

## Índice

Presentación	3
Obtención y caracterización de biomateriales de interés tecnológico formulados a base de polímeros naturales y subproductos industriales.	4
Caracterización fisicoquímica de aislados de proteínas vegetales.	15
La construcción de derechos humanos a través de la investigación acción en un barrio precarizado de la ciudad de Rosario.	23
Evaluación de macrófitas autóctonas de flotación libre para su empleo en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.	31
Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NO <sub>x</sub> sobre Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en presencia de gases de efecto invernadero.	37
Recuperación de botellas plásticas desechadas para el diseño y conformación elementos que integran partes componentes de un sistema constructivo, con el propósito de facilitar el aislamiento térmico de viviendas vulnerables. Analizado desde la ingeniería ambiental en el B° San Francisquito.	48
Dispersión de contaminantes en cursos de agua. Estudios en el río Chumbao, Perú.	57
Proyecto Marginalidad urbana y organizaciones de la sociedad civil en el barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario. “Pensando en Nuestro Barrio... Podemos Decir...”	70
Monitoreo de condiciones de Higiene y Seguridad del ambiente en entornos industriales: Recolección y análisis de datos obtenidos de una red de sensores.	79
Estudio de los procesos de transferencia de masa, cantidad de movimiento y energía en el secado de granos de origen agrícola	86
Herramientas y métodos para la caracterización de la sostenibilidad socio, productivo, ambiental en áreas representativas de la cuenca del río Carcarañá, en el sur de la Provincia de Santa Fe II.	96
Simulación Bidimensional de RMN Acoplada con Reconocimiento de Patrones vía Redes Neuronales: una poderosa herramienta de Validación Estructural.	100
Propuesta de un Observatorio de Productividad Regional.	107



## Presentación

Con gran gusto publicamos esta edición número catorce de la revista Energeia, dedicada principalmente a la difusión de los trabajos de investigación de la Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, de la Pontificia Universidad Católica Argentina.

En este número tenemos importantes contribuciones de los diferentes grupos de trabajo. Un primer grupo aborda problemas de caracterización de biomateriales y proteínas vegetales. Dentro de estos trabajos encontramos la obtención y caracterización de materiales formulados a base de polímeros naturales y subproductos industriales, por un lado, junto con la caracterización fisicoquímica de aislados de proteínas vegetales, por el otro.

Otro grupo de trabajos, desde diferentes perspectivas, estudia situaciones relacionadas con las aguas y la flora acuática tanto regional como fuera de nuestra zona. Dentro de ellos encontramos la evaluación de macrófitas autóctonas de flotación libre para su empleo en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, por un lado y el estudio de la dispersión de contaminantes en cursos de agua en el río Chumbao, Perú. La experiencia adquirida en el proyecto referido a las plantas de la región, se aplicó al curso de agua en el río indicado de Perú, permitiendo realizar una extensión de los resultados y adición de una nueva perspectiva en el marco de la realización de una tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable.

Un tercer grupo de trabajos involucra tanto estudios experimentales como de cálculo computacional en diferentes formas. El estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NOx sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de gases de efecto invernadero, se completa con la identificación de mecanismos moleculares de adsorción por medio de simulación en un cluster de computadoras. Por su parte, también realizado en otro cluster, la simulación Bidimensional de RMN acoplada con reconocimiento de patrones vía redes neuronales para validación estructural.

Dentro del campo de la Ingeniería Industrial, se presentan los resultados del monitoreo de condiciones de higiene y seguridad del ambiente en entornos industriales, en particular el análisis de datos obtenidos de una red de sensores, por un lado y algunos resultados correspondientes al estudio de los procesos de transferencia de masa, cantidad de movimiento y energía en el secado de granos de origen agrícola, por el otro.

Involucrando ambiente y producción agropecuaria, se presentan los avances del proyecto de caracterización de la sostenibilidad socioproductiva y ambiental en áreas representativas de la cuenca del río Carcarañá, en el sur de la Provincia de Santa Fe. También involucrando ahora ambiente y hábitat, se exponen los últimos desarrollos del proyecto de recuperación de botellas plásticas desechadas para el diseño y conformación de elementos que integran partes componentes de un sistema constructivo, con el propósito de facilitar el aislamiento térmico de viviendas vulnerables, proyecto llevado adelante en el B° San Francisquito y cuyos resultados han sido premiados en dos oportunidades en el marco del concurso promovido por el Rector de la Universidad, Mons. Víctor Fernández, dirigido a docentes e investigadores de la UCA denominado: “Desarrollando ideas y talentos”. El proyecto anterior se funda filosóficamente en las reflexiones del proyecto “Marginalidad urbana y organizaciones de la sociedad civil en el barrio San Francisquito de la ciudad de Rosario”, cuyos avances orientados en este caso a pensar el barrio, se exponen también en esta revista. Dentro de este marco de proyectos de extensión, se presentan también los avances en la construcción de derechos humanos en un barrio precarizado de la ciudad de Rosario, a través de un proyecto centrado en la metodología de investigación-acción.

Cierra la presente revista una interesante propuesta basada en la metodología “Business Tendency Surveys” (encuesta de tendencias de negocios), para la realización de un Observatorio de Productividad Regional.

Agradecemos el compromiso de todos los grupos de trabajo y al interesado lector por acompañarnos en esta presentación anual, que expresa la diversidad de intereses y el trabajo interdisciplinario llevado adelante en docencia, investigación y extensión de esta Casa de Estudios de la Pontificia Universidad Católica Argentina.

