

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

“ANÁLISIS DE LA SIMETRÍA DE  $\text{Cu}^{2+}$  EN Cu-  
ZSM-5 DURANTE LA REDUCCIÓN SELECTIVA  
DE  $\text{NO}_x$ ”

TESIS QUE PRESENTA  
MIQ. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES  
PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

## INDICE

	Página
Lista de Figuras	iv
Lista de Tablas	ix
Resumen	x
Capítulo 1. <u>INTRODUCCION</u>	1
1.1 Reducción Selectiva de NO <sub>x</sub> con HC	1
1.2 Reducción de NO <sub>x</sub> sobre Cu-ZSM-5	5
1.3 Especies Paramagnéticas de cobre en Cu-ZSM-5	6
1.4. Objetivos	8
Capítulo 2. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	10
2.1. Preparación de Cu-ZSM-5	10
2.2. Evaluación Catalítica en la Reducción Selectiva de NO <sub>x</sub> con Propano	11
2.3. Caracterización Estructural de los Catalizadores Cu-ZSM-5	12
2.3.1 Reducción a Temperatura Programada	12

<b>2.4 Caracterización de las Especies de Cobre por Resonancia Paramagnética Electrónica</b>	<b>13</b>
<b>2.5 Manipulación de Espectros de RPE</b>	<b>14</b>
<b>Capítulo 3. <u>RESULTADOS Y DISCUSION</u></b>	<b>16</b>
<b>3.1 Introducción</b>	<b>16</b>
<b>3.2 Especies Cu<sup>2+</sup> presentes en Cu-ZSM-5 Antes de Reacción</b>	<b>17</b>
<b>3.3 Evaluación de Cu-ZSM-5 en la Reducción de NO<sub>x</sub> con propano</b>	<b>24</b>
<b>3.3.1 Especies Cu<sup>2+</sup> Después de Reacción Seca o Húmeda Durante Tiempos Cortos (Inhibición Cinética)</b>	<b>26</b>
<b>3.3.2 Desactivación Irreversible y Cambios en las Especies Cu<sup>2+</sup></b>	<b>33</b>
<b>3.4 Cuantificación del Cobre detectado por RPE</b>	<b>40</b>
<b>3.5 Detección de Cu<sup>2+</sup> por RPE en Muestras Hidratadas</b>	<b>44</b>
<b>3.6 Efecto del Pretratamiento en la Detección de Cu<sup>2+</sup> por RPE</b>	<b>50</b>
<b>3.7 Método de Calculo de la Fracción de las Especies de Cu<sup>2+</sup></b>	<b>52</b>
<b>3.7.1 Simulación de Espectros de RPE</b>	<b>54</b>
<b>3.8. Sitios Activos en la Reducción Catalítica Selectiva</b>	<b>61</b>

<b>3.9 Determinación de la Simetría de las especies Cu<sup>2+</sup> a partir de los Parámetros de RPE</b>	<b>68</b>
<b>3.10 Cálculo de la separación de los Niveles de Energía a partir de Modelos de Campo Cristalino y Campo Ligante</b>	<b>71</b>
<b>3.10.1 Modelos de Campo Cristalino</b>	<b>72</b>
<b>3.10.2 Modelos de Orbitales Moleculares (LCAO-MO)</b>	<b>75</b>
<b><u>CONCLUSIONES</u></b>	<b>84</b>
<b><u>REFERENCIAS</u></b>	<b>86</b>
<b>APENDICE A</b>	<b>90</b>
<b>APENDICE B</b>	<b>95</b>
<b>APENDICE C</b>	<b>99</b>

## Lista de Figuras

Figura	Página
1.1. Comportamiento del consumo de combustible, la emisión de NOx y la fluctuación de un motor de gasolina con respecto a la relación Aire a Combustible	3
3.1. Representación esquemática de la cara [001] de la zeolita ZSM-5. [47].	18
3.2. Espectros de RPE para muestras hidratadas de Cu-ZSM-5 medidas a temperatura ambiente (a) y a 77 K (b).	19
3.3. Ampliación de la parte paralela del espectro de RPE para una muestra de Cu-ZSM-5 medida a 77 K y asignación de especies por el método tradicional.	20
3.4. (a) Sección de la parte paralela hiperfina del espectro de RPE de la muestra 2.3-Cu-ZSM-5 después del tratamiento a vacío y oxidación. El espectro experimental y el ajustado se encuentran sobreimpuestos ( $r^2 = 0.9997$ ). (b) Especies Cu <sup>2+</sup> obtenidas mediante desconvolución [37].	23
3.5. Espectros de <sup>27</sup> Al-RMN-AM para muestras de Cu-ZSM-5 sometidas a condiciones de reacción en presencia de 0, 4 y 20 % H <sub>2</sub> O.	27
3.6. Espectros de <sup>29</sup> Si-RMN-AM para muestras de Cu-ZSM-5 sometidas a condiciones de reacción a 673 K en presencia de 0, 4 y 20 % H <sub>2</sub> O.	28

- 3.7. Espectros de  $^{27}\text{Al}$ -RMN-AM para muestras de Cu-ZSM-5 sometidas a 29  
condiciones de reacción a 923 K en presencia de 0, y 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3.8. Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN-AM para muestras de Cu-ZSM-5 sometidas a 30  
condiciones de reacción a 923 K en presencia de 0, y 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3.9. (a) Sección paralela hiperfina del espectro de RPE del catalizador 2.3-Cu- 31  
ZSM-5 después de reacción en presencia de 0 %  $\text{H}_2\text{O}$ . El espectro  
experimental y el ajustado se encuentran sobreimpuestos ( $r^2 = 0.9997$ ). (b)  
Especies  $\text{Cu}^{2+}$  obtenidas de la desconvolución [37].
- 3.10. (a) Sección paralela hiperfina del espectro de RPE del catalizador 2.3-Cu- 32  
ZSM-5 después de reacción en presencia de 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ . . El espectro  
experimental y el ajustado se encuentran sobreimpuestos ( $r^2 = 0.9997$ ). (b)  
Especies  $\text{Cu}^{2+}$  obtenidas de la desconvolución [37].
- 3.11. Espectro experimental de RPE del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 desactivado 34  
durante la reducción de  $\text{NO}_x$  a 673 K en presencia de 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3.12. Ampliación de la sección paralela hiperfina del espectro experimental de RPE 35  
del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 desactivado durante la reducción de  $\text{NO}_x$  a 673  
K en presencia de 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ , y asignación de especies con base en el método  
tradicional.
- 3.13. (a) Sección paralela hiperfina del espectro de RPE del catalizador 2.3-Cu- 36

ZSM-5 desactivado durante reacción en presencia de 10 % H <sub>2</sub> O. El espectro experimental y el ajustado se encuentran sobreimpuestos ( $r^2 = 0.9997$ ). (b) Especies Cu <sup>2+</sup> obtenidas de la desconvolución.	
3.14. Representación esquemática de la cara [100] de la zeolita ZSM-5. El canal principal consta de 10 miembros y es accesible a adsorbatos, mientras que las unidades de 5 miembros (pentasil) no lo son [32]	39
3.15. Espectros de RPE para soluciones diluídas y congeladas de CuCl <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O con diferente concentración.	42
3.16. Curva de calibración de RPE preparada a partir de la doble integración normalizada de los espectros de soluciones diluídas y congeladas de CuCl <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O con diferente concentración.	43
3.17. Cu <sup>2+</sup> detectado por RPE en muestras hidratadas de Cu-ZSM-5 con diferente concentración de cobre.	46
3.18. Patrones de reducción a temperatura programada de muestras de Cu-ZSM-5 con diferente contenido de cobre [18].	47
3.19. Relación molar H <sub>2</sub> /Cu obtenida de los patrones de reducción de muestras de Cu-ZSM-5 contra el porcentaje en peso de cobre en cada muestra.	48
3.20. Cu <sup>2+</sup> detectado por RPE en muestras de Cu-ZSM-5 después de tratamiento a vacío y oxidación	51

3.21. Espectros simulados de RPE de las especies $\text{Cu}_{\text{PL}}$ , $\text{Cu}_{\text{PY}}$ y $\text{Cu}^*$ observadas en el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 durante la reducción de $\text{NO}_x$ .	55
3.22. Comparación entre los espectros experimental (a) y simulado (b) para el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 desactivado durante reacción en presencia de 10 % $\text{H}_2\text{O}$ .	56
3.23. Desconvolución del espectro de absorción del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 después de operación en condiciones secas (0% $\text{H}_2\text{O}$ ) en la reducción de $\text{NO}_x$ por tiempos cortos (12h) [50].	57
3.24. Desconvolución del espectro de absorción del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 después de operación en condiciones húmedas (10% $\text{H}_2\text{O}$ ) en la reducción de $\text{NO}_x$ por 110 h [50].	58
3.25. Fracción de las especies de $\text{Cu}^{2+}$ en cada catalizador, calculadas a partir de la desconvolución de los espectros de absorción [48].	60
3.26. Actividad de Cu-ZSM-5 en la reducción de $\text{NO}_x$ a 673 K en presencia de 10 % $\text{H}_2\text{O}$ y especies $\text{Cu}^{2+}$ detectadas por RPE [50].	64
3.27. Representación esquemática de las cadenas pentaméricas lineales cis y trans en la cara [001] de la zeolita ZSM-5.	65
3.28. Representación esquemática de la localización de la especie $\text{Cu}_{\text{OCT}}$ con base	66



en la posición más probable de los aluminios en la red de la zeolita ZSM-5

- 3.29. Representación esquemática de la localización de las especies  $\text{Cu}_{\text{PY}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  y  $\text{Cu}^*$  con base en la posición más probable de los aluminios en la red de la zeolita ZSM-5. 67
- 3.30. Diagrama de Peisach y Blumberg para Cu-ZSM-5 con base en los resultados de este estudio, la literatura [53] y una serie de compuestos modelo de  $\text{Cu}^{2+}$  [52]. 70
- 3.31. Diagrama de de niveles de energía para las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu-ZSM-5 con base en los modelos de campo cristalino y campo ligante. 83

## Lista de Tablas

Tabla	Página
3.1. Parámetros de RPE calculados por la desconvolución de espectros y especies $\text{Cu}^{2+}$ asignadas para el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 antes de reacción [48].	24
3.2. Resumen de los resultados de reducción selectiva de $\text{NO}_x$ con propano sobre 2.3-Cu-ZSM-5 [18].	25
3.3. Parámetros de RPE para el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 después de reacción en condiciones secas o húmedas por tiempos cortos [48].	37
3.4. Parámetros de RPE para el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 desactivado durante la reducción selectiva de $\text{NO}_x$ con $\text{C}_3\text{H}_8$ [48].	37
3.5. Parámetros perpendiculares experimentales y los resultados de la simulación.	59
3.6. Parámetros obtenidos del modelo de campo cristalino para $\text{Cu}^{2+}$ en simetría tetragonal.	74
3.7. Parámetros obtenidos a partir de las expresiones de orbitales moleculares.	78
3.8. Diferencias de energía $\Delta E_{xy}$ , y $\Delta E_{xz}$ calculadas a partir de los espectros de reflectancia difusa reportados por Praliaud et al. [58].	79
3.9. Parámetros de enlace $\beta_1^2$ y $\beta_1\beta$ para las especies de $\text{Cu}^{2+}$ en Cu-ZSM-5.	80

## Resumen

El catalizador Cu-ZSM-5 ha sido considerado como el catalizador modelo para la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$ . Los sitios  $\text{Cu}^{2+}$  se han caracterizado por diferentes técnicas, como espectroscopías infrarroja (IR), de resonancia paramagnética electrónica (RPE), de absorción de rayos X (XANES de sus siglas en inglés) y fotoluminiscencia entre otras. Los reportes hasta la fecha presentan resultados contradictorios tanto sobre el número de especies, su simetría y estado de oxidación, como sobre su relación con su actividad catalítica en la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$ . Las discrepancias encontradas no se deben a los métodos de caracterización, sino a diferencias en las características de la zeolita (Si/Al), los métodos de preparación utilizados, los contenidos de cobre, las condiciones de reacción y los tratamientos previos a la caracterización.

En este trabajo se demuestra que, tanto en catalizadores Cu-ZSM-5 frescos como en los utilizados en la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  con propano, existen primordialmente especies  $\text{Cu}^{2+}$  aisladas y que, en este caso, la RPE resulta una técnica tanto cualitativa como cuantitativa para estudiar las especies presentes. Sin embargo, la interpretación de espectros de RPE de metales de transición en sólidos está limitada debido al traslape de señales provenientes de diferentes sitios paramagnéticos. Esto fue resuelto, para el caso de Cu-ZSM-5, por medio del planteamiento de un método de análisis numérico de los espectros, el cual permitió cuantificar el número y la distribución de especies en catalizadores antes y después de reacción. Esto se hizo tanto con la primera derivada del espectro, como directamente en la señal de absorción.

Se simularon los espectros de cada especie  $\text{Cu}^{2+}$  obtenida por la desconvolución que permitió determinar los parámetros perpendiculares, los cuales se utilizaron junto con los resultados del análisis numérico de los espectros para obtener el número, la simetría y la cantidad de las especies.

Los resultados de reacción demuestran que para catalizadores utilizados en la reducción de  $\text{NO}_x$  con propano en condiciones húmedas (10 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) por 12 h existe únicamente inhibición cinética. El análisis de los espectros de RPE de estos catalizadores mostró la presencia de especies  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación cuadrada (PL) y piramidal (PY) en cantidades equimolares. Estas se localizan en los canales principales de la zeolita y están asociadas a sitios  $T_2$  y  $T_{12}$  de la red. Ambas parecen ser activas en la reducción de  $\text{NO}_x$ .

Después de operar los catalizadores bajo condiciones húmedas por 110 h hay desactivación irreversible. El análisis de los espectros de RPE muestra, en este caso, la presencia de una tercera especie  $\text{Cu}^{2+}$  asociada con la desactivación del catalizador. Los resultados de los modelos de campo cristalino y de orbitales moleculares confirman que la simetría de esta especie corresponde a una pirámide cuadrada con cierto grado de distorsión y que puede localizarse en posiciones con acceso restringido de la estructura de la zeolita, lo que impide su participación en el ciclo redox,  $\text{Cu}^{2+} + 1 e^- \Leftrightarrow \text{Cu}^+$ , vital en la reducción de  $\text{NO}_x$ .

La localización de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu-ZSM-5 fue determinada a partir de cálculos cuánticos para este sistema. Esto permitió confirmar que la especie asociada a la desactivación se localiza en sitios de accesibilidad restringida.

Por medio de la combinación de la información obtenida por RPE y de espectros de reflectancia difusa de Cu-ZSM5, así como por los cálculos de modelos de campo cristalino y orbitales moleculares, se determinó el grado de covalencia de los enlaces involucrados en cada especie y el diagrama de orbitales moleculares de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu-ZSM-5. Los resultados indican que el carácter de las especies es primordialmente iónico, siendo la ionicidad de las especies  $\text{Cu}_{\text{PL}} \approx \text{Cu}^* \approx \text{Cu}_{\text{PY}} > \text{Cu}_{\text{OCT}}$ . El orden de la fuerza del campo ligante de las especies es  $\text{Cu}_{\text{PL}} > \text{Cu}_{\text{OCT}} > \text{Cu}^* > \text{Cu}_{\text{PY}}$ , que corresponde a su estabilidad. El diagrama de niveles de energía muestra que la distorsión en  $\text{Cu}^*$  ocurre por repulsión entre los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$ . Para  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  las energías son equivalentes, lo que se debe a la repulsión en los orbitales que intervienen en la coordinación plana de esta especie.

# Capítulo 1.

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Reducción Selectiva de NO<sub>x</sub> con Hidrocarburos

Actualmente se conoce que la contaminación atmosférica en zonas urbanas y la lluvia ácida afectan seriamente los ecosistemas terrestres y acuáticos [1]. Gran parte de estos problemas se han generado a partir de los efluentes gaseosos de los automóviles (fuentes móviles) y de los quemadores industriales (fuentes fijas). Estos contienen principalmente óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), hidrocarburos (HC), SO<sub>2</sub>, partículas y polvos [1]. En particular los NO<sub>x</sub> se relacionan con la formación del “smog” fotoquímico y la lluvia ácida (Apéndice A).

Una tecnología útil para disminuir la concentración de especies nocivas que se emiten continuamente a la atmósfera es el convertidor catalítico, el cual consiste de un monolito cerámico con canales regulares que se recubre con un catalizador que depende del efluente a tratar [1, 2].

Para el caso de fuentes móviles, el catalizador actual se conoce como convertidor catalítico de tres vías. En este caso el monolito cerámico se recubre con alúmina y se impregna con Pt, Rh y Pd. Este convertidor es eficiente en motores que operan en la razón estequiométrica aire/combustible, alrededor de 14.7. Esto determina la alimentación al convertidor, y debe controlarse con cuidado para permitir que ocurran, de manera simultánea, la oxidación de HC y CO, así como la reducción de NO<sub>x</sub>, todas con eficiencias mayores al 80% [2]. El que ocurran estas reacciones es la causa del nombre que se le da al convertidor.

Con el objeto de economizar combustible, las compañías fabricantes de automóviles están introduciendo modelos que operan con relaciones aire/combustible entre 18 y 22. Aunque el motor alcanza la zona de inestabilidad por fluctuación de torque (vibraciones

mecánicas), hay una disminución significativa en el consumo de combustible, del orden de 10 a 15%, como se muestra en la Figura 1.1. Esto ha motivado también el diseño de catalizadores capaces de reducir  $\text{NO}_x$  en atmósferas altamente oxidantes. Sin embargo, lo anterior requiere de nuevas estrategias de control de contaminantes, ya que el convertidor de tres vías fue diseñado para presentar una eficiencia máxima cuando la relación aire/combustible está alrededor de la estequiométrica [3]. Este problema también se plantea en la Figura 1.1. El resultado de la introducción de nuevos motores ha motivado, de manera general, el desarrollo de catalizadores y tecnologías novedosas para el control de emisiones contaminantes.

Entre ellos, la reducción catalítica de  $\text{NO}_x$  con hidrocarburos en atmósferas oxidantes ha sido objeto de intensa investigación [3-5], buscándose desarrollar una tecnología catalítica útil para los motores de gasolina modernos.

Se ha planteado que el uso de HC como reductores selectivos de  $\text{NO}_x$ , podría también evitar problemas potenciales en el caso de fuentes fijas. Para estos casos, el proceso catalítico actual (proceso de  $\text{NO}_x$ ) usado para la "limpieza" de los efluentes involucra también un monolito cerámico en el cual se soporta un catalizador basado en  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ , sin embargo, el agente reductor es  $\text{NH}_3$  [1, 6]. En este caso se corren altos riesgos por transporte de  $\text{NH}_3$  en áreas urbanas, ya que puede haber escape del mismo, además de haber problemas por corrosión y taponamiento de equipos [2, 3]. Existen diversas alternativas en la reducción catalítica de  $\text{NO}_x$  con HC en el caso de fuentes fijas, ya que la temperatura y la cantidad de  $\text{O}_2$  que se utiliza en la combustión dependen del tipo de combustible. Así, por ejemplo, para plantas que utilizan gas como combustible, una ruta alterna interesante es la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  con  $\text{CH}_4$  en presencia de  $\text{O}_2$ , la cual ocurre a baja temperatura sobre un catalizador Co-Zeolita [4].

Entre los hidrocarburos estudiados en la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  se encuentran propano, propeno, propileno, etileno butanos, butenos y decano entre otros. Los reportes indican que el  $\text{O}_2$  resulta esencial para la reducción, demostrando a la vez que los HC

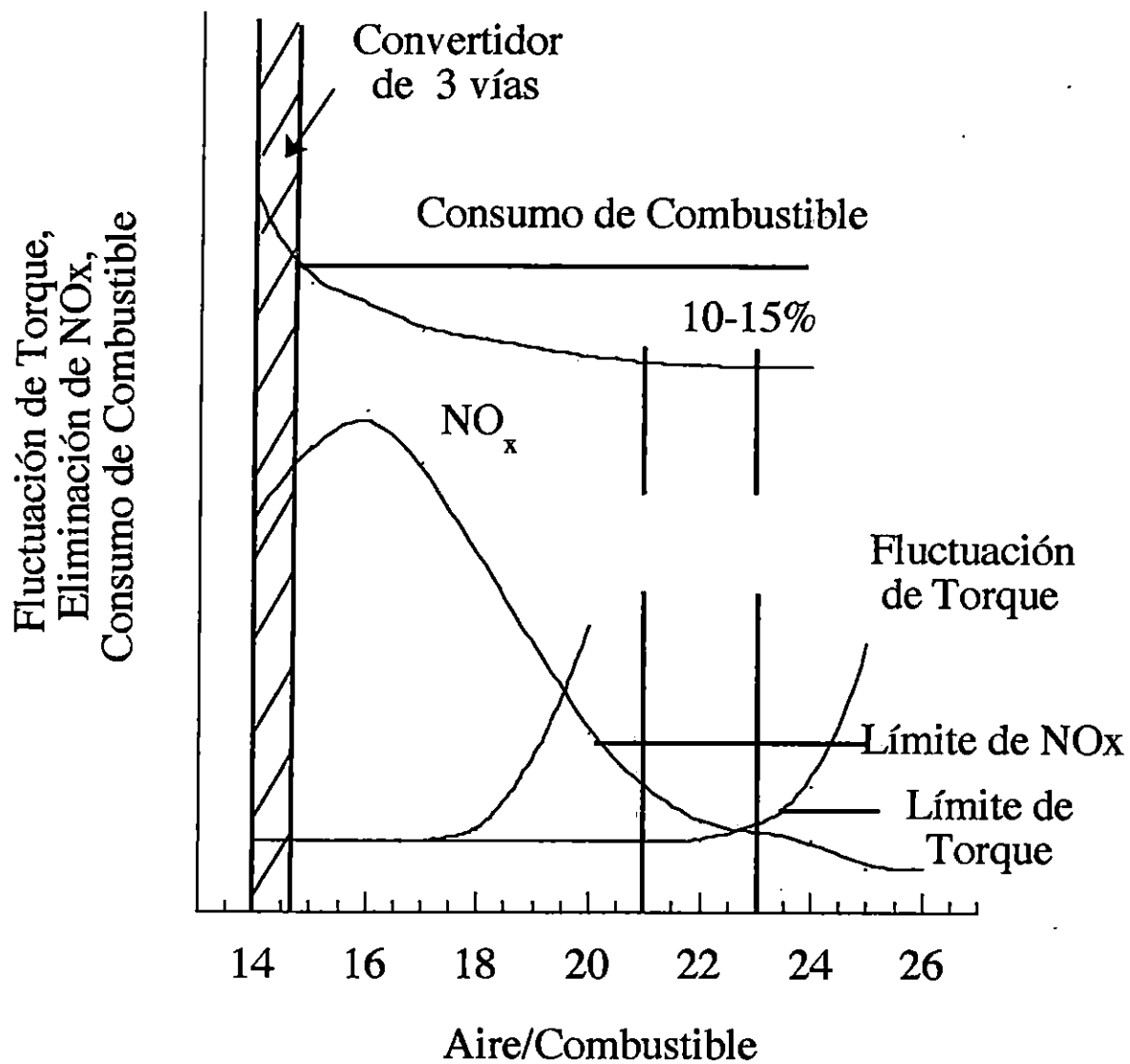


Figura 1.1. Comportamiento del consumo de combustible, la emisión de NO<sub>x</sub> y la fluctuación de un motor de gasolina con respecto a la relación Aire a Combustible.

presentes en los efluentes pueden ser efectivos para la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$ . Se explica el efecto del  $\text{O}_2$  via la activación del HC y la conversión del NO a  $\text{NO}_2$  [7-9].

Los catalizadores utilizados en la reducción selectiva de NO con HC en presencia de  $\text{O}_2$ , incluyen varias zeolitas y óxidos metálicos. La reducción directa de  $\text{NO}_x$  en condiciones oxidantes sobre catalizadores metal-zeolita se basa en el hecho de que estos presentan mayor selectividad hacia la reacción entre HC y NO que para la reacción entre HC y  $\text{O}_2$ . Sin embargo, la reducción de NO depende de la temperatura y del tipo de zeolita. Se asegura además que la acidez del catalizador es también un factor clave para la actividad catalítica [4, 8]. Los diferentes mecanismos reportados sugieren que existe más de una ruta por la cual los  $\text{NO}_x$  pueden reaccionar con HC en presencia de  $\text{O}_2$  [9].

Durante los últimos años el número de publicaciones relacionadas a la reducción de  $\text{NO}_x$  vía catalítica se ha incrementado de manera sorprendente. El catalizador probablemente más estudiado consiste de cobre intercambiado en zeolitas con estructura MFI, descrito convencionalmente como Cu-ZSM-5, ya que fue el primero descubierto [5, 10].

Aunque este catalizador se ha estudiado intensamente y hasta ahora se ha utilizado como catalizador modelo, existen varias rutas de investigación relevantes, a pesar de que la actividad y el tiempo de vida alcanzada en condiciones reales de operación no sea la suficiente para su aplicación comercial [3, 4, 11]. Aún existe incertidumbre sobre el mecanismo de la reacción, incluyendo el papel que juegan los sitios redox  $\text{Cu}^{n+}$  y los sitios ácidos. Se desconocen también el número y la localización exacta de las diversas especies de cobre en la estructura de la zeolita.

Existen varias alternativas de localización en los canales principales o en las cavidades secundarias de la zeolita ZSM-5. Esto resulta fuertemente dependiente de la relación Si/Al, la cual puede ser mayor que 10. Tampoco se conocen las causas de la desactivación del catalizador y su relación con las especies  $\text{Cu}^{n+}$ .



## 1.2. Reducción de NO<sub>x</sub> sobre Cu-ZSM-5

Como se ha mencionado, el catalizador Cu-ZSM-5 es uno de los más activos para la reducción selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrocarburos. Cuando la corriente de alimentación al reactor no contiene H<sub>2</sub>O, la desactivación resulta insignificante [12-14] y el catalizador es activo por largos períodos de operación. Sin embargo, cuando se evalúa el catalizador en condiciones cercanas a las reales, i.e. en presencia de  $\approx 10\%$  H<sub>2</sub>O y/o SO<sub>2</sub>, la desactivación resulta importante e irreversible [14, 15], de hecho, la cinética de la desactivación es compleja. Nuestros resultados han demostrado que durante la operación a 673 K por tiempos cortos (12 h) en presencia de 10 % H<sub>2</sub>O, el catalizador experimenta únicamente inhibición cinética, mientras que después de operación isotérmica por largos períodos (> 110 h) el catalizador sufre pérdida irreversible de actividad [15]. El comportamiento observado no puede explicarse partiendo de los modelos estándar de desactivación.

Actualmente, se acepta que tanto las especies Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>+</sup> toman parte tanto en la descomposición como en la reducción de NO<sub>x</sub> bajo condiciones secas [16-19] así como durante la reducción catalítica selectiva con HC [20]. Sin embargo, no existe mucha información sobre la interacción de los sitios Cu<sup>n+</sup> con H<sub>2</sub>O durante la desactivación bajo condiciones controladas de reacción, así como no existe acuerdo sobre las causas de la desactivación. La pérdida permanente en la actividad se ha asociado con la degradación del soporte [21-23], con un cambio irreversible en la distribución de sitios Cu<sup>n+</sup> [24-26], o bien con una combinación de ambos factores [14, 22]. Esto depende de las condiciones utilizadas en la evaluación catalítica así como de las utilizadas antes de los estudios de caracterización estructural. Estas incluyen desde la evaluación catalítica en condiciones secas y húmedas [20], el uso de pretratamientos [21, 23, 24] y la evaluación catalítica a temperaturas superiores a 773 K [22, 23].

En particular el uso de condiciones hidrotérmicas severas, con o sin reacción, puede activar diferentes procesos de estado sólido que ocurren en paralelo y que pueden no resultar relevantes durante la operación a bajas temperaturas o bien para la operación práctica.

La determinación de la distribución de las especies  $\text{Cu}^{n+}$  no es directa, particularmente durante experimentos *in-situ*. Esta depende, de manera compleja, de la química redox, de las especies de cobre involucradas en la reacción, de las características fisicoquímicas del catalizador y de las condiciones utilizadas antes del análisis de las especies  $\text{Cu}^{n+}$  [20]. Esto se ve complicado por la existencia del llamado “sobre intercambio” de cobre en ZSM-5, que consiste en que la cantidad de cobre intercambiado es mayor al 100% [3]. Lo cual sugiere que se desconoce la o las especies que se intercambian. Esto contrasta con lo observado con otras zeolitas, como la faujasita, donde difícilmente se logra alcanzar un intercambio de equilibrio. La actividad de Cu-ZSM-5 se ha relacionado a las especies de cobre en muestras sobre intercambiadas [3]. Debido a esto, la importancia de realizar estudios sobre la determinación de la simetría de las especies  $\text{Cu}^{n+}$  en la estructura de la zeolita ZSM-5 y su relación con las propiedades redox y la actividad catalítica durante la reducción de  $\text{NO}_x$ .

### 1.3. Especies Paramagnéticas de cobre en Cu-ZSM-5

Aunque se han utilizado diversas técnicas para caracterizar las especies  $\text{Cu}^{n+}$  en ZSM-5 y en otras zeolitas [14-17, 20, 21, 27, 28], la principal información sobre la coordinación de  $\text{Cu}^{n+}$  se ha obtenido a partir de mediciones por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE) [27-37]. Aún cuando la RPE sólo puede detectar especies paramagnéticas, es altamente sensible y permite determinar la simetría local de esas especies. [En los Apéndices B y C se presenta una introducción breve a la teoría y los equipos de RPE]

Esta técnica ha sido fundamental para la determinación de la coordinación de  $\text{Cu}^{2+}$  en diversos sólidos y líquidos que van desde proteínas [38-41] y porfirinas [39-41] hasta muestras

policristalinas [22, 24, 27-36, 42-46]. Para el caso Cu-ZSM-5 [14-17, 24, 29] ha sido utilizada para entender el papel de los sitios  $\text{Cu}^{2+}$  durante la descomposición y reducción catalítica de  $\text{NO}_x$  debido a que la presencia de especies aisladas permiten un espectro de RPE con estructura hiperfina y anisotropía en el factor g. Así, la existencia de  $\text{Cu}^{2+}$  en tres ambientes de coordinaciones ha sido evidente por estudios de RPE.  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación cuadrada ( $\text{Cu}_{\text{PL}}$ ) se caracteriza por  $g_{\parallel} = 2,27$  y  $A_{\parallel} = 172$  Gauss, mientras iones  $\text{Cu}^{2+}$  en ambiente de pirámide cuadrada en con coordinación cinco ( $\text{Cu}_{\text{PY}}$ ) se detectan en  $g_{\parallel} = 2,32$  y  $A_{\parallel} = 154$  Gauss [29]. Una tercera especie  $\text{Cu}^{2+}$  (la cual se referirá como  $\text{Cu}^*$ ), con  $g_{\parallel} = 2,30$  y  $A_{\parallel} = 150-160$  Gauss, se ha observado en muestras de Cu-ZSM-5 antes de reacción así como en catalizadores desactivados bajo condiciones extremas durante la reducción de  $\text{NO}_x$  [22, 24, 25, 29, 33, 35]. La asignación de la coordinación de estas especies se ha realizado con base en la comparación de los parámetros experimentales de RPE para muestras de Cu-ZSM-5 y su comparación con los de compuestos modelo e incluso con los parámetros de porfirinas y proteínas naturales y sintéticas de cobre [33].

Aunque se ha sugerido que algunas de estas especies están relacionadas con la actividad y por ende, con la desactivación [22, 24, 25, 26, 36], aún no se ha determinado claramente cual es su papel en la desactivación de Cu-ZSM-5 al operar durante largos períodos en condiciones húmedas (10 %  $\text{H}_2\text{O}$ ).

En general, las especies  $\text{Cu}^*$  se han observado de manera frecuente, en muestras que han sido sometidas a condiciones extremas en las que ocurren además cambios múltiples en la estructura de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  así como de la estructura global del catalizador. El uso de condiciones hidrotérmicas extremas llegan a dañar la estructura misma de la zeolita causada principalmente por desaluminación.

## 1.4. Objetivos

Desde hace más de 10 años, el uso de zeolitas en la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  con HC en presencia de  $\text{O}_2$  en exceso, ha despertado interés considerable debido a las posibilidades de aplicación comercial para el tratamiento de efluentes de los motores de gasolina modernos o Diesel. Dentro de la gran variedad de catalizadores estudiados, las zeolitas con metales de transición constituyen una de las alternativas más prometedoras. Esto ha motivado el descubrimiento de un grupo importante de catalizadores ambientales basados en metales de transición y zeolitas así como la acumulación de una gran cantidad de información a través de estudios cinéticos, de caracterización física y de carácter teórico. Esto ha permitido que existan conclusiones encontradas en la literatura sobre los diferentes especies  $\text{Cu}^{n+}$  presentes en este catalizador Cu-ZSM-5. De hecho, no se conoce claramente la relación entre las especies reportadas y la actividad catalítica así como el efecto del  $\text{H}_2\text{O}$  en la reducción.

