

López González María K., Cadús Luis E. y Morales María R.  
mklopezglez@gmail.com, luiscadus@gmail.com, mrmorale14@gmail.com

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis (UNSL)/Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), San Luis, Argentina.

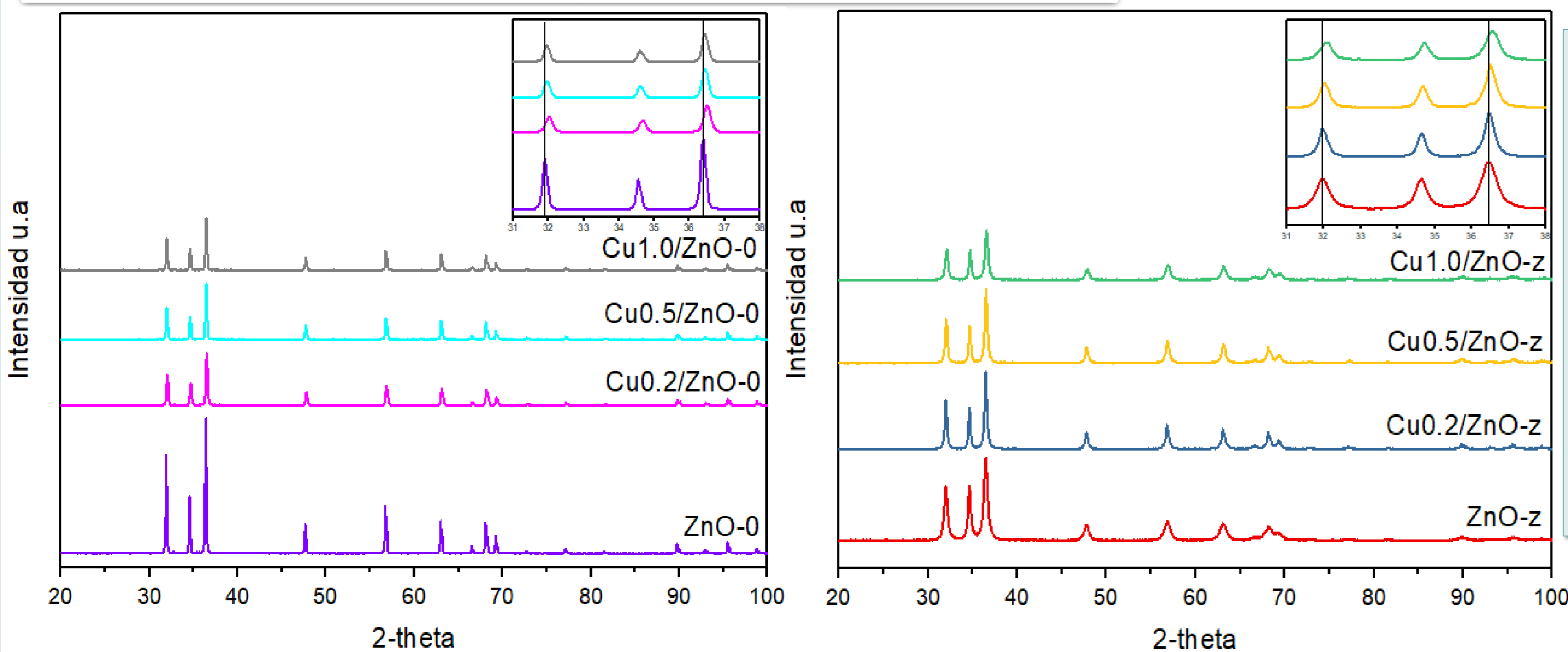
## Introducción

La molienda a alta energía es un método novedoso en la síntesis de materiales. Las condiciones extremas de presión y temperatura alcanzadas a nivel local logran introducir modificaciones, tanto bulk como superficiales, por ende, se han convertido en una muy poderosa técnica para la síntesis de materiales catalíticos. El área superficial específica, defectos estructurales superficiales del tipo vacancias oxígeno, acidez-basicidad, son cruciales en la elección del soporte. Dichas características junto con el método de deposición del precursor metálico, definen el tamaño de dominios metálicos, su dispersión y el tipo de interacción que puede darse entre ambos [1]. En este trabajo se pretende estudiar el impacto de la molienda de alta energía aplicada al soporte (ZnO); tanto en la interacción metal-soporte como en la dispersión y tamaño de dominio metálico de Cu.

