudiando la adsorción de los gases reactivos sobre el catalizador, con el fin de conocer como interaccionan con el Cu(II). Se puede obtener información acerca de cambios en la coordinación o el estado de oxidación del metal.

Los gases de interés para el estudio del catalizador en esta reacción son los siguientes:

3.2.1. Adsorción de NO

El monóxido de nitrógeno es un compuesto paramagnético de espín electrónico $S=1/2$, puesto que posee un electrón desapareado, pero no es detectable por EPR debido al rápido movimiento molecular y al gran ensanchamiento de la señal [32]. Cuando se adsorbe NO sobre el catalizador de Cu(II), se produce un ensanchamiento en la señal de EPR del metal debido a la interacción espín-espín entre el electrón desapareado del Cu(II) y el del gas, indicando la fisorción del gas en la superficie del catalizador [32]. Además se ha observado el desplazamiento de la señal a valores mayores de g_{\parallel} y una disminución en la constante de acoplamiento A_{\parallel} [34].

En el proceso de adsorción se ha observado también una disminución en la intensidad de la señal del Cu(II), lo que puede ser indicativo de la formación de especies diamagnéticas en las que el cobre se encuentra enlazado químicamente al NO $[\text{Cu}(\text{NO})]^{2+}$. En este caso se está produciendo la quimisorción.

Para el caso de zeolitas intercambiadas con Cu(I), aparece una señal de EPR tras la adsorción de NO característica del complejo Cu(I)-NO [35-39]. Este proceso es interesante para estudiar la descomposición de NOx.

3.2.2. Adsorción de NO₂

El dióxido de nitrógeno es también una molécula paramagnética con un electrón desapareado, por lo que los efectos sobre los espectros de EPR deben ser los mismos que para el caso del NO, suponiendo que se produzca la misma interacción con el metal [40]. Sin embargo, no se han encontrado estudios publicados para este tipo de adsorciones sobre zeolitas intercambiadas con Cu.

3.2.3. Adsorción de NH₃

El amoníaco es un gas diamagnético, aunque el núcleo del nitrógeno ¹⁴N (abundancia del 99,6%) posee espín nuclear I=1, que puede interactuar con el electrón desapareado del Cu(II) en el caso de que ambos se encuentren próximos en los canales de la zeolita. Experimentalmente, los cambios observados en el espectro de EPR debidos a la adsorción de amoníaco son cuatro: ensanchamiento de la señal del Cu(II), un aumento en g_{II}, una disminución en A_{II}, y la aparición de la estructura superhiperfina correspondiente al núcleo de nitrógeno [34,41].

Dado el espín nuclear del nitrógeno (I=1), si cada átomo de Cu(II) estuviese interactuando con una molécula de amoníaco, se observarían tres líneas en el espectro correspondientes a dicha estructura superhiperfina. Sin embargo, en este caso y según estudios publicados se han observado hasta nueve líneas, lo que implica que el metal se encuentra coordinado por cuatro moléculas de amoníaco (mirar cap.2-1.1.4.).

3.2.4. Adsorción de O₂

El oxígeno es también un gas paramagnético, que producirá un ensanchamiento en la señal del Cu(II) por la interacción entre los electrones desapareados de ambas especies. Además las especies formadas por esta interacción no van a seguir la ley paramagnética de Curie, y la intensidad en la señal de EPR es menor a bajas temperaturas [32].

3.3. Estudios de la reacción in-situ: celdas de EPR

Los estudios *in-situ* consisten en la caracterización del catalizador en una atmósfera controlada, utilizando EPR en este caso. Para llevar a cabo este tipo de experimentos es necesario el diseño de un microreactor que pueda ser introducido en la cavidad de EPR para poder medir la muestra en cada momento. Este procedimiento permite llevar a cabo la reacción fuera de la cavidad de EPR y seguir la evolución de la misma registrando espectros a tiempos y temperaturas variables.

Por otro lado, existen los estudios *operando* de la reacción, que consisten en llevar a cabo la reacción directamente en la cavidad de EPR para poder observar todos los cambios que tengan lugar durante el proceso. Sin embargo, este tipo de experimento implica varias limitaciones como son:

- La cavidad del equipo normalmente no puede ser sometida a temperaturas por encima de los 200°C. Esto supone un inconveniente para el estudio de reacciones que tienen lugar a temperaturas mayores.
- La sensibilidad de la técnica disminuye mucho a altas temperaturas. Esto es debido a dos factores:
 - La distribución de la población en los niveles energéticos del espín electrónico, que disminuye al aumentar la temperatura para el estado de menor energía. Dado que este estado es el que da lugar a la absorción, el límite de detección aumenta a medida que lo hace la temperatura.
 - Al elevar la temperatura se producen ensanchamientos en las señales, debido al movimiento molecular. Estos pueden ser tan grandes que impidan la detección de la señal.

Además, las celdas para la realización de experimentos “in-situ” y/o operando de EPR deben ser de cuarzo y su tamaño queda limitado a las dimensiones de la cavidad del equipo. En el caso de los espectrómetros que operan en la banda X, el diámetro máximo del tubo de muestra es de 10mm.

A pesar de estos inconvenientes, sigue siendo muy interesante el estudio de la reacción en condiciones de flujo, ya que puede aportar una información muy valiosa acerca de los cambios que tienen lugar en el catalizador, y por tanto acerca del mecanismo de reacción. Se han encontrado varios diseños de celdas de EPR en la bibliografía, que han sido utilizados para reacciones en fase heterogénea con catalizadores sólidos y reactivos en fase gas:

- Esta primera celda (figura 4) es muy sencilla, puesto que está diseñada para realizar tratamientos de adsorción de gases en flujo continuo, pero no ofrece la posibilidad de llevar a cabo la reacción a altas temperaturas. Como se puede ver en la figura 4a), la muestra se introduce en un tubo de cuarzo de 3,5mm situado en la parte inferior de la celda, que será la que se introduzca en la cavidad EPR. El flujo de gases tiene la entrada por la parte superior de la celda, a través de un capilar de cuarzo que llega directamente a la muestra, y pasando previamente por una capa de absorbente (HZSM-5) para evitar que lleguen impurezas al catalizador. Los gases salen por la parte superior del tubo. En este caso incorporan en la muestra un capilar con Mn^{2+}/Al_2O_3 para utilizarlo como referencia interna [42].

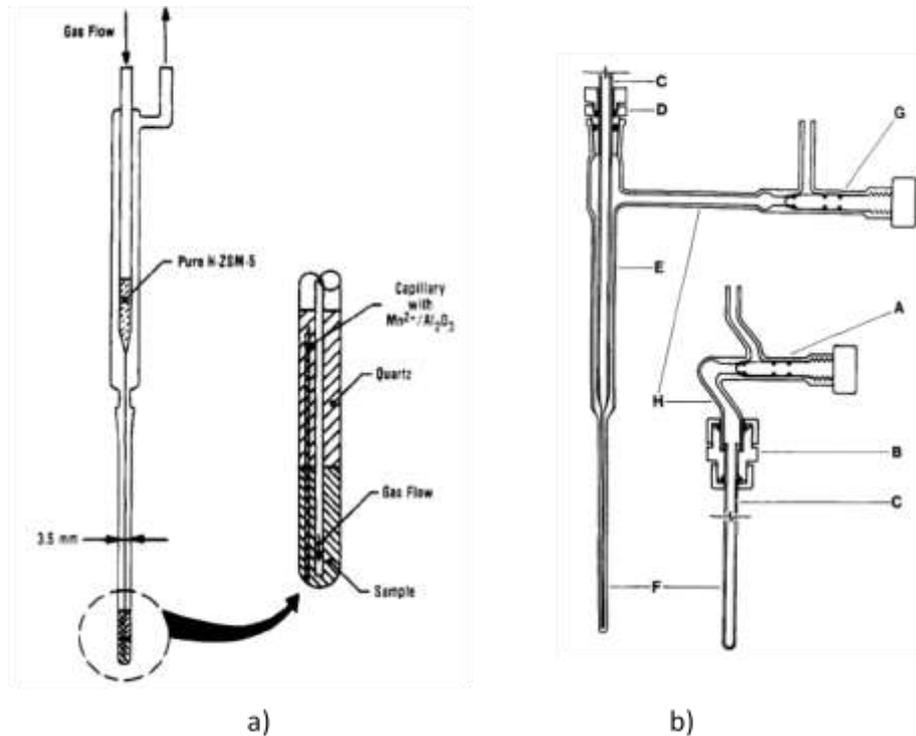


Figura 4: Celdas de EPR para tratamientos en flujo. En la figura b: A) llave de alto vacío de entrada, B) adaptador de conexión de vacío Kel-F, C) capilar de cuarzo de entrada, D) adaptador universal de teflón, E) escala de vidrio a cuarzo, F) tubo de muestra de EPR, G) llave de salida de alto vacío, H) Fritas de vidrio opcionales,

En la figura 4b), aparece otra celda de EPR con el mismo diseño, pero en este caso utilizan un adaptador de teflón para unir y aislar los tubos concéntricos del exterior [43].

- La siguiente celda tiene el mismo funcionamiento que la anterior, como aparece en la figura 5, pero esta está diseñada para llevar a cabo reacciones a temperaturas más elevadas, en el rango de 300-500 K. Para ello incluye un cable de Pt encargado de calentar la celda y un termopar para controlar la temperatura [44].

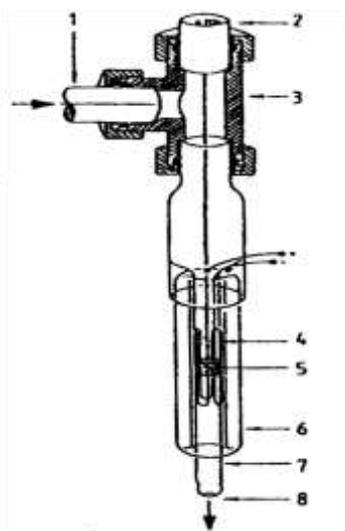


Figura 5: Celda de EPR para tratamientos térmicos en flujo. 1) entrada, 2) termopar, 3) conexión en T, 4) cable de Pt para calentar, 5) catalizador, 6) tubo Dewar, 7) tubo de reacción, 8) salida.

- Esta otra celda diseñada por A. Brückner, se pueden alcanzar temperaturas de hasta 760 K y permite el análisis simultáneo de la muestra por EPR y UV-vis. En este caso la mezcla gaseosa de reactivos tiene la entrada por la parte inferior de la celda y pasa a través de la muestra. Ésta se encuentra situada en el tubo interior de cuarzo de 3mm, y se mantiene inmóvil por lana de cuarzo. Además la celda se encuentra dentro de una cámara de vacío para proteger a la cavidad de EPR de las altas temperaturas [45,46].

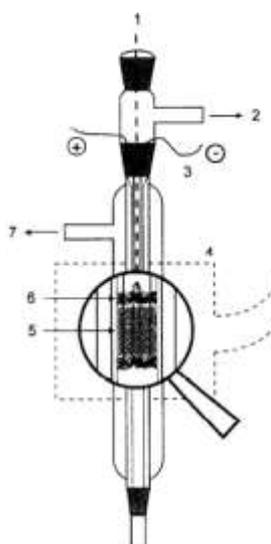


Figura 6: Celda de EPR para tratamientos en flujo a alta temperatura (hasta 760K). 1) termopar, 2) conexión con el aparato dosificador de gas, 3) Filamento de Pt, 4) cavidad, 5) catalizador, 6) lana de cuarzo y 7) conexión a vacío para aislamiento.

- Por último, existe una celda diseñada en los años 80, muy similar a la anterior pero con la característica adicional de que permite llevar a cabo reacciones hasta 10MPa de presión, y realizar estudios simultáneos de espectroscopía Raman, UV-vis y EPR (figura 7). En este caso los gases se introducen por la parte superior de la celda y pasan a través del catalizador, inmovilizado por lana de cuarzo. El montaje consiste de nuevo en dos tubos de cuarzo concéntricos, el interno con 4mm de diámetro y el externo con 9mm [47]. Además la salida de gases de la celda permite el análisis de la mezcla resultante de reacción por cromatografía de gases (GC).

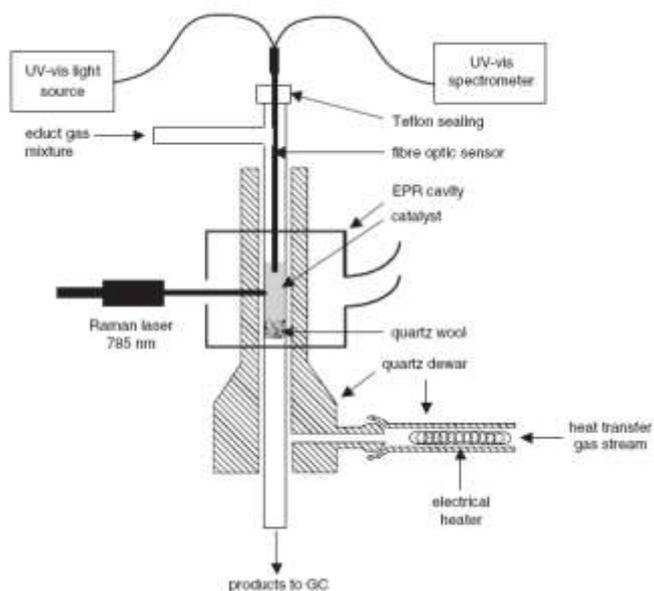


Figura 7: Celda de EPR para tratamientos a alta presión y temperatura.

4. Objetivos

En vista de los antecedentes expuestos, parece muy clara la necesidad de una caracterización exhaustiva de los catalizadores zeolíticos utilizados en $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$, y en este sentido la técnica de EPR es muy eficaz para el estudio de zeolitas intercambiadas con metales de transición.

Hasta ahora todos los esfuerzos se han centrado en el estudio de las siguientes zeolitas intercambiadas con Cu: ZSM-5, mordenita, beta e Y. Sin embargo, recientemente se ha mostrado que las zeolitas IM5 y SSZ-13 con altos porcentajes de intercambio en Cu, así como la SSZ-13 con bajo contenido en Cu, son catalizadores más eficientes para la reacción $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$. En el presente proyecto se lleva a cabo la caracterización por EPR de estos catalizadores, ya que no se encuentran estudios de EPR previos en la bibliografía. El objetivo fundamental es la identificación de las especies de cobre presentes en estos catalizadores y su evolución con el tratamiento de evacuación a distintas temperaturas entre 25-450°C, con el fin de poder entender el mecanismo de autorreducción térmica del Cu(II) en dichos catalizadores. Además se estudiarán los catalizadores antes y después de ser utilizados en la reacción, con el fin de encontrar diferencias entre ambos que expliquen los fenómenos que tienen lugar durante la reacción.

Además se lleva a cabo un estudio por RMN de la estabilidad de la red de las zeolitas IM5Cu y CHA25Cu en las condiciones de reacción, así como la estabilidad en las distintas etapas de síntesis del catalizador CHA15Cu.

Capítulo 2:
EXPERIMENTAL

1. EPR

La Resonancia de Espín Electrónico (ESR) o Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) es una técnica espectroscópica muy útil para el estudio de especies que poseen uno o más electrones desapareados. Las aplicaciones de esta técnica se extienden a diversos campos de la ciencia como son la Química, Física, Biología, Geología y Medicina. Además por su carácter no destructivo y su alta versatilidad es el complemento ideal de otros métodos de análisis, permitiendo obtener valiosa información estructural y dinámica. En concreto, es una técnica ampliamente aplicada en estudios catalíticos, sobre todo cuando en los procesos intervienen metales de transición, puesto que aporta información sobre el estado de oxidación del mismo, así como sobre su coordinación y estado de agregación.

El inicio de la técnica se remonta al año 1920, cuando Stern-Gerlach demostró que el momento magnético de un electrón puede tener únicamente orientaciones discretas en presencia de un campo magnético, a pesar de la forma esférica del átomo. Pero su verdadero origen viene del experimento realizado por el ruso Zavoisky en 1945, en el que detectó una línea de absorción en una muestra de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cuando ésta estaba expuesta a un campo magnético y se irradiaba con un haz de luz a determinada frecuencia. A partir de entonces se realizaron más experimentos similares y a mayores campos, comenzando con el desarrollo de la técnica, en la que además intervinieron numerosos teóricos con el fin de interpretar los resultados [48,49].

1.1. Conceptos básicos

1.1.1. Fundamentos

Como se ha introducido anteriormente, la principal condición para poder observar una muestra por EPR es que contenga algún átomo o molécula con uno o más electrones desapareados, es decir, que posea un momento neto de espín electrónico. Esta condición es indispensable puesto que será la interacción de dicho momento con el campo magnético externo lo que dé lugar al desdoblamiento de los niveles por el conocido efecto Zeeman, niveles entre los que tiene lugar el fenómeno de resonancia. Para explicar este fenómeno hay que partir de varios conceptos:

- El momento magnético de espín electrónico viene dado por el momento angular de espín (\vec{S}) según la ecuación (31), donde μ_B es el magnetón de Bohr $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ (siendo e y m_e la carga y la masa del electrón respectivamente) y g_e es el factor-g del electrón libre y su valor es de 2,0023. El factor $(g_e\mu_B) = \gamma$ es la relación giromagnética.

$$\vec{\mu}_S = -g_e\mu_B \vec{S} \quad (31)$$

- Cuando el electrón se encuentra en presencia de un campo magnético externo los valores de \vec{S} , o mejor dicho las proyecciones sobre la dirección del campo magnético, están cuantizadas, es decir, solamente están permitidos valores múltiplos de la constante de Planck ($\hbar = h/2\pi$). De esta manera, el número de estados posibles viene dado por el número cuántico magnético m_s , que es un número semientero comprendido entre los valores del número cuántico S : $-S \leq m_s \leq S$

$$\mu_z = -\gamma m_s \hbar \quad (32)$$

- La energía del desdoblamiento producido por la presencia de un campo externo viene dada por la ecuación (33), donde θ es el ángulo inicial entre el momento magnético $\vec{\mu}$ y el campo \vec{B} . Esta energía es mínima cuando ambos $\vec{\mu}$ y \vec{B} son paralelos ($\theta = 0^\circ$), por lo que el momento magnético electrónico va a tender a alinearse en la dirección del campo.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu \cos\theta B_0 = \mu_z \cdot B_0 = \gamma m_s \hbar B_0 \quad (33)$$

- El estado de menor energía es aquel que posee $m_s = -1/2$ y se conoce como estado β , es el correspondiente al momento de espín alineado en el mismo sentido que el campo magnético externo. El estado de mayor energía es aquel con $m_s = +1/2$ o estado α , y corresponde con el momento alineado con el campo externo pero en sentido contrario.

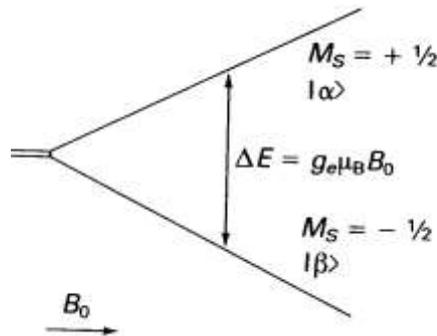


Figura 8: Representación del efecto Zeeman en presencia de un campo magnético externo.

- La separación entre los niveles es directamente proporcional al campo aplicado, como aparece representado en la figura 8, de manera que cuanto mayor sea el campo mayor es la separación entre niveles.
- La población de ambos estados se distribuye entre los dos niveles de acuerdo a la ecuación de Boltzman (34), donde n_1 y n_2 son las poblaciones de los estados superior e inferior respectivamente y k es la constante de Boltzman.

$$f = \frac{n_1}{n_2} = \exp[-(\Delta E/kT)] < 1 \quad (34)$$

Como se observa, la población en el nivel superior es nula para el cero absoluto, pero ésta va aumentando a medida que aumenta la temperatura. Por ello, en general, en los experimentos de EPR se obtiene mayor sensibilidad cuando las medidas se llevan a cabo a bajo temperatura.

- Una vez los niveles de espín electrónico se encuentran desdoblados por la presencia del campo magnético externo, se aplica una radiación electromagnética que será

absorbida cuando cumpla la condición básica de resonancia, es decir, cuando la energía de los fotones sea exactamente igual a la diferencia de energía entre los niveles desdoblados:

$$\Delta E = h\nu = g_e\mu_B B_0 \quad (35)$$

- El equipo mide la intensidad de la radiación absorbida en función del campo externo B_0 aplicado y será lo que constituya la señal de EPR.

1.1.2. Cuestiones experimentales

Normalmente los equipos de EPR operan con un electroimán que aplica un campo magnético variable a la muestra, mientras que la radiación electromagnética aplicada es constante. Los espectrómetros de EPR más comunes son aquellos que trabajan en la banda X, cuya frecuencia de irradiación es de 9,5GHz ($\lambda=32\text{mm}$), que se encuentra dentro de la región de las microondas y corresponde con la aplicación de campos magnéticos de unos 3400 Gauss (0,34mT) para el electrón libre.

Además hay que tener en cuenta otra cuestión experimental, y es que normalmente los espectros de EPR no consisten en el espectro de absorción como en otras técnicas, sino que representan la primera derivada de la absorción obtenida. Esta es una de las razones por las que la técnica es tan sensible, puesto que al realizar la detección en la primera derivada se aumenta enormemente la relación señal/ruido.

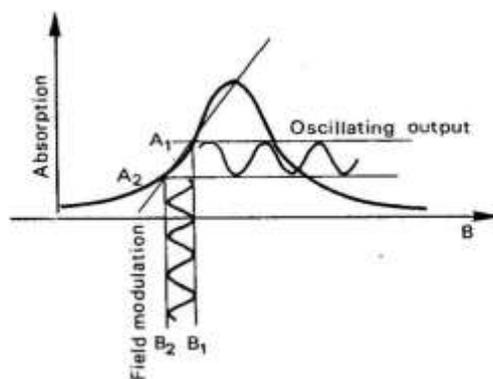


Figura 9: Modulación del campo magnético y señal de absorción oscilante

Para ello, se aplica un campo oscilatorio (normalmente de 100 kHz) superpuesto al campo magnético principal. Este campo modulado, convierte a su vez la señal de resonancia en una señal oscilante, como aparece en la figura 9. El sistema de detección va a medir la diferencia entre la absorción para cada punto frente a la diferencia en el campo magnético, dando por ello la señal correspondiente a la primera derivada de la absorción. De esta manera el detector solamente mide señal cuando se produce un cambio en la absorción, y se elimina la señal del ruido puesto que es aleatorio.

