

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO SOBRE CeO<sub>2</sub> TRATADO MECANOQUÍMICAMENTE

Rinaudo Matías G.<sup>1</sup>, Pecchi Gina<sup>2</sup>, Cadús Luis E.<sup>1</sup> y Morales Maria R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Almirante Brown 1455 (5700) San Luis – Argentina

<sup>2</sup> Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129 (4030000), Concepción – Chile.

E-mail: [matirinaudo@gmail.com](mailto:matirinaudo@gmail.com)

Introducción

El óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>) es ampliamente utilizado en catálisis heterogénea gracias a su alta estabilidad térmica y a su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), como así también por su fácil intercambio entre los estados de oxidación Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, responsables de un significativo comportamiento redox [1,2].

A su vez, el empleo de la mecanoquímica ha despertado un gran interés en los últimos años por ser una alternativa eficiente y amigable con el medio ambiente [3,4]. A partir de la molienda de alta energía es posible la síntesis de nuevos materiales y la mejora de sus propiedades intrínsecas, tales como la movilidad iónica y de oxígenos, gracias a la incorporación de defectos estructurales y superficiales en la matriz sólida [5].

Objetivo

El presente trabajo propone el estudio de catalizadores de paladio soportado sobre ceria modificada mecanoquímicamente a través de distintas condiciones de molienda de alta energía, a fin de evaluar sus propiedades fisicoquímicas, su efecto sobre la fase activa y su potencial empleo en la reacción de oxidación de glicerol en fase líquida.

Experimental

Los soportes fueron sintetizados a partir de óxido de cerio (IV) en polvo tratado mecanoquímicamente mediante un molino planetario de bolas equipado con un vial de 80 cm<sup>3</sup> y 5 bolas de 15 mm de diámetro, ambos de carburo de tungsteno. Las condiciones operativas fueron las siguientes: relación masa de bolas a masa de polvo (BPR) de 43:1, velocidades de rotación de 350 y 500 rpm y tiempos de molienda de 1 y 2 hs. Las muestras obtenidas fueron denominadas Ce<sub>x</sub>Y, donde X corresponde a la velocidad de rotación en rpm e Y al tiempo de molienda en hs, mientras que el CeO<sub>2</sub> de partida fue denominado Ce<sub>0</sub>0.

Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda de los soportes, utilizando soluciones acuosas de HCl y cantidades necesarias de PdCl<sub>2</sub> para alcanzar concentraciones de 0,25 % p/p de Pd en los catalizadores, posterior secado y calcinación. Los catalizadores finales fueron etiquetados como Pd/Ce<sub>x</sub>Y, de acuerdo a la nomenclatura mencionada previamente.

