



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado académico de:

DOCTORA EN QUÍMICA

En el campo de: Catálisis Ambiental

Título de la Tesis:

“Desarrollo de papeles cerámicos catalíticos aplicados a catálisis ambiental”

Lic. Sabrina Antonela Leonardi

Lugares de trabajo: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL – CONICET).

Instituto de Tecnología Celulósica (ITC, FIQ, UNL)

Directora: Dra. Viviana Guadalupe Milt
Co-Director: Dr. Miguel Ángel Zanuttini

Miembros de jurado:

Pablo J. Bonelli

Sergio R. de Miguel

Bibiana P. Barbero

-Año 2019-

ÍNDICE

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN.....	3
1. <i>Introducción</i>	5
1.1 <i>Papeles cerámicos.....</i>	5
1.1.1 <i>Componentes de la preparación de Los papeles cerámicos</i>	6
1.1.1.1 <i>Fibras cerámicas.....</i>	6
1.1.1.2 <i>Ligantes</i>	7
1.1.1.3 <i>Polielectrolitos</i>	9
1.1.1.4 <i>Fibras celulósicas.....</i>	11
1.2 <i>Aplicaciones catalíticas medioambientales.....</i>	11
1.2.1. <i>Oxidación de CO.....</i>	12
1.2.2. <i>Combustión de hollín diésel</i>	14
2. <i>Objetivos.....</i>	16
3. <i>Referencias</i>	17
Capítulo 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
1. <i>Introducción</i>	23
2. <i>Materiales empleados en la elaboración de los papeles cerámicos catalíticos.....</i>	23
2.1. <i>Fibras cerámicas.....</i>	23
2.2. <i>Fibras celulósicas.....</i>	24
2.2.1. <i>Acondicionamiento de las fibras celulósicas</i>	25
2.3. <i>Polielectrolitos</i>	26

2.3.1.	<i>Polielectrolitos utilizados</i>	26
2.4.	<i>Ligantes</i>	27
2.4.1.	<i>Compuestos de boro</i>	27
2.4.2.	<i>Purificación de la ulexita natural</i>	28
2.4.3.	<i>Suspensiones coloidales</i>	29
2.5.	<i>Materiales adsorbentes y catalizadores</i>	29
2.5.1.	<i>Materiales incorporados a los papeles cerámicos para su aplicación en reacciones en fase gaseosa (Oxidación de CO)</i>	29
2.5.2.	<i>Sistemas catalíticos para su aplicación en una reacción heterogénea gas-sólido: Oxidación de hollín diésel</i>	30
3.	<i>Elaboración de los papeles cerámicos</i>	31
3.1.	<i>Descripción general del proceso</i>	31
3.2.	<i>Importancia del agregado de polielectrolitos a la suspensión para la formación del papel</i>	33
4.	<i>Técnicas analíticas, de caracterización fisicoquímica y mecánica</i>	34
4.1.	<i>Técnicas analíticas para la determinación de la carga presente en la suspensión durante la fabricación del papel</i>	34
4.1.1.	<i>Titulación polielectrolítica por medidas de potencial por flujo de cargas</i>	35
4.1.2.	<i>Preparación de las muestras para la titulación</i>	35
4.2.	<i>Técnicas de caracterización fisicoquímicas</i>	37
4.2.1.	<i>Difracción de rayos X</i>	37
4.2.2.	<i>Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	38
4.2.3.	<i>Espectroscopia Raman (LRS)</i>	39
4.2.4.	<i>Análisis termogravimétrico (TGA-SDTA)</i>	40

4.2.5.	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	41
4.2.6.	<i>Microanálisis elemental de rayos x por sonda de electrones (EDX)</i>	42
4.2.7.	<i>Microscopía estereoscópica</i>	43
4.2.8.	<i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i>	44
4.3.	<i>Técnicas para evaluación de resistencia mecánica</i>	44
4.3.1.	<i>Ensayos físicos de papeles: resistencia a la tracción y módulo de elasticidad</i>	45
5.	<i>Aplicaciones de los papeles cerámicos catalíticos desarrollados</i>	47
5.1	<i>Equipo utilizado en las evaluaciones catalíticas</i>	47
5.2.	<i>Oxidación de CO</i>	49
5.2.1.	<i>Condiciones experimentales</i>	49
5.2.2.	<i>Obtención y procesamiento de datos</i>	50
5.3.	<i>Combustión catalítica de hollín diésel (TPO)</i>	50
5.3.1.	<i>Obtención de hollín diésel</i>	50
5.3.2.	<i>Condiciones experimentales</i>	51
5.3.3.	<i>Obtención y procesamiento de datos</i>	51
6.	<i>Referencias</i>	54

Capítulo 3: OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN DE PAPELES CERÁMICOS.

	INCORPORACIÓN DE LIGANTES DE FIBRAS CERÁMICAS	55
1.	<i>Introducción</i>	57
2.	<i>Utilización de nanopartículas de CeO₂ como ligantes de fibras cerámicas</i>	58
3.	<i>Elección de boratos como ligantes de fibras cerámicas</i>	59
3.1.	<i>Papeles cerámicos con ulexita anhidra (NaCaB₅O₉)</i>	59

3.1.1.	<i>Caracterización</i>	59
3.1.2.	<i>Optimización de las propiedades mecánicas aplicando diferentes temperaturas de calcinación</i>	61
3.1.3.	<i>Optimización de las propiedades mecánicas utilizando diferentes granulometrías de ulexita anhidra</i>	64
3.1.4.	<i>Optimización de las propiedades mecánicas mediante el agregado de diferentes cantidades de ulexita anhidra</i>	66
3.1.5.	<i>Optimización de las propiedades mecánicas variando el gramaje del papel</i>	68
3.1.6.	<i>Corolario</i>	68
3.2.	<i>Obtención de papeles con hidroboracita, $\text{CaMg}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, como ligante</i>	69
3.2.1.	<i>Caracterización</i>	69
3.2.2.	<i>Propiedades mecánicas de los papeles cerámicos utilizando hidroboracita como ligante</i>	70
3.3.	<i>Obtención de papeles con ulexita natural ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) como ligante</i> ...	72
3.3.1.	<i>Caracterización</i>	72
3.3.2.	<i>Propiedades mecánicas de los papeles cerámicos preparados con ulexita natural como ligante</i>	72
3.4.	<i>Conclusiones parciales: elección del borato</i>	73
4.	<i>Análisis del uso de ulexita natural para la conformación de papeles cerámicos</i>	74
4.1.	<i>Protocolos de purificación de ulexita natural y su efecto en las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos preparados con las mismas</i>	75

4.1.1.	<i>Descripción de los protocolos de purificación.....</i>	75
4.1.2.	<i>Caracterización.....</i>	76
4.1.3.	<i>Propiedades mecánicas utilizando ulexita natural con diferentes protocolos de purificación.....</i>	80
4.2.	<i>Optimización de las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos utilizando ulexita natural sin moler</i>	82
4.2.1.	<i>Titulaciones polielectrolíticas por medidas de potencial por flujo de cargas</i>	83
4.2.2.	<i>Retención de sólidos inorgánicos.....</i>	85
4.2.3.	<i>Ensayos mecánicos de los papeles cerámicos con diferentes cantidades de ligante y de temperaturas de calcinación.....</i>	87
5.	<i>Conclusiones</i>	95
6.	<i>Referencias</i>	97

Capítulo 4: PAPELES CERÁMICOS CONFORMADOS CON ULEXITA

	ANHIDRA. APLICACIÓN A LA OXIDACIÓN DE CO	99
1.	<i>Introducción</i>	101
2.	<i>Síntesis de NaY zeolita y Pt -NaY zeolita en polvo.....</i>	101
3.	<i>Preparación de los papeles cerámicos zeolíticos.....</i>	103
3.1.	<i>Incorporación del catalizador en la suspensión de preparación del papel.....</i>	103
3.2.	<i>Incorporación del catalizador sobre el papel cerámico</i>	103
4.	<i>Caracterización mecánica y fisicoquímica</i>	104
4.1.	<i>Retención de sólidos inorgánicos.....</i>	104
4.2.	<i>Determinación de la resistencia al flujo de los papeles.....</i>	105

4.3.	<i>Caracterización de los papeles por micrografías SEM</i>	106
4.4.	<i>Microanálisis químico elemental (EDX)</i>	108
4.5.	<i>Ensayos mecánicos de los papeles cerámicos</i>	109
5.	<i>Evaluación catalítica: oxidación de CO</i>	111
6.	<i>Conclusiones</i>	113
7.	<i>Referencias</i>	114

Capítulo 5: PAPELES CERÁMICOS CONFORMADOS CON NYACOL

	DE CeO₂. APLICACIÓN PARA OXIDACIÓN DE HOLLÍN DIÉSEL	115
1.	<i>Introducción</i>	117
2.	<i>Preparación de los papeles cerámicos catalíticos con Nyacol de CeO₂</i>	118
2.1.	<i>Incorporación de fase activa a papeles cerámicos mediante impregnación por goteo</i>	118
2.2.	<i>Incorporación de fase activa a papeles cerámicos mediante impregnación por spray seco</i>	119
3.	<i>Caracterización fisicoquímica de las muestras frescas</i>	119
3.1.	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis elemental de rayos X por sonda de electrones (EDX)</i>	120
3.2.	<i>Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)</i>	123
3.3.	<i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i>	124
3.4.	<i>Difracción de rayos X</i>	128
4.	<i>Actividad y estabilidad catalítica de los papeles cerámicos con Co,Ce y con Co,Ba,K (TPO)</i>	129
5.	<i>Caracterización fisicoquímica de las muestras evaluadas</i>	132

6.	<i>Preparación de los papeles cerámicos catalíticos sin agregado de ligantes...</i>	138
6.1.	<i>Caracterización fisicoquímica y mecánica</i>	138
6.2.	<i>Actividad catalítica de los papeles cerámicos preparados</i>	143
7.	<i>Conclusiones</i>	144
8.	<i>Referencias</i>	147

Capítulo 6: PAPELES CERÁMICOS CONFORMADOS CON ULEXITA

	NATURAL. APLICACIÓN PARA OXIDACIÓN DE HOLLÍN DIÉSEL	151
1.	<i>Introducción</i>	153
2.	<i>Preparación de los papeles cerámicos catalíticos con ulexita natural.....</i>	153
3.	<i>Sistemas Co,Ba,K y Co,Ce</i>	155
3.1.	<i>Caracterización fisicoquímica</i>	155
3.2.	<i>Actividad catalítica.....</i>	159
4.	<i>Sistemas con Co,Ba y Co,La</i>	164
4.1.	<i>Caracterización fisicoquímica</i>	164
4.2.	<i>Caracterización mecánica.....</i>	169
4.3.	<i>Actividad catalítica.....</i>	171
4.4.	<i>Estabilidad catalítica</i>	177
4.5.	<i>Variación en la cantidad de fase activa</i>	178
5.	<i>Conclusiones</i>	179
6.	<i>Referencias</i>	183

Capítulo 7: ENSAYOS DE LOS PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS

	EN BANCO DE PRUEBAS	185
--	----------------------------------	------------

1.	<i>Introducción</i>	187
2.	<i>Descripción del banco de pruebas</i>	187
2.1.	<i>Características del banco de pruebas</i>	187
2.2.	<i>Diseño de la carcasa metálica</i>	189
2.3.	<i>Montaje de banco de pruebas</i>	190
3.	<i>Puesta a punto del banco de pruebas</i>	192
3.1.	<i>Condiciones de los ensayos en banco de pruebas</i>	192
3.2.	<i>Primeras pruebas de filtración</i>	192
4.	<i>Caracterización fisicoquímica de hollín</i>	193
5.	<i>Papeles preparados para ensayos en banco de pruebas</i>	198
6.	<i>Evaluaciones de oxidación a temperatura programada (TPO)</i>	200
6.1.	<i>Actividad catalítica de papeles cerámicos sin catalizador</i>	201
6.2.	<i>Actividad catalítica de papeles con Nyacol de CeO₂</i>	202
6.3.	<i>Actividad catalítica de papeles con ulexita natural</i>	204
7.	<i>Conclusiones</i>	206
8.	<i>Referencias</i>	208
	Capítulo 8: Conclusiones	209
1.	<i>Conclusiones generales</i>	211
2.	<i>Actividades en desarrollo: incorporación del catalizador mediante deposición de capa atómica (ALD: Atomic Layer Deposition)</i>	216
	<i>Anexo 1: Gráficas Fuerza vs Elongación obtenidas con la máquina universal de ensayos INSTRON 3344 bajo la norma: TAPPI T 494 e ISO 1924-2</i>	<i>I</i>

*Anexo 2: Gráficas Fuerza vs Elongación obtenidas con la máquina universal de ensayos
INSTRON 3344 bajo la norma: TAPPI T 576 pm-07-2007 IX*

*Anexo 3: Gráfica de estabilidad en oxidación a temperatura programada (TPO)
Muestra: Co,Ba,K(5)U-I XV*

RESUMEN

El presente trabajo de tesis se basa en el desarrollo de soportes catalíticos flexibles, como una alternativa novedosa a las estructuras rígidas más usadas en la actualidad: monolitos o esponjas y su aplicación para reacciones de interés ambiental.

El eje radica en elaborar, con una técnica tradicional de fabricación de papel celulósico, papeles de fibras cerámicas resistentes a altas temperaturas (800-1000°C). Para ello, se prepara una suspensión a partir de una solución de NaCl, que regula la fuerza iónica del medio, agregando fibras cerámicas de SiO₂-Al₂O₃ y dos polielectrolitos: uno aniónico y otro catiónico, los cuales a través de un efecto dual favorecen la formación de flóculos y mejoran la retención de componentes en la mata fibrosa. Por otra parte se agrega una pequeña fracción de fibras celulósicas para formar un entramado que ayude a la formación de la hoja en húmedo.

El método requiere además del agregado de un ligante que mejore las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos. Se abordó el estudio del ligante adecuado, el cual se buscó que fuese un producto natural y disponible en nuestro país. A partir del material de cantera provisto por una empresa del norte argentino se obtuvieron diferentes tipos de boratos, los cuales poseen una temperatura de transición vítrea en la cual el ligante se ablanda y cuando enfría solidifica, uniendo las fibras cerámicas. La temperatura de transición vítrea se alcanza durante la calcinación del papel, donde además se queman las fibras celulósicas, resultando una matriz de fibras cerámicas unidas por el ligante, altamente porosa.

Una vez obtenidos los papeles cerámicos, se incorporaron diferentes sistemas catalíticos para poder aplicarlos a procesos de catálisis ambiental. La fase activa se agregó directamente en la suspensión de preparación del papel o sobre el papel ya obtenido, tanto mediante impregnación por goteo de una solución precursora como por el método de spray seco. En todos los casos, una segunda etapa de calcinación permitió obtener los óxidos correspondientes y anclar las partículas catalíticas al soporte.

Los papeles cerámicos catalíticos se aplicaron a dos tipos de reacciones de interés medioambiental. Por un lado, la reacción de oxidación de CO en fase gas para testear el

desempeño de los mismos expuestos a una corriente gaseosa, para la cual se prepararon papeles cerámicos con zeolita NaY intercambiada con Pt. La segunda aplicación, combustión de hollín diésel, se trata de una reacción heterogénea sólido-gas y apunta al desarrollo de filtros de partículas puesto que la elevada tortuosidad de los papeles cerámicos otorga capacidad para filtrar partículas en una corriente gaseosa.

El efecto nocivo de los gases generados por motores de combustión interna y expulsados por los caños de escape, sobre el medio ambiente y la salud humana, son bien conocidos y en consecuencia las legislaciones para regular su emisión cada vez más exigentes.

Para la combustión de hollín diésel se incorporaron fases catalíticas de Co,Ba; Co,La; Co,Ce y Co,Ba,K. Los papeles cerámicos catalíticos se impregnaron con una suspensión de hollín en n-hexano preparada en el laboratorio y se evaluaron catalíticamente en un equipo de oxidación a temperatura programada (TPO), con una corriente de alimentación compuesta por NO y O₂ diluidos en He.

Con el objeto de exponer los papeles preparados al funcionamiento real de un motor, se montó un banco de pruebas en conjunto con profesores de distintos Talleres de la Escuela Industrial Superior anexa a la Facultad de Ingeniería Química (UNL). Los filtros catalíticos se alojaron en una carcasa metálica diseñada para contener 8 papeles cerámicos de 11 x 11 cm. Se evaluó la capacidad de filtración y la resistencia mecánica de los mismos al ser expuestos a condiciones reales de aplicación. Se tomaron muestras de los papeles cerámicos catalíticos que contenían el hollín proveniente del funcionamiento del motor y se evaluaron catalíticamente en el equipo de TPO. Así se comparó la actividad de los mismos para la oxidación del hollín real y del hollín preparado en laboratorio, diferentes en contenido de hidrocarburos adsorbidos y porcentajes de carbón amorfo y grafitico.

