

# **Clinoptilolita natural intercambiada con hierro: caracterización y actividad catalítica en la reducción de monóxido de nitrógeno**

Daria Tito-Ferro  
Inocente Rodríguez-Iznaga  
Beatriz Concepción-Rosabal  
Fernando Chávez-Rivas  
Vitalii Petranoskii  
Arbelio Penton-Madrigal  
Felipe Castellón-Barraza

## **Resumen**

El propósito fue caracterizar la clinoptilolita natural del yacimiento de Tasajeras, Cuba, una vez modificada por intercambio iónico hidrotermal con disoluciones de hierro(II) y hierro(III) en medio ácido, y evaluar su actividad catalítica en la reducción de monóxido de nitrógeno con monóxido de carbono/propeno, en presencia de oxígeno. La caracterización se realizó por métodos de adsorción y espectroscopías Mössbauer y de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible. Los resultados indican que, en las muestras intercambiadas, el hierro divalente y el trivalente incorporados se encuentran como cationes de compensación extraenrejados; coordinados octaédricamente en los canales de la clinoptilolita y en forma de oxi-hidróxidos originados por hidrólisis de estos cationes. En la muestra intercambiada con hierro(II) existe, adicionalmente, sulfato de hierro(II) adsorbido; la intercambiada con hierro(III) tiene una mayor cantidad de aglomerados de partículas de oxi-hidróxidos de hierro. La actividad catalítica en la reducción de monóxido de nitrógeno es mayor en las zeolitas modificadas que en la de partida, siendo la muestra intercambiada con hierro(II) la que presenta la mayor actividad catalítica. Esto indica que los principales centros activos catalíticamente están asociados con el hierro divalente.

**Palabras clave:** zeolita natural; clinoptilolita; reducción química; monóxido de nitrógeno; hierro.

## **Natural clinoptilolite exchanged with iron: characterization and catalytic activity in nitrogen monoxide reduction**

### **Abstract**

The aim of this work was to characterize the natural clinoptilolite from Tasajeras deposit, Cuba, modified by hydrothermal ion-exchange with solutions of iron (II) sulfate and iron (III) nitrate in acid medium. Besides this, its catalytic activity to reduce nitrogen monoxide with carbon monoxide/propene in the presence of oxygen was evaluated. The characterization was performed by Mössbauer and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopies and adsorption measurements. The obtained results lead to conclude that in exchanged samples, incorporated divalent and trivalent irons are found in octahedral coordination. Both irons should be mainly in cationic extra-framework positions inside clinoptilolite channels as charge compensating cations, and also as iron oxy-hydroxides resulting from limited hydrolysis of these cations. The iron (III) exchanged samples has a larger amount of iron oxy-hydroxides agglomerates. The iron (II) exchanged samples have additionally iron (II) sulfate adsorbed. The catalytic activity in the nitrogen monoxide reduction is higher in the exchanged zeolites than starting. Among all samples, those exchanged of iron (II) has the higher catalytic activity. This lead to outline that, main catalytically active centers are associated with divalent iron.

**Keywords:** natural zeolite; clinoptilolite; chemical reduction; nitrogen monoxide; iron.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son gases nocivos para la salud y el medio ambiente, que contribuyen a la formación de la lluvia ácida y niebla tóxica fotoquímica. Estos gases son expulsados a la atmósfera por diferentes fuentes móviles (automotores) y estacionarias (industrias petroleras y plantas químicas) y, en general, por todo sistema en que se expongan N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a altas temperaturas.

La reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> es uno de los grandes desafíos en materia de protección medioambiental, estando reportado el monóxido de nitrógeno (NO) como uno de los principales contaminantes atmosféricos. El descubrimiento de la reducción catalítica selectiva (SCR, por sus siglas en inglés) de NO<sub>x</sub> con hidrocarburos, en exceso de oxígeno, involucró el uso de zeolitas en el área de catálisis, resultando como ventajas de las zeolitas la existencia de poros y cavidades, coexistencia de cationes, acidez y fenómenos de difusión de gran significado para estos procesos catalíticos (Pârvulescu, Grange & Delmon 1998; Yahiro & Iwamoto 2001).

La modificación de zeolitas con metales de transición proporciona catalizadores para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (SCR-NO<sub>x</sub>) y otras impurezas nocivas en los gases de escape. La SCR-NO<sub>x</sub> es un interesante e importante proceso, que requiere del desarrollo de catalizadores eficientes (Moura *et al.* 2009; Bacher *et al.* 2013; Metkar, Harold & Balakotaiah 2013; Palash *et al.* 2013; Sultana *et al.* 2013; Wang, Li & Guan 2013; Wang *et al.* 2013; Ghasemian, Falamaki & Kalbasi 2014). Entre otros metales, el hierro llama la atención debido a sus propiedades catalíticas y a su bajo costo. Las zeolitas naturales son también atractivas a causa de sus propiedades de intercambio iónico, estabilidad térmica, disponibilidad y bajo precio.