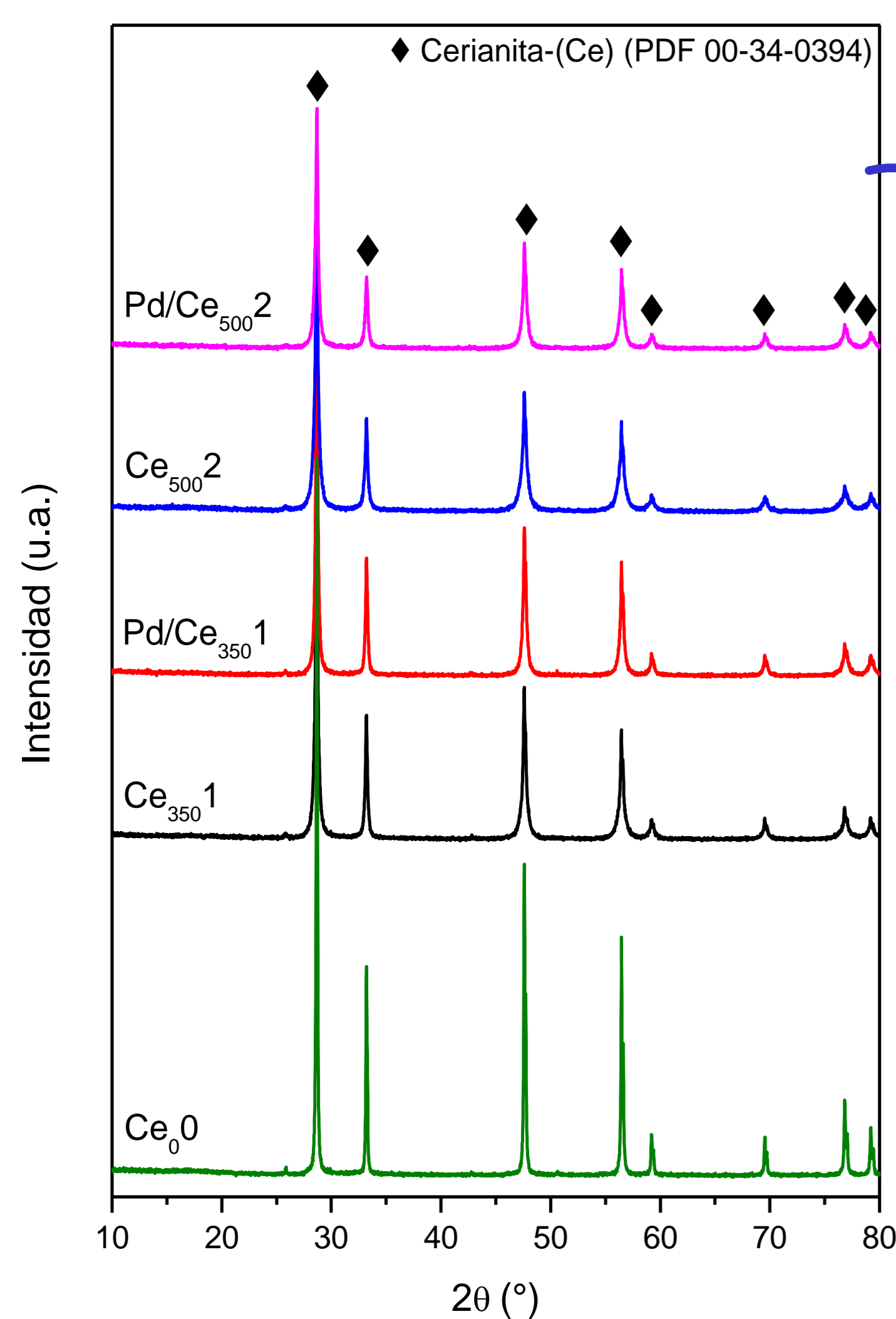


Figura 1: Difractogramas de los soportes y catalizadores

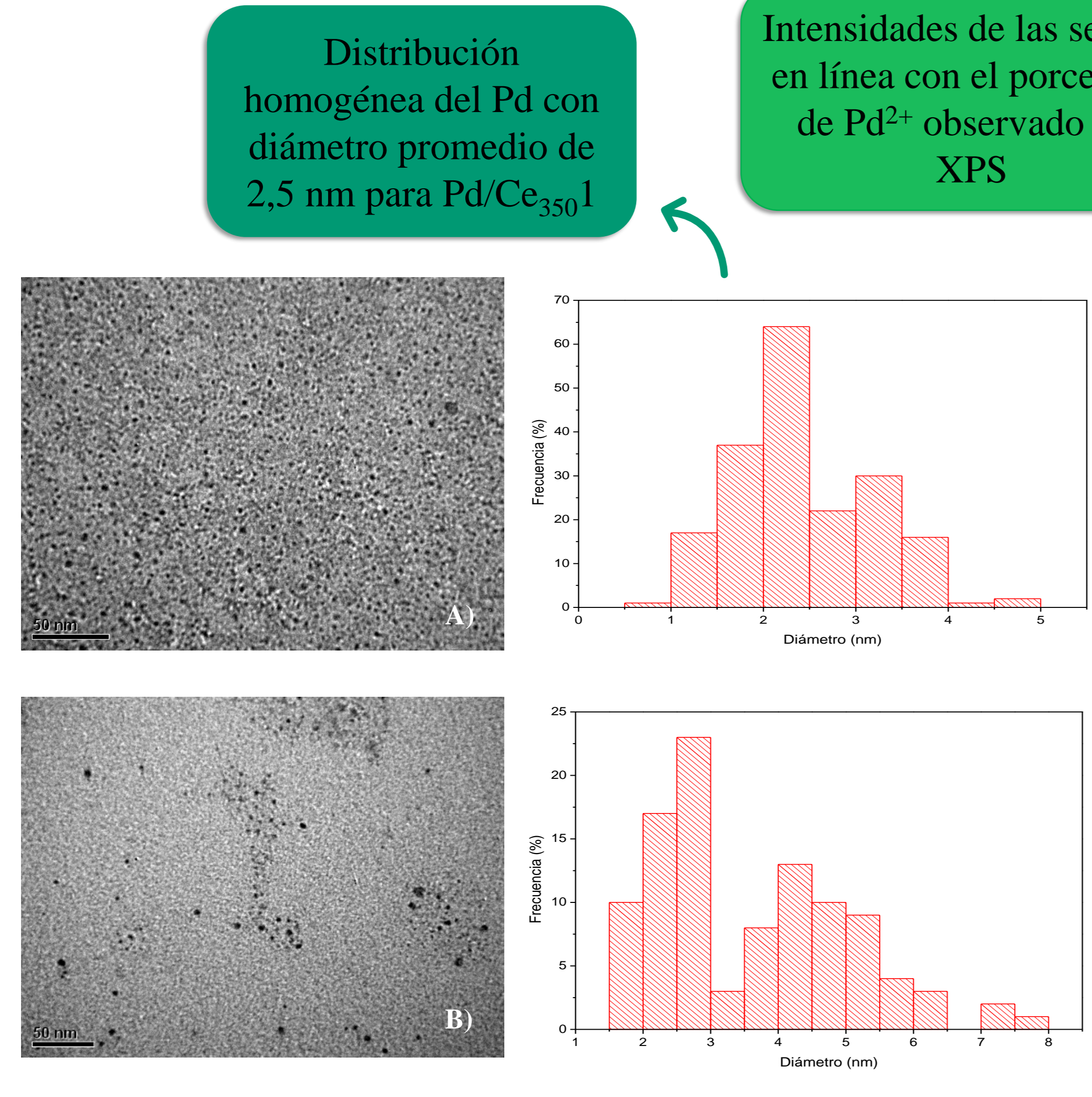


Figura 2: Micrografías TEM e histogramas para las partículas de Pd en los catalizadores: A) Pd/Ce<sub>350</sub>1 y B) Pd/Ce<sub>500</sub>2

Resultados y Discusión

Tabla 1: Propiedades de los soportes y catalizadores.

Muestra	Tamaño de cristalita (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Parámetro de celda (nm)	Diámetro promedio Pd (nm)	Relación Pd/Ce (% at, XPS)	Pd <sup>0</sup> /(Pd <sup>0</sup> + Pd <sup>2+</sup> ) (%)
Ce <sub>0</sub> 0	62	3	0,54396	-	-	-
Ce <sub>350</sub> 1	62	9	0,54305	-	-	-
Pd/Ce <sub>350</sub> 1	54	8	0,54401	2,5	2,84	80,12
Ce <sub>500</sub> 2	54	16	0,54357	-	-	-
Pd/Ce <sub>500</sub> 2	62	14	0,54461	3,6	2,56	66,14