## Experimental

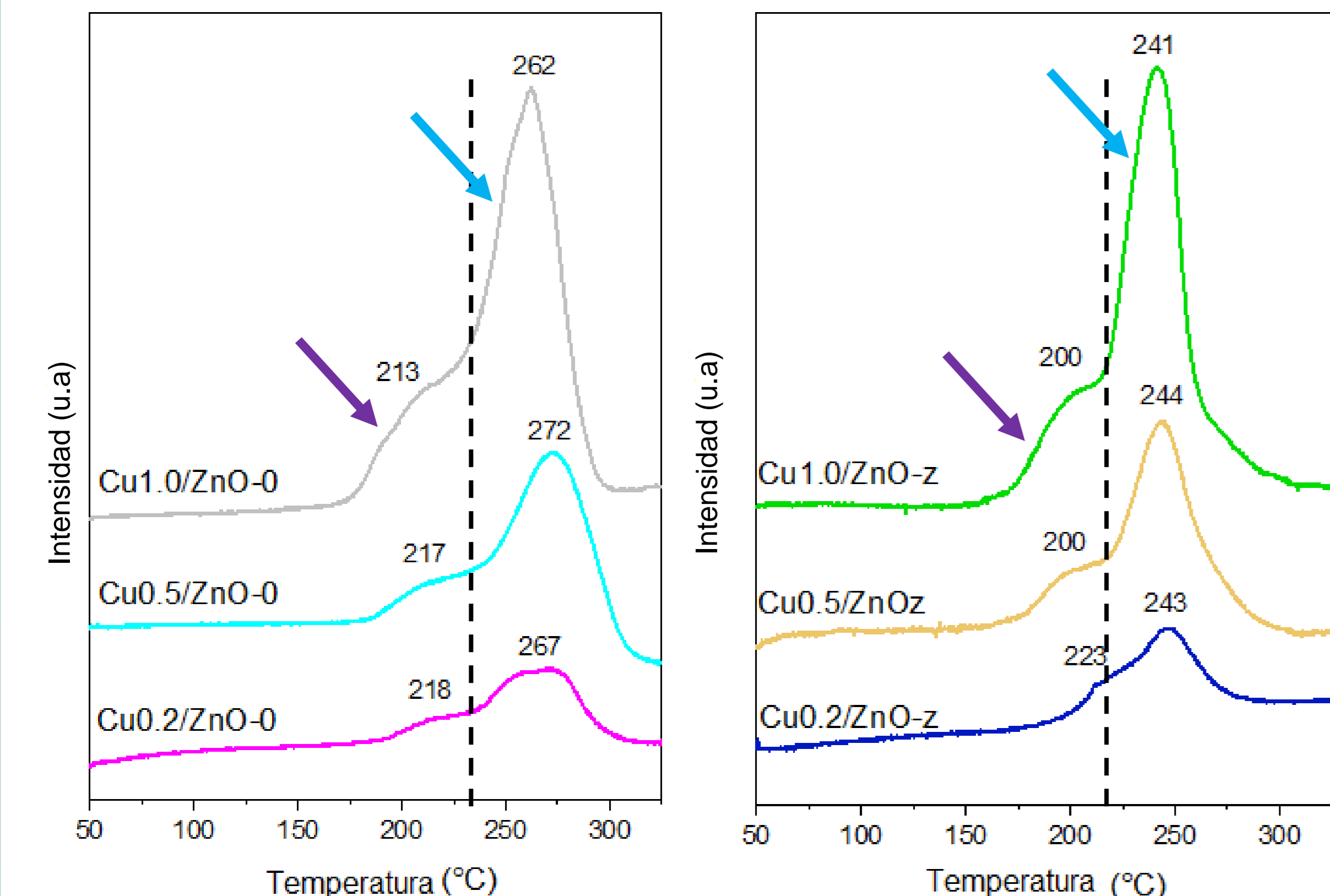
Como soporte se utilizó ZnO comercial de 99 % de pureza (Anedra), el cual fue sometido a molienda a alta energía en un molino planetario de bolas (Fritsch Pulverisette 6). Se emplearon 2466 bolas (0.5 cm  $\phi$ ) y vial (10.0 cm  $\phi$ ) de ZrO<sub>2</sub>, una BPR de 148:1, 300 rpm y se molió por 6 min. Este soporte fue denominado: ZnO-z. Se depositó acetato de cobre por impregnación a humedad incipiente sobre el óxido de zinc sin moler (ZnO-0), el cual será empleado como referencia para evaluar el efecto de la molienda en el soporte y ZnO molido (ZnO-z). Se trabajó con tres composiciones de Cu (%wt). Los sistemas catalíticos fueron denominados: Cu<sub>x</sub>/ZnO-0 y Cu<sub>x</sub>/ZnO-z, con x=0.2, 0.5 y 1.0. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante: DRX, S<sub>BET</sub>, AA, XPS, RTP-H<sub>2</sub>, Quimisorción de nitroso y test de isopropílico.