Debido a lo anterior el presente estudio se ha enfocado a tres aspectos importantes de este sistema catalítico, utilizando principalmente la evaluación catalítica y la caracterización por RPE de los catalizadores, estos objetivos son:

1. Determinar el efecto del  $\text{H}_2\text{O}$  en la actividad catalítica.
2. Establecer la estructura de las especies  $\text{Cu}^{n+}$  y su localización en la zeolita.
3. Estudiar el comportamiento de los sitios durante la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$ .

Las condiciones de reacción y los pretratamientos utilizados fueron elegidos cuidadosamente para evitar la desaluminación de la zeolita y la formación de compuestos de cobre extra-red.

Además se realizó un análisis numérico detallado de los espectros de RPE con el fin de obtener el número, la simetría y la cantidad de cada especie  $\text{Cu}^{n+}$  presente en los catalizadores antes y después de reacción y encontrar su relación con la actividad catalítica.

Los parámetros de RPE se utilizarán junto con modelos de campo cristalino y de orbitales moleculares para determinar de manera precisa la coordinación y la estructura electrónica de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu-ZSM-5. Con esto se hace una propuesta sobre el comportamiento del cobre durante la reacción catalítica y la naturaleza de su actividad.

## Capítulo 2.

# Métodos Experimentales

### 2.1. Preparación de Cu-ZSM-5

Se prepararon varias muestras de Cu-ZSM-5 con diferentes contenidos de cobre (0.5 a 2.6 % en peso), por medio de intercambio iónico de dos zeolitas Na-ZSM-5 (Zeocat Pentasil PZ 2/54 Na, Si/Al = 24.4 y Si/Al = 37) y una solución acuosa de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (J.T. Baker) por medio del siguiente procedimiento general, el cual se describe para el caso de preparar un catalizador Cu-ZSM-5 conteniendo 2.3 % en peso de cobre, a partir de la zeolita con Si/Al = 24.4:

1. 20 g de la zeolita Na-ZSM-5 (Si/Al = 24.4) se contactan con 2 L de agua desionizada y se agitan por 30 min a temperatura ambiente.
2. La mezcla se deja en reposo por 12 h y posteriormente se decanta el líquido .
3. Se adicionan 2 L de agua desionizada y se agitan a ebullición por 3 h.
4. La muestra se deja enfriar y después en reposo por 12 h.
5. Posteriormente se filtra.
6. Al sólido se le adicionan 2L de una solución 0.1 N de  $\text{NaNO}_3$  (J.T. Baker) y se agita a temperatura ambiente por 12 h.
7. Se filtra y el sólido se lava con 0.25 L de una solución 0.1 N de  $\text{NaNO}_3$  (J.T. Baker).
8. Al sólido se le adicionan 2L de una solución  $9 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y se agita a temperatura ambiente por 12 h.
9. Se filtra y se lava el sólido con  $0.25 \text{ cm}^3$  de agua desionizada.
10. El sólido se seca a 383 K en estufa por 12 h y se guarda en un desecador hasta su uso.

El análisis químico por medio de absorción atómica (Spectra AA 20, Varian) indicó que la concentración de cobre en el catalizador preparado con los parámetros indicados en el procedimiento anterior fue 2.3% en peso, lo cual corresponde a una razón Cu/Al de 0.6, lo que a su vez equivale a un intercambio de 61 %, calculado como  $\text{Cu}(\text{OH})^+/\text{Al}$ . Para poder realizar estos cálculos se cuantificaron, además del cobre, los contenidos de Na, Si y Al en cada muestra. Para ello se disolvieron 75 mg de cada sólido en 10 mL de una solución de HF (J.T. Baker) al 20 % en volumen. Después de dejar reposar a temperatura ambiente, la solución se aforó a 100 mL y se cuantificaron los contenidos de cada metal con sus lámparas y longitudes de onda específicas a cada uno de ellos.

Se prepararon catalizadores con diferentes contenidos de cobre se prepararon usando el mismo procedimiento de intercambio pero empleando la zeolita Na-ZSM-5 con  $\text{Si}/\text{Al} = 37$ . En estos casos la concentración de la solución de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  por g de zeolita se varió para lograr muestras de Cu-ZSM-5 con 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % en peso de cobre.

## 2.2. Evaluación Catalítica en la Reducción Selectiva de $\text{NO}_x$ con Propano

El catalizador con 2.3 % de cobre, el cual denominamos como 2.3-Cu-ZSM-5, fue evaluado en la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  tanto en condiciones secas (0%  $\text{H}_2\text{O}$  en la alimentación) como húmedas (%  $\text{H}_2\text{O}$  en la alimentación > 0) según las condiciones reportadas en la referencia [15].

El sistema de reacción consistió en un micro-reactor de cuarzo en un sistema automatizado (ISRI Rig-100) conectado en línea a un cromatógrafo de gases (Shimadzu 12A con una columna empacada con Porapak Q y un detector de conductividad térmica) y a un analizador NO/ $\text{NO}_x$  por quimiluminiscencia (NO/ $\text{NO}_x$  Analyzer 951A, Rosemount) para el análisis de la alimentación y de los productos de reacción. La mezcla estándar de reacción consistió de 1650 ppm de NO, 4.1 % de  $\text{O}_2$  (Alta pureza) y de 3467 ppm de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , mientras

que la alimentación de H<sub>2</sub>O se varió en el rango de 0 a 10% en volumen y fue introducida al sistema por medio de un saturador. El gas de balance utilizado fue N<sub>2</sub>. El flujo volumétrico total fue 150 cm<sup>3</sup>/min a temperatura y presión estándar (TPE) y la velocidad espacial (GHSV, del inglés) utilizada fue 180 000 h<sup>-1</sup>. Todos los catalizadores que fueron evaluados en reacción corresponden al mismo lote de 20 g del catalizador 2.3% Cu-ZSM-5 preparado bajo el procedimiento descrito. En lo siguiente, los catalizadores evaluados se denominarán como x% H<sub>2</sub>O-Cu-ZSM-5 donde x indica el % de H<sub>2</sub>O usado en la reacción. El tiempo de operación se varió desde unas cuantas horas hasta decenas de horas con el fin de observar el comportamiento del catalizador en condiciones húmedas y compararlo con los resultados en condiciones anhídras, para así, encontrar cual es el efecto del agua en la desactivación.

### **2.3. Caracterización Estructural de los Catalizadores Cu-ZSM-5**

Los catalizadores antes y después de reacción se analizaron por difracción de rayos X (D500 Siemens), utilizando una fuente de radiación Cu K $\alpha$  filtrada por Ni. Se usó también la resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico de <sup>29</sup>Si y <sup>27</sup>Al (MAS-NMR de sus siglas en inglés) en un espectrómetro ASX300WB de Bruker. Se utilizaron tasas de giro de 3.5 y 12 kHz, respectivamente.

#### **2.3.1 Reducción a Temperatura Programada**

La reducción a temperatura programada de los catalizadores se realizó con el fin de caracterizar las especies Cu<sup>n+</sup> presentes en los catalizadores antes y después de reacción. La prueba se hizo en el mismo sistema utilizado en la evaluación catalítica. La composición del gas reductor fue 10% de H<sub>2</sub> en Ar (Praxair) con un flujo total de 25 cm<sup>3</sup>/min (a TPE). La masa de catalizador fue 25 mg. Durante los experimentos se utilizó una tasa de calentamiento de 10



K/min. El intervalo de temperatura utilizado fue de temperatura ambiente a 1273 K. El consumo de  $H_2$  durante la reducción se cuantificó mediante el detector de conductividad térmica del sistema automatizado (ISRI Rig-100).

#### **2.4. Caracterización de las Especies de Cobre por Resonancia Paramagnética Electrónica**

Todos los catalizadores fueron analizados mediante de espectrometría de resonancia paramagnética electrónica (RPE). Esto constituye la base principal del presente trabajo, por lo cual será descrito en mayor detalle.

Todas las muestras, independientemente de su tratamiento previo, fueron medidas a temperatura ambiente y a 77 K en un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica (ESP 300 de Bruker). La banda de frecuencias de micro-ondas utilizada es la denominada banda X, la cual tiene una frecuencia aproximada de 9.5 GHz y un campo de resonancia a  $g = 2$  de 3389 Gauss. El espectrómetro estaba conectado a una computadora personal para la adquisición de datos (Programa ESP 300) y el control del campo magnético aplicado.

Antes de la obtención de los espectros de RPE a temperatura ambiente, se colocaron de 20 a 25 mg de las muestras hidratadas de Cu-ZSM-5 equilibradas en aire, en tubos de cuarzo del tipo Suprasil de 5 mm de diámetro externo y provistos de una válvula de teflón (Rototite EPR tube, Wilmad Glass). En estos se llevaron a cabo los pretratamientos de las muestras y se mantuvieron evacuadas durante la medición de los espectros.

Para la obtención de los espectros RPE, a 77 K, se utilizó un recipiente térmico apropiado para  $N_2$  líquido ( $N_2$  EPR Dewar, Wilmad Glass). Después de introducir el tubo de RPE que contenía la muestra en el recipiente térmico, se esperó 30 min antes de insertar el sistema en la cavidad del espectrómetro, con el objeto de para lograr el equilibrio térmico. Posteriormente se realizó la medición del espectro.

Después de medir las muestras hidratadas a ambas temperaturas, todas las muestras fueron también tratadas en vacío a 673 K en un sistema de vidrio del tipo Walters donde el tubo de RPE se conectó por medio de válvulas de vacío. La presión de tratamiento fue  $10^{-3}$  Torr. Para estos experimentos se utilizó un horno conectado a un controlador de temperatura (OGDEN) y a un regulador de voltaje, usándose termopares del tipo K. Se calentó a 1 K/min hasta alcanzar la temperatura límite. Las muestras se evacuaron entre 10 y 27 h, para posteriormente medir los espectros de RPE, tanto a temperatura ambiente como a 77 K.

Las muestras tratadas en vacío fueron posteriormente sometidas a un flujo de oxígeno de alta pureza ( $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), en el mismo sistema de vacío. Esto duró de 3 a 5 h a 673 K y tuvo la finalidad de que cualquier  $\text{Cu}^+$ , formado por auto reducción durante el tratamiento a vacío, fuera oxidado nuevamente a  $\text{Cu}^{2+}$ . Después del tratamiento por el tiempo especificado a 673 K, las muestras se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente bajo condiciones de vacío y posteriormente se aislaron y se midió el espectro de RPE.

## 2.5. Manipulación de Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica

Con objeto de medir la cantidad de cobre detectado por RPE se corrigió la línea base de los espectros de absorción para así determinar la integral normalizada (SI/N) de los espectros de absorción, o bien la doble integral normalizada (DI/N) de la primera derivada del espectro de RPE, ambas permiten una medida de la cantidad de cobre detectado. Para ello se utilizó el programa WINEPR (versión 2.11, Bruker). La fracción de cobre detectada por RPE se estimó por medio de una curva de calibración preparada usando soluciones congeladas de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich), así como muestras de Cu-ZSM-5 con diferente contenido de cobre (0.5 – 2.6 % en peso de Cu) determinado por absorción atómica. Es necesario mencionar aquí que en ninguno de los espectros de RPE de las muestras de Cu-ZSM-5 se presentó alguna señal debida a la presencia de residuos orgánicos. Esto indicó que se descompusieron totalmente

tanto los compuestos utilizados en la síntesis de la zeolita, como cualquier residuo orgánico debido al intercambio con  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Para encontrar el número de especies  $\text{Cu}^{2+}$  y sus parámetros de RPE, se realizó la desconvolución de las cuatro bandas correspondientes a la parte paralela hiperfina de la primera derivada de los espectros en sus componentes. Cada componente en cada banda fue asignado a una especie  $\text{Cu}^{2+}$ . La desconvolución se realizó con un programa comercial (PeakFit v.2), utilizando para ello funciones Voigt. Estas son una combinación de las funciones Lorentziana y Gaussiana. El ajuste global de esta parte del espectro se hizo con conjuntos de cuatro funciones Voigt. El grado de ajuste fue normalmente muy bueno (típicamente,  $r^2 > 0.9997$ ). Durante el ajuste se aseguró que las distancias entre las funciones de cada conjunto permaneciera constante, para así cumplir con la regla de cálculo de los parámetros  $g_{\parallel}$  y  $A_{\parallel}$ .

Una vez encontrado el número y parámetros de cada especie por el análisis anterior, se estimó la fracción de cada especie presente por ajuste numérico del espectro de absorción con gaussianas (típicamente,  $r^2 > 0.99998$ ). Las posiciones de las gaussianas correspondientes a la parte paralela del espectro se fijaron gracias al análisis de la primera derivada de los espectros. Sin embargo, debido a que la parte perpendicular de cada espectro de RPE no fue resuelta totalmente, como ocurre usualmente con los espectros de  $\text{Cu}^{2+}$ , se realizó la simulación completa de los espectros EPR para cada especie. Esto permitió determinar, de manera exacta, los parámetros perpendiculares  $g_{\perp}$  y  $A_{\perp}$ . Para esto se utilizaron los programas REPELEC y Sinfonía (v.2.1.1, Bruker) los cuales hacen cálculos de primer y segundo orden de la teoría de perturbación. Los parámetros paralelos y perpendiculares obtenidos de esta forma se utilizaron para realizar la desconvolución final de los espectros de absorción experimentales. Finalmente, la fracción másica de cada una de las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  se calculó a partir de su contribución al área total del espectro de absorción usando para ello la curva de calibración de RPE descrita anteriormente.

## Capítulo 3.

### Resultados y Discusión

#### 3.1. Introducción

Los resultados que se presentan en este capítulo indican que en catalizadores utilizados durante la reducción de  $\text{NO}_x$  por tiempos cortos, aún en condiciones húmedas, existen dos especies paramagnéticas de cobre en cantidades equimolares. En catalizadores desactivados se encontró además una tercera especie que se localiza en sitios alejados de los canales principales de la zeolita ZSM-5. Esto impide su participación en el ciclo redox que ocurre durante la reducción de  $\text{NO}_x$ . La cuantificación de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en catalizadores desactivados indica que aproximadamente 30% del cobre intercambiado se encuentra inaccesible a la reacción. Por lo que su presencia se relaciona directamente con la desactivación.

El número y la cantidad de cada especie se calcularon a partir de la desconvolución de los espectros en su primera derivada y en los de absorción, así como, por la cuantificación del cobre detectado por RPE con base en una curva de calibración preparada a partir de soluciones de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La simetría de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  se comprobó por comparación de los parámetros de EPR con los de compuestos modelo. La localización más probable de estas especies en ZSM-5 se encontró apoyado en cálculos cuánticos reportados en la literatura. La aplicación de modelos estáticos de campo cristalino y orbitales moleculares permitió confirmar la simetría y el carácter covalente o iónico de los enlaces entre el ión  $\text{Cu}^{2+}$  y los ligandos. Los resultados demuestran que, para todas las especies, los enlaces  $\alpha$  en el plano tienen un carácter iónico. Esto sugiere que la unión de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  con la zeolita ocurre a través de ligandos en el plano. Los enlaces  $\pi$  dentro y fuera del plano presentan covalencia según el tipo de especie:

$Cu^* > Cu_{PY} > Cu_{PL} \approx Cu_{OCT}$ . Los resultados permitieron obtener el diagrama de separación de niveles de energía de las especies  $Cu^{2+}$  en ZSM-5.

### 3.2. Especies $Cu^{2+}$ presentes en Cu-ZSM-5 Antes de Reacción

La estructura de la zeolita ZSM-5 (Nomenclatura IUPAC: MFI) consiste principalmente de unidades de 5 miembros (pentasil) unidas entre sí, formando un sistema de canales tridimensionales con anillos de 10 miembros de  $5.2 \times 5.7 \text{ \AA}^2$  en la dirección cristalográfica [100], conectados con canales sinusoidales de  $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}^2$  en la dirección [010]. El tamaño de la intersección de cavidades es  $9 \text{ \AA}$  [47]. Los canales principales rectos paralelos a la dirección [010], con sección transversal elíptica de  $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}^2$  se muestran en la Figura 3.1. En estas cavidades es donde se pueden localizar los iones de algunos metales de transición y donde además pueden interactuar con las moléculas de los reactivos [22, 24].

Después del intercambio iónico de la zeolita Na-ZSM-5 con  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ , las muestras hidratadas del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 presentaron señales isotrópicas en los espectros de RPE medidos a temperatura ambiente. Debido a esto no se observó separación nuclear hiperfina del  $Cu^{2+}$  (Figura 3.2a). Es decir, el factor g fue isotrópico así como otras propiedades del sistema. Esto indica una orientación aleatoria de las especies de cobre en estas muestras.

Por otro lado, para las mismas muestras del catalizador 2.3-Cu-ZSM5 antes de cualquier tratamiento al vacío, o bien, muestras hidratadas o simplemente secas, los espectros de RPE medidos ahora a  $77 \text{ K}$  presentaron señales anisotrópicas con separación hiperfina bien definida (Figura 3.2b). Es decir que el enfriamiento en  $N_2$  líquido fue suficiente para que en el espectro se observaran especies de cobre con propiedades magnéticas anisotrópicas. En la Figura 3.3 se presenta una ampliación de la parte paralela del espectro de RPE y la forma común de asignación de especies con base en la observación de “hombros” o distorsiones en

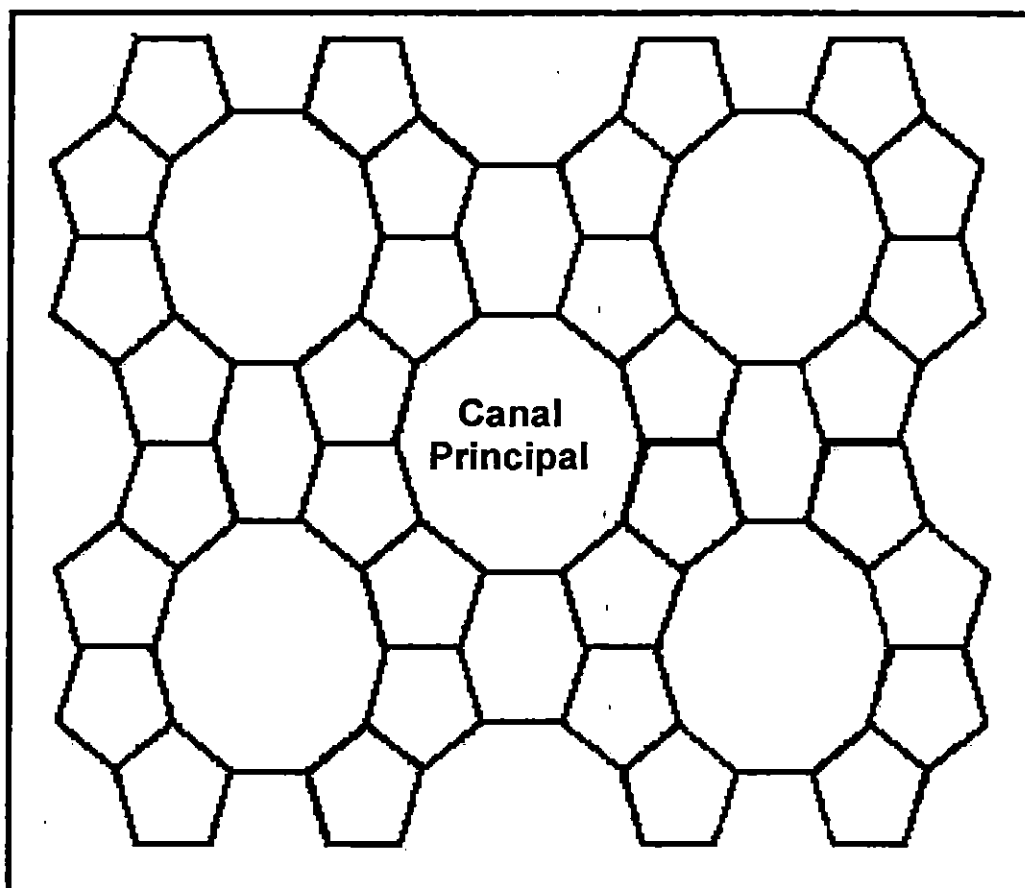


Figura 3.1. Representación esquemática de la cara [100] de la zeolita ZSM-5 [47].

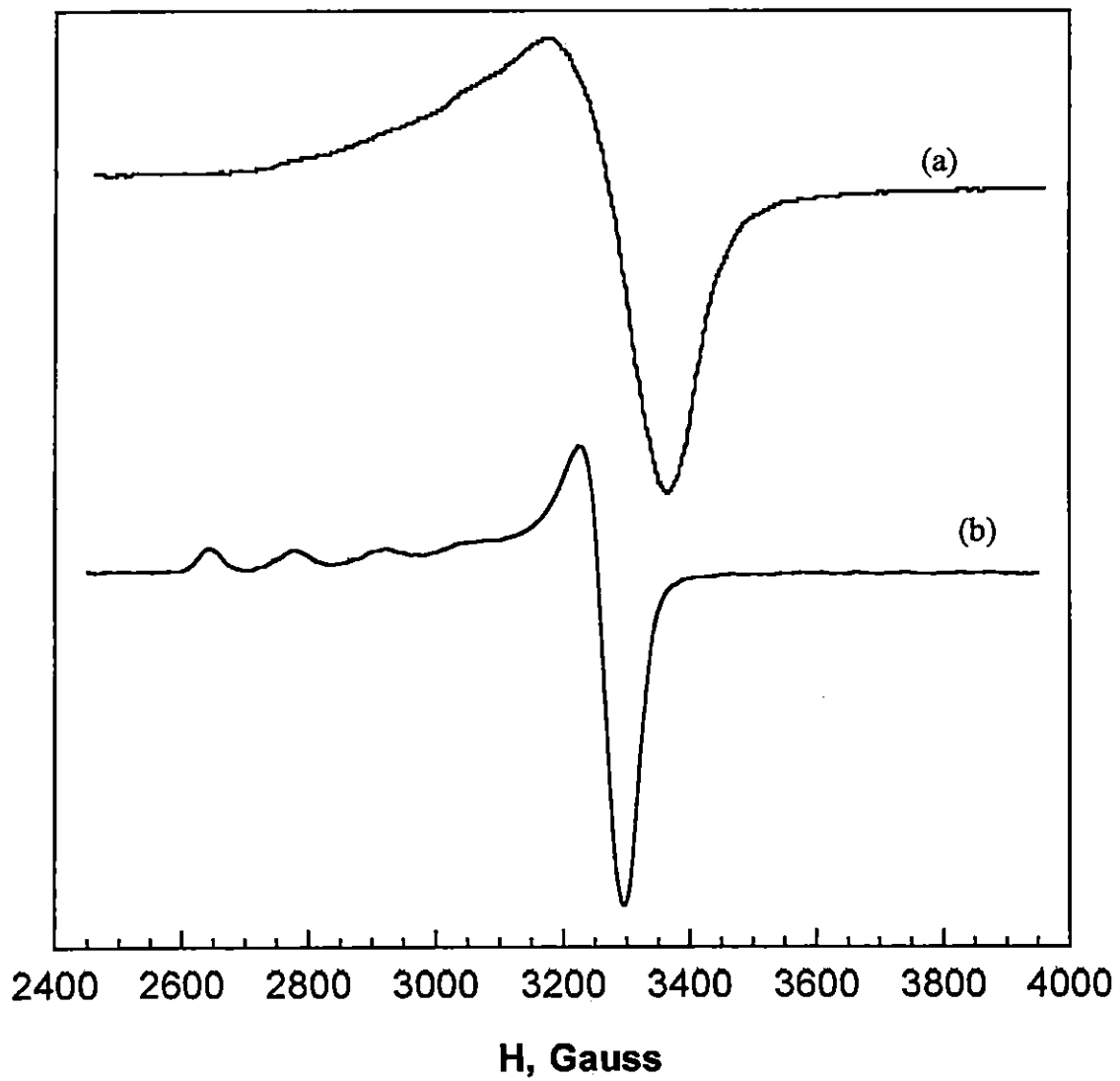


Figura 3.2. Espectros de RPE para muestras hidratadas de Cu-ZSM-5 medidas a temperatura ambiente (a) y a 77 K (b).

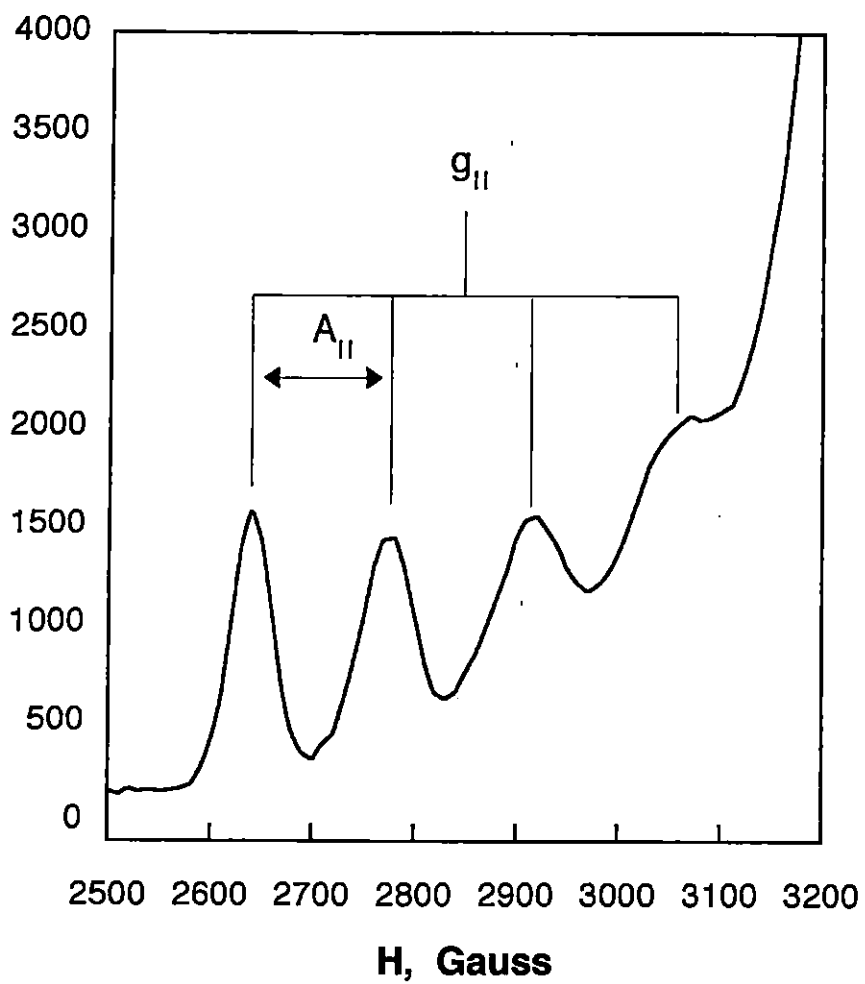


Figura 3.3. Ampliación de la parte paralela del espectro de RPE para una muestra de Cu-ZSM-5 medida a 77 K y asignación de especies por el método tradicional.



cada una de las cuatro bandas paralelas. Este tipo de espectros ha sido reportado por varios autores [30-33] y corresponde a especies hidratadas de  $\text{Cu}^{2+}$  que pueden situarse libremente en las cavidades más grandes o bien en la intersección de los canales de la zeolita ZSM-5.

Los parámetros de RPE calculados a partir de la desconvolución de la sección paralela de los espectros de estas muestras, descrita en la parte experimental, fueron:  $g_{\parallel} = 2.37 - 2.38$  y  $A_{\parallel} = 135 - 147$  Gauss.  $A_{\parallel}$  es la constante de separación hiperfina de la parte paralela del espectro. Estos parámetros corresponden a iones  $\text{Cu}^{2+}$  coordinados a seis moléculas de agua,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [29-31]. En este complejo el  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado ( $\text{Cu}_{\text{OCT}}$ ) (grupo de simetría  $\text{O}_h$ ) con cuatro ligandos dispuestos en un plano que incluye al ión cobre, más otros dos en el eje z. En los complejos de cobre con ésta simetría es común que las distancias entre los diferentes ligandos y el ión central sean pequeñas, lo que indica que el enlace con el ión cobre es fuerte. Los otros dos ligandos se encuentran en el eje z que pasa por el ión  $\text{Cu}^{2+}$  y que es perpendicular al plano anteriormente mencionado. Estos dos ligandos se encuentran más débilmente enlazados que aquellos localizados en el plano, por lo que su participación en las propiedades ópticas y magnéticas del complejo es menos importante. Durante la deshidratación, la pérdida de estos dos ligandos resulta más factible que la de cualquiera de los cuatro que se encuentran en el plano, por lo que se generan especies con diferente coordinación: pirámide con base cuadrada (grupo de simetría  $\text{C}_{4v}$ ) por la pérdida de un ligando y/o cuadrada (grupo de simetría  $\text{D}_{4h}$ ) por la pérdida de dos.

Debido a que el complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mide aproximadamente 7.4 Å [31], este se localiza probablemente en las intersecciones de los canales de la zeolita [30, 33], las cuales miden 9Å [47].

Después de que las muestras hidratadas del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 fueron sometidas a tratamientos de vacío y oxidación a 673 K, la señal paramagnética debida al  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  desapareció de los espectros. La desconvolución de la parte paralela de la primera derivada de los espectros de las muestras tratadas, requirió de 2 conjuntos de 4

funciones Voigt, para lograr un buen ajuste ( $r^2 > 0.9997$ ), lo que indicó la presencia de dos especies de  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 3.4). Esto indicó que *los valores calculados de g permitieron una distinción razonable de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  presentes en el catalizador*. La primera, según sus parámetros de RPE,  $g_{||} = 2.28$  y  $A_{||} = 166 - 171$  Gauss, corresponde a  $\text{Cu}^{2+}$  en un ambiente cuadrado ( $\text{Cu}_{\text{PL}}$ ) (grupo de simetría  $\text{D}_{4\text{h}}$ ). La segunda especie tiene  $g_{||} = 2.32 - 2.33$  y  $A_{||} = 146 - 154$  Gauss, la cual se ha asignado a  $\text{Cu}^{2+}$  en un ambiente de pirámide cuadrada ( $\text{Cu}_{\text{PY}}$ ) (grupo de simetría  $\text{C}_{4\text{v}}$ ) [29, 37, 48]. En la Tabla 3.1 se presenta una lista completa de los parámetros de RPE calculados a partir de la desconvolución de los espectros de muestras hidratadas y tratadas en vacío y oxígeno antes de ser utilizadas en reacción. Los valores de estos parámetros coinciden con la simetría reportada para zeolitas con  $\text{Si/Al} = 35$  conteniendo de 20 a 25 % de intercambio de cobre, las que fueron tratadas en vacío y oxidadas a 573 K [29, 30].

Debe mencionarse que hasta ahora la asignación de la simetría de las especies  $\text{Cu}_{\text{PY}}$  y  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  es la aceptada. La realizaron Kucherov et al. [29] con base en los resultados de Shkalayev y Anufrienko [44] quienes reportaron la estructura de complejos de  $\text{Cu}^{2+}$  en diferentes aductos, así como reportes sobre la relación entre la hidratación y deshidratación de zeolitas  $\text{Cu}^{2+}\text{-Y}$  y los parámetros de RPE [49, 50].

En la Tabla 3.1 se puede observar que en Cu-ZSM-5, como en el caso de proteínas naturales y sintéticas, la transición de la coordinación octaédrica a cuadrada provoca un decremento en  $g_{||}$  y un incremento en  $A_{||}$ . Esto se debe a que estos parámetros dependen, entre otras cosas, de la simetría del complejo y de la naturaleza de los ligandos, por lo que los valores de ambos parámetros pueden utilizarse para asignar la estructura [29, 37, 42, 54]. Es decir, el valor de los parámetros de RPE de un complejo  $\text{Cu}^{2+}$  está determinado por la composición química y por las restricciones físicas y químicas de los átomos cercanos al ión metálico [42].