Francisco Casiello, Ph. D.  
Decano  
Facultad de Química e Ingeniería del Rosario  
Pontificia Universidad Católica Argentina  
Campus Rosario  
Rosario, junio 2017

## Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NO<sub>x</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de gases de efecto invernadero

Investigadores: Diana Hamann, Sabrina Hernández Guance, Oscar Carattoli

Adscriptos: Julián Botti, Agustín Caro, Leandro Castiglione, Josefina Dotti, Francisco Meyle, Rodrigo Vallejo

Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina, Av. Pellegrini 3314, 2000 Rosario

**Resumen.** En el presente trabajo de investigación se estudia la adsorción de monóxido de Nitrógeno (NO) sobre catalizador soportado Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en presencia de metano (CH<sub>4</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>), mediante metodologías teóricas y experimentales. La eficiencia del catalizador en la reducción de emisión de NO con pasaje de CH<sub>4</sub> (relación molar 2,7:1) es de aproximadamente 80% a 573K (300°C). El espectro FTIR del catalizador que sólo tuvo adsorción de NO presenta los máximos de absorbancia en la región del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400-650 cm<sup>-1</sup>) relativamente atenuados respecto a las muestras de catalizador sin adsorción o expuesto a condiciones reductoras. Se estudiaron las estructuras y geometrías moleculares del CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> adsorbidos sobre la superficie de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Mediante cálculos computacionales se analizaron los sitios más aptos para llevar a cabo la adsorción de cada una de las moléculas mencionadas, así como la influencia de cada especie sobre la adsorción y disociación de las otras. Los resultados permiten comprender la activación que produce la presencia de SO<sub>2</sub> de la superficie de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) para la oxidación de CH<sub>4</sub>, como fue verificado experimentalmente.

**Palabras clave:** Catalizador soportado, reducción de emisiones, óxido de cromo, NO<sub>x</sub>, teoría del funcional densidad, método de ondas planas.

**Abstract.** Adsorption of nitrogen monoxide (NO) on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalyst in presence of methane (CH<sub>4</sub>) and oxygen (O<sub>2</sub>) is studied by means of theoretical and experimental methodologies. Catalyst efficiency in the reduction of NO emission with CH<sub>4</sub> (2.7: 1 molar ratio) is ca. 80% at 573K (300°C). The FTIR spectrum of the catalyst that only had adsorption of NO shows absorbance maxima in the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> region (400-650 cm<sup>-1</sup>) relatively attenuated with respect to catalyst samples without adsorption or exposed to reducing conditions.

Molecular structures and geometries of CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> adsorbed on the surface of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) were studied. By computational calculations, the most favorable sites for the adsorption of each of these molecules were examined, as well as the influence of each species on adsorption and dissociation of the others. The results allow to understand the activation of the surface of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), produced by presence of SO<sub>2</sub>, for the oxidation of CH<sub>4</sub>, as experimentally verified.

**Keywords:** Supported catalyst, emissions reduction, chromium oxide, NO<sub>x</sub>, density functional theory, plane wave method.

### 1. Introducción

La actividad industrial es fundamental para el desarrollo de una sociedad que apunta al bienestar de sus individuos. Sin embargo, los impactos negativos que produce en el medio en que los mismos habitan impone la necesidad de recurrir a soluciones sustentables que los minimicen.

Uno de los impactos más relevantes de la actividad industrial es la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, entre ellos, los óxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Estos gases son liberados a la atmósfera desde las chimeneas industriales y el escape de vehículos motorizados, de la combustión del carbón, petróleo, o gas natural. También se producen por la combustión de biomasa y en las reacciones del ácido nítrico con metales o con celulosa; además, intervienen en la producción de ácido nítrico, lacas, tinturas y otros productos químicos nitrados.

Dentro de los NO<sub>x</sub>, el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) constituyen dos de los más importantes. Cuando entran en contacto con la atmósfera, son degradados rápidamente al reaccionar con otras sustancias químicas, llevando a la formación de ácido nítrico, uno de los componentes de la lluvia ácida. Por otra parte, el dióxido de nitrógeno interviene en reacciones que llevan a la formación de ozono troposférico, constituyente del

smog fotoquímico [1].

Los estudios realizados durante los proyectos anteriores de la presente investigación [2 - 7], permitieron evaluar la efectividad del catalizador  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  soportado en alúmina, frente a otros óxidos de metales de transición, en la reducción del contenido de  $\text{SO}_2$  en forma individual y en presencia de otros gases, a escala de laboratorio y de planta piloto.

Los catalizadores que disminuyen la emisión de óxidos de nitrógeno por medio de reducción selectiva con amoníaco producen sin embargo reacciones secundarias indeseables con el  $\text{SO}_2$  presente [1]. En el presente trabajo se muestra que el catalizador de óxido de cromo estudiado, efectivo en la retención de  $\text{SO}_2$ , puede aplicarse en la reducción del contaminante primario NO [8], y con ello lograr disminuir la producción de contaminantes secundarios derivados del mismo - los cuales se pueden acumular localmente en proximidad de fuentes estacionarias -.

Por otra parte, mediante el enfoque teórico mecanocuántico de los procesos que ocurren sobre la superficie catalítica se estudia la presencia de distintas especies químicas adsorbidas [7-10], las energías involucradas, y los parámetros de las reacciones.

## 2. Objetivos

- Determinar las condiciones de operación que permitan una mayor eficiencia en las reacciones.
- Evaluar variaciones en la eficiencia del catalizador durante ciclos de adsorción/desorción, empleando una misma cantidad de masa de sustrato.
- Comparar las especies obtenidas en superficie experimentalmente con las obtenidas mediante cálculos teóricos.
- Estudiar las geometrías de adsorción y frecuencias vibracionales de los adsorbatos estudiados.

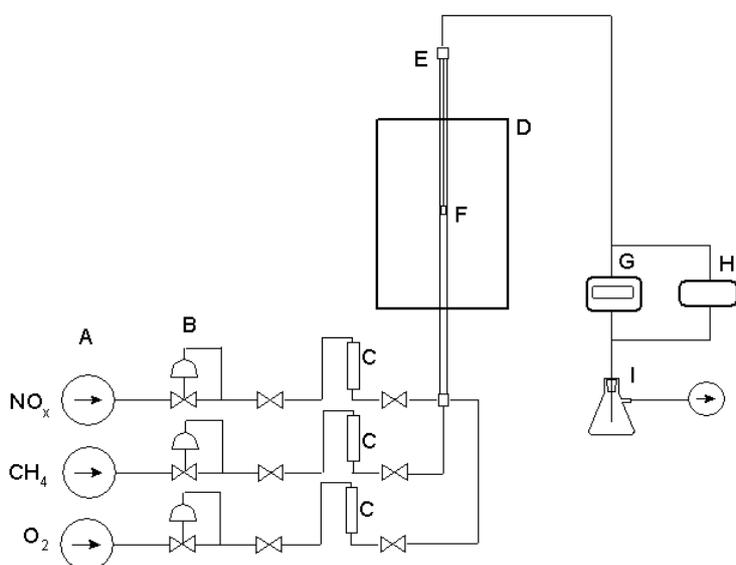
## 3. Materiales y métodos

### 3.1. Fase experimental

Para la experimentación se utilizó un reactor de lecho fijo, compuesto por una columna de acero, vertical de 12,5 mm de diámetro interno. Se colocó, suspendido en el interior de la columna, un receptáculo del mismo metal, de fondo cribado, donde se ubica el catalizador entre dos capas de lana de cuarzo.