Cuba cuenta con un gran número de yacimientos zeolíticos, en los cuales los tipos principales de zeolitas presentes son la mordenita y la clinoptilolita. Un yacimiento cubano importante, representativo y estudiado, es el de Tasajeras, donde prevalece la clinoptilolita (Rodríguez-Fuentes *et al.* 2008). Sin embargo, es escasa la información disponible sobre la actividad catalítica en la reducción de NO de este material zeolítico, modificado o no. El propósito de este trabajo es caracterizar a la clinoptilolita natural del yacimiento de Tasajeras modificada, vía intercambio iónico con cationes Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>, así como evaluar la actividad catalítica de las muestras intercambiadas en la reducción de NO con monóxido de carbono (CO) y propeno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), en presencia de oxígeno.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Materiales**

*Material zeolítico:* se utilizó una muestra representativa de la zeolita del yacimiento de Tasajeras, beneficiada gravimétrica y magnéticamente, con clase de tamaño de partícula de +38-74  $\mu\text{m}$  (en lo adelante denominada como ZT). Esta zeolita está compuesta mayoritariamente por clinoptilolita-heulandita (78 %); contiene, además, un 4 % de mordenita y un 17 % cuarzo, feldespato, montmorillonita y óxido de hierro.

*Disoluciones de hierro:* sulfato de hierro(II) [ $\text{FeSO}_4$ ] y nitrato de hierro(III) [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ], ambas con concentración de 0,05 N.

### **2.2. Métodos**

#### **2.2.1. Preparación de las formas de ZT modificadas con $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$**

Para la preparación de las formas modificadas o enriquecidas con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , se pusieron en contacto 10 g de ZT con 0,2 L de las disoluciones de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{FeSO}_4$ , de forma separada, respectivamente, a temperatura de 80 °C por 24 h con agitación sistemática y cambiando la disolución intercambiadora después de las 12 h. Luego de concluido el tratamiento anterior, las muestras fueron filtradas, lavadas exhaustivamente (primero con agua destilada acidulada y luego con agua destilada) hasta ausencia de aniones nitrato y sulfato, secadas a 100 °C y colocadas en desecadora para adquirir una masa constante. Estas formas de ZT enriquecidas con hierro se denominaron como  $\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$  y  $\text{Fe}^{3+}\text{ZT}$ .

#### **2.2.2. Caracterización de ZT y sus formas enriquecidas con $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$**

La composición elemental de las muestras se determinó por fotometría de llama (para Na y K) y por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (para Si, Al, Fe, Ca y Mg), usando el fotómetro de llama Corning 400 y el espectrómetro EPECTROFLAME Modula F, respectivamente.

Las medidas de adsorción de las muestras fueron llevadas a cabo en un equipo Micromeritics TriStar II provisto con herramientas para determinación de área superficial y porosidad. Previo a las mediciones de adsorción, las muestras fueron sometidas a un pretratamiento térmico a 350 °C por 8 h y aplicando vacío. Este pretratamiento térmico se realizó en un sistema de desgasificación Micromeritics TriStar VacPrep 061, que permitió eliminar contaminantes adsorbidos (como agua y gases) en la superficie de las muestras.

Los espectros de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (UV-Vis) fueron obtenidos con un espectrofotómetro Perkin Elmer 330, equipado con una unidad de reflectancia difusa estándar y usando como referencia al sulfato de bario.

Para la obtención del espectro Mössbauer las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente en un equipo de la marca Halder en geometría de transmisión, con 512 canales. La fuente radiactiva fue de  $^{57}\text{Co}$  en matriz de rodio (Rh) con una actividad de 35 mCi. Todos los corrimientos isoméricos son relativos al  $\alpha\text{-Fe}$ . Los espectros fueron ajustados mediante el programa Normos 95.

### **2.2.3. Medidas de actividad catalítica en reducción de NO**

Para la determinación de la actividad catalítica de ZT,  $\text{Fe}^{2+}\text{ZP}$  y  $\text{Fe}^{3+}\text{ZP}$  en la reacción de reducción de NO con  $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6$ , en presencia de oxígeno, se utilizó un reactor de cuarzo en forma de U, un horno y un termopar para medir la temperatura. La salida de los gases del reactor se conectó a un analizador de flujo, marca CAI ZRE ANALYZER, para cuantificar su contenido.

Para obtener los perfiles de actividad catalítica se colocaron 100 mg de la muestra en el reactor y se sometieron a un pretratamiento térmico, en un intervalo desde la temperatura ambiente hasta 350 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, bajo un flujo de  $\text{N}_2$  (50 mL/min). Una vez alcanzada dicha temperatura se apaga el horno hasta que se alcanza la temperatura ambiente. Se cierra la entrada de gases al reactor. Se prepara la mezcla de gases de reacción  $\text{NO}(0,09\%)$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6(0,22\%)$ ,  $\text{CO}(1,179\%)$  y  $\text{O}_2(0,46\%)$  diluidos en  $\text{N}_2$ , partiendo de flujos individuales de  $\text{NO}/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6$  y  $\text{O}_2/\text{N}_2$  con 9,15 mL/min y 48,2 mL/min, respectivamente.