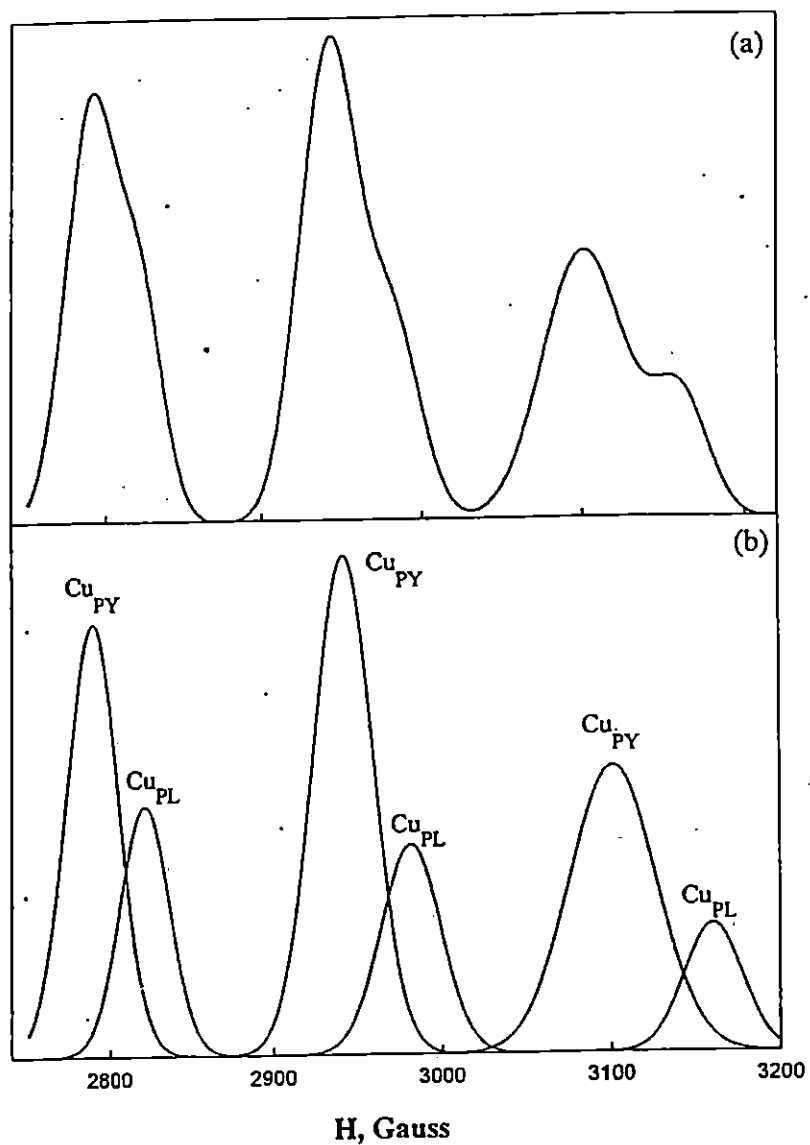


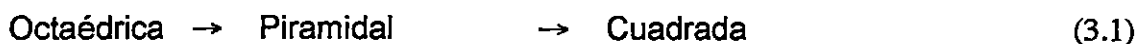
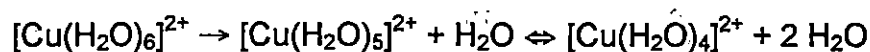
Figura 3. 4 . (a) Sección de la parte paralela hiperfina del espectro de RPE de la muestra 2.3-Cu-ZSM-5 después del tratamiento a vacío y oxidación. El espectro experimental y el ajustado se encuentran sobreimpuestos ( $r^2 = 0.9997$ ). (b) Especies Cu<sup>2+</sup> obtenidas mediante desconvolución.

Tabla 3.1. Parámetros de RPE calculados por la desconvolución de espectros medidos a 77 K y especies Cu<sup>2+</sup> asignadas para el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 antes de reacción [37].

<i>Tratamiento</i>	$g_{  }$	$A_{  }$ (G)	<i>Especie</i>
Hidratada	2.37	147	Cu <sub>OCT</sub>
Secada a 353 K	2.38	135	Cu <sub>OCT</sub>
Vacío y oxígeno a 673 K	2.32	154	Cu <sub>PY</sub>
	2.28	166	Cu <sub>PL</sub>

Con base en la simetría asignada por Kucherov et al. [29] puede afirmarse que, *según ocurre la pérdida de ligandos de las especies Cu<sup>2+</sup> en Cu-ZSM-5, los valores de  $g_{||}$  disminuyen mientras que los de  $A_{||}$  se aumentan.*

Los resultados muestran entonces que el complejo [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, presente en muestras sin ningún tratamiento, pierde ligandos a medida que se trata térmicamente. Esto puede ejemplificarse como:



### 3.3. Evaluación de Cu-ZSM-5 en la Reducción de NO<sub>x</sub> con propano

El catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 fue evaluado en la reducción selectiva de NO<sub>x</sub> con propano [15] bajo las condiciones descritas en la parte experimental. La Tabla 3.2 presenta un resumen de los resultados de reacción.

En las muestras utilizadas en reacción en condiciones húmedas (10% H<sub>2</sub>O) a 673 K por 12 h (tiempos cortos), se observó únicamente disminución en la conversión debido a inhibición cinética, ya que al eliminar el H<sub>2</sub>O de la alimentación, la actividad regresó al valor observado durante la reducción en condiciones secas (0% H<sub>2</sub>O), es decir 83% de conversión [15].

Tabla 3.2. Resumen de los resultados de reducción selectiva de NO<sub>x</sub> con propano sobre 2.3-Cu-ZSM-5 [15].

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo, h</i>	<i>% H<sub>2</sub>O en la alimentación</i>	<i>% Conversión de NO</i>
Cu-ZSM-5	0	0	83
0%-CuZSM-5	12	0	83
10%-Cu-ZSM-5	24	10	42 (Húmeda)
Deac-Cu-ZSM-5	120	10	17 (Húmeda)
---	220	0	33

GHSV = 180000 h<sup>-1</sup>; T = 673 K

a- Muestras caracterizadas por RPE

Sin embargo, durante la operación en condiciones húmedas por 110 h, el catalizador presentó desactivación irreversible, la cual siguió un decaimiento sigmoïdal contra el tiempo de operación [15]. En lo siguiente este catalizador se referirá como Deac-Cu-ZSM-5.

Para determinar el grado de irreversibilidad de la desactivación del catalizador, se evaluó la actividad del catalizador en condiciones de reacción secas después de la desactivación bajo condiciones húmedas. En un experimento típico, después de 110 h de operación el catalizador perdió 60% de su actividad inicial para la reducción de NO<sub>x</sub> y 80% de su actividad para la oxidación de propano [15].

En la literatura se ha indicado frecuentemente que la desactivación irreversible del catalizador Cu-ZSM-5 es el resultado de la degradación de la estructura de la zeolita, lo que afecta la distribución de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  mediante la formación de diferentes compuestos [21-23]. En el presente estudio, la caracterización de los catalizadores por  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR después de ser utilizados en reacción a 673 K en condiciones secas (0%  $\text{H}_2\text{O}$ ) y húmedas (10%  $\text{H}_2\text{O}$ ), muestra que *no existió desaluminación significativa en ambos catalizadores, aún después de someter el catalizador a condiciones de reacción húmedas por largos períodos (110 h) a 673 K* [15]. Se observó lo mismo incluso después de tratamientos hidrotérmicos a 923 K (Figuras 3.5 a 3.8). Lo anterior fue confirmado por difracción de rayos X, ya que se observó que tanto *la cristalinidad como la relación Si/Al de los catalizadores no cambiaron debido a su uso en reacción*. Tampoco se detectó la presencia de fases diferentes a las correspondientes a la zeolita ZSM-5.

### 3.3.1. Especies $\text{Cu}^{2+}$ Después de Reacción Seca o Húmeda por tiempos cortos (Inhibición Cinética).

Las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  en catalizadores utilizados en reacción durante 12 h a 673 K bajo condiciones secas o húmedas fueron idénticas a las determinadas para muestras que no fueron utilizadas en reacción y que se trataron en vacío y oxígeno antes de medir la RPE. Los resultados se presentan en la Tabla 3.3 y en las Figuras 3.9 y 3.10.

En la literatura, la actividad de Cu-ZSM-5 en la reducción de  $\text{NO}_x$  se ha asignado a las especies  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  y  $\text{Cu}_{\text{PY}}$  [22, 24, 26, 33, 36]. Esto se ha realizado con base en resultados de RPE de catalizadores que han sido evaluados en condiciones de reacción severas, por ejemplo a temperatura mayores que 873 K y con 3 a 10%  $\text{H}_2\text{O}$  en la alimentación [22, 24]. Aún bajo este tipo de condiciones, los resultados de la literatura indican que antes de que ocurra la desactivación del catalizador, existen únicamente especies  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  y  $\text{Cu}_{\text{PY}}$  en Cu-ZSM-5.

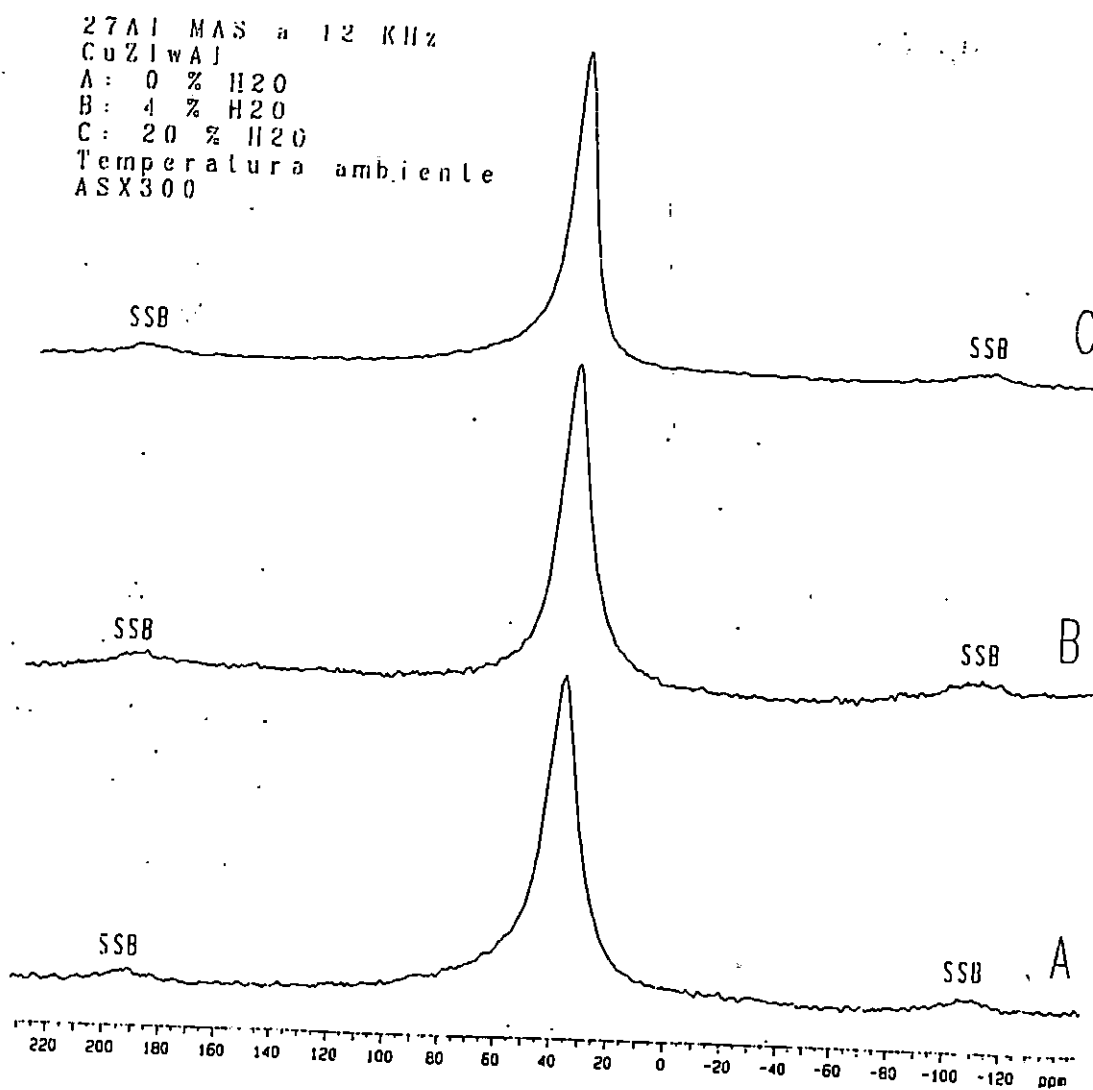


Figura 3.5. Espectros de  $^{27}\text{Al}$ -RMN-AM para muestras de Cu-ZSM-5 sometidas a condiciones de reacción en presencia de 0, 4 y 20 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

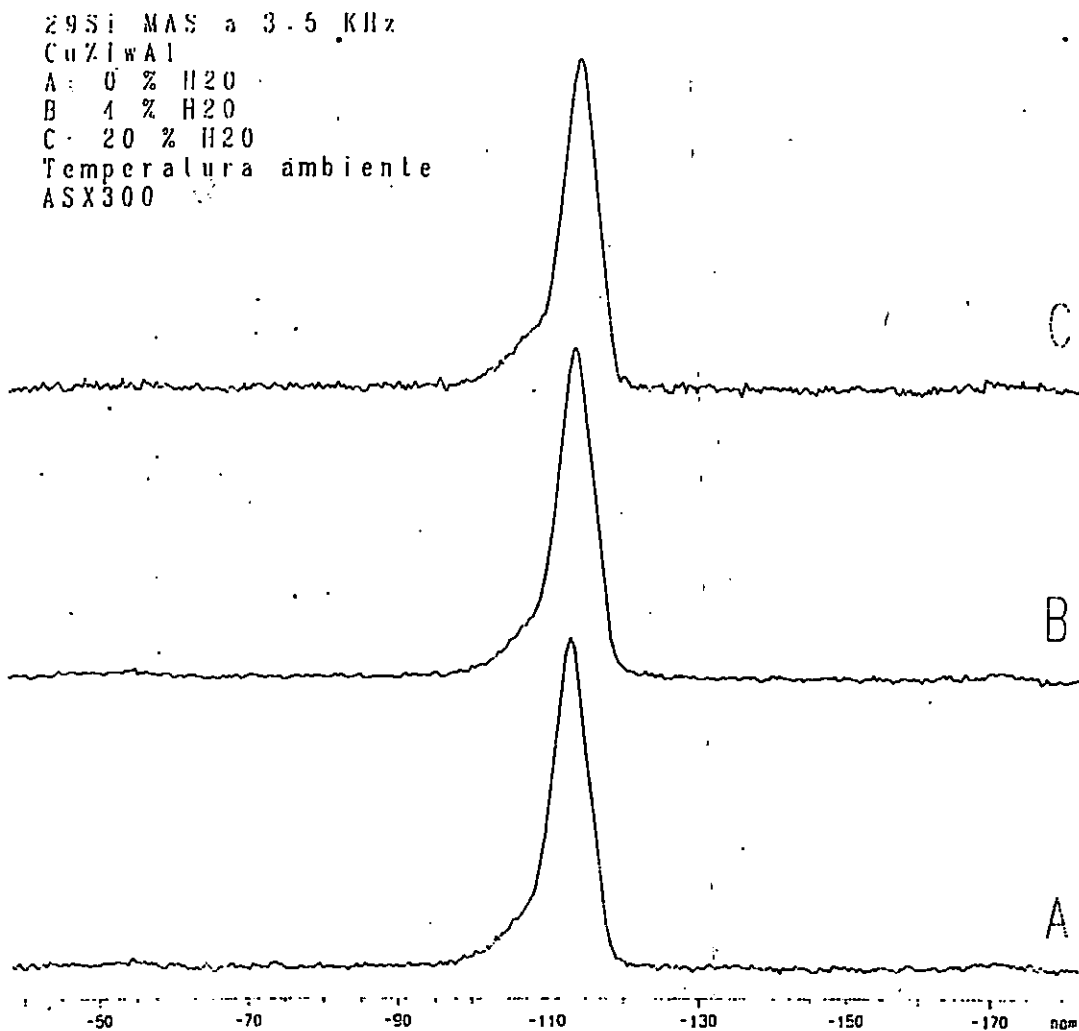


Figura 3.6 . Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN-AM para muestras de Cu-ZSM-5 sometidas a condiciones de reacción a 673 K en presencia de 0, 4 y 20 % H<sub>2</sub>O.



27Al MAS a 12 KHz  
2.6% Cu-ZSM-5  
A: 650 C. 0% H2O  
B: 650 C. 10% H2O  
Temperatura ambiente  
ASX300

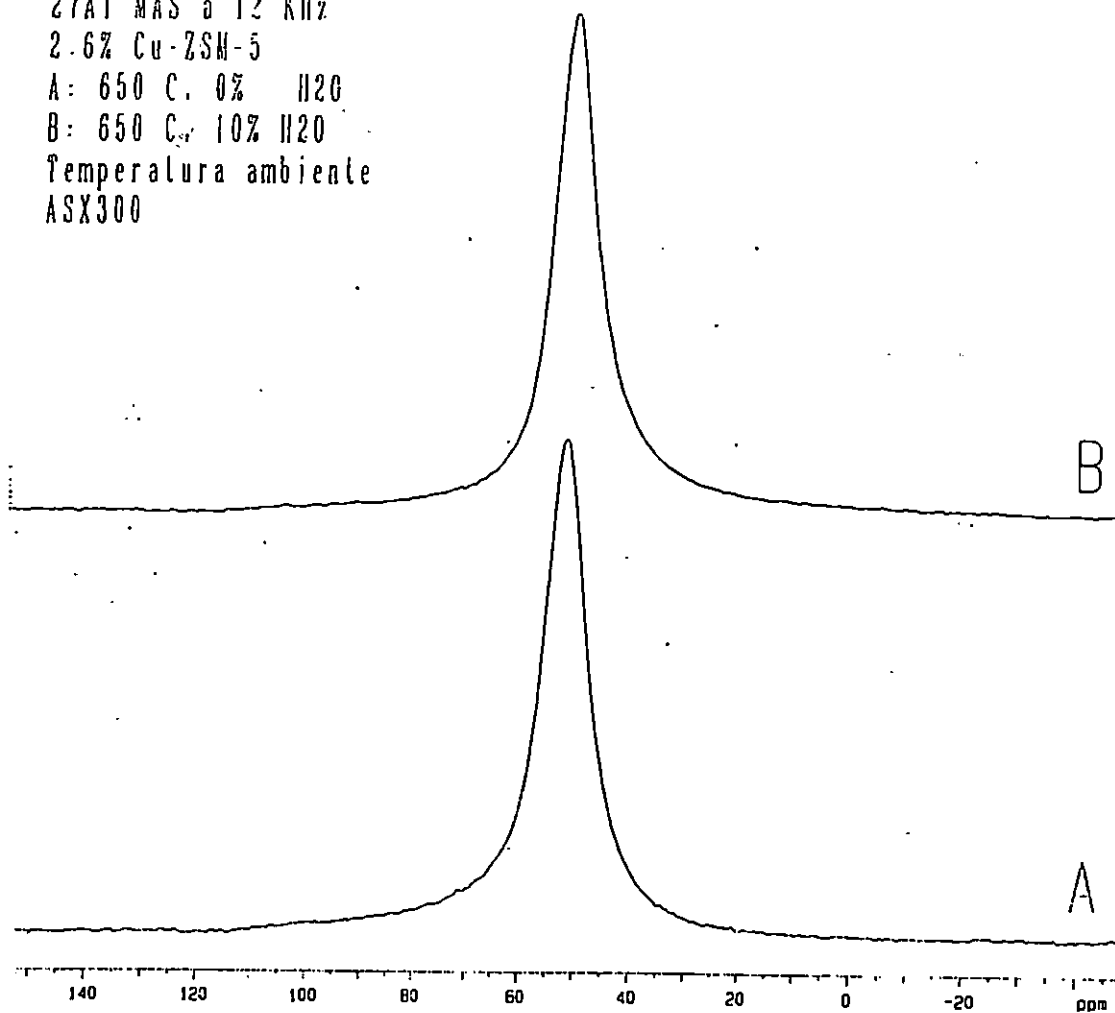


Figura 3. 7. Espectros de <sup>27</sup>Al-RMN-AM para muestras de Cu-ZSM-5 sometidas a condiciones de reacción a 923 K en presencia de 0, y 10 % H<sub>2</sub>O.

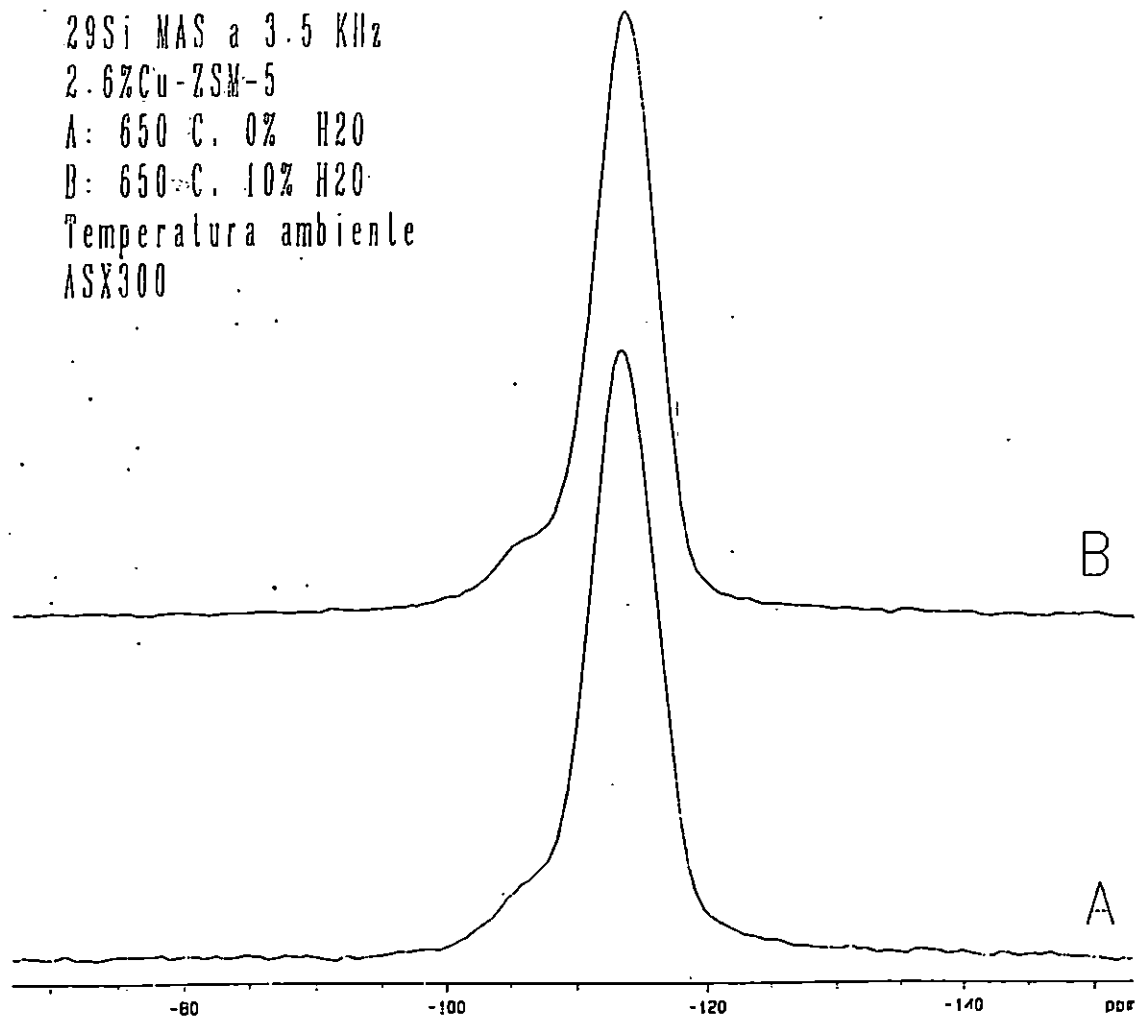


Figura 3.8. Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN-AM para muestras de Cu-ZSM-5 sometidas a condiciones de reacción a 923 K en presencia de 0, y 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

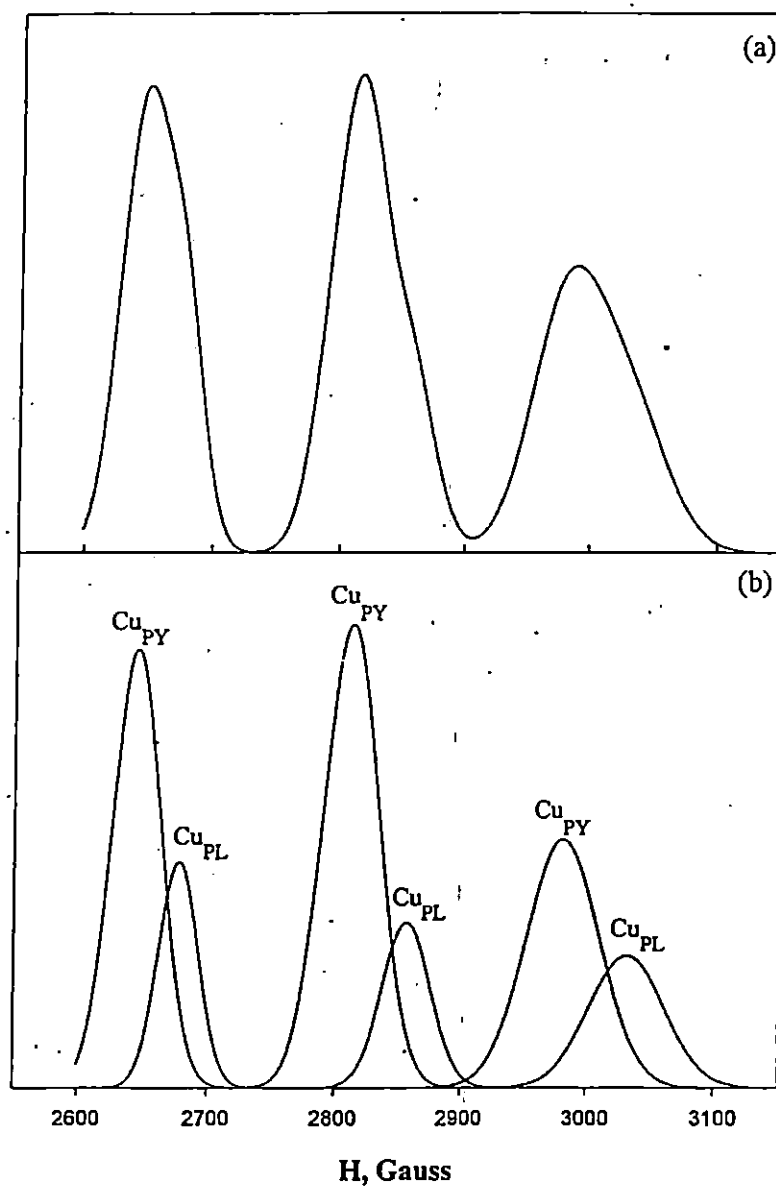


Figura 3.9 . (a) Sección paralela hiperfina del espectro de RPE del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 después de reacción en presencia de 0 %  $\text{H}_2\text{O}$ . El espectro experimental y el ajustado se encuentran sobreimpuestos ( $r^2 = 0.9997$ ). (b) Especies  $\text{Cu}^{2+}$  obtenidas de la desconvolución [48].

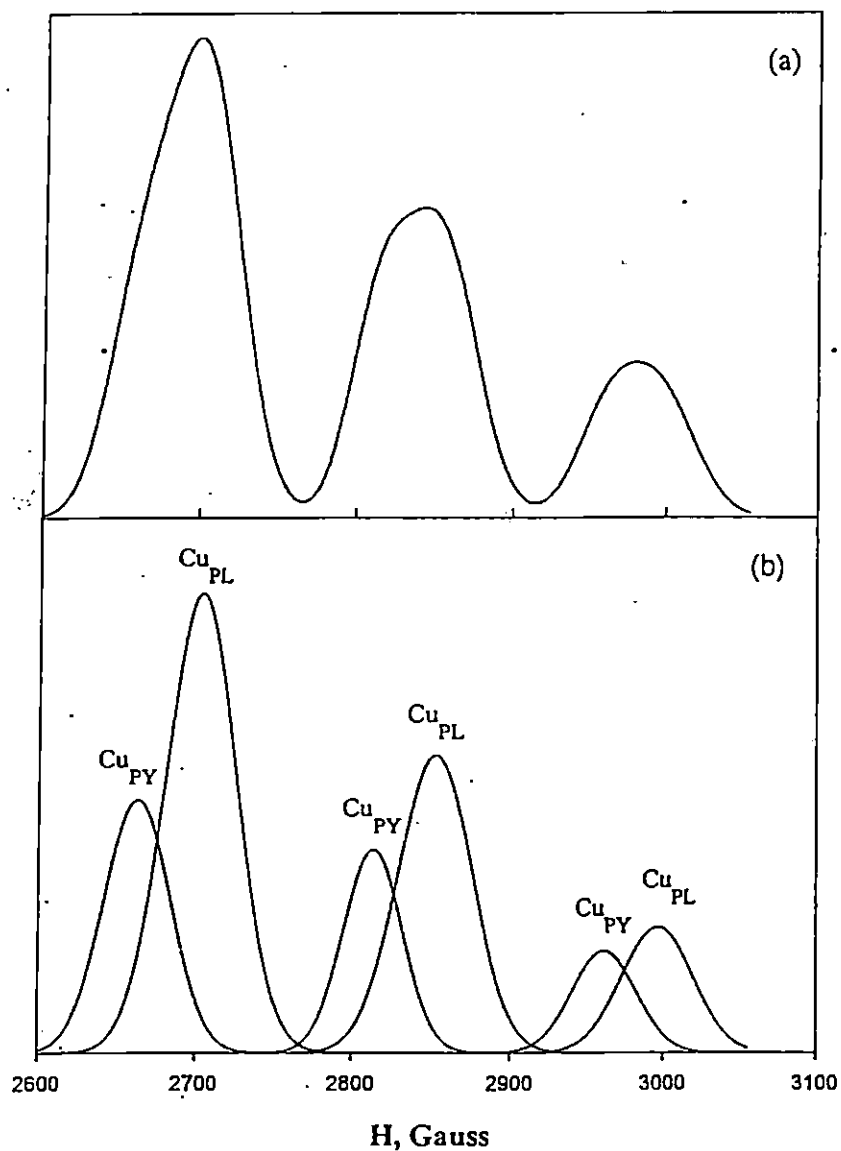


Figura 3.10. (a) Sección paralela hiperfina del espectro de RPE del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 después de reacción en presencia de 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ . . El espectro experimental y el ajustado se encuentran sobrepuestos ( $r^2 = 0.9997$ ). (b) Especies  $\text{Cu}^{2+}$  obtenidas de la desconvolución [48].

Sin embargo, el análisis numérico de los espectros de RPE de los catalizadores y los valores de DI/N comprueban que mientras la cantidad total de las especies  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  y  $\text{Cu}_{\text{PY}}$  permanece constante, la actividad del catalizador no varía de manera significativa. Debido a lo anterior, resulta aparente que *ambas especies de cobre presentan actividad similar en la reducción de  $\text{NO}_x$ , es decir, no existe un ambiente preferido para las especies  $\text{Cu}^{2+}$  durante la reacción, al menos antes de que el catalizador presente desactivación importante.*

Los valores de DI/N para el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 sugieren que en todos los casos, independientemente de las condiciones de reacción utilizadas, esencialmente todo el cobre fue detectado por RPE después de que las muestras fueron tratadas en vacío y oxígeno antes de la medición espectroscópica. Esto permitió confirmar que, bajo las condiciones de reacción utilizadas, no ocurrió la agregación de iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Tampoco se presentó la formación de cristales de CuO en los catalizadores ya que debido a que no son paramagnéticos no presentan señal en el espectro de RPE.

### 3.3.2. Desactivación Irreversible y Cambios en las Especies $\text{Cu}^{2+}$

*La desactivación irreversible del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 ocurrió solamente después de 110 h de operación a 673 K, en presencia de 10% de  $\text{H}_2\text{O}$  en la alimentación.* Los resultados indican que durante este período ocurre un proceso lento de estado sólido [15]. El espectro de RPE experimental se presenta en la Figura 3.11 y una ampliación de la parte paralela hiperfina incluyendo la asignación convencional de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  se muestra en la Figura 3.12. La desconvolución de la primera derivada del espectro de RPE del catalizador desactivado muestra, además de las especies  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  y  $\text{Cu}_{\text{PY}}$ , un tercer sitio paramagnético con  $g_{\parallel} = 2.31$  y  $A_{\parallel} = 150$  Gauss, el cual corresponde al sitio referido en el Capítulo 1 como  $\text{Cu}^*$  (Tabla 3.4 y Figura 3.13) [15].