Los gases reactivos: NO,  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$ , así como el  $\text{N}_2$  utilizado para la desorción, ingresan por el extremo inferior de la columna con un flujo total máximo de 250 ml/min. A la salida de la columna se determinan las concentraciones de NO y  $\text{NO}_2$  empleando un medidor MultiRAE2 con bomba y sensores electroquímicos, de resolución de 0,5 ppm para NO y de 0,1 ppm para  $\text{NO}_2$ . La concentración de  $\text{CO}_2$  se determinó con un medidor por difusión TES 1370 NDIR de resolución 1 ppm.

*Esquema del equipo empleado*



- A: Suministro de reactivos: 10 ppm de gas disuelto en  $\text{N}_2$
- B: Válvulas de seguridad
- C: Rotámetros
- D: Horno eléctrico vertical
- E: Columna metálica
- F: Soporte para el catalizador
- G: Medidor de monóxido y dióxido de nitrógeno
- H: Medidor de dióxido de carbono
- I: Frasco lavador con agua destilada

### *Caracterización del catalizador*

El óxido de cromo soportado en alúmina se preparó por el método de impregnación a partir de nitrato de cromo. El soporte es gamma-alúmina, secada a 378 K (105 °C) y luego calcinada a 873K (600 °C). La impregnación sobre gamma-alúmina se realizó evaporando en rotavapor a 343K (70°C) bajo vacío a -0,7 Bar. Luego se secó el balón en estufa a 378K (105 °C) durante la noche. La calcinación final se efectuó a 873K (600 °C) durante 4 horas.

La masa final de cromo sobre la alúmina, determinada por espectroscopía de absorción atómica, es de 7,62 %. La superficie específica BET para esta temperatura de tratamiento es de 164 m<sup>2</sup>/g La superficie disminuye a medida que aumenta la temperatura de trabajo [7].

Con el objetivo de evaluar las especies químicas en la superficie del catalizador se realizó la caracterización de un grupo de muestras mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

### **3.2. Fase teórica**

Para realizar los cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad se empleó el programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package) [11]; es un código que permite realizar cálculos mecanocuánticos ab-initio: energía total, dinámica molecular, entre otros, simulando la interacción entre diferentes tipos de moléculas y compuestos. Mediante el código VASP, se diseñó la estructura cristalográfica en masa del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en dirección (0001), luego se llevó a cabo el corte y optimización del sistema, con la finalidad de generar una superficie estable.

Se utilizaron diferentes enfoques teóricos para estudiar la superficie  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) [12-16]. Hay un acuerdo general entre los las diferentes metodologías en las cuales la superficie se somete a fuertes relajaciones verticales. En este artículo se toma en cuenta los fuertes efectos electrónicos de la correlación descrita por un tipo de Hubbard en el lugar de la repulsión de Coulomb, donde se excluye en la descripción funcional de la densidad. La elección de la cara (0001) radica en el hecho de que Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado natural tiene una estructura de este tipo en un 97,20 % en todo su volumen, la cual mantiene hasta temperaturas que rondan los 973 K .

Sobre esta superficie se estudió la adsorción individual y en simultáneo de las moléculas de NO, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub>.

Los trabajos de cálculo realizados con esta herramienta se basan en el método de ondas planas de hasta 400 eV y pseudopotenciales, incluidos en la teoría del funcional de la densidad (DFT), con la finalidad de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham [17]. Las energías de intercambio y correlacion se calcularon mediante la aproximación de Densidad Local (LSDA) en la forma de Perdew-Zunger [18]. En el método DFT+U se emplearon los valores de J = 1 y U = 5 [19]. La convergencia se considera alcanzada cuando las fuerzas sobre los iones son menores que 0,03 eV/Å. Las condiciones de borde periódicas se aplicaron en las tres direcciones perpendiculares. Para la primera zona de Brillouin se utilizó una red centrada en el punto gamma de (3x3x1), y sólo el punto gamma para la supercelda cúbica [20].

### **4. Desarrollo de las experiencias**

Se realizaron ciclos de experiencias para cada una de las muestras:

Etapa 1 – Adsorción (A): se suministraron los gases reactivos sobre la muestra en el lecho de reacción a temperatura constante de 573K (300°C), 673K (400°C) y 723K (650°C).

Etapa 2 – Desorción (D): se desorbieron los gases presentes sobre la superficie catalítica, por medio del pasaje de nitrógeno inerte, a medida que se eleva la temperatura en la zona del sitio de reacción. Se registró la salida de CO<sub>2</sub>, NO y NO<sub>2</sub> en función de la temperatura.

Etapa 3 – Adsorción 2 (A2): Se repitió la adsorción, a fin de verificar si se mantiene la eficiencia inicial.

Se trabajó a 573 K (300°C) y 673 K (400°C) para adsorciones con pasaje de NO y CH<sub>4</sub> y a 920 K (650°C) con pasaje de sólo monóxido de nitrógeno.

La masa de catalizador empleada fue en todos los casos de 0,200g, ya que a mayores cantidades de masa no se obtiene aumento en la eficiencia de retención [6].