Una vez estabilizada la composición de esta mezcla se hace fluir por el reactor y la muestra. Cuando se estabiliza nuevamente la composición inicial de la mezcla de gases de reacción se da inicio a la reacción de reducción de NO para determinar la actividad catalítica de las muestras, en un intervalo desde la temperatura ambiente hasta 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. Caracterización de las formas de la zeolita ZT modificadas con $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$**

#### **3.1.1. Composición elemental**

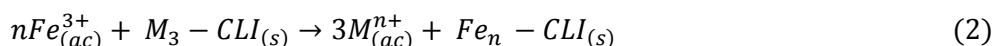
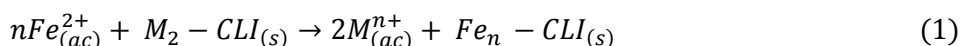
La composición elemental de la zeolita ZT y de sus formas modificadas con hierro se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición elemental y relación silicio/aluminio de ZT y sus formas intercambiadas con  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ 

<b>Muestra</b>	<b>K (%)</b>	<b>Na (%)</b>	<b>Ca (%)</b>	<b>Mg (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Si/Al</b>
<b>ZT</b>	0,76	1,42	3,23	0,40	<b>1,18</b>	30,23	6,21	4,87
<b><math>Fe^{2+}</math>ZT</b>	0,70	0,91	2,25	0,34	<b>2,05</b>	29,27	6,02	4,86
<b><math>Fe^{3+}</math>ZT</b>	0,76	0,74	2,36	0,37	<b>2,31</b>	29,82	5,94	5,02

Si/Al representa la relación molar entre el silicio y el aluminio de ZT.

En la tabla se puede observar el incremento en el contenido de hierro en las muestras  $Fe^{2+}$ ZT y  $Fe^{3+}$ ZT, logradas mediante el intercambio iónico (vea ecuaciones de reacción 1 y 2) que se realizó bajo las condiciones antes apuntadas. Además, se puede inferir que el  $Na^+$  y el  $Ca^{2+}$  son los cationes naturales de ZT que en mayor cuantía intervienen en estos procesos de intercambio de  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , y que el intercambio de  $K^+$  y  $Mg^{2+}$  está muy limitado.



Donde:  $M=Ca^{2+}, Na^+$

### 3.1.2. Parámetros superficiales

En la Tabla 2 se muestran los parámetros superficiales de ZT y sus formas intercambiadas, determinados a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K. En los resultados destaca un incremento en el valor de todos los parámetros superficiales determinados para las muestras, luego de intercambiadas con  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , con respecto a ZT. Este resultado se explica considerando que los procesos de intercambio iónico aplicados con las disoluciones de las sales de hierro tienen un efecto de limpieza de impurezas de la superficie de los cristales de la zeolita. Además, con los procesos de intercambio iónico (vea ecuaciones de reacción 1 y 2) son reemplazados cationes  $Na^+$  por cationes divalentes ( $Fe^{2+}$ ) y trivalentes ( $Fe^{3+}$ ).

Los reemplazos se realizan de equivalente a equivalente, es decir, dos y tres  $Na^+$  son reemplazados por cada catión divalente y trivalente intercambiado, respectivamente. Esto incrementa el espacio disponible en la estructura de la zeolita, lo que conlleva a un incremento de su capacidad de adsorción, área superficial, volumen y área de microporos. Al comparar estas magnitudes entre las muestras intercambiadas se tiene que los

mismos son mayores para  $\text{Fe}^{3+}\text{ZT}$  en comparación con  $\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$ , lo que está en correspondencia con los argumentos antes expuestos.

Tabla 2. Parámetros superficiales de ZT y sus formas intercambiadas con  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , calculados a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{L}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{EXT}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{mic}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$A_{\text{mic}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
ZT	80,64	103,54	13,62	0,0301	67,01
$\text{Fe}^{3+}\text{ZT}$	155,55	203,80	24,65	0,0599	130,90
$\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$	122,27	160,80	14,07	0,0499	108,19

### 3.1.3. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

En la Figura 1 se pueden observar nuevas bandas en las muestras intercambiadas, las cuales han sido asociadas a las especies de hierro incorporadas. En la región entre 210–400 nm se observa una absorción para las muestras  $\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$  y  $\text{Fe}^{3+}\text{ZT}$ , las cuales están centradas a 296 nm y 337 nm, respectivamente. Por encima de los 400 nm, las muestras también manifiestan adsorción, con máximos centrados a 469 nm, 572 nm y 873 nm para  $\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$ , y a 482 nm y 873 nm para  $\text{Fe}^{3+}\text{ZT}$ . La interpretación y asignación de estas bandas es compleja debido a su variedad, lo cual es común en zeolitas que contienen hierro.

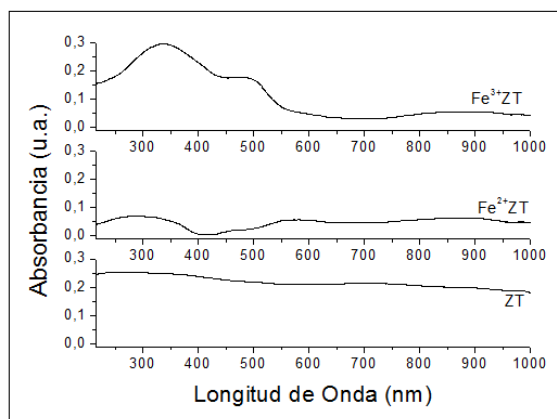


Figura 1. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de ZT y sus formas intercambiadas con  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

Teniendo en cuenta lo reportado por algunos investigadores (Tuel, Arcon & Millar 1998; Berlier *et al.* 2002; Høj *et al.* 2009; Chávez *et al.* 2013 y Tito *et al.* 2016) las bandas observadas en la región de 210–400 nm del espectro de las muestras intercambiadas han sido esencialmente asignadas a especies de hierro altamente dispersas, principalmente dentro de los canales zeolíticos. Estas bandas pueden estar relacionadas con transferencias de cargas complejas O-Fe y transiciones d-d, asociadas a los

cationes intercambiados y clústeres en posiciones extraenrejados; además, pueden guardar relación con la contribución de clústeres oligoméricos del tipo  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ .

El incremento en la adsorción por encima de los 400 nm, observado en ambas muestras modificadas, ha sido asociado a aglomerados de partículas de oxi-hidróxidos de hierro localizados sobre la superficie externa de la zeolita. Esto podría explicarse por una reacción parcial de las especies de hierro intercambiadas con el oxígeno atmosférico y grupos OH retenidos (adsorbidos u ocluidos) sobre el material zeolítico que son liberados durante el intercambio iónico. Tal reacción puede tener lugar con formación de óxidos, hidróxidos y/o oxi-hidróxidos de hierro sobre la fase zeolítica.

Numerosos estudios están disponibles en la literatura sobre la ocurrencia de procesos de formación de dichos compuestos de hierro, principalmente durante el intercambio iónico (Inglezakis, Zorpas & Loizidou 2003; Čapek *et al.* 2005; Rodríguez-Iznaga *et al.* 2007; Tito *et al.* 2016). Atendiendo a la intensidad de estas bandas, los resultados sugieren que  $\text{Fe}^{3+}\text{ZT}$  tiene mayor cantidad de aglomerados de partículas de oxi-hidróxidos de hierro que  $\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$ . Además, es válido hacer notar que la banda de adsorción más intensa de estas muestras está centrada a una longitud de onda ligeramente más baja para la muestra intercambiada con  $\text{Fe}^{2+}$  (296 nm) que para la intercambiada con  $\text{Fe}^{3+}$  (337 nm), siendo para esta última más intensa. Esto puede ser considerado como un indicio de la naturaleza diferente del catión intercambiado. Así, la diferencia de carga entre estos dos cationes trae aparejado diferencias en su fuerza de interacción con el enrejado de la clinoptilolita y la intensidad de estas bandas.

#### **3.1.4. Espectroscopía Mössbauer**

En la Figura 2 se muestran los espectros Mössbauer para ZT,  $\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$  y  $\text{Fe}^{3+}\text{ZT}$ , obtenidos a temperatura ambiente. Estos espectros se deconvolucionaron como la suma de las contribuciones de tres dobletes para ZT y  $\text{Fe}^{3+}\text{ZT}$  y cuatro dobletes para  $\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$ . Los parámetros de estos dobletes aparecen en la Tabla 3. Un análisis de los mismos, atendiendo a lo reportado en la literatura (Czakó *et al.* 1988; Roque *et al.* 1990; Marco *et al.* 1995; Tito *et al.* 2016) permite plantear que en estas muestras están presentes hierro divalente y trivalente.

Los valores del corrimiento isomérico (IS) de los dobletes 1 y 2 indican que el hierro se encuentra en estado trivalente. La magnitud del desdoblamiento cuadrupolar (QS) del doblete 1, así como su IS, son característicos de una posición tetraédrica, mientras que para el doblete 2 señalan una asignación de la simetría octaédrica. En el caso de los dobletes 3 y 4 (este último solo



presente para  $\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$ ), los valores de IS significan la presencia de hierro en estado divalente. La magnitud de IS y QS de los dobletes 3 y 4 son características de una coordinación octaédrica.

En el caso de  $\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$ , el doblete 4 puede indicar que parte del hierro está en forma de  $\text{FeSO}_4$ , lo cual se corresponde con lo reportado por Concepción-Rosabal, Rodríguez-Fuentes & Simón-Carballo (2000) en estudios sobre la clinoptilolita del yacimiento Tasajeras modificada con disoluciones de hierro(II).

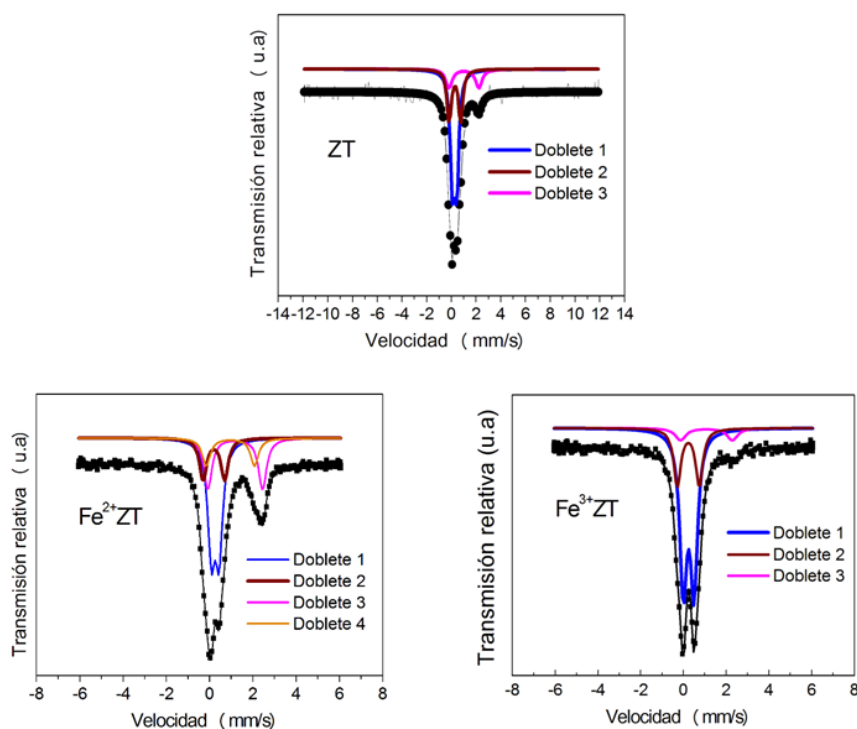


Figura 2. Espectros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente para ZT y sus formas intercambiadas  $\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$  y  $\text{Fe}^{3+}\text{ZT}$ .