1.1.3. Factor g

En general, cuando se realizan medidas de EPR, se observa que el campo magnético necesario para obtener resonancia a la frecuencia dada de operación, no corresponde exactamente con la ecuación (35). Esto es debido a que rara vez se realizan medidas de un electrón libre, por lo que el valor de g no corresponde exactamente con el factor-g del electrón libre, sino que la energía de espín del electrón se ve influida por otros factores como son el momento angular orbital y la coordinación del átomo, relacionada con la primera por la simetría de los orbitales:

- Es necesario por tanto tener en cuenta el momento angular orbital del electrón cuando gira alrededor del núcleo, y que va a influir directamente en el momento magnético de espín. Por ello hay que calcular el momento magnético total (μ_J), que vendrá dado por la suma del momento magnético de espín (μ_S) y el momento magnético orbital (μ_L):

$$\vec{\mu}_J = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (36)$$

Cuando la especie paramagnética se encuentra en presencia de un campo magnético externo se produce el efecto Zeeman, cuya separación entre niveles ahora se recalcula según la ecuación (37), donde se tiene en cuenta el momento magnético total del electrón.

$$\Delta E = g_J \mu_B B_0 \quad (37)$$

- Por tanto, ahora la diferencia energética entre niveles es directamente proporcional a g_J o factor-g de Landé, cuyo valor viene expresado por la ecuación (38):

$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (38)$$

Este nuevo factor g ya no es una constante como lo era el factor g del electrón libre, sino que va a depender de varios factores como son:

- El número de electrones desapareados (cuya contribución viene del número cuántico S).
- La geometría y simetría del orbital en el que se encuentre el electrón, así como el nivel de ocupación de dicho orbital (que viene dado por el número cuántico L). Así por ejemplo si se trata de un orbital esférico, como el orbital s, o cualquier otro con L=0, el valor de $g_J = g_e$.
- La interacción entre los anteriores factores (que queda reflejada en el número cuántico $J=L+S$).

El valor del campo al que se obtiene la resonancia es por tanto directamente proporcional al factor-g, y éste será diferente en cada caso dependiendo de la coordinación del átomo paramagnético así como de su naturaleza y el número de electrones desapareados. Es

del factor-g por tanto, de donde se puede extraer gran información acerca de la especie en estudio.

1.1.4. Interacciones

Sin embargo, en un experimento de EPR pueden ocurrir otros fenómenos que también van a aportar información muy valiosa acerca del sistema en estudio. Existen tres interacciones o estructuras denominadas: fina, hiperfina y superhiperfina.

Estructura fina: Se presenta en aquellos sistemas en los que están presentes dos o más electrones desapareados, de forma que el espín total es mayor que $\frac{1}{2}$. En estos casos cuando el átomo se encuentra en un entorno de simetría cúbica solamente se observa una línea de resonancia, como si solamente existiera un electrón desapareado. En el caso de simetrías inferiores sí se observa la estructura fina, debida a un desdoblamiento desigual de los niveles, y que viene dada por la aparición de $2S$ líneas de resonancia.

Estructura hiperfina: Este fenómeno va a tener lugar cuando el mismo átomo paramagnético en estudio, posee además un espín nuclear neto, es decir, $I \neq 0$. En estos sistemas se produce una interacción entre el momento de espín electrónico y el nuclear. Esto es debido a que en presencia de un campo magnético externo, aparece también un desdoblamiento en los niveles energéticos correspondientes al espín nuclear, que a su vez van a influir en los niveles energéticos desdoblados de los espines electrónicos.

El momento magnético nuclear viene dado por la ecuación (39), donde γ_N es la relación giromagnética y es característica de cada isótopo. La energía asociada a cada estado en presencia de campo magnético externo viene dada por la ecuación (40):

$$\vec{\mu}_N = \gamma_N \vec{I} \quad (39)$$

$$E_N = -\gamma_N m_I B_0 \quad (40)$$

Por lo que la diferencia entre los niveles desdoblados en este caso corresponde con la ecuación (41):

$$\Delta E = \gamma_N B_0 \quad (41)$$

Hay que tener en cuenta que la constante giromagnética nuclear es varios órdenes de magnitud menor que la relación giromagnética electrónica. Así por ejemplo la relación giromagnética para el electrón libre es de $\gamma = 28018 \text{ MHz/T}$; mientras que la constante giromagnética para el núcleo del protón es de $\gamma_N = 42,58 \text{ MHz/T}$.

En la figura 10a) aparece representado el desdoblamiento de los niveles por el efecto Zeeman para un átomo de Cu(II), que posee $S=1/2$ e $I=3/2$. Las transiciones energéticas que se pueden dar se rigen por las reglas de selección: $\Delta M_S = \pm 1$ y $\Delta M_I = 0$, por lo que en este caso se observarían cuatro líneas de igual intensidad en un espectro de EPR, separadas entre sí por un valor constante conocido como la constante de acoplamiento hiperfina (A). En general son posibles $2nI+1$ transiciones, donde n es el número de núcleos equivalentes.

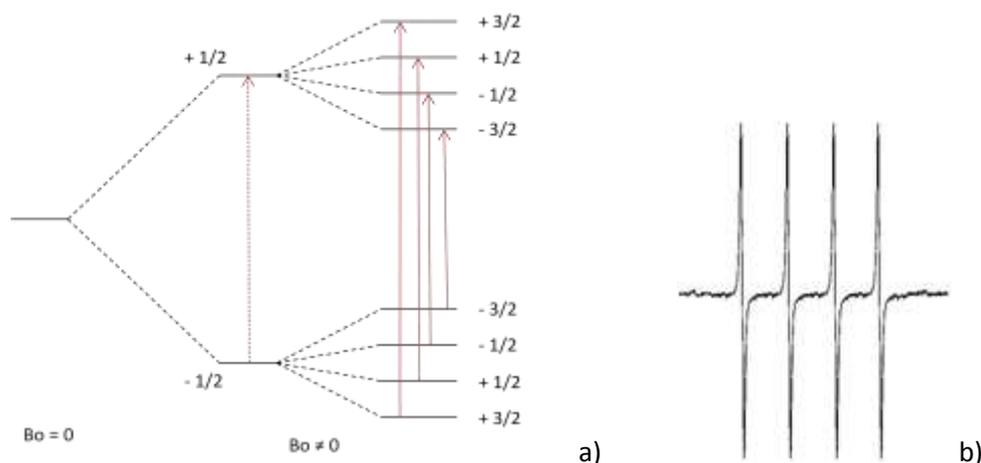


Figura 10: Representación para una especie con $S=1/2$ e $I=3/2$ de a) el desdoblamiento de los niveles del espín electrónico; b) el espectro correspondiente a dicha estructura hiperfina.

Estructura superhiperfina: Como ya se ha comentado anteriormente, este fenómeno tiene lugar cuando un átomo vecino al átomo paramagnético posee un momento magnético nuclear $I \neq 0$, que va a interactuar con el momento magnético del electrón de la misma manera que lo hacía en el caso anterior. Por tanto, se van a observar de nuevo $2nI_V + 1$ líneas en el espectro de EPR, donde I_V se refiere al momento magnético nuclear del átomo vecino y n al número de átomos vecinos. La diferencia es que en este caso la separación entre las líneas es de menor magnitud (menor constante de acoplamiento A) que en la estructura hiperfina, ya que la interacción es ahora más débil debido a la distancia entre el electrón desapareado y el núcleo magnético.

En la figura 11 se puede observar el espectro de EPR de un átomo de hidrógeno intersticial en la fluorita, donde se aprecia a la perfección la estructura superhiperfina. En este caso el átomo de hidrógeno posee $S=1/2$ e $I=1/2$, y en la estructura cristalina se encuentra coordinado por 8 átomos de flúor, que poseen espín nuclear $I=1/2$. En el espectro se pueden observar por tanto un total de 18 líneas, o de forma general $(2nI+1) \times (2nI_V+1)$ líneas. La separación más grande corresponde con la interacción del electrón con su propio núcleo y posee una constante de acoplamiento de $A_H \approx 520$ Gauss, mientras que cada una de las líneas correspondientes a dicha interacción se divide en otras nueve líneas debido a la interacción con los núcleos de flúor con una constante de acoplamiento de $A_F \approx 40$ Gauss.

Este principio nos dice que la precisión a la cual la energía de un estado cuántico puede ser medida depende de su tiempo de vida. Para las medidas espectroscópicas la imprecisión en la medida queda reflejada en la anchura de la línea de absorción. Por tanto, la ecuación (42) se puede escribir en función de la frecuencia angular ($\omega = 2\pi\nu$):

$$\Delta\omega \geq 1/\tau \quad (43)$$

En resonancia magnética el valor de τ o tiempo de vida coincide precisamente con el valor del tiempo T_1 . Por tanto, como se dijo anteriormente, si el tiempo de relajación espín-red es muy corto, la línea de absorción puede llegar a ser tan ancha ($\Delta\omega$) que no se pueda detectar. Esto ocurre con algunos iones de metales de transición, en los que las interacciones magnéticas moduladas por las movilidades térmicas, son muy anisótropas.

Tiempo de relajación espín-espín (T_2): En muchos sistemas las anchuras de línea se deben principalmente a otros mecanismos de relajación distintos al del tiempo de vida media. Esto es debido a que en un conjunto de espines, en cualquier instante, cada espín experimentará un campo local debido a la presencia de los otros espines que fluctuará debido a la movilidad térmica. Por tanto, en un instante dado, cada espín experimentará un campo local diferente y habrá un aumento en las frecuencias de Larmor (o frecuencias de resonancia) que se reflejará en las anchuras de línea. Esta contribución a la anchura de línea se caracteriza por un parámetro con dimensiones de tiempo, que será precisamente T_2 , denominado tiempo de relajación espín-espín, y que será siempre menor que T_1 .

Este fenómeno de relajación es el responsable de la forma de la línea de absorción. De esta manera, para muestras líquidas donde la movilidad térmica es rápida, se suelen obtener bandas de absorción que coinciden con una función Lorentziana; mientras que para muestras sólidas se suelen obtener bandas Gaussianas.

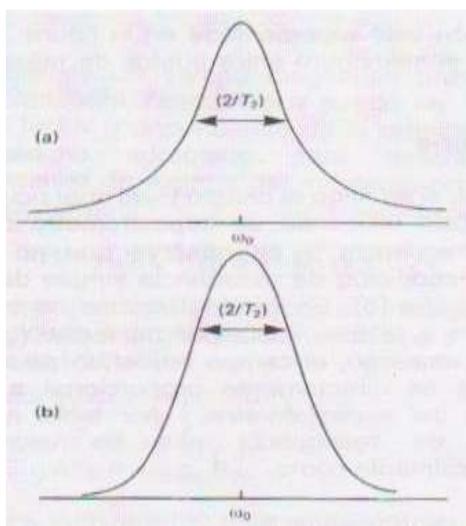


Figura 13: Representación de la forma de la línea de absorción: a) Lorentziana y b) Gaussiana.

Este parámetro se puede calcular experimentalmente, siendo inversamente proporcional a la semianchura entre puntos de máxima pendiente para una banda de absorción gaussiana. Por tanto cuanto menor sea T_2 mayor será la anchura de la línea, y puede llegar a ensancharse tanto que no se observe señal alguna.

1.2. EPR en estado sólido. Anisotropía.

La técnica de EPR es aplicable tanto a muestras líquidas, como a sólidos y gases. La única limitación viene para su aplicación a disoluciones en disolventes con elevada constante dieléctrica, como el agua, puesto que van a absorber la radiación microondas por otros fenómenos distintos al de resonancia, interfiriendo en la medida del espectro.

Sin embargo, como se verá a continuación, existen grandes diferencias en los espectros obtenidos para muestras líquidas y sólidas. Esto es debido básicamente a la elevada movilidad de las moléculas en estado líquido, que hace que la orientación de las especies paramagnéticas frente al campo externo no tenga relevancia puesto que en el espectro se va a medir la orientación media de todas las moléculas. Esto facilita la interpretación de los espectros, que son más complicados cuando se trata de una muestra sólida, pero también se pierde información acerca de la simetría y coordinación de la especie en estudio.

Cuando se trata de una muestra sólida en la que las moléculas no tienen movilidad, la orientación de las mismas respecto al campo influye en la frecuencia de resonancia, produciéndose en ese caso anisotropía. Sin embargo, no para todas las muestras sólidas se produce anisotropía, ya que la aparición de ésta viene condicionada por la simetría y coordinación en que se encuentra el electrón desapareado. De esta manera, para un átomo en simetría cúbica, o cuando el electrón se encuentra en un entorno totalmente simétrico, como puede ser el caso de un orbital "s", no se observa anisotropía, ya que la especie en estudio es exactamente igual en las tres direcciones del espacio.

La anisotropía va a aparecer en sistemas con menor simetría, por ejemplo cuando el metal de transición no tiene una coordinación totalmente simétrica o el electrón desapareado se encuentra en orbitales p, d o f. En la figura 14 se encuentran representados los espectros de EPR de un monocristal en distintas orientaciones frente al campo externo. Se trata de una especie con un electrón desapareado ($S=1/2$) y núcleo magnético ($I=3/2$), así como posee simetría axial, por lo que los espectros tomados en la dirección x e y del cristal son idénticos.

Anisotropía del factor-g: Como se puede observar, las líneas de absorción aparecen a campos distintos en función de la orientación del monocristal frente al campo externo, debido a que el campo real que experimenta el electrón por la influencia de su entorno, es distinto según la dirección del espacio. Cuando el eje z del cristal coincide con la dirección del campo, el campo de resonancia (B_z) es menor que para el caso del cristal colocado en la dirección de x o de y (B_x o B_y). Esto se traduce en que el electrón se encuentra menos apantallado para el caso de la orientación en z, puesto que el campo real que percibe es mayor y por tanto el campo que es necesario aplicar para observar resonancia es menor.

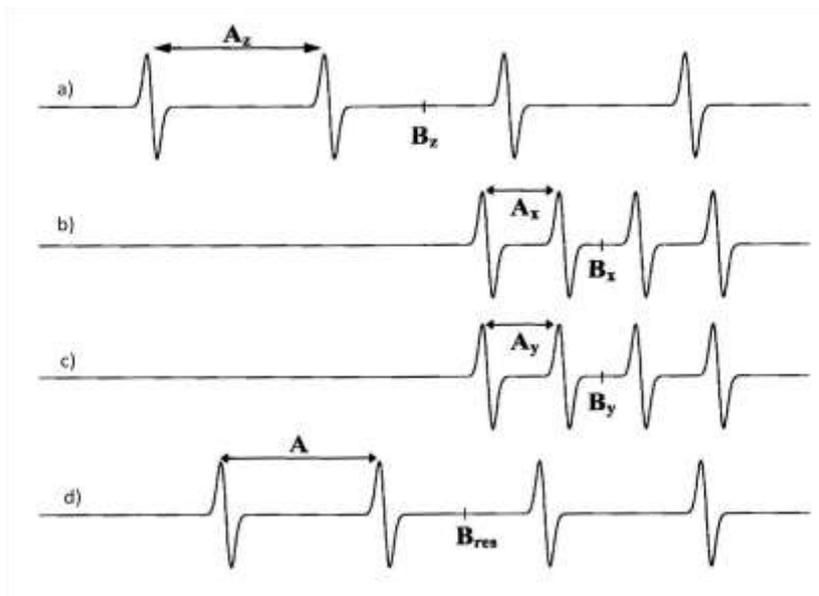


Figura 14: Espectros de EPR de un monocristal con simetría axial ($S=1/2$; $I=3/2$) para distintas orientaciones frente al campo externo: a) el eje z del monocristal coincide con la dirección del campo; b) el eje x del cristal está alineado con la dirección del campo; c) el eje y del monocristal coincide con la dirección del campo externo; d) para una orientación intermedia entre las anteriores.

Anisotropía en la interacción hiperfina: Los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento hiperfinas también difieren dependiendo de la posición del monocristal frente al campo, como se observa en la figura 14. La anisotropía en este caso se debe a que el momento magnético nuclear también va a influir en el momento del espín de manera distinta en función de la orientación, así como él mismo se va a ver influido por el campo externo de diferente manera según la orientación del núcleo frente a dicho campo.

Los espectros de monocristales sirven para entender el efecto de la anisotropía, pero sin embargo, en la mayoría de los casos los experimentos de EPR en estado sólido se llevan a cabo con materiales policristalinos. En este caso la muestra está constituida por un gran número de monocristales orientados al azar en el espacio, de manera que todas las orientaciones posibles del cristal frente al campo externo son igualmente probables. Por ello los espectros de EPR en estos casos no son líneas estrechas, si no que absorben en un rango de campo dado.

En la figura 15a) aparece el espectro de una especie policristalina con simetría axial y su correspondiente 1ª derivada. En este espectro se pueden distinguir tres zonas:

- g_{\parallel} : es el valor correspondiente del campo para el cual se obtiene el primer pico de absorción. En el sistema axial se denomina factor g “paralelo” puesto que corresponde a los cristales orientados con el eje z en la misma dirección del campo (g_{zz}).
- g_{\perp} : es el valor correspondiente al campo para el cual se obtiene el segundo pico de absorción, para el caso de simetría axial. Se denomina factor-g “perpendicular” puesto

que corresponde a los cristales orientados con los ejes x y o y en la misma dirección del campo ($g_{xx}=g_{yy}$). La absorción en g_{\perp} en estos casos es más intensa que para g_{\parallel} , ya que, al ser los ejes x e y equivalentes, por probabilidad se encuentran el doble de moléculas con esa orientación.

- La zona intermedia entre las anteriores corresponde con los cristales orientados en todas las posibles posiciones intermedias entre los tres ejes tridimensionales. Como se aprecia en la 1ª derivada del espectro de absorción esta zona desaparece puesto que la pendiente de absorción es constante.

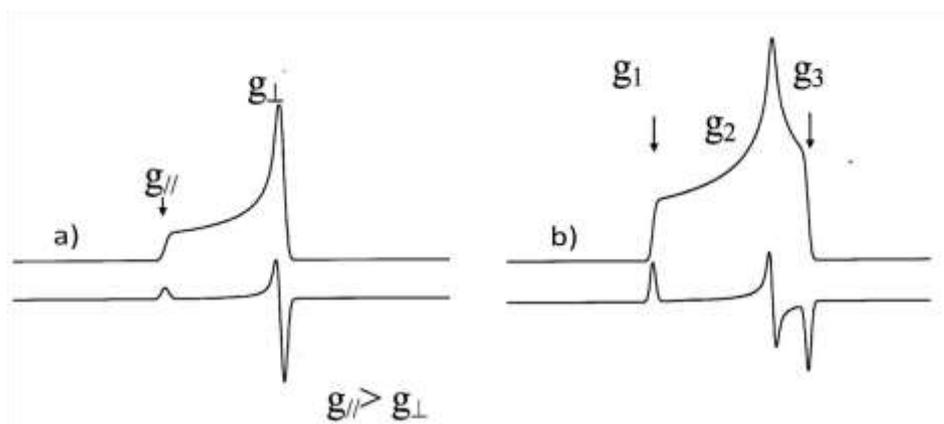


Figura 15: Bandas de absorción de EPR y sus correspondientes primeras derivadas de una muestra policristalina para especies con simetría: a) axial; b) rómbica ($x \neq y \neq z$).

Por otro lado en la figura 16, se observa el espectro de una muestra de Cu(II) con simetría axial, donde se puede apreciar la anisotropía tanto en el factor- g como en la constante de acoplamiento hiperfino. Sin embargo, normalmente en los espectros experimentales de Cu(II) el acoplamiento hiperfino en la componente perpendicular no se distingue.

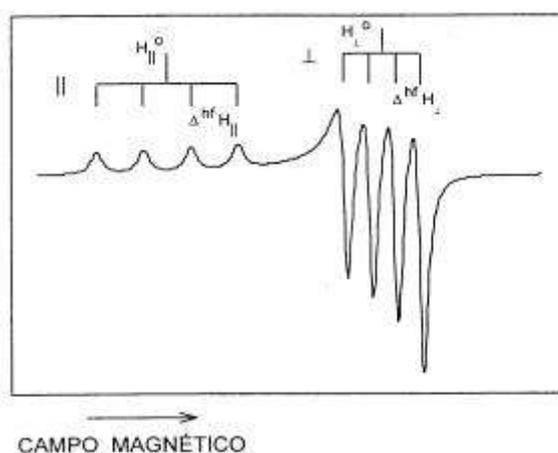


Figura 16: Espectro de Cu(II) en simetría axial, con $S=1/2$ e $I=3/2$.

2. MATERIALES

2.1. Zeolita SSZ-13 intercambiada con Cu

El catalizador SSZ-13 es un material cristalino con estructura zeolítica tipo CHA (chabazita). La celda unidad de la estructura se puede observar en la figura 17, y está compuesta por un doble anillo de 6 miembros (D6R) y por otra unidad estructural denominada “cha”. Es una zeolita de tamaño de poro pequeño, con aperturas de anillos de 8 miembros ($3,8 \times 3,8 \text{ \AA}$) y una densidad de red de $14,5T/1000 \text{ \AA}^3$.

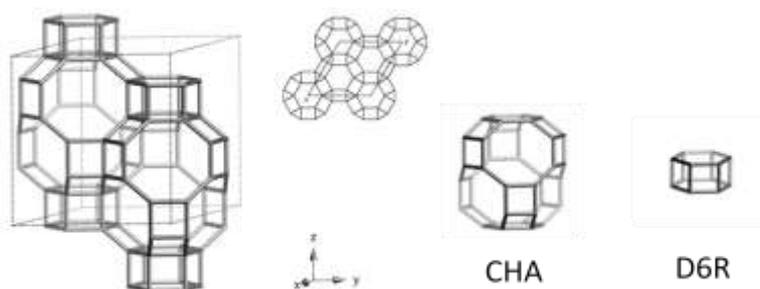


Figura 17: Celda unidad (izquierda) y unidades estructurales (derecha) de la zeolita SSZ-13.