### **5. Resultados y discusión**

#### **5. 1. Experiencias de reducción de emisión de NO**

Tabla 1: Experiencias realizadas

Experiencia	N° Muestra	Tiempo (hs)	T °C	Masa ingresante (g)	Masa adsorbida/ret enida (g)	Eficiencia (%)	NO ml/min	CH <sub>4</sub> ml/min	N <sub>2</sub> ml/min
(A) 11	11	7,42	650	0,7644	0,4836	63,3	250		
(A) 12a		2,08	650	0,4212	0,3307	78,4	250		
(A) 12b		3,83	650	0,5740	0,4592	80,0	200	O <sub>2</sub> : 50 ml/ min	
(D) 13		2,5	750	desorbe NO <sub>2</sub> , a 480-533°C					250
(A2) 14	14	2,85	650	0,5335	0,4062	76,1	250		
(A) 15		6,3	300	1,1793	0,8806	74,7	250		
(D) 16		1,0	grad.	desorbe NO entre 481- 550°C (de exp. 15)					250
(A2) 17	17	4,17	300	0,4680	0,4446	95,0	150	100	
(A) 18		7,68	300	1,1506	0,8910	77,4	200	40	
(D) 19		1,1	grad.	desorbe NO a 415-426 y luego a 511-600°C (de exp. 18)					250
(A2) 20	20	4,0	300	0,5990	0,4942	82,5	200	40	
(A) 21		6,83	400	1,0233	0,6776	66,2	200	40	
(D) 22		2,0	grad.	desorción cero (de exp. 21)					250
(A) 23		3,33	400	0,4992	0,2829	56,7	200	40	
(D) 24		1,0	grad.	desorbe NO, a 300-351°C					250
(A) 25	25	2,0	400	0,2995	0,1768	59,0	200	40	
(A) 26		2,42	400	0,3619	0,2517	69,5	200	40	
(D) 27		1,3	grad.	desorción cero (exp. 25-26)					250
(A) 28		4,77	400	0,7138	0,4358	61,1	200	40	
(A) 29	29	2,3	400	Por presencia de NO <sub>x</sub> , no se evaluó eficiencia frente a NO			200	40	

## 5.2. Eficiencia del catalizador

El metano reduce al monóxido de nitrógeno según la siguiente reacción teórica:



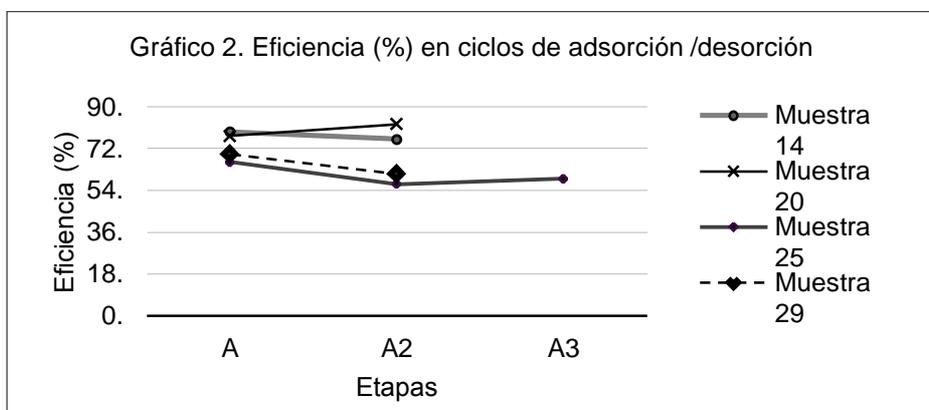
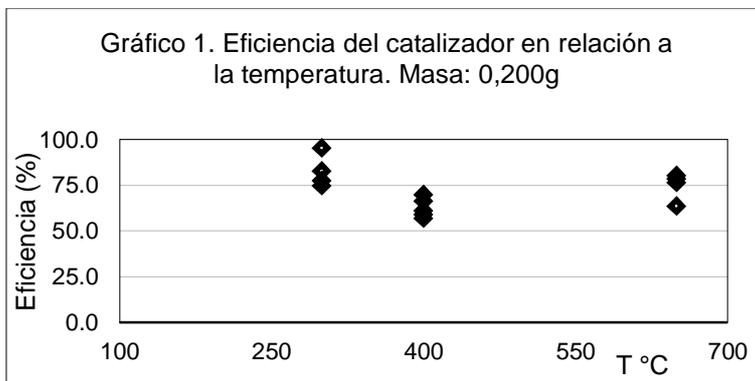
La relación de caudales (ml/min) de NO:CH<sub>4</sub> que cumple la estequiometría de esta reacción es de 7,5:1. Cuando se hace circular metano en exceso (0,8:1) respecto a la relación estequiométrica, la eficiencia del catalizador llega al 95% a 573K (300°C).

La relación de caudales empleada de 200 ml/min NO:40 ml/min CH<sub>4</sub> corresponde a una relación de flujos molares de 2,7:1. La eficiencia del catalizador en estos casos es de 80,0% a 573K (300°C) y de 62,5% a 673 K (400°C).

Cuando se hace pasar a 673K (400°C) el monóxido de nitrógeno con metano en proporción molar 2,7:1, no se observa salida de dióxido de carbono.

Las experiencias realizadas a 573K (300°C) muestran la mayor eficiencia (Gráfico 1).

La eficiencia se mantiene durante al menos un ciclo de Adsorción/Desorción/Adsorción (Gráfico 2)



### 5.3. Experiencias de desorción

Las muestras desorbieron NO o NO<sub>2</sub> en intervalos de temperatura definidos, entre 300°C y 600°C. Dos de las muestras no presentaron desorción. En promedio las muestras desorbieron el 0,0003% de la masa de NO retenida en las respectivas experiencias de adsorción. Esto indica que el NO pudo haber sido convertido (reducido) o bien retenido como nitritos o nitratos superficiales. Estas últimas especies químicas son inestables a temperaturas mayores a 500K sobre los catalizadores de almacenamiento de NO [11].

Las muestras de catalizador que fueron expuestas a caudales de 200 ml/min NO + 40 ml/min CH<sub>4</sub> presentaron desorción de NO a temperaturas menores que la muestra expuesta únicamente a un caudal de NO, de 250 ml/min.

La muestra de catalizador expuesta a un caudal de 200 ml/min NO + 50 ml/min O<sub>2</sub> presentó desorción únicamente de NO<sub>2</sub>.