Capítulo 1

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

Existe un gran número de tecnologías aplicadas a la remediación de la contaminación ambiental, basadas en procesos catalíticos en los cuales la actividad y selectividad son factores claves para aumentar la eficiencia. En este sentido se pueden dar diversas conformaciones del reactor y/ o variaciones de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y de formulaciones con el fin de aumentar la dispersión de las especies activas. Los llamados catalizadores estructurados tienen la ventaja de ser escalables a procesos industriales, siendo los más comunes sistemas rígidos tipo monolitos o esponjas, ya sean cerámicos o metálicos, o también en forma de pellets, los cuales han sido desarrollados de distintos materiales o geometrías [1-3].

Como una alternativa novedosa se emplean desde hace un tiempo estructuras flexibles, obtenidas mediante el uso de fibras, las cuales tienen la ventaja de ser aplicables a reactores de diferentes geometrías, y tienen una alta relación superficie volumen lo que permite una buena deposición y distribución de especies catalíticas, con lo cual se mejora la eficiencia catalítica.

1.1 PAPELES CERÁMICOS

Mediante un método papelerero de fabricación de papeles celulósicos, y utilizando un sistema dual que combina polielectrolitos aniónicos y catiónicos para aumentar la retención de los componentes de la pasta del papel, al reemplazar en alta proporción fibras celulósicas por fibras cerámicas, agregando un ligante adecuado y calcinando a temperaturas de entre 500° y 700°C, se puede obtener un papel cerámico resistente a altas temperaturas. En el mismo se tiene una disposición de las fibras interconectadas de manera que da lugar a espacios entre fibras amplios con lo que se beneficia la difusión de gases [4], otorgando en reacción una pérdida de carga muy baja en comparación a los correspondientes catalizadores en polvo o granulares y menor que otros catalizadores estructurados, como por ejemplo los monolitos.

Los papeles cerámicos catalíticos, fueron desarrollados por Koga et al. en el año 2006 [5] y posteriormente aplicados por los autores en el reformado con vapor de propano para la

producción de hidrógeno [6], donde se lograron depositar nanopartículas de Ni por inmersión secuencial de las sales precursoras, viendo que es posible con esta técnica obtener una gran gama de catalizadores sobre la matriz fibrosa. También fue aplicado en celdas de combustible [7] y en reacciones de desulfuración. Por otra parte, en el grupo de trabajo se han utilizado fibras de distintas longitudes tales, como fibras cerámicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y de ZrO_2 , las cuales se unieron mediante el agregado de nanopartículas de CeO_2 o ZrO_2 , obteniéndose así papeles manipulables, a los cuales se les depositaron catalizadores de Ni y Zr para aplicarlos en la reacción de deshidrogenación selectiva de etano [8]. También se viene estudiando desde hace un tiempo este tipo de estructuras para la eliminación de hollín diésel, impregnando los papeles cerámicos con diferentes fases activas (Ba, Ce, Co, K o una combinación de éstos) habiéndose obtenido resultados promisorios [9, 10].

1.1.1 Componentes de la preparación de los papeles cerámicos

1.1.1.1 Fibras cerámicas

Para la conformación de los papeles los elementos fibrosos deben ser inertes frente a los compuestos activos catalíticos o adsorbentes, siendo en general materiales inorgánicos de vidrios o cerámicos, con los cuales se logra la aplicación de los papeles conformados a procesos en los cuales la temperatura puede llegar hasta $900\text{ -}1000^\circ\text{C}$ [11].

En este sentido, las fibras cerámicas constituidas por sílice y alúmina o sólo alúmina poseen propiedades únicas, al tener un alto punto de fusión son resistentes a altas temperaturas y pueden ser aplicadas en procesos que se lleven a cabo en tales condiciones. Además, el relativo bajo costo y su resistencia a la corrosión, las hace útiles para la industria automotriz, así como para la aeroespacial, ya que soportan atmósferas corrosivas. Cabe destacar que, debido a su baja conductividad eléctrica y térmica, y su alto coeficiente de expansión térmica, se utilizan para aislamiento de alta temperatura (soportan temperaturas de hasta 1425°C) y en protección contra el fuego, básicamente en entornos industriales. Se usan principalmente para aislamiento, refuerzo y protección contra el fuego para calderas, hornos, estufas y muflas (y materiales asociados como juntas, puertas, etc.) en las industrias químicas, petroquímicas, cerámicas, del vidrio, del acero y otros metales no férreos; en algunas piezas de automóvil (convertidores catalíticos, refuerzo de metales, escudos térmicos, airbags y pastillas de frenos)

y en la industria aeronáutica (escudos térmicos) [11-14].

Para la fabricación de fibras cerámicas basadas en óxidos se utilizan diferentes métodos dentro de los cuales se incluyen “slurry spinning”, “sol-gel spinning”, y crecimiento de monocristal.

En particular en este trabajo de tesis se utilizan fibras compuestas de $Al_2O_3-SiO_2$, las cuales poseen un alto punto de fusión, por lo que se sintetizan mediante el método de sol-gel spinning debido a su eficiencia energética y económica. Para esto se añaden precursores como cloruro, formoacetato o nitroformoacetato de aluminio, combinados con sales de sílice.



Figura 1: Diferentes presentaciones de las fibras cerámicas

Para adecuar las condiciones y lograr una buena capacidad de spinning se agregan coadyuvantes como, por ejemplo, poli (óxido de etileno), poli (vinilalcohol), o poli (vinilpirrolidona). En algunos casos se utilizan polímeros inorgánicos como polialuminioxanos. Los hilos resultantes se pirolizan a altas temperaturas (entre 1500 y 1800°C) y así sinterizan los óxidos obteniéndose fibras cerámicas [15]. Después son compactadas con adhesivos en forma de paneles, lana, copos, manta, etc. (Figura 1).

1.1.1.2 Ligantes

Por otra parte, como se mencionara anteriormente, para la fabricación de los papeles cerámicos es necesaria la incorporación de ligantes adecuados durante la fabricación del papel ya que hace falta un material que asocie a las fibras cerámicas para conformar la mata durante de la calcinación. Adecuando el material ligante y la proporción del mismo se pueden obtener papeles manipulables. En este sentido, una característica desafiante a conseguir en los papeles cerámicos elaborados, es su resistencia mecánica. Para ello, casi todas las

preparaciones reportadas incluyen el uso de suspensiones coloidales de Al_2O_3 , CeO_2 o ZrO_2 como aglutinantes, las cuales son importadas y costosas. Estas a pesar de cumplir con la función de unir las fibras cerámicas por sinterización después de una etapa de calcinación [10, 16, 17], generan papeles cerámicos con resistencia mecánica moderada a baja.

En pos de mejorar la resistencia mecánica de las estructuras flexibles, durante el desarrollo de esta tesis se propone utilizar compuestos de boro, los cuales además de ser naturales y accesibles en nuestro país, ya que son obtenidos de una cantera de la provincia de Salta, Argentina, cumplen con las condiciones requeridas para la obtención de papeles cerámicos [18]. Es decir que, estos minerales, además de su relativo bajo costo y su disponibilidad, tienen la particularidad de ser inertes frente a los demás componentes de la preparación del papel (fibras cerámicas y celulósicas, polielectrolitos y material adsorbente o catalizador), son también insolubles en agua, lo que es requerido ya que la preparación se lleva a cabo en medio acuoso, y tienen una temperatura de transición vítrea adecuada para lograr la unión de fibras cerámicas.

Los minerales de boro han sido caracterizados extensamente en la bibliografía [19-22]. Son considerados la principal fuente de boro y tienen una multitud de aplicaciones industriales. A pesar de haber sido identificados más de 160 especies de minerales de boro, solo alrededor de una docena de ellos se comercializan. Los compuestos minerales con mayor interés comercial son bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, colemanita $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, kernita $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e hidroboracita $\text{CaMg}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [23]. Las principales utilidades de los boratos se encuentran en la industria del vidrio. El tipo comercialmente más importante es la ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) [24]. Estos boratos de Ca y Na se aplican principalmente para la fabricación de fibra de vidrio, pero también se utilizan para cerámica y esmaltes de cerámica [25-26]. La frita de ulexita se ha utilizado para la fabricación de baldosas de cerámica [27]. En una publicación, Ozturk et al. [28] estudiaron la adición de ulexita en lugar de ácido bórico a la composición de frita para modificar el comportamiento térmico y las propiedades superficiales del esmalte de azulejos de pared transparente. También, Guzel et al. han estudiado el uso de colemanita y ulexita como nuevos rellenos en compuestos epoxi [29]. También se emplean en la fabricación de detergentes, estabilizantes de enzimas, en el campo de la agricultura como fertilizantes, en la fabricación de fundentes metalúrgicos y como retardantes de la combustión [22].

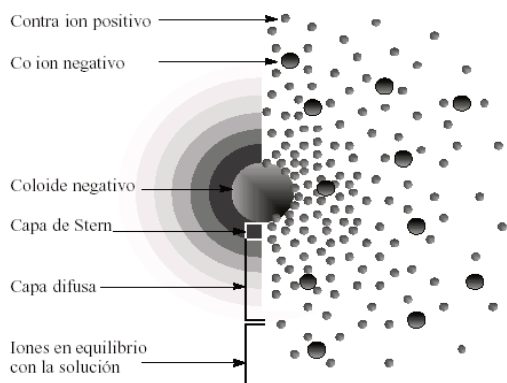
En particular en este trabajo de tesis se estudiarán los minerales de boro, ulexita anhidra (frita), hidroboracita y ulexina natural, evaluando las temperaturas de transición vítrea de cada una y su eficiencia como ligante de fibras cerámicas para obtener papeles resistentes a la tracción.

1.1.1.3 Polielectrolitos

Otro componente importante en la síntesis de este nuevo tipo de papeles son los polielectrolitos. La finalidad de la incorporación de los mismos en la formulación del papel radica en la necesidad de que los distintos componentes se distribuyan homogéneamente en todo el volumen del papel, para así obtener estructuras con propiedades físicas homogéneas.

En la industria papelera los polielectrolitos se utilizan como agentes de resistencia para mejorar las propiedades físicas del papel y como agentes de retención de finos, cargas, o fibras cuando la suspensión se drena a través de la malla filtrante de la máquina formadora, así como también para aumentar la drenabilidad durante el proceso de formación de la hoja. Son generalmente polímeros capaces de formar flóculos con los elementos del sistema a través de la neutralización de las cargas superficiales de los componentes de la suspensión o bien actuando como puente entre partículas de igual carga eléctrica aumentando el volumen del flóculo. En este tipo de papeles se utilizaron polímeros del tipo orgánicos sintéticos, que son sustancias poliméricas de medio o alto peso molecular y que poseen grupos ionizables.

Descripción de la carga superficial de las partículas en suspensión: Cuando las partículas y



fibras se dispersan en solución se desarrolla una capa eléctrica sobre la superficie, ya sea por disociación de grupos ionizables o por adsorción de otras sustancias cargadas. El potencial de superficie es determinado por el tipo y densidad superficial de los grupos cargados. El modelo de Stern (Figura 2) considera una capa adyacente a la superficie de la partícula coloidal cargada, constituida por iones de carga opuesta a la

Figura 2: Modelo de la Doble capa eléctrica

de las partículas coloidales y una capa difusa, donde la concentración de iones es inhomogénea respecto de la concentración en el seno de la solución.

Si bien no existe carga neta total en la suspensión debido a la condición de electroneutralidad del sistema, existen cargas locales de potencial positivo y negativo cercano a las superficies de las partículas. El valor de estos potenciales y las distancias involucradas determinarán la posibilidad de coagulación o floculación de las distintas partículas del sistema.

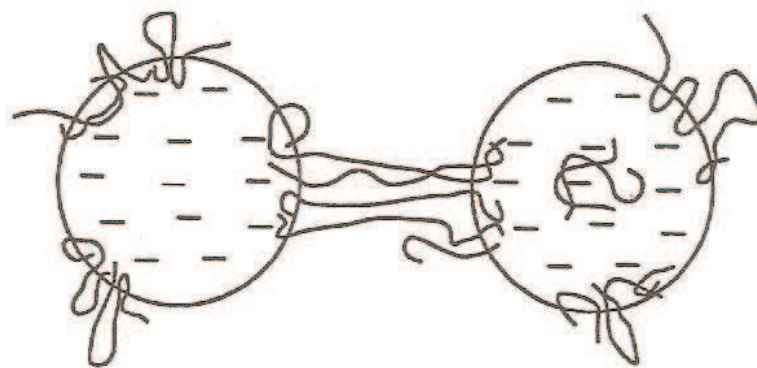


Figura 3: Esquema del modelo floculante por puente

Modo de acción de los polielectrolitos: Sistemas duales: La floculación de materiales coloidales por polielectrolitos de alto peso molecular generalmente tiene lugar por un mecanismo de “bridging” (puente). En éste el polímero se adsorbe a través de lazos y colas que se extienden a la fase líquida; cuanto mayor sea la densidad de carga, existirá mayor repulsión intramolecular, extendiéndose la cadena y un espiral con mayor radio de giro. Cuando estos lazos se extienden más allá de la doble capa eléctrica, podrán interactuar con otra partícula y adsorberse durante la colisión (Figura 3). La floculación por bridging es dependiente de la frecuencia de colisión entre las partículas, mientras que la repulsión entre sus dobles capas eléctricas no tiene influencia. La densidad de carga y el peso molecular del polímero puente son muy importantes. La densidad de carga influencia la atracción del polímero a la superficie de la partícula y la resistencia con la cual se une a la macromolécula. Debido al número de segmentos que interactúan y las uniones en las superficies, este tipo de floculación tiende a formar flóculos de alta resistencia a las fuerzas hidrodinámicas. Es un mecanismo muy efectivo cuando se aplica a la retención de finos y cargas sobre las fibras [30].

1.1.1.4 Fibras celulósicas

Finalmente como componente minoritario, pero no menos importante, en la suspensión para la elaboración de papeles cerámicos están las fibras celulósicas, las cuales se incorporan a la preparación para conformar la mata en húmedo, es decir, tienen la particularidad de que, debido a su morfología tipo “cinta”, son capaces de formar un entramado sobre el cual se depositan los flóculos compuestos tanto de fibras cerámicas como de ligante previo a la etapa de calcinación del papel (con la cual se consigue el ablandamiento del ligante y la unión de fibras cerámicas), lo cual ayuda también a la formación de la estructura de manera homogénea.

Las fibras celulósicas comúnmente utilizadas para la fabricación de papel se obtienen de la madera de diversas plantas, ya sea de pino, eucalipto, bagazo, entre otras. Ya que la madera está compuesta mayoritariamente por celulosa (40 – 45%), lignina (15 - 30%) y hemicelulosa (25 – 40%), se deben aplicar procesos de extracción de fibras celulósicas, los cuales pueden ser: (i) Mecánicos, en los cuales para separar las fibras se utiliza exclusivamente la energía mecánica que se aplica por una muela abrasiva contra la madera en forma de rollizos o por unas mordazas giratorias sobre las astillas. Esto se realiza en presencia de agua, que dispersa las partículas arrancadas, obteniéndose una mezcla de fibras más o menos individualizadas y rotas que posteriormente se depuran, aclaran y secan. La pasta mecánica presenta buenas cualidades para la impresión, alto rendimiento, precio económico y bajas resistencias físico-mecánicas. (ii) Químicos: donde la separación de las fibras se lleva a cabo por cocción de la madera con reactivos químicos capaces de disolver selectivamente la lignina que une las fibras, pero que dejan poco dañadas las paredes celulósicas. Se obtiene una pasta muy resistente, blanqueada o cruda, de menor rendimiento y mayor precio. (iii) O bien puede emplearse una combinación de estos, en la cual para la individualización de las fibras se emplean mezclas de procesos químicos y mecánicos que, según su intensidad, dan lugar a pastas con características híbridas entre las mecánicas y las químicas.

1.2 APLICACIONES CATALÍTICAS MEDIOAMBIENTALES

Una vez obtenidos los papeles cerámicos flexibles y resistentes, se estudia la incorporación de los elementos catalíticos dependiendo de la aplicación ambiental que se le quiera dar a los

mismos. En este trabajo de tesis se estudió brevemente como primera reacción de aplicación la oxidación de CO, con el fin de probar las estructuras elaboradas en una reacción en fase gas. Y a continuación se buscó abarcar reacciones heterogéneas sólido - gas, estudiando la eliminación de contaminantes diésel, ya que los papeles cerámicos conteniendo las fases activas adecuadas son capaces de actuar como filtros catalíticos de material particulado, pudiendo regenerarse in situ a la temperatura de salida de los caños de escape.

1.2.1. Oxidación de CO

Se sabe que el monóxido de carbono se produce por la combustión incompleta de materiales que contienen carbono y de algunos procesos industriales y biológicos. Aproximadamente el 70% de las emisiones de este gas provienen de fuentes móviles y su concentración en el aire representa el 75% de los contaminantes emitidos a la atmósfera.