Para la zeolita ZT estos resultados coinciden con lo confirmado por Roque *et al.* (1990), respecto a la presencia de hierro trivalente. Sin embargo, el autor no reportó la presencia de hierro divalente en esta zeolita natural.

Tabla 3. Parámetros Mössbauer de ZT y las muestras intercambiadas con  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$

Doblete	Parámetros Mössbauer	ZT	$\text{Fe}^{2+}\text{ZT}$	$\text{Fe}^{3+}\text{ZT}$
<b>1</b>	IS (mm/s)	0,38	0,35	0,36
	QS (mm/s)	0,35	0,35	0,50
	W (mm/s)	0,40	0,40	0,40
	A (%)	57,0	46,0	67,0

<b>2</b>	IS (mm/s)	0,41	0,30	0,35
	QS (mm/s)	0,93	1,00	1,03
	W (mm/s)	0,40	0,40	0,40
	A (%)	28,0	17,0	25,0
<b>3</b>	IS (mm/s)	1,14	1,08	1,20
	QS (mm/s)	2,42	2,23	2,42
	W (mm/s)	0,45	0,45	0,60
	A (%)	15,0	13,0	8,0
<b>4</b>	IS (mm/s)	...	1,30	...
	QS (mm/s)	...	2,53	...
	W (mm/s)	...	0,45	...
	A (%)	...	24,0	...

Teniendo en cuenta los valores de las áreas relativas (A en Tabla 3) el hierro que se encuentra en mayor proporción, en todas las muestras, es el  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación tetraédrica, seguido por el mismo en posición octaédrica. Al comparar las muestras intercambiadas con respecto a ZT se observan cambios en el contenido de estas especies. En  $\text{Fe}^{2+}$ ZT se produce una disminución del hierro trivalente, tanto en posición tetraédrica como octaédrica, en 9 % y 11 %, respectivamente, y el  $\text{Fe}^{2+}$  octaédrico también disminuye, aunque solo en un 2 %.

En el caso de  $\text{Fe}^{3+}$ ZT se tiene que el hierro trivalente en posición tetraédrica se incrementa en un 10 %, mientras que el porcentaje del  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  octaédricos disminuyen en 3 % y 7 %, respectivamente. Todos estos descensos en los contenidos de hierro han sido asociados, fundamentalmente, a disolución de fases no zeolíticas relacionadas con hierro provocado por la acción del medio ácido en que se desarrollan los intercambios y, en menor medida, a intercambios de cationes del hierro en posiciones octaédricas.

Los parámetros Mössbauer obtenidos brindan información sobre la valencia y coordinación del hierro en esta zeolita, pero no permiten realizar una asignación de la localización de estas especies en el material en estudio. Teniendo en cuenta las posibles localizaciones del hierro en las zeolitas, consideramos que el  $\text{Fe}^{2+}$  incorporado en  $\text{Fe}^{2+}$ ZT y el  $\text{Fe}^{3+}$  incorporado en  $\text{Fe}^{3+}$ ZT deben estar en forma de cationes de compensación extraenrejado coordinados octaédricamente en los canales de la clinoptilolita, oxi-hidróxidos originados por hidrólisis parcial de estos cationes y en el caso de  $\text{Fe}^{2+}$ ZT, además, como  $\text{FeSO}_4$  adsorbido en esta zeolita.

### 3.2. Actividad catalítica en reducción de NO con CO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

Con el objetivo de estudiar las potencialidades catalíticas de las formas intercambiadas Fe<sup>2+</sup>ZT y Fe<sup>3+</sup>ZT en la reducción de NO, se realizaron pruebas usando la reacción modelo de reducción de NO con CO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en presencia de O<sub>2</sub> (ver ecuación de reacción 3), que simula lo que sucede, por ejemplo, en los tubos de escapes de los automóviles en presencia de O<sub>2</sub> atmosférico. Para la ocurrencia de esta reacción, sin un catalizador, se requiere una elevada temperatura. De aquí el empeño de reducir catalíticamente el NO en esta mezcla de gases, donde el CO y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> actúan como agentes reductores del NO y el O<sub>2</sub> promueve el desarrollo de este proceso.



Los resultados obtenidos son mostrados en las Figuras 3 a y b, que reflejan la disminución de la concentración y el porcentaje de conversión de NO, respectivamente. Los resultados revelan que Fe<sup>2+</sup>ZT y Fe<sup>3+</sup>ZT tienen una actividad catalítica mayor en la reducción de NO que ZT. Además, las muestras intercambiadas solamente con Fe<sup>2+</sup> (Fe<sup>2+</sup>ZT) tienen una actividad catalítica mayor que las intercambiadas con Fe<sup>3+</sup>. Esto permite plantear que los centros activos de mayor actividad catalítica para la reducción de NO están relacionados con el hierro divalente.

