

ESTUDIO DE REACCIONES CATALITICAS EN LA INTERFASE LIQUIDO-SÓLIDO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA OPERANDO

*Alejo Aguirre, Claudio Berli y Sebastián E. Collins **

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral (UNL)-
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET),
Güemes 3450, S3000GLN Santa Fé, Argentina.
E-mail: scollins@santafe-conicet.gov.ar

Resumen

La espectroscopia infrarroja en modo de reflexión total atenuada (ATR-IR) es una herramienta poderosa para investigar mecanismos de reacción en sistemas líquido(reactivo)/sólido(catalizador). Normalmente, los catalizadores se depositan sobre un elemento reflexión interna (IRE) como película o capas de polvo, y son expuestos a los reactivos en fase líquida. Para obtener información cuantitativa sobre velocidades de reacción, se deben evaluar los aspectos de ingeniería química de una celda de ATR de flujo pasante. En particular, el transporte de masa dentro de la celda se debe caracterizar. Se presenta aquí un análisis de la transferencia de masa desde la solución hacia la superficie del cristal de ATR donde se deposita el catalizador. Se desarrollaron criterios para determinar los parámetros cinéticos bajo control químico sobre la base de los número adimensionales de Péclet (Pe), Damköhler (Da) y Biot (Bi) para una película no porosa; y número de Sherwood (Sh) y módulo de Thiele (ϕ_{cl}) para una capa de catalizador poroso. Se utilizó una película delgada de Pt depositado sobre un IRE de ZnSe por deposición física de vapor y una capa de catalizador poroso de Pt/Al₂O₃, para estudiar la adsorción y oxidación de monóxido de carbono en fase acuosa. Los datos experimentales de la evolución de la señal a 2048 cm⁻¹ de CO adsorbido sobre platino se ajustaron utilizando un modelo microcinético para obtener constantes de reacción. Los resultados reportados aquí sirven como una guía práctica para determinar los límites de operación de una celda ATR para estudios in situ y operando.

Palabras clave: reflexión total atenuada; espectroscopia infrarroja; micro-reactor; catálisis heterogénea; transporte de masa; reacción superficial; fluidodinámica; adsorción y oxidación de CO sobre platino.

Abstract

Study of catalytic reactions in the liquid-solid interface by operand infrared spectroscopy. Attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy is a powerful tool to investigate reaction pathways in liquid(reactive)/solid(catalyst) systems. Catalysts are commonly deposited on an internal reflection elements (IRE) as layers of powders or as films (e.g. metal film), and they are exposed to the liquid phase reactants. To obtain quantitative information of intrinsic reaction rates, the chemical engineering aspects of an ATR flow-through cell must be evaluated. Particularly, mass transport in the ATR cell has to be characterized. We present here an analysis of the mass transfer from the flowing solution to the surface of the ATR crystal, where the catalyst is deposited. Criteria to determine kinetic parameters under chemical control were developed on the base of non-

dimensional Péclet (Pe), Damköhler (Da), Biot (Bi) numbers for a non-porous film; and Sherwood (Sh) number, and Thiele modulus (ϕ_{cl}) for a porous layer of catalyst. A Pt thin film deposited on a ZnSe IRE by vapor deposition and a layer of Pt/Al₂O₃ porous catalyst were used to study the adsorption and oxidation of preadsorbed carbon monoxide on aqueous phase. Experimental data of the evolution of the linearly adsorbed CO (2048 cm⁻¹) were fitted using a microkinetic model to obtain reaction constants. Results reported here serve as a practical guide to determine the operational limits of an ATR cell for in situ and operando studies.

Keywords: Attenuated total reflection; infrared spectroscopy; micro-reactor; heterogeneous catalysis; mass transport; surface reaction; fluid-dynamics; adsorption and oxidation of CO over platinum.

Introducción

La catálisis es una tecnología indispensable para el desarrollo de la economía y la sociedad moderna. Cerca del 90 por ciento de los procesos químicos actuales son operados con catalizadores [0]. Las aplicaciones de los procesos catalíticos van desde el refinado de petróleo y la síntesis de todo tipo de sustancias químicas (incluyendo medicamentos, polímeros y fertilizantes), hasta la protección del medio ambiente y la producción de energías alternativas.

La catálisis heterogénea es un área interdisciplinar que demanda la cooperación de científicos de diferentes disciplinas. Está basada en física y química del estado sólido, química e ingeniería de materiales, química teórica, cinética y mecanismos de reacción, e ingeniería de reacciones. Los procesos catalíticos son fenómenos complejos, los cuales deben ser optimizados para mejorar la productividad del sistema. El paso inicial y decisivo para llevar a cabo un proceso catalítico consiste en desarrollar un catalizador apropiado para la reacción de interés, para luego, elegir el tipo de reactor y optimizar las condiciones de operación. La forma convencional de encontrar un nuevo catalizador y de mejorar su desempeño consiste en general en ensayos de “prueba y error” (por ejemplo, probar entre los metales de transición disponibles, luego seleccionar un soporte adecuado y promotores, finalmente ajustar las condiciones de trabajo). No obstante, la tendencia actual consiste en aproximarse a un diseño y optimización racional, haciendo uso de los recientes avances instrumentales y teóricos [0-0]. Para lograr este significativo avance conceptual se deben -necesariamente- comprender los procesos fundamentales que ocurren en el sistema químico. Es decir, se deben identificar y caracterizar las especies químicas intermediarias involucradas en las reacciones, hallar relaciones entre la estructura de los sitios activos y la reactividad y finalmente postular un mecanismo de reacción que permita tener control predictivo del sistema.

El estado de los materiales catalíticos y el seguimiento de las especies químicas se puede llevar a cabo mediante la utilización de técnicas espectroscópicas adecuadas [0]. Durante las últimas décadas se han realizado avances significativos en el entendimiento de las reacciones superficiales a partir del surgimiento de un nuevo campo de estudio que se conoce como *Espectroscopias Operando* [0]. El término *operando*, acuñado por Bañares en el año 2005 proviene del griego “trabajando” y se emplea para extender el concepto de espectroscopias in situ, ampliamente utilizadas en estudios cinéticos clásicos, a su empleo bajo condiciones reales de reacción determinando simultáneamente la actividad y selectividad mediante mediciones en línea. En otras palabras el objetivo de las espectroscopias operando consiste en “mirar dentro del reactor” en condiciones reales de proceso. En los últimos 15 años ha habido una rápida difusión de esta metodología para estudiar una amplia variedad de

sistemas catalíticos aplicando técnicas de espectroscopia infrarrojo (IR), UV-visible, Mössbauer, absorción de rayos X (EXAFS, XANES), difracción de rayos X (XRD), resonancia magnética nuclear y electrónica (NMR y EPR), entre otras.

Los procesos catalíticos en la interfase líquido/sólido son altamente importantes para un gran número de procesos químicos y bioquímicos. Los estudios espectroscópicos empleando métodos *in situ* y operando en presencia de solventes son esenciales para postular mecanismos de reacción y obtener datos cinéticos [0]. Esto se debe a que en presencia del solvente el mecanismo de reacción no necesariamente es el mismo que el que se pueda observar en fase gas con técnicas espectroscópicas *in situ* tradicionales. Por lo tanto, monitorear las reacciones catalíticas bajo condiciones realistas de reacción y con capacidad de resolución temporal es crítico para comprender las relaciones estructura-reactividad y, como consecuencia, para el desarrollo racional y la optimización de nuevos y eficientes materiales catalíticos.

En particular, el agua es el solvente más importante. Como fuera recientemente resaltado en una revisión de Shi *et al.* [0], el monitoreo de procesos en la interfase agua/catalizador comprende un gran desafío experimental. Aun así, en los últimos años se han alcanzado importantes avances empleando técnicas espectroscópicas vibracionales, de absorción de rayos-X y resonancia nuclear [0-0].

La espectroscopia infrarroja (IR) en modo de Reflexión Total Atenuada (ATR) es una técnica apropiada para investigar mecanismos de reacción en sistemas líquido/sólido, debido a que posibilita la detección de especies adsorbidas sobre un catalizador en condiciones reales de reacción [0]. Sin embargo, las celdas de ATR para realizar investigaciones de reacciones catalíticas heterogéneas en fase líquida se encuentran aún poco desarrollados, posiblemente como consecuencia de los problemas de diseño y análisis cuantitativos que existen cuando se trabaja en fase condensada. Es así que, en la mayoría de los estudios reportados, se utiliza una celda de ATR como técnica cualitativa para “observar” especies adsorbidas [0], y en algunos casos se realiza la medición de datos cinéticos sin tener en cuenta los problemas de transferencia de masa involucrados [0]. Por lo tanto, si se desea obtener información cuantitativa, es decir, determinar velocidades de reacción intrínsecas, los aspectos ingenieriles de una celda de ATR de flujo pasante deben ser desarrollados. Más precisamente, el transporte de masa dentro de la celda de ATR debe ser considerado. Recientemente, Baiker y colaboradores [0] demostraron que, debido a la fluido-dinámica característica de las celdas de ATR, el fenómeno de transporte de masa está gobernado por el mecanismo de convección-difusión. Posteriormente, Bieri y Bürgi [0] utilizaron dicho modelo para calcular la velocidad relativa de adsorción y desorción de prolina sobre monocapas auto-ensambladas de L-glutación sobre oro por medio de MES-ATR.

En este trabajo se presenta el diseño optimizado y la caracterización fluido-dinámica de una celda de flujo pasante de ATR para realizar experimentos transitorios en la interfase líquido/sólido para el estudio de mecanismos de reacción. Se presenta un análisis teórico y experimental de los límites operacionales para obtener parámetros cinéticos intrínsecos de reacciones bajo condiciones de control químico.

Fundamentos Teóricos de la Espectroscopia Infrarroja en modo de Reflexión Total Atenuada

El principio de funcionamiento se muestra esquemáticamente en la Fig. 1. Una muestra, con índice de refracción n_2 se deposita sobre un elemento de reflexión interna (IRE)

con un mayor índice de refracción n_1 . Cuando la radiación electromagnética se propaga a través del IRE incidiendo sobre la interfase líquido/cristal con un ángulo de incidencia θ mayor que el ángulo crítico θ_c dado por la ecuación 1, se produce la reflexión total interna [0].

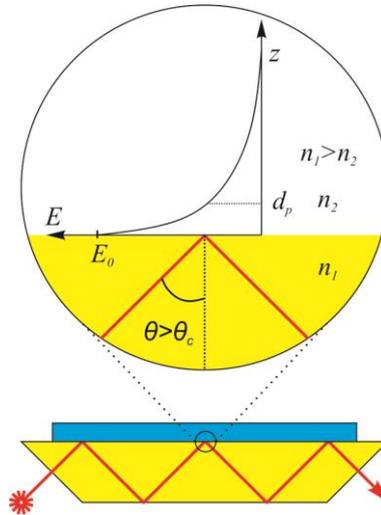


Figura 1. Reflexión Total Interna y campo eléctrico de la onda evanescente.

$$\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1) \quad (1)$$

Cuando se produce la reflexión interna, el campo eléctrico de la radiación se extiende dentro de la muestra. La extensión del campo se denomina onda evanescente, la cual puede ser absorbida por la muestra. Debido a esta absorción, el haz de IR inicial es atenuado y así se puede obtener un espectro de absorción. El componente del campo eléctrico de la onda evanescente decae exponencialmente con la distancia z de acuerdo a la ecuación 2. Esta ecuación se obtiene al calcular la propagación de una onda plana de un medio 1 con mayor índice de refracción en un medio 2 donde no hay absorción en condiciones de reflexión total [0].

$$E = E_0 \exp[-z/d_p] \quad (2)$$

donde, E_0 es la amplitud del campo eléctrico en la interfase y d_p es la profundidad de penetración del haz evanescente, la cual representa la distancia en la cual la amplitud del campo eléctrico E decae a un valor de $1/e$ del valor en la interfase E_0 . La profundidad de penetración d_p , viene dada por [0]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (3)$$

Como puede observarse en la ecuación 3, la profundidad de penetración depende de la longitud de onda λ , y por lo tanto cambia a lo largo del espectro. Por ejemplo, para un IRE de ZnSe ($n_1 = 2,42$) en contacto con agua ($n_2 = 1,33$), con un ángulo de incidencia de 45° la profundidad de penetración es de $1,48 \mu\text{m}$ para 1000 cm^{-1} y de $0,49 \mu\text{m}$ para 3000 cm^{-1} . De esta manera, las moléculas que están en las cercanías del IRE son las que contribuyen al espectro, mientras que el resto de la muestra no se "observa" resultando en una pequeña absorción de la radiación IR.

La absorbancia de una muestra para una reflexión simple se correlaciona con la concentración de una molécula mediante la siguiente ecuación [0]:

$$A = \frac{n_2 \alpha E_0^2 C}{n_1 \cos \theta} \int_0^{\infty} e^{-2z/d_p} dz \quad (4)$$

Cabe destacar, que esta expresión es válida para muestras con baja absorción y concentración uniforme en z . Asimismo, Harrick introdujo el concepto de espesor efectivo d_ε , el cual es el camino equivalente en un hipotético experimento de transmisión que resulta en una misma absorbancia ($A = \varepsilon C d_\varepsilon$) que en el experimento de ATR en las mismas condiciones [0]:

$$d_\varepsilon = \frac{n_2 \alpha E_0^2 d_p}{2 n_1 \cos \theta} \quad (5)$$

La ecuación 5 relaciona la concentración de una especie adsorbida o en solución, con la absorbancia en forma lineal, por lo tanto, mediante curvas de calibrado apropiadas es posible realizar análisis cuantitativos.

En el caso de que la concentración cambie en el eje z (e.g. reacción química en la superficie del cristal), la concentración debe integrarse en el eje z :

$$A = cte \int_0^{\infty} C(z) e^{-2z/d_p} dz \quad (6)$$

Otro caso a tener en cuenta, es cuando un catalizador en forma de polvo se depositada sobre el cristal. El medio expuesto sobre el IRE está compuesto por el material depositado y por el fluido entre las partículas del catalizador y dentro de los poros del mismo. Si el film depositado tiene una porosidad ε , una forma de calcular el índice de refracción efectivo es [0]:

$$n_{\varepsilon f} = \sqrt{n_c^2 (1 - \varepsilon) + n_f^2 \varepsilon} \quad (7)$$

Donde, n_c y n_f son el índice de refracción del catalizador y del fluido respectivamente.

Experimental

Sistema experimental de ATR

La celda utilizada se montó sobre un soporte de ATR (Pike Technologies) dentro del compartimiento de muestras del espectrofotómetro FTIR (Thermo, Nicolet 8700 equipado con un detector de MCT criogénico). El sistema óptico del espectrofotómetro fue purgado continuamente mediante aire seco (generador de gas de purga Parker Balston FTIR) para eliminar las contribuciones de CO₂ y vapor de agua de los espectros. En la Fig. 2 se muestra un esquema del sistema experimental utilizado el cual se ha descrito anteriormente en las referencias [0,0].