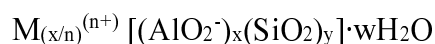
La importancia del estudio de esta reacción, radica en los daños que puede causar el CO a la salud humana por exposición al mismo durante períodos prolongados, ya que este gas tiene la capacidad de unirse fuertemente a la hemoglobina (proteína de los glóbulos rojos que contiene hierro y es la encargada de transportar el oxígeno a las células y tejidos a través de la sangre). Al combinarse el CO con la hemoglobina (el CO tiene una afinidad de combinación 200 veces mayor que el oxígeno con la hemoglobina), forma carboxihemoglobina (COHB), lo cual ocasiona una reducción significativa en la oxigenación de nuestro organismo (hipoxia), pudiendo ocasionar la muerte.

Las restricciones que se imponen sobre la generación de contaminantes provenientes de distintas fuentes son cada vez más severas, promoviendo de este modo una investigación continua en busca de nuevas tecnologías. Argentina ha dado pasos concretos a través de la sanción y reglamentación de la Ley N° 25.612 "Gestión Integral de Residuos Industriales y de Actividades de Servicios", Ley N° 25.675 "General del Ambiente". Asimismo, a partir de septiembre de 2014 entró en vigencia la norma EURO VI, que permite la emisión de hasta 1 g de CO por km recorrido, dictada por la Unión Europea. En este marco el desarrollo tecnológico juega un papel central para armonizar las exigencias del crecimiento económico con la preservación del medio ambiente. En esta línea, se sintetizará y dispersará en la matriz

fibrosa zeolita Na-Y intercambiada con un metal noble, platino, para favorecer la oxidación de CO.

Las zeolitas son aluminosilicatos miembros de la familia de sólidos microporosos conocidos como tamices moleculares (naturales o sintéticos), término que se refiere a la capacidad de separar selectivamente moléculas mediante un proceso de exclusión por tamaño. Estructuralmente están constituidas por una red de tetraedros de AlO_2 y SiO_2 unidos entre sí a través de átomos de oxígenos comunes, donde todos los átomos de oxígeno son compartidos entre dos tetraedros [31]. Los tetraedros de SiO_2 no aportan cargas al sistema ya que el silicio es tetravalente, pero en los tetraedros AlO_4^- se inducen cargas negativas, por lo cual los aluminosilicatos son estructuras de óxidos cargadas negativamente, que requieren de equilibrio de carga por cationes. Los cationes más utilizados son Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} y los iones de metales nobles. Los cationes son móviles y pueden ser intercambiados por otros cationes, lo que resulta en la capacidad de intercambio de iones para las zeolitas.

La fórmula general estructural de zeolitas se puede expresar como:



Donde M^{n+} es un catión de valencia n, la porción dentro del corchete representa la composición de la estructura, y la suma $(x + y)$ es el número total de tetraedros en la celda unitaria.

La relación Si/Al es una característica importante de las zeolitas. Las zeolitas se clasifican basándose en esta relación, se considera baja si la relación Si/Al es menor a 2, intermedia si la relación Si/Al está entre 2 y 5, alta si la relación Si/Al es mayor a 5 y tamices moleculares de sílice puro. A medida que aumenta dicha relación, las propiedades de la zeolita se modifican. Cuanto menor sea ésta, se requerirán más cationes para equilibrar las cargas, con el aumento de la cantidad de cationes disminuye la abertura efectiva de poro y cuando la relación de Si/Al es mayor, la acidez, estabilidad térmica e hidrofobicidad se incrementan, mientras que la actividad catalítica y la capacidad de intercambio de iones se reducen [32].

Algunas aplicaciones industriales de las zeolitas incluyen su empleo como adsorbentes para la purificación de gases industriales (adsorción de CO_2 y agua), para eliminar contaminantes ambientales (adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas), como intercambiadores iónicos para ablandamiento de aguas industriales (remoción de Ca^{2+} y

Mg²⁺), soportes de fertilizantes y drogas medicinales, eliminación de NH₄⁺ de aguas, y como catalizadores y soportes de catalizadores para craqueo catalítico, hidrocrqueo, hidroisomerización, etc. [31].

Se deben tener en cuenta muchas variables a controlar para obtener la zeolita con la relación Si/Al deseada, ya que la cristalización se ve determinada, por ejemplo, por la temperatura y tiempo de cristalización (debido a la naturaleza metaestable de las zeolitas), orden de mezcla de los reactivos y agitación (se debe homogeneizar constantemente la mezcla de reacción) y reactivos empleados, entre otros [33].

1.2.2. *Combustión de hollín diésel*

Una segunda aplicación estudiada en este trabajo de tesis es la eliminación de contaminantes diésel, hollín y NO_x, con el fin de analizar el comportamiento de los papeles cerámicos frente a una reacción heterogénea, gas-sólido, y evaluar también la capacidad filtrante de los mismos.

Esta reacción reviste mucho interés ya que los contaminantes producidos por los vehículos constituyen uno de los problemas fundamentales para el medio ambiente [34,35]. En el caso de las emisiones de vehículos diésel, el material particulado (hollín) ha sido declarado cancerígeno NIVEL 1 por la Organización Mundial de la Salud. Las partículas con un tamaño menor a 10 µm pueden penetrar en las vías respiratorias, mientras que las llamadas partículas finas, menores a 2,5 µm, pueden ingresar hasta los alvéolos pulmonares produciendo graves afecciones a la salud. Por otro lado, los NO_x al ser liberados a la atmósfera y presentar actividad fotoquímica impiden la liberación de radiaciones de la tierra hacia el espacio, formando parte de los gases de efecto invernadero y siendo responsables del calentamiento global, además de producir lluvias ácidas, ya que en contacto con la humedad ambiente generan HNO₃ y contribuyen al smog fotoquímico. Si bien solo el 1% de los gases de escape se consideran contaminantes, el problema se agrava al considerar que existen más de 1000 millones de vehículos circulando por el planeta. Para sobrellevar esta problemática se van ajustando continuamente las normativas que regulan dichas emisiones, llegando en la actualidad a la norma “Euro 6”, que limita la cantidad de material particulado emitido a

0,0045 g/km y establece un máximo de número de partículas emitidas de hollín de 6.10^{11} /km y una cantidad de NO_x de 0,08 g/km.

El tratamiento de los gases de escape de motores diésel más adecuado para llegar a los valores establecidos se realiza empleando sistemas complejos y costosos, que consisten en emplear filtros catalíticos (DPF) capaces de retener las partículas de hollín y eliminar mediante reducción catalítica selectiva (SCR) los NO_x.

En cuanto a los sistemas catalíticos aplicados a las reacciones a estudiar se sabe que el Co, el K y el Ce [2, 36] son activos para oxidación de hollín diésel, mientras que elementos básicos como La, Ba [37, 38] tienen la capacidad de entrapar los NO_x provenientes de los gases de escape. Se han estudiado ampliamente en bibliografía tanto como catalizadores en polvo como soportados sobre monolitos [39].

En cuanto a catalizadores soportados tipo monolitos deben presentar resistencia a las severas condiciones de operación (altos flujos de gases, atmósfera corrosiva, choques térmicos y vibraciones), además debe tener capacidad filtrante con bajas pérdidas de carga y alta superficie específica para poder depositar las fases activas. En el grupo y en colaboración con el Dr. Pedro Ávila del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) de Madrid, España, se han desarrollado monolitos de sepiolita que se obtienen por extrusión a partir de una combinación de la arcilla con diferentes agentes generadores de poros. Se ha trabajado por un lado como monolitos de sepiolita y con sistemas catalíticos de Co-Ba-K [40], así como también con monolitos de sepiolita y SiC con la incorporación de fases activas de Ce-Co [41]. Otro tipo de material constituyente de monolitos tipo panal de abeja muy utilizados para estas aplicaciones es la cordierita, que es un material cerámico compuesto de magnesia (MgO), sílica (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃) [42-44]. Los monolitos de cordierita generalmente presentan canales paralelos al sentido del flujo, siendo su principal uso el convertidor catalítico para vehículos nafteros (catalizadores de tres vías), ampliamente difundido y comercializado. Para su uso como filtro de partículas hollín producidas por los motores de combustión tipo diésel, es necesario tapar alternadamente los extremos de los canales de este tipo de monolitos para forzar al flujo gaseosa a atravesar las paredes del mismo [41].

En este sentido se buscará depositar sobre los papeles cerámicos fases activas con Ce, Co y K conocidos por su carácter oxidante de las partículas de hollín [10], así como también se

incorporarán Ba y La con el fin de entrapar los NO_x [37-38]. Se pretende así hacer un aporte al desarrollo de filtros catalíticos económicos, que podrían ser fabricados en nuestro país para su aplicación en el quemado de hollín o eliminación de NO_x.

2. OBJETIVOS

En este trabajo de tesis se contemplan los siguientes objetivos:

- a) Desarrollar papeles cerámicos mediante el método dual de retención en la fabricación de papel, analizando críticamente reactivos agregados, orden de incorporación y polielectrolitos seleccionados, entre otras variables en la etapa de preparación, así como las condiciones de calcinación.
- b) Optimizar las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos, estudiando racionalmente cantidad agregada, granulometría y tipo de mineral ligante.
- c) Desarrollar papeles cerámicos catalíticos mediante la incorporación de catalizadores adecuados, los cuales se podrán agregar a la pasta, durante la etapa de preparación de los papeles o una vez conformados los mismos.
- d) Ensayar los papeles cerámicos catalíticos como catalizadores para reacciones de interés ambiental: oxidación de CO y combustión de hollín diésel.
- e) Confeccionar filtros catalíticos a partir de la disposición de los papeles cerámicos catalíticos en una carcasa metálica y ensayarlos en un banco de pruebas de modo de someter las estructuras desarrolladas a una corriente real de gases de escape de un motor diésel.

3. REFERENCIAS

- [1] Matatov-Meytal Y, Sheintuch M. *Appl. Catal., A* 231 (2002) 1–16.
- [2] Avila P, Montes M, Miró EE, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11–36.
- [3] Gatica JM, Vidal H, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 9–18.
- [4] H. Koga H, Ishihara H, Kitaoka T, Tomoda A, Suzuki R, Wariishi H. *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4151–4157.
- [5] Koga H, Fukahori S, Kiyooka T, Tomoda A, Suzuki R, Wariishi H, *Appl. Catal., A* 309 (2006) 263–269.
- [6] Miura S, Koga H, Kitaoka T, Wariishi H, *Heat Transfer Eng.*, 34(11–12) (2013) 889–895.
- [7] Quang-Tuyen T, Kaida T, Sakamoto M, Sasaki K, Shiratori Y. *J. Power Sources* 283 (2015) 320–327.
- [8] Bortolozzi JP, Banús ED, Courtalón NL, Ulla MA, Milt VG, Miró EE. *Catal. Today* 273 (2016) 252–258.
- [9] Tuler FE, Gaigneaux EM, Miró EE, Milt VG, Debecker DP. *Catal. Com.* 72 (2015) 116–120.
- [10] Tuler FE, Banús ED, Zanuttini MA, Miró EE, Milt VG. *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 287–298.
- [11] Bunsell AR. Oxide fibers. In: Bansal N, editor. *Handbook of ceramic composites*. New York: Springer Science & Business Media; (2005). p. 3–31.
- [12] Weddell JK. Continuous ceramic fibres. *J. Text Inst.* (1990); 81:333–59. <http://dx.doi.org/10.1080/00405009008658717>.
- [13] National Research Council. *Ceramic fibers and coatings: advanced materials for the twenty first century*. Washington, DC: National Academy Press; (1998).
- [14] Wilson DM, Visser LR, High performance oxide fibers for metal and ceramic composites. *Compos A: Appl. Sci. Manuf.* (2001); 32:1143–53.
- [15] Schawaller D, Clau B, Buchmeiser MR, *Ceramic Filament Fibers – A Review*, (2012).
- [16] Bortolozzi JP, Banús ED, Terzaghi D, Gutierrez LB, Milt VG, Ulla MA. *Catal. Today* 216 (2013) 24–29.
- [17] Miura S, Umemura Y, Shiratori Y, Kitaoka T; *Chem. Eng. J.* 229(2013) 515–521.

- [18] Cecchini JP, Serra RM, Ulla MA, Zanuttini MA, Milt VG. *Bioresources* 8(1) (2013) 313-326.
- [19] Garcia-Valles M, AlfonsoP, Arancibia JRH, Martínez S, Parcerisa D. *J Therm Anal Calorim.*125 (2) (2016) 673–679.
- [20] Yildiz O. *Powder Technol.* 142 (2004) 7–12.
- [21] Jun L, Shuping X, Shiyang G. *Spectrochim. Acta*, 51A, (4) (1995) 519-532.
- [22] Gazulla MF, Gómez MP, Orduña M, SilvaG. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 44 (1) (2005) 21-31.
- [23] Celik MS, Suner F. *Therm. Acta.* 245 (1995) 167-174.
- [24] “Boron: Compounds, production and application”, *Material Science and Technologies* (2011) Ed.: Gary L. Perkins.
- [25] Stefanov S. *Glass Technol.* 41 (2000) 193–196.
- [26] Christogerou A, Kavas T, Pontikes Y, Koyas S, Tabak Y, Angelopoulos GN. *Ceram Int.* 35: (2009) 47–452.
- [27] Nandi VS, Raupp-Pereira F, Montedo ORK, Oliveira APN. *J. Clean. Prod.* 86 (2015) 461–470.
- [28] Ozturk ZB. *J. Aust. Ceram. Soc.* 51 (2) (2015) 69–74.
- [29] Guzel G, Sivrikaya O, Deveci H. *Composites Part B* 100 (2016) 1-9.
- [30] Eklund D, Lindström T. (1991), “PAPER CHEMISTRY AN INTRODUCTION” (DT PAPER SCIENCE PUBLICATIONS, GRANKULLA FINLANDIA - 1991) y Zeta Inc.
- [31] Giannetto GP, “Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales”, Editorial: Innovación tecnológica, 1990.
- [32] Wang Z, Thesis doctoral, “Molecular Sieve films and Zoned Materials” (2004).
- [33] Casci JL, *Microporous and Mesoporous* 82 (2005) 217–226.
- [34] Lee S, Lim S, Lee H, Park S. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 140 (2019) 264–273.
- [35] Chandra Dhal G, Dey S, Mohan D, Prasad R. (2018) *Catalysis Reviews*, DOI: 10.1080/01614940.2018.1457831.
- [36] Milt V, Querini C, Miró E, Ulla M; Abatement of diesel exhaust pollutants: NOx adsorption on Co, Ba, K/CeO₂ catalysts, *J. Catal.* 220 (2003) 424–432.
- [37] Milt VG, Peralta MA, Ulla MA, Miro EE. *Catal. Commun.* 8 (2007) 765–769.

- [38] Milt VG, Spretz R., Ulla MA, Lombardo EA. *Catal. Letters* 42 (1996) 57-63.
- [39] Milt VG, Banús ED, Ulla MA, Miro EE. *Catal. Today* 133–135 (2008) 435–440.
- [40] Tuler FE, Portela R, Ávila P, Banús ED, Miró EE, Milt VG. *Appl. Catal., A* 498 (2015) 41–53.
- [41] Tuler FE, Portela R, Ávila P, Bortolozzi JP, Miró EE, Milt VG. *Micropor. Mesopor. Mater.* 230 (2016) 11-19.
- [42] Banús ED, Milt VG, Miró EE, Ulla MA. (2013). *Appl. Catal., B* 132– 133 (2013) 479–486.
- [43] Maier N, Nickel KG, Engel C. A. *Mattern. J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1629–1640.
- [44] Nascimento LF, Lima JF, de Sousa Filho PC, Serra OA. *Chem. Eng. J.* 290 (2016) 454–464.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se realiza una descripción de la materia prima utilizada para la elaboración de los papeles cerámicos, mencionando procedencia, características y tratamientos previos que deben realizarse para su empleo en la preparación.

Una vez descritos los materiales a utilizar, se expone en forma detallada la técnica para la obtención de los papeles cerámicos mencionando los equipos y condiciones necesarias para la elaboración.

A continuación, se detallan los absorbentes y catalizadores empleados describiendo los métodos de síntesis de los primeros y la preparación de las soluciones precursoras de los segundos.

Se detallan también las técnicas de caracterización empleadas a lo largo del trabajo de tesis, las cuales se dividen en analíticas, fisicoquímicas y mecánicas, explicando fundamentos y condiciones de empleo de las mismas.

El capítulo finaliza describiendo los ensayos realizados para evaluar la actividad de los papeles cerámicos catalíticos tanto para reacciones que involucran reactivos y productos gaseosos, como para reacciones en las cuales los reactivos implican mezclas de fases (sólido-gas). Se detalla el equipo utilizado, las condiciones de operación y la obtención y procesamiento de resultados.