### 5.4. Caracterización de muestras mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

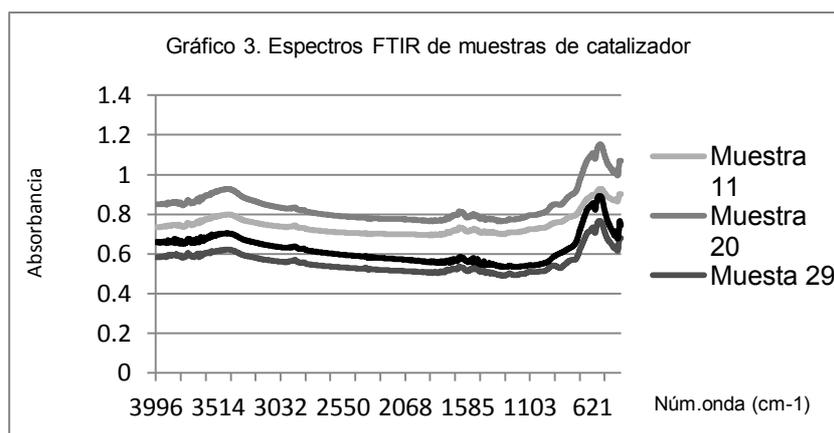
Se realizó la caracterización de un grupo de muestras mediante FTIR en los laboratorios del CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, La Plata, Buenos Aires):

Nº 11: Expuesta a flujo de 250 ml/min de monóxido de nitrógeno, a 923K (650°C).

Nº 20: Expuesta a flujo de 200 ml/min de NO y 40 ml/min de metano, a 573K (300°C).

Nº 29: Expuesta a flujo de 200 ml/min de NO<sub>x</sub> y 40 ml/min de metano, a 673K (400°C).

Muestra 0: Catalizador soportado Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin exponer.



La forma general de los espectros IR (Gráfico 3) corresponde al óxido de Cr(III) [12,13], con absorciones débiles superpuestas. La muestra de catalizador sin exponer presenta un espectro con máximos más nítidos, pero la muestra que sólo adsorbió NO presenta máximos atenuados, sobre todo en la región de tensión del enlace Cr—O ( $400\text{--}650\text{cm}^{-1}$ ).

De acuerdo a las referencias [12-19] se pudieron asignar tentativamente los picos de absorbancia resumidos en Tabla 2.

Tabla 2: Picos de absorbancia en el espectro IR de muestras de catalizador.

Especie	Rango característico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Número de onda observado ( $\text{cm}^{-1}$ )			
		NO sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 923K ( $650^\circ\text{C}$ )	NO+ $\text{CH}_4$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 573K ( $300^\circ\text{C}$ )	NO+ $\text{CH}_4$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 673K ( $400^\circ\text{C}$ )	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sin exponer
—OH, Metal—OH (tensión)	3600 – 3200 [18]	3591	3591	3593	3589
		3547	3547	3547	3547
		3526	3526	3528	3524
		3504	3504	3504	3504
		3445	3446	3446	3448
C—H (tensión), débil	3000-2850 [14]	2959	2960	2959	2960
		2926	2926	2926	2924
		2854	2856	2854	2854
C—O (carbonato)	2400-2600 [14]	2376	2376	2374	2378
(no asignada)		2093-2095	2095	2095	-
(no asig.)		2044	2046	2046	-
M—NO lineal	Aprox. 1750 [19]	1742	1742	1742	-
M—NO angular	1720-1525 [19]	1651	1651	1651	-
(no asig.)		1524	1524	1524	1522
(no asig.)		1516	1516	1516	-
—NO <sub>2</sub> (no conjugado) ó —NO puente	1490-1575 [15]	1493	1493	1493	-
	1490-1610 [19]				
(no asig.)		1176	-	-	-
Cr—O en $\text{Cr}_2\text{O}_3$	606, 504, 444, 412 [13]	442	442	442	444
		-	-	-	409

### 5.5. Fase computacional

Todos los trabajos se llevaron a cabo dentro de una supercelda, cuyas dimensiones son: base romboide 1x1 con vista 0001, (plano X-Y sobre el cual se añaden los átomos y moléculas), de 4.954 en eje x y 4.009 Å en eje y, compuesta por un cuadrante de 4.954 x 4.954 Å. Su altura es de 20 Å, conforme a la bibliografía de referencia [26].

Tabla 3: Espaciado entre capas atómicas del sustrato Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) luego del corte y optimización de la superficie mediante optimización electrónica.

Espacio entre capas	GGA (Å)	GGA (%)
Cr <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	0.44	-53
O <sub>2</sub> -Cr <sub>3</sub>	1.07	+14
Cr <sub>3</sub> -Cr <sub>4</sub>	0.65	+70
Cr <sub>4</sub> -O <sub>5</sub>	1.05	+12
O <sub>5</sub> -Cr <sub>6</sub>	1.13	+12
Cr <sub>6</sub> -Cr <sub>7</sub>	0.17	-56
Cr <sub>7</sub> -O <sub>8</sub>	1.03	+10
O <sub>8</sub> -Cr <sub>9</sub>	0.89	-5
Cr <sub>9</sub> -Cr <sub>10</sub>	0.19	-5

- OH y grupos metoxilo (-O-CH<sub>3</sub>) como se muestra en la Figura 1:

Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å.

La energía de adsorción de cada molécula de adsorbato se calcula como:

$$E_a = E(\text{Adsorbato/Cr}_2\text{O}_3) - E(\text{Adsorbato}) - E(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

El primer término es la energía de la configuración optimizada de la molécula de adsorbato relajada y ligada a la superficie limpia. El segundo término es la energía de la molécula de adsorbato optimizada en fase gaseosa (aislada) y el tercer término es la energía de la superficie optimizada. Con esta definición, se tiene que los valores negativos de  $E_a$  obtenidos son para las configuraciones estables.