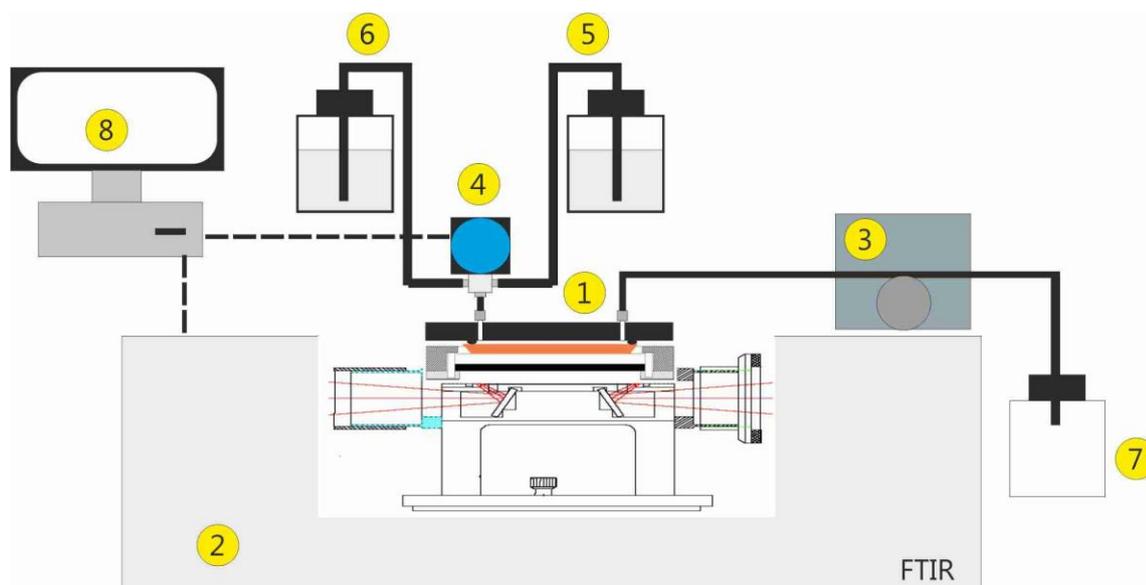


Figura 2. Esquema del sistema experimental: (1) celda de ATR de flujo pasante; (2) espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700; (3) bomba peristáltica conectada con tubos de Viton; (4) válvula neumática de tres vías (Shimadzu VLV-1); (5) y (6) botella de vidrio con reactivos; (7) descarga; (8) PC para sincronizar la válvula de tres vías con el espectrofotómetro FTIR.

Para circular los reactivos líquidos, se empleó una bomba peristáltica libre de pulsaciones (Ismatec ICP4) ubicada al final de la celda, la cual permitió trabajar en el rango 0,1-3 mL/min. El cambio de reactivos se realizó mediante una válvula neumática de tres vías (Shimadzu VLV-1) controlada por un software de computadora y sincronizado con el espectrofotómetro.

Se registraron espectros de ATR-FTIR resueltos en el tiempo en modo cinético y *rapid-scan* con una resolución de 4 cm^{-1} , alcanzando una velocidad de adquisición de hasta 1 espectro/0,39 s.

Para realizar las experiencias se utilizó una celda comercial (Pike Technologies) y una celda diseñada y construida en nuestros laboratorios de INTEC, la cual se describirá más adelante. El IRE utilizado fue un cristal trapezoidal de 45° de ZnSe, cuyas dimensiones son $80 \times 10 \times 4\text{ mm}$, dando un total de 10 reflexiones internas.

Para las experiencias de caracterización del flujo dentro de las celdas se empleó tetracloruro de carbono (CarboErba grado HPLC, 99%), alcohol iso-propílico (Cicarelli, 99,8%), Tritón X-100 (Sigma-Aldrich) y agua desionizada ($18\text{ M}\Omega$).

Para los experimentos de adsorción de CO se preparó un film de Pt de ca. 10 nm por medio de la técnica de deposición física de vapor (PVD). Previo a las medidas, se llevó a cabo un procedimiento de limpieza del film de platino mediante un tratamiento *ex situ* bajo flujo de H_2 (50 mL/min) a 473 K durante 2 h, seguido de un barrido con He puro a la misma temperatura (30 min) y enfriamiento hasta temperatura ambiente. Luego, el Pt/ZnSe se montó en la celda de ATR, se realizó una purga con He y fue expuesto nuevamente a H_2 (5 mL/min) a 293 K durante 1 h. Antes de introducir líquidos en la celda, la misma fue purgada nuevamente con He puro.

Por otro lado se depositó un catalizador de Pt(0,38%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre el IRE de ZnSe. Para tal fin, se preparó una suspensión del catalizador de 2,2 mg/mL en agua desionizada y se

homogeneizó por sonicación durante 4 h. Una alícuota de 1 mL fue dispersada sobre el cristal y secado en estufa a 333 K durante 2 h. Luego, el IRE recubierto fue tratado de la misma forma que el Pt/ZnSe.

Se estudió la adsorción de CO en fase acuosa sobre Pt/ZnSe y Pt(0,38%)/ γ -Al₂O₃/ZnSe. Para estas experiencias se empleó una solución saturada de CO en agua deionizada (18 M Ω), preparada mediante burbujeo continuo de monóxido de carbono (Sigma-Aldrich 99,999%) empleando saturadores de gas sumergidos en un baño termostático a 298 K. La concentración de CO en agua en estas condiciones es de 0,93 mM. El caudal de gases fue ajustado en 20 mL/min por medio de controladores de caudal másico. Antes de realizar las experiencias las soluciones se burbujearon duran 4 h para estabilizar sus concentraciones. Se realizaron experiencias comparativas de adsorción de CO en fase gas fluyendo CO(5%)/He (5 mL/min) dentro de la celda de ATR con el cristal de Pt/ZnSe.

Simulaciones computacionales

Modelado y simulación fluidodinámica de la celda

El diseño eficiente de un dispositivo microfluidico requiere, en primer lugar, el conocimiento del perfil de velocidades del líquido en las regiones de transporte y reacción. Para ello, se realizaron simulaciones numéricas con el fin de estudiar las líneas de corriente 3D en la celda de ATR, principalmente en las regiones de entrada y salida. En el marco de la mecánica de medios continuos, la velocidad v y la presión p son gobernadas por la ecuación de Navier-Stokes [0]:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (8)$$

$$\rho \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)] \quad (9)$$

La ecuación 8 representa la conservación de masa para un fluido incompresible. La ecuación 9 expresa la conservación de momento de un fluido Newtoniano con densidad ρ y viscosidad μ . Se consideraron dos dominios computacionales que contienen el líquido, los cuales se muestran en la Fig. 3. Se impuso la condición de no resbalamiento en las paredes y se asumieron condiciones isotérmicas. Además, el caudal en la celda fue impuesto eligiendo la velocidad apropiada en el ingreso. Se eligió un perfil de flujo uniforme en la entrada y una presión relativa igual a cero en la salida.

Las simulaciones numéricas fueron realizadas en PETSc (*Portable Extensible Toolkit for Scientific Computation*)-FEM (*Finite Element Method*), el cual es un código paralelo primariamente dirigido a elementos finitos de cálculo 2D y 3D, en redes generales no estructuradas [0]. PETSc-FEM proporciona un conjunto de programas de aplicaciones especiales dirigidas a una gran variedad de problemas multi-físicos. En particular, los cálculos de flujo presentados en esta Tesis se realizaron con el módulo de Navier-Stokes. Para más detalles ver la referencia [0]. La visualización y post-procesamiento de los resultados se llevaron a cabo en ParaView 3.6 [0].

Modelado y simulación de la transferencia de masa en la celda

Las simulaciones 3D descriptas anteriormente demandarían un tiempo computacional excesivo si se desearía resolver el problema de convección-difusión de una especie en la geometría completa de la celda. En su lugar, se puede tomar ventaja de la relación ancho/alto de la celda (~14), y de que el flujo está completamente desarrollado, lo cual produce un perfil de flujo unidimensional a lo largo de la celda. Estas simplificaciones permiten realizar cálculos numéricos de los fenómenos de transporte en forma precisa y en tiempos relativamente cortos.

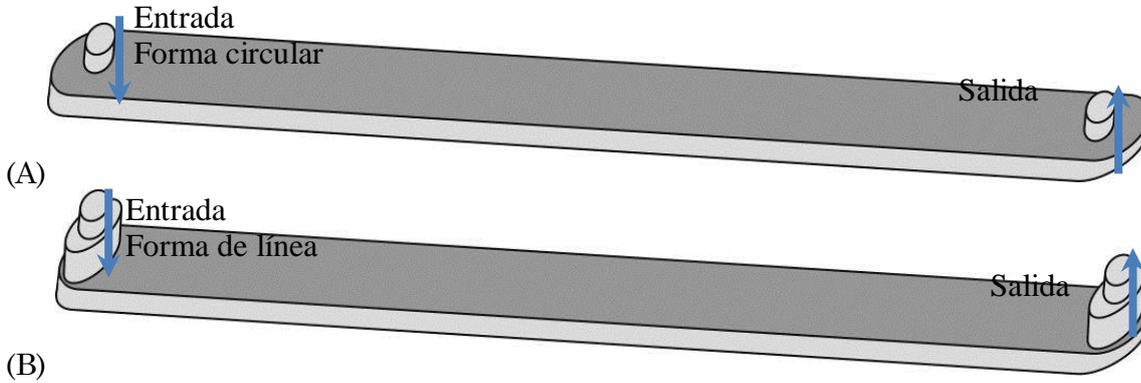


Figura 3. Esquema del dominio de flujo en 3D utilizado para los cálculos fluido-dinámicos. (A) Celda con puertos de entrada/salida de forma circular; (B) celda con puertos de entrada/salida en forma de ranura.

Consecuentemente, se realizaron las siguientes consideraciones al modelo del problema de convección-difusión en el dominio computacional mostrado en la Fig. 3: (1) Se supone flujo laminar, ya que la celda opera con bajos números de Reynolds ($Re < 5$); (2) el perfil de velocidades es uniforme en la dirección- y , y está totalmente desarrollado en la dirección- x (salvo en las zonas de entrada/salida, las cuales son relativamente pequeñas), por lo tanto, la velocidad solo varía en la dirección- z ; (3) las variaciones de concentración en la dirección- y son despreciables; (4) no hay adsorción de las especies en la superficie del IRE; y (5) se consideran soluciones diluidas.

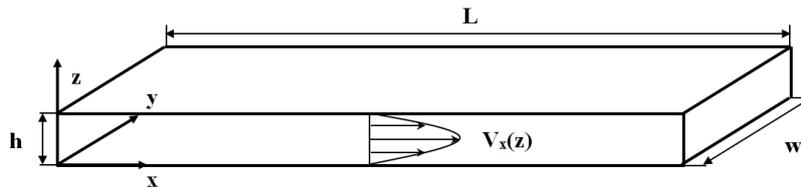


Figura 4: Esquema rectangular de la celda de flujo. Dominio simplificado para simular los fenómenos de transporte. Las dimensiones de la celda son $h = 250 \mu\text{m}$, $w = 3,4 \text{ mm}$, $L = 70,7 \text{ mm}$.

En este contexto, la ecuación de conservación para una especie i , sin reacción química, está dada por [0,0]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial C_i}{\partial x} v_x(z) = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) \quad (10)$$

donde, C_i es la concentración molar, D_i es el coeficiente de difusión y $v_x(z)$ es el perfil de velocidad dado por [0]:

$$v_x(z) = 6U \left[\left(\frac{z}{h} \right) - \left(\frac{z}{h} \right)^2 \right] \quad (11)$$

En la ecuación 11, U es la velocidad media, obtenida como $U = Q_v / (wh)$, donde Q_v es el caudal volumétrico. Este perfil de velocidad es en estado estacionario, e incluye la condición de no resbalamiento en las paredes. Para la concentración de la especie i , las condiciones de contorno en el dominio de flujo de la Fig. 4 son:

Para $t > 0$:

$$z = 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (12) \qquad x = 0; \quad C_i = C_i^0 \quad (13)$$

$$z = h; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (14) \qquad x = L; \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (15)$$

La condición inicial para la especie i es:

$$t = 0 \quad 0 \leq x \leq h, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C_i = 0 \quad (16)$$

Finalmente, es necesario recordar que en la celda de ATR solo se registra la señal del fluido en las cercanías del IRE, debido al decaimiento exponencial de la onda evanescente. Con el fin de comparar la simulación numérica con los resultados experimentales, se puede calcular la absorbancia normalizada del soluto i por medio de la siguiente ecuación [0]:

$$A_N(\lambda, t) = \frac{2}{Ld_p} \int_0^L \int_0^h \frac{C_i(x, z, t)}{C_i^0} e^{-2z/d_p} dz dx \quad (17)$$

donde, $A_N(\lambda, t)$ es la absorbancia normalizada relativa a la concentración máxima C_i^0 y d_p es la profundidad de penetración del haz evanescente definido en la ecuación 3.

La ecuación 17 está normalizada en el largo L , debido a que se utiliza una celda de ATR de múltiples reflexiones para aumentar la señal de las especies en todo el largo del IRE. Por lo tanto, mediante las ecuaciones 10-16 se obtiene la concentración de la especie i en el dominio de la celda y la absorbancia IR normalizada se calcula de la ecuación 17.

Las ecuaciones 10-17 fueron resueltas numéricamente mediante el método de diferencias finitas implementado en Octave [0].

Resultados y Discusión

Diseño y optimización de la celda microfluidica de ATR

Se diseñó una celda de flujo pasante de ATR, donde se puedan realizar estudios cinéticos de adsorción y reacción, teniendo en cuenta los siguientes criterios: a) el volumen de la celda debe ser lo suficientemente pequeño para lograr cambios rápidos de reactivos eliminando los volúmenes muertos, b) los perfiles de velocidad y concentración dentro de la celda deben ser lo más planos posibles para simplificar el análisis. En particular, la geometría de la entrada y salida, como así también el alto de la celda fueron optimizados para eliminar los volúmenes muertos y prevenir las zonas de retro-mezclado.

Una parte crítica del diseño de una celda de ATR de flujo pasante son las conexiones de entrada y salida, ya que la fijación del IRE impone una limitación física a la configuración de las conexiones. Para esto, dos configuraciones son posibles: i) un tubo de entrada conectado con una válvula de conmutación aguas arriba, y ii) dos tubos independientes, cada uno con su propia válvula, conectados en el orificio de entrada en el interior de la celda. Esta última opción fue utilizada en la celda de ATR presentada por Urakawa et al. [0]. La celda permite minimizar los tiempos de intercambio de líquidos, ya que prácticamente no hay volumen en la parte previa de la celda estudiada por la radiación IR. Sin embargo, en esta configuración, después de cambiar de reactivos estos permanecen en contacto a través de la entrada compartida, con la posibilidad de la difusión del solvente o soluto dentro de la celda y, por lo tanto, producir la contaminación del catalizador. Por otra parte, la primera configuración, la cual fue adoptada en nuestro diseño, permite sortear el problema de la contaminación debido al uso de una válvula para el intercambio de reactivos. No obstante esta ventaja, se genera un retardo en el ingreso de los reactivos en la celda debido al tubo conectado a la celda, aunque este retardo puede ser corregido sistemáticamente, como será discutido luego. Adicionalmente, puede ocurrir el mezclado de reactivos en el tubo de conexión. Se realizaron simulaciones computacionales y se concluyó que este problema puede ser obviado en comparación con el tiempo necesario para cambiar los solutos en la celda de ATR [0].

Con el fin de optimizar las dimensiones de la celda, se realizaron una serie de simulaciones 3D del flujo dentro de la celda. Los resultados de las simulaciones muestran que cuando la entrada y salida tienen forma circular y no están cerca de los extremos de la celda, se establece una zona de retro-mezclado, como se muestra en la Fig. 5A. Como puede verse en la figura, las líneas de corriente toman direcciones radiales con una alta velocidad en el centro de la celda cerca de la entrada. Esto produce un perfil de concentración distorsionado en el ancho de la celda y tiempos largos de intercambio. Este diseño de entrada/salida es el que comúnmente se encuentra en celdas comerciales.