2. MATERIALES EMPLEADOS EN LA ELABORACIÓN DE LOS PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS

2.1. FIBRAS CERÁMICAS

Para la producción de los papeles cerámicos en este trabajo de tesis se utilizaron fibras cerámicas de sílice-alúmina (Figura 1), las cuales son cilíndricas, de un largo medio de 660 μm y un diámetro medio de 6 μm . Las mismas fueron obtenidas por elutriación a partir de una manta comercial (marca ASTS, de densidad 128 g/m^3 y espesor de 2 pulgadas). Este proceso consiste en separar las fibras de las partículas de impurezas debido a la diferencia de velocidad de sedimentación que existe entre ellas, cuando se encuentran suspendidas en un

fluido en movimiento. Para ello se colocaron 10 g de manta con 2,0 l de agua de 180 mS de conductividad en un desintegrador estándar marca L&W, (normalmente utilizado para la disgregación de fibras celulósicas) durante 15 minutos. Luego se vertió en un balde de 20 l de capacidad que contenía 2,0 l de agua acondicionada, se dejó decantar unos segundos las impurezas y se separó el sobrenadante, proceso que se repitió dos veces. Finalmente, por filtración se obtuvieron las fibras cerámicas limpias con un rendimiento de 50% en peso de la manta cerámica comercial. Las fibras obtenidas tienen una composición aproximada de 50 % p/p de SiO₂ y 48 % p/p de Al₂O₃ (permaneciendo un 2 % p/p de impurezas) (Figura 1 a).

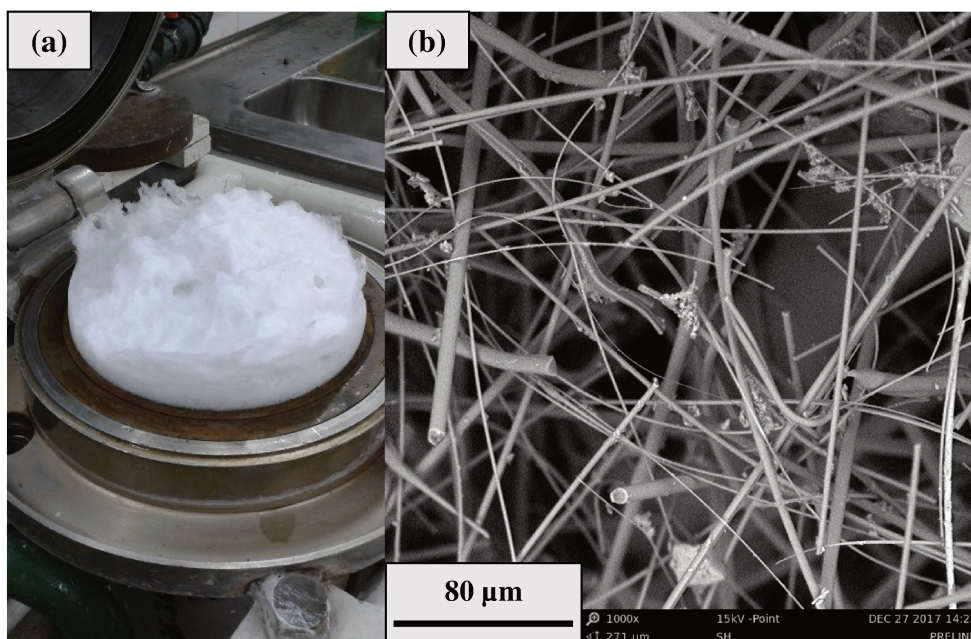


Figura 1: Imágenes de las fibras cerámicas utilizadas en la preparación de los papeles cerámicos. a) Fibras cerámicas purificadas y b) Micrografía SEM de las fibras cerámicas

2.2. FIBRAS CELULÓSICAS

En este trabajo de tesis se utilizaron fibras industriales de pino de la empresa argentina Alto Paraná obtenidas por proceso Kraft con blanqueo. En el proceso Kraft se separan las fibras de los demás componentes de la madera utilizando hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S) para extraer la lignina de la madera, usando grandes recipientes a presión. En este paso se elimina el 90 % de la lignina. Las fibras son sometidas luego un proceso de blanqueo en varias etapas con reactivos específicos como oxígeno, álcali y dióxido de cloro, con lo cual se elimina casi totalmente la lignina residual. Finalmente se obtienen fibras

compuestas de celulosa con cierta proporción de hemicelulosa residual, cuyas dimensiones son 2,5 – 3 mm de largo y 36 μm de diámetro que pueden colapsar formando cintas. La celulosa están constituidas por unidades de D-glucosa en conformación silla, unidas entre sí por medio de enlaces β -1,4 glucosídicos, formando largas cadenas lineales. Todos sus sustituyentes de la D-glucosa están en posición ecuatorial y las cadenas tienen tendencia a formar puentes de hidrógeno inter e intramoleculares. Esto da lugar a estructuras empaquetadas que constituyen dominios cristalinos alternados con zonas de menor orden (Figura 2), y por lo tanto de característica fibrosa y flexible. Como consecuencia de la formación de estos enlaces, las fibras celulósicas tienen una alta resistencia a la tracción y son insolubles en la mayoría de los solventes [1].

Las fibras celulósicas se incorporaron en la formulación del papel cerámico con el objetivo de proporcionar una base estructural en la formación en húmedo de la mata fibrosa, y ayudan a la retención mecánica de las partículas componentes de la suspensión utilizada para la elaboración del papel cerámico, en la etapa de filtrado.

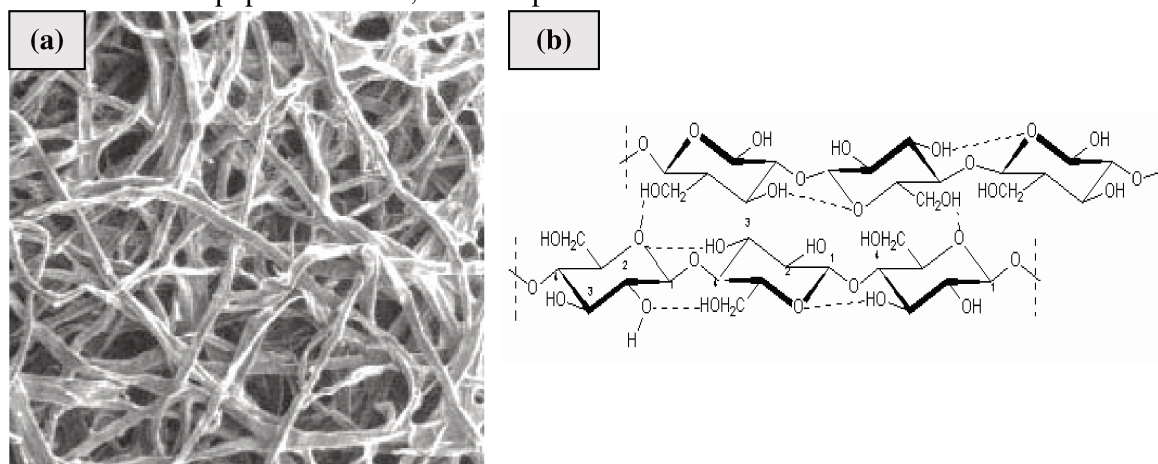


Figura 2: a) Micrografías SEM y b) estructura estereoquímica de las fibras celulósicas.

2.2.1. Acondicionamiento de las fibras celulósicas

Las fibras celulósicas deben hidratarse antes de su utilización para lograr una buena dispersión de las mismas en la mata de papel formada. Para esto se pesan 1,5 g de fibras y se dejan en agua destilada durante 20 minutos y a continuación, se colocan en el desintegrador (descrito en el inciso 2.1) con 2,0 l de agua de 180 mS de conductividad, y se acciona el equipo durante 4 minutos. Una vez disgregadas se filtran y las fibras disgregadas se

incorporan a la preparación de la suspensión de preparación del papel.

2.3. POLIELECTROLITOS

En la formación de los papeles se utilizó un polielectrolito catiónico de alto peso molecular y elevada densidad de carga, el cual se adsorbe sobre la superficie de las partículas y fibras, quedando colas libres en la solución debido a que se agrega en exceso para asegurar la neutralización de todas las cargas de los diferentes componentes de la pasta. Luego, neutralizando las cargas en exceso, al final de la preparación se agrega un polielectrolito aniónico con el fin de consolidar los flóculos y así retener las partículas durante el proceso de formación. Esta etapa implica una dilución del preparado para su posterior filtración y por lo tanto se pueden perder partículas junto con el agua de filtración. Así por un mecanismo de “crosslinking” el polielectrolito aniónico se une a las colas catiónicas ayudando a la formación de la estructura, ya que fortalece los flóculos y a su vez incrementa el tamaño de los mismos.

2.3.1. Polielectrolitos utilizados

Para la floculación de la suspensión se utilizó un sistema dual de polielectrolitos que consiste en el empleo de dos polímeros lineales, uno con cargas positivas (polielectrolito catiónico), Polivinil amina (PVAm) marca Luredur PR 8095 (BASF) (Figura 3 a), con un peso molecular de $4 \cdot 10^5$ g/mol y densidad de carga de 4,5 meq/g y otro con carga negativa (polielectrolito aniónico), Poliacrilamida (A-PAM) marca ASHLAND Prestol 2515 (Figura 3 b), con un peso molecular de $10^4 - 10^5$ g/mol y densidad de carga: 2 meq/g.

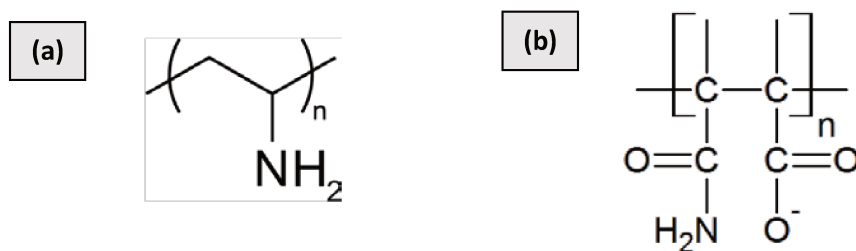


Figura 3: Estructura de los monómeros que conforman los polielectrolitos: a) PVAm y b) A-PAM.

2.4. LIGANTES

En el presente trabajo de tesis se estudiaron ligantes de diferente naturaleza. Fundamentalmente el trabajo se centró en la utilización de minerales de boro, ya que cumplen con las condiciones necesarias para su incorporación durante la etapa de formación de los papeles. Además, por su abundancia y producción en el país, y por su bajo costo.

Por otra parte, también se realizaron papeles con suspensiones coloidales (suspensión de nanopartículas), ya que son las reportadas en bibliografía para obtener este tipo de estructuras, a los fines de comparar la calidad, en lo referente a resistencia mecánica, de los papeles cerámicos preparados con los boratos y de aquellos preparados a partir de suspensiones de nanopartículas.

2.4.1. *Compuestos de boro*

✓ Ulexita anhidra [penta borato de sodio y calcio, NaCaB_5O_9] comercial denominada boroglass. La misma fue extraída del yacimiento “Porvenir” ubicado en el Salar de Cauchari, Dpto. Susques, Jujuy, Argentina y proporcionada por la empresa BORAX Argentina S.A. purificada y tratada a 900°C .

✓ Hidroboracita [hidroxiborato de calcio y magnesio hidratado, $\text{CaMg}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] comercial, extraída del yacimiento “Sijes” ubicado en el Salar Santa Rosa de los Pastos Grandes, Dpto. Los Andes, Salta, Argentina. Facilitada por la empresa BORAX Argentina S.A., purificada.

✓ Ulexita natural [penta borato de sodio y calcio hidratado, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$].



Figura 4: Ulexita natural extraída de cantera.

Facilitada por la empresa BORAX Argentina S.A., la cual no se comercializa como tal, sino que se utiliza fundamentalmente para la producción de ácido bórico. Debe mencionarse que las muestras de ulexita natural contienen un gran porcentaje de impurezas (Figura 4), ya que fueron provistas tal cual se obtienen, a paladas directamente, del suelo del yacimiento “Porvenir” ubicado en el Salar de

Cauchari, Dpto. Susques, Jujuy, Argentina. Esto plantea la necesidad de una etapa de purificación, previo a su empleo.

2.4.2. Purificación de la ulexita natural

Este borato, como se puede ver en la fotografía (Fig. 4), está compuesto por diferentes fracciones, una totalmente blanca y fibrosa que corresponde al borato puro, otra fracción marrón y arenosa compuesta mayormente por sílice SiO_2 , y por último una mezcla de las dos anteriores, de un color crema, difícilmente separables por métodos mecánicos.



Figura 5: Etapas de purificación de ulexita natural.

Con el fin de separar el grueso de la sílice, la cual no sería favorable para la formación de los papeles, en una primera instancia se separaron las rocas de mayor tamaño por tamizado, con un tamiz de malla de 80 mesh. A continuación, el polvo de menor tamaño se molió en un mortero y la sílice se extrajo por elutriación. Para esto, se colocó una porción del polvo en un erlenmeyer con agua destilada y se sometió a ultrasonido durante 15 minutos. Luego se dejó decantar 2 minutos y el sobrenadante se vertió en un segundo erlenmeyer y se repitió el proceso tantas veces como fuese necesario hasta que al final no se encontraran restos de SiO_2 en el fondo del recipiente (Figura 5). Finalmente, la suspensión obtenida se filtró en vacío, y el polvo recogido se secó durante 24 h en estufa a 130°C . El rendimiento de este proceso es del 30% y la ulexita natural así obtenida se utilizó para la preparación de los papeles cerámicos.

2.4.3. *Suspensiones coloidales*

✓ Suspensión de nanopartículas comerciales de CeO₂, NYACOL NANO TECHNOLOGIES, Inc. Suspensión al 20% p/p en medio acuoso. Tamaño de partícula: 10 – 20 nm.

2.5. MATERIALES ADSORBENTES Y CATALIZADORES

Dependiendo de la reacción de aplicación de los papeles cerámicos catalíticos se les incorporaron a los mismos diferentes sistemas catalíticos. Por otra parte, también se estudiaron diferentes maneras de incorporar dichos catalizadores o adsorbentes al papel y se analizó su distribución sobre la estructura fibrosa y la consecuente mejora o no en la actividad catalítica y en las propiedades mecánicas de los mismos.

2.5.1. *Materiales incorporados a los papeles cerámicos para su aplicación en reacciones en fase gaseosa (oxidación de CO)*

✓ *Zeolita NaY obtenida mediante síntesis hidrotermal*

En este trabajo de tesis se sintetizó la zeolita tipo faujasita NaY mediante síntesis hidrotermal. La metodología de síntesis consistió en colocar en un erlenmeyer 250 ml de agua destilada bajo agitación constante con agitador magnético, luego se incorporaron 41,42 g de NaOH para dar el medio básico y por último y respetando el orden, 6,51 g de Na₂Al₂O₄ y 41,42 g de SiO₂ bajo la forma de sílice coloidal (Ludox 40 %p/p). Se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente y luego se llevó a estufa a 100°C dentro de una autoclave sellada, durante 24 h. Se dejó enfriar, se filtró al vacío, se secó y por último se tamizaron los cristales obtenidos usando un tamiz de 80 mesh para luego incorporar las partículas de zeolita de tamaño menor a 177 µm a la pasta de preparación del papel.

Cabe destacar que aunque con la formulación utilizada la relación atómica Si/Al del gel de síntesis es 6, en la zeolita NaY sintetizada la misma disminuye a 2,8 [2].

✓ *Incorporación de Pt a la zeolita NaY*

La fase activa Pt se incorporó a la zeolita sintetizada previamente mediante el método de intercambio iónico a partir de una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ [2]. Para esto se pesó 1 g de zeolita NaY, se colocó en un erlenmeyer con 2,0 l de agua destilada en agitación constante con agitador magnético y se añadió $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ en una cantidad correspondiente al 1,0% de Pt referido a la masa de zeolita. Se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente, luego se filtró al vacío y se secó en estufa entre 100 y 120°C durante 24 h. El polvo obtenido se calcinó en flujo de aire ($30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) a 300°C durante 12 h para eliminar el NH_3 [3] ya que éste puede interferir en la elaboración de los papeles, debilitándolos.

2.5.2. *Sistemas catalíticos para su aplicación en una reacción heterogénea gas-sólido: Oxidación de hollín diésel*

En este tipo de reacción se agregan elementos básicos, Ba y La, capaces de entrapar los NO_x , mientras los metales Ce, Co y el K son activos para la eliminación de hollín diésel tanto por las propiedades redox del metal de transición y del lantánido, como por la mejora del contacto hollín-catalizador que es favorecida por el KNO_3 .

Para el desarrollo de los sistemas catalíticos se utilizaron soluciones simples y mixtas preparadas como se describe a continuación. En todos los casos se partió de los precursores tipo nitratos correspondientes (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99\%$), pesando la cantidad necesaria, la cual se disolvió en un vaso de precipitados, se colocó en un matraz y se enrasó a la cantidad de solución necesaria, resultando las siguientes soluciones, expresadas en las relaciones molares de los componentes catalíticos, para el caso de las soluciones mixtas.