## Resultados y discusión



### Difracción de rayos X:

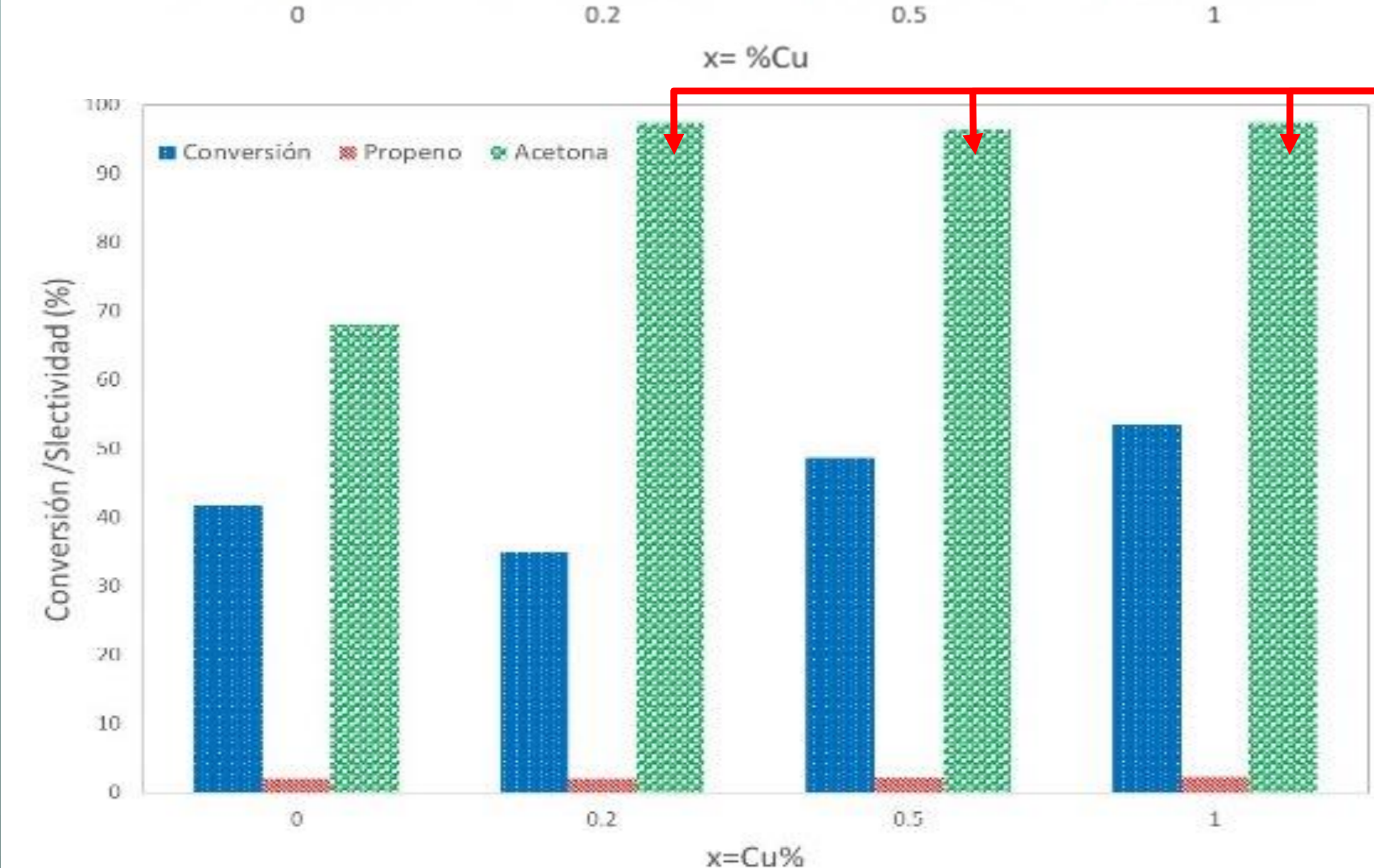
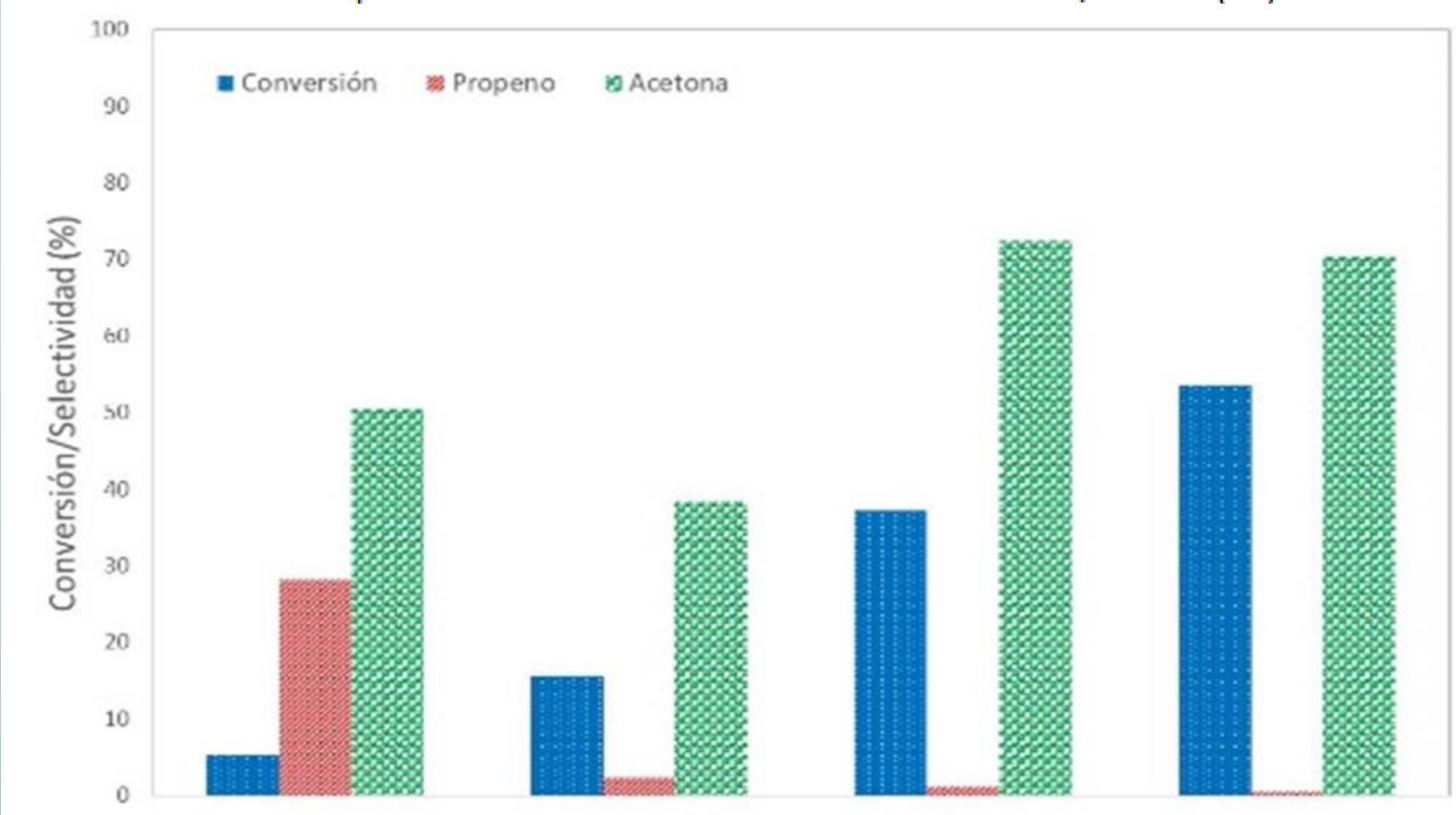
- Líneas de difracción → sistema hexagonal de la wurtzita (PDF 96-90-4181)
- No se observan líneas de difracción correspondientes a fases conteniendo Cu
- El desplazamiento de la señal de difracción más intensa indica la incorporación de Cu en la red de ZnO
- los cationes Cu<sup>2+</sup> podrían localizarse, sustituyendo los iones Zn<sup>2+</sup> o intersticialmente en la red, según su contenido y el soporte.
- Para Cu<sub>x</sub>/ZnO-z existe una migración continua de especie Cu<sup>2+</sup> en los defectos planares del ZnO