En un comienzo se optimizaron las estructuras de cada molécula aislada: son los denominados “sistemas simples”: SO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), CH<sub>4</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), O<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), en estado molecular y disociativo, S sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), CO sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) y CO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) [7]. Utilizando los resultados correspondientes a las geometrías más estables de estos sistemas, se adsorbieron moléculas de otras especies químicas, son los llamados “sistemas compuestos”:

- SO<sub>2</sub> sobre O<sub>2</sub> adsorbido previamente en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), en estado molecular y disociativo
- CH<sub>4</sub> sobre O<sub>2</sub> adsorbido previamente en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), en estado molecular y disociativo
- O<sub>2</sub> en estado molecular sobre SO<sub>2</sub>, adsorbido previamente en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)

En una primera etapa, los trabajos fueron realizados mediante pseudopotenciales basados en la Aproximación de Densidad Local (LDA). Luego, con la finalidad de lograr una mayor precisión, se emplearon pseudopotenciales de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) [20-25].

- *CH<sub>4</sub> sobre O<sub>2</sub> molecular adsorbido previamente en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)*: se estudió la adsorción de una molécula de metano, sobre la geometría más estable para la adsorción de una molécula de O<sub>2</sub> en estado molecular, sobre la superficie. No se encontró un resultado de geometría estable, por lo que el metano no se adsorbe sobre la molécula de O<sub>2</sub> adsorbida sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001).
- *CH<sub>4</sub> sobre O<sub>2</sub> disociativo adsorbido previamente en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)*: se dispuso, en diferentes posiciones, una molécula de CH<sub>4</sub> sobre una molécula de O<sub>2</sub> adsorbida previamente en estado disociativo, sobre el sustrato en estudio. Para este estudio se empleó, como en el caso anterior, la geometría más estable del sistema simple O<sub>2</sub> disociativo sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Se obtuvo la disociación de la molécula de metano, y la formación de especies.

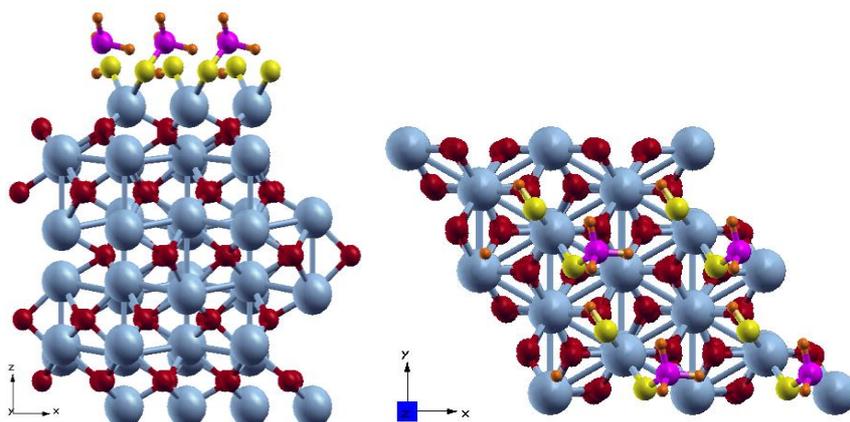


Figura 1: Geometría optimizada más estable del  $\text{CH}_4$  sobre  $\text{O}_2$  disociativo adsorbido en la superficie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo: O del adsorbato, rosa: C, naranja: H.

La geometría más estable tiene una energía de  $-1.79$  eV. La energía siguiente encontrada es de  $-1.4982$  eV, cuya geometría de adsorción se muestra en la Figura 2.

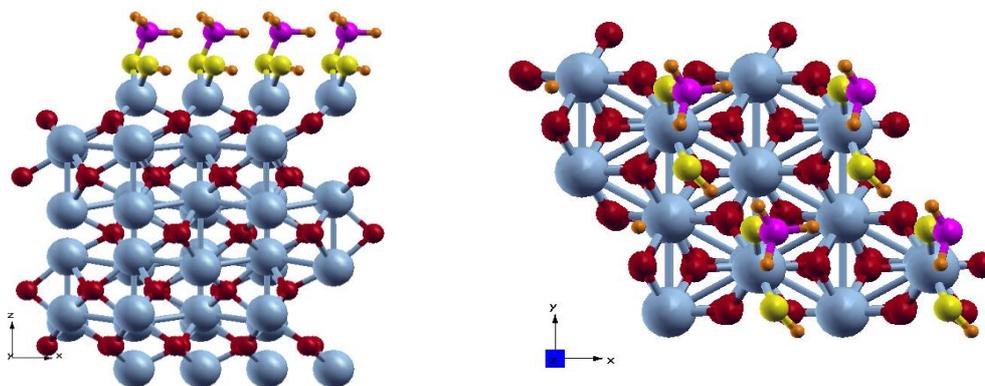


Figura 2. Geometría de adsorción ( $E_a = -1.50$  eV) del  $\text{CH}_4$  sobre  $\text{O}_2$  disociativo previamente adsorbido en la superficie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo: O del adsorbato, rosa: C, naranja: H.

- $\text{CH}_4$  sobre  $\text{SO}_2$ , adsorbido previamente en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001): En la geometría de adsorción más estable, con una energía de  $-0.2758$  eV, se obtiene la formación de un hidroxilo con un átomo de O de la tercera capa del sustrato, mientras que el azufre se une al grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) y los oxígenos del  $\text{SO}_2$  a los átomos de Cr de la superficie. La situación se muestra en la Figura 3.

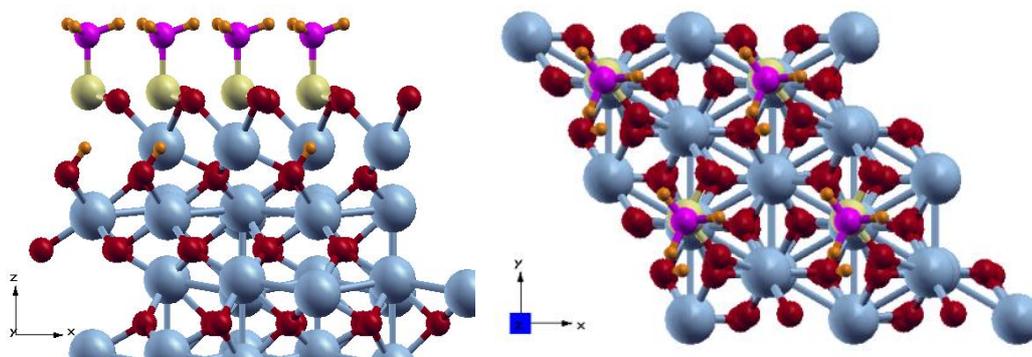


Figura 3. Geometría optimizada más estable del  $\text{CH}_4$  sobre  $\text{SO}_2$  previamente adsorbido en la superficie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo: O del adsorbato, rosa: C, naranja: H.