Los cationes de intercambio se sitúan encima de los anillos de 6 miembros (unidad estructural D6R), que a su vez se encuentran encima y debajo de los anillos de 8 miembros que conforman los canales, como aparece en la figura 18. En el caso del catalizador utilizado en este proyecto, el metal intercambiado es el cobre Cu(II) y su localización dentro de la estructura es importante, ya que va a influir en diversos factores como son la geometría de coordinación y el estado de oxidación, lo que va a afectar a la actividad de los sitios activos de Cu en la reacción [50].

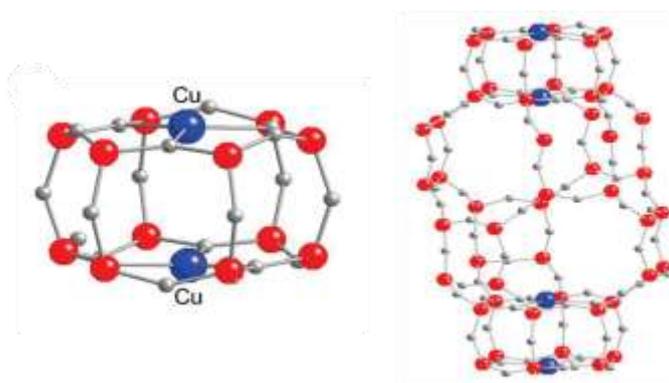


Figura 18: Localización de los cationes de intercambio en la estructura de la zeolita SSZ-13.

2.2. Zeolita IM5 intercambiada con Cu

La zeolita IM5, con estructura tipo IMF, es un material policristalino que posee una celda unidad más complicada y grande de lo habitual, con 24 átomos de Si no equivalentes y 5 unidades estructurales distintas (figura 19). Posee un sistema de canales bidireccionales con anillos de 10 miembros (de radio variable entre $4,8$ y $5,6 \text{ \AA}$) y un tercer canal que cruza con los

anteriores provocando una intersección y confiriéndole a la zeolita una estructura tridimensional. Posee una densidad de red de $17,7T/1000\text{\AA}^3$.

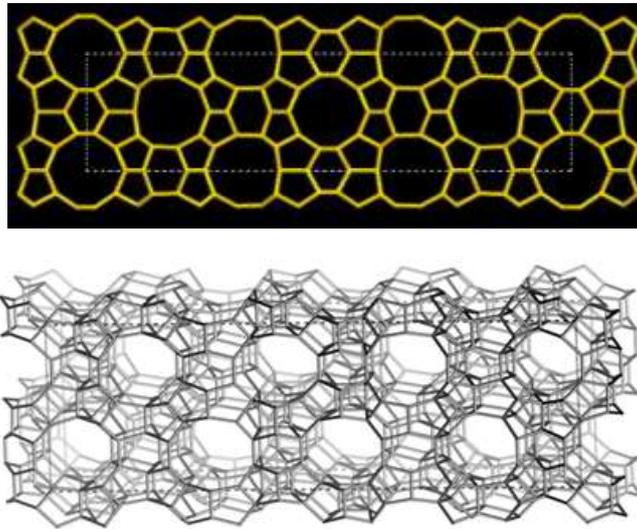


Figura 19: Representación de la celda unidad de la zeolita IM5 en el plano xy (arriba) y en tres dimensiones (abajo).

El metal de intercambio se va a situar en los anillos de 6 miembros preferentemente, seguido de los de 5 miembros como lugares más favorecidos (ver figura 19 arriba) [15].

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

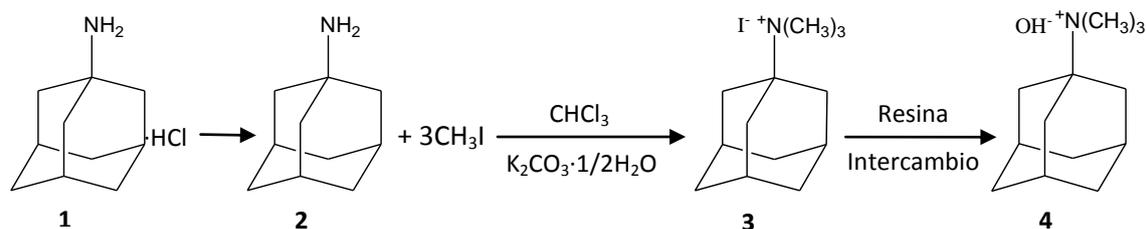
3.1. Preparación de la zeolita Cu-SSZ-13

3.1.1. Síntesis del agente director de estructura (SDA)

Para la síntesis del material SSZ-13 se utiliza el hidroxilo de N,N,N-trimetiladamantamonio (RN-OH o **4**) como agente director de la estructura (ADE), que se sintetiza a partir del hidrocloreuro de adamantamina, producto comercial, mediante tres etapas sintéticas (Esquema 1).

La primera etapa consiste en la obtención de 1-adamantamina (**2**) a partir del hidrocloreuro de 1-adamantamina (**1**). Para ello se disuelve el compuesto **1** en agua y se añade un exceso de 1,5mol de NaOH a la disolución para neutralizar todo el ácido (HCl). A continuación, se añade cloroformo a la disolución para aislar la amina **2**, que se extrae en la fase orgánica mientras que la fase acuosa que contiene la sal NaCl se desecha. Se añade sulfato de magnesio para secar posibles trazas de agua que hayan podido quedar en la disolución orgánica, y por último se filtra el desecante y se evapora el disolvente para obtener la amina.

El siguiente paso es la metilación de la amina **2** para obtener yoduro de N,N,N-trimetiladamantamina (**3**). Para ello se pesan 50 g (330mmol) del compuesto **2** en un matraz redondo, donde se añaden 620ml de cloroformo y 124 g de carbonato potásico hidratado (750mmol de $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ al 99%, Sigma-Aldrich). A continuación, y en agitación, se añaden gota a gota 30ml de yoduro de metilo (482 mmol CH_3I al 99%, Acros Organics, $d=2,28g/ml$). Transcurrido un tiempo después de la total adición del agente metilante se retira el baño de hielo y se deja agitando dos días; al segundo día se añaden otros 15ml de yoduro de metilo y se deja en agitación otros dos días. Pasado ese tiempo, se filtra la mezcla de reacción, se evapora el disolvente en el rotavapor y se luego se añade dietil éter (Et_2O) y se filtra la amina lavando con el mismo disolvente. Finalmente se seca el producto obtenido a vacío durante la noche.



Esquema 1: Etapas sintéticas para la obtención del agente director de estructura.

Los 96,3 g de yoduro de N,N,N-trimetiladamantamonio (RN-I), compuesto **3**, obtenido se disuelve en agua con agitación y se le añaden 300g de resina Amberlite IRN-78 de intercambio, filtrada y lavada con agua previamente. Se deja la mezcla en agitación toda la noche, y al día siguiente se filtra la resina obteniendo una disolución acuosa de **4**. Se coge una muestra de la disolución y se valora con otra disolución 0,1N de HCl, para calcular la

concentración obtenida de OH^- , o lo que es lo mismo del producto obtenido (0,372mmol/g). Esta disolución del agente director de estructura será la utilizada en la síntesis de la zeolita.

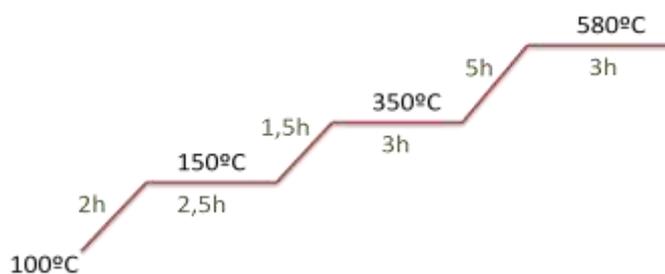
3.1.2. Síntesis de la zeolita SSZ-13

La zeolita SSZ-13 fue sintetizada en medio OH^- para una relación $\text{Si}/\text{Al}=15$, de manera que la composición del gel de partida es la siguiente:

Si/Al	Composición del gel
15	1SiO₂ : 0,033Al₂O₃ : 0,32 RN-OH : 44H₂O

Para la preparación de 4 g de zeolita, se parte de 70 g de gel. Para ello se pesan en un matraz 65,9 g de la disolución de RNOH preparada (0,372 mmol/g, $\text{PM}=211,35$ g/mol), a la que se le añade 0,13 g de aluminio metálico (Merk). La mezcla se tapa con un septum, que se pincha con una aguja para dar salida al hidrógeno formado en la disolución. La mezcla se deja en agitación hasta que todo el aluminio esté disuelto, lo cual puede llevar varios días. Al final de este proceso, el peso de la disolución debe ser de 66 g, con el fin de cumplir con la composición del gel especificada en la tabla, de manera que si pesa menos habrá que añadir el correspondiente peso en agua. Una vez la composición de la disolución es la correcta, se añaden 11,515 g de SiO_2 (Ludox AS40) y 1,58 g más de agua. Se agita la disolución durante unas horas para homogeneizarla y finalmente el gel obtenido se introduce en 4 autoclaves, que se incorporan en una estufa con rotación a 150°C durante 7 días.

Una vez transcurrido el tiempo de síntesis, se realiza un análisis de la muestra por difracción de rayos X para comprobar que se ha formado la estructura cristalina deseada y no es amorfo. Una vez comprobado que se ha formado la zeolita, se procede a la calcinación del material según la rampa de temperatura que aparece en el esquema 2.

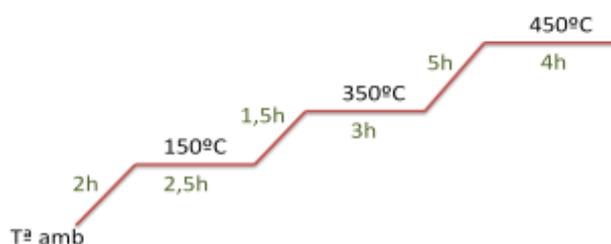


Esquema 2: Rampa de temperaturas utilizada para la calcinación de la zeolita SSZ-13.

3.1.3. Intercambio catiónico

El método empleado para la inserción del metal de transición, en este caso el cobre, en la estructura del catalizador es el método del intercambio iónico. Para ello se disuelve la cantidad deseada de acetato de cobre (CuAc_2 , Aldrich al 98%) en agua destilada, y se añade la zeolita. La mezcla obtenida se deja agitando a temperatura ambiente durante 24h, y transcurrido ese tiempo se ajusta el pH ácido resultante ($\text{pH}\approx 4$) a pH 6,5 añadiéndole unas gotas de una disolución de amoníaco 3M. A continuación se filtra la disolución, se lava la

zeolita intercambiada obtenida con abundante agua y se seca en la estufa a 100°C. Por último se procede a la calcinación en aire de la muestra según la rampa de temperaturas que aparece en el esquema 3.



Esquema 3: Rampa de temperaturas utilizada para el intercambio iónico.

El catalizador sintetizado, así como el agente director de la estructura, se caracterizan en cada una de las etapas, obteniendo los resultados esperados, que no se muestran en el presente proyecto por brevedad.

3.2. Caracterización de las muestras por RMN

Los espectros de RMN en estado sólido fueron tomados a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV 400WB, para las muestras hidratadas. Los espectros de ^{27}Al fueron medidos en una sonda de 4mm y con una velocidad de giro de 10 kHz, mientras que los de ^{29}Si se realizaron en una sonda de 7mm y con una velocidad de giro de 5 kHz.

3.3. Tratamiento y caracterización de las muestras por EPR

Las muestras de zeolita fresca y después de reacción se les somete a distintos tratamientos térmicos en vacío tal y como aparece en la tabla 2. Los espectros de EPR se miden para cada muestra a dos temperaturas: 100 y 295 K, y en tubos de cuarzo de 5mm en todos los casos. Las medidas a baja temperatura se llevan a cabo con N_2 líquido y con la ayuda de un controlador de temperatura de Bruker.

Los espectros de EPR se registran con un espectrómetro Bruker EMX-12, que opera en la banda X, con una frecuencia y una amplitud de modulación de 100 kHz y 1.0 Gauss respectivamente.

Nombre muestra	Tiempo	Temperatura	Vacío
Hidratada	-	-	-
Evacuada a Tª ambiente	15h	25°C	1e-4 mbar
Evacuada a 150°C	1h	150°C	1e-4 mbar
Evacuada a 250°C	1h	250°C	1e-4 mbar
Evacuada a 350°C	1h	350°C	1e-4 mbar
Evacuada a 450°C	1h	450°C	1e-4 mbar

Tabla 2: Tratamientos llevados a cabo sobre los catalizadores.

La adsorción de O_2 sobre la zeolita IM5Cu se realiza sobre el catalizador previamente activado, para lo cual se calienta a $450^\circ C$ durante 1h a vacío. Para facilitar la adsorción en la zeolita, se introduce la muestra en N_2 líquido, y se adsorben 24mbar de O_2 .

3.4. Cuantificación espectros de EPR. Calibración

La cuantificación de las especies activas en EPR se realiza mediante la doble integración de las señales del espectro, utilizando una referencia externa, en este caso $CuSO_4$.

Para hacer la recta de calibrado se preparan unas mezclas patrones, de manera que se añaden distintas cantidades del sulfato de cobre ($CuSO_4$ hidratado con un 29,7% de peso en $Cu(II)$) a una zeolita en su forma ácida, en este caso una chabazita con relación $Si/Al=18$. Los sólidos se mezclan y homogeneizan bien antes de medir el espectro de EPR a temperatura ambiente y a 100 K, y realizar la doble integración.

Es importante tener en cuenta varios factores a la hora de realizar la cuantificación, ya que éstos van a influir en la intensidad de las señales de los espectros. Además de las variables experimentales del equipo (amplitud de modulación del campo y frecuencia, receptor de ganancia, potencia de microondas, etc.), otras variables experimentales son [51]:

- Volumen de muestra.
- La posición de la muestra en la cavidad.
- Dimensiones del tubo de muestra utilizado.

Estos factores se mantienen constantes para todas las muestras, así como para los patrones de cobre, de manera que todas las intensidades puedan ser comparadas entre sí.

Capítulo 3:
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores que se van a caracterizar en el presente proyecto son por tanto tres: IM5Cu, CHA25Cu y CHA15Cu. Las muestras preparadas han sido previamente analizadas por ICP, de manera que la composición química de las mismas, así como los niveles de intercambio conseguidos, son los que aparecen en la tabla 3. Los catalizadores IM5Cu y CHA25Cu utilizados en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ son también caracterizados.

Catalizador	Si/Al	Cu/Al	% intercambio	% peso Cu
IM5-Cu	11,9	0,65	130	4,47
CHA25-Cu	22,3	0,46	92	1,83
CHA15-Cu	11,4	0,15	30	1,32

Tabla 3: Composición química de los catalizadores obtenida por análisis químico (ICP).

A continuación se describen los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores utilizando las espectroscopias de ^{29}Si y ^{27}Al -RMN y EPR.

1.1. Catalizador IM5-Cu

1.1.1. Caracterización por RMN

Los espectros de ^{27}Al -RMN muestran una única señal a 56 ppm que es característica del aluminio en coordinación tetraédrica en estructuras zeolíticas (figura 20). Los espectros de la muestra antes y después de reacción son iguales, por lo que no han tenido lugar fenómenos de desaluminización en el transcurso de la reacción.

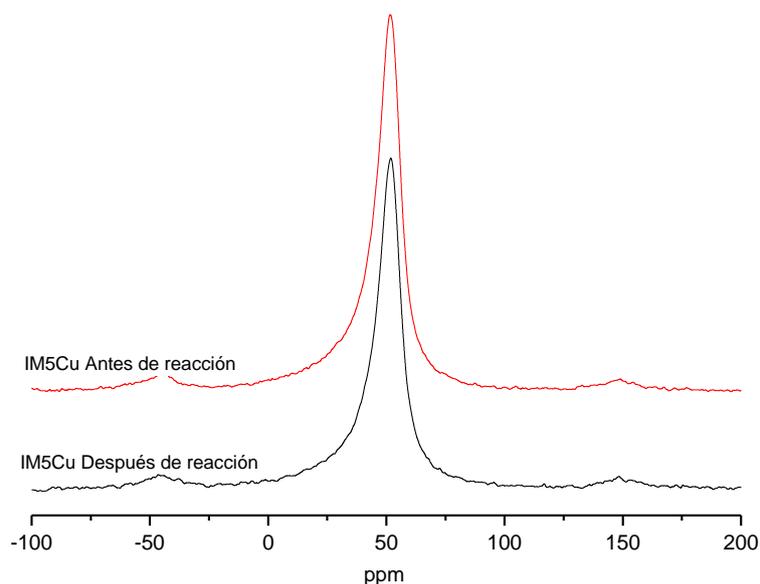


Figura 20: Espectros de ^{27}Al BD MAS RMN para el catalizador IM5 antes y después de reacción.

Los espectros de ^{29}Si -RMN llevados a cabo para las muestras antes y después de reacción se encuentran recogidos en la figura 21. El espectro consiste en una banda ancha asimétrica centrada en -110 ppm, y que corresponde con el solapamiento de las 24 posiciones cristalinas del silicio en la zeolita IM5 [52]. Sin embargo, dado el alto contenido en aluminio de

esta zeolita, a campo bajo también puede haber presente señales solapadas que correspondan con el silicio en coordinación con algún átomo de aluminio Si ((4-n)Si nAl).

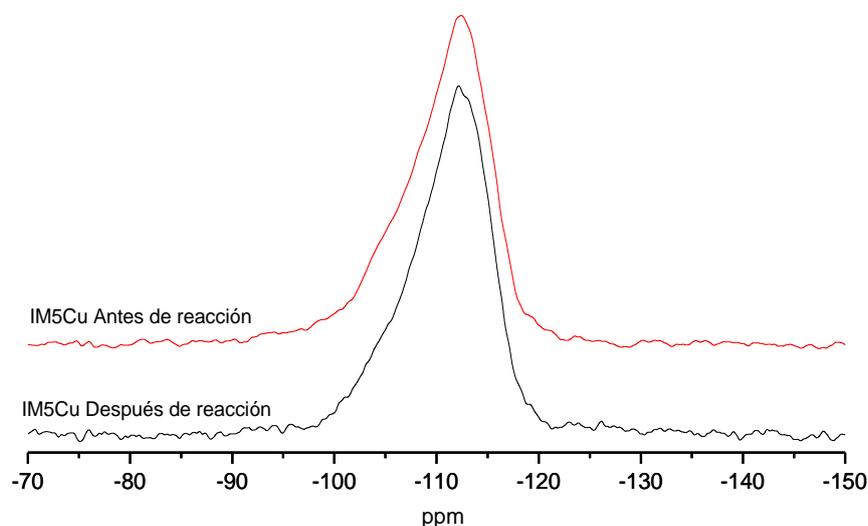


Figura 21: Espectros de ^{29}Si BD MAS RMN para el catalizador IM5 antes y después de reacción.

1.1.2. Caracterización por EPR

Los espectros de EPR para las zeolitas IM5Cu hidratadas, antes y después de reacción, tomados a 100 y a 295 K se muestran en la figura 22. Como se puede ver no existen diferencias en las señales de Cu(II) para las muestras antes y después de reacción, aunque, como se verá más adelante si que hay diferencias en la intensidad.

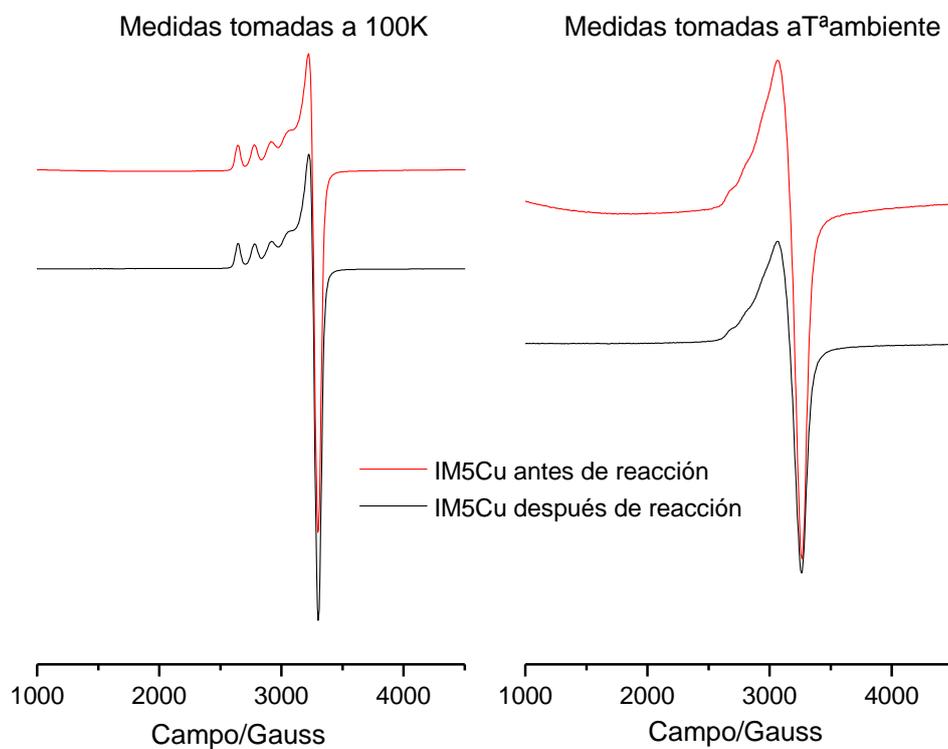


Figura 22: Espectros de EPR para el catalizador IM5Cu hidratado.