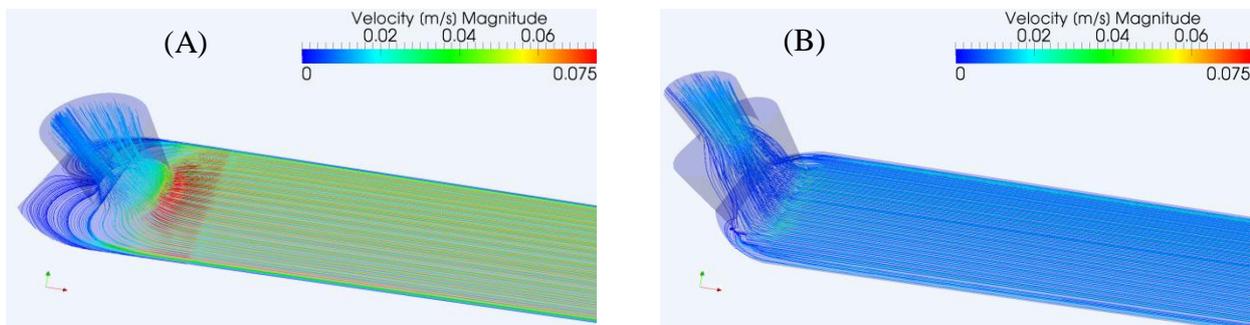


Figura 5. Líneas de corriente en la entrada/salida de la celda, para agua a temperatura ambiente. Las líneas corresponden al plano medio de la celda. (A) Puertos de entrada con forma circular, 1mm d.i. y (B) puerto de entrada en forma de ranura 1x3 mm. Caudal, $Q_v = 1$ mL/min.

Para evitar este problema, la entrada y salida en el diseño optimizado tienen forma de ranura y se encuentran cerca de los extremos de la celda. En este sentido, los volúmenes muertos fueron eliminados y el perfil de velocidades es prácticamente plano en el ancho de la celda y se encuentra totalmente desarrollado inmediatamente después de los puertos (Fig. 5B).

Sobre la base de este diseño optimizado, se construyó una celda de ATR micro-mecanizada en acero inoxidable 316L. La celda tiene tres partes (Fig. 6): (i) el cuerpo superior que posee perforaciones para el control de la temperatura por medio de la circulación de un

fluido calefactor, una cavidad para alojar un O-ring de Viton y los puertos de entrada y salida con la geometría antes descrita; (ii) el cuerpo inferior, donde el IRE se ajusta al O-ring definiendo un volumen total de $60 \mu\text{L}$ ($3,4 \times 0,25 \times 70,7 \text{ mm}$); (iii) las piezas para colocar los espejos para enfocar el haz de IR. Los puertos de entrada y salida tienen conexiones del tipo volumen cero (Vici-Valco) que conectan un tubo de $1/16''$ a la válvula de tres vías (Fig. 2). Notar que mediante estas conexiones no existe cambio de diámetro interno que distorsionen el flujo y/o produzcan volúmenes muertos antes del ingreso a la celda.

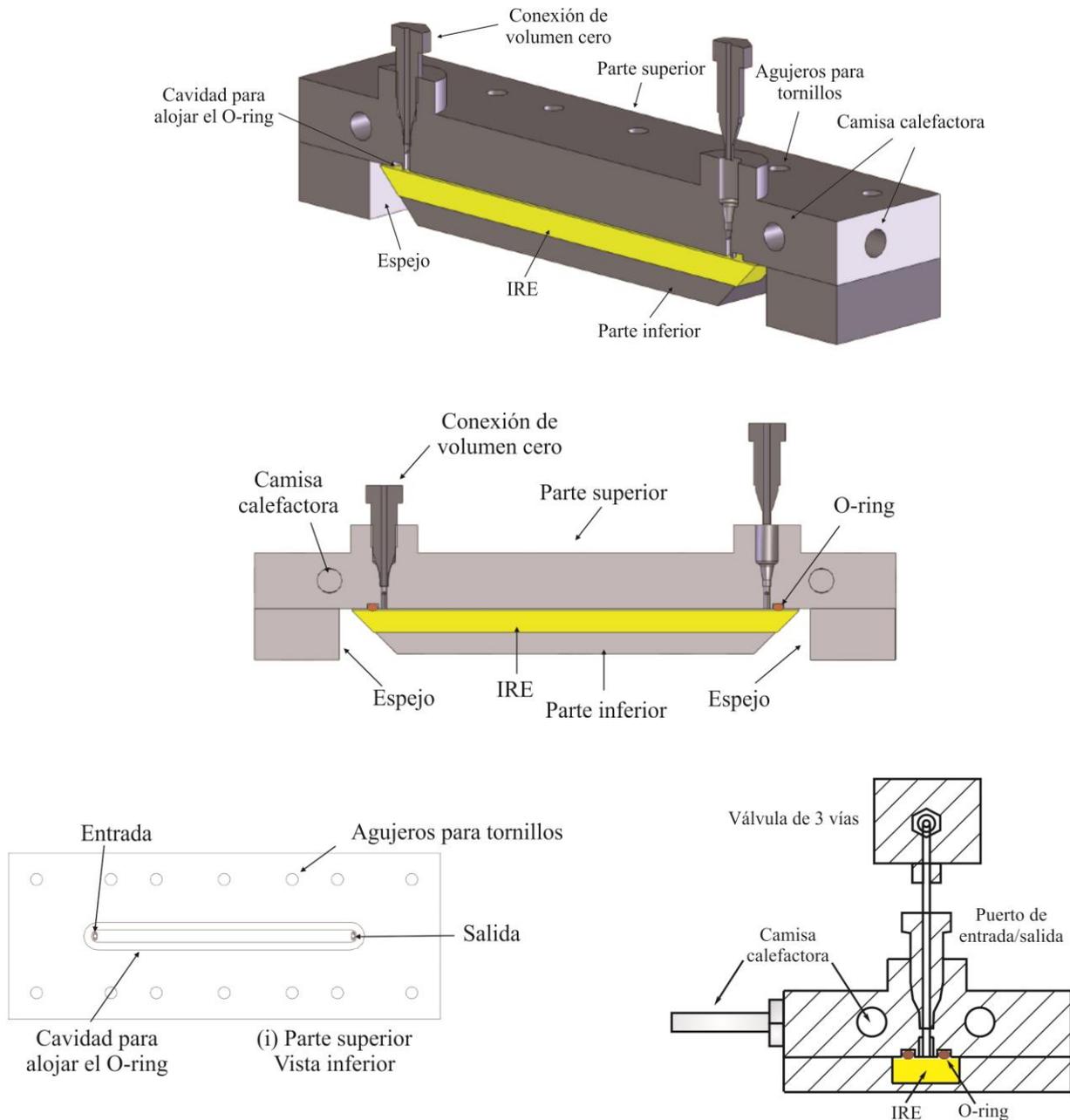


Figura 6. Esquema de las partes principales de la celda de ATR (ver texto); y detalles de los puertos de entrada/salida.

Caracterización del transporte de masa

Se estudió experimentalmente la fluido-dinámica de la celda por medio del intercambio de dos líquidos mutuamente insolubles: agua y tetracloruro de carbono. En la Fig. 7A se muestra la evolución de la señal IR integrada del agua [$\delta(\text{OH}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$] luego del cambio de

tetracloruro de carbono a agua, para tres caudales diferentes $Q_v = 0,8; 1,5$ y $2,2$ mL/min. En este caso, dominan las fuerzas de tensión superficiales y un fluido empuja el otro a lo largo de la celda, con una velocidad igual a la velocidad media U . El tiempo igual cero fue impuesto para el momento en que se realizó el cambio de la válvula. Considerando el volumen geométrico de la celda ($60 \mu\text{L}$) los tiempos de residencia esperados ($\tau = LS/Q_v$) para los tres caudales son $4,5; 2,4$ y $1,6$ s, respectivamente. Como se muestra en la Fig. 7A, los tiempos de residencia obtenidos experimentalmente concuerdan con los esperados. En las señales observadas hay un retraso debido al volumen del tubo de conexión entre la válvula y la celda. Este experimento permite corregir el tiempo de retraso en nuevas mediciones. En contraste, la celda comercial utilizada como referencia, la cual tiene un volumen estimado en $500 \mu\text{L}$, muestra un largo tiempo de intercambio y la imposibilidad de intercambiar completamente el agua y el tetracloruro debido a la presencia de importantes volúmenes muertos (ver Fig. 7B).

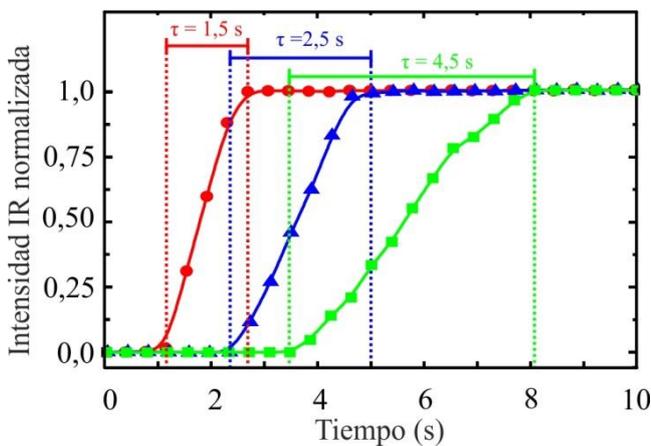


Figura 7A: Señal IR normalizada del agua [$\delta(\text{OH}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$] luego del cambio de CCl_4 a H_2O para $Q_v = 0,8$ (cuadrados); $1,5$ (triángulos) y $2,2$ mL/min (círculos). El tiempo de residencia de la celda (τ) se calcula como el tiempo en que la señal IR alcanza el máximo de intensidad menos el tiempo de retardo.

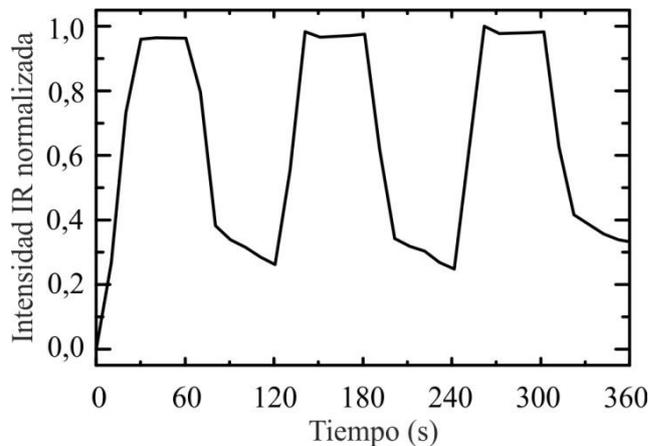


Figura 7B: Señal IR normalizada del agua [$\delta(\text{OH}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$] durante ciclos de cambio de CCl_4 a H_2O utilizando la celda comercial (Pike Technologies) ($Q_v = 1,5$ mL/min, $\omega = 16,7$ mHz).

Seguidamente se estudiaron experimental y teóricamente los fenómenos de transporte dentro de la celda durante el intercambio de agua pura a una solución con solutos de diferentes coeficientes de difusión, siguiendo en el tiempo las señales infrarrojas integradas con la celda de ATR y por medio de simulaciones en diferencias finitas. Cabe recordar nuevamente, que el haz de IR sólo mide ca. $2 \mu\text{m}$ por encima del IRE. Se realizaron experimentos donde se cambió de agua pura a una solución acuosa de alcohol iso-propílico (coeficiente de difusión, $D_i = 3,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [0]) ($0,65 \text{ M}$) o Tritón X-100 ($D_i = 6,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [0]) ($0,086 \text{ M}$), utilizando caudales de $0,8; 1,5$ y $2,2$ mL/min. Las experiencias se realizaron en la celda optimizada y en la celda comercial como referencia. Se tomaron espectros IR resueltos en el tiempo con una velocidad de $1 \text{ espectro}/0,39 \text{ s}$ para registrar con detalle el transitorio. En la Fig. 8A se muestran las señales IR integradas para el alcohol iso-propílico [$\nu(\text{CO}) = 1126 \text{ cm}^{-1}$] y en la en la Fig. 8B para el Tritón X [$\nu(\text{COC}) = 1097 \text{ cm}^{-1}$] utilizando la celda optimizada. A modo de ejemplo, en la Fig. 9 se muestra la evolución de la señal de alcohol iso-propílico [$\nu(\text{CO}) = 1126 \text{ cm}^{-1}$] utilizando la celda comercial.

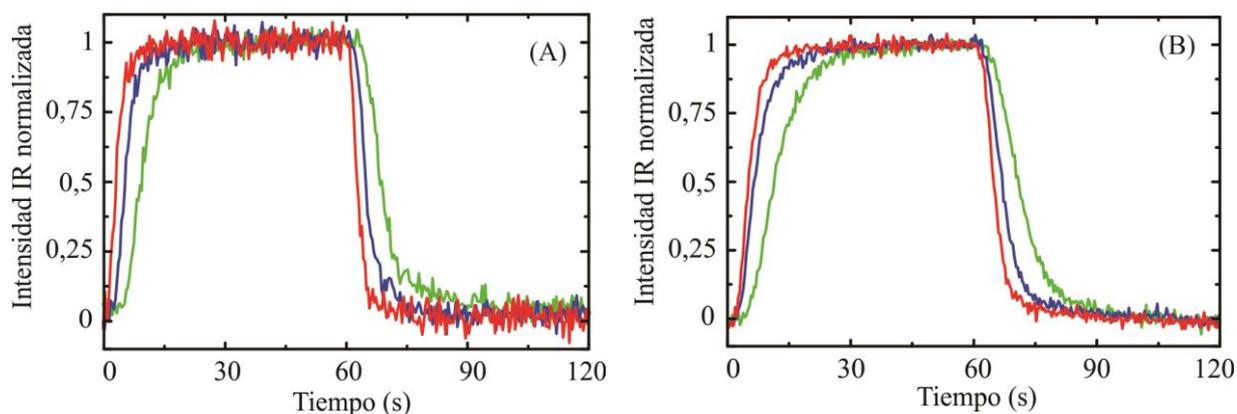


Figura 8. Evolución de la señal IR integrada para $Q_v = 0,8$ (verde); $1,5$ (azul) y $2,2$ mL/min (rojo) utilizando la celda optimizada. (A) Alcohol iso-propílico [$\nu(\text{CO}) = 1126 \text{ cm}^{-1}$] y (B) Tritón-X [$\nu(\text{COC}) = 1097 \text{ cm}^{-1}$].

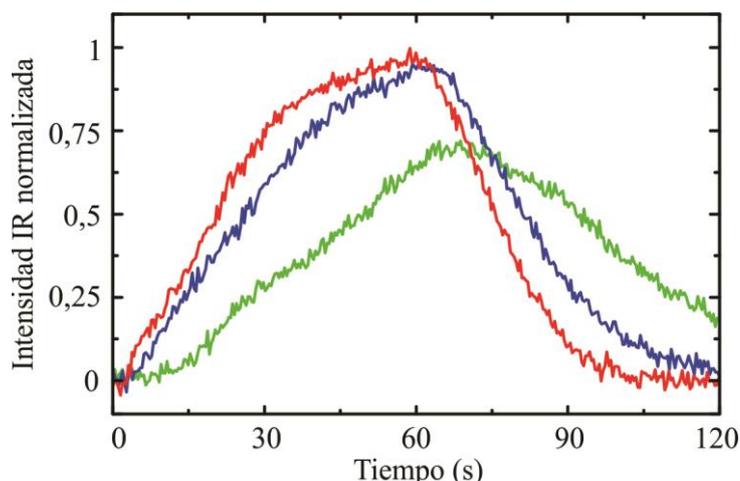


Figura 9. Evolución de la señal de IR integrada de alcohol iso-propílico [$\nu(\text{CO}) = 1126 \text{ cm}^{-1}$] para $Q_v = 0,8$ (verde); $1,5$ (azul) y $2,2$ mL/min (rojo), utilizando la celda comercial.