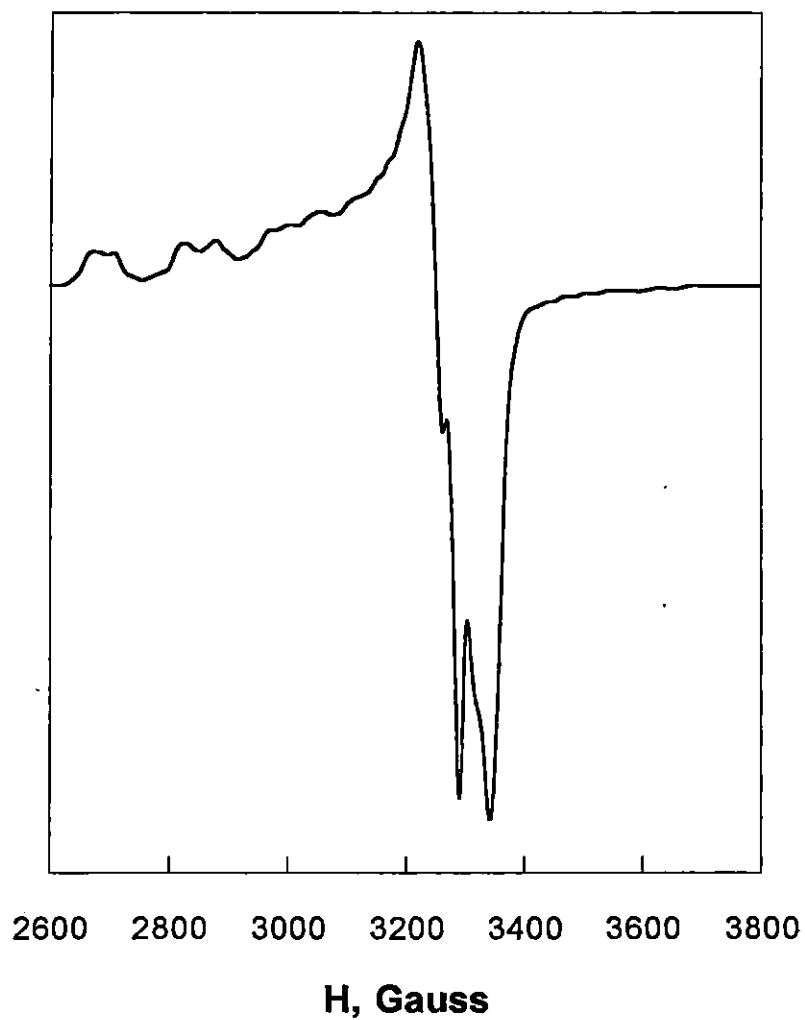


Figura 3.11. Espectro experimental de RPE del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 desactivado durante la reducción de  $\text{NO}_x$  a 673 K en presencia de 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

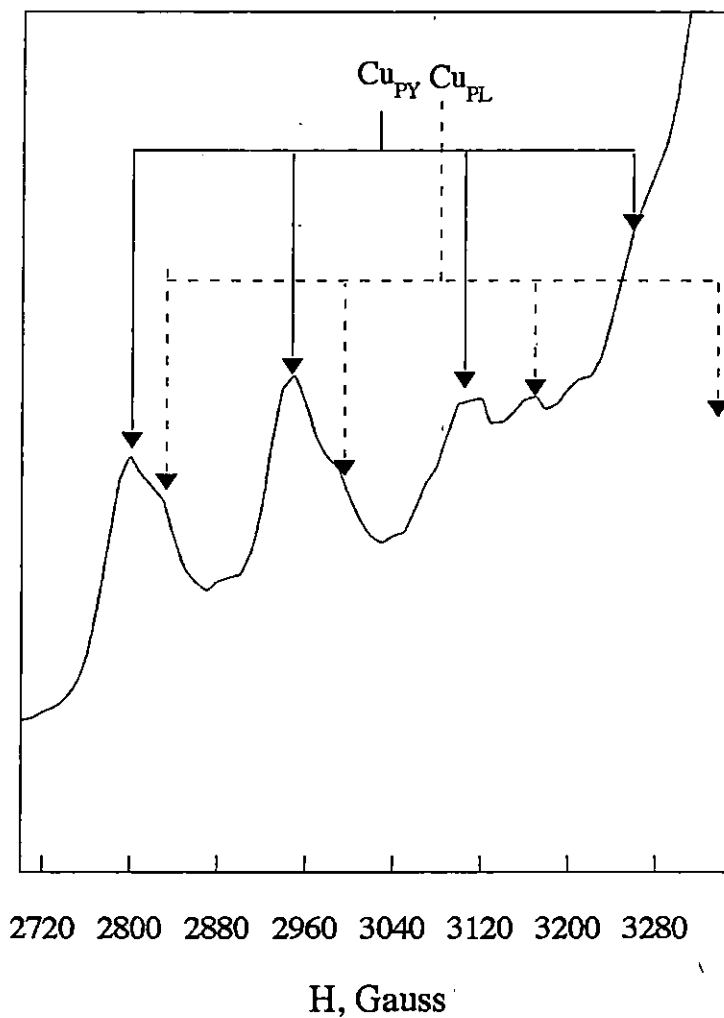


Figura 3.12. Ampliación de la sección paralela hiperfina del espectro experimental de RPE del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 desactivado durante la reducción de  $\text{NO}_x$  a 673 K en presencia de 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ , y asignación de especies con base en el método tradicional.

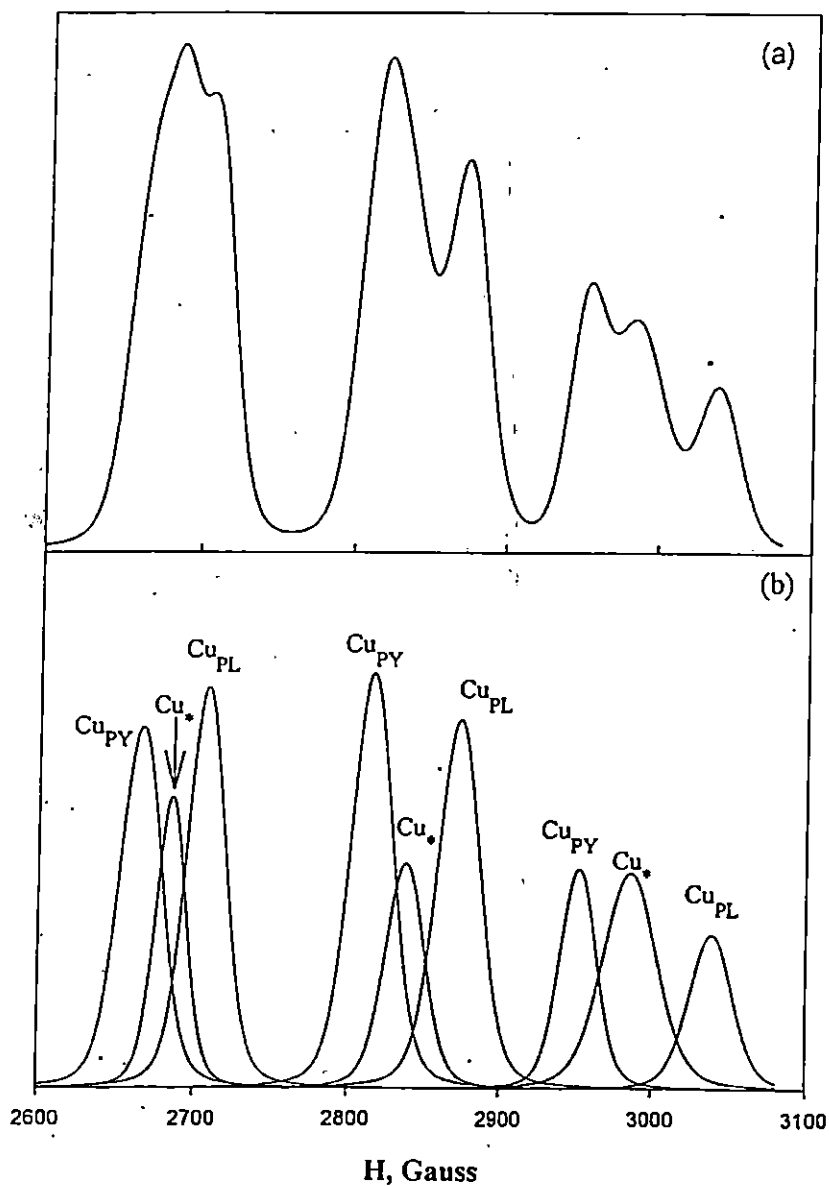


Figura 3.13. (a) Sección paralela hiperfina del espectro de RPE del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 desactivado durante reacción en presencia de 10 % H<sub>2</sub>O. El espectro experimental y el ajustado se encuentran sobreimpuestos ( $r^2 = 0.9997$ ). (b) Especies Cu<sup>2+</sup> obtenidas de la desconvolución.



Tabla 3.3. Parámetros de RPE para el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 después de reacción en condiciones secas o húmedas por tiempos cortos [37].

<i>Muestra</i>	<i>Condición de reacción</i>	<i>Tiempo, h</i>	<i>Tratamiento</i>	$g_{  }$	$A_{  }$ (G)	<i>Especie</i>
0%Cu-ZSM-5	0% H <sub>2</sub> O	12	Ninguno	2.37	147	Cu <sub>OCT</sub>
			Secada a 353K	2.38	135	Cu <sub>OCT</sub>
			Vacío y O <sub>2</sub> a 673 K	2.32	155	Cu <sub>PY</sub>
				2.28	171	Cu <sub>PL</sub>
10%Cu-ZSM-5	10% H <sub>2</sub> O	24	Ninguno	2.38	142	Cu <sub>OCT</sub>
			Secada a 353K	2.38	138	Cu <sub>OCT</sub>
			Vacío y O <sub>2</sub> a 673 K	2.32	153	Cu <sub>PY</sub>
				2.28	170	Cu <sub>PL</sub>

Tabla 3.4. Parámetros de RPE para el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 desactivado durante la reducción selectiva de NO<sub>x</sub> con C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [37].

<i>Muestra</i>	<i>Condición de reacción</i>	<i>Tiempo, h</i>	<i>Tratamiento</i>	$g_{  }$	$A_{  }$ (G)	<i>Especie</i>
Deac-Cu-ZSM-5	10% H <sub>2</sub> O	110	Vacío y O <sub>2</sub> a 673 K	2.33	146	Cu <sub>PY</sub>
				2.31	150	Cu*
				2.28	165	Cu <sub>PL</sub>

La geometría exacta de la especie Cu\* no ha sido elucidada; sin embargo, Kucherov et al. [33] basándose únicamente en los parámetros de RPE de esta especie, y sin justificar formalmente su asignación, sugieren que pueden tratarse como una especie Cu<sup>2+</sup> en coordinación de pirámide cuadrada con un grado moderado de distorsión o bien en un ambiente altamente distorsionado en coordinación octaédrica [33].

En la literatura, las especies Cu\* en Cu-ZSM-5 se han observado tanto en muestras sometidas a tratamientos hidrotérmicos a alta temperatura (1073 – 1173 K), como en catalizadores desactivados de manera acelerada debido al uso de condiciones severas, como son la evaluación catalítica con  $\geq 10\%$  de H<sub>2</sub>O a temperaturas mayores que 773 K, así como someter el catalizador a ciclos de calentamiento y enfriamiento en mezclas simuladas de efluentes en condiciones altamente oxidantes a temperaturas mayores que 773 K [22, 24, 30, 31, 36, 51].

La importancia de los resultados presentados en este trabajo, radica en que por primera ocasión fue posible asignar, de manera directa, la desactivación del catalizador a un cambio en la distribución de especies Cu<sup>n+</sup>. Como ha sido demostrado, aún en el catalizador desactivado no ocurrieron cambios en la estructura de la zeolita [37].

La localización de la especie Cu\* en la estructura de la zeolita se ha asignado a especies de cobre ancladas en sitios alejados de los canales principales de la zeolita [22, 24, 26, 31], es decir en las unidades tipo pentasil adyacentes a los canales principales (Figura 3.14), donde la accesibilidad de los reactivos pudiera estar limitada por el tamaño reducido de esa cavidad. Se esperaría entonces que el ciclo redox de las especies de Cu<sup>n+</sup> (Cu<sup>2+</sup> ↔ Cu<sup>+</sup>) necesario para la reducción catalítica de NO<sub>x</sub> se alterara disminuyendo la actividad global del catalizador.

Una prueba adicional que indicó que la reducción de la especie Cu\* requiere de mayor energía, se obtuvo durante la caracterización *in situ* del catalizador desactivado después de

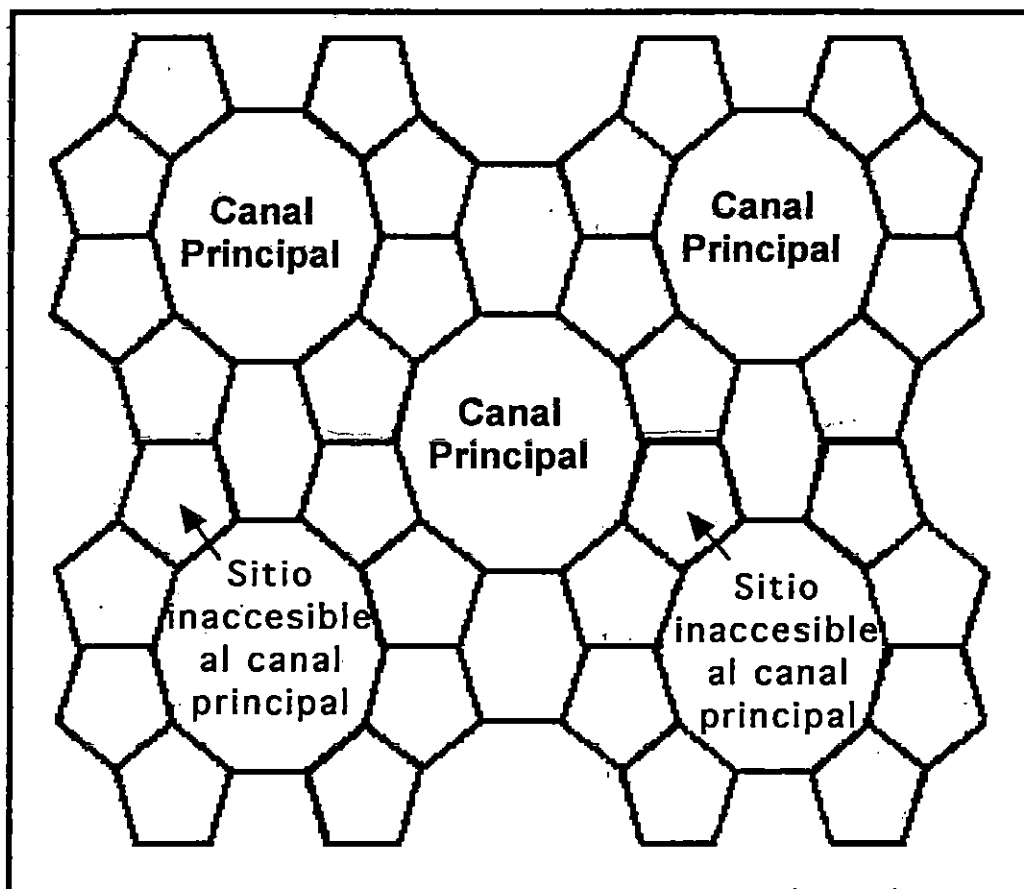


Figura 3.14. Representación esquemática de la cara [100] de la zeolita ZSM-5. El canal principal consta de 10 miembros y es accesible a los adsorbatos, mientras que las unidades de 5 miembros (pentasil) no lo son [32].

reacción por reducción con  $H_2$  a temperatura programada (RTP), donde se observó un incremento importante en la temperatura necesaria para iniciar la reducción de  $Cu^{n+}$  [15].

De lo anterior se puede concluir entonces que *la desactivación que sufren los catalizadores Cu-ZSM-5 durante la operación por largos períodos (110 h) a baja temperatura y en presencia de 10%  $H_2O$  se debe únicamente a un cambio en distribución de especies  $Cu^{n+}$ , generándose especies  $Cu^{2+}$  ( $Cu^*$ ) que por su coordinación y localización en la estructura de la zeolita impiden su participación en el ciclo redox del cobre.*

También en estos catalizadores, las DI/N sugieren que virtualmente todo el cobre en los catalizadores se observó por RPE. Es decir que hasta ahora la cantidad de cobre detectado por RPE se ha referido únicamente a los valores absolutos de la doble integración de la primera derivada de los espectros. Con el fin de confirmar los resultados anteriores fue necesario cuantificar la fracción de  $Cu^{2+}$  detectado en los espectros de RPE de los diferentes catalizadores, con respecto a la cantidad total de cobre intercambiado en la zeolita. Esto se discutirá a continuación.

### 3.4. Cuantificación del Cobre detectado por RPE

Para calcular la fracción de iones  $Cu^{2+}$  en las muestras de Cu-ZSM-5 mediante RPE, fue necesario comparar las integrales dobles (DI/N) de la primera derivada de esos espectros con un estándar absoluto de  $Cu^{2+}$  medido bajo las mismas condiciones. De manera general, se admite que el valor de la DI/N resulta proporcional a la cantidad total de especies paramagnéticas en la muestra [52].

Se preparó una curva de calibración con base en las DI/N de los espectros de RPE de soluciones diluidas congeladas de sales inorgánicas de  $Cu^{2+}$  de concentración conocida. En general, para esto es preferible el uso de soluciones de sales y no las sales sólidas en sí, ya que, aunque en estado sólido las sales de cobre forman cristales hidratados con iones de cobre

magnéticamente separados, en soluciones diluidas la separación es aún más efectiva debido a la hidratación. Así, el momento magnético de  $\text{Cu}^{2+}$  en soluciones diluidas de sulfato, nitrato o cloruro es muy cercano al valor teórico de 1.73 [38, 39], lo cual confirma una buena separación magnética. En el caso de soluciones de acetato de cobre el momento magnético es bastante menor a 1.73, lo que indica que hay un alto grado de agregación de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  [38, 39], por lo que este compuesto no resulta tan útil como las sales inorgánicas.

La Figura 3.15 presenta tres espectros de RPE típicos de soluciones acuosas congeladas de  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con diferente concentración. Con base en las DI/N calculadas de los espectros de RPE de soluciones de  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se preparó la curva de calibración mostrada en la Figura 3.16. Los datos presentan una relación lineal ( $r^2 = 0.99958$ ) que parte del origen, lo que indica que en el intervalo de concentración utilizado, todo el cobre contenido en las soluciones fue observado por RPE. Esta curva de calibración se utilizó para calcular la fracción de  $\text{Cu}^{2+}$  detectado por RPE en los catalizadores antes y después de reacción, con y sin tratamientos previos a la medición de RPE. Una relación similar para el caso de soluciones de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ha sido reportada recientemente por Kucherov et al. [52].

Debe mencionarse que aunque existen multitud de estudios en la literatura sobre los espectros de RPE de especies de cobre en porfirinas [38-41], proteínas [39-42] y en muestras policristalinas [22, 24, 27-36, 42-46], la cuantificación del cobre detectado por esta técnica no ha sido una práctica común. La RPE se ha utilizado principalmente para determinar, de manera cualitativa, el número de las especies paramagnéticas presentes en una muestra. No ha sido sino hasta la última década en que se ha incrementado el uso de la RPE de manera cuantitativa.

En el caso de las zeolita Cu-ZSM-5, sólo se ha reportado la cuantificación de  $\text{Cu}^{2+}$  en muestras con intercambio menor al 100 % [52].

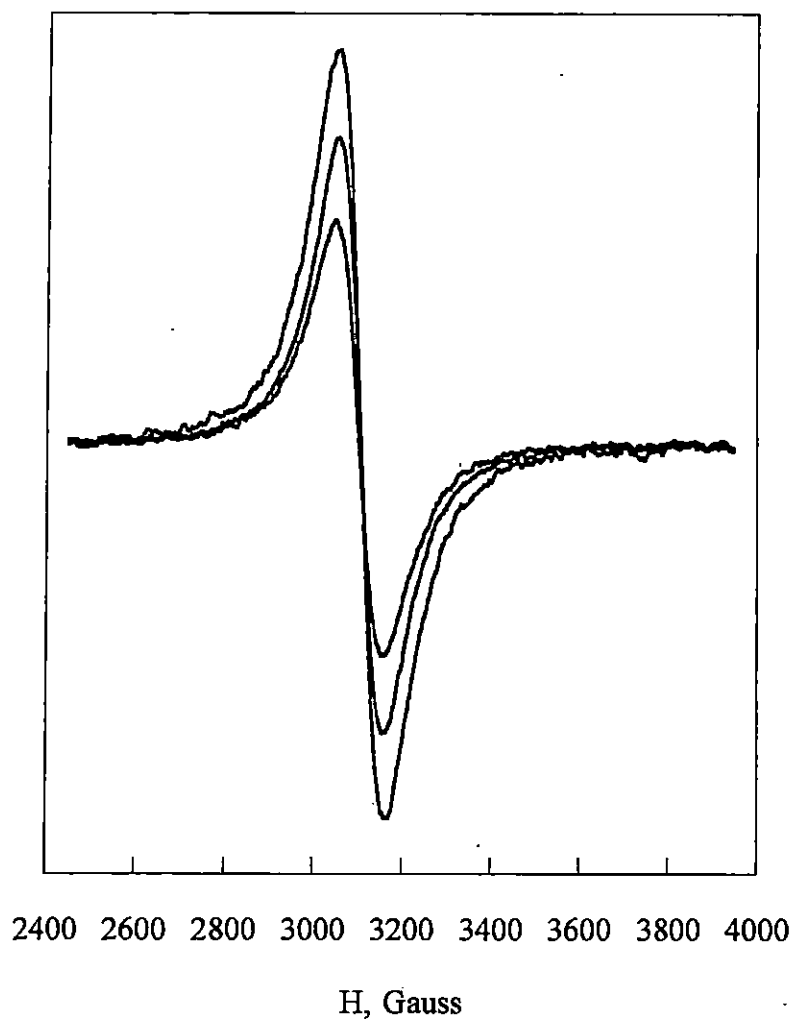


Figura 3.15. Espectros de RPE para soluciones diluídas y congeladas de  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con diferente concentración.

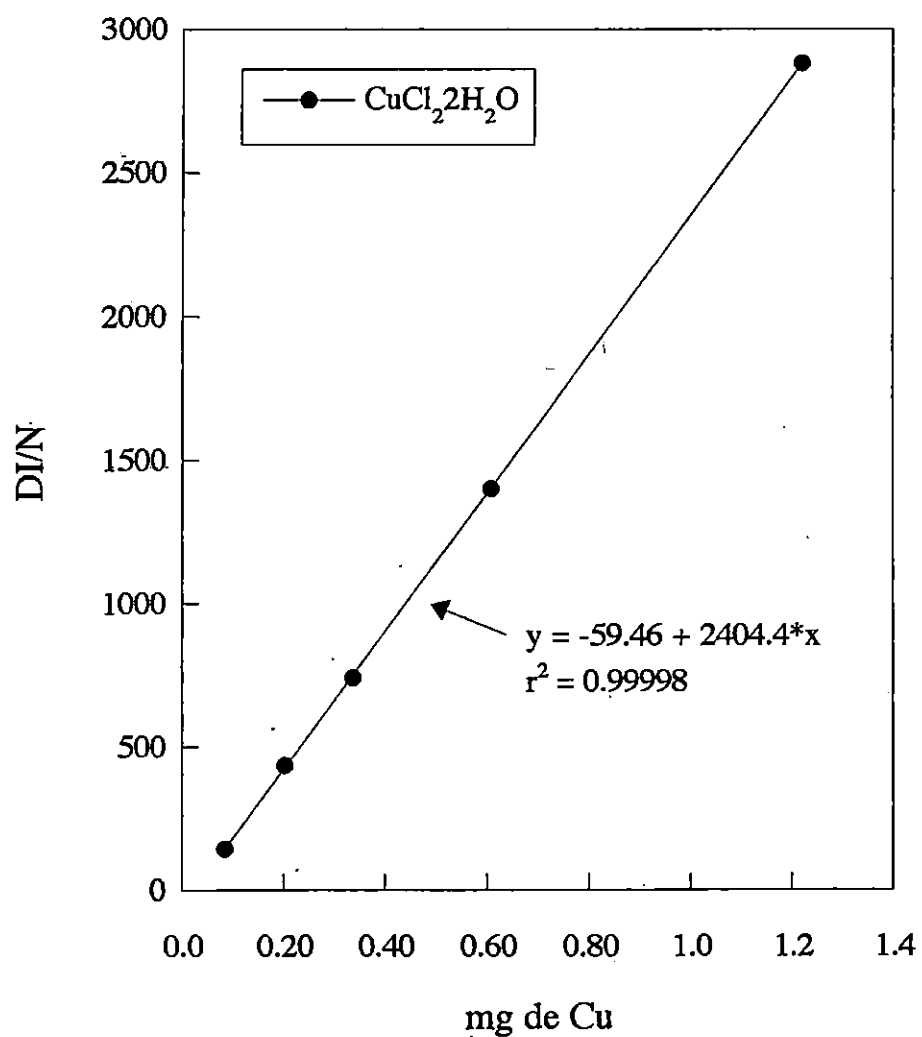


Figura 3.16. Curva de calibración de RPE preparada a partir de la doble integración normalizada de los espectros de soluciones diluidas y congeladas de  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con diferente concentración.

### 3.5. Detección de $\text{Cu}^{2+}$ por RPE en muestras hidratadas Cu-ZSM-5

La determinación de las especies de cobre en muestras de Cu-ZSM-5 ha sido tema de discusión desde hace más de una década, debido a esto se han publicado resultados contradictorios en muestras que han sido caracterizadas por diversas técnicas. Se ha establecido que es posible sobre pasar el intercambio teórico de cobre en ZSM-5 [16]. Cuando el grado de intercambio se calcula con base en 2 iones  $\text{Na}^+$  por un  $\text{Cu}^{2+}$  los resultados indican un grado de intercambio mayor que 100%. Esto sugiere que aún se desconoce(n) la(s) especie(s) de cobre que de intercambia(n). Lo que indica que el proceso de intercambio es complejo debido a la posibilidad de tener especies hidratadas de cobre en solución. Se ha determinado que muestras de Cu-ZSM-5 con sobre intercambio presentan mayor actividad catalítica en la descomposición de NO a  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  [53].

En 1991 Iwamoto et al. [16] propusieron que el sobre intercambio de cobre en ZSM-5 se debía a que en lugar de intercambiarse un ión  $\text{Cu}^{2+}$  por dos  $\text{Na}^+$ , el intercambio se realizaba por medio de especies  $[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$ . Posteriormente, se han descrito al menos tres tipos de especies de cobre en zeolitas [27, 29, 51, 53, 54]:

- Iones aislados que interaccionan con Al de la red, sin un ligando fuera de la red o bien con un ligando  $\text{O}^{2-}$  ó  $\text{OH}^-$  fuera de la red.
- Cadenas poliméricas o especies multinucleares de cobre (llamados agregados cobre-oxígeno), por ejemplo Cu-O-Cu, presentes en los canales de la zeolita. Estas han sido observadas por RPE en zeolitas con baja relación Si/Al, como zeolitas Cu-Y (Si/Al  $\approx$  2.7) [27].
- Partículas de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) localizados en la superficie externa de los cristales de zeolita.



De éstas, la última no se observa por RPE debido a que, como ha sido mencionado, es antiferromagnética. Las cadenas poliméricas no se han detectado por RPE en Cu-ZSM-5, pero sí en Cu-Y [27], sin embargo, en caso de estar presentes, deben presentar una banda a baja temperatura durante los experimentos de reducción con H<sub>2</sub> a temperatura programada [55].

Para calcular la fracción de cobre detectado por RPE en Cu-ZSM-5 se incluyeron en la curva de calibración los valores DI/N de muestras hidratadas de Cu-ZSM-5 con diferentes contenidos de cobre sin ningún tratamiento previo a la medición de RPE (Figura 3.17).

Esta figura demuestra que el cobre detectado por RPE corresponde a todo el cobre intercambiado para las muestras hidratadas de Cu-ZSM-5 con contenidos de cobre entre 0 y 1.5 % en peso. Sin embargo, al aumentar el contenido de cobre, las DI/N de estos catalizadores muestran que no todo el cobre intercambiado fue detectado por RPE de muestras hidratadas. Esto indica que, después del intercambio, *la fracción de Cu<sup>2+</sup> presente en Cu-ZSM-5 depende del contenido de cobre.*

Para verificar la sensibilidad de nuestro análisis se realizaron estudios de reducción con H<sub>2</sub> a temperatura programada (RTP) de los diferentes catalizadores Cu-ZSM-5 [15]. Los patrones de reducción obtenidos se muestran en la Figura 3.18. La cuantificación de la razón H<sub>2</sub>/Cu usando muestras estándar indica que al aumentar el contenido de cobre en la zeolita, la relación H<sub>2</sub>/Cu disminuye (Figura 3.19). Esto puede analizarse con base en la estequiometría propuesta para la reducción de las especies de cobre en ZSM-5 [55]. Las reacciones son:



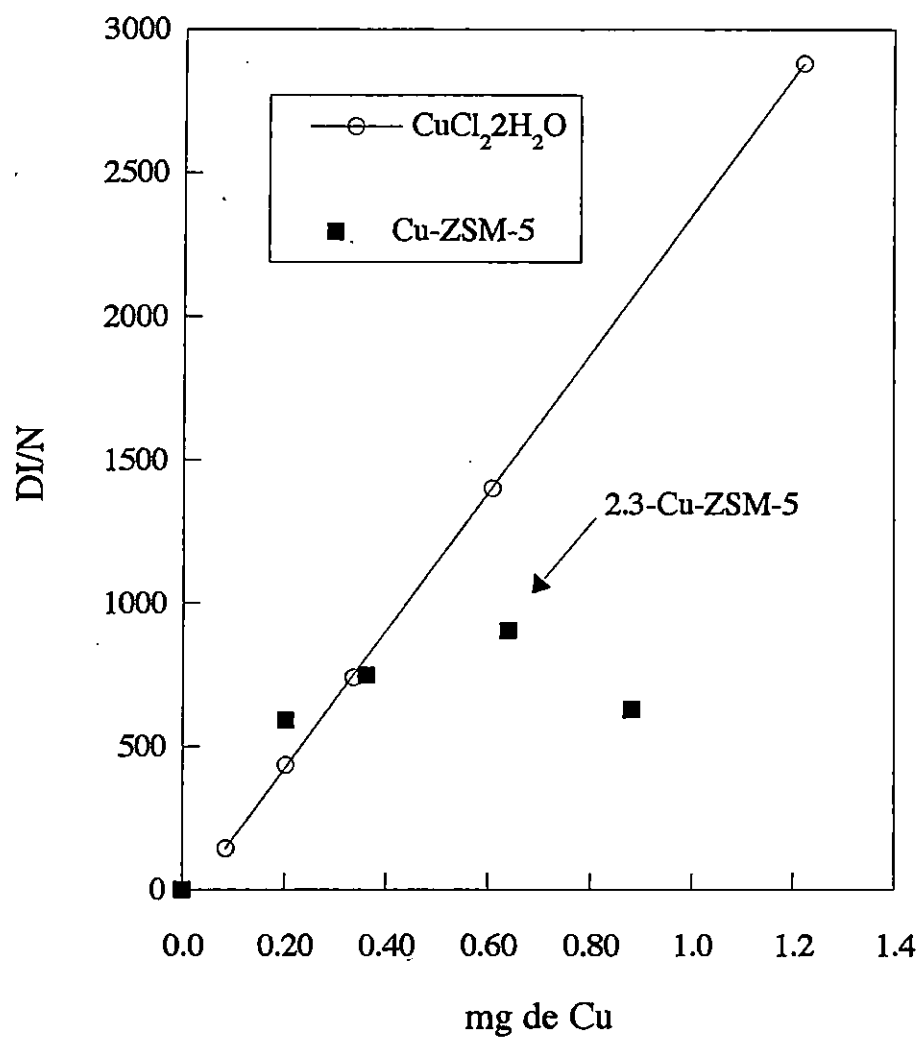


Figura 3.17.  $\text{Cu}^{2+}$  detectado por RPE en muestras hidratadas de  $\text{Cu-ZSM-5}$  con diferente concentración de cobre.