Los espectros medidos a baja temperatura (100 K) consisten en una única señal axial correspondiente a especies de Cu(II) mononucleares. Las cuatro bandas de absorción que aparecen a campo bajo corresponden a la interacción hiperfina entre el espín del electrón desapareado y el núcleo magnético de Cu ($I=3/2$). Sin embargo, dicho acoplamiento hiperfino no se observa en la componente perpendicular. Esto puede ser debido a que la constante de acoplamiento hiperfino en esta componente es de menor magnitud y la resolución de los espectros en este caso no es suficiente para observar el fenómeno.

Por otro lado, en los espectros tomados a temperatura ambiente se observa un ensanchamiento de la señal, que disminuye la resolución en la región paralela del espectro a bajo campo. Dado que las muestras se encuentran hidratadas, el ensanchamiento de la señal se debe a la movilidad de las moléculas de agua que se encuentran en la esfera de coordinación del Cu (II), que promedian los parámetros de EPR del espectro [53]. Esto puede ser también la razón por la cual no se observa el acoplamiento en la componente perpendicular para la muestra hidratada, aún cuando las medidas se realizan a baja temperatura. Aún así, en general la resolución obtenida en los espectros es mayor a baja temperatura, por lo que de aquí en adelante solamente se mostraran los tomados a 100 K.

Cuando se llevan a cabo los tratamientos térmicos en vacío, el espectro de EPR cambia considerablemente, como se observa en la figura 23. A medida que va aumentando la temperatura de evacuación, los espectros de las muestras antes y después de reacción se complican con el tratamiento, evolucionando de manera distinta.

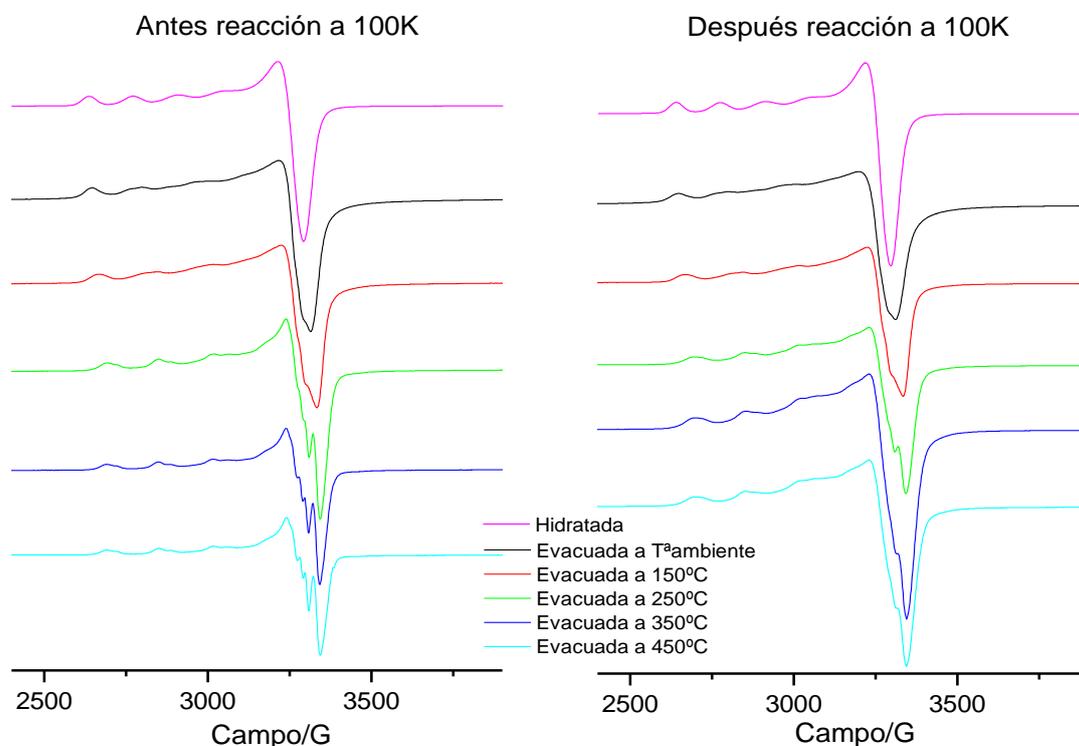


Figura 23: Espectros de EPR del catalizador IM5Cu antes y después de reacción medidos a 100 K.

En la figura 24 aparece ampliada la componente paralela de los espectros de la muestra IM5Cu antes de reacción. Para la muestra hidratada se observa una señal a $g_{\parallel}=2,38$ con una constante de acoplamiento hiperfino de $A_{\parallel}=139$ Gauss, y en la componente perpendicular una banda a $g_{\perp}=2,08$. Estos parámetros corresponden a un complejo de Cu(II) hidratado en coordinación octaédrica [24-30].

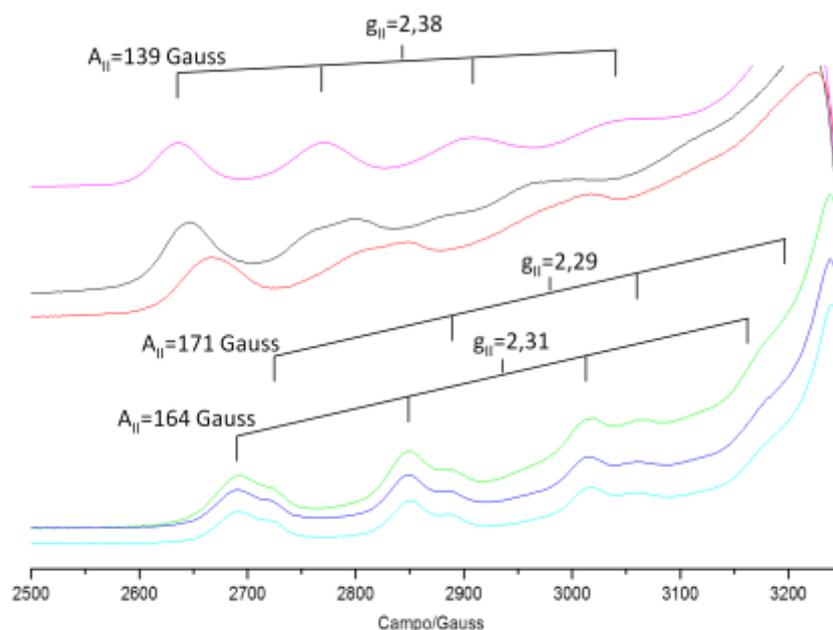


Figura 24: Detalle de las bandas en la región paralela del espectro del catalizador IM5Cu antes de reacción y para los distintos tratamientos realizados.

Cuando se evacúa la muestra a temperatura ambiente durante 15h, se observa cómo la señal del Cu(II) hidratado disminuye en intensidad y se va ensanchando, a la vez que aparece una nueva señal desplazada a campos ligeramente mayores. Cuando se evacúa a 150°C prácticamente desaparece toda la señal de Cu hidratado, observándose cuatro bandas muy anchas.

Cuando la muestra es tratada a 250°C se observan bien resueltas dos nuevas señales, correspondientes con la aparición de dos nuevas especies de Cu(II), distintas de la especie hidratada octaédrica. Así se observa una señal a $g_{\parallel}=2,31$ y $A_{\parallel}=164$ Gauss, debida al metal en un entorno de coordinación con simetría de pirámide cuadrada distorsionada; y otra señal a $g_{\parallel}=2,29$ y $A_{\parallel}=171$ Gauss asignada al Cu(II) en coordinación planocuadrada distorsionada [29].

Un fenómeno observado en el acoplamiento hiperfino en la componente paralela es que la constante de acoplamiento no es constante para todas las líneas, es decir, a medida que aumenta el campo aumenta ligeramente la separación entre las bandas de la misma señal. Esto ocurre normalmente cuando, o bien la relación $B_{\text{aplicado}}/A_{\parallel}$ es pequeña, o bien la constante de acoplamiento A_{\parallel} es muy alta y se producen interacciones de 2º orden que llevan a la asimetría en la estructura hiperfina de la señal.

En la figura 25 se muestra en detalle la región perpendicular del espectro. Como se puede observar, al aumentar la temperatura del tratamiento, se produce la aparición de nuevos picos en esta banda. A medida que la muestra se va deshidratando, el Cu se encuentra en menor estado de coordinación, y se acerca más a la estructura zeolítica, lo que reduce el movimiento de la especie paramagnética y permite observar la estructura hiperfina en la componente perpendicular. En esta región ocurre lo mismo que en la anterior, y la estructura hiperfina aparece bien definida cuando la muestra se evacúa por encima de 250°C.

La interpretación de las componentes perpendiculares es muy compleja y se necesitaría de un programa de simulación que deconvolucionase el espectro en las correspondientes señales. Sin embargo, se podrían definir los siguientes parámetros $g_{\perp}=2,07$ y $A_{\perp}=18$ Gauss, que ya han sido publicados anteriormente para estudios de la ferrierite [29]. Además se observa que el fenómeno comentado anteriormente, referido al aumento en la separación de los picos correspondientes al acoplamiento hiperfino con el aumento en el campo aplicado, es en este caso de mayor magnitud. El pico restante a mayor campo posee un factor de $g_{\perp}=2,07$ y no se observa estructura hiperfina.

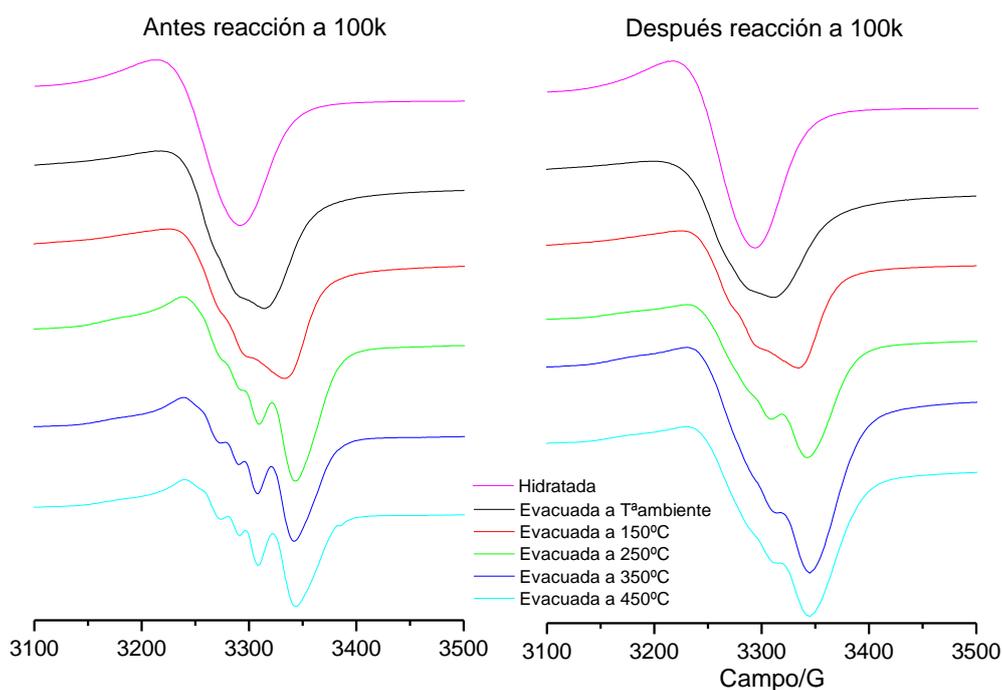


Figura 25: Detalle de la señal en la región perpendicular del espectro para el catalizador IM5Cu antes y después de reacción, para las temperaturas de evacuación indicadas.

Si se comparan los espectros de la zeolita IM5Cu antes y después de reacción (figuras 25 y 26), se puede decir que ambos presentan las mismas señales y por tanto que ambas muestras poseen las mismas especies de Cu(II). Sin embargo, hay dos diferencias muy importantes: una radica en la intensidad como se verá más adelante, y la otra viene de la aparición de una banda ancha superpuesta a las señales de las especies mononucleares axiales del Cu(II), para el catalizador después de reacción.

Esta nueva señal no se puede asignar bien debido a su anchura y a su superposición con las otras señales. No obstante, su existencia es evidente tanto en la región de campo bajo (figura 26) como en la de campo alto (figura 25), disminuyendo la resolución de la estructura hiperfina, sobretudo en la región perpendicular del espectro.

Esta banda tiene un factor g isotrópico $g_{iso} \approx 2,17$, no presenta acoplamiento hiperfino, y se ha observado y asignado previamente a especies diméricas de Cu(II) [54]. Esta señal se ha observado únicamente en zeolitas con un elevado porcentaje de intercambio en Cu(II), como es el caso de esta muestra, donde las distancias Cu(II)-Cu(II) se hacen más pequeñas y se produce el acoplamiento entre los espines electrónicos de ambos átomos. Esta interacción espín-espín es la responsable de que la señal tenga una anchura elevada (≈ 500 Gauss).

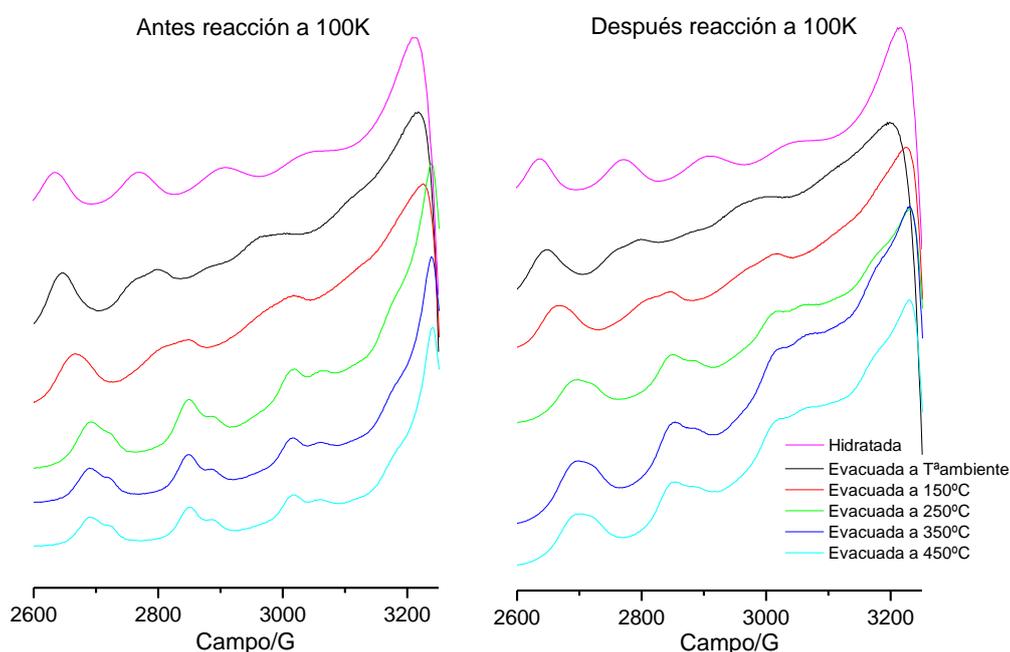


Figura 26: Detalle de la señal en la región paralela del espectro para el catalizador IM5Cu antes y después de reacción, y para los distintos tratamientos realizados.

Estos dímeros de Cu se han atribuido a la formación de clústers de CuO en los canales de la zeolita, donde los átomos de Cu(II) interactúan entre sí por su cercanía en el espacio. Por ello, se llevó a cabo el espectro de EPR de una mezcla física de CuO y zeolita IM5 sin Cu, con el fin de observar esta señal en el espectro, pero no se obtuvo señal alguna. Esto se debe a que en las partículas del óxido en este caso son de gran tamaño, y debido a la gran interacción entre espines, el tiempo de relajación es muy rápido, y la señal es tan ancha que no se puede detectar. Sin embargo, en otros estudios han observado señal para el CuO llevando a cabo un intercambio catiónico con nitrato de Cu(II) y calcinando el material resultante durante 16h a 450°C y en O₂. En este caso, las partículas de CuO son más pequeñas y están más dispersas, lo que puede ser la razón para que se observe señal de EPR [55].

1.2. Catalizador CHA25-Cu

1.2.1. Espectros de RMN

En la figura 27 se observa el espectro de ^{27}Al -RMN, para el cual se obtiene una única señal intensa a 56 ppm, del aluminio en posición tetraédrica dentro de la red cristalina de la zeolita. No se observan diferencias para las muestras antes y después de la reacción, por lo que se puede deducir que no se ha producido la desaluminización del catalizador y que éste es estable en las condiciones de reacción utilizadas.

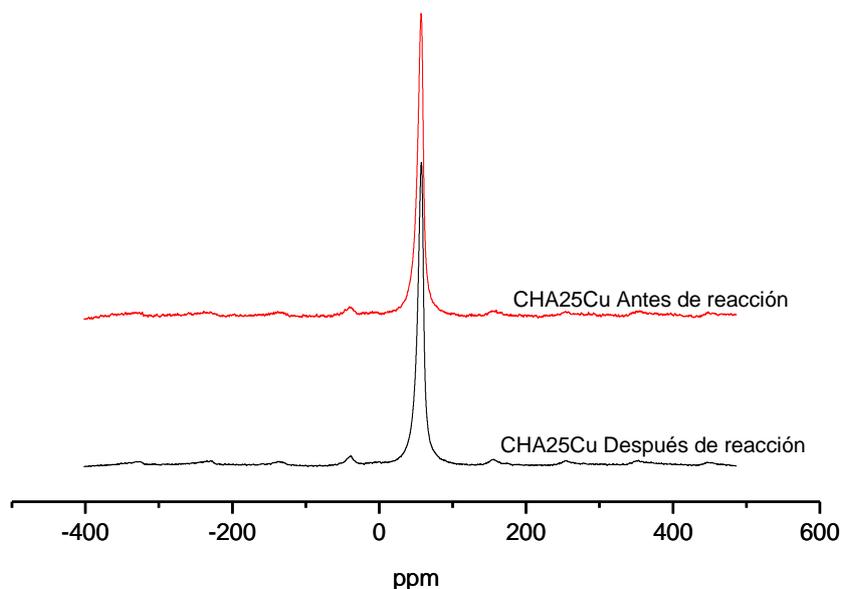


Figura 27: Espectros de ^{27}Al BD MAS RMN para el catalizador CHA25Cu antes y después de reacción.

En la figura 28 se observa el espectro RMN de ^{29}Si de pulso simple, donde aparecen tres señales a -101, -105 y -110 ppm. Ésta última señal es asimétrica, lo que indica que debe estar formada por al menos dos resonancias muy próximas. Por ello se realiza la deconvolución de esta señal y la simulación del espectro completo, obteniendo cinco picos como aparece en la tabla 4.

δ/ppm	Integral
-101.26	6.79
-105.22	17.46
-109.90	15.88
-111.10	12.77
-111.41	47.11

Tabla 4: Resultados de la simulación del espectro de ^{29}Si -RMN.

La asignación de estos picos se puede realizar con la ayuda del experimento de polarización cruzada, que consiste en la transferencia de magnetización del ^1H al ^{29}Si , aumentando la intensidad relativa de los núcleos de Si próximos a protones. Las tres señales a -109,9, -110,1 y -111,4 ppm, obtenidas en la deconvolución de la banda a -110 ppm, se deben a especies de silicio Q^4 ($\text{Si}(4\text{Si})$) en tres posiciones cristalinas diferentes en la red. Por otro lado,

la señal a -105,2 pmm corresponde con un silicio Q^4 con un aluminio en su primera esfera de coordinación ($Si(3Si1Al)$).

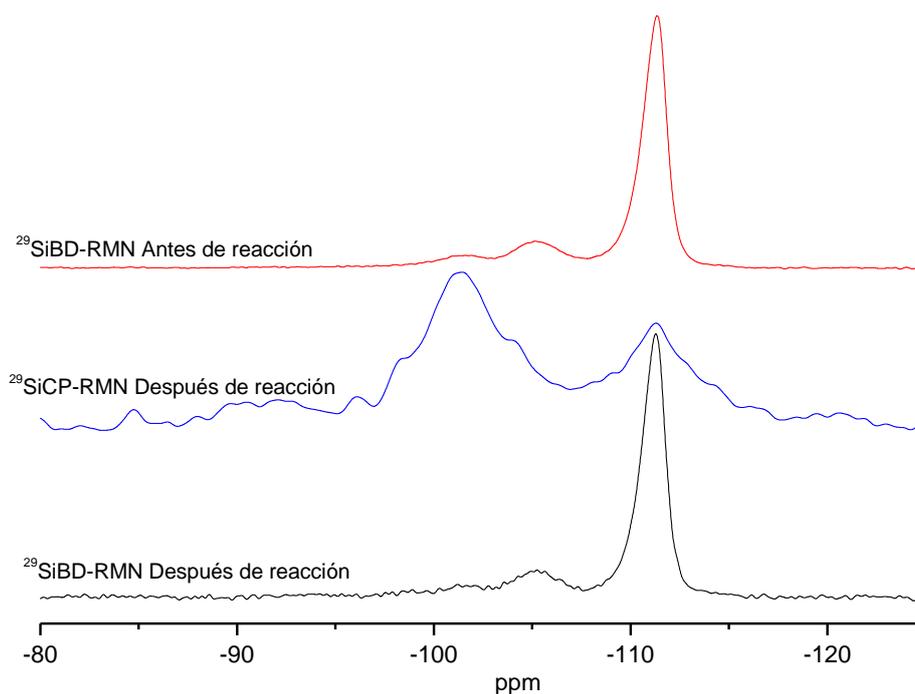


Figura 28: Espectros de ^{29}Si BD MAS RMN para el catalizador CHA25Cu antes y después de reacción, y espectro de ^{29}Si CP MAS RMN para la CHA25Cu después de reacción.

La señal a -101,26 ppm aumenta notablemente en intensidad en el espectro de polarización cruzada, por lo que debe corresponder a especies de silicio con un protón muy próximo y se asigna a silicio del tipo Q^3 ($(SiO)_3-Si-OH$). La presencia de silanoles en la muestra es indicativa de defectos en la red [56].