Soluciones simples

- Solución de Ba: Sal precursora $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- Solución de La: Sal precursora $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

Soluciones mixtas

- Co, Ba: relación másica de Co:La = 1:1. Sales precursoras: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

- Co, La: relación másica de Co:La = 1:1. Sales precursoras: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
- Co, Ba, K: relación másica de Co:Ba:K = 1:1,33:0,58. Sales precursoras: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y KNO_3
- Co, Ce: relación másica de Co:Ce = 1:2,37. Sales precursoras: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

3. ELABORACIÓN DE LOS PAPELES CERÁMICOS

3.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO

Los papeles cerámicos se prepararon utilizando un método paplero estándar bajo las normas SCAN-C 26:76 y SCAN-M 5:76, con algunas modificaciones para adecuarlos a este nuevo tipo de fibras (fibras cerámicas), el cual se esquematiza en la Figura 6. La estructuración del papel se realizó mediante un proceso batch en el cual se utilizó un recipiente con agitación continua donde se agregaron 1000 ml de solución de NaCl 0,01 N, para regular la fuerza iónica del medio, 66 ml de solución del polielectrolito catiónico PVAm (1 g/l) y 10 g de fibras cerámicas purificadas, incorporando a continuación el ligante (tipo y cantidades necesarias dependiendo de la formulación del papel a realizar), 1,5 g de fibras celulósicas acondicionadas, y adicionando finalmente 23 ml de solución del polielectrolito aniónico A-PAM (1 g/l) para consolidar los flóculos formados. Cada componente de la suspensión se agregó luego de un lapso de 3 minutos de agitación constante y moderada, para lograr

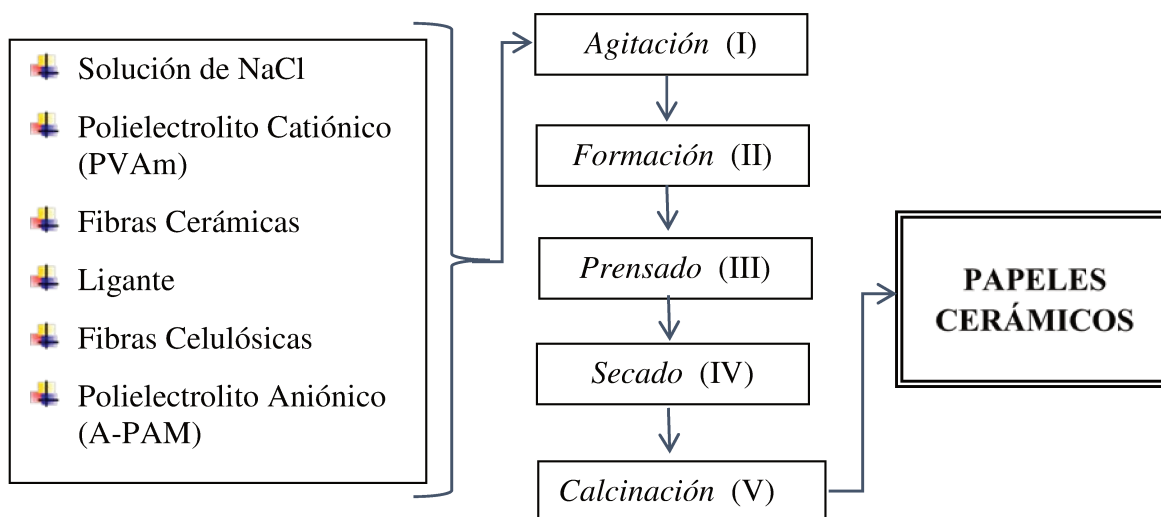


Figura 6: Esquema del proceso de fabricación del papel cerámico.

flóculos de tamaño homogéneo y una buena distribución de los componentes.

La suspensión acuosa diluida (Figura 7-I) se vertió uniformemente en la máquina formadora (Figura 7-II), la cual se llena de agua con 180 mS de conductividad, se homogeneiza con un agitador manual estándar para no romper los flóculos formados, vaciando luego para filtrar la suspensión a través de la malla filtrante de 150 mesh (abertura 100 μm). En este punto es determinante la drenabilidad del agua, al principio por acción de la gravedad y luego seguida de vacío producido mediante una columna de agua, para obtener un papel de espesor homogéneo. La hoja húmeda es tomada de la malla filtrante y prensada a 367 kPa (Figura 7-III) con una prensa hidráulica colocando arriba del papel cerámico dos papeles secantes. El prensado se realiza en dos etapas, una de 5 minutos y la segunda de 2 minutos, entre medio de las cuales se cambia el papel secante que no está en contacto con la muestra con el objetivo de eliminar la mayor proporción de agua y consolidar la estructura de la hoja. Para el secado de la hoja se la lleva durante 24 h a una cámara de atmósfera controlada (22°C y 52 % de



Figura 7: Fotografías de los equipos usados en la formación de los papeles cerámicos, correspondientes al esquema de la Figura 9.

humedad relativa) (Figura 7-IV).

Finalmente, se la calcina durante 2h en una mufla (Figura 7-V) con una rampa de calentamiento de 1°C/min hasta alcanzar la temperatura requerida (se evaluaron distintas temperaturas, desde 600°C a 750°C). En esta etapa final de preparación del papel es eliminada la fibra celulósica (ya que se quema totalmente entre 250 y 330°C [4]), y esto le confiere una elevada permeabilidad al papel al dejar un entramado altamente poroso. Así se logra obtener un papel que presenta una pérdida carga prácticamente nula frente a una corriente gaseosa. Por otra parte, en esta etapa, al llegar a la temperatura de sinterización del ligante (entre 600 y 750°C), éste genera puntos de unión entre las fibras cerámicas, proporcionando resistencia mecánica al papel. Con esto se consigue obtener una estructura flexible y manipulable.

3.2. IMPORTANCIA DEL AGREGADO DE POLIELECTROLITOS A LA SUSPENSIÓN PARA LA FORMACIÓN DEL PAPEL

Como se detalló anteriormente la acción de los polielectrolitos es formar flóculos para evitar pérdidas de material durante el proceso de formación de la hoja, ya que durante la filtración a través de la malla filtrante escurre el agua y las partículas grandes son retenidas de forma mecánica. Las partículas más pequeñas deben ser retenidas por adsorción y para aumentar su retención en la mata que se está formando es necesario unir las directamente a la superficie de las fibras. En este sentido se incorporaron polielectrolitos durante la fabricación del papel y ya que en solución las fibras y el ligante tienen carga negativa al pH de trabajo, se adicionó primero un polielectrolito catiónico y luego otro aniónico (sistema dual de polielectrolitos).

Lo que se puede observar visualmente es que a medida que se incorpora el polielectrolito aniónico, la suspensión aumenta la transparencia al detener la agitación debido a que van decantando los flóculos grandes (Figuras 8 a y b). Sin embargo, se debe evaluar la cantidad agregada de polielectrolito negativo para obtener una óptima floculación, y así, evitar tanto la pérdida de material como la decantación fraccionada de los componentes de la suspensión en la máquina formadora, ya que esto llevaría a una formación de la mata en capas por diferencia de velocidades de sedimentación con la consecuente pérdida de las propiedades mecánicas del papel.

Por otra parte, para determinar cuantitativamente la carga de la suspensión se recurrió a una técnica analítica que se detalla en la siguiente sección.

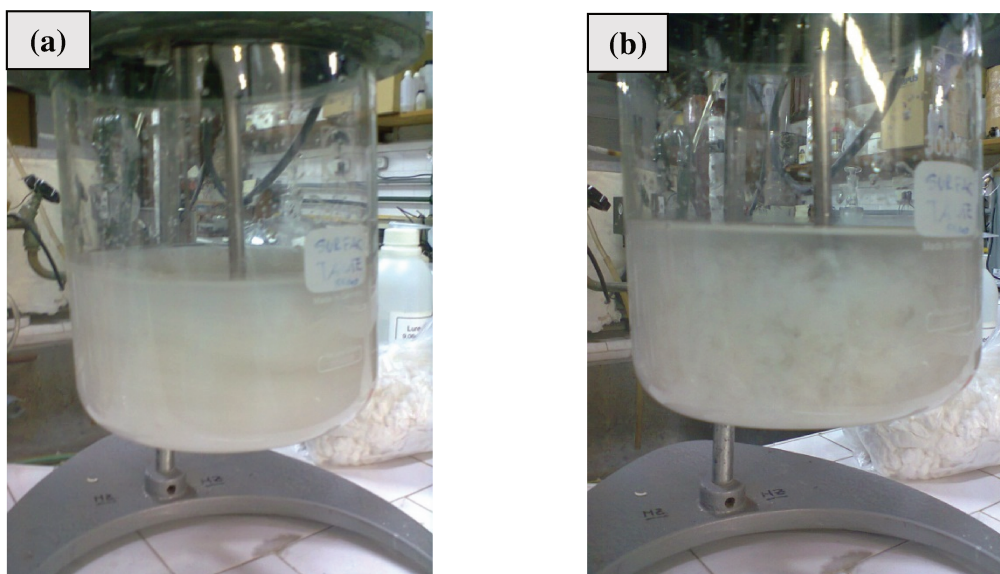


Figura 8: Suspensión de preparación del papel cerámico a) antes y b) después de la incorporación del polielectrolito aniónico.

4. TÉCNICAS ANALÍTICAS, DE CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MECÁNICA

4.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CARGA: PRESENTE EN LA SUSPENSIÓN DURANTE LA FABRICACIÓN DEL PAPEL

Conociendo la densidad de carga de los polielectrolitos y el volumen agregado a la suspensión de preparación del papel se puede determinar si el sistema planteado alcanza la neutralidad, lo cual favorecería la formación de flóculos en la suspensión del papel y evitaría pérdidas de material en la etapa de filtración.

Para esto, se realizaron titulaciones en las distintas etapas de agregado de los componentes, desde la suspensión inicial, hasta el agregado del polielectrolito aniónico, con lo cual se consigue un seguimiento de las cargas superficiales de las partículas presentes en el sistema.

4.1.1. Titulación polielectrolítica por medidas de potencial por flujo de cargas

La densidad de carga de la suspensión de preparación de papel se determinó por titulación polielectrolítica [5] utilizando medidas de potencial por flujo de cargas para detectar el punto final de la titulación cuando el potencial medido es 0 mV.

Para esto se empleó el equipo Chemtrac: *streaming current detector* donde el principal elemento del equipo es un vaso de teflón cilíndrico dentro del cual se desplaza un pistón con movimiento vertical oscilante a frecuencia constante. El movimiento del pistón causa que la muestra líquida fluya a lo largo de la pared del recipiente. Bajo la acción de fuerzas de Van der Waals los polielectrolitos u otros transportadores de carga son adsorbidos preferentemente en las paredes del cilindro y del pistón. El flujo dentro del vaso causa que la nube difusa de los contraiones sea desplazada de los transportadores de carga induciendo así un potencial de corriente entre los electrodos. Dos electrodos internos a diferentes alturas sirven para medir ese potencial de corriente.

Se utilizó como titulante un polielectrolito aniónico patrón, el polivinilsulfato de potasio (PVSK) con un peso molecular 130 kDa, suministrado por AppChem, Inglaterra. Se preparó una solución de 200 μ N de concentración. Las titulaciones se llevaron a cabo a una fuerza iónica constante (dada por una solución de 0,01N NaCl) y al pH de la suspensión correspondiente a cada etapa de agregado de los componentes, el oscila entre 6,5 y 9,5.

Para la titulación se colocó en un vaso de precipitado de 150 ml una cantidad determinada la muestra con carga a determinar y se completa el medio con solución 0,01 N de NaCl, bajo agitación constante. A medida que se agrega el titulante desde una microbureta, las cargas se anulan y el potencial medido se reduce. Luego de alcanzarse la neutralidad, el exceso del titulante provoca que el potencial se invierta gradualmente. El valor cero de potencial es el punto final de la titulación.

4.1.2. Preparación de las muestras para la titulación

Debido a que lo que se determina es la carga positiva que queda sin adsorberse del polielectrolito catiónico, es decir, las cargas disponibles en la suspensión, se debió eliminar la fase sólida de las muestras para que no interfieran en las determinaciones. Para ello se

extrajeron muestras de 25 ml, cada vez que se agrega un componente a la suspensión, siendo entonces el contenido de las muestras:

Muestra 1: NaCl + PVam

Muestra 2: NaCl + PVam + Fibras cerámicas

Muestra 3: NaCl + PVam + Fibras cerámicas + Ulexita natural

Muestra 4: NaCl + PVam + Fibras cerámicas + Ulexita natural + Fibras celulósicas

Muestra 5: Muestra 4: NaCl + PVam + F. cerámicas + Ulexita natural + F. celulósicas + APam

A continuación, se centrifugaron en una centrifuga ROLCO modelo 2036, durante 90 minutos a 4000 rpm. Seguidamente se extrajo el sobrenadante libre de sólidos y así se utilizó para las determinaciones de cargas (Figura 9).

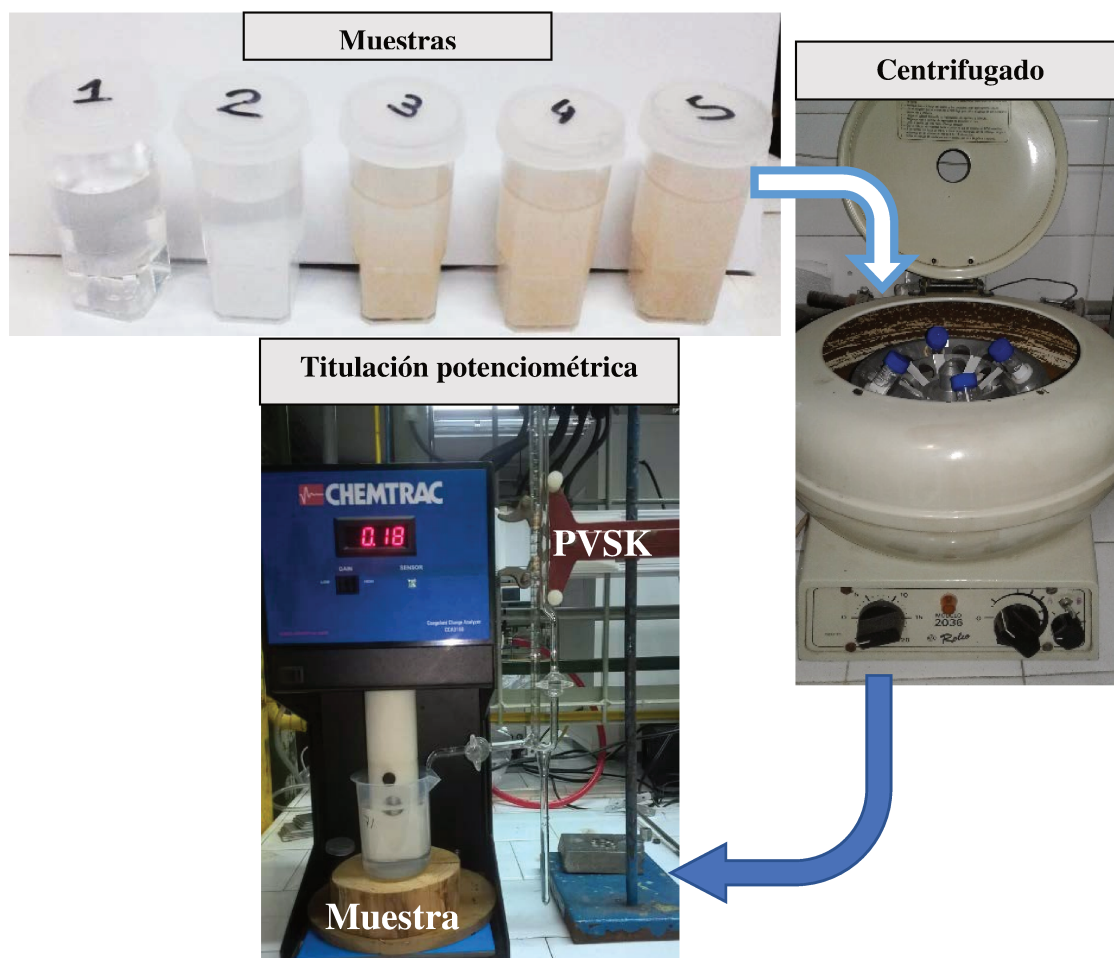


Figura 9: Etapas de la titulación polielectrolítica por medidas de potencial por flujo de cargas

4.2. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICAS

4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Descripción de la técnica: El fundamento del método de difracción de rayos X radica en que en un cristal hay una distribución regular del espacio entre sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característicos (Figura 10).

En la difracción, los rayos dispersados que estén en fase (cresta-cresta) darán lugar a una interferencia constructiva y por lo tanto se reforzarán entre sí, cumpliendo la Ley de Bragg ($2d \sin \theta = N\lambda$).

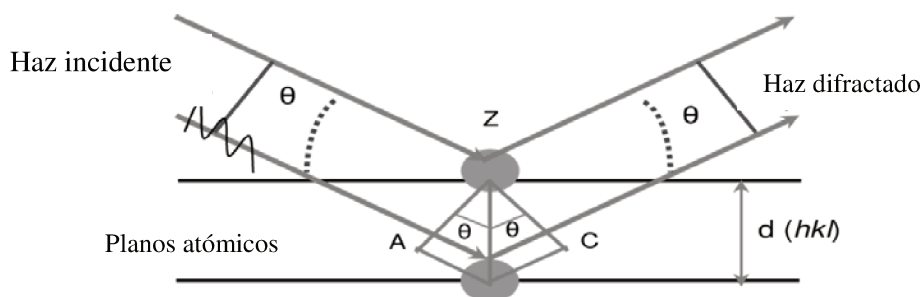


Figura 10: Esquema de la difracción de Rayos X, provocada por los cristales una muestra.