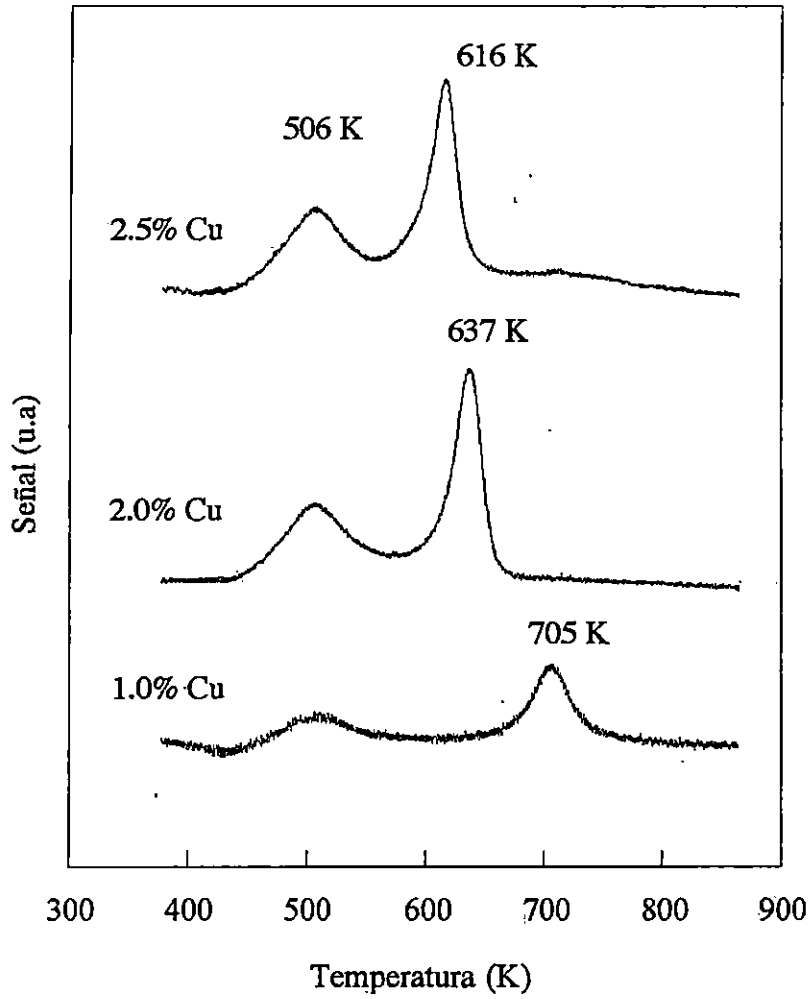


Figura 3.18. Patrones de reducción a temperatura programada de muestras de Cu-ZSM-5 con diferente contenido de cobre.

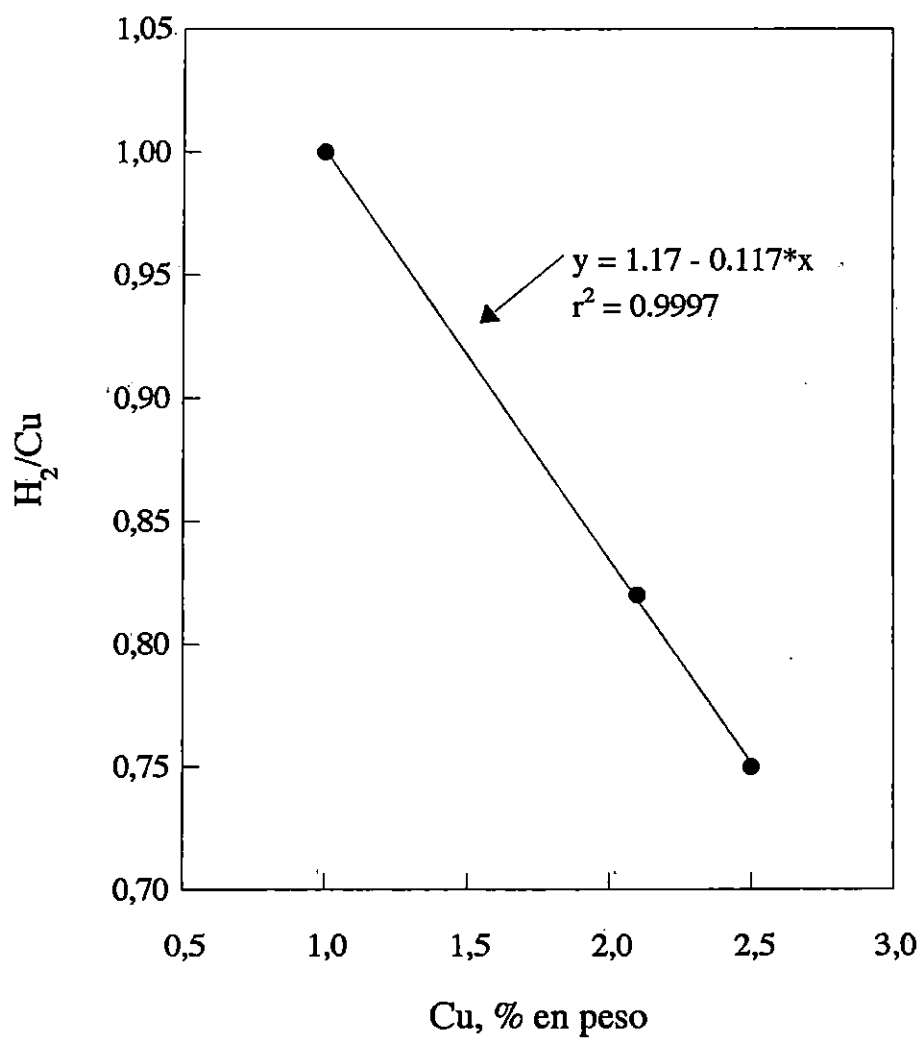


Figura 3.19. Relación molar  $H_2/Cu$  obtenida de los patrones de reducción de muestras de Cu-ZSM-5 contra el porcentaje en peso de cobre en cada muestra.



Tomando en cuenta esto, para especies CuO y Cu<sup>2+</sup> la reducción total a Cu<sup>0</sup> corresponde a una relación molar H<sub>2</sub>/Cu de 1.0. Si existen únicamente especies Cu<sup>+</sup> la relación será 0.5. Esto marca los límites superior e inferior de la relación H<sub>2</sub>/Cu. Así también, el número de bandas de reducción observadas puede relacionarse con las especies Cu<sup>n+</sup> presentes en el catalizador. Por ejemplo, la presencia de sólo una banda de reducción y una relación H<sub>2</sub>/Cu = 1 indicaría la existencia de especies CuO, mientras que la presencia de Cu<sup>2+</sup> se caracteriza por dos bandas de reducción y la misma relación H<sub>2</sub>/Cu = 1. Si la relación H<sub>2</sub>/Cu es menor que 1, eso indica además la existencia de especies Cu<sup>+</sup>.

Los patrones de reducción de la Figura 3.18 muestran que los catalizadores Cu-ZSM-5 presentaron únicamente dos bandas de reducción, las cuales corresponden a las ecuaciones 3.2 a 3.4, lo cual indica la ausencia de especies poliméricas de cobre en las muestras hidratadas.

Partiendo del hecho de que no existe señal de especies de cobre diamagnéticas, Cu<sup>+</sup>, y con base en los resultados de los espectros de RPE y la curva de calibración podemos concluir que *en muestras hidratadas de Cu-ZSM-5 con grados de intercambio de hasta 120% no existen especies poliméricas de cobre.*

Por otro lado, la relación H<sub>2</sub>/Cu disminuye de 1 a 0.75, al aumentar el contenido de cobre de 1 a 2.5 % en Cu-ZSM-5 (Figura 3.19). Esto indica que para contenidos de cobre menores que 1% en peso todo el cobre se encuentra como Cu<sup>2+</sup>. Para muestras con 1.5 % en peso de cobre, la razón H<sub>2</sub>/Cu es aproximadamente 0.9, lo que muestra que 90% de las especies se encuentran esencialmente como Cu<sup>2+</sup>. Para muestras que contienen 2.5 % en peso, la relación H<sub>2</sub>/Cu disminuye a 0.75, por lo que en estas muestras se presentan además especies Cu<sup>+</sup> en una fracción alrededor de 0.25 con respecto al cobre total en la zeolita.

*Los resultados de RTP y de RPE en muestras hidratadas de Cu-ZSM-5 permiten afirmar entonces que el tipo y número de especies presentes depende del grado de intercambio.*

*Mientras mayor sea el grado de intercambio de cobre en ZSM-5, la cantidad de especies  $\text{Cu}^+$  será mayor. En el intervalo estudiado no se observaron especies del tipo Cu-O-Cu.*

### **3.6. Efecto del Pretratamiento en la Detección de $\text{Cu}^{2+}$ por RPE**

En general se observó que, después de someter los catalizadores a tratamiento de vacío y oxidación entre 473 y 673 K, la cantidad de cobre detectado correspondió al total del cobre intercambiado, esto quiere decir que todo el cobre estaba presente como  $\text{Cu}^{2+}$ . Para muestras con contenidos de cobre menor que 1.5 % en peso no existió entonces una modificación apreciable en el estado de oxidación del cobre durante el tratamiento. Sin embargo, a diferencia de lo observado en muestras hidratadas, al tratar las muestras con contenidos de cobre mayores que 1.5 % en peso, la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  detectado por RPE correspondió al total del cobre intercambiado (Figura 3.20). Es decir que el tratamiento de vacío y oxidación a 673 K previo a la medición de RPE, aseguró que todas las especies de cobre en los catalizadores Cu-ZSM-5 fueran visibles por RPE y que fuera posible entonces seguir los cambios en las especies  $\text{Cu}^{n+}$  en catalizadores utilizados en diferentes condiciones de reacción.

Durante el tratamiento de vacío y oxidación de la muestra, previo a la medición de RPE, ocurre [37]:

- La deshidratación de la zeolita.
- La pérdida de ligandos de las especies de cobre, con el consiguiente cambio en la simetría de coordinación; esto será discutido más adelante.
- La oxidación de las especies de  $\text{Cu}^+$  presentes en la muestra inicial, así como de las formadas por la auto reducción durante el tratamiento a vacío.

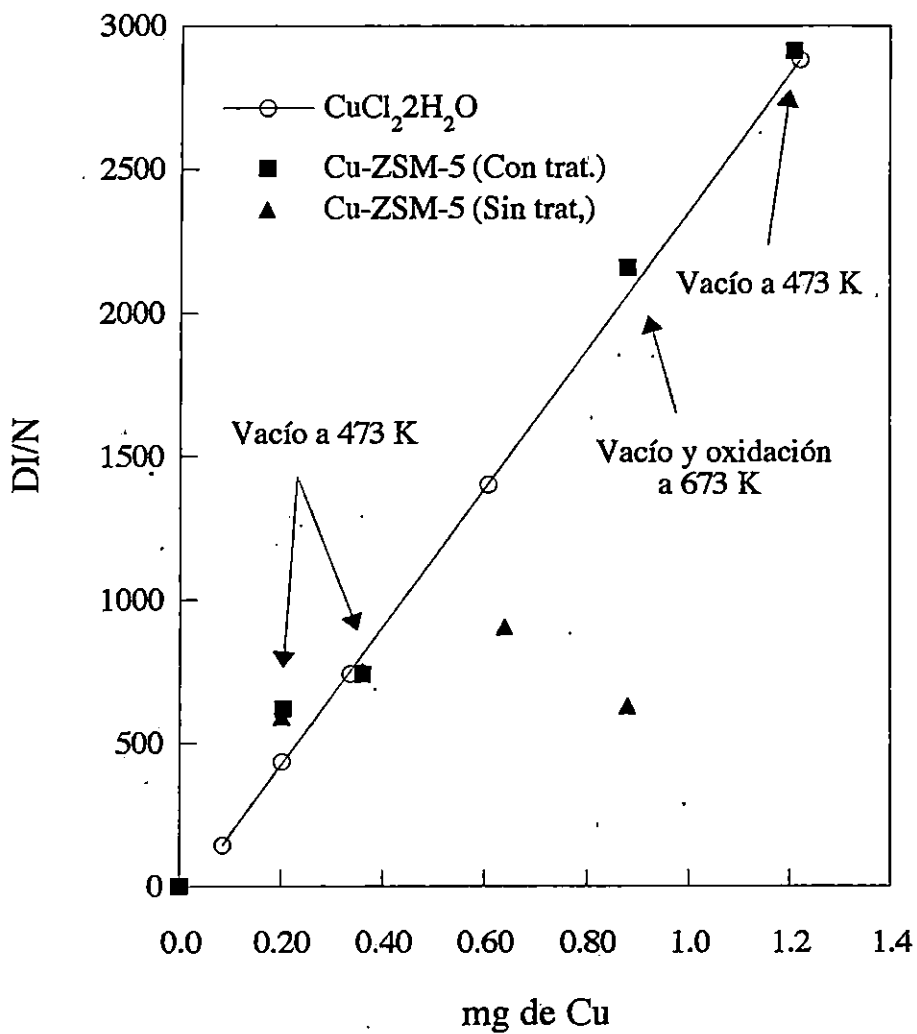


Figura 3.20. Cu<sup>2+</sup> detectado por RPE en muestras de Cu-ZSM-5 después de tratamiento a vacío y oxidación

Estos resultados de la sección anterior demuestran además *la ausencia de Cu<sup>+</sup> de especies poliméricas y de cualquier agregación de iones Cu<sup>2+</sup> en las muestras tratadas, es decir, no existen ni especies [Cu-O-Cu]<sup>2+</sup>, ni partículas agregadas de CuO después de los tratamientos a 673 K.*

En la literatura se ha mencionado que durante tratamiento al vacío de muestras de Cu-ZSM-5 ocurre pérdida de la señal debido a la auto reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup>, especies que no son detectables por RPE al igual que [Cu-O-Cu]<sup>2+</sup> [53]. Sin embargo, las especies [Cu-O-Cu]<sup>2+</sup> han sido observadas por RPE en Cu-Y [27, 49]. Los resultados ya mencionados muestran que estas especies no están presentes en las muestras de Cu-ZSM-5 y que la mayoría del cobre intercambiado contribuye a la señal de Cu<sup>2+</sup> en RPE, al menos bajo las condiciones de intercambio y pretratamiento utilizados. Debido a esto, la importancia de los resultados obtenidos en este estudio a partir del análisis de espectros de RPE para el catalizador Cu-ZSM-5 resulta evidente.

Para verificar el contenido de cobre en el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 calculado por análisis químico, se calculó el contenido de cobre después del tratamiento de vacío y oxidación a 673 K, por medio de la curva de calibración, la cual indicó 2.33% en peso de cobre lo que está en acuerdo con la cantidad determinada por análisis químico (2.3 % en peso).

### **3.7. Método de Cálculo de la Fracción de las Especies de Cu<sup>2+</sup>**

Como ha sido mencionado al inicio de este capítulo, la cuantificación del Cu detectado por RPE requiere únicamente la integración normalizada (SI/N) de la señal del espectro de absorción o, en su defecto, de la doble integración de la primera derivada del espectro (DI/N). La realización de esos cálculos permitió determinar si había o no una fracción importante de especies Cu<sup>2+</sup>, no detectables por RPE. Con base en los cálculos cuantitativos realizados a partir de la curva de calibración, esta fracción fue generalmente pequeña (< 5 %).



Tradicionalmente la asignación de especies se ha hecho siguiendo únicamente las reglas de localización de las bandas de un conjunto específico asociado a una especie. Esto se basa en la presencia o no de “hombros” o picos más o menos bien definidos (ver Figura 3.3). Debe mencionarse que este procedimiento no permite la cuantificación de las especies presentes. Por su parte Kucherov et al. [33, 34, 43] han calculado la cantidad de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  por la altura en intensidad de cada especie en la sección paralela en la primera derivada de los espectros de RPE medida después de correcciones en línea base y normalizando las señales con base en el peso de la muestra. Este procedimiento es correcto para evaluar la cantidad relativa de especies en una muestra, con respecto a las existentes después de ciertos tratamientos en la misma muestra. Sin embargo, no es correcto para cuantificar la cantidad total de cada especie en la muestra. Esto se debe a que la cantidad total de cobre detectado está directamente relacionada al área bajo la curva del espectro de absorción y no a una señal particular en la sección paralela de la primera derivada del espectro de RPE.

Por otro lado, en nuestro caso, *la desconvolución realizada en la primera derivada de los espectros de RPE permitió encontrar el número de especies  $\text{Cu}^{2+}$  presentes en cada muestra.* Para obtener la distribución de especies y lograr entender el efecto de los diversos tratamientos y pruebas de reacción sobre la estructura de los sitios metálicos en Cu-ZSM-5, se decidió determinar la fracción de cada especie  $\text{Cu}^{2+}$  medida por RPE.

Para esto, se decidió efectuar la desconvolución del espectro de absorción en conjuntos de gaussianas asignadas a cada especie, respetando siempre la regla de las constantes de separación hiperfina ( $A_{||}$  y  $A_{\perp}$ ) [40]. Esto permitió calcular entonces la fracción de cada especie  $\text{Cu}^{2+}$  en el espectro de absorción de cada muestra. Sin embargo, para realizar la desconvolución del espectro de absorción se requieren tanto los parámetros paralelos ( $g_{||}$  y  $A_{||}$ ) como los perpendiculares ( $g_{\perp}$  y  $A_{\perp}$ ) de cada especie, lo que fija la posición de cada conjunto de gaussianas para cada especie en el espectro de absorción. Se utilizaron para este cálculo los parámetros paralelos que se obtuvieron por la desconvolución de la sección

paralela hiperfina de la primera derivada de los espectros de RPE (Tablas 3.2 y 3.3); método descrito en las secciones anteriores. Sin embargo, la sección perpendicular de los espectros, como es usual, no se resolvió adecuadamente, ya que la separación hiperfina asociada al momento magnético nuclear del  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $A_{\perp}$ , es muy pequeña, lo que evita que la sección perpendicular del espectro experimental se resuelva completamente, sobre todo cuando existe más de una especie.

Para simular los espectros de cada especie y obtener valores estimados de los parámetros perpendiculares se utilizó el programa REPELEC [56]. A continuación se realizó la desconvolución global del espectro de absorción, lo que permitió, mediante la integración y el cálculo de la contribución de cada especie al área total, junto con la curva de calibración, obtener la fracción de cobre correspondiente a cada especie en cada catalizador. En la siguiente sección se presentan los resultados de la simulación.

### 3.7.1. Simulación de Espectros de RPE

La simulación de los espectros de las especies  $\text{Cu}_{\text{PY}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  y  $\text{Cu}^*$  se realizó utilizando como valores iniciales, los parámetros paralelos calculados por la desconvolución descrita anteriormente y una aproximación de los perpendiculares determinados a partir de la segunda derivada de los espectros experimentales.

La Tabla 3.5. presenta los parámetros de RPE utilizados en la simulación y los calculados a partir de los espectros simulados. La Figura 3.21 muestra los espectros simulados para cada especie. En la Figura 3.22 se comparan los espectros experimental y simulado para el catalizador desactivado. En ambos es clara la presencia de las tres especies de  $\text{Cu}^{2+}$ . La desconvolución de los espectros de absorción del catalizador utilizado en reacción con 0% de  $\text{H}_2\text{O}$  en la alimentación y del desactivado, se presentan en las Figuras 3.23 y 3.24. Se utilizaron, respectivamente, 16 y 24 gaussianas para el ajuste. Así por ejemplo, para el

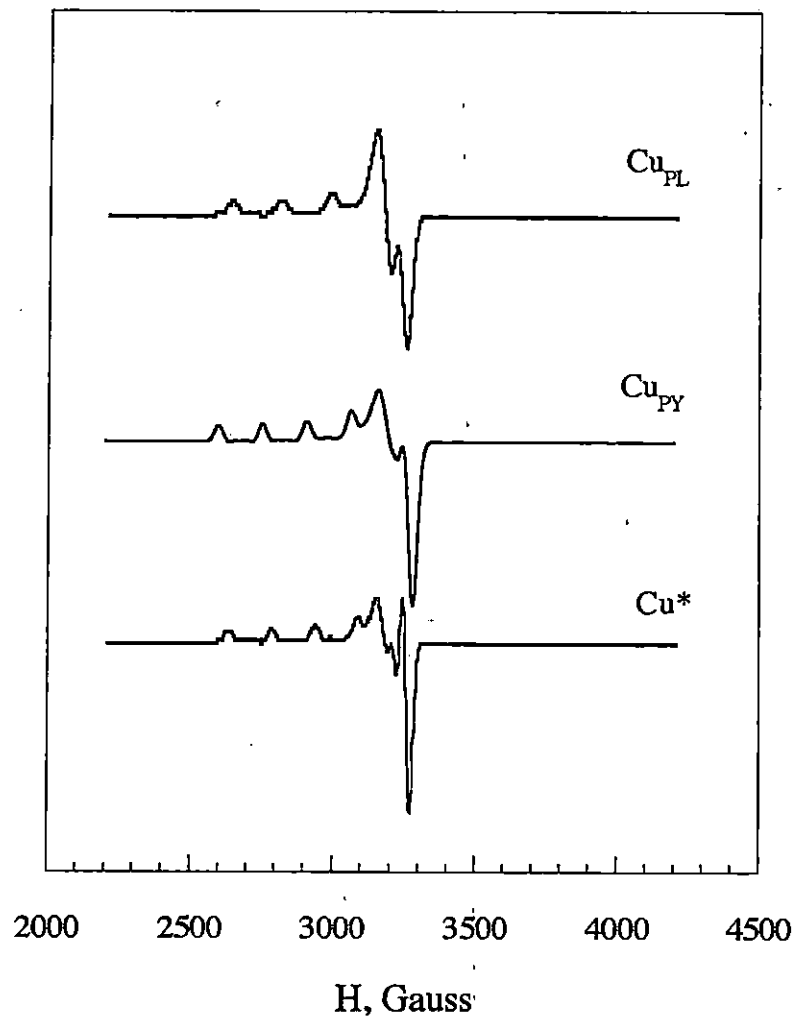


Figura 3.21. Espectros simulados de RPE de las especies  $\text{Cu}_{\text{PL}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{PY}}$  y  $\text{Cu}^*$  observadas en el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 durante la reducción de  $\text{NO}_x$ .

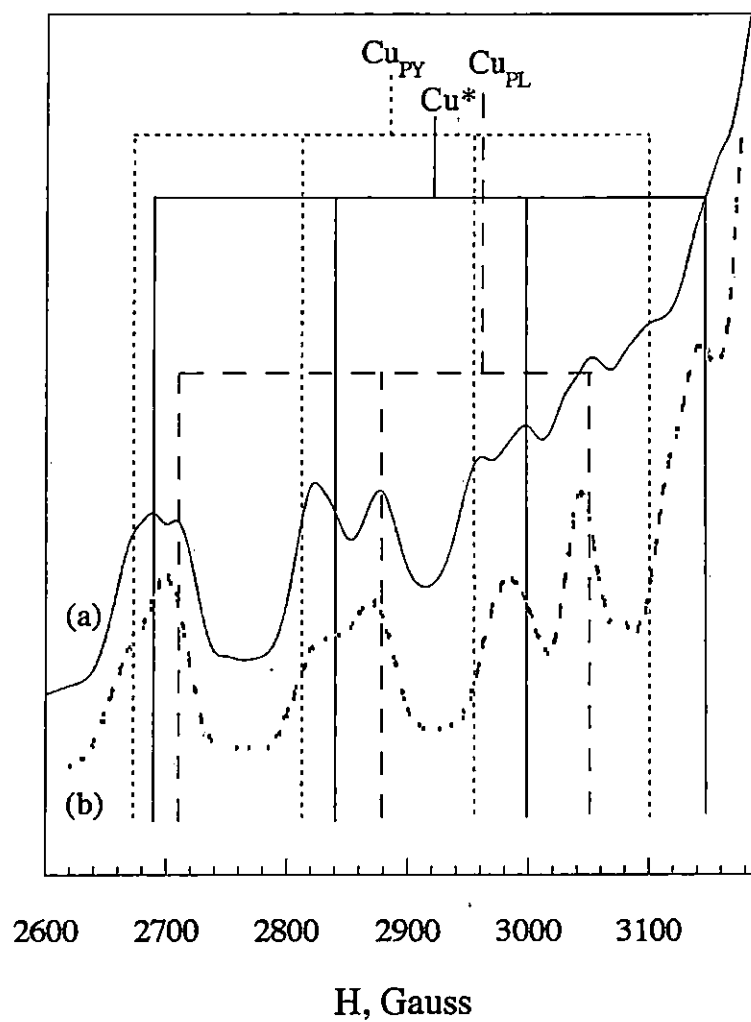


Figura 3.22. Comparación entre los espectros experimental (a) y simulado (b) para el catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 desactivado durante reacción en presencia de 10 % H<sub>2</sub>O.

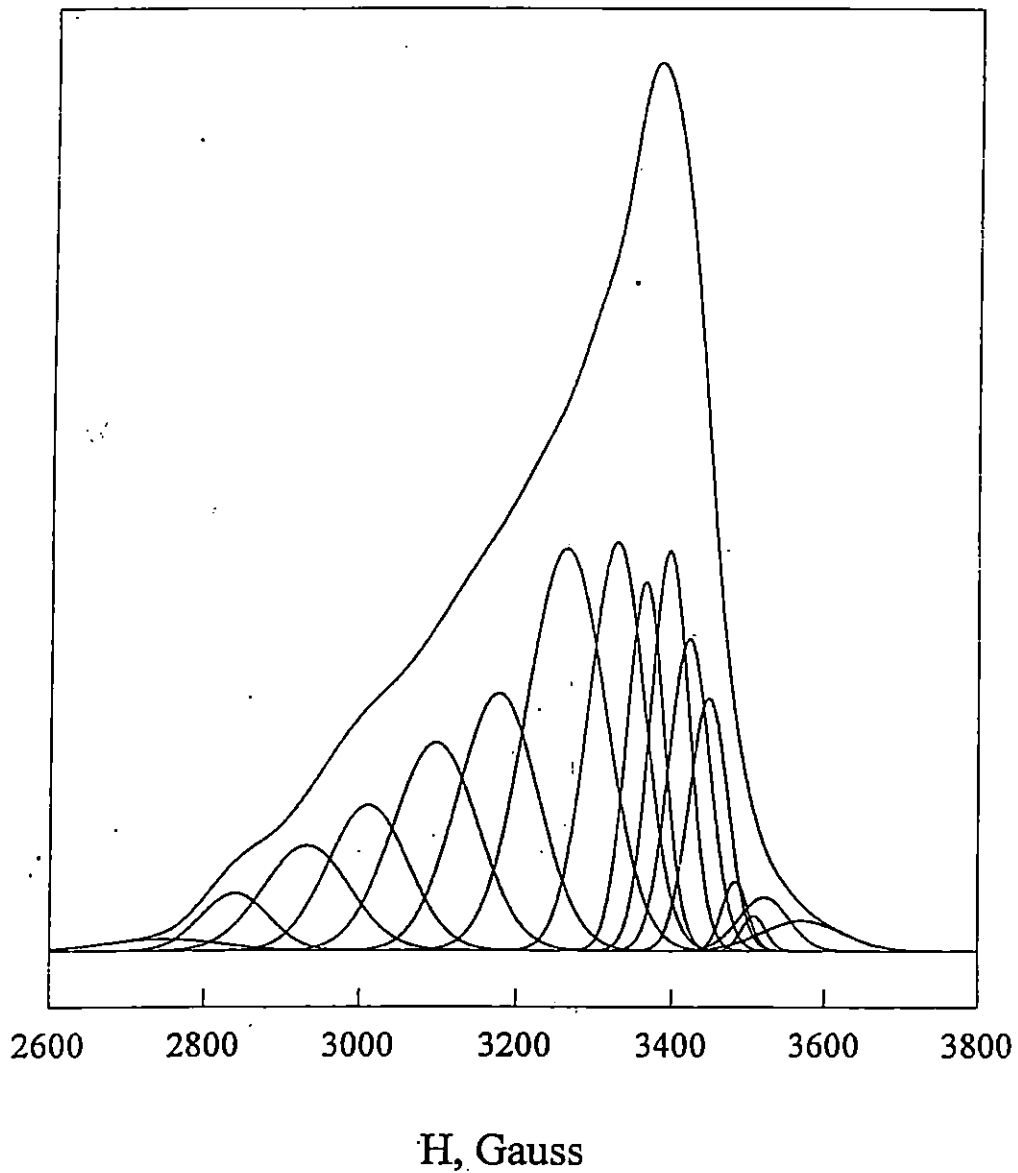


Figura 3.23. Desconvolución del espectro de absorción del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 después de operación en condiciones secas (0% H<sub>2</sub>O) en la reducción de NO<sub>x</sub> por tiempos cortos (12h) [50].

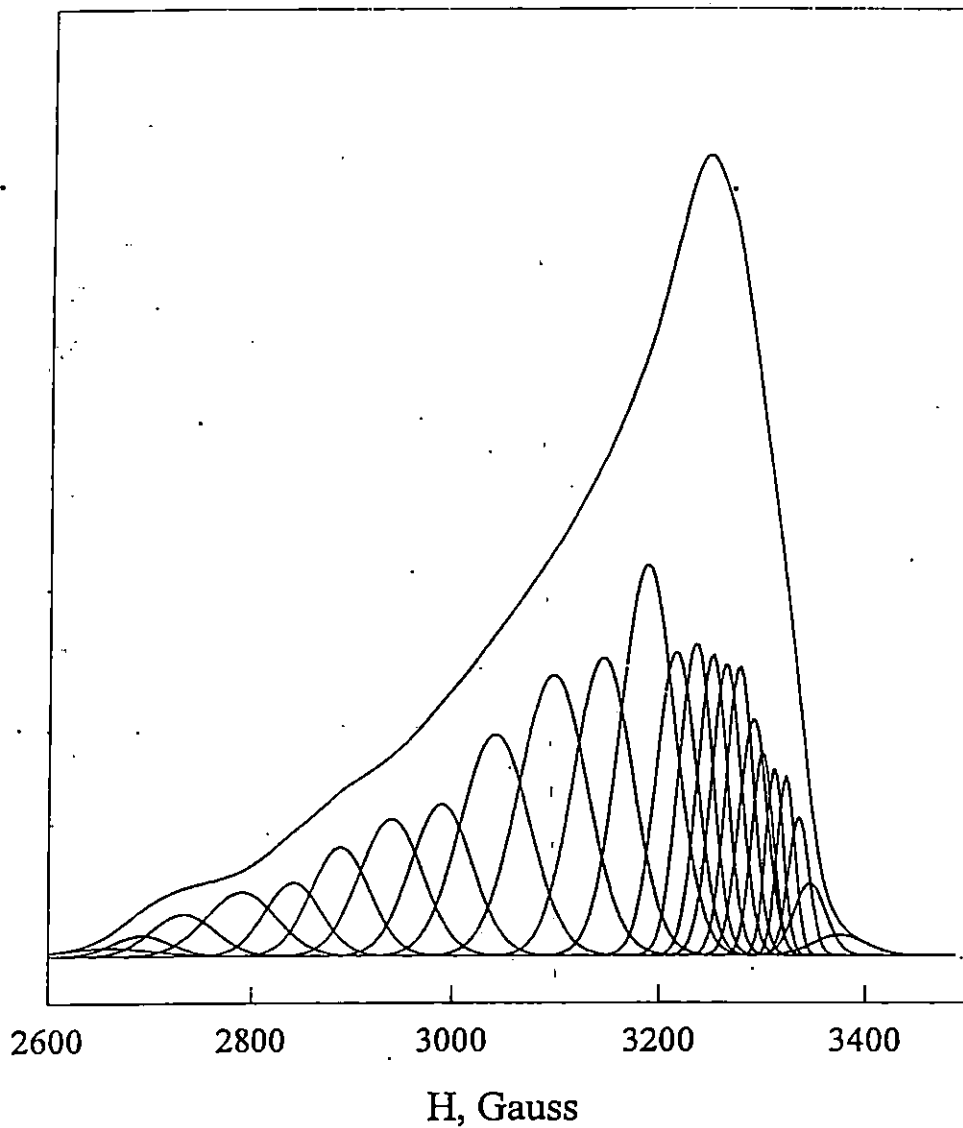


Figura 3.24 Desconvolución del espectro de absorción del catalizador 2.3-Cu-ZSM-5 después de operación en condiciones húmedas (10% H<sub>2</sub>O) en la reducción de NO<sub>x</sub> por 110 h [50].

catalizador desactivado, a cada especie le corresponden 8 gaussianas, 4 colocadas en la parte paralela con una separación igual a  $A_{\parallel}$  y 4 en la parte perpendicular separadas por una distancia igual a  $A_{\perp}$ .

Tabla 3.5. Parámetros perpendiculares experimentales y los resultados de la simulación.

Especie	<i>Parámetros por Desconvolución</i>		<i>Parámetros por Simulación</i>	
	$A_{\perp}$ G	$g_{\perp}$	$A_{\perp}$ G	$g_{\perp}$
$Cu_{PY}$	25	2.05	29	2.04
$Cu^*$	25	2.05	28	2.06
$Cu_{PL}$	26	2.08	28	2.08

La integración de las gaussianas correspondientes a cada especie junto con el área total del espectro de absorción para cada catalizador indican que, *antes de la desactivación, las especies  $Cu_{PY}$  y  $Cu_{PL}$  se encuentran en cantidades equimolares* (Figura 3.25). Esto está de acuerdo con lo reportado por Larsen et al. [53] para una muestra no desactivada y con contenido de cobre y relación Si/Al cercana a la del presente estudio. Para estos cálculos los autores realizaron un ajuste de los espectros de RPE por mínimos cuadrados.

Los resultados de este análisis muestran que *en el catalizador se desactivado, aproximadamente el 30% de los sitios paramagnéticos totales cambió su coordinación de  $Cu_{PL}$  ó  $Cu_{PY}$  a  $Cu^*$*  [37]. Este resultado no ha sido obtenido por otros autores.