Por otro lado, de nuevo no se observan diferencias en los espectros de ^{29}Si para las muestras antes y después de reacción, apuntando la estabilidad del catalizador en las condiciones de reacción.

Finalmente, con la asignación realizada para el espectro de ^{29}Si -RMN, se puede calcular la relación Si/Al a partir de la ecuación (44), donde el numerador es la suma de las integrales de todas las señales del espectro, y la I_n es la intensidad de cada una de las señales de silicio con nAl en su esfera de coordinación. Esta relación se refiere únicamente al aluminio contenido en la red cristalina, que en este caso será la totalidad del aluminio en la muestra, según los espectros de ^{27}Al -MAS-RMN.

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum I}{\sum_n 0,25nI_n} \quad (44)$$

La relación molar Si/Al calculada según la asignación realizada de las señales, es una relación Si/Al=22,9, que coincide con la relación obtenida a partir de los resultados del análisis químico (ver tabla 3).

1.2.2. Espectros de EPR

Los espectros de EPR para las zeolitas CHA25-Cu hidratadas, antes y después de reacción, medidos a 100 y a 295 K se muestran en la figura 29. De nuevo los espectros medidos a 100 K contienen la señal axial correspondiente a especies de Cu(II) mononucleares. En los espectros registrados a temperatura ambiente, la movilidad de las moléculas de agua que coordinan al cobre, producen un ensanchamiento de la señal y no se resuelve el acoplamiento hiperfino.

Para la muestra después de reacción, se observa además una banda muy ancha (≈ 4000 Gauss), probablemente debida a impurezas de hierro presentes en el catalizador.

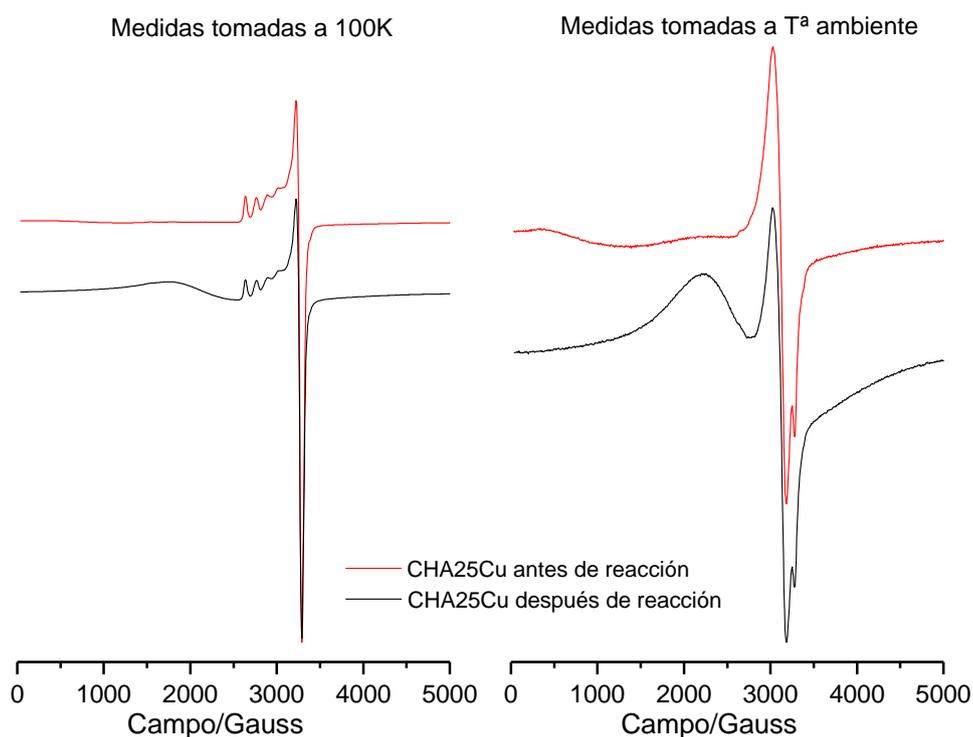


Figura 29: Espectros de EPR del catalizador CHA25-Cu hidratado

Por otro lado, la evolución de la señal axial debida a las especies aisladas de Cu(II) con el tratamiento de evacuación se puede observar en la figura 30. Al aumentar la severidad del tratamiento aparecen más señales, complicando la interpretación de los espectros.

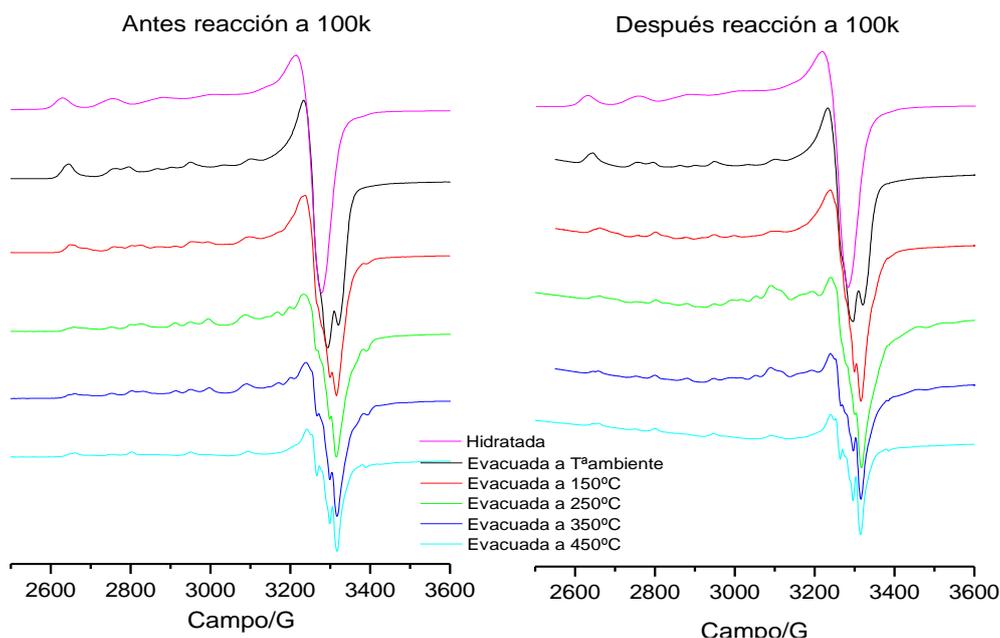


Figura 30: Espectros de EPR del catalizador CHA25Cu bajo distintos tratamientos.

En la figura 31, aparece representada la asignación realizada para la región del espectro de g_{\parallel} paralela (a bajo campo) del catalizador fresco. El catalizador hidratado muestra una señal a $g_{\parallel}=2,40$ con una constante de acoplamiento hiperfino de $A_{\parallel}=128$ Gauss y en la componente perpendicular una banda a $g_{\perp}=2,08$, lo que corresponde a especies de Cu(II) hidratadas en simetría octaédrica. Los valores de estos parámetros varían un poco respecto a los obtenidos para la IM5Cu hidratada, lo que indica que el cobre está en un entorno ligeramente diferente, probablemente porque las dos zeolitas poseen estructuras distintas.

Por otro lado, en el espectro de la muestra hidratada, se observa otra señal a $g_{iso}\approx 2,17$, indicada en la figura 31 con una flecha, debido de nuevo a especies diméricas del metal, como ocurría con la IM5Cu. Además esta señal se encuentra en el catalizador tanto antes como después de la reacción, como se puede ver en la figura 32.

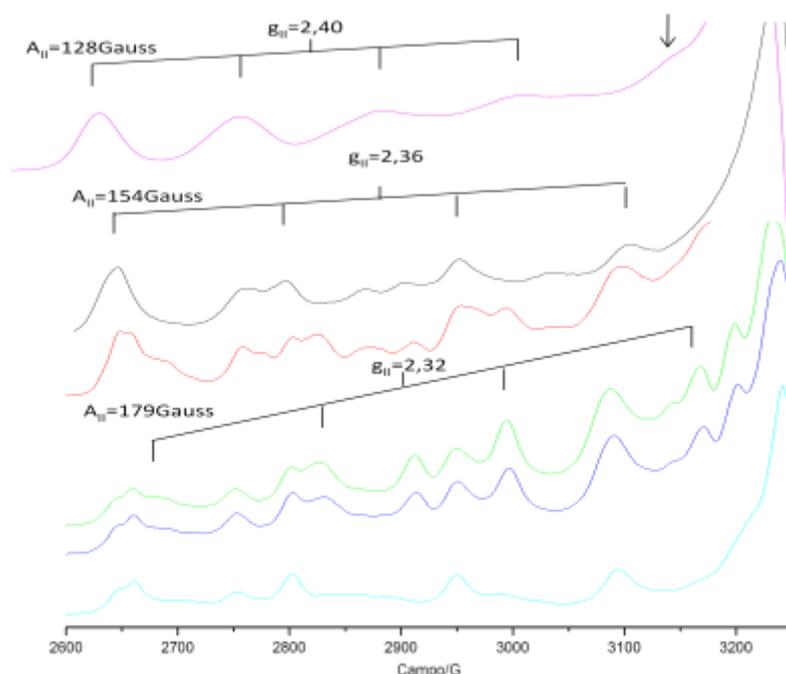


Figura 31: Detalle de la banda paralela y asignación de las señales para el catalizador CHA25Cu.

Al evacuar la muestra es evacuada a temperatura ambiente, se aprecia la aparición de una nueva señal desplazada a campo mayor, con $g_{||}=2,36$ y una constante de acoplamiento hiperfino de $A_{||}=154$ Gauss, que se puede asignar a especies de Cu(II) en coordinación de pirámide cuadrada (figura 31).

Cuando se aumenta la temperatura de evacuación, aparecen mayor número de señales en esta región de la componente paralela $g_{||}$ del espectro. Tras evacuar a 150°C aparece una nueva señal, que se hace más evidente después del tratamiento a 250°C . Ésta nueva señal posee un factor $g_{||}=2,32$ y una constante de acoplamiento hiperfino de $A_{||}=179$ Gauss, parámetros que son característicos del Cu(II) en simetría planocuadrada de coordinación.

En el espectro de la muestra tratada a 350°C no se aprecian cambios respecto al de la tratada a 250°C . Sin embargo, cuando el catalizador es evacuado a 450°C , se observan solamente dos señales, una de las cuales es la atribuida anteriormente a especies de Cu(II) en coordinación de pirámide cuadrada, mientras que la naturaleza de las especies que originan la otra señal no está clara.

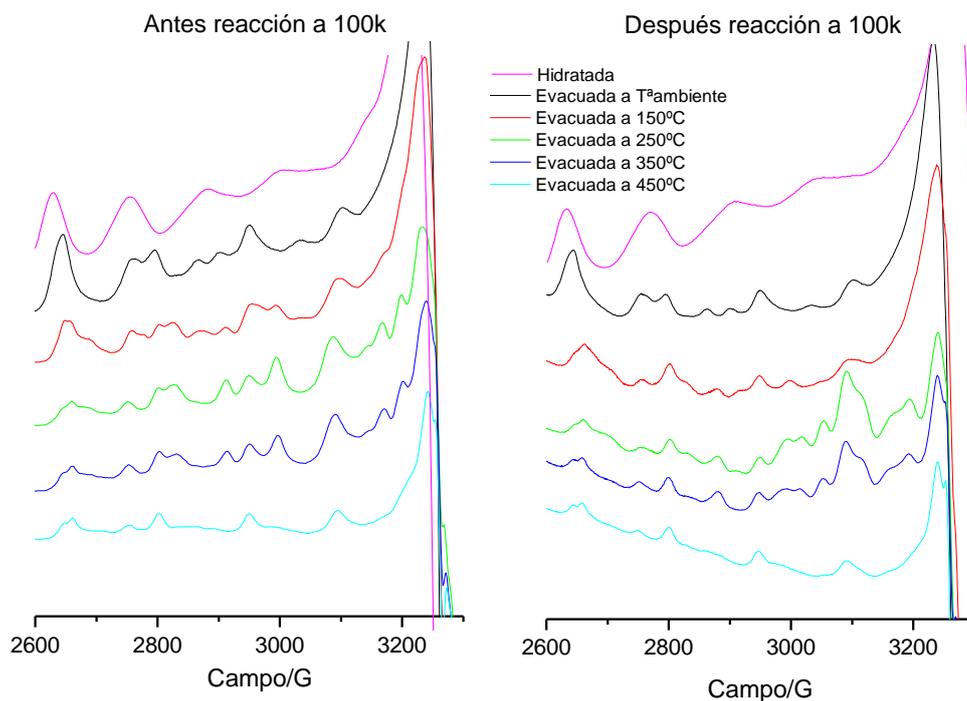


Figura 32: Detalle de la banda paralela de las señales de Cu(II) para el catalizador CHA25Cu.

Los espectros del catalizador antes y después de reacción son diferentes para temperaturas de evacuación en el intervalo 150-350°C. La principal diferencia entre ambas muestras es la banda ancha debida a la presencia de impurezas de hierro, que disminuye la resolución en los espectros de la muestra después de reacción y dificulta la integración de las señales axiales correspondientes a especies mononucleares de Cu(II).

Los espectros obtenidos para este catalizador difieren de los previamente publicados para otros catalizadores de Cu-chabazita. Sin embargo, la presencia de diferentes señales en un espectro de EPR de zeolitas intercambiadas con Cu(II), no tiene por qué estar asociado a la existencia de átomos metálicos con distintos índices de coordinación, ya que existen otros fenómenos que pueden explicar la aparición de varias señales de EPR para la misma especie de Cu(II) como son:

- La distribución del aluminio en los alrededores del metal de transición: si la distribución de aluminios dentro de la estructura de la zeolita es desigual, puede influir en el entorno del metal. Es decir, si por ejemplo existen dos tipos de distribución de Al en la red, cada uno de ellos va a interactuar de forma diferente con el Cu(II), aunque éste se encuentre situado en la misma posición de red y en la misma coordinación. En concreto, se ha demostrado que átomos de Cu(II) situados muy cerca de un núcleo de Al, muestran valores más pequeños del factor g; mientras que factores g más elevados se han asignado a iones de Cu²⁺ a una determinada distancia de un núcleo de Al [58].
- La existencia de dos isótopos de Cu con el mismo espín nuclear I=3/2. Estos isótopos son el ⁶³Cu y el ⁶⁵Cu con una abundancia natural del 69 y el 31% respectivamente. Cada

uno tiene una constante giromagnética diferente (γ_N), y por tanto induce una separación de niveles distinta en el acoplamiento hiperfino. Normalmente, como en el caso de la zeolita hidratada, solamente se observa el acoplamiento hiperfino con el isótopo ^{63}Cu , aunque también se han observado señales debidas al ^{65}Cu en muestras sometidas a tratamientos térmicos [29]. Por tanto, la evacuación podría resolver señales correspondientes a alguna de las especies de Cu(II) ya asignadas interaccionando con el isótopo menos abundante (^{65}Cu).

Estos fenómenos podrían tener importancia a la hora de interpretar los espectros de la figura 32, puesto que además hay que tener en cuenta que en la chabazita el Cu(II) solamente se puede encontrar en una posición de red, y por tanto las posibilidades de obtener distintas especies del metal quedan restringidas únicamente a su coordinación.

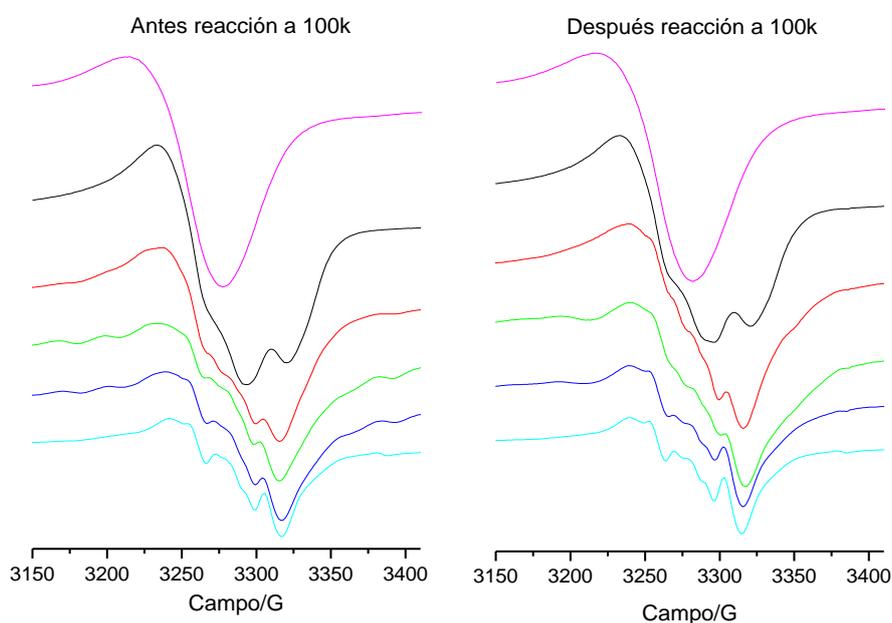


Figura 33: Detalle de la banda perpendicular del espectro del catalizador CHA25Cu.

Por otro lado, la región a campo alto del espectro, donde se puede apreciar la componente perpendicular de la señal, aparece ampliada en la figura 33. Según se va aumentando la temperatura del tratamiento, especialmente a temperaturas superiores a 25°C , se observa mayor resolución en esta región del espectro, y por tanto comienza a aparecer la estructura hiperfina. En este caso se puede apreciar la presencia de al menos dos señales distintas de Cu(II) , cada una con su correspondiente estructura hiperfina. Sin embargo, debido al solapamiento entre estas señales no es posible la determinación de los parámetros de EPR.

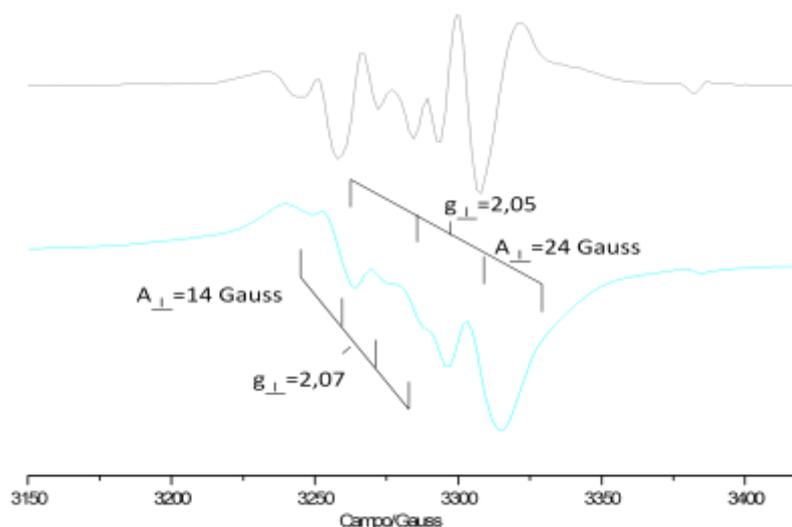


Figura 34: Detalle de la banda perpendicular del espectro del catalizador CHA25Cu y la derivada de la señal.

No obstante, se pueden llegar a asignar las dos señales en el espectro del catalizador después de reacción evacuado a 450°C, con la ayuda de la derivada del espectro, es decir, de la segunda derivada de la línea de absorción. Tal y como se puede observar en la figura 34, las señales encontradas tienen los siguientes parámetros: $g_{\perp}=2,05$ con una constante de acoplamiento de $A_{\perp}=24$ Gauss y $g_{\perp}=2,07$ con $A_{\perp}=14$ Gauss. Señales con estos parámetros se han encontrado también en espectros de EPR de la zeolita Cu-ZSM-5 deshidratada, y se han atribuido a especies de Cu(II) pentacoordinadas en geometría de pirámide cuadrada y a especies de Cu(II) tetracoordinadas en geometría planocuadrada respectivamente [29].

Esta asignación de las señales tiene mucho sentido, puesto que, según la componente paralela del espectro, las especies de Cu(II) en coordinación de pirámide cuadrada empiezan a aparecer con el tratamiento a temperatura ambiente, mientras que las especies planocuadradas no aparecen hasta que el catalizador es tratado a 150°C. Con la componente perpendicular ocurre lo mismo, puesto que para la muestra evacuada a temperatura ambiente en la región perpendicular se puede distinguir una única señal que presenta acoplamiento hiperfino no resuelto, y con un factor g de 2,05, señal atribuida también a las especies de Cu(II) en pirámide cuadrada. Cuando se evacúa a 150°C comienza a aparecer la segunda señal en la componente perpendicular, asignada a especies planocuadradas.

Por otro lado, se puede apreciar también en la figura 33, una señal poco intensa a $g=g_e=2$ que se atribuye a residuos carbonosos en la muestra, que pueden deberse a factores experimentales del tratamiento de las muestras, ya que cuando se tratan a vacío se introduce un algodón al final del tubo para evitar que la muestra pueda saltar a la bomba. También podría deberse a restos de compuestos orgánicos de la reacción, pero esta señal se observa tanto para el catalizador fresco como para el utilizado en la reacción.

1.3. Catalizador CHA15-Cu

1.3.1. Caracterización por RMN

En la figura 35 se muestran los espectros de ^{27}Al BD-RMN del catalizador CHA15 en sus distintas etapas de síntesis, y como se puede observar la zeolita sufre un cambio apreciable cuando es calcinada. De esta manera, la zeolita CHA15 original da una única señal a 56 ppm de aluminio en posición tetraédrica dentro de la red. Cuando la muestra se calcina, aparecen otras dos señales nuevas a 30 y a -3ppm, que corresponden con aluminio pentacoordinado y aluminio octaédrico respectivamente. Esto quiere decir, que se ha formado aluminio extrarred y, por tanto, la relación Si/Al del catalizador habrá aumentado, como se verá a continuación.