Para encontrar estos ángulos de incidencia para los que la radiación reflejada está en fase se va girando lentamente el cristal, y se registra la radiación obtenida con un detector, que genera un difractograma que consiste en un conjunto de picos. Esta serie de picos es característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sustancia tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva. Así, cada estructura presenta diferentes patrones de difracción dependiendo de las dimensiones de la red cristalina.

Equipo utilizado: Equipo marca Shimadzu modelo XD-D1, con monocromador. Tubo de Rayos X, Radiación: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), Ánodo: Cobre. Voltaje de trabajo: 30 kV. Corriente de trabajo: 40 mA. Filtro: Ni (estándar para el Cobre). Goniómetro: Horizontal.

Radio: 180 mm. Mínimo incremento de ángulo: 0,0025°. Reproducibilidad de ángulo: $\pm 0,002^\circ$. Rango de toma de datos: 10° a 80° a $1^\circ/\text{min}$. Detector: Contador de Centelleo. Centellador: NaI. Fotomultiplicador: 9924B.

Finalidad de la técnica: Esta técnica se utilizó para determinar las estructuras cristalinas presentes en los diferentes boratos y en las zeolitas sintetizadas, así como también para identificar las especies catalíticas depositadas sobre los papeles cerámicos.

Condiciones experimentales: Todos los difractogramas se obtuvieron con un voltaje de 30 kV, una corriente de 40 mA, en un rango en 2θ de 10° a 80° y a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$.

Preparación de las muestras: Los sólidos en polvo fueron molidos en un mortero de ágata de manera de homogeneizar la muestra y luego una fina capa fue colocada en el portamuestras del equipo verticalmente de manera que el haz de rayos incidiera sobre la muestra. Los papeles se cortaron en pequeños trozos de 2 cm x 2 cm y se introdujeron en un portamuestras hueco diseñado para sostener la muestra en forma vertical.

4.2.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Descripción de la técnica: La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. El espectro se origina por la absorción de fotones, cuya energía pertenece a la región del infrarrojo, por parte de la muestra. Esto genera una transición entre los niveles vibracionales de las moléculas presente en la misma. Como consecuencia, esta técnica permite identificar grupos funcionales, los cuales presentan bandas de absorción en el espectro infrarrojo, siendo activas en infrarrojo aquellas vibraciones que sufren un cambio en el momento dipolar del enlace [6].

Equipo utilizado: Equipo Shimadzu, modelo IR-Prestige 21. Interferómetro de Michelson (Ángulo de Incidencia 30°). Sistema Óptico de rayo simple. Divisor del haz de IR, Placa de KBr recubierta con Germanio. Fuente de IR cerámica de alta energía. Detector de alta

sensibilidad Piroeléctrico (LiTaO₃). Precisión en el número de onda: $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Resolución: 4 cm^{-1} .

Finalidad de la técnica: Mediante esta técnica se detectaron grupos funcionales presentes en los diferentes boratos y así se logró clasificarlos. Además, se utilizó para detectar los catalizadores depositados sobre los papeles cerámicos, así como también los grupos funcionales presentes en las fibras cerámicas. Por otra parte, se estudió mediante FTIR la variación de la composición de las muestras de hollín en función de su modo de obtención.

Condiciones Experimentales: Todos los espectros fueron tomados respetando los siguientes parámetros operacionales. Modo de medida: Transmitancia, acumulación: 40 scans, resolución: 8 cm^{-1} y apodización: Happ-Genzel. Rango de medición: $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Preparación de la muestra: Para obtener los espectros IR se procedió de la siguiente manera: una alícuota de los boratos en polvo o bien una pequeña porción del papel, se diluyeron en KBr (relación aproximada 1:100) usando un mortero de ágata y se prepararon las pastillas por prensado de dichas mezclas ($F = 2 - 3 \text{ tonf}$) por el lapso de 1 minuto.

4.2.3. Espectroscopia Raman (LRS)

Descripción de la técnica: esta técnica permite localizar diferentes enlaces químicos en las moléculas. Cuando se hace incidir un haz sobre la muestra la interacción entre la radiación incidente y la molécula da lugar a una excitación de la molécula. La molécula se relaja, pudiéndolo hacer de dos maneras, volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado diferente. En el caso en que no regrese al estado inicial, la energía liberada será distinta a la absorbida, dispersándose la diferencia de energía en forma inelástica, y denominándose a este fenómeno efecto Raman. El efecto Raman se observa cuando un haz intenso de radiación monocromática pasa a través de una muestra cuyas moléculas producen un cambio en su polarizabilidad como resultado de sus movimientos

vibracionales, a diferencia de lo observado por infrarrojo, donde el cambio en el momento dipolar de la molécula debe ser permanente.

Equipo utilizado: LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus con un lente objetivo 100x para iluminación y obtención de datos en simultáneo, equipado con un detector CCD enfriado a 200 K utilizando el efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un láser de estado sólido Spectra Physics. La potencia de láser se fijó en 30 mW.

Finalidad de la técnica: La espectroscopía Raman es una herramienta importante para la dilucidación de la estructura molecular. En este trabajo de tesis se la empleó para, a través de la caracterización de las muestras de hollín estudiadas, determinar su estructura.

4.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA-SDTA)

Descripción de la técnica: El análisis termogravimétrico es una técnica mediante la cual se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. El método termogravimétrico dinámico (TGA) consiste en calentar la muestra en una corriente gaseosa, con una rampa de temperatura controlada. La corriente gaseosa puede ser de gas inerte o reactivo con el sólido.

Las curvas obtenidas representan la variación de la masa en función de la temperatura y suministran información relativa a la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, de los intermediarios que puedan formarse durante el análisis y del residuo que queda al final del mismo.

A su vez se puede obtener del análisis termogravimétrico el correspondiente perfil SDTA (Scanning Differential Thermal Analysis), con el cual se pueden determinar, basándose en la diferencia de temperatura de referencia y la temperatura real de la muestra, las evoluciones exo o endotérmicas asociadas a los procesos de pérdida o ganancia de masa registradas en la experiencia de TGA.

Equipo utilizado: Sistema de análisis térmico Mettler Toledo®, modelo TGA/SDTA851e.

Finalidad de la técnica: En este trabajo de tesis se realizaron experiencias de análisis termogravimétrico de los diferentes boratos con el fin de determinar su temperatura de sinterización y así evaluar la temperatura óptima de calcinación de los papeles cerámicos. También se sometieron a este tipo de análisis papeles cerámicos impregnados con las soluciones precursoras de los catalizadores para estudiar los diferentes cambios de fase que estos sufren y así determinar la temperatura de calcinación necesaria de la segunda etapa para la obtención de los óxidos buscados.

Por otra parte se analizaron las muestras de hollín obtenidas por diferentes métodos, lo cual junto con FTIR y Raman permite un análisis crítico de los resultados de Oxidación a Temperatura Programada, TPO, como se discutirá más adelante.

Condiciones experimentales: Las medidas se llevaron a cabo en atmósferas circulantes de N₂ o aire grado industrial, con caudales entre 20 y 80 cm³/min, dependiendo de la muestra analizada. En todos los experimentos se usaron aproximadamente 10 - 15 mg de muestra que se colocaron dentro de un crisol de alúmina de 70 µl sin tapa. El rango de temperatura de análisis fue desde temperatura ambiente hasta los 650 o 900-1000°C, empleando una rampa de calentamiento de 10°C/min.

4.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Descripción de la técnica: En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo con un voltaje de aceleración entre 20 y 1500 kV y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie y obteniéndose así imágenes que muestran la morfología del sólido analizado.

Equipo utilizado: Se utilizaron dos tipos de microscopios de barrido electrónico, uno de ellos Marca JEOL, Modelo JSM-35C, el cual opera bajo el modo de electrones secundarios a 20 kV y el otro, marca Phenom Worl, modelo Prox, que opera bajo el modo de electrones retrodispersados a 15 kV. El volumen analizado posee una profundidad de 1-5 μm dependiendo de la tensión de aceleración utilizada.

Finalidad de la técnica: Para las muestras de papeles cerámicos catalíticos, esta técnica se utilizó con el fin de observar el entramado de fibras y sus uniones, así como también la distribución y morfología de los absorbentes y catalizadores incorporados. Mediante imágenes de la morfología de las muestras de los diferentes boratos, por otra parte, se pudieron determinar las diferentes temperaturas a las cuales empiezan a sinterizar los diferentes ligantes, optimizando así la temperatura de calcinación de los papeles cerámicos catalíticos.

Preparación de las muestras: En el caso de los papeles, se cortaron piezas de unos 5 mm de diámetro mientras que para las muestras en polvo se toma una pequeña muestra que se pega al portamuestra, con pintura de plata para el equipo JOEL, o con una cinta de carbono para el equipo Phenom Worl. Para ambos tipos de análisis las muestras fueron recubiertas con oro depositado por sputtering, ya que las mismas no son conductoras, empleando un Evaporador VEECO, VE-300, operado en atmósfera de Argón.

4.2.6. *Microanálisis elemental de rayos X por sonda de electrones (EDX)*

Descripción de la técnica: El microanálisis elemental utiliza para el análisis de muestras discretas la emisión de rayos X característicos producidos por el bombardeo de electrones inducidos de alta energía, siendo una herramienta valiosa para el estudio de la composición semicuantitativa atómica de un sólido.

Equipo utilizado: Se utilizaron dos equipos diferentes, como se mencionara anteriormente (4.2.5): el equipo JEOL y el equipo Phenom World Prox, donde el primero permite detectar sólo aquellos elementos cuyo número atómico esté comprendido entre 11 (Na) y 92 (U),

mientras que el segundo permite analizar elementos con número atómico mayor que 6, es decir, desde el C en adelante.

Finalidad de la técnica: Esta técnica permite realizar un análisis semicuantitativo de los diferentes elementos presentes en los papeles cerámicos catalíticos. Mediante la herramienta de mapeo y *Line scan* se logró determinar la distribución de la fase activa sobre la mata fibrosa, además de poder identificar las partículas de ligante.

Preparación de las muestras: Los papeles se cortaron en porciones de 5 x 5 mm, se colocaron en el portamuestra y fueron recubiertos con grafito.

4.2.7. Microscopía estereoscópica

Descripción de la técnica: Los microscopios estereoscópicos trabajan con aumentos bajos. Su mecanismo consiste en usar dos lentes separadas unos 12 grados. Entonces cada lente ve la misma imagen pero de forma diferente, lo cual genera una imagen en tres dimensiones. Esta característica hace que este tipo de microscopios sean ideales para examinar superficies de materiales sólidos.

Los microscopios estereoscópicos usan luz reflejada para iluminar la muestra. Esto significa que utilizan la luz que se refleja naturalmente desde el objeto, y son por lo tanto adecuados cuando se trabaja con muestras de relieves complicados.

Equipo Utilizado: Las imágenes fueron obtenidas con un microscopio estereoscópico Leica 2000 Zoom, Modelo S8 APO, que posee una cámara digital para la captura de imágenes.

Finalidad de la técnica: Se realizaron observaciones para determinar el tamaño de partícula de los diferentes boratos analizados y su morfología luego de calcinados, así como también para ver el entramado de fibras cerámicas en el papel.

4.2.8. Reducción a temperatura programada (TPR)

Descripción de la técnica: La reducción a temperatura programada es un análisis que permite medir la reducibilidad de sustancias en función de la temperatura a partir de los cambios de estados de oxidación de elementos de su composición. Para ello se hace pasar a través de la muestra en un reactor en «U» la mezcla de H₂ diluido y se mide la diferencia de conductividad entre el gas de referencia y los gases de la salida del reactor, con un detector de conductividad térmica (TCD).

Equipo Utilizado: El equipo utilizado fue un Micromeritics®, modelo Autochem 2950 HP. El mismo es capaz de analizar muestras a presiones hasta 1000 psi y a temperaturas entre – 100 y 1100 °C. Este instrumento permite realizar reducción (TPR), oxidación (TPO), desorción (TPD) y quimisorción por pulsos a temperatura programada.

Finalidad de la técnica: Mediante la detección de las especies reducidas en función de la temperatura, en papeles cerámicos catalíticos, se logró identificar especies activas no encontradas con otras técnicas, especialmente cuando se utilizó en sistemas de Co,Ce y Co,Ba,K.

Condiciones Experimentales: En todos los casos se usó como gas de arrastre (referencia) Ar con un caudal de 20 ml/min. Previo a los ensayos de TPR se realizó un pretratamiento de las muestras, el cual consistió en un calentamiento a 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 200°C por 30 minutos en flujo de gas N₂ con un caudal de 50 ml/min.

Luego se realizó la reducción a temperatura programada en flujo de 5% de H₂ en Ar calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. En todos los casos se utilizaron 100 mg de muestra.

4.3. TÉCNICAS PARA EVALUACIÓN DE RESISTENCIA MECÁNICA

4.3.1. Ensayos físicos de papeles: Resistencia a la tracción y módulo de elasticidad

Descripción de la técnica: Se determinó la resistencia a la tracción de los papeles colocando una probeta de la muestra en estudio en mordazas (Figura 11 a), las cuales ejercen un esfuerzo de tracción creciente hasta que se produce la rotura, lo cual indica el final del ensayo (Figura 11 b). De allí se obtiene la fuerza por unidad de ancho (N/m) que resiste el papel, la cual es necesaria conocer para determinar las posibles aplicaciones de los papeles.

El ensayo de tracción arroja entonces una gráfica de la fuerza, en N, en función de la elongación del papel, en mm. Dicha grafica se divide en dos zonas (Figura 11 c): Una zona elástica o lineal cuya pendiente al origen está directamente relacionada con la elasticidad del papel (a menor pendiente, mayor elasticidad) y una zona no elástica, donde el máximo representa la carga máxima de rotura.

La resistencia a la tracción se representa a través del índice de tensión (IT), el cual se calcula según:

$$IT [N \cdot m / g] = \frac{F[N]}{G[g / m^2] \cdot W [m]} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde: F es la carga máxima de rotura [N], G representa el gramaje del papel (que es característico de cada tipo de papel y se define como el peso del papel dividido su superficie) [g/m²] y W es el ancho de la probeta [m] utilizado para el ensayo.

Otro dato interesante que arroja el ensayo de tracción está relacionado con la rigidez del papel. Ésta se determina basándose la zona elástica o lineal de la gráfica por medio de módulo elástico (ME), el cual indica el grado de rigidez de la muestra ensayada y se calcula según:

$$ME(MPa) = \frac{10^{-6} \cdot \Delta F [N] / (W [m] \cdot E [m])}{\Delta L [m] / L [m]} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde: F es fuerza de carga [N], E es el espesor del papel [m], ΔL la elongación [m] y L representa la distancia entre mordazas [m].

Puede observarse que el término ΔF / ΔL representa el valor de la pendiente a la zona elástica, por lo tanto cuanto menor sea dicho valor, menor será el módulo elástico y esto se traduce en

una mayor elasticidad o flexibilidad del papel.

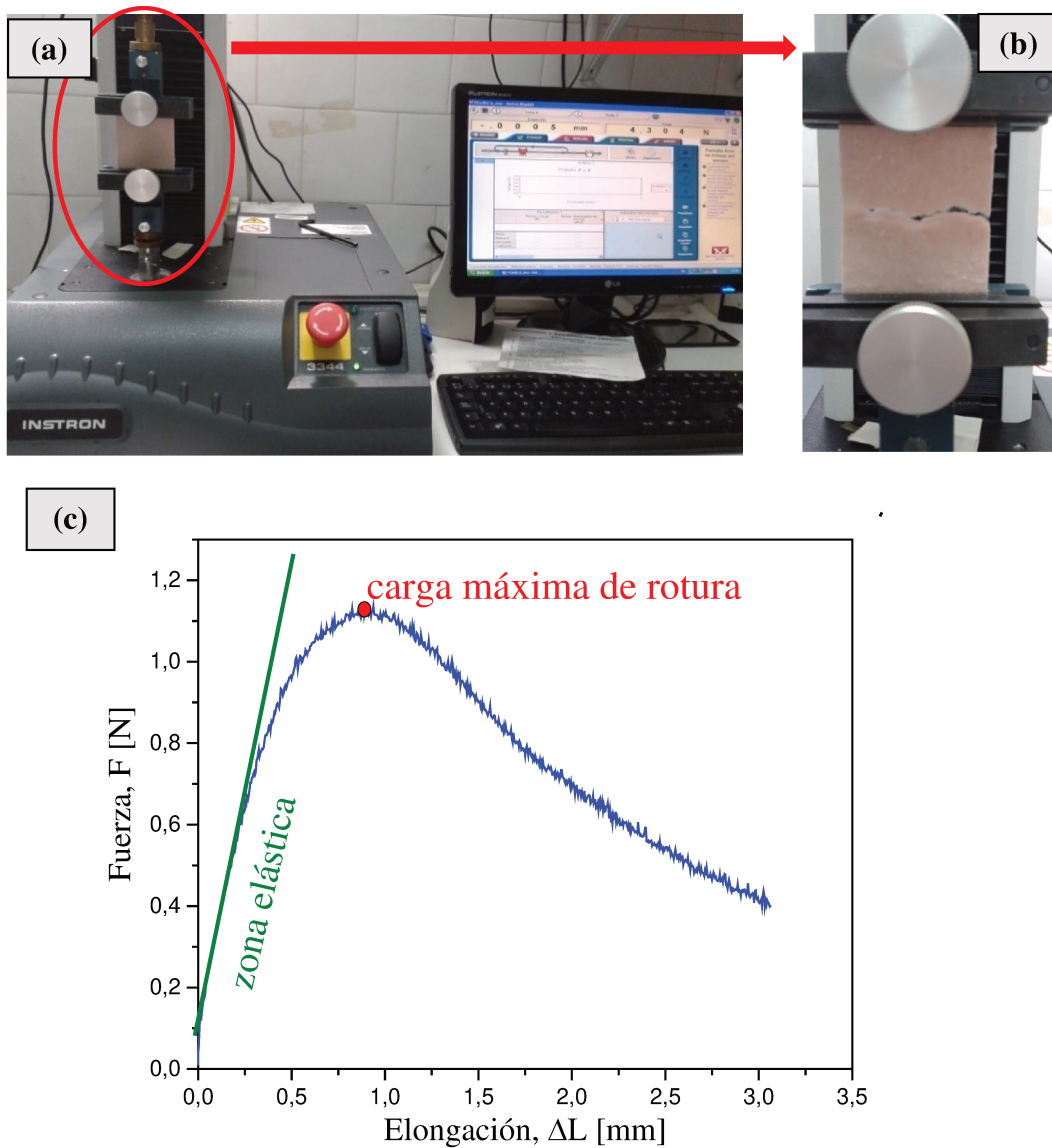


Figura 11: a) Máquina universal de ensayos INSTRON 3344, b) Fin del ensayo de tracción, c) Gráfica carga vs elongación característica.