Un análisis más detallado de estos gráficos revela que luego de prevalecer el proceso catalítico (por encima de los 200 °C) las curvas de ambas muestras modificadas presentan cambios de pendiente que indican la presencia de centros activos de diferente naturaleza. Fe<sup>2+</sup>ZT exhibe dos cambios de pendiente, uno a 200 °C y otro a 370 °C, mientras que Fe<sup>3+</sup>ZT presenta tres cambios de pendiente: a 200 °C, 370 °C y 450 °C. Para Fe<sup>2+</sup>ZT, la máxima conversión de NO a N<sub>2</sub> (40 %) se alcanza alrededor de los 370 °C, valor a partir del cual se observa el cambio más notable de pendiente.

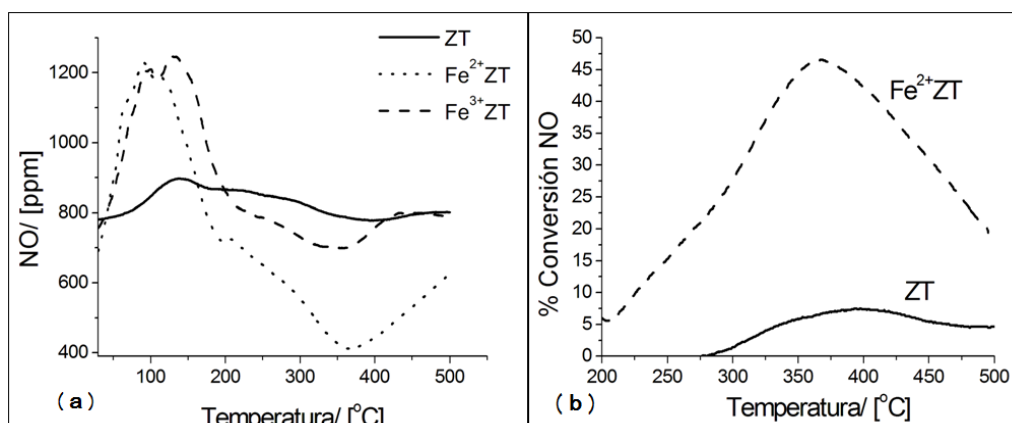


Figura 3. Reducción (a) y % de conversión (b) de NO con CO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> como una función de la temperatura.

La mayor actividad catalítica que posee Fe<sup>2+</sup>ZT está en correspondencia con un mayor contenido de especies catiónicas (cationes Fe<sup>2+</sup> aislados) que Fe<sup>3+</sup>ZT, lo cual se comprobó por UV-Vis. Para el caso de Fe<sup>3+</sup>ZT también se evidenció la mayor formación de oxi-hidróxidos de hierro. Partículas como estas son las que están presentes, fundamentalmente, en ZT y no manifiestan una actividad catalítica como en las muestras intercambiadas con Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. Los incrementos en la concentración de NO observados hasta alrededor de 200 °C se deben a la desorción térmica del NO que fue previamente adsorbido en las muestras durante la estabilización de la mezcla gaseosa en el reactor a temperatura ambiente. Esto es un reflejo de la naturaleza porosa y la capacidad de adsorción de las muestras, evidenciado en los parámetros superficiales antes reportados.

El mecanismo que involucra la reducción catalítica del NO con CO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en presencia de oxígeno es complejo. Además de las reacciones que implican a los reactivos y productos, son consideradas reducciones y oxidaciones de las especies catiónicas metálicas activas catalíticamente con su consecutiva reoxidación o reducción según corresponda. Otro aspecto considerado es la formación de sitios ácidos Brönsted (OH<sup>+</sup>, O-H<sup>+</sup>) de significativa actividad catalítica. Estos sitios pueden ser originados por la disociación de las moléculas de agua provocadas por los iones intercambiados y por el intercambio de iones hidronio (Parvulescu, Grange & Delmon 1998; Praliaud *et al.* 1998; Wang, Li & Guan 2013; Wang *et al.* 2013). En nuestro caso, para explicar la actividad catalítica, partimos de considerar que sobre los centros activos para la catálisis, ligados a los cationes de hierro y a los sitios ácidos originados, se establece una interacción entre las moléculas de NO con estas especies. Esta interacción debe entrañar, también, una adsorción química, con la consecuente formación de un complejo activado de menor energía que el que se formaría en la reacción sin catalizador. Este complejo

activado facilita la transferencia electrónica al NO, necesaria para su reducción, con la consecuente formación de los productos de la reacción a una menor temperatura. Estudios realizados por FTIR con moléculas sondas de NO han permitido valorar *in situ* la adsorción de esta molécula a temperatura ambiente sobre zeolitas ZSM-5, FER, BEA y MFI, modificadas con especies catiónicas de hierro (Lezcano, Kovalchuk & D'itri 2001; Čapek *et al.* 2005; Ivanova *et al.* 2010; Hadjiivanov *et al.* 2010). En tales estudios se reportó que, además de las bandas características de la adsorción física típica de NO observadas en las zeolitas no modificadas, en las muestras modificadas con hierro se percibieron nuevas bandas que están asociadas con la formación de grupos mononitrosilos y dinitrosilos sobre los sitios iónicos ocupados por cationes aislados del hierro.