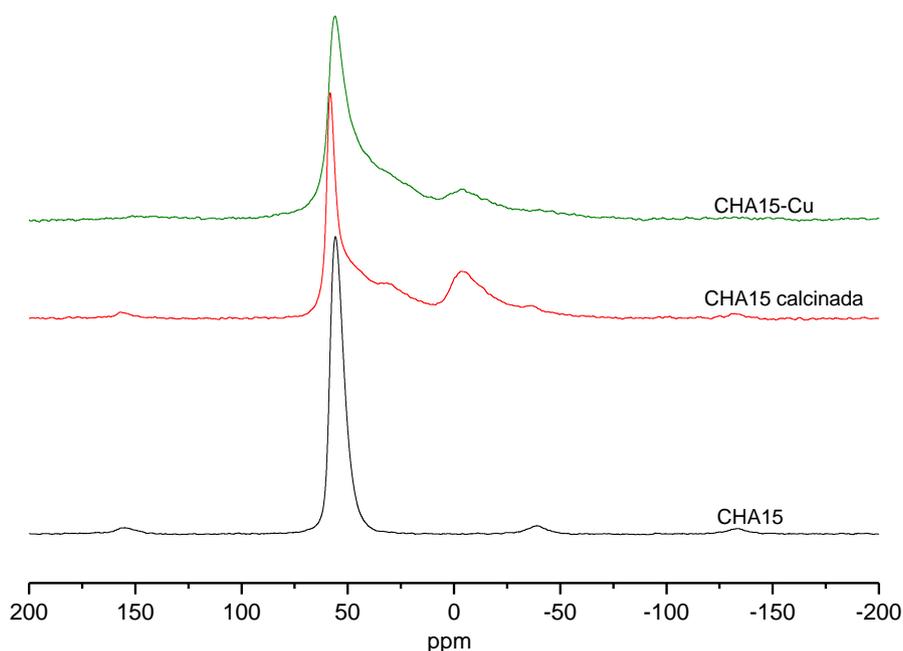


Figura 35: Espectros de ^{27}Al BD MAS RMN del catalizador CHA15Cu en sus distintas etapas de síntesis.

Los espectros de ^{29}Si BD-RMN para el catalizador CHA15 también muestran diferencias apreciables entre la zeolita sintetizada con el agente director de estructura en sus canales y la zeolita calcinada (figura 36). De manera que la señal a -105 ppm correspondiente a silicio con algún átomo de aluminio en su esfera de coordinación, es de mayor intensidad para el catalizador antes de la calcinación. Esto es debido a la desaluminización de la estructura durante la calcinación.

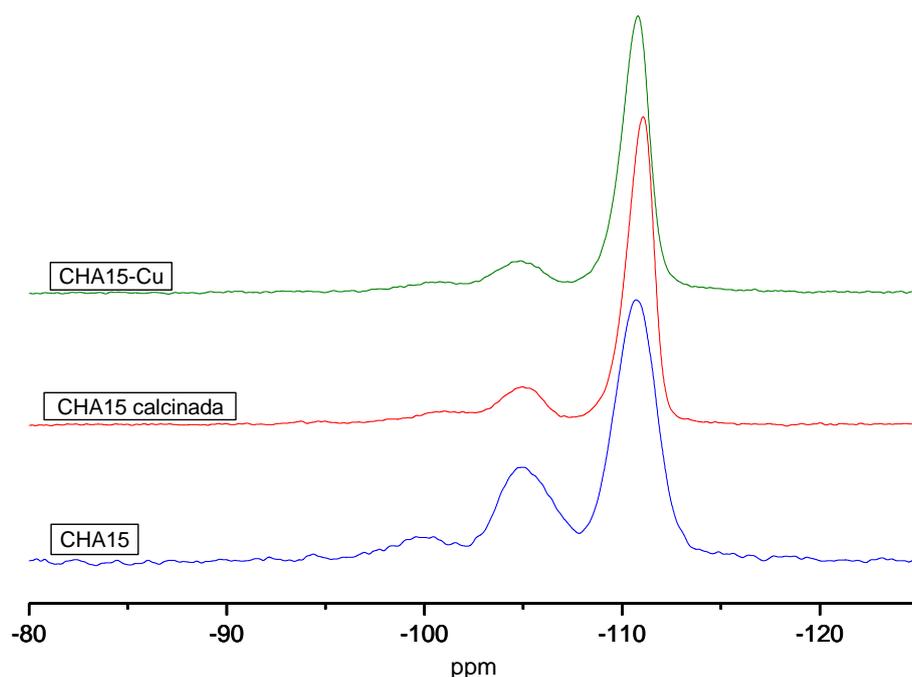


Figura 36: Espectros de ^{29}Si BD-MAS-RMN del catalizador CHA15.

En el espectro de ^{29}Si de pulso simple del catalizador calcinado se observan tres resonancias a -101, -105 y -111 ppm. Las dos últimas señales son asimétricas, por lo que deben ser el resultado del solapamiento de otras dos señales. Por ello se lleva a cabo la deconvolución de dicho espectro, obteniendo los resultados que se recogen en la tabla 5.

δ/ppm	Integral
-100,86	7,49
-104,59	7,90
-105,14	6,60
-110,52	47,04
-111.22	30,97

Tabla 5: Resultados de la simulación del espectro de ^{29}Si -RMN para la zeolita calcinada.

La asignación de las señales se llevó a cabo a partir de los resultados de la deconvolución y con el espectro de polarización cruzada que aparece en la figura 37. De esta manera, la señal a -100,8 ppm corresponde sin duda a especies de silicio ^3Q , es decir, a silanoles que delatan la presencia de defectos en la red cristalina. Por otro lado, las señales que aparecen solapadas a -110,5 y -111,2 ppm pueden atribuirse a silicio ^4Q en distintas posiciones cristalinas. Y, por último, las señales a -104,6 y -105,1 ppm corresponden a especies de silicio ^4Q , pero con 2Al y 1Al en su esfera de coordinación respectivamente. La intensidad de estas señales aumenta débilmente en el espectro de polarización cruzada, respecto al de pulso simple, debido a la proximidad de protones como cationes de intercambio que estabilizan la carga introducida por el aluminio.

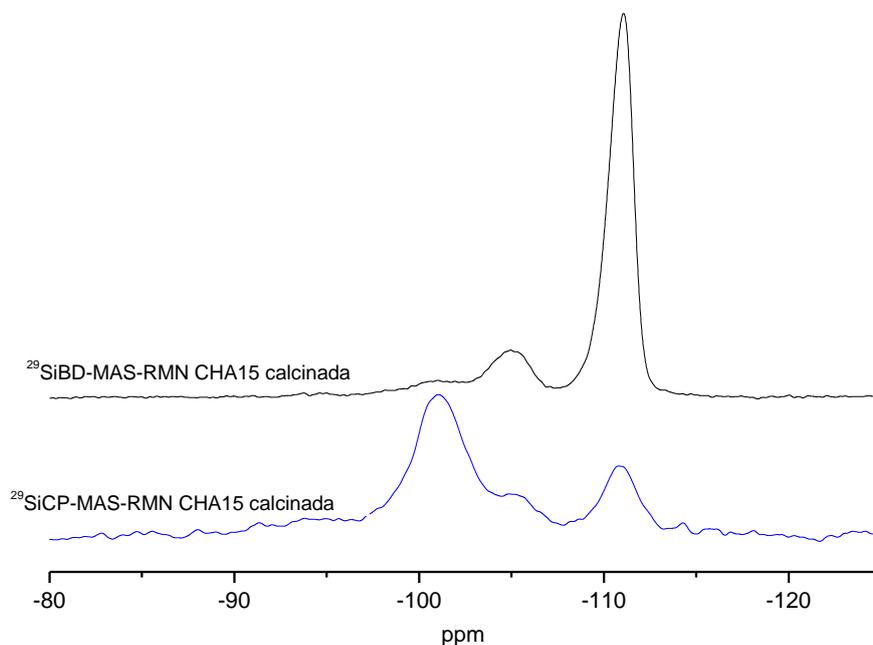


Figura 37: Espectros de $^{29}\text{SiBD}$ y $^{29}\text{SiCP}$ -MAS-RMN para la CHA15 calcinada.

Finalmente, con la asignación realizada y junto con la ecuación (44) se calcula una relación $\text{Si/Al}=20$ para el catalizador CHA15-Cu. Esta relación es mayor que la obtenida a partir del análisis químico, de acuerdo con la desaluminización de la zeolita durante la calcinación. La presencia de aluminios pentacoordinados y octaédricos también puede jugar un papel importante en catálisis, puesto que aportan acidez Lewis al catalizador; aunque por otro lado, al salir de la red cristalina hayan disminuido el número de centros ácidos Brönsted.

1.3.2. Caracterización por EPR

Los espectros obtenidos para el catalizador hidratado aparecen representados en la figura 38. En este caso se observa la señal axial del Cu(II) tanto en los espectros tomados a 100 K como en los medidos a temperatura ambiente. Esta mejora en la resolución del espectro respecto a los catalizadores anteriores se puede explicar por la existencia de especies de Cu(II) aislado, debido al menor porcentaje de intercambio.

No obstante, el espectro a temperatura ambiente de la figura 38 muestra la presencia de la banda ancha a $g \approx 2,16$, debida a especies diméricas de Cu(II). La intensidad de esta señal es mayor que la observada en los catalizadores IM5Cu y CHA25Cu, lo cual no está de acuerdo con lo esperado, puesto que la relación Cu/Al es mucho menor en este caso. Esto puede ser debido a dos posibles fenómenos:

- Los poros pequeños de la estructura de la chabazita dificultan la difusión del acetato de Cu(II) empleado en el intercambio iónico, favoreciendo la formación de estos clústers del metal en la superficie externa del catalizador tras la calcinación. De hecho, el intercambio iónico con Cu(II) en estas zeolitas de poro pequeño, es difícil y es necesario realizarlo varias veces o llevarlo a cabo a temperaturas por encima de la ambiente. Además, se han publicado estudios que demuestran que el acetato de Cu(II), utilizado para el intercambio, descompone dando lugar a partículas de CuO [55].

Sin embargo, según esta suposición debería ocurrir lo mismo para el catalizador CHA25Cu, pero la señal de los dímeros de Cu(II) era mucho menor.

- Otra posibilidad es que, dada la baja relación Si/Al del catalizador CHA15Cu, los átomos metálicos de Cu(II) estén muy próximos en los canales de la zeolita, e interaccionen entre sí.

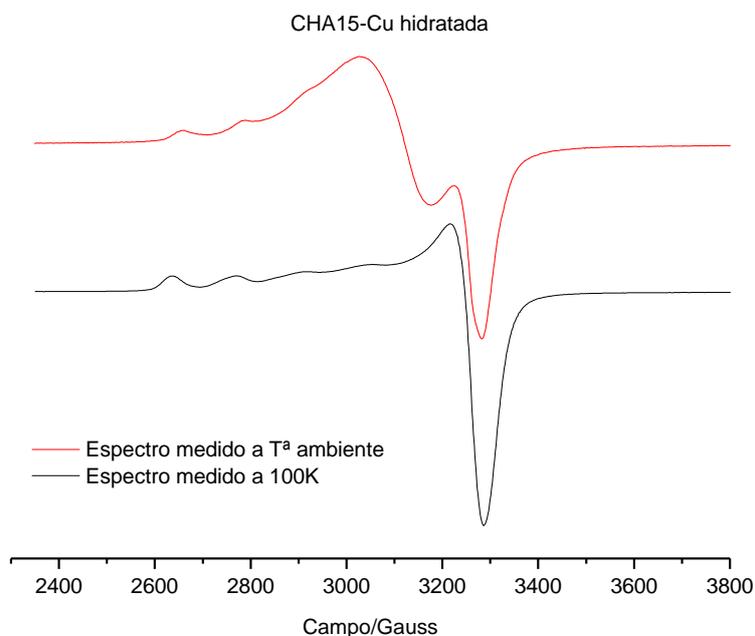


Figura 38: Espectros de EPR del catalizador CHA15Cu hidratado.

Por otro lado, como se puede apreciar en la figura 38, la señal ancha correspondiente a los dímeros de Cu(II) desaparece en el espectro medido a 100 K. El efecto puede deberse a dos suposiciones contrarias:

- La señal es debida a interacciones magnéticas de los espines del Cu(II). Por tanto, estas especies no cumplen la ley de Curie, y la intensidad de la señal disminuye al bajar la temperatura.
- El caso contrario también podría ocurrir. Es decir, que al disminuir la temperatura, la señal se estrecha mucho (aumenta T_2) y aparece totalmente solapada con la señal del Cu(II) mononuclear. Además, en todos los casos, aunque no ha sido mostrado hasta ahora, se aprecia un desplazamiento de la señal a campos mayores en el espectro medido a 100 K, frente al medido a T^a ambiente (ver figura 38).

En este caso, se puede apreciar una nueva señal a $g \approx 4,1$, correspondiente con la transición $\Delta m_s = 2$ para los dímeros de Cu(II), como aparece en la figura 39 [23]. Esta transición no se observa para los catalizadores anteriores IM5Cu y CHA25Cu, probablemente debido a que las especies diméricas se encuentran en menor concentración. Según la figura 38, la señal a $g \approx 4,1$ aumenta a 100 K, lo que apoyaría la segunda de las hipótesis que se acaban de plantear.

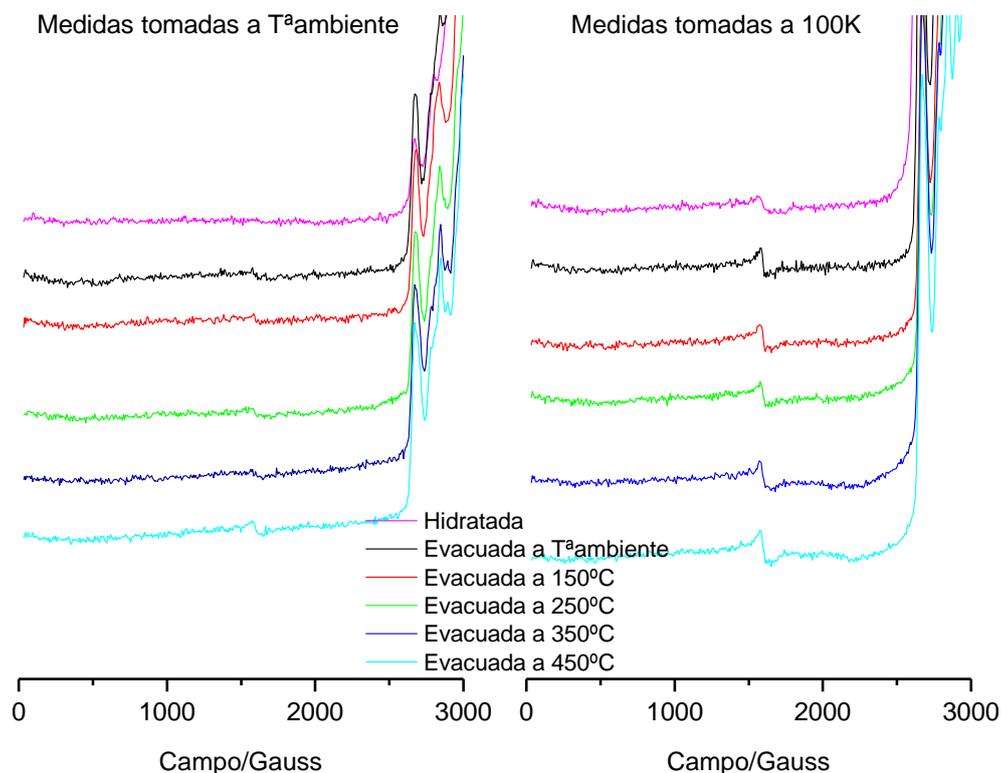


Figura 39: Detalle de la transición a campo bajo debida a especies diméricas en el catalizador CHA15Cu.

La figura 40 muestra la evolución de los espectros del catalizador CHA15Cu sometido a los distintos tratamientos. La evacuación a temperatura ambiente, permite resolver el acoplamiento hiperfino en la región perpendicular del espectro, como ocurría para los catalizadores anteriores.

Por otro lado, cuando la temperatura del tratamiento alcanza los 150°C , comienza a aparecer una señal muy débil a $g=1,94$. Aunque esta señal se podría atribuir a la presencia de restos carbonosos en la muestra, su valor de g está un poco alejado del que cabría esperar para este tipo de especies ($g \approx g_e = 2,002$). Existe también la posibilidad de que este pico corresponda a iones de Cu(II) en simetría trigonal. Es decir, puede darse el caso de que en este catalizador se forme, para temperaturas por encima de los 150°C una especie nueva del metal de menor simetría, en la que los tres ejes del espacio son diferentes. También puede darse simplemente una distorsión del Cu(II) respecto de las simetrías axiales de coordinación.

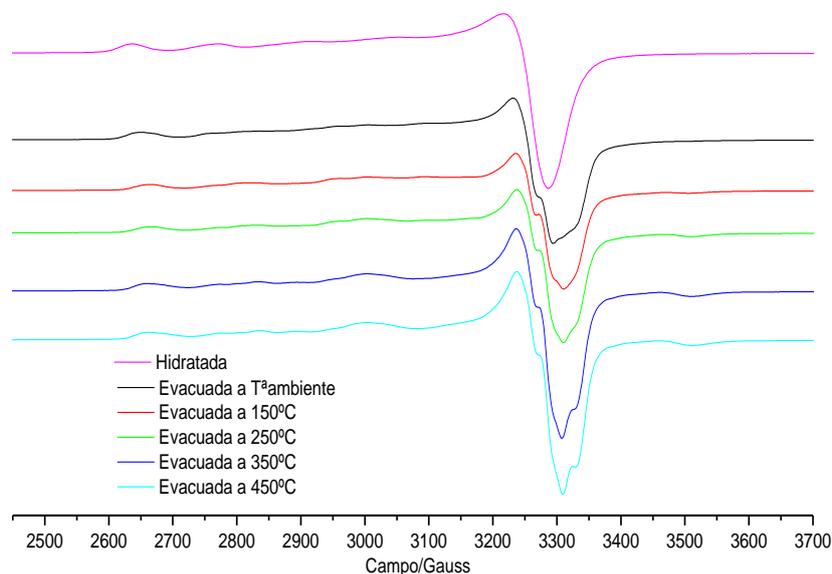


Figura 40: Espectros de EPR medidos a 100 K para el catalizador CHA15Cu sometido a distintos tratamientos.

Pero, para poder dilucidar las especies de Cu(II) presentes en el catalizador después de los sucesivos tratamientos, es necesario fijarse en la región paralela del espectro, de mayor resolución y donde más información se puede extraer. De esta manera, en la figura 41, se indica la asignación de las tres especies de Cu(II) que aparecían también en los catalizadores anteriores.

La señal correspondiente al Cu(II) hidratado aparece a un factor $g_{\parallel}=2,38$ y muestra una constante de acoplamiento $A_{\parallel}=138$ Gauss. Al realizar el tratamiento de desgasificación a temperatura ambiente, se puede observar un cambio en el espectro, ya que aparecen mayor número de señales y se aprecia un ensanchamiento de las mismas. En concreto, aparece una nueva señal a $g_{\parallel}=2,35$ y $A_{\parallel}=147$ Gauss, asignada al Cu(II) en simetría de pirámide cuadrada. Cuando se continúa aumentando la temperatura del tratamiento, comienza a aparecer otra señal a $g_{\parallel}=2,32$ y $A_{\parallel}=164$ Gauss, correspondiente a especies de Cu(II) en simetría planocuadrada. Hay más señales presentes en el espectro, que como ocurría para el catalizador CHA25Cu no se han podido asignar.

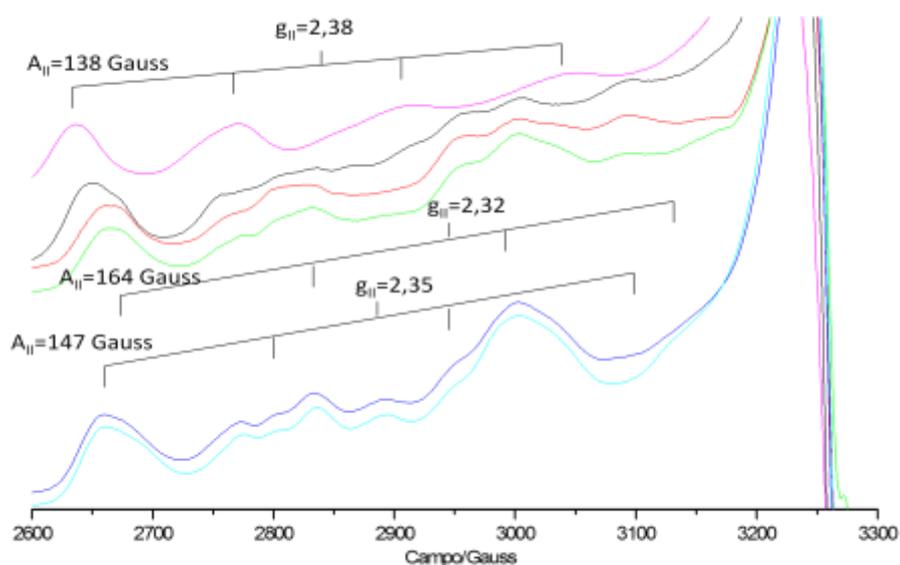


Figura 41: Detalle de la banda paralela y asignación de las señales para el catalizador CHA15Cu.

Por último, aunque la determinación de la estructura hiperfina en la componente perpendicular del espectro, es de nuevo muy difícil, se puede apreciar una señal a $g_{\perp}=2,05$ y $A_{\perp}=22$ Gauss, como aparece en la figura 42. Ésta tiene unos parámetros muy similares a la asignada previamente a especies en simetría de pirámide cuadrada, para el catalizador CHA25Cu. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en el espectro aparece otra señal en esta región perpendicular, solapada con la anterior, que no puede ser asignada.