Equipo utilizado: Máquina universal de ensayos, marca INSTRON, modelo 3344 (Figura 11 a), capacidad máxima de carga 200 kg, con sistema de adquisición de datos conectada a PC con software INSTRON. Cabe aclarar que este equipo se utiliza normalmente para el análisis de papeles celulósicos y que se adaptó la técnica para ensayar las estructuras desarrolladas en este trabajo de tesis. Se empleó la celda de carga de 1 N o de 1000 N de lectura máxima

según se necesitase.

Condiciones experimentales: Los detalles experimentales se rigen por normas establecidas para distintos tipos de papeles celulósicos. Para ensayar los papeles cerámicos, se consideraron en principio las normas TAPPI T 494 e ISO 1924-2, que se aplican a papeles celulósicos para impresión (se implementó para papeles con hidroboracita, ulexita anhidra y para los papeles con zeolitas incorporadas). Luego de analizar los resultados obtenidos (resistencias muy bajas) se optó por cambiar a la norma TAPPI T 576 pm-07-2007, aplicada normalmente a papeles tissue, ya que éste tipo de papeles resultaron comparables, en cuanto a su resistencia mecánica, con los realizados en este trabajo de tesis.

Cabe mencionar que, a diferencia de los papeles celulósicos que se cortan en el punto máximo de rotura, los papeles cerámicos se desgarran (Figura 11 b), lo que arroja una desviación estándar mayor. Para minimizar dicho error se ensayaron entre 6 y 9 probetas de cada formulación de papel y se realizó un promedio con los valores obtenidos.

Preparación de las muestras: Considerando que los papeles cerámicos son círculos de 16,5 cm de diámetro se calculó el área, se pesó cada uno y con estos datos se calculó el gramaje de los papeles como $G [g/m^2] = \text{Peso [g]} / \text{Área [m}^2]$. Luego se cortaron probetas del papel de forma rectangular de 1,5 cm de ancho [W] por 7 cm de largo cuando se utilizó la norma TAPPI T 494 e ISO 1924-2 y de 5 cm de ancho [W] por 7 cm de largo cuando se cambió a la norma TAPPI T 576 pm-07-2007. La distancia entre mordazas [L] siempre fue de 5 cm. Previo al ensayo se determinó el espesor [E] de los papeles con el equipo “Precision Micrometer- Modelo N° 46-63, serie 400 tester”, para lo cual se tomaron 5 valores de distintas secciones de la superficie del papel y se calculó un promedio.

5. APLICACIONES DE LOS PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS DESARROLLADOS

5.1. EQUIPO UTILIZADO EN LAS EVALUACIONES CATALÍTICAS

Los papeles cerámicos catalíticos desarrollados se evaluaron catalíticamente para dos tipos de reacciones: una en fase gas (oxidación de CO) y otra que involucra fases sólido-gas (oxidación de hollín). Para esto se ensambló el equipo esquematizado en la Figura 12, que consta de un horno eléctrico conectado a un controlador y programador de temperatura Novus 1100, con la posibilidad de trabajar en condiciones isotérmicas o con rampa de calentamiento, que usa una termocupla tipo K, colocada a la altura del lecho del catalizador en estudio. Dentro del horno se coloca un reactor de cuarzo de 16 mm de diámetro y 400 mm de largo. El diseño del equipo permite diferentes alternativas de configuración para los gases de alimentación, pudiéndose realizar reducciones con corriente de H₂, tratamientos con corrientes de gas inerte He, alimentación compuesta de CO, O₂ y He, utilizada para la reacción homogénea (fase gas) y alimentación compuesta de NO, O₂ y He, utilizada para la reacción heterogénea (fases sólido y gas).

Las corrientes de alimentación al reactor se seleccionan a través de una válvula de 4 vías (V1) mientras que las entradas de He/ H₂ y CO/NO se alternan con una válvula de tres vías colocada antes de los controladores de flujo másico. La composición de las corrientes de alimentación quedan establecidas mediante valores fijados con dichos controladores de flujo

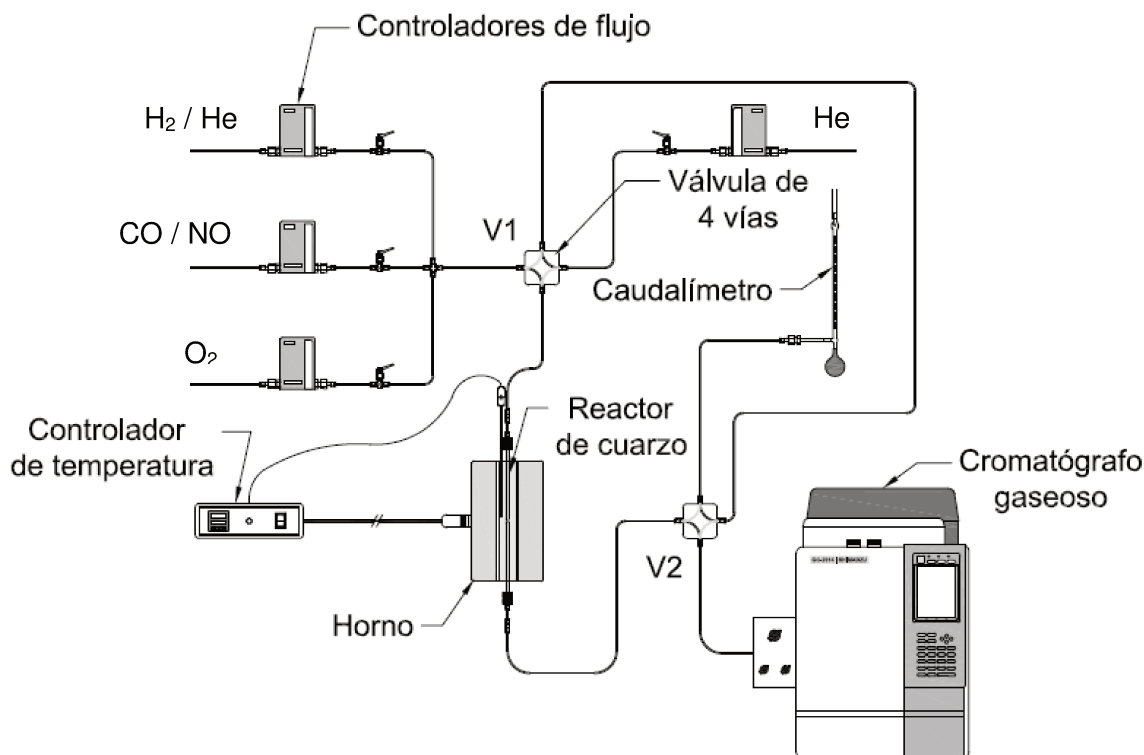


Figura 12: Esquema del equipo empleado para realizar las evaluaciones catalíticas.

marca MKS®.

Por otra parte, el equipo permite medir los caudales de las corrientes gaseosas tanto antes como luego de atravesar el reactor, mediante un caudalímetro de burbuja, para verificar el buen funcionamiento de los controladores de flujo y eventualmente determinar pérdidas en el sistema.

Finalmente, los gases a la salida del reactor son analizados en un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-2014 equipado con un detector TCD: Filamento de Tungsteno - Renio (100 Ω a temperatura ambiente).

5.2. OXIDACIÓN DE CO

Para evaluar la aplicabilidad de los sistemas catalíticos conformados se comenzó con una reacción en fase gas como es la oxidación de CO, para lo cual se utilizaron muestras de papeles cerámicos con Pt-Zeolita NaY, los cuales requieren de un tratamiento previo a la colocación en el reactor de cuarzo. En esta reacción se analiza la conversión de CO a CO₂ en función de la temperatura cuantificando la concentración del reactivo (CO) en el cromatógrafo gaseoso.

5.2.1. *Condiciones experimentales*

Preparación de las muestras: A los sistemas catalíticos evaluados de Pt-Zeolita NaY se los calcinó en flujo de aire a 300°C durante 12 h, con una rampa de calentamiento de 5°/min, para eliminar NH₃.

Una vez colocadas las muestras calcinadas en el reactor del equipo de evaluación catalítica se redujo en una corriente de 40 ml/min (H₂:He, 50:50) por 2 h y luego se enfrió hasta 50°C en corriente de He. A continuación, se realizó un pretratamiento del catalizador desde los 50°C hasta 130°C, manteniendo esta temperatura durante 2 h en corriente de reacción y finalmente se enfrió en He, acondicionando así las muestras para la evaluación catalítica.

Condiciones de reacción. Caudal total alimentado: Se modificó en función de la masa del catalizador (W) y del flujo total de reactivos (F), de modo de mantener la relación W/F en

2,5. Composición de la alimentación (CO + O₂): CO 0,5% y O₂ 10%, en balance de He.

Velocidad de calentamiento: 1°C/min desde (T_i) 50°C hasta (T_f) 300°C.

Condiciones del cromatógrafo: Corriente: 100 mA. Temperatura de la columna: 45°C. Temperatura del inyector: 50°C. Temperatura de la celda TCD: 50°C. Tipo de Columna: Empacada, de acero inoxidable. Relleno de la columna: Zeolita A. Gas de arrastre: Helio 5.0. Caudal de Gas de arrastre: 40 ml/min.

5.2.2. *Obtención y procesamiento de datos*

Durante el enfriamiento del reactor se analizó la corriente de gases de entrada determinándose la concentración inicial de CO (A[°]_{CO}) a través del área del pico de CO (A[°]_{CO}). Alcanzada la temperatura de 50°C se comenzó la reacción haciendo pasar la mezcla reaccionante por el reactor y se analizaron los gases de salida en el cromatógrafo del cual se obtuvo el área de CO a diferentes temperaturas (A_{CO}). Con esto se calculó la conversión de CO (X_{CO}) como:

$$X_{CO} = 100 \times (A^{\circ}_{CO} - A_{CO}) / A^{\circ}_{CO}$$

5.3. COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN DIÉSEL (TPO)

Para evaluar la aplicación de los catalizadores estructurados flexibles conformados en una reacción en fase heterogénea, se estudió la combustión de hollín diésel. Para ello, una vez impregnados los discos con hollín se expusieron a una corriente gaseosa de composición aproximada a la de los gases de escape de los vehículos y se analizó la conversión del hollín a CO₂ (fracción carbonosa e hidrocarburos adsorbidos sobre las partículas de hollín), cuantificando los gases producidos a la salida del reactor en el cromatógrafo gaseoso (CO₂).

5.3.1. *Obtención de hollín diésel*

El hollín se obtuvo a partir del quemado de combustible diésel (YPF, Argentina) en un vaso de precipitados de 1 l. Una vez que se quemó totalmente se recogió de las paredes del vaso el sólido a utilizar y posteriormente se secó en estufa a 100°C durante 24 h.

Con el fin de obtener una buena dispersión de hollín sobre los catalizadores, se preparó una suspensión de 600 ppm en n-hexano. Para esto se pesó la cantidad de hollín necesario, se agregó n-hexano y se colocó en ultrasonido durante 5 h para obtener una suspensión estable.

5.3.2. *Condiciones Experimentales*

Preparación de las muestras: Para la evaluación catalítica se cortaron con sacabocados tres discos de papel cerámico catalítico de 16 mm de diámetro. Se los impregnó gota a gota con la suspensión de hollín de ambas caras y se los dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h, para evaporar el n-hexano.

Condiciones de reacción. Caudal total alimentado: 20 ml/min. Composición de la alimentación: 18 % O₂ y 0,1 % NO en balance de He. La concentración de NO de 0,1 % (1000 ppm) se ha tomado como un valor promedio, representativo del valor de concentración presente en los gases de escape de motores diésel.

Velocidad de calentamiento: 5 °C/min desde (T_i) temperatura ambiente hasta (T_f) 600°C o 700°C.

Condiciones del cromatógrafo: Corriente: 100 mA. Temperatura de la columna: 31°C. Temperatura del inyector: 50°C. Temperatura de la TCD: 50°C. Tipo de Columna: Empacada, de acero inoxidable. Relleno de la columna: Porapak Q. Gas de arrastre: Helio 5.0. Caudal de Gas de arrastre: 40 ml/min.

5.3.3. *Obtención y procesamiento de datos*

Durante la evaluación catalítica en la que se realizó un aumento gradual de la temperatura, se tomaron pulsos cada 20°C para cada uno de los cuales se obtuvo un cromatograma como el que se muestra en la Figura 13, en el que se observan picos de O₂ y CO₂. Luego se construyeron las curvas de TPO graficando el área del pico de CO₂ (A_{CO_2}) en función de la temperatura.

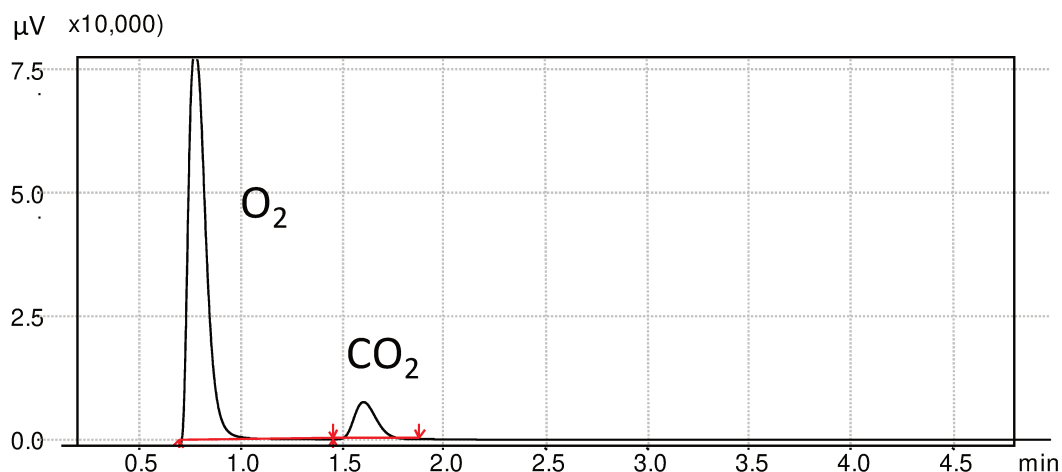


Figura 13: Cromatograma típico obtenido en las evaluaciones de TPO.

Debido a que experimentalmente no se logró tener la misma carga de hollín en todas las muestras, se realizó una normalización de las áreas de CO_2 obtenidas. Para ello se consideró que el área total (A_T) que surge al integrar el pico que se obtiene de graficar las áreas de CO_2 (A_{CO_2}) en función de la temperatura entre T_i (200°C) y T_f (600°C - 700°C) (Ecuación 3), es directamente proporcional a la masa de hollín cargado.

$$A_T = \int_{T_i}^{T_f} A_{\text{CO}_2} \cdot dT \quad \text{Ecuación 3}$$

Por lo cual se dividió cada área del pico de CO_2 (A_{CO_2}) por A_T , obteniéndose así la concentración de CO_2 normalizada para cada temperatura. Entonces para las curvas de TPO normalizadas se graficó la concentración de CO_2 normalizada en función de la temperatura, como que se muestra en la Figura 14, donde el valor máximo de la curva indica la temperatura a la cual la velocidad del quemado de hollín es máxima.