- $O_2$  molecular sobre  $SO_2$ , adsorbido previamente en  $Cr_2O_3$  (0001): Se obtuvo una energía de adsorción de -1.00 eV para la configuración más estable, la disociación del oxígeno da lugar a la formación de la especie  $SO_3$  en superficie.

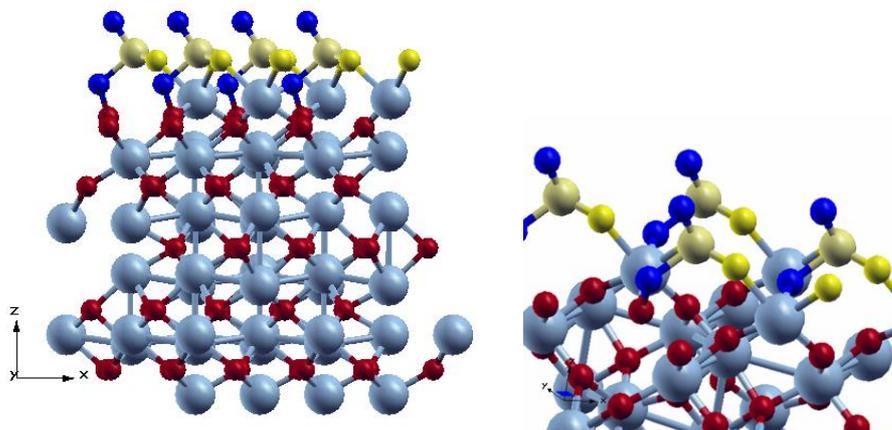


Figura 4. Geometría optimizada más estable del  $O_2$  sobre  $SO_2$  previamente adsorbido en la superficie  $Cr_2O_3$  (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo brillante: O del adsorbato  $O_2$ , amarillo opaco: S, azul: O del  $SO_2$ .

## 6. Conclusiones

### Resultados experimentales:

- Cuando la relación de caudales de  $NO:CH_4$  se encuentra en exceso (0.8:1) respecto a la relación estequiométrica, la eficiencia del catalizador llega al 95% a 573 K (300°C). Esta eficacia es del 80% si la relación de caudales empleada es de 2.7:1.
- Para la misma relación 2.7:1, la temperatura de trabajo es 100K mayor, la eficiencia disminuye al 62,5%.
- En la reacción entre  $NO$  y  $CH_4$  a 673 K (400°C) en proporción molar 2.7:1, no se observa salida de dióxido de carbono.
- La eficiencia inicial del catalizador se mantiene en al menos un ciclo de adsorción.
- En promedio las muestras desorbieron el 0,0003% de la masa de  $NO$  retenida en las respectivas experiencias de adsorción. Esto indica que el  $NO$  pudo haber sido convertido (reducido) o bien retenido como nitritos o nitratos superficiales.
- Empleando una relación de caudales de  $NO:CH_4$  de 2,7:1, se obtiene desorción de  $NO$  a temperaturas menores que la muestra expuesta únicamente a un caudal de  $NO$ , de 250 ml/min. De este resultado se deduce que la energía de adsorción de  $NO$  en presencia de  $CH_4$  puede ser menor que la energía involucrada en la adsorción de  $NO$  únicamente sobre el sustrato. En la próxima etapa se estudiará con mayor grado de profundidad.
- Los espectros FTIR tienen la forma general del  $Cr_2O_3$ , con absorciones debidas a hidroxilos sobre metal (3200-3600 $cm^{-1}$ ). Las muestras expuestas presentan absorciones débiles de nitrosilo lineal y angular sobre metal.
- El espectro FTIR de la muestra que sólo tuvo pasaje de  $NO$  presenta los máximos de absorbancia en la región del  $Cr_2O_3$  (400-650  $cm^{-1}$ ) relativamente más atenuados respecto a las demás muestras (expuestas a condiciones reductoras o sin exposición).
- En la región correspondiente a nitrosilos y carbonilos (1000-2000  $cm^{-1}$ ) el catalizador sin exponer presenta picos de absorbancia nítidos mientras que las muestras expuestas presentan bandas.
- Para un mismo máximo de absorbancia, el catalizador sin exponer presenta desplazamientos de 2-5  $cm^{-1}$  hacia números de onda mayores o menores, respecto a las muestras de catalizador expuesto.

### Resultados teóricos:

- El  $CH_4$  no se adsorbe sobre  $Cr_2O_3$  (0001) de manera estable, la presencia de oxígeno adsorbido en forma molecular no favorece la adsorción. Sin embargo en presencia de dióxido de azufre u oxígeno atómico puede descomponerse

dando lugar a la formación de especies hidroxilo, grupos metilo adsorbidos sobre átomos de azufre y/o grupos metoxilo (R-O-CH<sub>3</sub>).

- El SO<sub>2</sub> se adsorbe dando lugar a la formación de especies sulfito involucrando átomos de oxígeno superficiales o previamente adsorbidos. No se observa la formación de especies sulfato.
- La adsorción de O<sub>2</sub> en presencia de SO<sub>2</sub>, favorece la disociación del oxígeno para dar lugar a la formación de especies sulfito.
- El O<sub>2</sub> se adsorbe sobre este sustrato tanto en estado molecular como disociativo, prácticamente con la misma energía. La configuración más estable se obtiene con los dos átomos sobre un mismo átomo de Cr. En presencia de SO<sub>2</sub>, el oxígeno se adsorbe disociándose y dando lugar a la formación de especies sulfito.
- En un trabajo anterior [8-9] se demostró experimentalmente que la presencia de SO<sub>2</sub> activa la superficie del catalizador favoreciendo la disociación de oxígeno, y la descomposición de metano.
- Estudios espectroscópicos FT-IR sobre muestras de catalizadores utilizados en las reacciones de CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, y de CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permitieron identificar especies hidroxilo y metilo como las halladas en este trabajo, como así también productos de deshidrogenaciones adicionales del metano.
- La estabilidad de la molécula de oxígeno adsorbida sobre la superficie Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede estar afectando la interacción del SO<sub>2</sub> en fase gaseosa con el oxígeno adsorbido y merece un estudio más detallado que será presentado en un trabajo posterior.
- El tamaño de la celda utilizada en los cálculos, así como la existencia de condiciones de contorno periódicas simulan condiciones experimentales con un cubrimiento elevado de los adsorbatos. También los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, bajo condiciones que no pueden compararse directamente con las teóricas. Sin embargo comparaciones previas sobre la desorción de SO<sub>2</sub> arrojan conclusiones confiables de cálculos basados en DFT+U [8].
- Por lo tanto se concluye que estos cálculos pueden proveer información útil sobre las etapas elementales de las reacciones de CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, y de CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el propósito de establecer el mecanismo de la reacción.