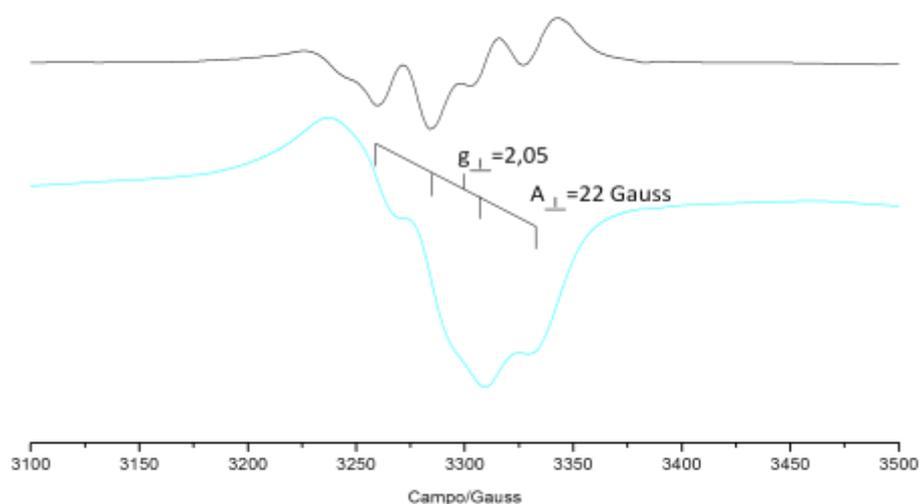


Figura 42: Detalle de la banda perpendicular del espectro del catalizador CHA15Cu y la derivada de la señal.

2. Estudios cuantitativo de los espectros de EPR

2.1. Rectas de calibrado

Los patrones de CuSO_4 preparados se encuentran recogidos en la tabla 6, donde aparece el porcentaje en peso de Cu(II) para cada patrón, así como la cantidad de muestra medida y las integrales referidas al peso de muestra medido (Integral=Integral medida/mg muestra).

%Cu	Tª ambiente			100K	
	mg muestra patrón	Integral (Gain $4,48 \cdot 10^2$)	Integral normalizada	Integral (Gain $4,48 \cdot 10^2$)	Integral normalizada
0,70	18,0	5,544E+07	1,477E+04	2,922E+08	7,822E+04
1,61	18,3	1,568E+08	4,167E+04	7,022E+08	1,874E+05
2,35	18,7	2,229E+08	5,952E+04	9,797E+08	2,607E+05
3,04	18,1	1,369E+08	3,648E+04	1,389E+09	3,720E+05
3,63	18,5	2,179E+08	5,800E+04	1,524E+09	4,075E+05
4,32	18,7	1,068E+08	2,843E+04	1,861E+09	4,985E+05
4,97	18,9	1,426E+08	3,810E+04	2,001E+09	5,359E+05
5,87	18,7	1,677E+08	4,473E+04	-	6,830E+05
6,76	18,7	3,218E+08	8,604E+04	-	-
7,67	18,7	4,418E+08	1,179E+05	-	-

Tabla 6

Como se puede observar en la tabla se calculan las integrales para los espectros medidos con una ganancia de $4,48 \cdot 10^2$, así como las integrales normalizadas. Es necesario llevar a cabo ambos calibrados ya que, en algunos casos como ocurre para los espectros de la CHA25Cu , la integral normalizada no da el valor de la intensidad correcto, como se explica a continuación.

La integral normalizada se calcula teniendo en cuenta tres parámetros de medida: la ganancia del receptor, el número de puntos del espectro y el tiempo de conversión; de manera que si se cambia alguno de los mismos las integrales de las señales sean comparables. Para mejorar la relación señal/ruido del espectro, se puede llevar a cabo la adquisición con un tiempo de conversión más alto, que es el tiempo de medida de intensidad en un mismo punto del espectro, es decir, para un valor fijo del campo externo B_0 . La expresión utilizada por el programa del espectrómetro de EPR para calcular la integral normalizada, considera que al aumentar el tiempo de conversión en la adquisición, la señal pierde intensidad debido a fenómenos de relajación espín-red. Sin embargo, el tiempo de relajación del Cu(II) es largo y por tanto la intensidad no va a cambiar, por lo que el valor de la integral normalizada en estos casos conduce a resultados erróneos.

Esta es la razón por la cual es necesario realizar el calibrado también para un valor de la ganancia del receptor constante como es $4,48 \cdot 10^2$. En concreto fue para la muestra de CHA25Cu donde se tuvo que aumentar el tiempo de conversión para la toma de alguno de los espectros, y por tanto será a la que se aplique esta recta de calibrado no normalizada.

En la figura 43 se representan los datos recogidos en la tabla 6. Como se puede observar, las regresiones lineales realizadas para los datos obtenidos de los espectros a 100 K son muy buenas, con factores $R^2=0,99$. Por lo tanto, las rectas de calibrado a 100 K se pueden utilizar para calcular el % en peso de Cu(II) en las muestras, siempre que se encuentre dentro del rango del calibrado, es decir, para contenidos en Cu del 1-8%.

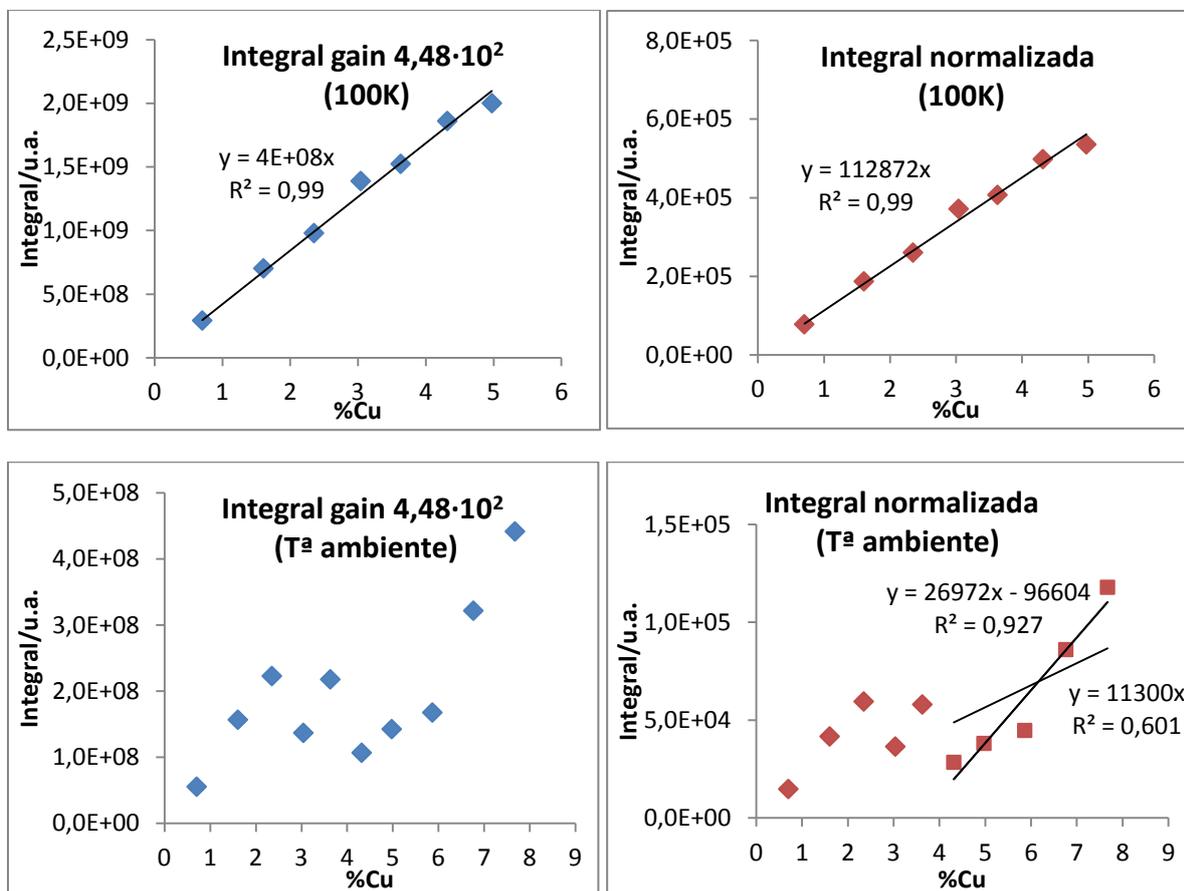


Figura 43: Rectas de calibrado obtenidas.

Sin embargo, cuando se representan los valores de las integrales calculadas a partir de los espectros medidos a temperatura ambiente, no existe linealidad alguna entre los puntos. No obstante, sí que parece existir cierta correlación lineal a partir del 6% en Cu. Se realizó la regresión lineal para estos últimos puntos (ver figura 43) y, aunque parece obtenerse un ajuste aceptable de los datos con un $R^2=0,92$, esta recta de calibrado no pasa por el origen, lo que significa que para una muestra con 0%Cu, se obtendría según el calibrado realizado, que la muestra contiene un 5%Cu. Por el contrario, si se hace pasar la línea por el origen, el ajuste con los datos deja de ser bueno, y se obtiene una $R^2=0,60$.

Por lo tanto, se puede llegar a la conclusión de que, en este caso, solamente se podrá realizar el estudio cuantitativo para los espectros de EPR medidos a 100 K, para los que se aplicarán según convenga las rectas de calibrado que aparecen en la figura 43.

2.2. Cuantificación de las muestras

En la figura 44 se representan las integrales calculadas para los espectros medidos a temperatura ambiente y a 100 K, para cada una de las muestras. Las gráficas muestran gran diferencia en las integrales de los espectros medidos a T^a ambiente y a 100 K, para las muestras hidratadas. Sin embargo, con el primer tratamiento llevado a cabo, de evacuación a T^a ambiente, esta diferencia entre las integrales a ambas temperaturas se hace mucho más pequeña, y se mantiene para los tratamientos consecutivos.

Aunque como se ha visto, la cuantificación de las especies de Cu(II) a partir de los espectros medidos a temperatura ambiente no es correcta, el cambio brusco de intensidad en los espectros después de evacuar a temperatura ambiente, se observa para todas las muestras y se puede explicar por dos posibles fenómenos:

- Puede ser debido a la existencia de especies paramagnéticas que no cumplen la ley de Curie (como son los dímeros de Cu(II)), es decir que su intensidad disminuya al bajar la temperatura, y cuya concentración podría verse aumentada con la desgasificación.
- Estudios recientes que afirman las especies diméricas de Cu(II) son más fácilmente reducibles que las especies aisladas [23]. Según esto, una posibilidad es que los dímeros de Cu(II), cuya contribución a la intensidad de la señal no sigue la misma relación con respecto a la temperatura que las especies aisladas, se reducen con el tratamiento de desgasificación a temperatura ambiente, disminuyendo por tanto en mayor medida la integral para los espectros medidos a 100 K. De hecho, en las figuras 31 y 32, donde aparecen representados los espectros para el catalizador CHA25-Cu, se puede ver cómo la señal a $g \approx 2,16$ (correspondiente a las especies diméricas) desaparece con el primer tratamiento a temperatura ambiente.

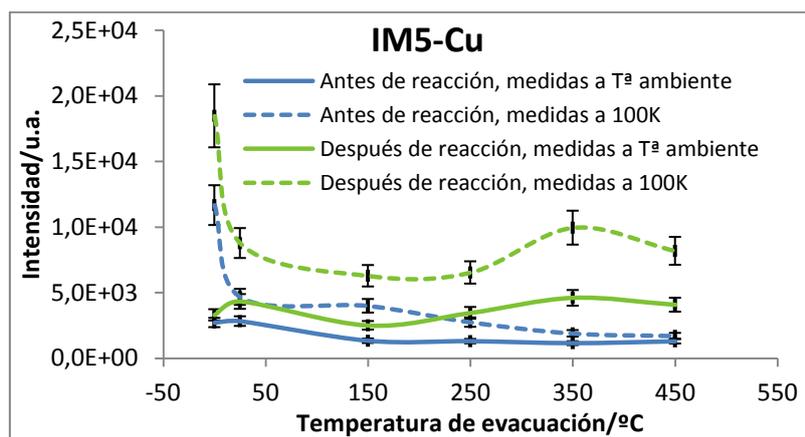


Figura 44: Representación de las integrales de los espectros para las distintas muestras y en función de las temperaturas de tratamiento a vacío. Los datos que aparecen a una temperatura de 0°C corresponden con los catalizadores hidratados, a los que no se les ha sometido a ningún tratamiento.

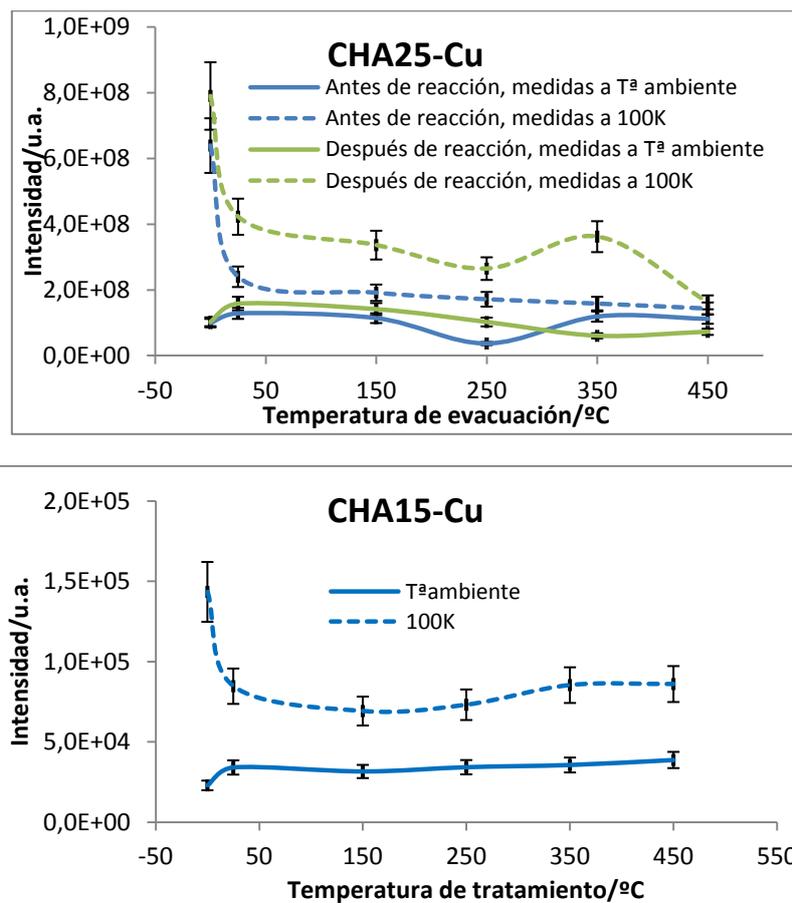


Figura 44 (continuación): Representación de las integrales de los espectros para las distintas muestras y en función de las temperaturas de tratamiento a vacío. Los datos que aparecen a una temperatura de 0°C corresponden con los catalizadores hidratados, a los que no se les ha sometido a ningún tratamiento.

Además, también se han calculado las integrales correspondientes a la señal a $g \approx 4$, que aparecía únicamente para el catalizador CHA15Cu (figura 45), ya que puede dar información de la evolución de las especies diméricas de Cu(II) con los diferentes tratamientos, así como con la temperatura de medida del espectro. De esta manera, se observa que la intensidad aumenta cuando los espectros se miden a 100 K, y disminuye tras el primer tratamiento de evacuación a temperatura ambiente.

Por lo tanto, estos resultados apoyan la interpretación realizada anteriormente, basada en la mayor facilidad de autorreducción de las especies diméricas, de manera que cuando la muestra se evacúa a temperatura ambiente, la intensidad del espectro de Cu(II) disminuye más para los espectros registrados a 100 K.

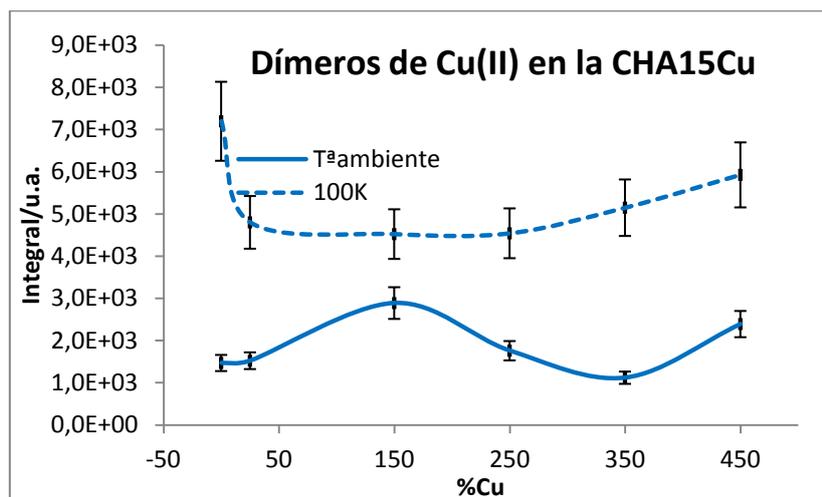


Figura 45: Integrales de la señal a $g \approx 4,1$ correspondiente a dímeros de Cu(II) para el catalizador CHA15Cu.

Finalmente, la cuantificación de los espectros de las muestras medidos a 100 K, realizada con las rectas de calibrado correspondientes, se puede observar en la figura 46. En la representación queda reflejado el %Cu detectado por EPR, que viene dado por la ecuación (45):

$$\%Cu \text{ detectado por EPR} = \frac{\%Cu \text{ cuantificación EPR}}{\%Cu \text{ total}} 100 \quad (45)$$

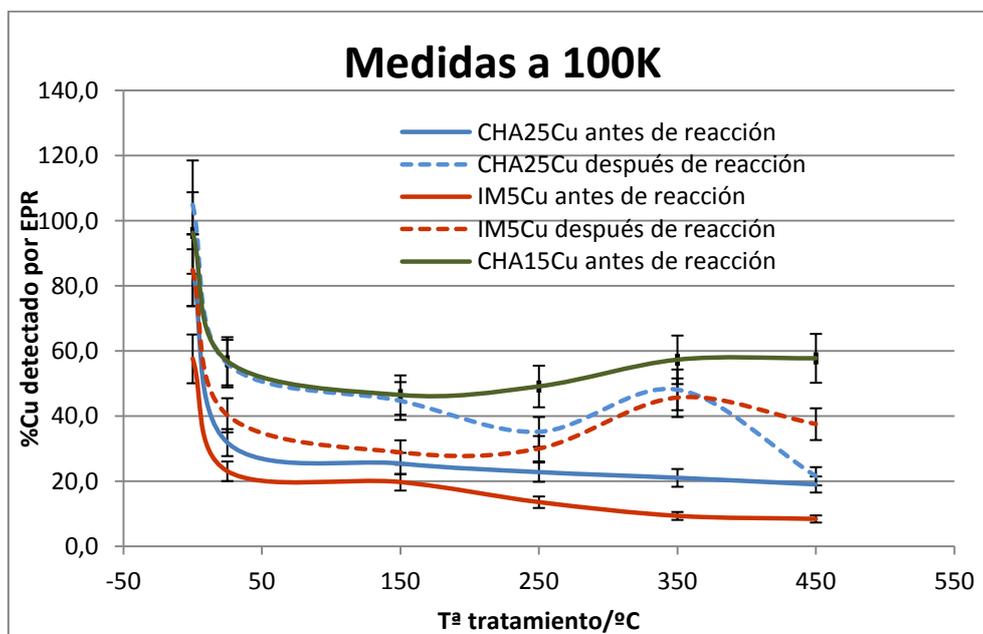


Figura 46: Representación del % de Cu detectado por EPR para las distintas muestras y en función de las temperaturas de tratamiento a vacío. Los datos que aparecen a una temperatura de 0°C corresponden con los catalizadores hidratados, a los que no se les ha sometido a ningún tratamiento.

Observando la gráfica se pueden sacar varias conclusiones:

- El porcentaje de cobre detectado por EPR para los distintos catalizadores aumenta al disminuir el grado de intercambio de Cu(II), según el orden: IM5Cu < CHA25Cu < CHA15Cu, de acuerdo con resultados publicados para la zeolita ZSM-5 [59].
- El valor de la integral obtenida para los espectros de los catalizadores después de reacción es mayor que para los catalizadores frescos, lo cual ha sido atribuido a que especies “silenciosas” en EPR sufren algún cambio que las hace detectables [55].
- En cuanto a la evolución en el porcentaje de Cu detectado por EPR, se observa un comportamiento diferente para los catalizadores frescos y los utilizados en la reacción. Los catalizadores frescos muestran una disminución progresiva del Cu(II) detectado, indicando la formación de especies “silenciosas” en EPR o la reducción a Cu(I).

Sin embargo, los catalizadores CHA25-Cu e IM5-Cu después de reacción, muestran una disminución inicial en el porcentaje de cobre detectado, que vuelve a aumentar cuando las muestras se tratan a 350°C. Este comportamiento se ha atribuido previamente a la formación de especies trigonales de Cu(II) que retienen una molécula de agua en su esfera de coordinación, lo que hace, por efectos en el desdoblamiento del campo cristalino, tengan un tiempo de relajación longitudinal (T_1) muy corto, y por tanto sean indetectables. Estas especies se formarían a temperaturas superiores a 100°C, dando lugar a la disminución en el % de Cu detectado como aparece en la figura 46. Cuando se prosigue con la deshidratación, es decir, cuando se aumenta la temperatura del tratamiento, se desorbe la molécula de agua que permanecía en la esfera de coordinación del metal, provocando un nuevo aumento en el tiempo de relajación de la especie que es detectable por EPR, lo que se traduce en el aumento de la intensidad a la temperatura de evacuación de 350°C [60].

- La disminución en el porcentaje de Cu(II) detectado para las muestras evacuadas a temperatura ambiente es muy significativa, lo cual es muy improbable que sea debido a la autorreducción del Cu(II) a Cu(I) a temperatura ambiente. Por ello, probablemente esta disminución sea debida a la formación de especies “silenciosas” de EPR como proponían los dos últimos mecanismos de autorreducción explicados en la introducción (Cap. 1-3.1.1. ecuaciones: (24-30)).