Como ha sido mencionado, las especies  $Cu^*$  han sido observadas por otros autores en muestras de Cu-ZSM-5 que han sido sometidas a tratamientos hidrotérmicos a alta temperatura (873-1073 K), o bien evaluadas en condiciones de reacción a alta temperatura utilizando una mezcla de escape simulada con  $\approx 10\%$  de  $H_2O$  [22, 24]. Estas condiciones fueron utilizadas para forzar la desactivación del catalizador durante tiempos cortos de

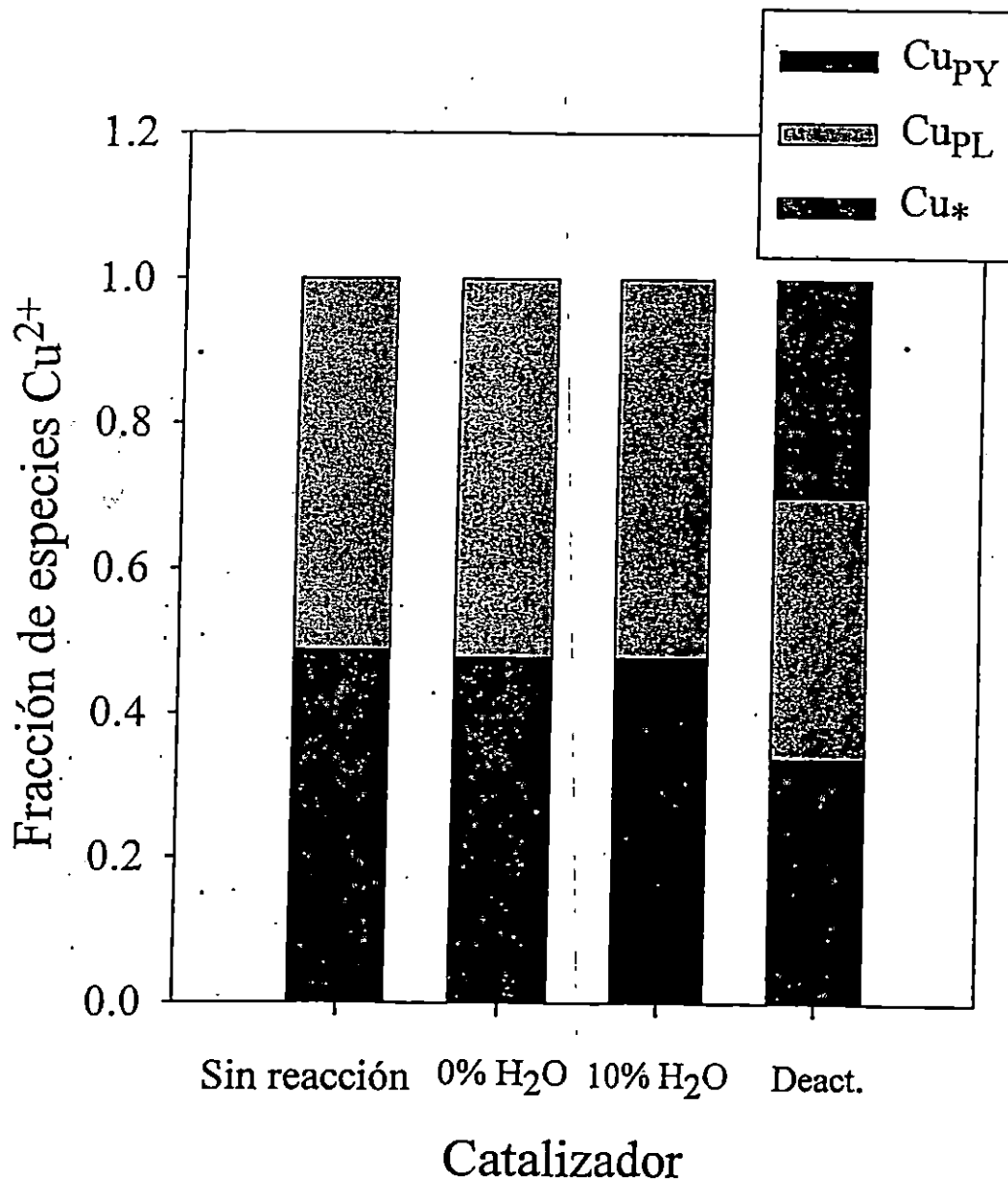


Figura 3.2 5 Fracción de las especies de Cu<sup>2+</sup> en cada catalizador, calculadas a partir de la desconvolución de los espectros de absorción [48].



operación. Sin embargo, con base en los resultados obtenidos en este estudio, así como los reportados en la literatura puede afirmarse que bajo estas condiciones ocurren también la desaluminación de la zeolita [14, 22, 25], la probable formación de compuestos del tipo Cu-Al ó Cu-O [14, 21, 25] y además, cambios en la coordinación de especies  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en la zeolita. En nuestro caso esto no se observó por RMN.

La presencia de cantidades equimolares de especies  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  y  $\text{Cu}_{\text{PY}}$  en los catalizadores 2.3 Cu-ZSM-5 antes de utilizarse en reacción, así como en catalizadores que presentaron inhibición cinética, es decir en catalizadores utilizados en condiciones anhidras o húmedas, por tiempos cortos, sugiere que ambas especies resultan activas en la reducción de  $\text{NO}_x$ . Debe mencionarse que, aunque se había sugerido en la literatura una posible relación entre la desactivación y la especie  $\text{Cu}^*$ , *los resultados aquí presentados indican que efectivamente la formación de especies  $\text{Cu}^*$  puede relacionarse directamente con la desactivación del catalizador.*

### 3.8. Sitios Activos en la Reducción Catalítica Selectiva

Como fue mencionado anteriormente, los análisis estructurales indicaron que no existen cambios en la red de la zeolita durante la reacción. Tampoco por medio de reducción con  $\text{H}_2$  a temperatura programada ni por técnicas espectroscópicas se detectó la presencia de CuO ni de otros compuestos de cobre. Por su parte la RPE indica que aún después de reacción, esencialmente todo el cobre intercambiado está presente como especies monoméricas aisladas.

Se ha reportado que en Cu-ZSM-5 pueden ocurrir desplazamientos locales de cationes de cobre aislados durante el tratamiento a alta temperatura y que esto tiene un impacto negativo sobre la oxidación catalítica de hidrocarburos [33, 43], así como sobre la reducibilidad de especies  $\text{Cu}^{2+}$  [43]. *Los resultados aquí presentados indican que los cambios*

*en la distribución de  $Cu^{n+}$  tienen también un efecto importante sobre la actividad de Cu-ZSM-5 durante la reducción catalítica selectiva de  $NO_x$  con hidrocarburos.*

Existe concordancia en la literatura sobre los aspectos generales del mecanismo de reducción selectiva de  $NO_x$  sobre Cu-ZSM-5, que involucra un ciclo redox entre  $Cu^+$  y  $Cu^{2+}$ . Sin embargo, aún existen dudas sobre la actividad catalítica de los diversos sitios de  $Cu^{n+}$  reportados. Los análisis de  $Cu^+$  y  $Cu^{2+}$  indican la existencia de tres sitios de coordinación para iones  $Cu^{n+}$  en ZSM-5. Lo anterior ha sido propuesto con base en:

- El número de bandas discretas de luminiscencia para  $Cu^+$  [36, 51].
- El cambio en las vibraciones características de NO adsorbido sobre iones  $Cu^{2+}$  [51].
- Las señales de RPE de  $Cu^{2+}$  ([22, 24, 30, 31, 36, 37, 48, 51] Y este estudio).

La gran mayoría de los estudios que han abordado la caracterización de la estructura de sitios de  $Cu^{n+}$ , por diversas técnicas ha sido realizados de manera cualitativa y bajo condiciones *ex-situ*. Únicamente Liu y Robota [20] han reportado estudios *in-situ* de la reducción catalítica selectiva de  $NO_x$  en condiciones anhídras sobre Cu-ZSM-5, utilizando espectroscopía de absorción de rayos X (XAS de sus siglas en inglés). Ellos encontraron que cuando el agente reductor era propano, la fracción estacionaria de  $Cu^+$  era tan sólo 10 % del total de cobre intercambiado en la zeolita. Además, la energía de la transición electrónica  $1s \rightarrow 4p$  fue la misma que la observada durante los estudios *in-situ* sobre la descomposición directa de NO [17]. Por lo que el bajo contenido de  $Cu^+$  detectado se justificó argumentando que había oxidación por el  $O_2$  presente en exceso durante la reducción selectiva con  $C_3H_8$  [20].

Puede plantearse entonces que todos los estudios mencionados aceptan, de manera implícita, que bajo condiciones de reacción existe la interconversión entre especies  $Cu^+$  y  $Cu^{2+}$  sin ninguna restricción, sin afectar, de manera significativa, su interacción permanente con la

zeolita. Por otro lado, en la mayoría de los casos el papel del H<sub>2</sub>O no ha sido elucidado, aún considerando su relevancia práctica.

Los resultados del presente estudio muestran que, *durante reacción en condiciones húmedas por largo tiempo a temperaturas que corresponden al máximo de la actividad catalítica, el H<sub>2</sub>O interactúa directamente con las especies Cu<sup>n+</sup>, favoreciendo la formación de especies con actividad baja o nula en la reducción de NO<sub>x</sub>* (Figura 3.26). Lo anterior ocurre sin modificaciones en la red de la zeolita.

La determinación de la localización exacta de las especies de Cu<sub>OCT</sub>, Cu<sub>PY</sub>, Cu<sub>PL</sub> y Cu\* en los canales de la zeolita ZSM-5 no es sencilla, ya que en este material no existen sitios tan bien definidos como en la mordenita y las faujasitas. Sin embargo, Derouane y Fripiat [57], realizando cálculos *ab initio* de orbitales moleculares en dos modelos pentaméricos basados en la estructura de la zeolita ZSM-5, encontraron que la posición preferente de los átomos de aluminio en la red de la zeolita correspondía a los sitios tetraédricos T<sub>12</sub> y T<sub>2</sub> de la estructura. En la Figura 3.27 se representa la cara de la zeolita ZSM-5 en la dirección cristalográfica [010] y los modelos utilizados por Derouane y Fripiat [57], los que muestran que pueden existir dos iones Al<sup>3+</sup> adyacentes en un canal principal (cadena cis), debido a que todos los sitios T se localizan en la frontera de los canales paralelos a la dirección [010], o bien en a través de la conexión de dos canales principales adyacentes (cadena trans).

Con base en estos resultados se propuso la localización de las especies Cu<sup>2+</sup> observadas por RPE en este estudio (Figuras 3.28 y 3.29). Los iones Al<sup>3+</sup> en sitios T<sub>12</sub> y T<sub>2</sub> están unidos a grupos OH, los que se denominan H-24 y H2. Estos se obtienen mediante la sustitución de un ión Si<sup>4+</sup> por (Al,H). En la Figura 3.29 se observa además la existencia de uno o dos iones Al<sup>3+</sup> en una unidad pentasil, lo que confirma la posibilidad planteada en la literatura de que la especie Cu\* se localice en posiciones de difícil acceso para los reactivos debido al tamaño de estas unidades. Estos resultados confirman también, como se mencionó anteriormente, que la localización de esta especie en unidades pentasil dificulta su reducibilidad, impidiendo su

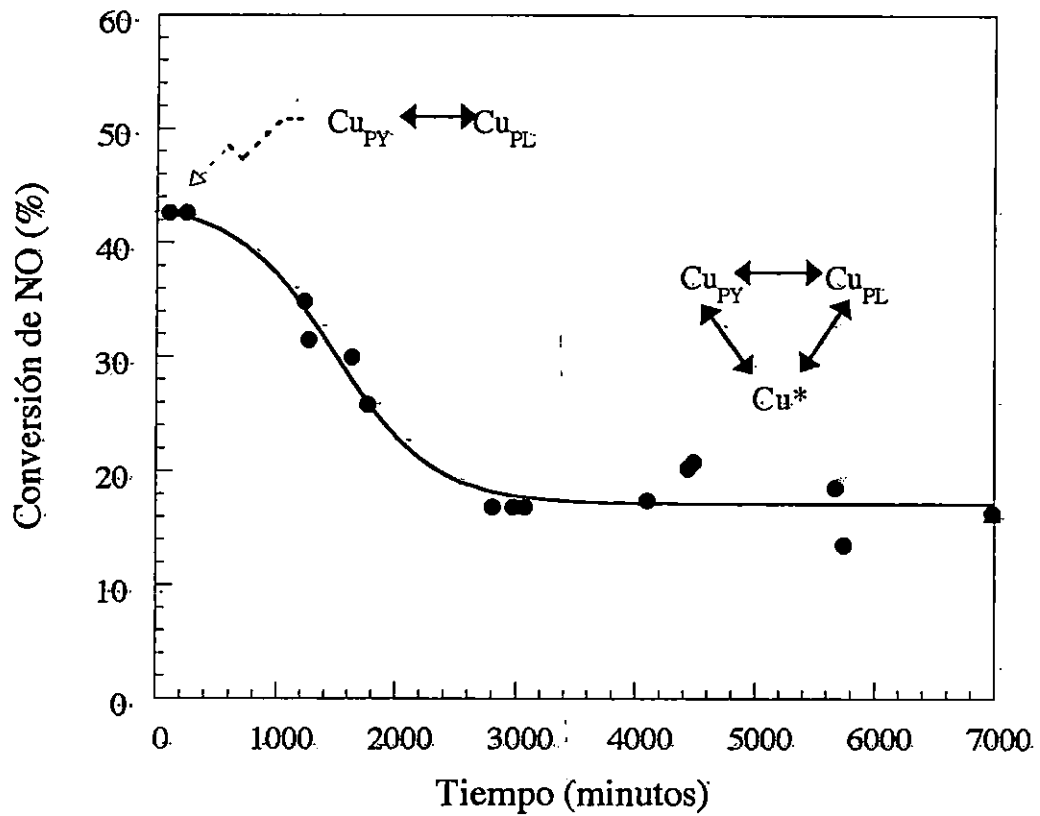


Figura 3.26. Actividad de Cu-ZSM-5 en la reducción de  $\text{NO}_x$  a 673 K en presencia de 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  y especies  $\text{Cu}^{2+}$  detectadas por RPE [57].

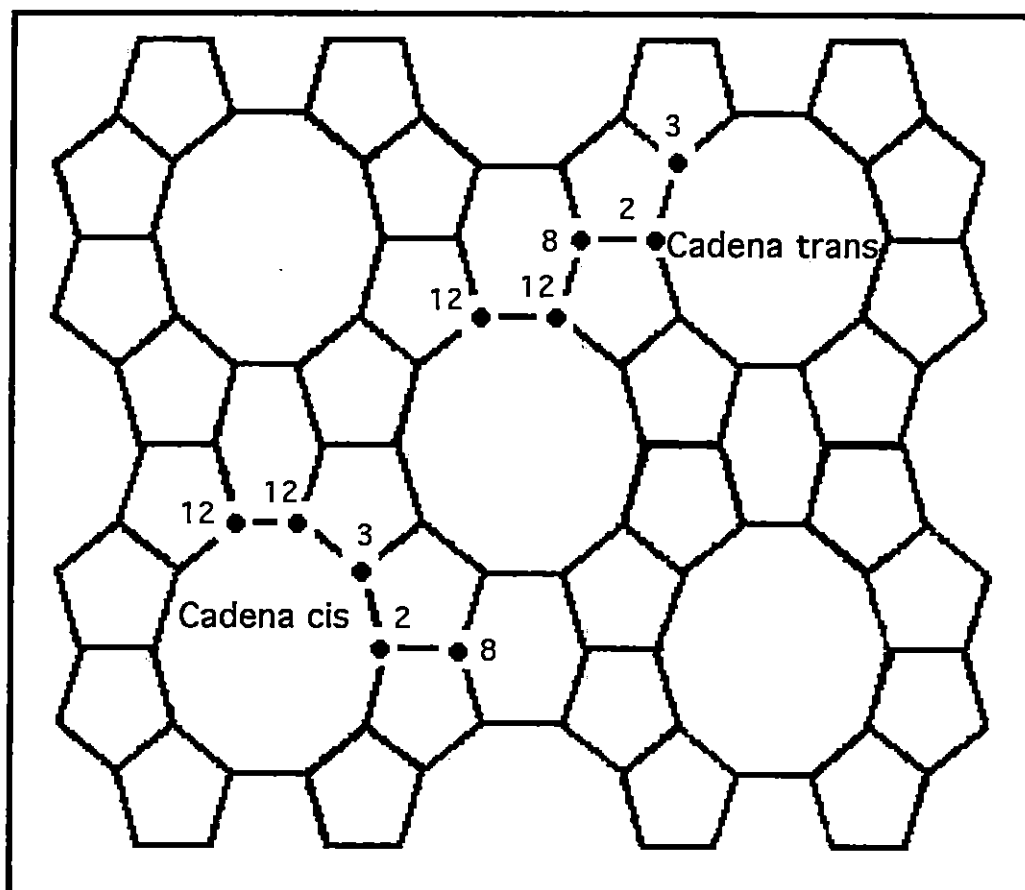


Figura 3.27. Representación esquemática de las cadenas pentaméricas lineales cis y trans en la cara [100] de la zeolita ZSM-5 [57].

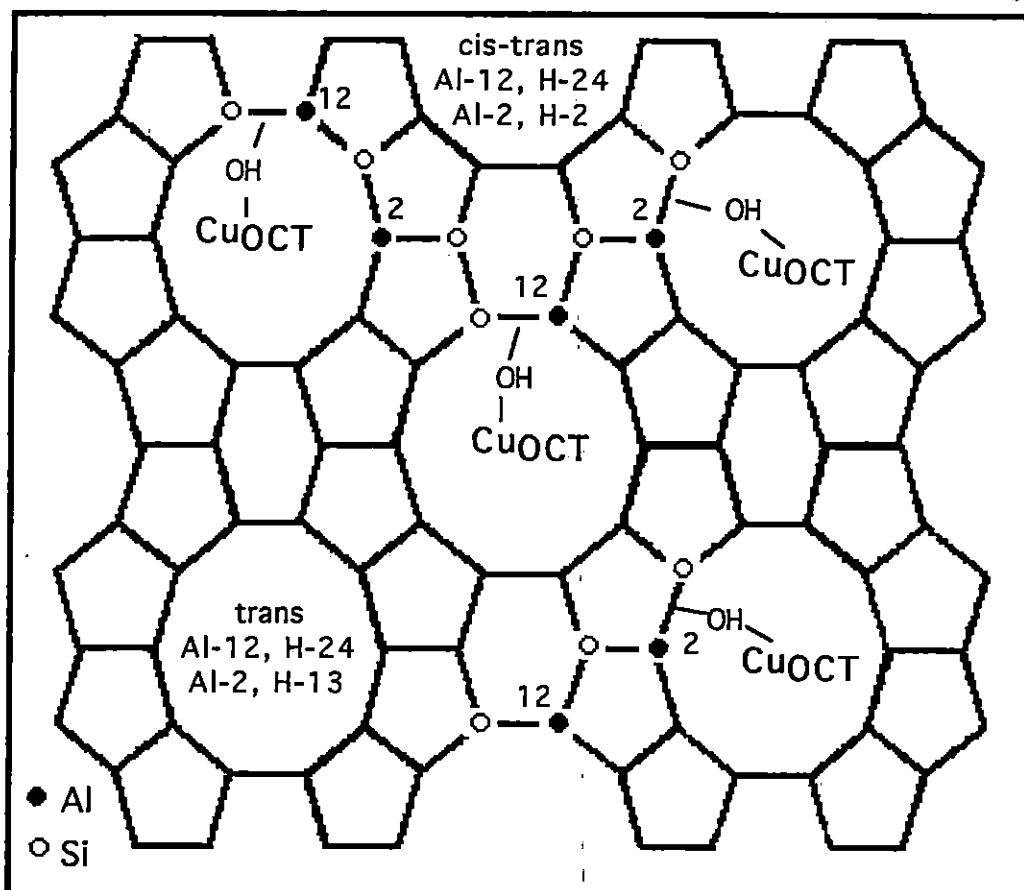


Figura 3.28. Representación esquemática de la localización de la especie CuOCT con base en la posición más probable de los aluminios en la red de la zeolita ZSM-5 [57].

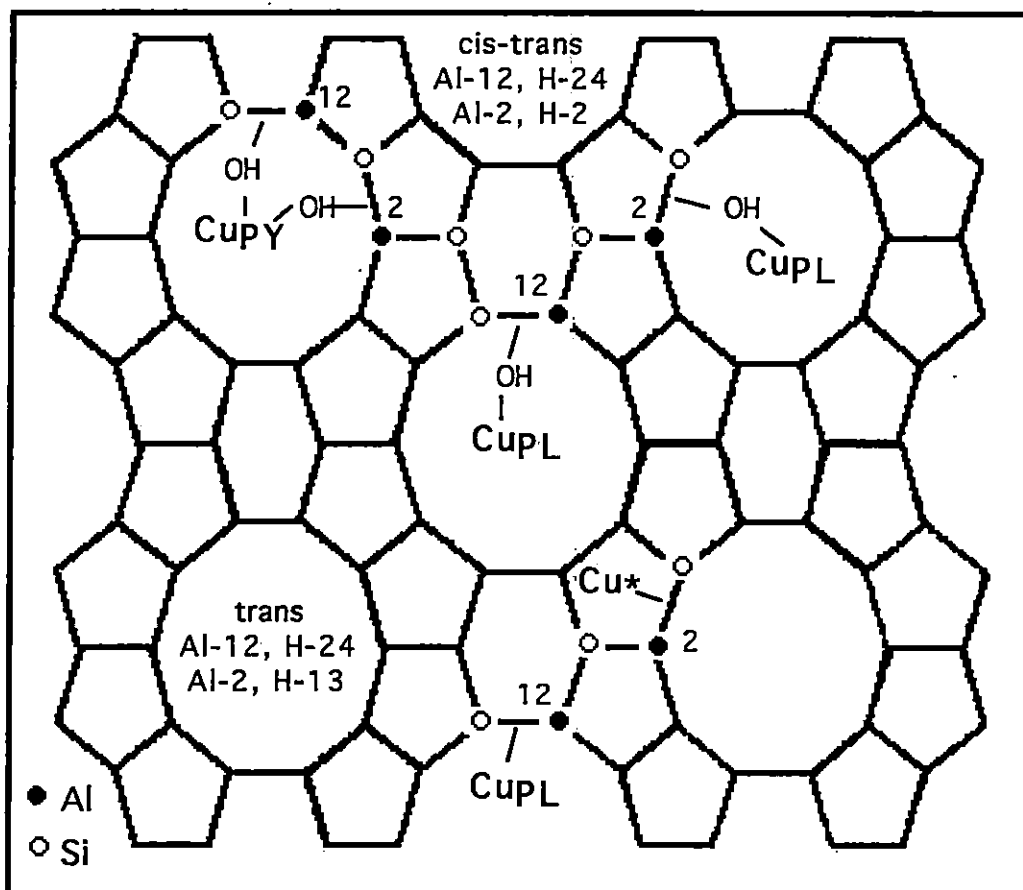


Figura 3.29. Representación esquemática de la localización de las especies  $\text{Cu}_Y$ ,  $\text{Cu}_L$  y  $\text{Cu}^*$  con base en la posición más probable de los aluminios en la red de la zeolita ZSM-5 [ ].

participación en el ciclo redox que ocurre durante la reducción de  $\text{NO}_x$ . Como consecuencia, se observa, de manera global, la pérdida en actividad del catalizador.

### 3.9. Determinación de la Simetría de las Especie $\text{Cu}^{n+}$ a partir de los Parámetros de RPE

En 1974 Peisach y Blumberg [42] publicaron una serie de diagramas que muestran la correlación entre los parámetros  $g_{||}$  y  $A_{||}$  para proteínas de cobre naturales y sintéticas. En estos diagramas se incluyen también compuestos modelo con estructuras bien definidas y con diferentes ligandos. Debido a que los complejos de  $\text{Cu}^{2+}$ , tanto en proteínas como en compuestos modelo, se encuentran en un ambiente tetragonal distorsionado, los espectros de RPE son del tipo axial, mostrando mayor absorción en el campo a  $g_{\perp}$  y menor en el campo relacionado con  $g_{||}$ . Como se mencionó en la Sección 3.2 de éste Capítulo, las magnitudes de  $g_{||}$  y  $A_{||}$  dependen de la naturaleza de los ligandos de  $\text{Cu}^{2+}$  y se utilizan para asignar la estructura de los complejos [42]. Sin embargo, de manera general, ambos dependen de la función de onda del electrón no apareado de  $\text{Cu}^{2+}$ , es decir, de manera más precisa de la diferencias en las propiedades magnéticas y en las interacciones entre los electrones. La diferencia entre los valores de  $g$  observados y el del electrón está determinada por la contribución del momento angular del orbital a la función de onda. La constante de acoplamiento hiperfino,  $A$ , se determina por las interacciones magnéticas de los electrones con los núcleos del ión central y pueden describirse como isotrópicas para electrones  $s$  ó anisotrópicas para electrones  $p$  ó  $d$ . Entonces, los parámetros de RPE de las especies de cobre detectadas en Cu-ZSM-5 están determinados por la composición y las restricciones físicas de los átomos más cercanos al ión  $\text{Cu}^{2+}$ .

La importancia de estos diagramas radica en que, por medio de una relación empírica entre los parámetros de RPE, es posible inferir la estructura de los ligandos más cercanos al



ión metálico y la carga de los complejos de cobre. Los caso más simples corresponden aquellos en los que todos los ligandos consisten de un mismo átomo, por ejemplo oxígeno.

Los diagramas de Peisach y Blumberg para este tipo de compuestos modelo presentan una relación lineal entre  $g_{||}$  y  $A_{||}$ , donde la pendiente y la posición para cada compuesto en la recta dependen de la identidad de los ligandos. Al analizar los parámetros de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu-ZSM-5 encontramos que existe una relación similar a la observada para complejos modelo de  $\text{Cu}^{2+}$  (ver Tablas 3.3 y 3.4). En ambos casos, un incremento en  $A_{||}$  corresponde a un decremento en  $g_{||}$  (Sección 3.2 de este Capítulo). Por otro lado, se encuentra que la carga total del complejo varía de +2 a -2. Los complejos con carga positiva como  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  caen en la parte inferior derecha del diagrama, mientras que los de carga negativa como  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  se sitúan en la parte superior izquierda.

Para realizar un análisis más detallado de las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  encontradas en Cu-ZSM-5, se graficó, al igual que Carl y Larsen [45], los datos de Peisach y Blumberg para compuestos modelo [42], los parámetros  $g_{||}$  y  $A_{||}$  de las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu-ZSM-5 reportados en la Tablas 3.3 a 3.5 y otros datos de la literatura [45] (Figura 3.30). Todas las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  en ZSM-5 siguen la relación lineal de los compuestos modelo. Se observa que la carga de la especie  $\text{Cu}_{\text{OCT}}$ , presente en las muestras hidratadas y en aquellas secadas a 354 K, varía, de acuerdo con el diagrama, entre 0 y -1. Esta especie fue asignada anteriormente, con base en la literatura, a  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Sin embargo, la carga estimada en los diagramas sugiere la presencia de grupos -OH en los ligandos, por ejemplo, a través de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ + \text{H}^+$ . Esto va acompañado de la elongación del octaedro, el que posteriormente perderá ligandos, lo que conduce a la formación de las especies  $\text{Cu}_{\text{PY}}$ ,  $\text{Cu}^*$  y  $\text{Cu}_{\text{PL}}$ . Esta observación parece justificar la suposición común de que en muestras hidratadas y parcialmente hidratadas, el ión  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentra enlazado a un oxígeno en la red de la zeolita y posiblemente a un -OH [15, 45]. En el caso de especies  $\text{Cu}_{\text{PY}}$ ,  $\text{Cu}^*$  y  $\text{Cu}_{\text{PL}}$ , la carga varía entre 0 y -2, lo que indica cambios en la

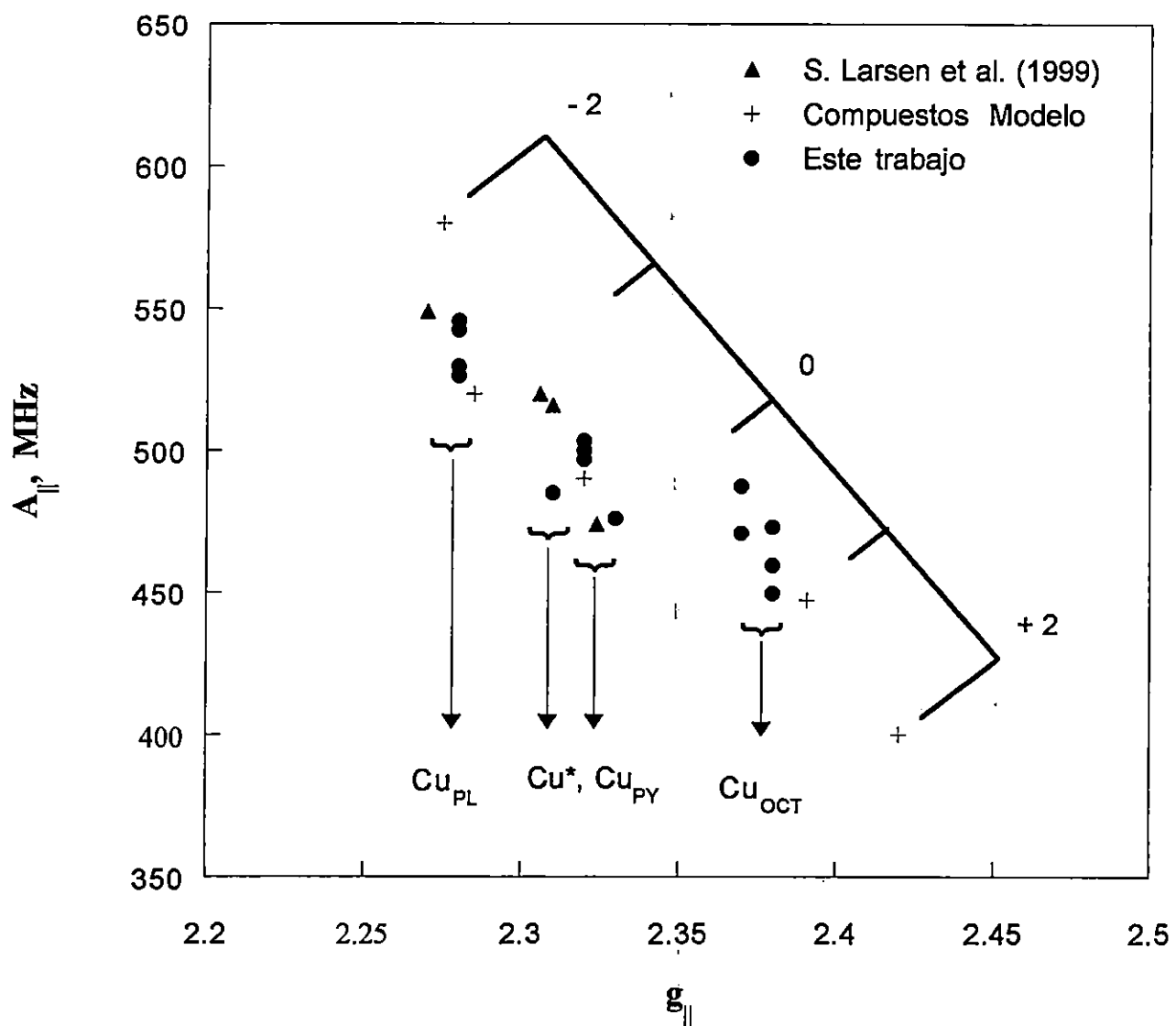


Figura 3.30. Diagrama de Peisach y Blumberg para Cu-ZSM-5 con base en los resultados de este estudio, la literatura [45] y una serie de compuestos modelo de  $Cu^{2+}$  [42].

coordinación de  $\text{Cu}^{2+}$  y la deslocalización de su carga. Esto a su vez concuerda con la existencia de cierto grado de distorsión en la simetría de estas especies en Cu-ZSM-5.

La cercanía en la posición de las especies  $\text{Cu}_{\text{PY}}$  y  $\text{Cu}^*$  en el diagrama sugiere que la especie  $\text{Cu}^*$  tiene una simetría  $\text{C}_{4v}$  con cierto grado de distorsión. El que la carga de la especie  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  no corresponda exactamente a  $-2$  como es el caso del compuesto modelo  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{-2}$ , puede explicarse si existe distorsión en su simetría. Lo anterior concuerda con lo reportado por Kucherov et al. [29], Schoonheydt [28] y Smith [46]. Los resultados obtenidos en este trabajo indican entonces que en Cu-ZSM-5 existen especies  $\text{Cu}^{2+}$  con simetría  $\text{O}_h$ ,  $\text{C}_{4v}$  y  $\text{D}_{4h}$  con cierto grado de distorsión, la cual es causada principalmente por el tipo de ligandos y la interacción de los complejos con los sitios de la zeolita.