Los resultados obtenidos en la celda comercial mostraron que se necesitan tiempos excesivamente grandes para llenar y vaciar la celda con un soluto debido a su gran volumen y a las zonas de retro-mezclado (Fig. 9). En contraste, la celda optimizada muestra un cambio rápido de ambos solutos. Sin embargo, puede observarse que el tiempo necesario para llenar y vaciar la celda con el soluto es mayor que el tiempo de residencia teórico y que depende del soluto en cuestión (Tabla I). Este comportamiento indica que pueden existir limitaciones de transporte en la celda [0].

Tabla I. Comparación del tiempo de intercambio para diferentes solutos con el tiempo de residencia de la celda

Caudal (mL/min)	2.2	1.5	0.8
Tiempo de residencia ^a (s)	1.6	2.5	4.5
Tiempo de cambio de iso-propanol ^b (s)	9.0	13.5	18
Tiempo de cambio de Tritón X ^b (s)	14	20	26

^a Obtenido del cambio de $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$.

^b Calculado como el tiempo necesario para que la señal de IR alcance el 99% del valor máximo de intensidad menos el tiempo de retardo.

En las Figuras 10A y B se muestran las imágenes a tiempos seleccionados, obtenidas mediante los cálculos, durante el intercambio de solvente/solución a diferentes tiempos para la solución de alcohol iso-propílico (Fig. 10A) y para la solución de tritón-X (Fig. 10B). Como se observa en las figuras, la baja velocidad del fluido en la parte inferior y en la parte superior comparadas con la velocidad en el centro de la celda, hacen que al soluto le tome tiempos mayores alcanzar la concentración de estado estacionario. Es decir, que el barrido del soluto está gobernado por la convección-difusión. Urakawa et al. [0] reportaron resultados similares.

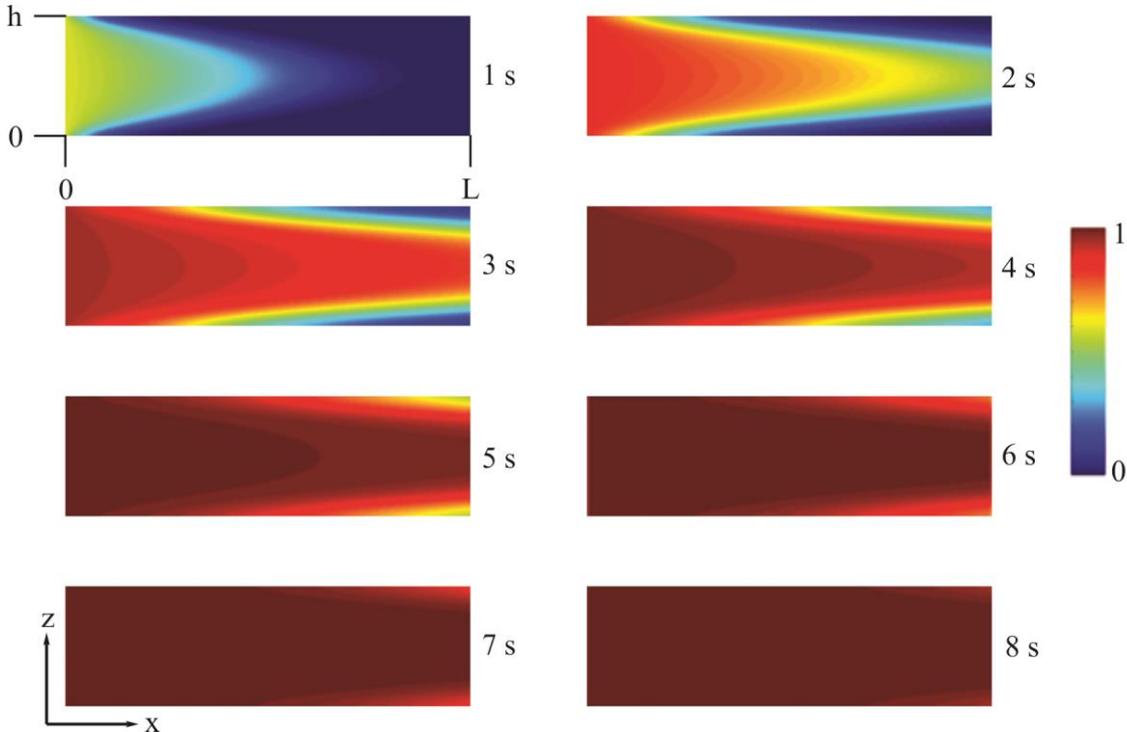


Figura 10A. Imágenes instantáneas de los resultados del modelo de convección-difusión durante el cambio de agua a iso-propanol (0,65 M). h y L representan la altura y largo de la celda, respectivamente. La barra de color representa la concentración normalizada del soluto dentro de la celda.

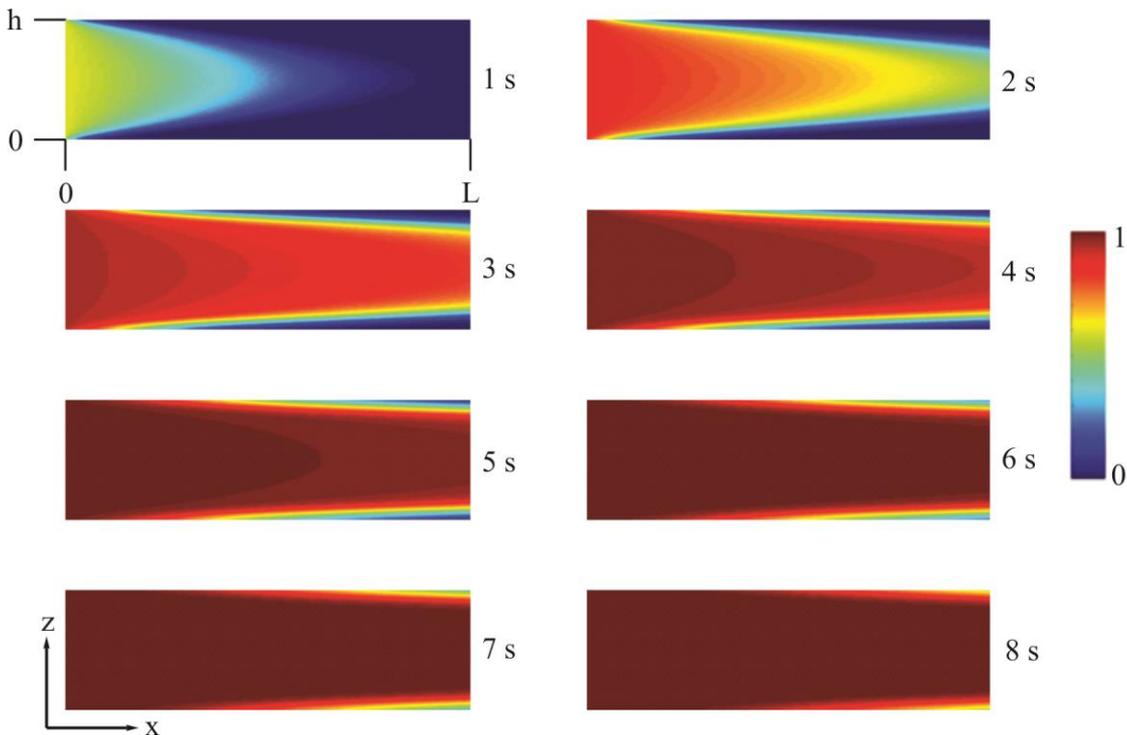


Figura 10B. Imágenes instantáneas de los resultados del modelo de convección-difusión durante el cambio de agua a tritón-X (0,65 M).

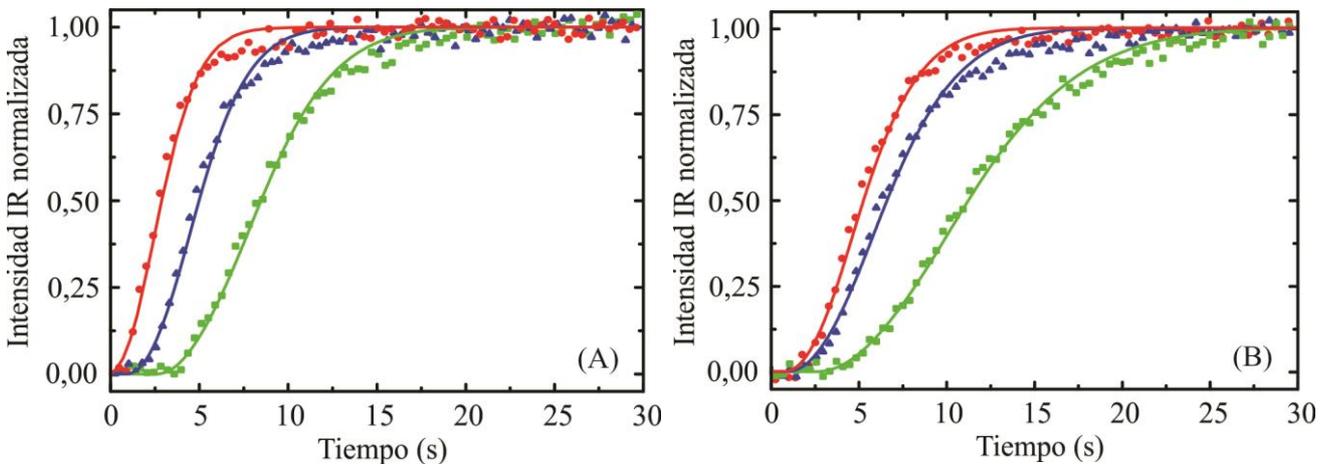


Figura 11. Intensidad IR normalizada en función del tiempo para (A) el cambio de agua pura a la solución de alcohol iso-isopropílico [$v(\text{CO}) = 1126 \text{ cm}^{-1}$], y (B) el cambio de agua pura a la solución de tritón-X [$v(\text{COC}) = 1097 \text{ cm}^{-1}$]; a diferentes caudales: 0,8 (verde); 1,5 (azul) y 2,2 mL/min (rojo). Los símbolos son los datos experimentales y las líneas las predicciones del modelo de convección-difusión.

En la Fig. 11 se comparan las respuestas de las señales de alcohol iso-propílico y tritón-X de los experimentos para diferentes caudales y el modelo de convección-difusión considerando la profundidad de penetración del haz evanescente (ecs. 10-16). Como se observa en las figuras, el acuerdo entre los resultados experimentales y el modelo es excelente, y sólo se detectan desviaciones menores (<5%) a la salida de la celda debido a los efectos de los puertos de entrada y salida, los cuales no fueron considerados en el modelo 2D.

La diferencia de tiempos requeridos en alcanzar la concentración de estado estacionario entre las soluciones de alcohol iso-propílico y el tritón-X puede ser atribuido al bajo coeficiente de

difusión de éste último. Estos resultados muestran que la celda optimizada de ATR-FTIR permite el cambio rápido de reactivos, aunque el tiempo necesario para alcanzar una concentración homogénea cerca del IRE, donde el catalizador es depositado, está limitado por un régimen de convección-difusión.

Es importante notar, que este es un problema general de cualquier celda de ATR, más significativo aún en las celdas que no presentan un flujo optimizado, el cual no es tenido en cuenta cuando se realizan mediciones cinéticas [0].

Evaluación de los límites operacionales

Evaluación de los límites operacionales en un film no poroso

La determinación de velocidades de reacción requiere la consideración completa de los aspectos ingenieriles de los reactores *operando*. Como se mencionó anteriormente, el objetivo de la optimización de la celda de ATR es permitir la medición de procesos cinéticos en la interfase líquido/sólido, como ser procesos de adsorción y reacciones superficiales en catalizadores heterogéneos. En este sentido, los datos obtenidos en experimentos transitorios deben estar en control químico, idealmente, sin limitaciones de transporte de masa. Sin embargo, como se demostró antes, el régimen de convección-difusión gobierna el transporte de los reactivos a la superficie del IRE, donde el catalizador es depositado. Por lo tanto, deben determinarse los límites operacionales de la celda. Recientemente, un problema similar fue estudiado por Gervais *et al.* [0] y Hansen *et al.* [0] para la operación apropiada de un sensor en un sistema micro-fluidico basado en Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR). Vale la pena notar que, a diferencia de los dispositivos SPR, la celda de ATR permite, en algunos casos, medir simultáneamente la concentración de los reactivos en solución y el cubrimiento de las especies adsorbidas sobre los sitios superficiales [0].

A continuación, se analizará el caso más simple, el cual es el proceso adsorción-desorción molecular (no disociativa) en un film no poroso. La ecuación que describe la evolución temporal de la concentración superficial, $\Gamma(x, t)$, es:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k_a C_i^w (\Gamma_0 - \Gamma) - k_d \Gamma \quad (18)$$

donde, k_a y k_d son las constantes de adsorción y desorción (independientes del cubrimiento), C_i^w es la concentración del soluto en la superficie del catalizador ($z = 0$), y Γ_0 es el número total de sitios. Notar, como se dijo antes, que no se consideran gradientes de concentración en la dirección- y . Idealmente, la concentración cerca del IRE en la celda ATR debe ser igual a la concentración en la solución para cualquier tiempo luego del tiempo necesario para completar el intercambio de reactivos, lo que significa estar en condiciones de control químico, sin resistencias a la transferencia de masa. En este caso, la ecuación 18 se puede resolver fácilmente dando:

$$\ln \left(1 - \frac{\theta}{\theta_\infty} \right) = -(k_a C_i^w + k_d) t \quad (19)$$

donde, $\theta = \Gamma / \Gamma_0$ es el cubrimiento relativo, y θ_∞ es el cubrimiento en estado estacionario. De este modo se obtiene la relación θ / θ_∞ en función del tiempo.

Ajustando los resultados experimentales con la ecuación 12 se puede obtener las constantes k_a y k_d , ya que la constante

$$K_{eq} = k_a/k_d$$

de equilibrio se puede obtener de isotermas de adsorción medidas en la misma celda de ATR [0-0].

Cuando hay presentes limitaciones a la transferencia de masa, la concentración superficial $\theta(t)$

, contiene información del proceso químico, como así también, del proceso de difusión. En este caso, la ecuación 18 debe resolverse numéricamente junto con las ecuaciones 10-14, reemplazando la condición de contorno de la ec. 12 por:

$$z = 0; \quad D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \quad (20)$$

con la siguiente condición inicial:

$$t = 0, 0 \leq x \leq L, \quad \Gamma = 0 \quad (21)$$

En la Fig. 12 se muestra esquemáticamente el proceso de adsorción en la celda. Con el fin de simplificar el análisis de las diferentes variables que afectan la performance operativa de la celda de ATR, se realizó un análisis adimensional. Así, el balance de masa par la especie i toma la forma:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial \tau} + \alpha \cdot Pe \cdot v_\eta^*(h^*) \cdot \frac{\partial C_i^*}{\partial \eta} = \alpha^2 \cdot \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial h^{*2}} \quad (22)$$

$$C_i^* = \frac{C_i}{C_i^0} \quad \tau = \frac{D_i}{h^2} t \quad \eta = \frac{x}{L}; \quad h^* = \frac{z}{h} \quad v_\eta^*(h^*) = 6(h^* - h^{*2}) \quad \alpha = \frac{h}{L}$$

donde, $Pe = \frac{Uh}{D_i}$ es un factor geométrico y

es el número de Péclet, el cual representa la relación entre la velocidad de los procesos de convección y difusión. Asimismo, la ecuación para el cubrimiento es:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \beta \cdot Bi [C_i^*(1 - \theta) - \overline{K_D} \theta] \quad (23)$$

$$\beta = \frac{C_i^0 h}{\Gamma_0} \quad Bi = \frac{k_a \Gamma_0 h}{D_i}$$

donde, $\overline{K_D} = \frac{k_d}{k_a C_i^0}$ es la capacidad de adsorción relativa; Bi es el número de Biot; y

es la constante de equilibrio de desorción adimensional. La condición de contorno correspondiente es:

$$h^* = 0; \quad \frac{\partial C_i^*}{\partial h^*} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (24)$$

β

La capacidad relativa de adsorción β es la relación entre la concentración de la solución y la concentración de sitios superficiales totales, esto significa que, pequeños β llevan a largos

tiempos de saturación. El número de Biot representa la relación entre las velocidades de

$$Bi \ll 1$$

adsorción máxima y de difusión del reactivo. Cuando $Bi \ll 1$, el transporte de masa está

$$Bi \gg 1$$

limitado por la reacción superficial, mientras que para el transporte se vuelve limitado por la difusión [0]. Sin embargo, este número adimensional no tiene en cuenta el

$$Da = \frac{k_a \Gamma_0}{k_l}$$

transporte por convección. Para esto, el número de Damköhler, es una mejor representación de la relación entre la velocidad de adsorción y el flujo de reactivos desde el seno de la solución a la superficie reactiva, considerando la convección y la difusión [0]. En esta expresión, k_l es el coeficiente de transferencia de masa, calculado como [0,0]:

$$k_l = 1.2819 Pe^{1/3} \frac{D_i}{L^{1/3} h^{2/3}} \tag{25}$$

Entonces, el número de Damköhler se puede relacionar con los números de Biot y Péclet como:

$$Bi/Da = 1.2819 (\alpha Pe)^{1/3} \tag{26}$$

Una condición experimental razonable, considerando la propagación de errores involucrada en una medida experimental en una celda de ATR, puede ser que la velocidad de reacción observada se desvíe hasta un 10% de la teórica [0]. Este criterio requiere que la concentración del reactivo *i* en la superficie ($z = 0$) debe ser al menos el 90% de la concentración en el seno de la solución, es decir, para considerar que el proceso se encuentra en condiciones de control químico. En este caso, el número de Damköhler debe ser menor a 0,1. Considerando este criterio, es posible identificar el rango operativo de condiciones en que pueden medirse parámetros cinéticos en nuestra celda de ATR.