## 7. Referencias

1. Bahamonde, A.: “Eliminación de NO<sub>x</sub> en gases de combustión. Reducción Catalítica Selectiva”, Instituto de Catálisis y Petroquímica, Madrid, España (2003).
2. Coria, I.D.; Medina, S.; Rodríguez Ramos, I.; Guerrero Ruiz, A.: “Estudio comparativo de la retención del SO<sub>2</sub> en diferentes óxidos de metales de transición soportados en alúmina”, Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2003).
3. Coria, I.D.; S. Medina, S.; Hernández Guiance, S.N.; Malik, Y.: “Reducción de los niveles de SO<sub>2</sub> con CH<sub>4</sub>, a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina”, Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2005).
4. Coria, I.D.; S. Medina, S.; Hernández Guiance, S.N.; Malik, Y.: “Estudio de la reducción de SO<sub>2</sub> con CH<sub>4</sub> en presencia de O<sub>2</sub> a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina”, Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2007).
5. Hernández Guiance, S.: “Tesis doctoral: Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de SO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de CH<sub>4</sub> a altas temperaturas”, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata – CONICET, La Plata, Argentina (2015).
6. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guiance, S.; Hamann, D.: “Estudio de la factibilidad de aplicación, a escala planta piloto, del catalizador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina en la reducción de emisión de SO<sub>2</sub> a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas”. Energeia, N°10, 10-23. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2012).
7. Hernández Guiance, S.: “TESIS: ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN CATALÍTICA DE SO<sub>2</sub> SOBRE Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN PRESENCIA DE CH<sub>4</sub> Y O<sub>2</sub> a altas TEMPERATURAS”, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina (2016).

8. V.A. Ranea, S.N. Hernández, S. Medina, I.M. Irurzun, I.D. Coria, E.E. Mola: "Formation of sulfite-like species on  $Cr_2O_3$  after  $SO_2$  chemisorption" Surface Science, 605 (2011) 489-493.
9. Mola, E. E., Ranea, V. A., Irurzun, I. M., Coria, I. D., Hernández, S. N., Medina, S.: "Quimisorción de dióxido de azufre sobre óxido de cromo" Energeia, Año 9, n°9, 2011.
10. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guiance, S.; Hamann, D.: "Estudio a escala laboratorio y planta piloto, de la adsorción de  $NO$  y  $SO_2$  sobre  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  a altas temperaturas, provenientes de fuentes fijas" Energeia, N°13. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2015).
11. Desikusumastuti, A.; Qin, Z.; Happel, M. et al.: Nitrite and nitrate formation on model  $NO_x$  storage materials: on the influence of particle size and composition. Physical Chemistry Chemical Physics, 11, 2514-2524 (2009).
12. National Institute of Standards and Technology (NIST): Chromium Oxide. En: Libro del Web de Química, Base de datos de referencia estándar N° 69. Acceso: febrero 2017.
13. Database of ATR-FT-IR spectra of various materials. En: Vahur, S., Teearu, A., Peets, P. et al.: ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80  $cm^{-1}$ . Analytical and Bioanalytical Chemistry 408: 3373 (2016).
14. Rubinson K.A., Rubinson J.F., *Análisis Instrumental*, Ed. Pearson Educación, 2000.
15. Colthup, N: Carta de correlación de frecuencias IR de grupo. En: Skoog, D., Holler, F., Nieman, T.: *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw-Hill, Madrid, 2001.
16. Peri, J. B.: Infrared study of nitric oxide and carbon monoxide adsorbed on Chromia/Alumina. J. Phys. Chem. 1974, 78 (6), pp. 588-594.
17. Lunsford, J.H.: EPR and IR studies of surface nitrosyl complexes. En: The catalytic chemistry of nitrogen oxides. Richard Klimisch, ed. Springer Science & Business Media, 2012.
18. Hamidzadeh, M., et al: Effect of transition metal support catalysts in  $NO$  removal reaction. Oriental Journal of Chemistry, 32, N°1 (2016).
19. De La Cruz, C.; Sheppard, N.: A structure based analysis of the vibrational spectra of nitrosyl ligands in transition-metal coordination complexes and clusters. Spectrochim. Acta A Mol. Biol. Spectrosc. 78(1):7-28 (2011).
20. Manual VASP. Vienna, Austria (2009).
21. Barrera, M.S.M., Sanz, J. F., Alvarez, L., Odriozola, J., Phys. Rev. B 58 6057 -6062 (1998).
22. Cline, J., Rigos, A., Arias, T., J. Phys. Chem. B 104 6195-6201 (2000).
23. Wang, X., Smith, J., Phys. Rev. B 68 201402 (2003).
24. Rohrbach, A., Hafner, J., Kresse, G., Phys. Rev. B 70 125426 (2004).
25. Shi, S., Wysocki, A., Belashchenko, A., Phys. Rev. B 79 104404 (2009).
26. Wyckoff, *Crystal Structures*. Vols. 1-4. Wiley, N. York, EUA (1963).
27. Perdew, J., Zunger, A., Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
28. Rohrbach, A., Hafner, J., Kresse, G., Phys. Rev. B 70 (2004) 125426.
29. Hernandez Guiance, S. N., Coria, I. D, Irurzun, M. I., Mola, E. E., Chemical Physics Letters 660 123-126 (2016).