### **3.10. Cálculo de la Separación de los Niveles de Energía a partir de Modelos de Campo Cristalino y Campo Ligante**

Las propiedades de iones de metales de transición permiten que actúen como sitios específicos para la quimisorción, que presenten reacciones tipo redox y que sean sitios activos en catálisis heterogénea. Se ha demostrado que muchos iones de transición presentan un spin efectivo de  $1/2$  cuando se encuentran en un cristal, en un complejo químico o en proteínas, ya que, bajo esas condiciones, se pierde parte del momento angular orbital. El momento angular restante se debe al spin del electrón [40].

Como se ha mencionado, la información obtenida a partir de los espectros de RPE en muestras policristalinas puede variar desde la confirmación de la presencia de especies catalíticamente activas, hasta una descripción más detallada de los ligandos y la estructura de los orbitales moleculares del ión de transición localizado en la superficie de un sólido. Para el caso de Cu-ZSM-5, el traslape de señales debido a la presencia de más de una especie ha impedido la interpretación directa del espectro de RPE. Sin embargo, el método de análisis

numérico propuesto en este trabajo ha permitido la detección del número, la cantidad y la simetría de las especies presentes en Cu-ZSM-5. Estos resultados se utilizaron para obtener un diagrama de la separación de los niveles de energía de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu-ZSM-5, utilizando modelos de campo cristalino y orbitales moleculares. En los modelos de campo cristalino (CC) los ligandos que rodean al ión de transición se tratan como cargas negativas (o dipolos negativos). Los modelos de orbitales moleculares (LCAO del inglés Linear Combination of Atomio Orbital) suponen que existe una hibridación de orbitales entre el ión paramagnético central y los ligandos que lo rodean.

Para ello, primero es necesario escribir la expresión del Hamiltoniano del spin para  $\text{Cu}^{2+}$  en un campo cristalino tetragonal, el cual incluye los parámetros de RPE,  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{||}$  y  $A_{\perp}$  que se incluyen en las Tablas 3.3 a 3.5 [40]:

$$H = g_{||}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A_{||}I_z S_z + A_{\perp}(I_x S_x + I_y S_y) \quad (3.6)$$

donde  $\beta$  es el magnetón de Bohr y  $H$  es el campo magnético aplicado. En seguida se presentan los modelos de CC y LCAO.

### 3.10.1. Modelos de Campo Cristalino

Para obtener la separación de los cinco niveles de energía degenerados de orbitales  $d$  debida a la presencia de un campo cristalino tetragonal, es posible colocar los 9 electrones  $d$  del cobre en los niveles  $d$  de manera equivalente, incluyendo un “hueco”  $3d$  en el estado base del esquema de niveles de energía invertido. En este caso el parámetro de acoplamiento spin-órbita cambia de signo. El procedimiento involucra resolver expresiones como la siguiente, las cuales han sido desarrolladas por Pilbrow [40].

$$\langle + | \beta g B S'_z | + \rangle = \langle x^2 - y^2, + | \beta (L_z + 2S_z) B | x^2 - y^2, + \rangle \quad (3.7)$$

En la ecuación 3.8  $|x^2 - y^2, +\rangle$  está corregido para mezclas agregadas spin-órbita de estados excitados. Pilbrow y Spaeth han reportado las siguientes expresiones de primer orden para el caso de  $\text{Cu}^{2+}$  en simetría tetragonal [40]:

$$g_{||} = g_e + 8\lambda/\Delta E_{xy} \quad (3.8)$$

$$g_{\perp} = g_e + 2\lambda/\Delta E_{xz} \quad (3.9)$$

$$A_{||} = -K + P[-4/7 + (g_{||} - g_e) + (g_{\perp} - g_e)3/7] \quad (3.10)$$

$$A_{\perp} = -K + P[2/7 + (11/14)(g_{\perp} - g_e)] \quad (3.11)$$

$g_e$  es el valor de spin libre (2.00232),  $\lambda$  es el parámetro de acoplamiento spin-orbita y  $P$  es el término dipolar del ión cobre, el que es igual a  $g_e \beta g_n \beta_n \langle 1/r^3 \rangle_{3d}$ , donde  $r$  representa la distancia entre los dipolos magnéticos de los electrones ( $\mu_J$ ) y los núcleos ( $\mu_I$ ). Para el ión libre,  $P = 0.0354 \text{ cm}^{-1}$  y  $\lambda = 828 \text{ cm}^{-1}$  [40]. Se ha reportado que para complejos de  $\text{Cu}^{2+}$  en ambiente hidratado  $P = 0.02 \text{ cm}^{-1}$  y  $\lambda = 700 \text{ cm}^{-1}$  [40]. La disminución en los valores de estos parámetros con respecto a los del ión libre se atribuye a la covalencia de los enlaces entre  $\text{Cu}^{2+}$  y los ligandos.  $\Delta E_{xy} = E(b_1) - E(b_2)$ ;  $\Delta E_{xz} = E(b_1) - E(e)$ ;  $K$  es una medida de la parte isotrópica de la interacción hiperfina, sin embargo la interpretación cuantitativa resulta muy compleja [40].

A partir de este modelo de campo cristalino y los parámetros de RPE obtenidos del análisis numérico de los espectros de RPE de los catalizadores (Tablas 3.3 a 3.5) se calcularon

los valores de P, K,  $\Delta E_{xy}$  y  $\Delta E_{xz}$  (Tabla 3.6). Se encontró que los valores de estos parámetros dependen de la especie  $\text{Cu}^{2+}$  detectada por RPE, pero resultaron independientes del pretratamiento de la muestra así como de las condiciones de reacción en las que estas fueron utilizadas.

Tabla 3.6. Parámetros obtenidos del modelo de campo cristalino para  $\text{Cu}^{2+}$  en simetría tetragonal.

<i>Especie</i>	P, $\text{cm}^{-1}$	K	$\Delta E_{xy}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{xz}$ , $\text{cm}^{-1}$
$\text{Cu}_{\text{OCT}}$	0.020	0.204	14962	15019
$\text{Cu}_{\text{PY}}$	0.023	0.205	17493	29362
$\text{Cu}^*$	0.024	0.206	18201	29362
$\text{Cu}_{\text{PL}}$	0.029	0.255	20167	20686

El valor de  $P = 0.020 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{Cu}_{\text{OCT}}$  indica que se encuentra en un ambiente octaédrico hidratado, lo que valida lo indicado en la sección anterior. Esta especie corresponde a  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  o bien a  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ . A medida que ésta pierde ligandos, se obtienen sucesivamente las especies  $\text{Cu}_{\text{PY}}$ ,  $\text{Cu}^*$  y  $\text{Cu}_{\text{PL}}$ , para las cuales el aumento en el valor de P sugiere que disminuye el grado de hidratación, acercándose al valor reportado para el ión libre (0.0354) [56]. Puede entonces concluirse que *el grado de hidratación para las especies  $\text{Cu}^{2+}$  observadas mediante RPE en Cu-ZSM-5 es  $\text{Cu}_{\text{OCT}} > \text{Cu}_{\text{PY}} > \text{Cu}^* > \text{Cu}_{\text{PL}}$ .*

Como ha sido mencionado en la Sección 3.2 de este Capítulo, la asignación de la coordinación y simetría de las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu-ZSM-5 y en zeolitas en general, se ha realizado con base en estudios de compuestos modelo, por lo que la coordinación asignada ha correspondido, hasta ahora, con la mejor estimación encontrada [45]. Los resultados presentados en esta sección prueban con base en métodos empíricos (Diagramas de Peisach y

Blumberg) [42] y semiempíricos (modelos de campo cristalino) [40], que *la coordinación y simetría de las especies de Cu<sup>2+</sup> en Cu-ZSM-5 corresponde efectivamente a las especies presentes en los compuestos modelo utilizados.*

Se observa en la Tabla 3.5 que  $\Delta E_{xy} = E(b_1) - E(b_2)$  aumenta al disminuir el número de ligandos, es decir, que la diferencia de energía entre los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$  es  $\text{Cu}_{\text{OCT}} < \text{Cu}_{\text{PY}} < \text{Cu}^* < \text{Cu}_{\text{PL}}$ . Por otro lado,  $\Delta E_{xz} = E(b_1) - E(e)$  aumenta y después disminuye, esto es debido a que en las especies  $\text{Cu}_{\text{PY}}$  y  $\text{Cu}^*$  los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  forman enlaces tipo  $\pi$  fuera del plano con los ligandos. Esto está relacionado con el número de ligandos y con la repulsión entre estos orbitales y los que se encuentran en el eje z. Una discusión más amplia sobre esto se da en la siguiente sección. Para verificar la validez de estos resultados se utilizó un modelo de orbitales moleculares.

### 3.10.2. Modelo de Orbitales Moleculares (LCAO-MO)

La idea de realizar estos cálculos está basada en que la estructura hiperfina del espectro de RPE permite obtener una medida de los coeficientes de los orbitales moleculares (MO), mientras que el desplazamiento de  $g$  respecto al valor para el electrón libre ( $\Delta g_{ii} = g_{ii} - g_e$ ) proporciona información indirecta sobre los niveles de energía de los orbitales. Cuando estas energías pueden determinarse a partir de otras mediciones espectroscópicas, por ejemplo, reflectancia difusa en la región UV-visible, como lo reporta Praliaud [58], el valor de  $g$  puede usarse también para evaluar los coeficientes de los orbitales moleculares. Desde un punto de vista teórico, el acoplamiento spin-órbita mezcla los estados excitados con el estado basal, lo cual introduce una contribución mixta en el valor de  $\Delta g_{ii}$ . Si la interacción spin-órbita se maneja como una perturbación, entonces, como primera aproximación,  $\Delta g_{ii}$  es directamente proporcional a los coeficientes moleculares de los estados base y excitados e inversamente proporcional a la diferencia de energía entre ellos.

De manera general, los orbitales moleculares para complejos  $D_{4h}$  (cuadrada) o  $C_{4v}$  (pirámide cuadrada) pueden escribirse como sigue [59-61]:

$$\Psi_{B_{1g}} = \alpha d_{x^2-y^2} - \alpha'(-\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} + \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)})/2 \quad (3.12)$$

$$\Psi_{A_{1g}} = \alpha_1 d_z^2 - \alpha'_1(\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} - \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)})/2 \quad (3.13)$$

$$\Psi_{E_{1g}} = \begin{cases} [\beta d_{xz} - \beta'(p_z^{(1)} - p_z^{(3)})/(2)]^{0.5} \\ [\beta d_{yz} - \beta'(p_z^{(2)} - p_z^{(4)})/(2)]^{0.5} \end{cases} \quad (3.14)$$

$$\Psi_{B_{2g}} = \beta_1 d_{xy} - \beta'_1(p_y^{(1)} + p_x^{(2)} - p_y^{(3)} - p_x^{(4)})/2 \quad (3.15)$$

donde  $\Psi_{B_{1g}}$ ,  $\Psi_{B_{2g}}$  y  $\Psi_{E_{1g}}$  representan enlaces  $\sigma$  en el plano, enlaces  $\pi$  en el plano y enlaces  $\pi$  fuera del plano, respectivamente. Debido a que el estado  $\Psi_{A_{1g}}$  no afecta los parámetros magnéticos no es relevante en esta discusión.  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha_1$  y  $\alpha'_1$  son los parámetros de enlaces tipo  $\sigma$ . Por su parte  $\beta$ ,  $\beta'$ , y  $\beta_1$ ,  $\beta'_1$  son los parámetros de enlaces  $\pi$ .  $\alpha$ ,  $\beta_1$  y  $\beta$  son coeficientes que indican el carácter iónico de los orbitales  $\Psi_{B_{1g}}$ ,  $\Psi_{B_{2g}}$  y  $\Psi_{E_{1g}}$ . Los coeficientes  $\alpha^2$ ,  $\beta_1^2$  y  $\beta^2$  expresan el carácter covalente de los enlaces  $\sigma$  en el plano,  $\pi$  en el plano y  $\pi$  fuera del plano, respectivamente. Existen relaciones entre los coeficientes dadas por:

$$\alpha^2 + \alpha'^2 - 2\alpha\alpha'S = 1 \quad (3.16)$$

$$\beta' = (1 - \beta^2)^{1/2} \quad (3.17)$$

$$\beta'_1 = (1 - \beta_1^2)^{1/2} \quad (3.18)$$

$$\alpha'_1 = (1 - \alpha_1^2)^{1/2} \quad (3.19)$$



Como se observa en la ecuación 3.6, los coeficientes están además relacionados con los parámetros del Hamiltoniano del spin. Para el caso de simetría axial, las ecuaciones son [60, 61]:

$$g_{||} = g_e - 8\lambda\alpha^2\beta_1^2/\Delta E_{xy} \quad (3.20)$$

$$g_{\perp} = g_e - 2\lambda\alpha^2\beta_1\beta/\Delta E_{xz} \quad (3.21)$$

$$A_{||} = -K + P[-\alpha^2/7 + (g_{||} - g_e) + (g_{\perp} - g_e)/3] \quad (3.22)$$

$$A_{\perp} = -K + P[\alpha^2/7 + (11/14)(g_{\perp} - g_e)] \quad (3.23)$$

donde  $g_e$ ,  $\lambda$ ,  $P$  tienen la misma definición que en el modelo de campo cristalino.  $\Delta E_{xy} [= E(b_1) - E(b_2)]$  es la energía de la transición electrónica de  ${}^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$  y  $\Delta E_{xz} [= E(b_1) - E(e)]$  de  ${}^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$ . Las contribuciones anisotrópicas principales de la interacción hiperfina son  $-P\alpha^2/7$  para  $A_{||}$  y  $P\alpha^2/7$  para  $A_{\perp}$ .

Los coeficientes  $\beta_1^2$  y  $\beta_1\beta$  describen la fracción de los orbitales  $d$  del cobre utilizados en enlaces  $\pi$  dentro y fuera del plano respectivamente. Ambos están relacionados con los componentes paralelo y perpendicular del factor de reducción del orbital ( $k$ ), los cuales proporcionan una medida de la covalencia. Cuando  $k = 1$  el ambiente se considera iónico, mientras que si es menor que 1 se supone covalente. Esto es, mientras menor sea  $k$ , mayor es el carácter covalente. Las expresiones para  $k$  son las siguientes:

$$k_{\perp}^2 = \beta_1\beta\alpha^2 = (g_{\perp} - g_e)\Delta E_{xz}/2\lambda \quad (3.24)$$

$$k_{||}^2 = \beta_1^2 \alpha^2 = (g_{||} - g_e) \Delta E_{xy} / 8\lambda \quad (3.25)$$

$$k^2 = (k_{||}^2 - 2k_{\perp}^2) / 3 \quad (3.26)$$

$$G = (g_{||} - g_e) / (g_{\perp} - g_e) = 4k_{||}^2 \Delta E_{xz} / (k_{\perp}^2 \Delta E_{xy}) \quad (3.27)$$

Kivelson y Neiman [60] obtuvieron la siguiente expresión simplificada que permite calcular el parámetro relacionado a la covalencia de los enlaces  $\sigma$  en el plano ( $\alpha^2$ ) para cada especie a partir de los parámetros de RPE.

$$\alpha^2 = -A_{||} / 0.0360 + (g_{||} - g_e) + 3(g_{\perp} - g_e) / 7 + 0.04 \quad (3.28)$$

Utilizando estas ecuaciones, los parámetros de RPE obtenidos del análisis numérico de los espectros de RPE de los catalizadores y fijando  $\lambda = 700 \text{ cm}^{-1}$ , se obtuvieron los parámetros que se presentan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Parámetros obtenidos a partir de las expresiones de orbitales moleculares.

Especie	$\alpha^2$	$K, \text{ cm}^{-1}$	$\Delta E_{xy} / \beta_1^2, \text{ cm}^{-1}$	$\Delta E_{xz} / \beta_1 \beta, \text{ cm}^{-1}$
$\text{Cu}_{\text{OCT}}$	0.879	0.244	13033	15842
$\text{Cu}_{\text{PY}}$	0.838	0.216	14321	24606
$\text{Cu}^*$	0.817	0.208	14870	23989
$\text{Cu}_{\text{PL}}$	0.843	0.228	17001	17438

Los resultados de campo cristalino y orbitales moleculares concuerdan con los obtenidos a partir de los diagramas de Peisach y Blumberg (Figura 3.30). Esto se debe a que en ambos existe una relación lineal entre  $g_{||}$  y  $A_{||}$ .



Los valores de  $\alpha^2$  indican que las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu-ZSM-5 presentan carácter iónico en los enlaces  $\sigma$  en el plano. Este resultado sugiere que la unión entre la zeolita y las especies  $\text{Cu}^{2+}$  se establece en el plano donde se encuentra el ión  $\text{Cu}^{2+}$ . Comparando los valores de  $\Delta E_{xy}$  y  $\Delta E_{xz}$  obtenidos por el modelo de campo cristalino (Tabla 3.6) y los valores  $\Delta E_{xy}/\beta_1^2$  y  $\Delta E_{xz}/\beta_1\beta$ , obtenidos con el modelo de orbitales moleculares (Tabla 3.7), puede observarse que según las especies  $\text{Cu}^{2+}$  la tendencia en la diferencias de energía calculadas por ambos modelos resultó similar. Sin embargo, los valores obtenidos por el modelo de orbitales moleculares son menores. Los valores calculados a partir de este modelo coinciden únicamente para la especie  $\text{Cu}_{\text{OCT}}$ . Esto indica que las especies  $\text{Cu}_{\text{PY}}$ ,  $\text{Cu}^*$ ,  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  en Cu-ZSM-5 probablemente presenten un carácter iónico o covalente diferente al de las especies  $\text{Cu}_{\text{OCT}}$ .

Debido a esto fue necesario comparar los resultados con los obtenidos en la literatura. Praliaud et al. [58] reportaron la asignación de especies  $\text{Cu}^{2+}$  según los máximos en los espectros de reflectancia difusa en la región UV-visible. Estos máximos pueden asignarse a  $\Delta E_{xy}$ , mientras que  $\Delta E_{xz}$  puede calcularse a partir de la longitud de onda de la banda a la intensidad media del máximo en el lado de alta energía [62]. Tomando los espectros y la asignación de especies reportados por Praliaud et al. [58] se calcularon entonces las diferencias de energía  $\Delta E_{xy}$ , y  $\Delta E_{xz}$ . Los resultados se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Diferencias de energía  $\Delta E_{xy}$ , y  $\Delta E_{xz}$  calculadas a partir de los espectros de reflectancia difusa reportados por Praliaud et al. [58].

Especie	$\Delta E_{xy}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{xz}, \text{cm}^{-1}$
$\text{Cu}_{\text{OCT}}$	12987	15152
$\text{Cu}_{\text{PY}}$	11905	14706
$\text{Cu}^*$	10753	11364
$\text{Cu}_{\text{PL}}$	16000	16667



Comparando ahora estos valores con los de la Tabla 3.7 se observa que ahora coinciden para las especies  $\text{Cu}_{\text{OCT}}$  y  $\text{Cu}_{\text{PL}}$ . Esto permitió validar los cálculos del modelo de orbitales moleculares y además postular que las especies  $\text{Cu}_{\text{PY}}$  y  $\text{Cu}^*$  deben presentar diferencias en el carácter de los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  con respecto al de las especies  $\text{Cu}_{\text{OCT}}$  y  $\text{Cu}_{\text{PL}}$ .

Tomando los valores de las diferencias de energía de las Tablas 3.7 y 3.8 es posible calcular los parámetros  $\beta_1^2$  y  $\beta_1\beta$ . A partir del valor de estos parámetros fue posible calcular  $\beta_1$ ,  $\beta$  y  $\beta^2$ . Si  $\beta_1^2$  es 1.0 el enlace  $\pi$  en el plano se considera totalmente iónico, mientras que si es 0.5 es totalmente covalente [62]. Mientras menor sea el valor de  $\alpha^2$ ,  $\beta_1^2$  y  $\beta^2$  el enlace correspondiente a cada parámetro es más covalente [62]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Parámetros de enlace  $\beta_1^2$  y  $\beta_1\beta$  para las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu-ZSM-5.

<i>Especie</i>	$\beta_1^2$	$\beta_1\beta$	$\beta_1$	$\beta$	$\beta^2$	$k_{\parallel}^2$	$k_{\perp}^2$	k	G
$\text{Cu}_{\text{OCT}}$	1.00	0.96	1.00	0.96	0.92	0.88	0.84	0.92	4.82
$\text{Cu}_{\text{PY}}$	0.83	0.60	0.91	0.66	0.43	0.70	0.50	0.75	6.72
$\text{Cu}^*$	0.72	0.47	0.85	0.55	0.31	0.59	0.39	0.68	6.45
$\text{Cu}_{\text{PL}}$	0.94	0.96	0.97	0.99	0.98	0.79	0.81	0.90	4.10

Con base en los valores calculados de  $\alpha^2$ ,  $\beta_1^2$  y  $\beta^2$  para las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en ZSM-5 puede concluirse que *los enlaces  $\sigma$  en el plano son primordialmente iónicos. Los enlaces  $\pi$  en el plano y fuera del plano muestran el siguiente orden en covalencia  $\text{Cu}^* > \text{Cu}_{\text{PY}} \gg \text{Cu}_{\text{PL}} \approx \text{Cu}_{\text{OCT}}$* . Los valores de k comprueban esta asignación.

Por otro lado, los valores de G representan la fuerza del campo ligante. Si G es menor que 4 se considera un complejo en un campo ligante fuerte, aunque esto no representa una evidencia de enlaces  $\pi$  fuera del plano [62]. Los valores de G indican entonces que *la fuerza*

del campo ligante relativa a las especies  $Cu^{2+}$  presentes en Cu-ZSM-5 es  $Cu_{PL} > Cu_{OCT} > Cu^* > Cu_{PY}$ .

Finalmente, con base en los valores de  $\Delta E_{xy}$  y  $\Delta E_{xz}$  (Tablas 3.6 y 3.7) se construyó el diagrama de niveles de energía mostrado en la Figura 3.31. De acuerdo a las teorías de campo cristalino y orbitales moleculares, la formación de complejos se debe al campo de los ligandos, ya que este modifica la estructura del átomo central. Consecuentemente, la presencia de los ligandos en los estados del átomo central degenera los niveles de energía. Los cinco estados  $d$  con la misma energía, en el caso de un átomo o ión libre, se separan en dos grupos de diferente energía. Como se observa en la Figura 3.31, el término  ${}^2D$  quintuplemente degenerado del ión  $Cu^{2+}$ , al ser afectado por el campo de los ligandos en la especie  $Cu_{OCT}$ , se desdobra en dos niveles de energía: uno triplemente degenerado ( $t_{2g}$ ) y otro doblemente degenerado ( $e_g$ ). La diferencia de energía entre estos estados es aproximadamente  $13000\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 3.8), lo que coincide con la obtenida por mediciones de reflectancia difusa en la región UV-vis para zeolitas Y y ZSM-5 [28, 58].

Debido a que el complejo octaédrico ( $Cu_{OCT}$ ) presenta distorsión tetragonal por la elongación de los ligandos situados el eje z (eje de rotación  $C_{4v}$ ), las energías de los dos orbitales  $e_g$ ,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  son diferentes, puesto que existe mayor repulsión entre ellos [61]. Los tres estados  $t_{2g}$  tampoco permanecen equivalentes: los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  experimentan menor repulsión de los ligandos que  $d_{xy}$ . Las diferencias de energía  $\Delta E_{xy}$  y  $\Delta E_{xz}$  aumentan con la elongación del complejo octaédrico hasta que se pierde un ligando, formándose así la especie  $Cu_{PY}$ , con simetría piramidal. Para esta especie  $\Delta E_{xy} = 12000\text{ cm}^{-1}$  y  $\Delta E_{xz} = 14700\text{ cm}^{-1}$ . Posteriormente el sistema electrónico se degenera aún más al distorsionarse la simetría  $C_{4v}$ , (especie  $Cu^*$ ). Para  $Cu^*$ ,  $\Delta E_{xy}$  es  $10753\text{ cm}^{-1}$  y  $\Delta E_{xz} = 11364\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que la coordinación de ambas especies es similar y que la distorsión en  $Cu^*$  ocurre por repulsión entre los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$ . Para la última especie,  $Cu_{PL}$ , las diferencias de energía resultaron similares,  $\Delta E_{xy} = 16000\text{ cm}^{-1}$  y  $\Delta E_{xz} = 16667\text{ cm}^{-1}$ . Esto se debe a la repulsión

homogénea en el plano donde se encuentra el ión  $\text{Cu}^{2+}$ . Esta es la primera vez que se reporta el diagrama de niveles de energía en Cu-ZSM-5.



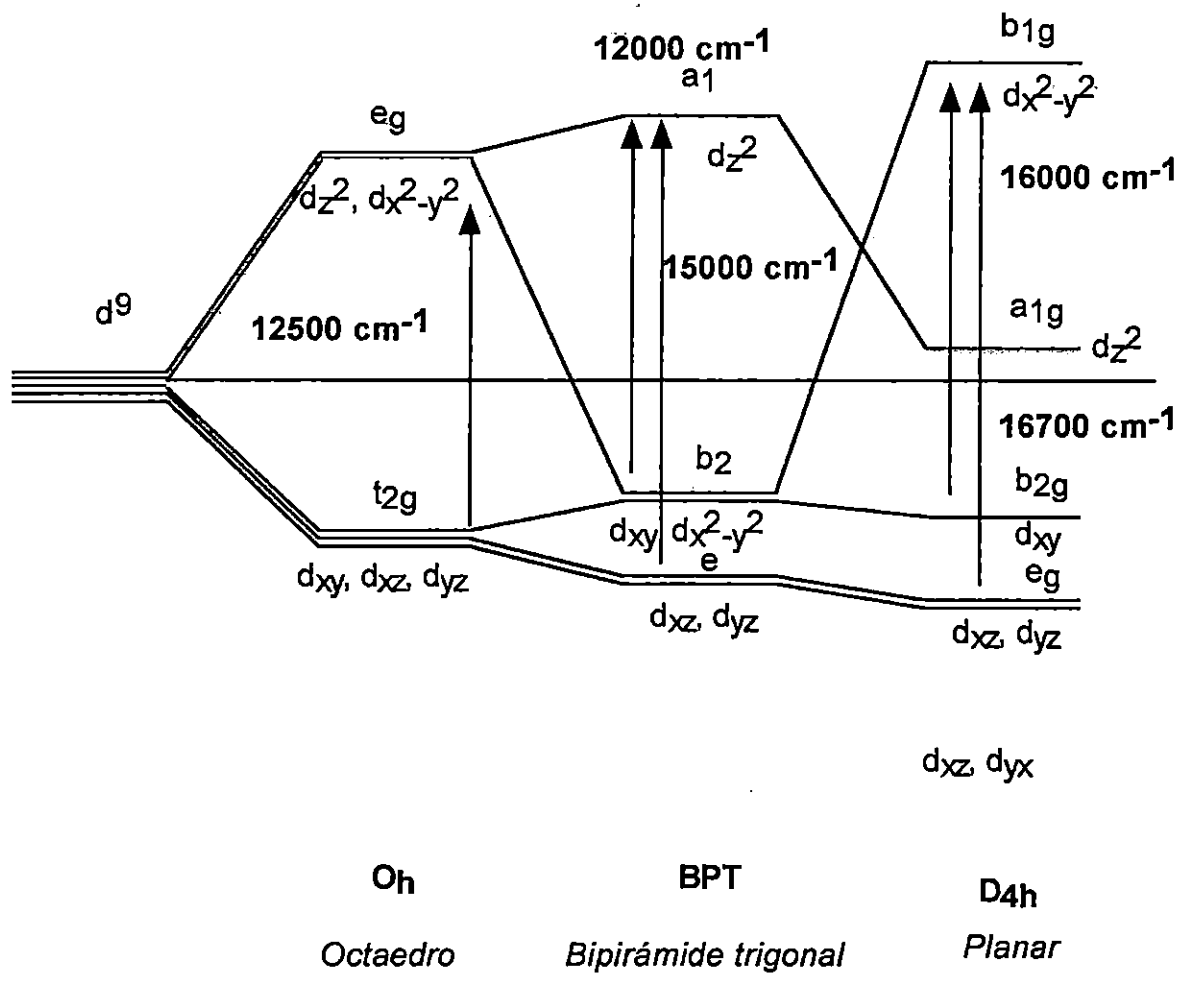


Figura 3.31. Diagrama de de niveles de energía para las especies  $Cu^{2+}$  en Cu-ZSM-5 con base en los modelos de campo cristalino y campo ligante.

## Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un método que permite tanto, la determinación del número de especies paramagnéticas, como su cuantificación a partir del espectro de RPE de un sólido policristalino. El método está basado en:

1. La determinación del número de especies por la desconvolución de la primera derivada del espectro de RPE.
2. La obtención de los parámetros perpendiculares por la simulación de los espectros de las especies determinadas en 1,
3. Cuantificación de las especies por la desconvolución e integración de absorción espectro de absorción.

Esto se aplicó al sistema Cu-ZSM-5 con 20 % sobre intercambio. Se encontró que todo el cobre intercambiado era detectable por RPE, aún en catalizadores evaluados la reducción de NOx en condiciones húmedas por hasta 110 h.

En este catalizador el número y la cantidad de las especies Cu<sup>n+</sup> presentes dependen del tratamiento previo al análisis por RPE, así como del tiempo de operación y las condiciones de reacción utilizadas en la reducción de NOx. Las especies detectadas corresponden a cobre en coordinación octaédrica, pirámide cuadrada, pirámide cuadrada distorsionada y plana o cuadrada.

Los resultados de actividad para los catalizadores, antes y después de la reacción, bajo condiciones anhídras o húmedas, demuestran que durante la reducción selectiva con propano, no existe desactivación. En estos casos las especies presentes corresponden a las coordinadas en simetría piramidal y plana y se encuentran en cantidades equimolares. Es probable que

ambas especies participen de igual manera el ciclo redox necesario para la reducción selectiva de NOx.

La desactivación irreversible observada, después de operar el catalizador por 110 h, en condiciones húmedas, a 673 K, está acompañada de un cambio significativo en la distribución de especies Cu<sup>2+</sup>. En este trabajo se encontró que el 30% del cobre se encuentra localizado en unidades tipo pentasil, conteniendo uno o dos Al adyacentes, donde se ve afectada su participación en el ciclo redox. Esto explicaría entonces la desactivación observada. Estos cambios ocurren en ausencia de modificaciones significativas en la cristalinidad de la zeolita y sin la detección aparente de compuestos de cobre.

La localización y la unión probable de las especies en coordinación octaédrica, piramidal y plana con la zeolita ZSM-5 es en los canales en los sitios T2 y T12.

Los diagramas empíricos de Peisach y Blumberg resultan útiles para inferir la estructura de los ligandos cercanos al ión metálico central y la carga del complejo. Esto permitió confirmar la estructura con base en compuestos modelo con ligandos similares.

Finalmente los cálculos de campo cristalino y orbitales moleculares, indicaron que el grado de hidratación decrece al disminuir el número de ligandos. El carácter iónico de las especies y la fuerza del campo ligante se incrementan con la disminución en el número de ligandos. Esto está relacionado a la diferencia de energía calculada por estos modelos, el cual concuerda con el de complejos octaédricos con distorsión tetragonal. A menor número de ligandos la repulsión de los ligandos es más homogénea.

## Referencias

1. H. Bosch and F. Janssen, *Catalysis Today*, **2**, (1988) 369.
2. F. Nakajima, *Catalysis Today*, **10**, (1992) 1.
3. J. N. Armor in "*Environmental Catalysis*", ACS Symposium Series 552 (1994).
4. Li Y., Armor J.N., *Applied Cat.*, **76** (1991) L1.
5. M. Iwamoto, in "*Future Opportunities in Catalytic and Separation Technology*", M. Misono, Y. Kimura, Eds. Elsevier, Amsterdam (1990).
6. Lowe P.A., Ellison W., Radak L., Proc. Joint. Symp. on Stationary Combustion NOx Control. EPA-600/9-89-062b, (1989) 41-52.
7. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, *Applied Cat.*, **64** (1990) L1.
8. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, *Applied Cat.*, **70** (1991) L15.
9. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, *Applied Cat.*, **75** (1991) L1
10. M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai and S. Kagawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **77** (1981) 1629.
11. J.G. Calvert, J.B. Heywood, R.F. Sawyer and J.H. Seinfeld, *SCIENCE* **261**, (1993) 37.
12. H. Yahiro, H. Hirabayashi, H.K. Shin, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **18A** (1994) 409.
13. H.K. Shin, H. Hirabayashi, H. Yahiro, M. Watanabe, M. Iwamoto, *Catal. Today* **26** (1995) 13.
14. J.Y. Yan, G.-D. Lei, W.H.M. Sachtler, H.H. Kung, *J. Catal.* **161** (1996) 43.
15. A. Martínez, S.A. Gómez, G.A. Fuentes, in C.H. Bartholomew, G.A. Fuentes (Eds.), *Catalyst Deactivation 1997*, Stud. Surf. Sci. Catal. V. 111 Elsevier, 1997, p. 225.
16. M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W.-X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9360.
17. D.-J. Liu and H.J. Robota *Catal. Lett.* **21** (1993) 291.