Para ilustrar el desempeño del modelo planteado, se resolvió el modelo de transporte con adsorción con datos típicos tomados de la literatura para la adsorción de proteínas [0,0]:

$$D_i = 1 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s} \quad \Gamma = 7 \times 10^{-13} \frac{mol}{cm^2} \quad C_i^0 = 1 \mu M \quad K_{sq} = 1 \times 10^8 M^{-1}$$

$$Q_v = 2,2 \text{ mL/min} \quad Pe \approx 10^5 \quad \text{El caudal volumétrico}$$

fue , dando un . En la Tabla II se muestra el valor de los parámetros utilizados en los cálculos.

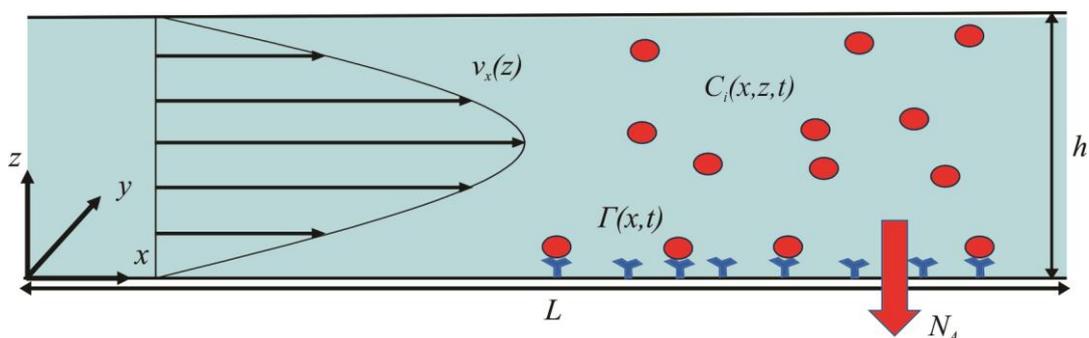


Figura 12. Esquema del proceso de adsorción/desorción sobre un film no poroso en la celda de ATR.

Tabla II. Parámetros utilizados para las simulaciones y los correspondientes números de Bi y Da

Simulación	1	2	3
------------	---	---	---

$k_a [M^{-1}s^{-1}]$	5×10^3	5×10^4	5×10^5
Da	0.093	0.93	9.3
Bi	0.875	8.75	87.5

En la Fig. 13 se muestra la concentración del soluto en la solución en función de la altura de la celda para diferentes números de Damköhler, y para diferentes posiciones a lo largo de la dirección- x (cerca de la entrada y cerca de la salida). Los perfiles de concentración se tomaron a $t = 12,5s$, el cual es el tiempo en que la concentración en el seno de la solución y en la superficie alcanzaban el estado estacionario en un experimento en blanco (sin adsorción). Como se ve en la Fig. 13, el gradiente de concentración en la dirección- z aumenta con el Da . Para un $Da = 0,093$; solo se observa un pequeño gradiente de concentración, el cual permite realizar mediciones en control químico, en acuerdo con el criterio pre-fijado (concentración en la superficie de al menos el 90% de la concentración en el seno de la solución).

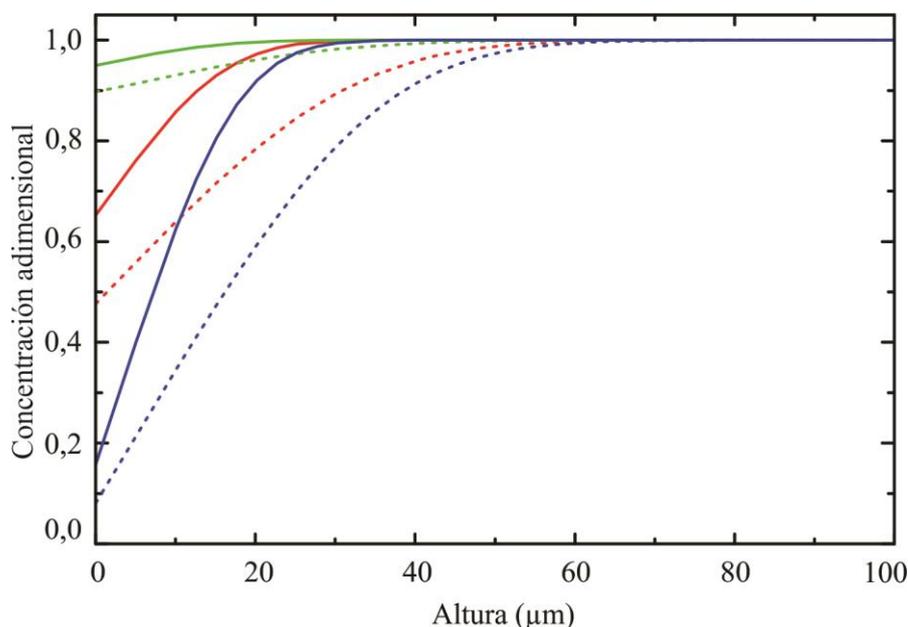


Figura 13. Concentración normalizada del adsorbato en función de la altura de la celda a $t = 12,5 s$, para diferentes posiciones a lo largo de la dirección- x , cerca de la entrada (1 cm, líneas llenas) y cerca de la salida (7 cm, líneas de puntos). Los colores hacen referencia a los números de Damköhler: 0,093 (verde); 0,93 (rojo) y 9,3 (azul).

La técnica de ATR permite en algunos casos distinguir cuando existen problemas importantes de transporte de masa mediante a la observación simultánea de las señales IR del/los adsorbato/s en solución y unidos a la superficie. En la Fig. 14 se compara la evolución del cubrimiento superficial sin limitaciones de transporte y con un 10% de desviación ($Da = 0,093$), donde se ve que la evolución es prácticamente idéntica. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, cuando se estudia un sistema desconocido, la respuesta durante el experimento transitorio de la concentración del adsorbato en solución representa una información más confiable. En la Fig. 15 se muestra la evolución de la concentración normalizada del adsorbato en solución vista por el haz de IR en un experimento blanco (sin adsorción) y con los número de Damköhler de la Tabla II. Como se mostró antes, en un

experimento transitorio blanco, sin adsorción, se alcanza el estado estacionario en ca. 12 s. A medida que aumenta el número de Damhköler, aumenta la desviación de la evolución de dicha señal, indicando la presencia de problemas de transferencia de masa.

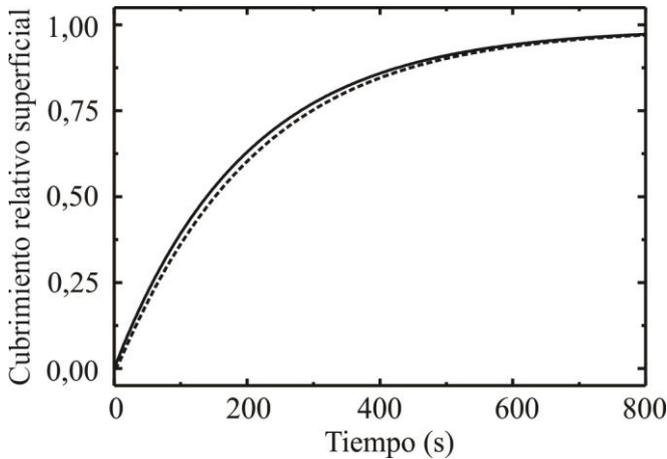


Figura 14. Cubrimiento relativo superficial en función del tiempo, para el proceso de adsorción sin limitaciones de transferencia de masa (línea llena) y con $Da = 0,093$ (línea de puntos).

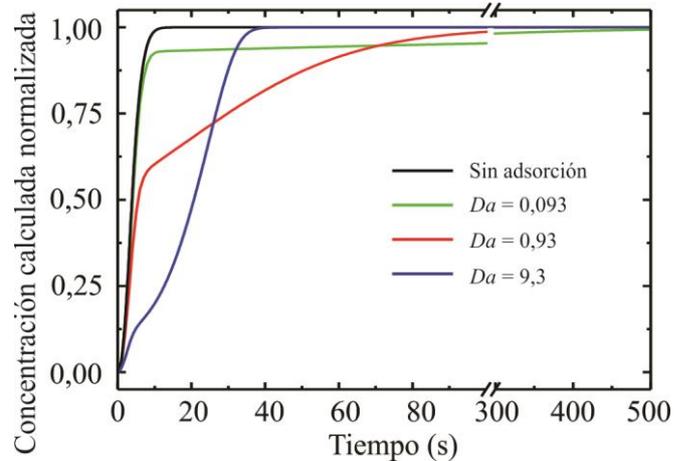


Figura 15. Concentración normalizada del adsorbato en solución (calculada con el modelo) vista por el haz de IR en un experimento blanco y con los números de Damhköler de la Tabla II.

Para resumir, en la Fig. 16 se muestra el número de Biot en función del número de Péclet, lo cual permite definir una zona operacional donde se asegura estar en control químico (con el criterio adoptado). La línea inferior correspondiente a $Da < 0,1$; lo cual satisface la condición de control químico, donde la desviación de la velocidad de reacción es, como mínimo, del 90% de la real. Para mayores números de Da , se obtiene un régimen intermedio donde la velocidad de reacción está influenciada por la velocidad de reacción intrínseca, como así también, por la velocidad de transferencia de masa. En esta zona, se pueden obtener parámetros cinéticos resolviendo numéricamente el modelo completo. Finalmente, en la parte superior del gráfico, la transferencia de masa controla el proceso y es imposible obtener valores cinéticos (control difusivo). Este gráfico sirve como una guía práctica para determinar los límites operacionales de una celda de ATR.

Evaluación de los límites operacionales en un lecho poroso

Como se describió anteriormente, se pueden realizar mediciones de ATR de un catalizador depositado en forma de polvo sobre el IRE. En este caso, se forma un lecho poroso de unos pocos micrones sobre el cristal. Esta forma de deposición es mucho más atractiva en catálisis heterogénea, ya que permite trabajar con los catalizadores industrialmente utilizados. Por lo tanto, resulta imprescindible realizar el análisis de los límites operacionales de la celda de ATR para un catalizador depositado en forma de polvo.

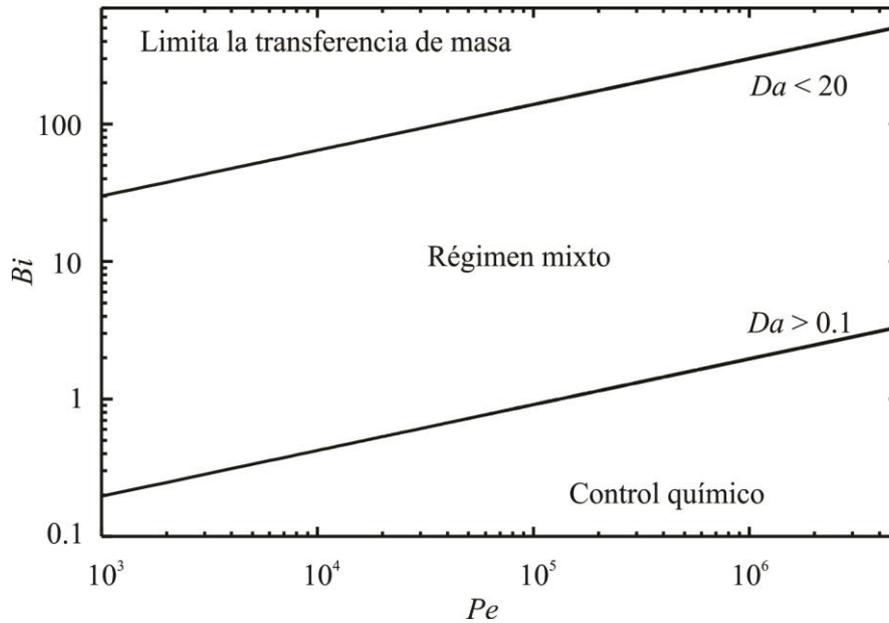


Figura 16. Límites operativos de la celda de ATR definidos en un diagrama de números de Biot-Péclet, utilizando como criterio el número de Damköhler para diferenciar los regímenes de transporte de masa.

Como en el caso del film no poroso, se analizará el caso más simple, el cual es el proceso adsorción-desorción molecular. En el primer problema la adsorción se daba sobre el film en la superficie del IRE, y como se obviaron los gradientes de concentración en la dirección- y , la concentración superficial Γ solo es función de la dirección- x y del tiempo ($\Gamma(x, t)$). En la Fig. 17 se muestra un esquema del proceso de adsorción/desorción en un film poroso dentro de la celda de ATR. En este nuevo caso, la concentración superficial es también función de la dirección- z , y $\Gamma(x, z, t)$ está dada por la ecuación análoga a la 18:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k_a C_i (\Gamma_0 - \Gamma) - k_d \Gamma \tag{27}$$

C_i

donde, la concentración C_i , ahora, es la concentración en el lecho poroso. En la ausencia de límites de transferencia de masa, esta ecuación puede integrarse, obteniendo la ecuación 19. En C_i

el caso de existencia de limitaciones a la transferencia de masa, la concentración Γ y, por lo

tanto, la concentración superficial Γ no serán uniformes en el lecho, por lo que deberán obtenerse numéricamente. Para esto, debe plantearse el modelo de balance de masa con adsorción. Este problema es similar al presente en micro-reactores [0-0], pero con la geometría característica de la celda de ATR.