2.3. Adsorción de O₂

Con objeto de estudiar la accesibilidad de las especies de Cu(II), así como la reoxidación del metal tras los tratamientos térmicos realizados, se llevó a cabo la adsorción de oxígeno en el catalizador IM5Cu evacuado a 450°C. Los espectros obtenidos se pueden observar en la figura 47. Tras la absorción del O₂ se observa un ensanchamiento en las señales de Cu(II), producido por la interacción del espín electrónico del metal con el del oxígeno.

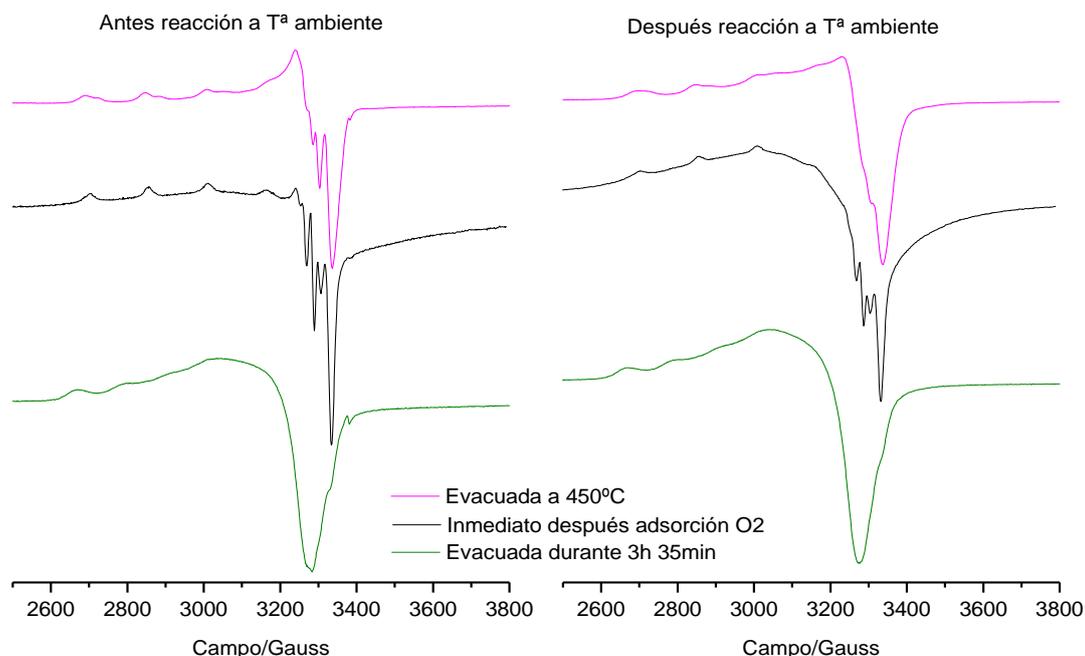


Figura 47: Espectros de EPR medidos a Tª ambiente para el catalizador IM5Cu después de la adsorción de O₂.

En la figura 48 se muestra en detalle la región paralela de los espectros antes y después de la adsorción de O₂ para el catalizador IM5Cu. Como se puede observar la adsorción del oxígeno provoca la desaparición de la señal asignada a especies de Cu(II) en simetría de coordinación planocuadrada (ver figura 24). Por lo tanto, será esta especie de Cu(II) la más accesible al gas y presumiblemente la más accesible también para los gases reactivos en la reacción de NH₃-SCR-NOx.

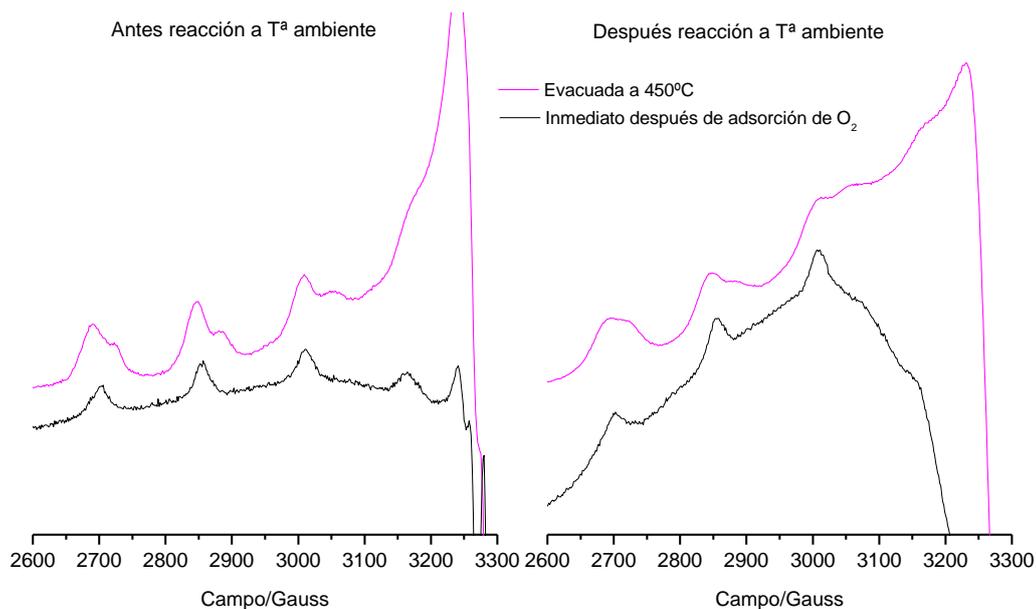


Figura 48: Detalle de la región paralela de los espectros de EPR medidos a Tª ambiente para el catalizador IM5Cu antes y después de la adsorción de O₂.

La evolución en la intensidad de las señales con la adsorción de oxígeno y posterior evacuación del catalizador, se puede observar en la gráfica 49. Partiendo del catalizador deshidratado, se advierte una disminución en la intensidad de la señal paramagnética del Cu(II) debida a la interacción con el O₂, como se explicó anteriormente. Además se puede deducir de la gráfica que la difusión del gas por los poros del catalizador a temperatura ambiente es muy lenta, puesto que la intensidad de la señal continua disminuyendo una semana después de realizar la adsorción.

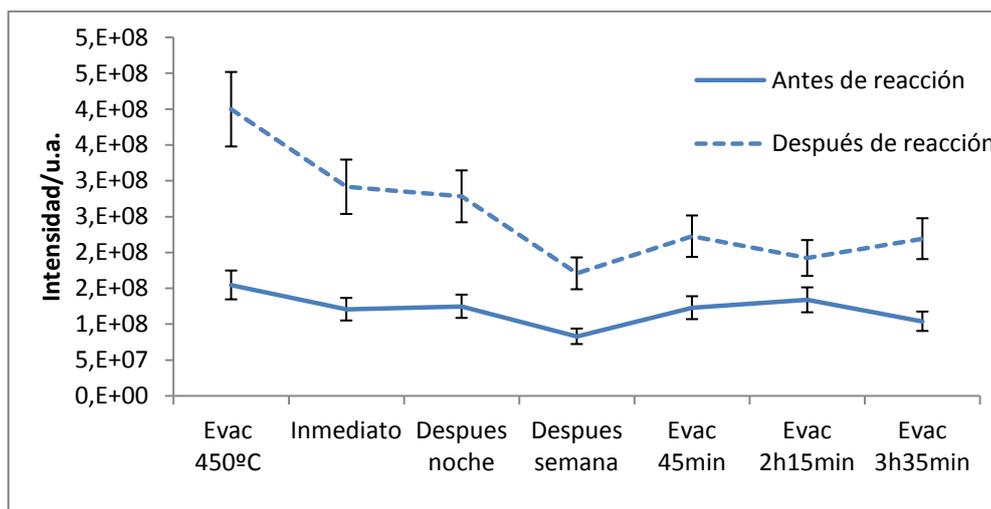


Figura 49: Representación de las integrales de los espectros para el catalizador IM5Cu en función de los distintos tratamientos.

Por otro lado, cuando se evacua la muestra se obtiene un incremento en la intensidad, debido a la desorción del O_2 y por tanto a la disminución en las interacciones que provocaban el ensanchamiento de las señales. Sin embargo, con el tratamiento a vacío a temperatura ambiente no se ha conseguido la reoxidación de todo el Cu(II), para lo que probablemente sea necesario elevar la temperatura o la presencia de agua como promotor.

Finalmente la evolución en la intensidad de la señal observada tras la adsorción de O_2 para el catalizador IM5Cu antes y después de reacción es la misma, aunque siempre se detecta mayor cantidad de Cu(II) para la muestra después de reacción, como ocurre para todos los catalizadores como se ha visto anteriormente.

Capítulo 4:
CONCLUSIONES

1. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado el efecto de la temperatura de evacuación para el intervalo de temperaturas entre 25-450°C sobre tres catalizadores diferentes intercambiados con Cu: IM5 (Si/Al=12, Cu/Al=0,65), CHA25 (Si/Al=22, Cu/Al=0,46) y CHA15 (Si/Al=11, Cu/Al=0,15), así como los dos primeros después de la reacción NH₃-SCR-NO_x también. Las señales de EPR observadas en las muestras estudiadas se resumen en la tabla 7.

Catalizador	$g_{ }$	$A_{ }$ (G)	g_{\perp}	A_{\perp} (G)	Simetría de coordinación
IM5Cu	2,38	139	2,08	-	Octaédrico (hidratada)
	2,31	164	2,07	18	Pirámide cuadrada
	2,29	171	-	-	Planocuadrado
CHA25Cu	2,40	128	2,08	-	Octaédrico (hidratada)
	2,36	154	2,05	24	Pirámide cuadrada
	2,32	179	2,07	14	Planocuadrado
CHA15Cu	2,38	138	2,08	-	Octaédrico (hidratada)
	2,35	147	2,05	22	Pirámide cuadrada
	2,33	164	-	-	Planocuadrado

Tabla 7: Parámetros de EPR obtenidos para los catalizadores estudiados.

A partir de los estudios realizados se pueden sacar varias conclusiones:

- En los espectros de los tres catalizadores hidratados, antes y después de reacción, se observa la señal debida al Cu(II) hexacoordinado en simetría octaédrica, correspondiente al metal coordinado por moléculas de agua además del oxígeno de la estructura del catalizador.
- Las especies de Cu(II) hexacoordinadas desaparecen cuando el catalizador es deshidratado a 150°C, dando lugar a la aparición de nuevas señales en el espectro, que corresponden a Cu(II) penta y tetraordinado en simetría de pirámide de base cuadrada y planocuadrada respectivamente.
- Las señales de EPR correspondientes a especies diméricas de Cu(II) se observan en los los catalizadores de cobre intercambiado en chabazita, así como para la CHA25Cu después de reacción. Pero esta señal solamente aparece en los espectros del catalizador IM5Cu después de la reacción.
- Los catalizadores IM5Cu y CHA25Cu presentan señales de mayor intensidad en el espectro de EPR cuando han sido utilizados en la reacción de NH₃-SCR-NO_x. Este aumento puede ser debido a la formación de especies diméricas de Cu(II) en el transcurso de la reacción, ya que para el caso de la IM5Cu esta especie sólo se observa en el espectro de la muestra después de reacción.

La activación del catalizador para ser utilizado en la reacción de NH₃-SCR-NO_x se lleva a cabo calentándolo a 450°C durante 1 hora en flujo de N₂. En una primera aproximación se puede suponer que este tratamiento es equivalente al de la evacuación de la muestra a la misma temperatura. Partiendo de esta idea, se deduce que las especies de Cu(II) mayoritarias en el catalizador activado son especies mononucleares de Cu(II) en simetría de coordinación de

pirámide cuadrada y planocuadrada, que son las que dominan en el espectro de las muestras evacuadas a 450°C.

Sin embargo, el catalizador CHA15Cu “activado” presenta una cantidad apreciable de especies diméricas de Cu(II), inesperada dado el bajo porcentaje de intercambio para esta muestra (Cu/Al=0,15). Recientemente se han publicado los resultados obtenidos para un catalizador muy similar a éste, y que presenta una elevada actividad en la reacción de NH₃-SCR-NO_x. Los autores proponen las especies mononucleares de Cu(II) como los centros activos del catalizador, basándose en la suposición de que, para una zeolita con tan bajo grado de intercambio iónico, solamente puede haber especies de Cu(II) aisladas en los poros del catalizador [17]. Sin embargo, los resultados de EPR de este proyecto muestran la presencia de especies diméricas de Cu(II) en este catalizador, no detectadas por otras técnicas.

Por otro lado, los estudios cuantitativos de EPR realizados para los tres catalizadores muestran una disminución muy grande en el porcentaje de Cu(II) detectado por EPR cuando las muestras son evacuadas a temperatura ambiente. Dado que la autorreducción del Cu(II) es muy improbable a temperatura ambiente, esta disminución se atribuye a la formación de especies “silenciosas” de EPR por la deshidratación inicial del catalizador, de acuerdo con los correspondientes mecanismos de autorreducción expuestos en la introducción.

Finalmente, también se estudió la adsorción de O₂ sobre el catalizador IM5Cu, llegando a la conclusión de que las especies del metal más accesibles son las que se encuentran en coordinación planocuadrada, por lo que éstas podrían ser también las más accesibles para los gases reactivos NO y NH₃ en la reacción de NH₃-SCR-NO_x. Además se comprobó que la reoxidación del Cu(I) formado durante los tratamientos de evacuación, no tiene lugar únicamente con O₂ a temperatura ambiente.

Los estudios de estos catalizadores serán ampliados en un futuro próximo, de manera que se llevarán a cabo medidas de la reacción insitu con una celda de EPR.

Capítulo 5:
BIBLIOGRAFÍA

1. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sounak Roy, M.S. Hegde, Giridhar Madras. *Applied Energy* 86 (2009) 2283-2297.
- [2] Yvonne Traa, Beate Burger, Jens Weitkamp. *Microporous and Mesoporous Materials* 30 (1999) 3-41.
- [3] Guido Busca, Maria Angeles Larrubia, Laura Arrighi, Gianguido Ramis. *Catalysis Today* 107-108 (2005) 139-148.
- [4] Eduardo Palomares. Diapositivas de *Contaminación atmosférica*. Asignatura "Eliminación de Agentes Contaminantes" del Máster en Química Sostenible.
- [5] M. Tayyeb Javed, Naseem Irfan, B.M. Gibbs. *Journal of Environmental Management* 83 (2007) 251-289.
- [6] S.N. Orlik. *Theoretical and Experimental Chemistry*. Vol. 27, No. 3 (2001) 135-162
- [7] Ronald M. Heck. *Catalysis Today* 53 (1999) 519-523.
- [8] Sung-Won Ham y In-Sik Nam. *Catalysis* 16 (2002) 236-271.
- [9] European Environmental Agency. Web: <http://dataservice.eea.europa.eu/PivotApp>.
- [10] Sandro Brandenberger, Oliver Kröcher, Arno Tissler y Roderik Althoff. *Catalysis Reviews* 50 (2008) 492-531.
- [11] A.E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma. *Catalysis Today* 137 (2008) 261-266.
- [12] Angeles Pulido y Peter Nachtigall. "Correlation Between Catalytic Activity and Metal Cation Coordination: NO Decomposition Over Cu/Zeolites". *ChemCatChem* 1 (2009) 449-453.
- [13] Joseph M. Fedeyko, Bin Chen, Hai-Ying Chen. *Catalysis Today* 151 (2010) 231.
- [14] Neus Blanch Raga. "Reducción Catalítica Selectiva de NOx a bajas temperaturas". Proyecto de final del Máster en Química Sostenible. Diciembre 2010.
- [15] Ning He, Hong-bin Xie, Yi-hong Ding. *Microporous and Mesoporous Materials* 121 (2009) 95-102.
- [16] Ja Hun Kwak, Russell G. Tonkyn, Do. Heui Kim, János Szanyi, Charles H.F. Peden. *Journal of Catalysis* 275 (2010) 187-190.
- [17] Satu T. Korhonen, Dustin W. Fickel, Raul F. Lobo, Bert M. Weckhuysen y Andrew M. Beale. *Chem. Commun.* 47 (2011) 800-802.
- [18] Svetlana A. Yashnik, Zinifer R. Ismagilov, Vladimir F. Anufrienko. *Catalysis Today* 110 (2005) 310-322.
- [19] Isabella Nova, Cristian Ciardelli, Enrico Tronconi, Daniel Chatterjee y Michel Weibel. *Topics in Catalysis* 42-43 (2007) 43-46.
- [20] Hanna Sjövall, Erik Fridell, Richard J. Blint y Louise Olsson. *Topics in Catalysis* 42-43 (2007) 113-117.
- [21] Hai-Ying Chen, Qi Sun, Bin Wen, Young-Hoon Yeom, Eric Weitz y Wolfgang M. H. Sachtler. *Catalysis Today* 96 (2004) 1-10.
- [22] A.V. Kucherov, H.G. Karge, R. Schlögl. *Microporous and Mesoporous Materials* 25 (1998) 7-14.
- [23] Haijun Chen, Masaya Matsuoka, Jinlong Zhang, Masakazu Anpo. *Journal of Catalysis* 228 (2004) 75-79.
- [24] Sarah C. Larsen, Adam Aylor, Alexis T. Bell y Jeffrey A. Reimer. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11533-11540.

- [25] F.X. Llabrés i Xamena, P. Fisticaro, G. Berlier y A. Zecchina. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 7036-7044.
- [26] Sanlin Hu, Jeffrey A. Reimer y Alexis T. Bell. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1869-1871.
- [27] Gemma Turnes Palomino, Paola Fisticaro, Silvia Bordiga y Adriano Zecchina. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4064-4073.
- [28] Patrick J. Carl y Sarah C. Larsen. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6568-6575.
- [29] Patrick J. Carl y Sarah C. Larsen. *Journal of Catalysis* 182 (1999) 208-218.
- [30] Judit Varga, János B. Nagy, János Halász, Imre Kiricsi. *Journal of Molecular Structure* 410-411 (1997) 149-152.
- [31] Wolfgang Grünert, Neil W. Hayes, Richard W. Joyner, Efim S. Shpiro. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10832-10846.
- [32] Hidenori Yahiro, Yasuo Ohmori, Masaru Shiotani. *Microporous and Mesoporous Materials* 83 (2005) 165-171.
- [33] Hidenori Yahiro, Anders Lund, Masaru Shiotani. *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 1267-1278.
- [34] Patrick J. Carl, Sandy L. Baccam y Sarah C. Larsen. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8848-8854.
- [35] V. Umamaheswari, M. Hartmann y A. Pöpl. *Magnetic Resonance in Chemistry* 43 (2005) 205-214.
- [36] V. Umamaheswari, M. Hartmann y A. Pöpl. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19723-19731.
- [37] V. Umamaheswari, M. Hartmann y A. Pöpl. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1537-1546.
- [38] V. Umamaheswari, Andreas Pöpl, Martin Hartmann. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223 (2004) 123-128.
- [39] C. Prestipino, G. Berlier, F.X. Llabrés i Xamena, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Turnes Palomino, T. Yamamoto, C. Lamberti. *Chemical Physics Letters* 363 (2002) 389-396.
- [40] Daniele Biglino, Haitao Li, Roland Erickson, Anders Lund, Hidenori Yahiro y Masaru Shiotani. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2887-2896.
- [41] A.N. Il'ichev, V.A. Matyshak, V.N. Korchak y Yu. B. Yan. *Kinetics and Catalysis* 42 No.1 (2001) 97-103.
- [42] Alexei V. Kucherov, John L. Gerlock, Hung-Wen Jen y Mordecai Shelef. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4892-4894.
- [43] D.V. Mesaros y Cecil Dybowski. *Applied Spectroscopy* 41 (4) (1987) 610-612.
- [44] Zbigniew Sojka. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 37 (3) (1995) 461-512.
- [45] Angelika Brückner, Bernd Kubias, Bernhard Lücke. *Catalysis Today* 32 (1996) 215-222.
- [46] Michael Hunger. *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (2005) 241-255.
- [47] Angelika Brückner. *Adv. Catal.* 51 (2007) 265-308.
- [48] John A. Weil y James R. Bolton. "Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications" Ed. Wiley, 2ª edición.
- [49] J.M. Barandiarán, T. Rojo, J. Vidal, C. Sieiro, E. Giamello, P.J. Alonso, V. Mugnaini, J. Martínez, P. Calle, I. García, A. Alberola, J.C. Conesa, J.M. Clemente. 5ª Escuela Nacional de Resonancia Paramagnética Electrónica. Valencia 2007.
- [50] Dustin W. Fickel and Raul F. Lobo. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1633-1640.

- [51] Gareth R. Eaton, Sandra S. Eaton, David P. Barr y Ralph T. Weber. "Quantitative EPR" Ed. SpringerWeinNewYork.
- [52] Song-Ho Lee, Dong-Koo Lee, Chae-Ho Shin, Yong-Ki Park, Paul A. Wright, Won Mook Lee y Suk Bong Hong. *Journal of Catalysis* 215 (2003) 151-170.
- [53] V.F. Anufrienko, N.N. Bulgakov, N.T. Vasenin, S.A. Yashnik, L.T. Tsikoza, S.V. Vosel y Z.R. Ismagilov. *Doklady Chemistry* 386 (2002) 273-276.
- [54] Chrispin B.O. Kowenje, Barry R. Jones y Charles W. Kanyi. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 900E (2006) *Materials Research Society*.
- [55] J.Y. Yan, G.-D. Lei, W.M.H. Sachtler y H.H. Kung. *Journal of Catalysis* 161 (1996) 43-54.
- [56] Jiri Dedecek, Stepan Sklenak, Chengbin Li, Fei Gao, Jiri Brus, Qingjun Zhu y Takashi Tatsumi. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14454-14466.
- [57] Maggie Zamadics y Larry Kevan. *J. Phys. Chem* 96 (1992) 8989-8993.
- [58] J. Dédecék, Z. Sobalík, Z. Tvaruzková, D. Kaucký y B. Wichterlová. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16327-16337.
- [59] Marijke H. Groothaert, Kristine Pierloot, Annelies Delabie y Robert A. Schoonheydt. *Phys. Chem. Chem. Phys* 5 (2003) 2135-2144.
- [60] J.C. Conesa y J. Soria. *The Journal of Physical Chemistry* 82 (16) (1978) 1847-1850.