La presencia de sitios ácidos Brønsted en las muestras intercambiadas debe estar reforzada por los originados del intercambio paralelo de  $H_3O^+$ , principalmente para  $Fe^{2+}ZP$ , lo que acentúa su actividad catalítica.

Los resultados obtenidos revelan la capacidad potencial que posee esta zeolita modificada, con estos cationes de hierro, para desarrollar catalizadores eficientes y baratos para la reducción de NO.

#### **4. CONCLUSIONES**

- Los resultados de la caracterización permiten plantear que en las muestras intercambiadas el hierro divalente y trivalente incorporados se encuentran como cationes de compensación extraenrejado, coordinados octaédricamente en los canales de la clinoptilolita y en forma de oxi-hidróxidos originados por hidrólisis de estos cationes. En la muestra intercambiada con  $Fe^{2+}$  existe, adicionalmente,  $FeSO_4$  adsorbido y la intercambiada con  $Fe^{3+}$  tiene una mayor cantidad de aglomerados de partículas de oxi-hidróxidos de hierro.
- La actividad catalítica en la reducción de NO es mayor en las zeolitas modificadas que en la de partida, siendo la muestra de zeolita intercambiada con hierro(II) la que presenta la mayor actividad catalítica. Esto permite plantear que los principales centros activos para la catálisis están asociados con el hierro divalente.

#### **5. AGRADECIMIENTOS**

Esta investigación fue apoyada por los proyectos UNAM-PAPIIT (México) IN110713 y IN106715. Se agradece a Eloisa Aparicio, Israel Gradilla, Juan Peralta, Erik Flores y Pablo Munayco (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Río de Janeiro) por el soporte técnico.

## 6. REFERENCIAS

- BACHER, V.; PERBANDT, C.; SCHWEFER, M.; SIEFERT, R. & TUREK, T. 2013: Kinetics of the NO/NO<sub>2</sub> equilibrium reaction over an iron zeolite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 134: 55–59.
- BERLIER, G.; SPOTO, G.; BORDIGA, S.; RICCHIARDI, G.; FISICARO, P.; ZECCHINA, A.; ROSSETTI, I.; SELLI, E.; FORNI, L.; GIAMELLO, E. & LAMBERTI, C. 2002: Evolution of extra-framework iron species in Fe silicalite. 1. Effect of Fe content, activation temperature, and interaction with redox agents. *Journal of Catalysis* 208(1): 64–82.
- ČAPEK, L.; KREIBICH, V.; DEDECEK, J.; GRYGAR, T.; WICHTERLOVÁ, B.; SOBALIK, Z.; MARTENS, J. A.; BROSIUS, R. & TOKAROVÁ, V. 2005: Analysis of Fe species in zeolites by UV-Vis-NIR, IR spectra and voltammetry. Effect of preparation, Fe loading and zeolite type. *Microporous and Mesoporous Materials* 80(1): 279–289.
- CHÁVEZ, F.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; PETRANOVSKII, V.; ZAMORANO, R. & COLLUCIA, S. 2013: Evidence for controlled insertion of Fe ions in the framework of clinoptilolite natural zeolites. *Microporous Mesoporous Materials* 167: 76–81.
- CONCEPCIÓN-ROSABAL, B.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G. & SIMÓN-CARBALLO, R. 1997: Development and featuring of the zeolite active principle FZ: A glucose absorbent. *Zeolites* 19(1): 47-50.
- CZAKÓ, I.; VÉRTES, A.; CZÁRÁN, E. & PAPP, J. 1988: Mössbauer spectroscopic characterization of some Hungarian Zeolites utilized as catalysts. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters* 128(1): 9–14.
- GHASEMIAN, N.; FALAMAKI, C. & KALBASI, M. 2014: Clinoptilolite zeolite as a potential catalyst for propane-SCR-NO: Performance investigation and kinetic analysis. *Chemical Engineering Journal* 236: 464–470.
- HADJIIVANOV, K.; IVANOVA, E.; KEFIROV, R.; JANAS, J.; PLESNIAR, A.; DZWIGAJ, S. & CHE, M. 2010: Adsorption properties of Fe-Containing dealuminated BEA zeolites as revealed by FTIR spectroscopy. *Microporous Mesoporous Materials* 131(1): 1-12.
- HØJ, M.; BEIER, M. J.; GRUNWALDT, J. D. & DAHL, S. 2009: The role of monomeric iron during the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over Fe-BEA zeolite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 93(1): 166–176.
- IVANOVA, E.; MIHAYLOV, M.; HADJIIVANOV, K.; BLASIN-AUBÉ, V.; MARIE, O.; PLESNIAR, A. & DATURI, M. 2010: Evidencing three distinct Fe<sup>II</sup> sites in Fe-FER zeolites by using CO and NO as complementary IR probes. *Applied Catalysis B: Environmental* 93(3–4): 325–338.