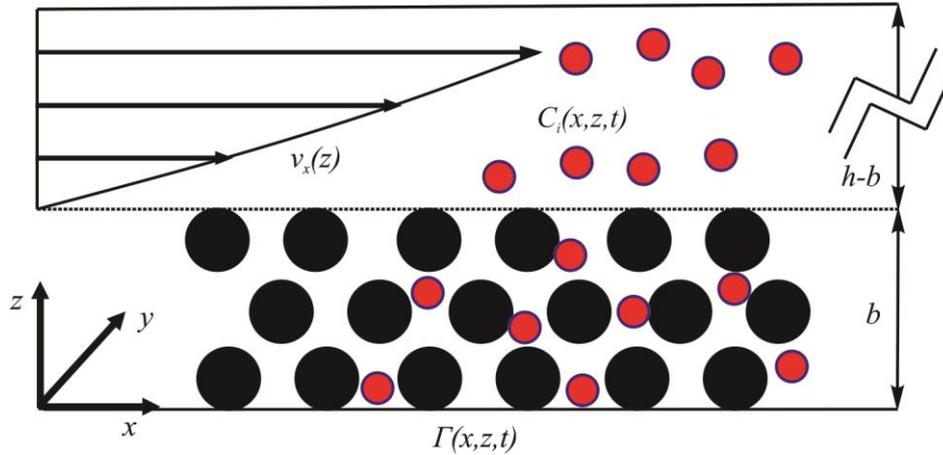


Figura 17. Esquema del proceso de adsorción/desorción sobre un lecho poroso en la celda de ATR.

Considerando un lecho de altura b (del orden de micrones), puede escribirse el balance de masa para el adsorbato en el lecho poroso en base al modelo pseudo-contínuo [0]:

$$0 < z < b; \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right) - \varepsilon^{-1} a_v [k_a C_i (\Gamma_0 - \Gamma) - k_d \Gamma] \quad (28)$$

$$D_{ef} \qquad \qquad \qquad \varepsilon \qquad \qquad \qquad a_v$$

donde, D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo en el lecho, ε es la porosidad del lecho y a_v es el área superficial por unidad de volumen. Notar, que se adoptó que el fluido está estanco en el lecho, es decir, que la velocidad del fluido es cero dentro del lecho. Para $b < z < h$, el balance de masa para la especie i está dado por la ecuación 10 y la velocidad del fluido por la ecuación 11.

Estas ecuaciones se acoplan con la ecuación 28 imponiendo que en $z=b$ la concentración C_i y el

flujo $\left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)$ a través de la interfase deben ser iguales calculados por medio de las ecuaciones 10 y 28. Esta última condición, puede escribirse como:

$$z = b; \quad D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{\text{líquido}} = D_{ef} \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{\text{lecho}} \quad (29)$$

La cual es requerida para resolver numéricamente el modelo acoplado.

Con el propósito de nuestro análisis en lo siguiente, la ecuación 29 puede re-escribirse en términos del coeficiente de transferencia de masa k_l (ecuación 25) como:

$$z = b; \quad k_l (C_i^0 - C_i^b) = D_{ef} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (30)$$

$$C_i^b$$

donde, C_i^b es la concentración del adsorbato en $z=b$. Las demás condiciones de contorno y condición inicial para la ecuación 28 son:

$$x = 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (31) \qquad z = 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial b} = 0 \quad (32)$$

$$x = L; \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (33) \qquad t = 0; \quad C_i = 0 \quad (34)$$

Con el fin de simplificar el análisis de las diferentes variables que afectan el proceso, se realizó un análisis adimensional. Así, el balance de masa par la especie i toma la forma:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial \tau_D} = \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial b^{*2}} + \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial \eta^2} \gamma^2 - \phi_{cl}^2 [C_i^*(1 - \theta) - \overline{K_D} \theta] \quad (35)$$

$$\tau_D = \frac{D_{ef}}{b^2} t \quad b^* = \frac{z}{b} \quad \eta = \frac{x}{L} \quad \gamma = \frac{b}{L} \quad \phi_{cl}$$

donde, τ_D , b^* , η , γ es un factor geométrico y ϕ_{cl} es el módulo de Thiele

$$\phi_{cl}^2 = \frac{\varepsilon^{-1} a_v k_a \Gamma_0 b^2}{D_{ef}} \quad C_i^* \quad \theta \quad \overline{K_D}$$

para el lecho catalítico definido como $[0,0]$: τ_D , b^* y η son las variables adimensionales definidas anteriormente. El módulo de Thiele representa la relación entre la

$$\phi_{cl} \ll 1$$

máxima velocidad de reacción química con la velocidad de difusión. Cuando $\phi_{cl} \gg 1$, el

$$\phi_{cl} \gg 1$$

transporte de masa está limitado por la reacción superficial, mientras que para $\phi_{cl} \ll 1$ el transporte se vuelve limitado por la difusión [0]. Sin embargo, este número adimensional no tiene en cuenta el transporte por convección. Para esto, se realiza un análisis adimensional de la ecuación 29:

$$Sh(1 - C_i^{*b}) = \frac{\partial C_i^*}{\partial b^*} \quad (36)$$

$$C_i^{*b} \quad Sh = \frac{k_i b}{D_{ef}}$$

donde, C_i^{*b} es la concentración normalizada en $z=b$ y Sh es el número de Sherwood. Este número representa la relación entre la transferencia de masa por convección y el transporte por difusión. Para realizar un análisis práctico del sistema de ecuaciones, se pueden realizar algunas simplificaciones en la ecuación 29. Como b es mucho menor que L , se puede: (i) suponer estado cuasi-estacionario [0] y (ii) eliminar de la ecuación el transporte difusivo en

$$\left(\gamma = \frac{b}{L} \rightarrow 0 \right)$$

dirección- x . La condición (i) se debe a que b es muy pequeño, con lo cual, los

$$\left(\tau_D = \frac{D_{ef}}{b^2} t \rightarrow \infty \right)$$

perfiles de concentración se establecen prácticamente en forma instantánea. Con estas simplificaciones la ecuación y las condiciones de contorno quedan definidas como:

$$\frac{\partial^2 C_i^*}{\partial b^{*2}} = \phi_{cl}^2 C_i^* \quad (37)$$

$$b^* = 0; \quad \frac{\partial C_i^*}{\partial b^*} = 0 \quad (38)$$

$$b^* = 1; \quad Sh(1 - C_i^{*b}) = \frac{\partial C_i^*}{\partial b^*} \quad (39)$$

La ecuación 37 junto con las condiciones de contorno 38 y 39 pueden resolverse de forma analítica dando:

$$C_i^* = \frac{\cosh(\phi_{cl} \cdot b^*)}{\cosh(\phi_{cl})} \frac{1}{\Phi} \quad (40)$$

$$\Phi = \left[\frac{\phi_{cl} \cdot \tanh(\phi_{cl})}{Sh} + 1 \right]$$

donde, $\phi_{cl} \rightarrow 0$. Entonces, la condición necesaria para evitar gradientes en el lecho poroso es: Φ queda:

$$\Phi = \frac{\phi_{cl}^2}{Sh} + 1 \tag{41}$$

Seguindo el mismo criterio establecido antes para la adsorción sobre un film no poroso, se requiere que la concentración del reactivo i en la superficie del lecho poroso ($z = b$) debe ser al menos el 90% de la concentración en el seno de la solución, para considerar condición de control químico. En este caso, la relación ϕ_{cl}^2/Sh debe ser menor a 0,1. Considerando este criterio, es posible identificar el rango operativo de condiciones en que pueden medirse parámetros cinéticos en nuestra celda de ATR.

Como ejemplo, se resolvió el modelo de transporte con adsorción con los siguientes datos: $D_i = 1 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$, $D_{ef} = 4 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$, $\Gamma = 5 \times 10^{-12} \frac{mol}{cm^2}$, $C_i^0 = 1 \times 10^{-4} M$, $K_{eq} = 1 \times 10^5 M^{-1}$, $b = 1 \mu m$, $dp = 20 nm$, $\alpha_v = 1,5 \times 10^6 cm^{-1}$. El caudal volumétrico fue $Q_v = 2.2 mL/min$, dando un $Pe \approx 10^5$ y un número de Sherwood $Sh = 4,4 \times 10^{-2}$. En la Tabla III se muestra el valor de los parámetros utilizados en los cálculos.

Tabla III. Parámetros utilizados para las simulaciones y los correspondientes números de Bi y Da

Simulación	1	2	3
$k_a [M^{-1}s^{-1}]$	3×10^1	3×10^2	3×10^3
ϕ_{cl}	$3,9 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-1}$
ϕ_{cl}^2/Sh	0,088	0,88	8,8

En la Fig. 18 se muestra la concentración del soluto en la solución en función de la altura de la celda para diferentes relaciones de ϕ_{cl}^2/Sh , y para diferentes posiciones a lo largo de la dirección- x (cerca de la entrada y cerca de la salida). Los perfiles de concentración se tomaron a $t = 12,5s$, el cual es el tiempo en que la concentración en el seno de la solución y en la superficie alcanzaban el estado estacionario en un experimento en blanco (sin adsorción). Esta figura es análoga a la Fig. 13 para el caso del film no poroso. Como se ve en la Fig. 18, el

gradiente de concentración en la dirección- z aumenta con la relación ϕ_{cl}^2/Sh . Para una relación de 0,088; solo se observa un pequeño gradiente de concentración, el cual permite realizar mediciones en control químico de acuerdo con el criterio pre-fijado. Asimismo, se observa que el perfil de concentración en el lecho poroso es prácticamente plano, donde solo hay una caída del 5% en el alto del lecho para la relación más desfavorable $\phi_{cl}^2/Sh = 8,88$.

del 5% en el alto del lecho para la relación más desfavorable $\phi_{cl}^2/Sh = 8,88$.

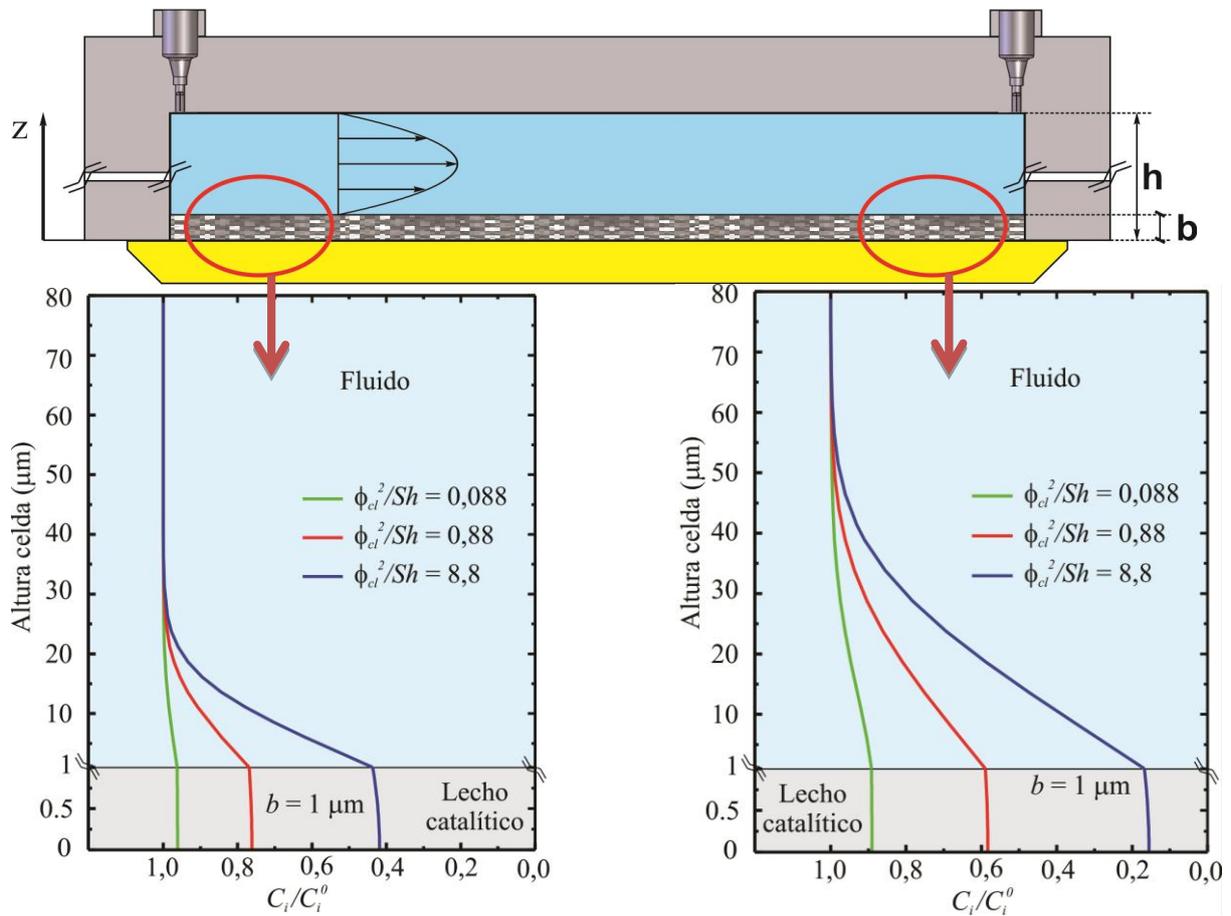


Figura 18. Concentración normalizada del adsorbato en función de la altura de la celda, en $t = 12,5$ s, para diferentes posiciones a lo largo de la dirección- x , cerca de la entrada (1 cm, izquierda) y cerca de la salida (7 cm, derecha). Los colores hacen referencia a la relación ϕ_{cl}^2/Sh

relación : 0,088 (verde); 0,88 (rojo) y 8,8 (azul).

Del mismo modo en que se realizó en la sección anterior, en la Figura 19 se compara la evolución del cubrimiento superficial sin limitaciones de transporte y con un 10% de desviación ($\phi_{cl}^2/Sh = 0,088$), observándose que la evolución es prácticamente idéntica. Por su parte, la Fig. 20 muestra la evolución de la concentración normalizada del adsorbato en solución detectada por el haz de IR en un experimento blanco (sin adsorción) y con los números de la Tabla III. A medida que aumenta la relación ϕ_{cl}^2/Sh , aumenta la desviación de la evolución de dicha señal, indicando la presencia de problemas de transferencia de masa externos del lecho.

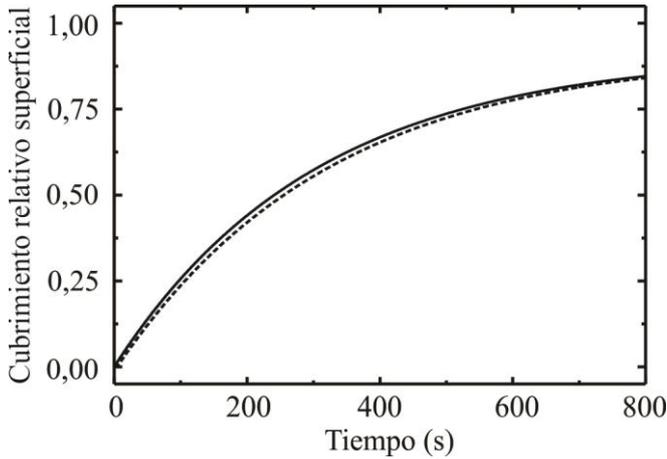


Figura 19. Cubrimiento relativo superficial en función del tiempo, para el proceso de adsorción sin limitaciones de transferencia de masa (línea $\phi_{cl}^2/Sh = 0,088$ llena) y con (línea de puntos).

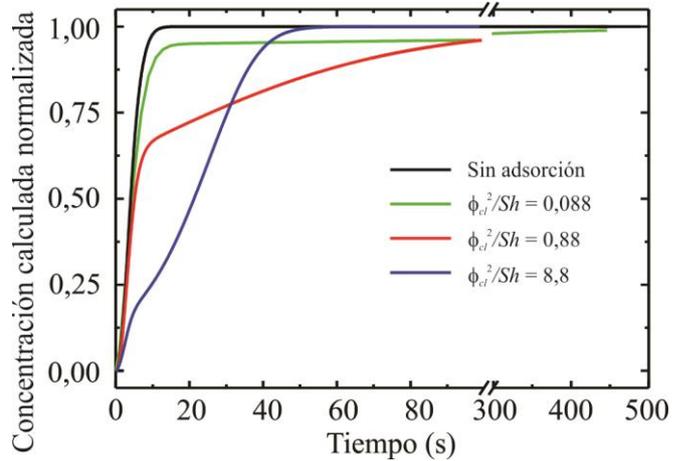


Figura 20. Concentración normalizada del adsorbato en solución (calculada con el modelo) vista por el haz de IR en un experimento blanco y con los números de la Tabla III.