Perfiles de RTP → ambos sistemas resultaron iguales; se asocian a 2 tipos de especies de Cu, que interactúan de manera diferente con el soporte [2]

Los defectos introducidos por la molienda:  
 ➢ favorecen la inserción de Cu en la red cristalina del soporte  
 ➢ incrementan la interacción metal-soporte, aumentando la reducibilidad del metal

Catalizadores	Cu (%wt)	Zn2p <sub>3/2</sub> (Ev) (XPS)	Cu2p <sub>3/2</sub> (eV) (XPS)	D <sub>m</sub> (%) (Q. N <sub>2</sub> O)	d v,s (Q. N <sub>2</sub> O)
ZnO-0	-	1021.38	-	-	-
Cu0.2/ZnO-0	0.2	1021.77	932.43	7.1	14.0
Cu0.5/ZnO-0	0.56	1021.73	932.73	20.7	4.8
Cu1.0/ZnO-0	0.96	1021.58	932.31	21.7	4.6
ZnO-z	-	1021.28	-	-	-
Cu0.2/ZnO-z	0.25	1021.29	932.52	78.0	1.3
Cu0.5/ZnO-z	0.68	1021.45	932.44	52.4	1.9
Cu1.0/ZnO-z	1.19	1021.59	932.39	98.1	0.8



Interacción metal-soporte (XPS)  
 Cu<sub>x</sub>/ZnO-0 disminuye    Cu<sub>x</sub>/ZnO-z aumenta →  
 Debido a la introducción de defectos estructurales y cambios energéticos superficiales  
 Induce la formación de una mezcla CuO/Cu<sub>2</sub>O por transferencia electrónica desde el soporte [3]  
 Podría conducir a una mejora de la actividad, selectividad y estabilidad de este sistema

Absorción Atómica: muestra una excelente impregnación para ambas familias, ya que los valores experimentales son similares a los teóricos

Quimisorción N<sub>2</sub>O:  
 Cu<sub>x</sub>/ZnO-z: las dispersiones son significativamente mayores que para Cu<sub>x</sub>/ZnO-0 y por ende presentan tamaños de dominio metálicos menores

Test de isopropílico → tanto la molienda como la deposición de Cu, pueden modificar las propiedades ácido/base de los catalizadores  
 La molienda incrementa el contenido total de sitios básicos

## Conclusiones

La molienda de alta energía es una técnica medioambientalmente amigable y muy poderosa, ya que genera defectos estructurales, electroquímicos y vacancias, modificando la interacción metal-soporte, lo cual podría reflejarse en la mejora de la performance del sistema catalítico en reacciones en fase líquida.

## Referencias

- 1)Vasiliadou E., Eggenhuisen T., Munnik P., Jongh P., Appl. Catal. B, **2014**, 145, 108-119.
- 2)Fierro G., Jacono M., Inversi M., Porta P., Cioci F., Lavecchia R. App. Catal. A, **1996**, 137, 327-348.
- 3)Kaskow, I., Decyk, P., Sobczak, I. Applied Surface Science, **2018**, 444, 197-207

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), Universidad Nacional de San Luis (UNSL).