18. C. Marquez-Alvarez, G.S. McDougall, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Surf. Sci.* 78 (1994) 477.
19. B. Witcherlova, J. Dedecek, A. Vondrova, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1065.
20. D.-J. Liu, H.J. Robota, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2755.
21. R.A. Grinsted, H.W. Jen, C.N. Montreuil, M.J. Rokosz, M. Shelef, *Zeolites* 13 (1993) 602.
22. T. Tanabe, T. Iijima, J. Koiwai, K. Yokota, A. Isogai, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 145.
23. J. O. Pentuchi, W. K. Hall, *Applied Catalysis B* 3 (1994) 239.
24. S. Matsumoto, K. Yokata, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahara, *Catal. Today* 22 (1994) 127.
25. K.C.C. Kharas, H.J. Robota and D.J. Liu, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 225.
26. C. Torre-Abreu, M.F. Ribeiro, C. Henriques, F. R. Ribeiro, G. Delahay, *Catal. Lett.* 43 (1997) 31.
27. C. Chao, J.H. Lunsford, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 2890.
28. R.A. Schoonheydt, *Catal.Rev. Sci.Eng.* 35 (1993) 129.
29. A.V. Kucherov, A. A. Slinkin, D.A. Kondrat'ev, T.N. Bondarenko, A.M. Rubinshtein, Kh.M. Minachev, *Zeolites* 5 (1985) 320.
30. Y. Sendoda, Y. Ono, *Zeolites* 6 (1986) 209.
31. M.W. Anderson, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4174.
32. C.E. Sass, L. Kevan, *J. Phys Chem.* 92 (1988) 5192.
33. A.V. Kucherov, C.P. Hubbard, M. Shelef, *J. Catal.* 157 (1995) 603.
34. A.V. Kucherov, C.P. Hubbard, T. N. Kucherova, M. Shelef, *Appl. Catal. B* 7 (1996) 285.
35. E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, M. Anpo, *J. Catal.* 136 (1992) 510.
36. M. Anpo, M. Matsuoya, Y. Shioya, H. Yamashita, E. Giammello, C. Morterra, M. Che, H.H. Patterson, S. Webber, S. Ouellette, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5744.
37. S.A. Gómez A. Campero, A. Martínez and G.A. Fuentes, *Appl. Catal. A* 197 (2000) 157.

38. P.W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, N.Y. 1956.
39. P.W. Selwood, *Chemisorption and Magnetization*, Academic Press, N.Y. 1975.
40. J.R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Interscience, N.Y. 1985.
41. A.A. Abragam and M.L.H. Pryce, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* 205 (1951) 135.
42. J. Peisach and W.E. Blumberg, *Arch. Biochem. Biophys.* 165 (1974) 69.
43. A.V. Kucherov, K.I. Slovetskaya, S.S. Goryaschenko, E.G. Aleshin, A.A. Slinkin, *Microporous and Mesoporous Mat.* 7 (1996) 27.
44. A.A. Shklayev and V.F. Anufrienko, *Strukt. Khim.* 16 (1975) 1082.
45. P.J. Carl and S.C. Larsen *J. Catal.* 182 (1999) 208.
46. D.W. Smith *J. Chem.Soc. A* 3108 (1970).
47. R. Szostak, in "Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, N.Y. (1989).
48. S.A. Gómez, A. Campero, A. Martínez and G.A. Fuentes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* In press.
49. J.H. Lunsford in "Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science". J.P. Fraissard and H.A. Resing Eds., D. Reidel Publ. Co., Dordrecht (1980) 67.
50. V.F. Anufrienko, M.G. Maksimov, V.G. Shinkarenko, A.A. Davydov, Yu.A. Lokhov, N.N. Bobrov and K.G. Ione in "Application of Zeolites in Catalysis", G.K. Boreskov and Kh.M. Minachev Eds., Budapest (1979) 109.
51. J. Dedecek, Z. Sobalík, Z. Tvaruzková, D. Kaucky, B. Wichterlová, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16327.
52. A.V. Kucherov, H.G. Karge, R. Schlögl, *Microporous and Mesoporous Mat.* 25 (1998) 7.
53. S.C. Larsen, A. Aylor, A.T. Bell, J.A. Reimer, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11533
54. G. Centi, S. Perathoner, *Appl. Catal. A* 132 (1995) 179.
55. J. Sárkány, J.L. Dftri and W.M.H. Sachtler, *Catal. Letters* 16 (1992) 241.
56. M. Henry, Paris (1986).
57. E. Derouane and J.G. Fripiat, *Zeolites*, 5 (1985) 165.

58. H.Praliaud, S. Mikhaienko, Z. Chajar, and M. Primet, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 359.
59. A.H. Maki and B.R. McGarvey, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 31.
60. D. Kivelson and R. Neiman, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 146.
61. I.B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, Interscience, N.Y. 1996.
62. R.K. Ray, *Inorg. Chim. Acta*, 174 (1990) 257.

## Apéndice A. Contaminación Atmosférica y Oxidos de Nitrógeno

### A.1. Introducción

Desde hace más de 50 años, los países industrializados han experimentado severos problemas de contaminación atmosférica en zonas urbanas. El quemado de combustibles fósiles, aceites y carbón en plantas de potencia y en industrias químicas, predominantemente en fuentes fijas, ha provocado la emisión constante de cenizas, polvos, hidrocarburos (HC), óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) a la atmósfera. Por otra parte, los transportes terrestres motorizados o fuentes móviles constituyen una fuente importante de emisiones peligrosas, ya que de los sistemas de escape de estos vehículos se emiten gases con concentraciones importantes de CO, HC,  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$ .

El primer planteamiento para reducir estas emisiones y obtener un mejoramiento en la calidad del aire de las zonas urbanas de países como Estados Unidos, Japón y Alemania, fue la formulación y legislación de normas y estándares ambientales, de forma tal que, las industrias y los vehículos automotores sujetaran su operación a emisiones mínimas [1]. Esto generó el desarrollo y la aplicación de diversas tecnologías de control ambiental. Sin embargo, debido al incremento de los problemas ambientales a escala mundial, las normas y los estándares propuestos inicialmente no han logrado permanecer fijos, sino que, por el contrario, ha sido necesario reducir aún más los límites permitidos. Esto ha fortalecido las investigaciones y el desarrollo de nuevas tecnologías para el control ambiental en zonas urbanas durante los últimos 20 años.

Para tratar los efluentes, se han desarrollado procesos catalíticos para mantener el control de emisiones contaminantes. En Estados Unidos, por ejemplo, desde 1975 las emisiones de fuentes móviles se han controlado mediante convertidores catalíticos localizados en el sistema de escape de los vehículos motorizados. El diseño actual de este convertidor,



conocido como convertidor catalítico de tres vías, permite la oxidación de CO e HC a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, así como la reducción de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>. Por otro lado, la reducción selectiva de NO<sub>x</sub> de efluentes en chimeneas industriales se logra, de manera eficiente, utilizando un catalizador del tipo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, al usar amoníaco como agente reductor. Este método se conoce como Proceso deNO<sub>x</sub>.

Sin embargo, el desarrollo de catalizadores ambientales es complejo, debido a que sus condiciones de operación están sujetas a las condiciones del efluente y a que además deben cumplir con las legislaciones ambientales existentes. Actualmente, la investigación se dirige a la obtención de materiales con excelentes propiedades físicas, como la resistencia a choques térmicos; propiedades químicas, como estabilidad química y resistencia al envenenamiento, así como propiedades catalíticas como actividad, selectividad y larga vida.

## A.2. Fuentes y Efectos de los Oxidos de Nitrógeno

Se conoce la existencia de siete óxidos de nitrógeno: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sin embargo, en general, las emisiones de NO<sub>x</sub> consisten principalmente de NO (90 - 95 %) y NO<sub>2</sub> (10 - 5 %), los cuales se producen en todos los procesos de combustión debido a la oxidación del nitrógeno del aire y del contenido en algunos de los compuestos orgánicos de los combustibles [1]. En general, los NO<sub>x</sub> generados en los procesos de combustión se han clasificado como sigue [1, 2]:

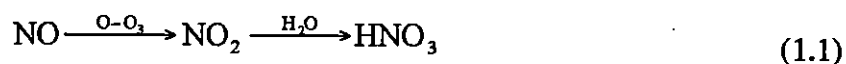
1. NO<sub>x</sub>-Combustible: Se forma, a temperaturas mayores que 923 K, por reacción entre O<sub>2</sub> y el nitrógeno contenido en los combustibles. Su formación depende del tipo de combustible [1, 3].

2. NO<sub>x</sub>-Térmico: Se forma por la reacción entre O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> del aire a temperaturas superiores a 1473 K.
3. NO<sub>x</sub>-de Flama: Se genera por radicales libres durante la combustión de combustibles ricos en hidrocarburos y de N<sub>2</sub> en la zona circundante a la flama.

Puede decirse entonces que, a mayor temperatura de combustión mayor cantidad de NO<sub>x</sub> en los efluentes.

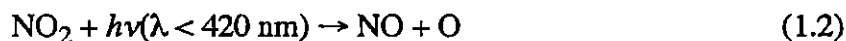
Aunque el NO es el principal constituyente de las emisiones de NO<sub>x</sub>, las transformaciones químicas que sufre en la biósfera dan lugar a diversos problemas de contaminación en zonas urbanas, donde la concentración local promedio varía entre 1 a 2 ppm; mientras que la concentración global terrestre es de tan sólo 3 x 10<sup>-3</sup> ppm.

En el ecosistema, por ejemplo, el NO se transforma en NO<sub>2</sub>, el cual en presencia de agua produce tanto ácido nítrico como nitroso. Estos desaparecen de la atmósfera por deposición seca y húmeda (lluvia ácida) provocando la pérdida de grandes extensiones forestales y la muerte biológica de lagos y ríos. La reacción química es la siguiente:



Otro efecto importante, ocurre en la tropósfera de las zonas urbanas, en donde los NO<sub>x</sub>, en presencia de altas concentraciones de HC y luz solar (particularmente UV-A; λ = 420 nm), contribuyen a la formación del “smog” fotoquímico. Este contiene una amplia gama de compuestos orgánicos parcialmente oxidados, como peróxidos, aldehídos y cetonas, los que tienden a formar aerosoles. Además facilitan la formación de compuestos organonitrados, los cuales son irritantes y dañinos en diferentes grados dependiendo de la concentración y el grado de exposición [4, 5].

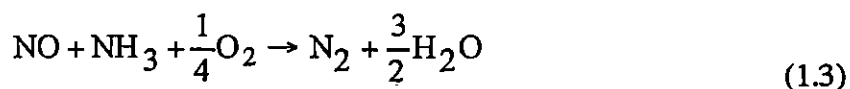
Es importante hacer notar que la formación fotoquímica de un oxígeno atómico a partir de NO<sub>2</sub> inicia una secuencia importante de reacciones que conlleva a la formación de O<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup>, R<sup>\*</sup>, ROO<sup>\*</sup> y RO<sup>\*</sup> [4].



El NO puede además afectar el sistema respiratorio del hombre, dañando las estructuras y funciones básicas de los alvéolos. Se ha reportado que concentraciones de 300 mgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> pueden causar daños permanentes a la salud. El NO<sub>2</sub> está relacionado con la aparición de bronquitis, neumonía, infecciones virales y alteraciones del sistema inmunológico [1].

### A.3. Reducción Selectiva de NO<sub>x</sub>

Actualmente existe consenso de que la solución al problema de los NO<sub>x</sub> se debe dar por vía catalítica. Así para fuentes fijas, se cuenta con la reducción catalítica selectiva (RCS). Este proceso reduce a los NO<sub>x</sub> sobre un catalizador del tipo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, este último actúa como agente reductor selectivo aún en presencia de H<sub>2</sub>O y CO.



Uno de los problemas de esta tecnología es que existe consumo de NH<sub>3</sub> por oxidación produciendo NO, ó bien N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, disminuyendo de manera considerable, la eficiencia de la reducción. Además, como las reacciones de oxidación son mucho más sensibles a la

temperatura que las de reducción, existe, un rango óptimo de temperatura para lograr la máxima conversión de  $\text{NO}_x$ , la que dependerá del tipo de catalizador [5,6].

Lo anterior ha dirigido la investigación a la búsqueda de un catalizador que minimice la cantidad de  $\text{NH}_3$  sin reaccionar y maximice la reducción de  $\text{NO}_x$ . Los resultados recientes sugieren que diversas zeolitas, debido a su estructura y resistencia hidrotérmica, resultan materiales atractivos para la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  a temperaturas entre 573 y 873 K.

## Apéndice B. Resonancia Paramagnética Electrónica: Notas Generales

### B.1. Introducción

Durante el inicio del siglo XX se comenzaron a aplicar los principios de la mecánica cuántica para describir átomos o moléculas, encontrando que un átomo o una molécula tiene estados discretos, cada uno con una energía correspondiente. De manera general, la espectroscopía es la medida e interpretación de las diferencias de energía entre los estados atómicos o moleculares. A partir del conocimiento de las diferencias de energía es posible determinar la identidad, la estructura y la dinámica de la muestra de estudio. La medición de dichas diferencias de energía ( $\Delta E$ ) es posible gracias a la relación entre  $\Delta E$  y la absorción de radiación electromagnética. De acuerdo a la ley de Planck, la radiación electromagnética será absorbida si  $\Delta E = h\nu$ . Donde  $h$  es la constante de Planck  $[(6.626196 \pm 0.000050) \times 10^{-27} \text{ erg s}]$  y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación. La absorción de energía causa una transición de un estado de baja energía a uno de mayor. Para las espectroscopías de resonancia magnética nuclear (RMN) las frecuencias utilizadas son del orden de megahertz, como las frecuencias de radio (AM y FM) y TV. La resonancia paramagnética electrónica (RPE), también conocida como resonancia de giro (referido en lo siguiente como spin) electrónico, utiliza radiación en gigahertz, que son del orden de las frecuencias utilizadas por los hornos de microondas caseros.

Las espectroscopías RMN y RPE resultan herramientas invaluable para el químico, el físico o el investigador en ciencia de los materiales que este interesado en las propiedades de sólidos a una escala atómica. Ambas técnicas permiten información detallada, que usualmente no se obtiene por otros medios, sobre interacciones magnéticas y eléctricas muy localizadas. En particular, la RPE puede considerarse como una extensión fascinante de uno de los experimento más fundamentales sobre la estructura de la materia, el experimento de Stern-

Gerlach, y resulta útil para estudiar la naturaleza de especies o impurezas paramagnéticas en una variedad de materiales, así como, el estudio de defectos intrínsecos o inducidos por radiación en materiales cristalinos. Las propiedades de radicales libres, tanto inducidas como intrínsecas, resultan fáciles de estudiar por técnicas de RPE.

Las diferencias de energía estudiadas por RPE se deben principalmente al efecto Zeeman el cual se asigna a la interacción de electrones no apareados, presentes en la muestra, con un campo magnético externo. Debido a que los electrones tienen un momento magnético, actúan como una brújula o un imán cuando se coloca en un campo magnético  $H$ , así los electrones tendrán un estado de menor energía cuando el momento de los electrones ( $\mu$ ) se alinea con el campo magnético y el mayor estado energético cuando  $\mu$  se alinea contra el campo magnético.

Sin embargo, de manera general, la mayoría de la información actual referente a sitios nucleares o paramagnéticos en sólidos ha sido obtenida por la medición en monocristales. Sin embargo, existen dos razones fundamentales para utilizar materiales en forma de polvo para estudios de resonancia magnética. La primera resulta obvia y es debido a que una gran cantidad de los materiales están disponibles en forma de polvo. La segunda es que tanto los vidrios como los materiales amorfos resultan, de manera inherente, polvos, ya que pueden tratarse como un ensamble aleatoriamente orientado de sitios nucleares o paramagnéticos.

Existen dos pasos principales involucrados en la aplicación de las técnicas de resonancia magnética a sólidos policristalinos o amorfos, incluyendo los vidrios. Primero está el análisis del espectro observado en términos de los parámetros de resonancia magnética ( $g$  y  $A$ ). El segundo paso es la interpretación de esos parámetros a un significado físico. En algunos casos, la relación entre los parámetros magnéticos y las propiedades fisicoquímicas del material puede realizarse de manera directa. Sin embargo, en muchos casos sólo es posible lograr relaciones empíricas.

Para la gran mayoría de las aplicaciones de la resonancia magnética en polvos existe una identidad formal entre los términos de los Hamiltonianos de RMN y RPE. Tanto tratamientos formales como extensivos para ambas resonancias se encuentran reportados en la literatura [4-23 Taylor et al (1974)]. Así, una representación razonable y general en forma matricial del Hamiltoniano efectivo de la RPE puede escribirse como:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I} - \gamma \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (1)$$

Donde  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{Q}$  representan los tensores giromagnético, de estructura fina, hiperfino y cuadrupolar respectivamente,  $\mathbf{S}$  y  $\mathbf{I}$  son los vectores de spin electrónico y nuclear,  $\gamma$  es la razón giromagnética nuclear,  $\beta$  es el magnetón de Bohr [=  $eh/(2mc) = (9.274096 \pm 0.000065) \times 10^{-21}$  erg G<sup>-1</sup>] y  $\mathbf{H}$  es el campo magnético aplicado. La ecuación (1) no es aplicable cuando existen la interacción hiperfina con varios núcleos, interacciones superhiperfinas resueltas, efectos de intercambio o términos de estructura fina de cuarto orden (ref 10-17). Tampoco se aplica para el caso de iones de tierras raras cuando  $J$ , y no  $S$  es el número cuántico adecuado.

De manera general, los niveles de energía en un sistema de electrones se determinan realizando la diagonalización de la ecuación (1). Una vez determinados los niveles de energía, pueden calcularse las separaciones de los niveles de energía que corresponden a las transiciones permitidas. Estas separaciones representan la cuantificación de la energía absorbida (designada por  $h\nu$ ) por un sistema de electrones determinado. Tal expresión será referida como una condición de resonancia de la forma  $h\nu = f(H)$ . En un monocristal, el campo resonante o la frecuencia dependen de la orientación del monocristal con respecto al campo magnético aplicado. Sin embargo, en el caso de una muestra policristalina, vítrea o amorfa, los sitios paramagnéticos se encuentran orientados de forma aleatoria con respecto al campo magnético aplicado. Entonces, el espectro de resonancia magnética, conocido para

estos casos como “*patrón de polvo*”, resulta ser un promedio de condiciones resonantes para todas las orientaciones posibles de los sitios paramagnéticos presentes en la muestra.

Sin embargo, resulta extremadamente complicado obtener los valores característicos para todos los componentes de un ensamble de cristalitos orientados aleatoriamente por medio de la diagonalización exacta del Hamiltoniano expresado por la ecuación (1). Por fortuna, en la mayoría de las ocasiones el término Zeeman del Hamiltoniano resulta predominante, y entonces, puede emplearse la teoría de la perturbación para derivar soluciones aproximadas.



## APENDICE C. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

### C.1. Introducción

La RPE es una rama de la espectroscopía de absorción en la que una radiación con frecuencia de micro-ondas induce transiciones entre los niveles energéticos de los electrones sin aparear presentes en moléculas complejas, radicales libres, estados electrónicos, tripletes y iones de metales de transición y de tierras raras.

Por lo general, los electrones sin aparear son el resultado de una fisión honorífica de un enlace covalente, que casi siempre se produce al bombardear la muestra con radiación gamma o ultravioleta.

### C.2. Comportamiento del Electrón

- Un electrón tiene spin ( $s$ ) de  $1/2$ , el cual produce un momento magnético ( $\mu$ ) debido a que el electrón giratorio se comporta como un magneto con sus polos en el eje de rotación. En forma general

$$\mu = -g \beta_n M_s$$

$g$ : factor de separación espectroscópica y es función del medio que rodea al electrón (=2 para un electrón libre)

$\beta_n$  : Magnetón de Bohr, que es un factor que convierte el momento angular a momento magnético.

$M_s$  : Número cuántico del momento angular que puede tener valores de  $+1/2$  ó  $-1/2$ .

En ausencia de un campo magnético externo, el electrón libre puede existir en uno de dos estados de igual energía,  $+1/2$  ó  $-1/2$  (degenerada). La presencia de un campo magnético externo ( $H_0$ ) elimina la degeneración y establece dos niveles de energía.

Las transiciones de un estado a otro pueden inducirse por irradiación del electrón con radiación electromagnética de frecuencia. La interacción del dipolo magnético del electrón y el campo magnético oscilatorio que acompaña a la radiación electromagnética causa las transiciones.

Para un sistema de un solo spin, el exceso de población del nivel energético inferior con respecto al superior es muy pequeño, depende de la distribución de Boltzman.

$$\frac{n_{\text{sup}}}{n_{\text{inf}}} = e^{-\Delta E/kT}$$

k: Cte de Boltzman ( $1.38 \times 10^{-18}$  erg  $K^{-1}$ )

T: Temperatura absoluta

Por ejemplo a  $T=300k$ , con una especie para la cual  $g=2$  (electrón libre) y un campo magnético de 3000G. la población relativa de los dos niveles de energía es 0.9984 aunque las poblaciones en ambos niveles es casi la misma la absorción de cuantos de radiación electromagnética por parte de los electrones del nivel inferior superará a la emisión espontánea de nivel superior debido a la distribución de población de Boltzman. Existirá una absorción neta de energía.

### C.3. Espectrómetro de RPE

Componentes:

< Fuente de radiación de micro-ondas de frecuencia constante y amplitud variable.

1. Medio para aplicar las micro-ondas a la muestra (puente de micro-ondas)
2. Campo magnético homogéneo estable para obtener la separación espectroscópica del campo magnético.
3. Campo de corriente alterna superpuesto en el campo estable para recorrer en forma continua la absorción de resonancia de la muestra.
4. Detector para medir la intensidad absorbida por el campo de micro-ondas.
5. Osciloscopio y un registrador x-y o bien una computadora.

#### C.3.1. Fuente

- Se emplea la radiación obtenida de un oscilador klistron operando en la banda x de micro-ondas (3 cm de longitud de onda)

En un klistron, la totalidad del circuito oscilatorio está dentro de la cavidad de resonancia del tubo. Un haz de electrones fluye en impulsos pasarlo varias veces del cátodo a un filamento receptor y viceversa. La energía puede obtenerse del klistron por medio de una guía de ondas, espira cerrada de alambre que se acopla con el campo magnético oscilante y produce el campo en la guía de ondas. Una guía de ondas consiste en un tubo hueco rectangular (de cobre o latón), de 2.2cm por 1cm, con un recubrimiento de plata y oro en su interior para obtener una superficie plana de alta conductividad.

Los componentes del sistema de micro-ondas se acoplan con canales de diversos tamaños (iris) y se ajustan con tornillos o correderas que se colocan en la guía de ondas o entre rendijas de acoplamiento.

### **C.3.2. Cavity de la Muestra**

La muestra, que se coloca en un tubo de cuarzo cilíndrico (tubo EPR), se mantiene en una cavidad entre los polos del imán. En la cavidad de reflexión se establece una onda estacionaria constituida por un campo magnético y un campo eléctrico que forman un ángulo recto entre sí. Para reducir al mínimo los efectos de una constante dieléctrica alta la muestra se coloca en la cavidad en una posición de campo magnético de radiofrecuencia máxima y campo eléctrico de radiofrecuencia mínima.

Las muestras que no tienen una constante de eléctrica alta se usan tubos de 3.5mm de d.i con un volumen de muestra de 0.15-0.5ml.

Para muestras con constante dieléctrica alta se usan celdas planas con un espesor de 0.25mm y un volumen de muestra de 0.05ml.

Existen cavidades que pueden girar para estudiar anisotropía en cristales.

### **C.3.4. Imán y Bobinas de Modulación**

Para muestras cuyo factor  $g$  va de 1.5 a 6 se necesita un imán capaz de producir campos estables en el intervalo de 500 a 5000 G

Para estudios de soluciones la estabilidad del campo debe ser 1 parte en  $10^6$

Para iones paramagnéticos y radicales libres en matrices sólidas la estabilidad puede ser 1 parte en  $10^6$

La cavidad de la muestra, la guía de ondas y el imán están situados de tal manera que el campo estable  $H_0$  y el campo oscilante de la radiación de micro-ondas sean perpendiculares entre sí, esto se logra colocando la superficie ancha de la guía de ondas paralela a las superficies de los polos del imán.

### **C.3.5. Puente de Micro-Ondas (T mágica)**

El puente de micro-ondas impide que el potencial de micro-ondas pase en línea recta de un brazo al opuesto.

El potencial que entra al brazo A se divide entre los brazos B y C cuando las impedancias de estos brazos son iguales, por lo que no entra potencial al brazo

D. Se dice que el puente está equilibrado

Un conjunto de bobinas montadas en las paredes de la cavidad de la muestra proporciona modulación al campo magnético de corriente directa en la posición de la muestra.

A medida que el campo magnético principal barre la resonancia con lentitud en un periodo de varios minutos, se detecta en el puente de micro-ondas un desequilibrio dinámico repetido que se amplifica para representarse en el registrador como la derivada del espectro de absorción de micro-ondas en función del campo magnético.

Debido a consideraciones señal-ruido, los espectros ESR se registran como la primera derivada.

### C.3.6. Sensibilidad

$$N_{\min} = 1 \times 10^{-7} \frac{\Delta H}{\sqrt{\ell}} \quad (\text{a Tamb})$$

$N_{\min}$ : No mínimo de espigas detectables

H: Separación entre puntos de inflexión en la curva de absorción derivada.

: Constante de tiempo para el sistema de detección (es inversamente proporcional a la amplitud de bandas del circuito detector).

Para una muestra con una pérdida dieléctrica muy baja, la concentración mínima es del orden de  $10^{-6}M$  para poder apreciar la línea.

Para soluciones acuosas es  $10^{-7}M$  el límite inferior razonable.

Para determinar estructuras y análisis cuantitativos, la concentración debe ser  $10^{-6}M$ .

En general el factor limitante es el nivel de ruido en el espectrómetro

A mayor intensidad de campo magnético mayor sensibilidad. Por ejem. a 35000 MHz, la sensibilidad aumenta 20 veces.

### C.4. Espectros de RPE

En un campo magnético homogéneo, un electrón sin aparear dentro de un conjunto de átomos, que también poseen spin nucleares, puede tener varios estados de energía que dependen de la orientación relativa de los momentos magnéticos del electrón sin aparear.

#### C.4.1. Interacción Hiperfina

Debido a la deslocalización del electrón radical en una molécula, o en parte de ella, el electrón sin aparear está en contacto-interacción con muchos núcleos que poseen momento magnético pueden interactuar y producir una separación adicional en la línea de resonancia del electrón.

El número y la distribución de intensidades de las líneas espectrales permite deducir cuantos núcleos interactúan con el electrón radical. las energías de un nivel acoplado están dados por:

$$\Delta M_i = 0$$

$$E = g\beta_N H_0 M_S + a_i h M_I$$

$a_i$ : Constante de acoplamiento hiperfino

$M_I$ : Núcleo cuántico del spin de núcleos acoplado.

Por lo general  $a_i$  es una pequeña fracción de la separación electrónica. En un espectro, corresponde a la distancia entre picos asociados de un submultiplete, medida en gauss.

- Las reglas de selección para transiciones permisibles de resonancia del spin electrónico son

$$\Delta M_i = 0 \text{ y } \Delta M_s = \pm 1 \text{ Un sólo núcleo con un spin de } I = \frac{1}{2} \text{ causará un separación en}$$

dos líneas de igual intensidad.

Los núcleos comunes con spin de  $\frac{1}{2}$   $^1\text{H}$   $^{19}\text{F}$   $^{13}\text{C}$   $^{15}\text{N}$  y  $^{31}\text{P}$

La interacción por un núcleo de deuterio o nitrógeno ( $^2\text{H}$  o  $^{14}\text{N}$ ,  $I=1$ ) causa una separación entre líneas de misma intensidad. Existen pues tres orientaciones permisibles; una aumenta el campo externo otra lo disminuye y la última no lo cambia.

### C.5. Aplicaciones de la RPE

Util para el estudio de especies paramagnéticas que existen sobre algunas superficies sólidas

Por ejemplo: Iones metálicos soportados

Defectos superficiales

Moléculas adsorbidas

Iones

Etc.

Requisitos: Cada entidad superficial debe tener una o más electrones desapareados.

Además existen otros factores que afectan el espectro, tales como:

Las interacciones spin-spin.

La interacción de campo cristalino

Tiempo de relajación



## **C.6. Información que Proporciona un Espectro ESR**

Desde la confirmación de la presencia de especies paramagnéticas, hasta una descripción detallada del enlace y orientación de un complejo superficial.

Para la química catalítica, la técnica es importante debido a su alta sensibilidad que permite el estudio de sitios activos a bajas concentraciones,

Estados de oxidación no esperadas

Intermediarios

Etc.

## **C.7. Bases Teóricas**

### **C.7.1. El Hamiltoniano del Spin**

La espectroscopia ESR permite observar transiciones de un estado de energía a otro, por lo que es necesario relacionar estas transiciones a propiedades fundamentales de especies paramagnéticas.

Las interacciones que ocasionan cambios en estados de energía del sistema spin se escriben en forma de operadores que se denomina spin Hamiltonfano, el cual incluye todas las interacciones posibles entres spins o entre spins y el campo magnético externo. No incluye interacciones coulombicas ni otras interacciones directamente, sin embargo entran en el tensor  $g$ , el tensor hiperfino.

El spin Hamiltoniano es una ecuación empírica utilizada para describir los niveles de energía observados experimentalmente. Cada parámetro de la ecuación pueden, en principio, relacionarse a las interacciones fundamentales en las especies para magnéticas.

Generalmente, los resultados experimentales indican un spin Hamiltoniano particular, entonces uno investiga especies que sean consistentes con el Hamiltoniano.

Ejemplo más simple, el átomo de hidrógeno.

Existen tres interacciones de spin:

1) Interacción entre el momento magnético del electrón no apareado y el campo magnético externo (término electrónico de Zeeman).

2) La interacción entre el momento magnético del protón y el campo magnético externo (término nuclear de Zeeman)

3) La interacción entre el momento magnético del protón y el electrón (término hiperfino)

$$\pi_s = g\beta H \cdot S - g_n\beta_n H \cdot I + aI \cdot S$$

$\beta$ : Magnetón de Borh

$\beta_n$ : Magnetón Nuclear

$g$ : Factor de electrón (Tensar)\*

- gn: Factor nuclear  
 a: Constante hiperfina de acoplamiento (Tensor)\*  
 H: Campo magnético externo

\* Para el átomo de hidrogeno pueden tratarse como cantidades escolares (aprox)

- I: Operador nuclear  
 S: Operador de spin electrónico

Con el spin Hamilteiano y la función de onda apropiada, es relativamente fácil determinar que las interacciones de spin dan cuatro niveles de energía los cuales son función del campo magnético externo.

$$E_1 = \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}gn\beta nH + \frac{1}{4}a$$

$$E_2 = \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}gn\beta nH - \frac{1}{4}a$$

$$E_3 = -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}gn\beta nH - \frac{1}{4}a$$

$$E_4 = -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}gn\beta nH + \frac{1}{4}a$$

Las ec. 3 y 4 no son exactas, pero representan una buena aproximación a un campo magnético  $\geq 3000$  G

Las transiciones permitidas están gobernadas por reglas de selección, las cuales requieren que el spin electrónico cambie por una unidad mientras que el spin nuclear no cambie.

Bajo ciertas condiciones restringidas, no se aplican las reglas de selección y entonces ocurren transiciones prohibidas.

En los experimentos normales de ESR se "baña" la muestra con radiación de microondas a frecuencia constante

A un punto donde el nivel de energía es igual a  $h\nu$ , la radiación se absorbe en la muestra y los electrones pasan de su estado "normal" al excitado. Esta absorción de energía se detecta y la primera derivada de esta cantidad se grafica como una función del campo magnético.

Para el átomo de hidrógeno, ocurren dos condiciones de resonancia, dando dos líneas separadas por 510G, el cual es el valor aproximado de  $a$  para el átomo de hidrógeno .

Para un cristal o una muestra policristalina, el espectro sería el mismo ya que  $g$  y  $a$  son isotrópicos.

Para especies con un electrón desapareado, la ecuación del spin Hamiltoniano puede escribirse de manera más general como:

$$\pi_s = \beta H \cdot g \cdot S + \sum_{i=1}^n (S \cdot a_i \cdot I_i - g_n \beta_n H \cdot I_i)$$

n: Número de núcleos con momentos magnéticos.