Para resumir, se puede construir una gráfica similar a la de la Fig. 16, con la cual definir la zona operacional de la celda que asegure estar en control químico. En la Fig. 21 se muestra el ϕ_{cl}^2 en función del número de Péclet. La línea inferior corresponde a $\phi_{cl}^2/Sh < 0,1$; lo cual satisface la condición de control químico, donde la desviación de la velocidad de reacción es, como mínimo, del 90% de la real. Para mayores relaciones ϕ_{cl}^2/Sh , se obtiene un régimen intermedio donde la velocidad de reacción está influenciada por la velocidad de reacción intrínseca, como así también, por la velocidad de transferencia de masa externa. En esta zona, se pueden obtener parámetros cinéticos resolviendo numéricamente el modelo completo. Asimismo, para $\phi_{cl}^2 > 0,1$, existen problemas de transferencia de masa por difusión en el lecho poroso (resistencia a la transferencia interna). Finalmente, en la parte superior del gráfico ($\phi_{cl}^2/Sh > 20$), la transferencia de masa (externa e interna) controla el proceso y es imposible obtener valores cinéticos. Este gráfico sirve como una guía práctica para determinar los límites operacionales de una celda de ATR trabajando con un lecho poroso.

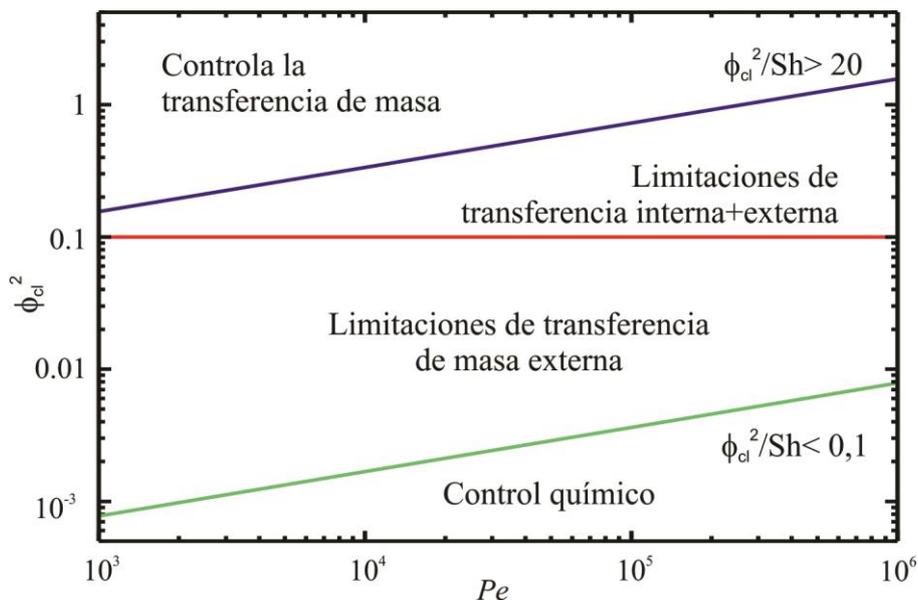


Figura 21. Límites operativos de la celda de ATR definidos en un diagrama de números de Biot-Péclet, utilizando como criterio la

$$\phi_{cl}^2/Sh$$

relación para diferenciar los regímenes de transporte de masa.

Casos de estudio: adsorción de CO sobre Pt y Pt/ γ -Al₂O₃

Como ejemplo de uso de la celda optimizada de ATR y de los criterios desarrollados, se estudió la adsorción de CO sobre un film de Pt no poroso depositado sobre el IRE de ZnSe y sobre un lecho poroso de Pt(0,38%)/ γ -Al₂O₃.

Se tomaron espectros durante el flujo de CO/H₂O en la celda (insertos en la Fig. 22). La señal IR en 2048 cm⁻¹, asignada a Pt-CO adsorbido en forma lineal, incrementó su intensidad hasta alcanzar la saturación. Asimismo, se detectó una pequeña señal en 1810 cm⁻¹ proveniente a CO puenteado, aunque solo se consideró el Pt-CO lineal en el siguiente análisis.

La absorbancia integrada y normalizada representa el cubrimiento de Pt-CO para ambos sistemas, film de platino, Pt/ZnSe (Fig. 22A) y Pt/Al₂O₃/ZnSe (Fig. 22B). Los parámetros empleados fueron: (i) caudal total de 2 mL/min ($Pe = 5,2 \times 10^3$), coeficiente de difusión del CO en agua, D_i , es $1,93 \times 10^{-5}$ cm²/s (calculado con la ecuación de Stokes-Einstein [0]), la cantidad de sitios para el film de Pt no poroso se estimó en 10^{15} sitios/cm², y para Pt/Al₂O₃;

$$a_v \Gamma_0 \left(\frac{mol}{cm^3} \right) = 1,485 \cdot 10^{-5} mol/cm^3, \quad \varepsilon = 0,6 \text{ y el coeficiente de difusión efectivo } D_{ef} = 0,4D_i [0].$$

Notar que para este sistema no se tiene acceso a la concentración de CO disuelto debido a que la señal se encuentra debajo del límite de detección.

La forma de la curva de adsorción es similar a las reportadas por Ferri *et al.* [0] y Ebbesen *et al.* [0] utilizando ATR para estudiar la adsorción de CO sobre films de platino y sobre Pt/Al₂O₃. En este caso, la evolución temporal del cubrimiento no se corresponde con el modelo más simple de adsorción, es decir, una cinética tipo Langmuir. Esto se debe, a que la adsorción de CO sobre platino depende del cubrimiento y se describe usualmente mediante el modelo de adsorción de Tempkin el cual establece una relación lineal entre la energía de adsorción (E) y el cubrimiento. Por ejemplo, Bianchi y colaboradores reportaron una $E(\theta=0)=200$ kJ/mol y $E(\theta=1)=115$ kJ/mol en catalizadores soportados de platino por medio de espectroscopia IR de temperatura variable para medir el calor isobárico de adsorción [0]. En este sentido, el coeficiente de pegado (*sticking factor*), o en otras palabras, la velocidad de adsorción, también se reportó con una dependencia lineal del cubrimiento [0]. Así, la evolución de la concentración superficial para la adsorción irreversible de CO sobre Pt toma la forma:

$$\frac{d\Gamma_{CO}}{dt} = \left[k_a^0 \exp\left(-\frac{\kappa\theta}{RT}\right) \right] C_{CO}^0 (\Gamma_0 - \Gamma_{CO}) \quad (42)$$

donde, el término entre corchetes es la constante de adsorción k_a , k_a^0 es la constante de adsorción a cubrimiento cero, C_{CO}^0 es la concentración de CO disuelto en agua, Γ_0 es el número total de sitios, θ es el cubrimiento relativo de CO y κ es el coeficiente de pegado. Es necesario notar, que el modelo de adsorción anterior es igual a la ecuación 18 para bajos cubrimientos, donde la k_a , y por ende la velocidad de adsorción, son máximas. Además, la adsorción de CO sobre platino a 298 K se considera irreversible. Esto se corroboró experimentalmente haciendo fluir agua pura dentro de la celda por más de 60 min y se observó que la señal del Pt-CO permanece estable. Este resultado confirma la alta estabilidad del CO adsorbido sobre platino a temperatura ambiente y justifica que la velocidad de desorción se considere como cero ($k_d=0$).

Finalmente, se utilizó sólo la ecuación 42 y, por otro lado, la misma ecuación junto con los modelos completos de convección-difusión para el film no poroso y el lecho poroso para ajustar las curvas experimentales. En la Tabla IV se muestran los parámetros obtenidos del ajuste (k_a^0 y α) y los números adimensionales correspondientes. Como puede observarse, los números adimensionales cumplen con la condición del criterio para control químico y, más aún, las curvas obtenidas utilizando los modelos completos y sólo la ecuación diferencial 42 ajustan los datos en forma satisfactoria, confirmando que el proceso de adsorción en ambos casos está en control químico.

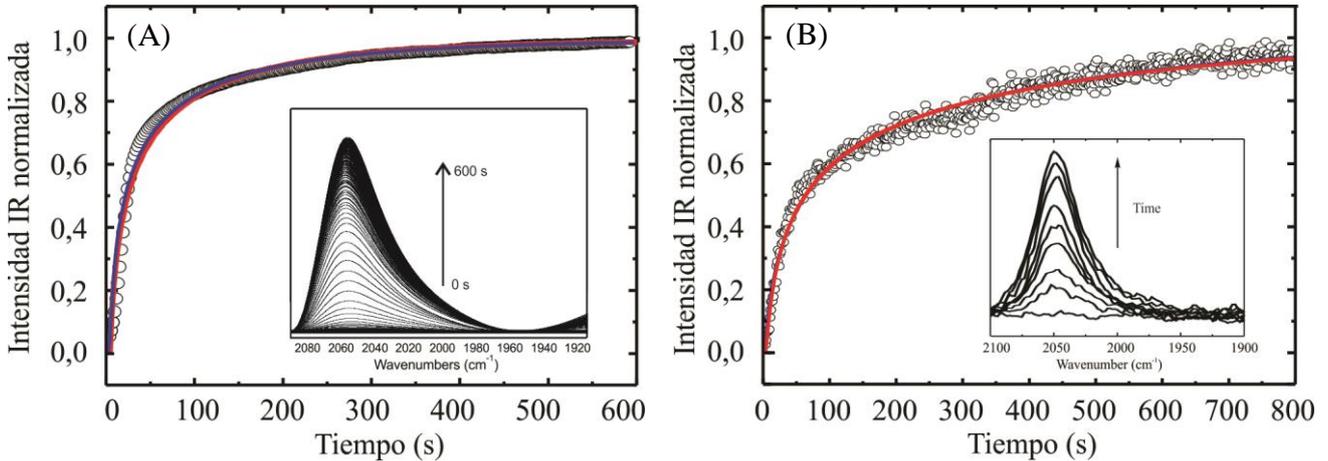


Figura 23. Evolución de la señal IR integrada y normalizada de Pt-CO (2048 cm^{-1}) en función del tiempo durante la adsorción de CO, sobre (A) film de Pt/ZnSe y (B) lecho de Pt/ Al_2O_3 . Los círculos son los resultados experimentales y las líneas son los ajustes correspondientes para el modelo de convección-difusión completo (azul) y sin considerar el modelo (rojo).

Es importante destacar que, para nuestro conocimiento, los datos de constantes cinéticas para la adsorción de CO sobre platino medidas en los experimentos presentados, bajo control químico, están reportadas aquí por primera vez en la literatura.

Tabla IV. Parámetros obtenidos del ajuste y números adimensionales obtenidos.

Parámetros	Film de Pt		Pt/ Al_2O_3	
	k_a^0 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	κ (KJ/mol)	k_a^0 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	κ (KJ/mol)
Modelo completo	104±11	7,6±3,4	34±3	8,9±2,5
Ecuación diferencial	80±17	6,7±2,7	30,4	8,5±2,9
Números adimensionales	$Bi = 0,22$ $Da = 0,06$ $Pe = 5,2 \times 10^3$		$\phi_{cl}^2 = 3,1 \times 10^{-3}$ $Sh = 0,083$ $\phi_{cl}^2/Sh = 0,04$ $Pe = 6 \times 10^3$	

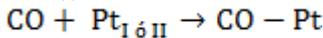
Oxidación de CO sobre Pt/ZnSe y Pt/ Al_2O_3

Finalmente se estudió la oxidación de CO adsorbido sobre platino. Luego de saturar la superficie del Pt con CO, de barrió durante 1 h con agua pura ($\text{He}/\text{H}_2\text{O}$), observándose que la señal en 2048 cm^{-1} se mantuvo estable. Luego de haber purgado la celda, se cambió a la solución de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ con un caudal de 2 mL/min y una temperatura de 298 K, para estudiar la

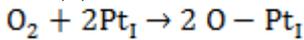
oxidación de CO pre-adsorbido sobre Pt/ZnSe y Pt/Al₂O₃. En las Figuras 24 A y B se muestra la evolución de la señal IR integrada y normalizada del CO adsorbido en función del tiempo durante la oxidación. Ambos sistemas presentan una forma similar para el cubrimiento de CO, con un rápido decaimiento durante los primeros ca. 150 s y un lento decaimiento luego de este tiempo. Se han reportado resultados similares para la oxidación de CO en fase acuosa sobre Pt/Al₂O₃ [0-0].

El decaimiento del cubrimiento de CO durante la oxidación, no pudo ser ajustado mediante un mecanismo simple (de un sitio) tipo Langmuir-Hinshelwood. La oxidación de CO sobre Pt fue estudiada ampliamente en la literatura de ciencias de superficie (ultra-alto vacío) y en procesos de electroquímica (en fase líquida) [0-0]. A partir de los trabajos de Ertl y colaboradores [0], es generalmente aceptado que el CO adsorbido sobre sitios de Pt de baja coordinación es oxidado por átomos de oxígeno adsorbidos (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood). Mientras que el CO adsorbido sobre sitios de Pt de alta coordinación no es oxidado directamente, sino que debe difundir superficialmente hasta los sitios de baja coordinación donde reacciona con el oxígeno [0]. Luego, se han propuesto las siguientes etapas para la oxidación de CO:

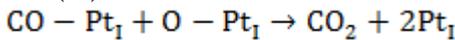
(i) Adsorción de CO sobre sitios de Pt de baja (I) y alta (II) coordinación:



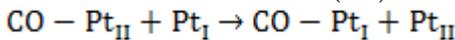
(ii) Adsorción disociativa de O₂ sobre sitios de Pt de baja coordinación [0]:



(iii) Oxidación de CO sobre sitios de Pt de baja coordinación:



(iv) Interconversión de CO desde sitios de alta coordinación (Pt_{II}) hacia sitios de baja coordinación (Pt_I):



Las ecuaciones diferenciales correspondientes que describen el mecanismo propuesto son:

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}^{\text{I}}}{dt} = k_a C_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{CO}}^{\text{I}} - \theta_{\text{O}}^{\text{I}}) + f k_1 \theta_{\text{CO}}^{\text{II}} (1 - \theta_{\text{CO}}^{\text{I}} - \theta_{\text{O}}^{\text{I}}) - k_2 \theta_{\text{CO}}^{\text{I}} \theta_{\text{O}}^{\text{I}} \quad (43)$$

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}^{\text{II}}}{dt} = k_a C_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{CO}}^{\text{II}}) - (1 - f) k_1 \theta_{\text{CO}}^{\text{II}} (1 - \theta_{\text{CO}}^{\text{I}} - \theta_{\text{O}}^{\text{I}}) \quad (44)$$

$$\frac{d\theta_{\text{O}}^{\text{I}}}{dt} = k_3 C_{\text{O}_2}^* (1 - \theta_{\text{CO}}^{\text{I}} - \theta_{\text{O}}^{\text{I}})^2 + k_4 C_{\text{O}_2}^* (1 - \theta_{\text{O}}^{\text{I}})^2 - k_2 \theta_{\text{CO}}^{\text{I}} \theta_{\text{O}}^{\text{I}} \quad (45)$$

Donde, f es la fracción de sitios de alta coordinación ($f = \Gamma_{\text{Pt}}^{\text{II}} / \Gamma_{\text{Pt}}^{\text{0}}$), $\theta_{\text{CO}}^{\text{I}}$ y $\theta_{\text{CO}}^{\text{II}}$ son el cubrimiento relativo superficial de CO sobre cada sitio, $\theta_{\text{O}}^{\text{I}}$ es el cubrimiento relativo superficial de oxígeno sobre sitios de baja coordinación, k_i representan las constantes cinéticas de cada etapa y $C_{\text{O}_2}^*$ es la concentración normalizada de oxígeno en la interfase.