- INGLEZAKIS, V. J.; ZORPAS, A. A. & LOIZIDOU, M. D. 2003: Simultaneous removal of metals  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  with anions  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HPO}_4^{2-}$  using clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 61(1-3): 167–171.
- LEZCANO, M.; KOVALCHUK, V. I. & D'ITRI, J. L. 2001: FTIR study of the interaction of nitric oxide with Fe-ZSM-51. *Kinetics and Catalysis* 42(1): 104-111.
- MARCO, J. F.; GARCÍA, M.; GARCEDO, J. R.; GONZÁLEZ, T.; ARCOYA, A. & SEOANNE, X. L. 1995: On the state of iron in a clinoptilolite. *Hyperfine Interactions* 95(1): 53–70.
- METKAR, P. S.; HAROLD, M. P. & BALAKOTAIAH, V. 2013: Experimental and kinetic modeling study of  $\text{NH}_3$ -SCR of  $\text{NO}_x$  on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalyts. *Chemical Engineering Science* 87: 51–66.
- MOURA, M. L.; MONTEIRO, C.; MORENO, R.; LÓPEZ, T.; JIMÉNEZ, A. & RODRÍGUEZ, E. 2009: Simulation of SCR equipped vehicles using iron-zeolite catalyts. *Applied Catalysis A: General* 366(1): 13–21.
- PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P. & DELMON, B. 1998: Catalytic removal of NO. *Catalysis Today* 46(4): 233-316.
- PALASH, S. M.; MASJUKI, H. H.; KALAN, M. A.; MASUM, B. M.; SANJID, A. & ABIDIN, M. J. 2013: State of the art of  $\text{NO}_x$  mitigation technologies and their effect on the performance and emission characteristics of biodiesel-fueled performance and emission characteristics of biodiesel-fueled compression ignition engines. *Energy Conversion and Management* 76: 400–420.
- PRALIAUD, H.; MIKHAILENKO, S.; CHAJAR, Z. & PRIMET, M. 1998: Surface and bulk properties of Cu-ZSM-5 and  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  solids during redox treatments. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 16(4): 359–374.
- RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; DE MÉNORVAL, L. C.; REGUERA, E. & CHÁVEZ, F. 2008: Solid state multinuclear NMR study of iron species in natural and modified clinoptilolite from Tasajera deposit (Cuba). *Microporous and Mesoporous Materials* 111(1): 577-590.
- RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; PETRANOVSKII, V.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; MENDOZA, C. & BENÍTEZ-AGUILAR, A. 2007: Exchange and reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 316(2): 877–886.
- ROQUE, R.; DÍAZ, C.; REGUERA, E.; FUNDORA, J.; LÓPEZ, L. & HERNÁNDEZ, M. 1990: The state of iron in natural zeolites: A Mössbauer study. *Zeolites* 10(7): 685-689.

- SULTANA, A.; SASAKI, M.; SUZUKI, K. & HAMADA, H. 2013: Tuning the NO<sub>x</sub> conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH<sub>3</sub>-SCR. *Catalysis Communications* 41: 21-25.
- TITO, D.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; CONCEPCIÓN-ROSABAL, B.; BERLIER, G.; CHÁVEZ, F.; PENTON, A.; CASTILLÓN, F. F. & PETRANOVSKII, V. 2016: Iron exchanged natural mordenite: UV-Vis diffuse reflectance and Mössbauer spectroscopy characterisation. *International Journal of Nanotechnology* 13(1-3): 112-125.
- TUEL, A. ; ARCON, I. & MILLET, J. M. 1998 : Investigation of structural iron species in Fe-mesoporous silicas by spectroscopic techniques. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94(23): 3501-3510.
- WANG, J.; LIU, Z.; FENG, G.; CHANG, L. & BAO, W. 2013: In situ synthesis of CuSAPO34/cordierite and its selective catalytic reduction of nitrogen oxides in vehicle exhaust: The effect of HF. *Fuel Processing Technology* 109: 101-109.
- WANG, T.; LI, L. & GUAN, N. 2013: Combination catalyst for the purification of automobile exhaust from lean-burn engine. *Fuel Processing Technology* 108:41-46.
- YAHIRO, H. & IWAMOTO, M. 2001: Copper ion-exchanged zeolite catalysts in deNO<sub>x</sub> reaction. *Applied Catalysis A: General* 222: 163-181.

**Daria Tito-Ferro**, [dariat@uo.edu.cu](mailto:dariat@uo.edu.cu)

Máster en Química. Profesor Asistente  
Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado (CNEA)  
Universidad de Oriente, Cuba

**Inocente Rodríguez-Iznaga**, [inocente@imre.oc.uh.cu](mailto:inocente@imre.oc.uh.cu)

Doctor en Ciencias Químicas  
Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE)  
Universidad de La Habana, Cuba

**Beatríz Concepción-Rosabal**, [beatriz@imre.oc.uh.cu](mailto:beatriz@imre.oc.uh.cu)

Doctor en Ciencias Físicas  
Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE)  
Universidad de La Habana, Cuba

**Fernando Chávez-Rivas**, [fchavez@esfm.ipn.mx](mailto:fchavez@esfm.ipn.mx)

Doctor en Ciencias Físicas  
Escuela Superior de Física y Matemáticas (ASFM)  
Instituto Politécnico Nacional (IPN), México

**Vitalii Petranoskii**, [vitalii@cnyn.unam.mx](mailto:vitalii@cnyn.unam.mx)

Doctor en Ciencias Químicas  
Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN)-UNAM, México

**Arbelio Penton-Madrigal**, [arbelio@fisica.uh.cu](mailto:arbelio@fisica.uh.cu)

Doctor en Ciencias Físicas  
Facultad de Física. Universidad de La Habana. La Habana, Cuba

**Felipe Castellón-Barraza**, [ffcb@cnyn.unam.mx](mailto:ffcb@cnyn.unam.mx)

Doctor en Ciencias Químicas  
Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN)-UNAM, México