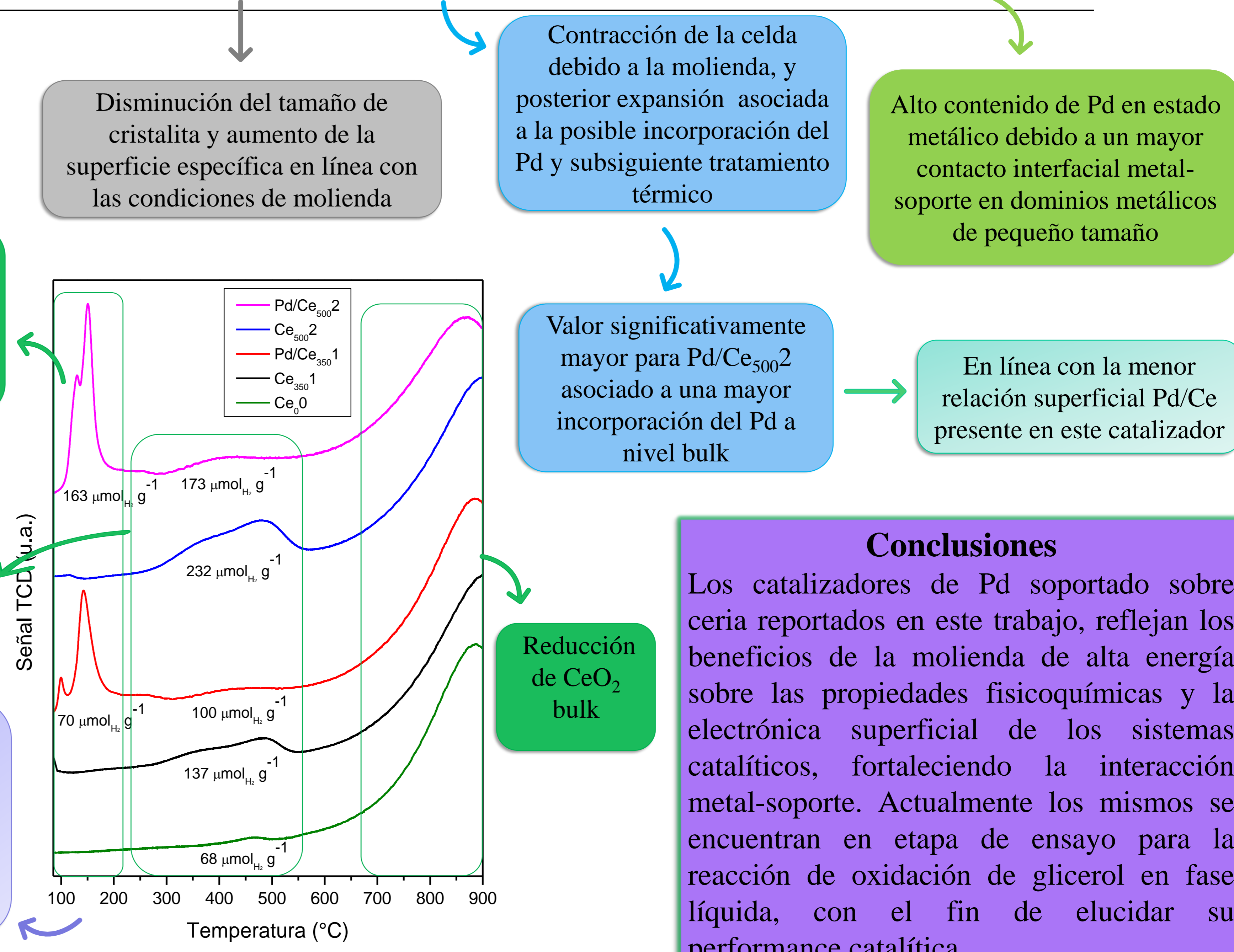


Figura 3: H<sub>2</sub>-TPR de los soportes y catalizadores

Referencias

[1] S. Stefa, M. Lykaki, D. Fragkoulis, V. Binas, P.K. Pandis, V.N. Stathopoulos, M. Konsolakis, Effect of the preparation method on the physicochemical properties and the CO oxidation performance of nanostructured CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> oxides, Processes, 8 (2020) 4–7. <https://doi.org/10.3390/pr8070847>.  
 [2] K. Tang, D. Zeng, F. Lin, Y. Yang, L. Wu, The contributions of distinct Pd surface sites in palladium-ceria catalysts to low-temperature CO oxidation, CrystEngComm, 22 (2020) 1251–1260. <https://doi.org/10.1039/c9ce01916b>.  
 [3] M. Danielis, L.E. Betancourt, I. Orozco, N.J. Divins, J. Llorca, J.A. Rodríguez, S.D. Senanayake, S. Colussi, A. Trovarelli, Applied Catalysis B: Environmental Methane oxidation activity and nanoscale characterization of Pd / CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by dry milling Pd acetate and ceria, Appl. Catal. B Environ. 282 (2021) 119567. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119567>.  
 [4] M.M. Barroso Quiroga, B.P. Barbero, L.E. Cadús, Synthesis of a catalyst of Mn-Fe-O by mechano-chemical reaction, Appl. Catal. A Gen. 474 (2014) 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.001>.  
 [5] M.G. Rinaudo, A.M. Beltrán, M.A. Fernández, L.E. Cadús, M.R. Morales, Tailoring materials by high-energy ball milling: TiO<sub>2</sub> mixtures for catalyst support application, Mater. Today Chem. 17 (2020) 100340. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100340>.

Conclusiones

Los catalizadores de Pd soportado sobre ceria reportados en este trabajo, reflejan los beneficios de la molienda de alta energía sobre las propiedades fisicoquímicas y la electrónica superficial de los sistemas catalíticos, fortaleciendo la interacción metal-soporte. Actualmente los mismos se encuentran en etapa de ensayo para la reacción de oxidación de glicerol en fase líquida, con el fin de elucidar su performance catalítica.

Agradecimientos

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