El conjunto de ecuaciones diferenciales fue integrado numéricamente (método de cuarto orden Runge-Kutta) y se minimizó el error entre el modelo y los datos experimentales con f y las k_i como parámetros de ajuste (Down-Simplex). Las Figuras 24 representan el mejor ajuste de los resultados experimentales. Como puede verse en las figuras, el modelo representa adecuadamente los resultados obtenidos. Los parámetros calculados se encuentran en la Tabla V.

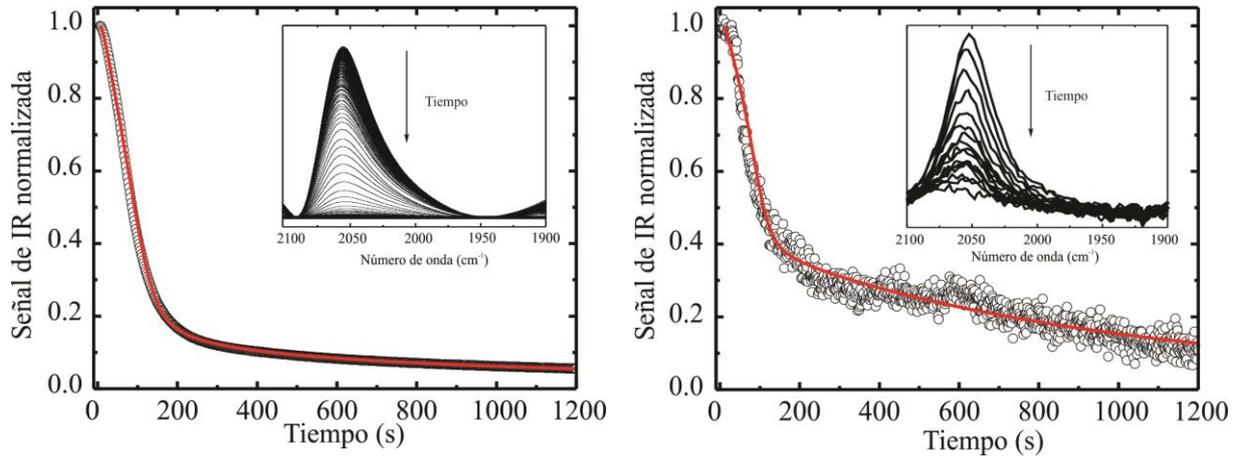


Figura 24. Evolución de la señal integrada y normalizada de Pt-CO (2048 cm⁻¹) en función del tiempo durante la oxidación de CO pre-adsorbido sobre (A) el film de Pt/ZnSe y (B) el lecho de Pt/Al₂O₃. Los puntos corresponden a los resultados experimentales y la línea continua al ajuste con el modelo micro-cinético para la oxidación de CO.

Tabla V. Parámetros calculados durante el ajuste de los datos experimentales.

Catalizador	f	k_1	k_2	k_3	k_4
Pt/ZnSe	0.385	0.029	0.102	0.064	0.0136
Pt/Al ₂ O ₃	0.469	0.013	0.104	0.144	0.0113

Con el fin de estimar la influencia del transporte de masa en el proceso cinético, se realizó un análisis basado en los criterios desarrollados anteriormente. En el caso estudiado, la limitación del transporte de masa está dado por la difusión del oxígeno disuelto de la solución a la interfase líquido/sólido. Por lo tanto, el mayor gradiente en la concentración de oxígeno ($C_{O_2}^{bulk} - C_{O_2}^{interface}$) ocurre cuando el consumo de oxígeno es máximo, en otras palabras, cuando la velocidad de adsorción de O₂ es máxima. Por lo tanto, se estimaron los números de Bi y Da para el Pt/ZnSe y los números de Sh y ϕ_{cl} para el Pt/Al₂O₃, para esa condición, la cual es una posición conservadora con el fin de evaluar la presencia de limitaciones de transporte de masa. De acuerdo con el modelo, esta condición ocurre a los 92 s para el Pt/Al₂O₃, y a los 97 s para el Pt/ZnSe. En la Tabla VI se muestran los resultados para los números adimensionales calculados para cada caso. Para la oxidación de CO sobre Pt/ZnSe, el valor del número de Da calculado es 0,025. Este valor, satisface el criterio establecido para un proceso en control químico en un film no-poroso, i.e. $Da < 0,1$.

Tabla VI. Velocidad máxima de adsorción de O₂ y números adimensionales calculados durante la oxidación de CO pre-adsorbido.

Catalizador	r_{ads}^{max} (s ⁻¹)	Bi	Da	ϕ_{cl}^2	ϕ_{cl}^2/Sh
Pt/ZnSe	0.0142	0.13	0.025	-	-
Pt/Al ₂ O ₃	0.0183	-	-	6.21x 10 ⁻⁴	0.01

Para el lecho poroso de Pt/Al₂O₃, el análisis es un poco más complejo. Como se discutió antes, las limitaciones de transferencia de masa pueden ocurrir: (i) en el exterior del lecho poroso (fluido-lecho) y (ii) en el lecho poroso. Se demostró que el criterio basado en los números de Sh y ϕ_{cl} puede ser utilizado para establecer la presencia de limitaciones de transferencia de masa. Los valores calculados para el sistema son $\phi_{cl}^2 = 6,2 \times 10^{-4}$ y $\phi_{cl}^2/Sh = 0,01$ ($Pe = 4 \times 10^3$ para oxígeno en agua). Estas magnitudes se encuentran por debajo de los límites de los

criterios presentados en la Fig. 21, por lo tanto el proceso oxidación de CO se encuentra en control químico durante la medición.

Conclusiones

En este trabajo se presentó el diseño, construcción y caracterización de una celda de ATR de flujo pasante para realizar estudios espectroscópicos de procesos superficiales bajo condiciones de control químico. Se utilizaron simulaciones 3D de las líneas de corriente dentro de la celda para optimizar el diseño de la misma. De esta forma se arribó a una geometría donde las conexiones de entrada y salida con forma de ranura y cerca de los extremos de la celda, evitaron las zonas con volumen muerto y permitieron un perfil de velocidad totalmente desarrollado inmediatamente luego de los puertos y uniforme a lo largo de la celda.

La celda optimizada fue construida, caracterizada experimentalmente y el flujo de solutos descripto teóricamente mediante un modelo de transporte por convección y difusión.

Las limitaciones de transferencia de masa en la celda de ATR fueron investigadas utilizando el caso más simple de adsorción sobre un film no poroso y un lecho poroso de catalizador. La caracterización del modelo de transporte para una adsorción fue realizado por medio de un análisis adimensional en términos de los números de Péclet, Biot y Damköhler para el caso del film no poroso; y de los números de Péclet, Sherwood y módulo de Thiele para el lecho poroso. Se desarrollaron criterios adecuados para determinar parámetros cinéticos bajo control químico, considerando la geometría y el flujo experimental de la celda de ATR construida.

Como prueba de utilidad de la celda y del criterio adoptado para la limitación al transporte de masa, se estudió la adsorción de CO y oxidación sobre: (i) un film de Pt y (ii) Pt/ γ -Al₂O₃ depositados sobre el IRE. Ajustando los datos experimentales, se demostró que las condiciones operativas utilizadas en la celda de ATR determinan la posibilidad de extraer datos cinéticos de procesos superficiales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las instituciones de las cuales son parte: Universidad Nacional del Litoral (UNL)-Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y el financiamiento otorgado a través de los proyectos PICT-2014-0497 y PME-2006-611 (ANPCYT), Proyecto de Investigación Plurianual-2014 11220130100086CO (CONICET) y CAI+D-2011 78-5012011010010-0 (UNL).

Referencias

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth & J. Weitkamp (Editores) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 8 Volumes, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [2] G. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- [3] P. Stoltze, *Prog. Surf. Sci.* 65, 65 (2000).
- [4] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, 3rd. Edit., Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [5] M.A. Bañares, *Catal. Today* 100, 71 (2005).
- [6] H. Shi, J.A. Lercher & X.Y. Yu, *Catal. Sci. Tech.* 5, 3035 (2015).
- [7] B.L. Mojet, S.D. Ebbesen & L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.* 39, 4643 (2010).
- [8] A. Dolamic & T. Bürgi, *J. Phys. Chem. C* 115, 2228 (2011).
- [9] D. Ferri, T. Bürgi & A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* 105, 3187 (2001).
- [10] V. Choudhary, S. H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N. S. Marinkovic, A. I. Frenkel, S. I. Sandler & D. G. Vlachos, *J. Am. Chem. Soc.* 153, 3997 (2013).
- [11] A. Maclennan, A. Banerjee, Y. F. Hu, J. T. Miller & R. W. J. Scott, *ACS Catal.* 3, 1411 (2013).

- [12] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali & M. Beller, *Nature* 495, 85 (2013).
- [34] J.M. Andanson & A. Baiker, *Chem. Soc. Rev.* 39, 4571 (2010).
- [14] A.G. Young & A.J. McQuillan, *Langmuir* 25, 3538 (2009).
- [15] T. Bürgi & A. Baiker, *Adv. Catal.* 50, 227 (2006).
- [16] A.G. Young & A.J. McQuillan, *Langmuir*, 25, 3538 (2009).
- [17] A. Urakawa, R. Wirz, T. Bürgi, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B.* 107, 13061 (2003).
- [18] M. Bieri & T. Bürgi, *J. Phys. Chem. B* 109, 10243 (2005).
- [19] N.J. Harrick, *J. Opt. Soc. Am.* 55, 851 (1965).
- [20] M. M. Braun & L. Pilon, *Thin Solid Films* 496, 505 (2006).
- [21] A. Aguirre, P.A. Kler, C.L.A. Berli & S.E. Collins, *Chem. Eng. J.*, 243, 197 (2014).
- [22] A. Aguirre, A. Bonivardi, S. Matkovic, L. Briand & S.E. Collins, *Top. Catal.* 54, 229 (2011).
- [23] R. Bird, W.E. Stewart & E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2nd.Edit., J. Wiley, New York, 2002.
- [24] PETSc-FEM Home Page <http://www.cimec.org.ar/petscfem>.
- [25] P.A. Kler, C.L.A. Berli & F.A. Guarnieri, *MicrofluidNanofluid* 10, 187 (2011).
- [26] N.L. Sandia, *CSoft (2000–2009) Paraview: large data visualization*.
<http://www.paraview.org/>
- [27] N. Kockmann, *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*, Springer, Berlin, 2008.
- [28] Octave GPL. www.octave.org.
- [29] J. Chalmers & P.R. Griffiths, (Editores), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, vols. 1–5, Wiley & Sons, Chichester, 2001.
- [30] A. Mialdun, V. Yasnou, V. Shevtsova, A. Königer & W. Köhler, *J. Chem. Phys.* 136, 244 (2012).
- [31] H.M. Halvorsen, E. Wynnal, M.R. MacIver & D.G. Leaist, *J. Chem. Eng. Data* 52, 442 (2007).
- [32] T. Gervais & K. Jensen, *Chem. Eng. Sci.* 61, 1102 (2006).
- [33] R. Hansen, H. Bruus, T.H. Callisen & O. Hassager, *Langmuir* 28, 7557 (2012).
- [34] J.Y. Xu, T.W. Chen, W.J. Bao, K. Wang & X.H. Xia, *Langmuir* 28, 17564 (2012).
- [35] B. Jin, W.J. Bao, Z.Q. Wu & X.H. Xia, *Langmuir* 28 (2012) 9460.
- [36] P.A. Suci, M.T. Klem, T. Douglas & M. Young, *Langmuir* 21, 8686 (2005).
- [37] T.T. Zheng, Z.X. Sun, X.F. Yang & A. Holmgren, *Chem. Cent. J.* 6, 26 (2012).
- [38] D.E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Prod. DD.* 10, 541 (1971).
- [39] M.L. Yarmush, D.B. Patankar & D.M. Yarmush, *Mol. Immunol.* 33, 1203 (1996).
- [40] B. Catimel, M. Nerrie, F.T. Lee, A.M. Scott, G. Ritter, S. Welt, L.J. Old, A.W. Burgess & E.C. Nice, *J. Chromatogr. A.* 776, 15 (1997).
- [41] K.F. Jensen, *Chem. Eng. Sci.* 56, 293 (2001).
- [42] J.P. Lopes, S.S. Cardoso & A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* 116-117, 3 (2011).
- [43] J.P. Lopes, S.S. Cardoso & A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* 227, 42 (2013).
- [44] St. Walter, St. Malmberg, B. Schmidt & M.A. Liauw, *Catal. Today* 110, 15 (2005).
- [45] L. Kiwi-Minsker & A. Renken, *Catal. Today* 110, 2 (2005).
- [46] G.F. Froment, K.B. Bischoff & J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd.Edit., J. Wiley, New York, 2011.
- [47] R.H. Perry & D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th.Edit., McGraw-Hill, New York, 1999.
- [48] D. Ferri, T. Bürgi & A. Baiker, *J. Phys. Chem. B.* 105, 3187 (2001).
- [49] S.D. Ebbesen, B.L. Mojer & L. Lefferts, *Langmuir* 22, 1079 (2006).

- [50] A. Bourane, O. Dulaurent, K. Chandes & D. Bianchi, *Appl. Catal. A* 214, 193 (2001).
- [51] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, J. Wiley & Sons, 5th.Edit., New York, 1990.
- [52] R.H. Perry & D.W. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th.Edit., McGraw-Hill, New York, 1999.
- [53] S.D. Ebbesen, B.L. Mojer & L. Lefferts, *Langmuir* 22, 1079 (2006).
- [54] S.D. Ebbesen, B.L. Mojer & L. Lefferts, *J. Catal.* 246, 66 (2007).
- [55] I. Ortiz-Hernandez & C.T. Williams, *Langmuir* 19, 2956 (2003).
- [56] B. L. Mojet, S. D. Ebbesen & L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.* 39, 4643 (2010).
- [57] M.A. Barteau, E.I. Ko & R.J. Mmadix, *Surf. Sci.* 104, 161 (1981).
- [58] T. Engel, G. Ertl, *Advan. Catal.* 28, 1 (1979).
- [59] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller & W. Brenig, *J. Chem. Phys.* 83, 1578 (1985).
- [60] R. Imbihl & G. Ertl, *Chem. Rev.* 95, 697 (1995).
- [61] G. Ertl, P. R. Norton & J. Rustig, *Phys. Rev. Let.* 2, 177 (1982).
- [62] G. Ertl, *Adv. Catal.* 45, 1 (2000).
- [63] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci. Rep.* 45, 231 (2002).
- [64] V.I. Elokhina, A.V. Matveeva, E.V. Kovalyova & V.V. Gorodetskii, *Chem. Eng. J.* 154, 94 (2009).
- [65] J. Lauterbach, G. Bonilla & T.D. Pletcher, *Chem. Eng. Sci.* 54, 4501 (1999).
- [66] D. Zhang, O. Deutschmann, Y. E. Seidel & R.J. Behm, *J. Phys. Chem. C* 115, 468 (2011).
- [67] C.A. Angelucci, E. Herrero & J.M. Feliu, *J. Phys. Chem. C* 114, 14154 (2010).
- [68] S. Gilman, *J. Phys. Chem.* 68, 70 (1964).
- [69] N.P. Lebedeva, A. Rodes, J.M. Feliu, M.T.M. Koper & R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 106, 9863 (2002).

Manuscrito recibido el 19 de marzo de 2016.

Aceptado el 29 de abril de 2016.