Lo que se busca entonces es, con la incorporación de los catalizadores, obtener la menor temperatura de combustión de hollín posible, para que los catalizadores desarrollados sean aplicables en las condiciones de temperatura de salida de los gases de escape de motores diésel.

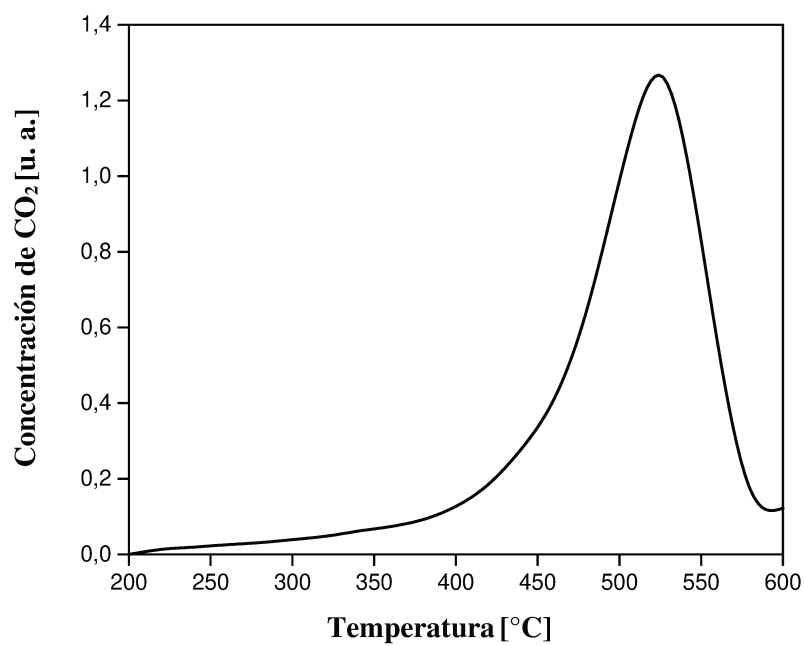


Figura 14: Gráfica típica obtenida en la evaluación catalítica de TPO. Concentración de CO₂ en función de la temperatura

6. REFERENCIAS

- [1] Fengel D, Wegener G. "Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions"; Walter de Gruyter. Berlin, New York, (1984) pp 613.
- [2] Cecchini JP, Banús ED, Leonardi SA, Zanuttini MA, Ulla MA, Milt VG. (2014) Flexible-structured systems made of ceramic fibers containing Pt-NaY zeolite used as CO oxidation catalysts. *J. Mater. Sci.* 50 (2) 755–768.
- [3] T. Visser, T.A. Nijhuis, A.M.J. Van der Eerden, Y. Ji, Y. Ikeda, M. Lepage, B.M. Weckhuysen, (2005) Promotion effects in the oxidation of CO over zeolite-supported Pt nanoparticles. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158 1239-1246.
- [4] S. Soares, G. Camino, S. Levinchik. (1995) Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper. *Polym Degrad Stab.* 49 275 – 283.
- [5] H. Terayama, (1952) Method of colloid titration a new titration between polymer adsorption. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 116: 269-275.
- [6] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, (2011). Editorial CSIC.

Capítulo 3

*Optimización de la formulación
de papeles cerámicos - Incorporación
de ligantes de fibras cerámicas*

1. INTRODUCCIÓN

En la elaboración de los papeles celulósicos la unión de las fibras para otorgar resistencia y manipulabilidad al papel se logra mediante el aprovechamiento de las propiedades de las fibras celulósicas. Como se mencionó en el Capítulo 2 Figura 2 a, éstas tienen forma de cintas largas y flexibles lo que les permite acomodarse unas sobre otras de manera ordenada y, al poseer la molécula de celulosa grupos terminales tales como oxhidrilos y protones, al acercarse estas fibras entre sí, se forman puentes de hidrógeno que consolidan la estructura. Esto se logra en la etapa de prensado del papel y en el posterior secado en condiciones controladas (52% de humedad y 23°C).

En lugar de esto, en la elaboración de los papeles en estudio, al reemplazar parcialmente las fibras celulósicas por las cerámicas con el fin de obtener papeles resistentes a altas temperaturas, se presenta el inconveniente de que son fibras cilíndricas más cortas que las celulósicas (Capítulo 2 Figura 1 b). Es por esto que no se logra un entramado estable en la etapa de prensado y para solucionar este inconveniente se agrega un aditivo que cumpla la función de “ligante” de fibras. Dicho compuesto debe ser capaz de ablandarse a alta temperatura, sin fundir completamente, así al enfriar se logra formar puntos de unión de fibras para consolidar la estructura y así obtener papeles resistentes y manipulables.

En base a lo anteriormente descrito, en este Capítulo se estudian diferentes tipos de ligantes naturales, tipo borato, los cuales cumplen con los requisitos necesarios mencionados en el Capítulo 2, constituyendo además una alternativa económica ya que se extraen del suelo del norte de nuestro país. A partir del año 2011 se comenzó a estudiar en el grupo el empleo de este tipo de compuestos [1], continuando los estudios con distintas alternativas de estos boratos con el presente trabajo de tesis, como se detalla en lo que sigue.

Se analizaron: tipo, cantidad, granulometría, temperatura de calcinación y métodos de purificación de los boratos con el fin de optimizar la preparación de papeles cerámicos.

Cabe destacar que en la bibliografía solo se han encontrado preparaciones en las que se utilizan suspensiones coloidales como ligantes las cuales son costosas ya que son sintéticas e importadas. En los trabajos realizados en el grupo se han propuesto diferentes tipos de suspensiones coloidales para la elaboración de papeles cerámicos, entre las que se encuentran Al_2O_3 coloidal [2] y CeO_2 [3]. Es por esto que el presente Capítulo comienza describiendo

las propiedades mecánicas obtenidas utilizando como ligante de las fibras una suspensión coloidal de nanopartículas de CeO₂, como continuación del trabajo de tesis realizado por el Dr. Tuler et al. Además, estos papeles serán estudiados en la oxidación de hollín diésel en los Capítulos siguientes, y comparados con los papeles cerámicos preparados con boratos para analizar si los papeles con ligantes naturales presentan propiedades adecuadas para su aplicación práctica.

Cabe destacar que no se ha encontrado reportado en bibliografía resultados de ensayos mecánicos de los papeles cerámicos por lo cual se ha decidido incluir en dos anexos (Anexos 1 y 2 de la presente tesis), los datos extraídos directamente de la maquina universal de ensayos, que constan de las gráficas de fuerza vs elongación para todas las muestras analizadas, donde el máximo de carga estará directamente relacionado con la resistencia a la tracción y la pendiente a la curva con la rigidez, de cada papel.

2. UTILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CeO₂ COMO LIGANTES DE FIBRAS CERÁMICAS

Se preparó la suspensión para la elaboración de los papeles con 1000 ml de NaCl 0,01N, 66 ml de PVAm, 10 g de fibras cerámicas, 10 g de Nyacol de CeO₂ al 20% p/p, 1,5 g de fibras celulósicas y 23 ml de solución de A-PAM. A continuación, se siguió el procedimiento descrito para la formación de los papeles (Capítulo 2, inciso 3.1) aplicando una temperatura de calcinación de 650°C durante 2h. El papel cerámico así preparado se denominó N.

Se realizaron ensayos de tracción bajo las normas TAPPI T 576 pm-07-2007 y se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 1, donde se observa variabilidad de datos obtenidos para cada ensayo debido a que los papeles cerámicos, bajo la fuerza de tracción, no se cortan limpiamente como los celulósicos, sino que se desgarran de a poco cortándose o separándose fibra por fibra (al ser fibras cortas), razón por la cual se necesitan ensayar de 5 a 9 probetas para obtener resultados representativos de la muestra.

Como se mencionó en el Capítulo 2 (Figura 14 c y Ecuaciones 1 y 2), a partir de los valores máximos de las curvas y de la pendiente de la recta tangente a la parte lineal de la curva (Figura 1), se calculan el índice de tensión (IT) y el módulo elástico (ME) para el papel cerámico N, siendo $0,049 \pm 0,007$ [N.m/g] y $0,745 \pm 0,282$ [MPa] respectivamente. Estos valores serán comparados con los obtenidos para papeles preparados a partir de los ligantes naturales en la siguiente sección.

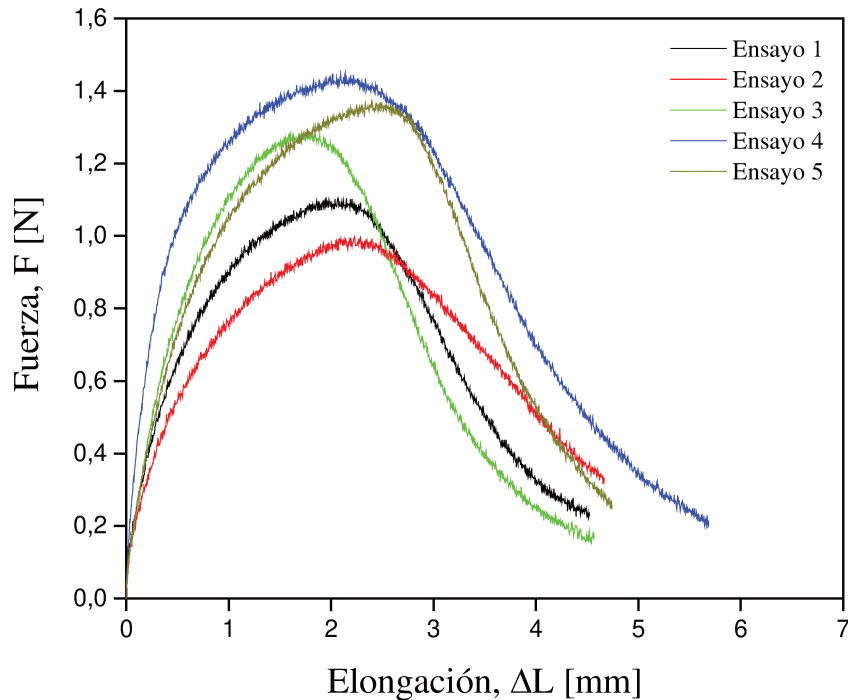


Figura 1: Gráfica fuerza vs elongación de papeles cerámicos preparados con nanopartículas de CeO_2

3. ELECCIÓN DE BORATOS COMO LIGANTES DE FIBRAS CERÁMICAS

3.1. PAPELES CERÁMICOS CON ULEXITA ANHIDRA (NaCaB_5O_9)

3.1.1. Caracterización

Previo a la preparación de los papeles se caracterizó la ulexita anhidra, provista por la empresa BORAX S.A. mediante DRX para determinar las fases cristalinas presentes. También se realizó TGA-SDTA con el fin observar las pérdidas de masa del material y las

transformaciones estructurales que pudieran ocurrir con el aumento de temperatura.

En la Figura 2 a se muestra el difractograma de ulexita anhidra, el cual solo exhibe señales amorfas o de un compuesto de baja cristalinidad, y esto es esperable ya que para la obtención de ulexita anhidra, usualmente denominada “frita” y empleada como fundente, se la debe calcinar a 900°C. Este tratamiento térmico origina la pérdida del orden de disposición de los átomos del material cristalino, dando origen a un material amorfo. Además, en el tratamiento de obtención puede estar involucrado un proceso de molienda lo cual hace que la estructura

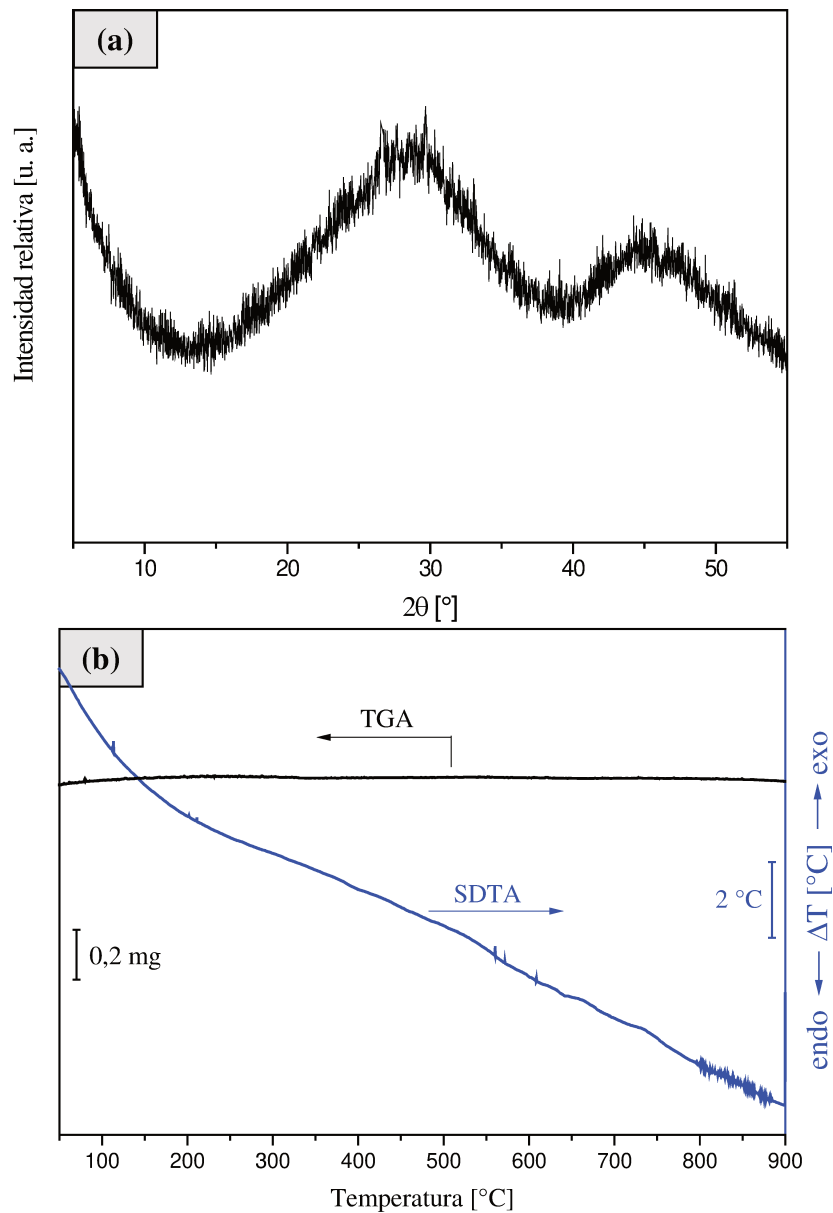


Figura 2: a) DRX y b) TGA y SDTA de ulexita anhidra.

cristalina de la ulexita colapse y se vuelva un compuesto amorfo según lo estudiado por Kutuk et al. [4].

En la Figura 2 b se muestran los resultados de TGA y SDTA de la ulexita anhidra. En el TGA no se observan cambios de masa lo cual resulta lógico debido a la calcinación previa. Sin embargo, en el SDTA se pueden notar pequeñas evoluciones a 650 – 750°C. El pico exotérmico que se observa a 650°C puede deberse a una recristalización y el pico a mayor temperatura puede deberse a una segunda recristalización en la cual se obtienen los boratos simples según $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{NaB}_3\text{O}_5$ [5].

A continuación, se realizaron diferentes preparaciones de papeles cerámicos con el propósito de optimizar las propiedades mecánicas de los mismos mediante el agregado de ulexita anhidra. Se analizaron diferentes temperaturas de calcinación, cantidades agregadas y tamaños de partícula del ligante.

3.1.2. *Optimización de las propiedades mecánicas aplicando diferentes temperaturas de calcinación*

Siguiendo con el método de elaboración descrito en el Capítulo 2 inciso 3.1 se realizaron papeles con las formulaciones enunciadas en la Tabla 1 (resaltando en azul oscuro el parámetro a variar). Cabe aclarar que para la optimización de las formulaciones se realizaron papeles con la mitad de los contenidos mencionados en el Capítulo 2.

Tabla 1: *Papeles cerámicos catalíticos preparados con ulexita anhidra calcinados a diferentes temperaturas - Componentes de la suspensión*

Nomenclatura	PCerU600	PCerU650	PCerU700	PCerU750
NaCl	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
PVAm	33 ml	33 ml	33 ml	33 ml
Fibra cerámica	5 g	5 g	5 g	5 g
Ulexita anhidra	1,56 g	1,56 g	1,56 g	1,56 g
Fibra celulósica	0,75 g	0,75 g	0,75 g	0,75 g

A-PAM	21 ml	21 ml	21 ml	21 ml
Temperatura calcinación*	600°C	650°C	700°C	750°C

*Temperatura de calcinación de los papeles cerámicos conformados y secos, preparados con la formulación correspondiente en cada caso.

Para los ensayos mecánicos en este caso se adoptaron las normas TAPPI T 494 e ISO 1924-2, utilizando una célula de carga de 1 N en la máquina universal de ensayos. Las probetas por ensayar se cortaron de 0,015 m de ancho, y los gramajes de los papeles fueron de 260 g/m² en promedio.

Como se menciona en el Capítulo 2 inciso 4.3, las mejores propiedades mecánicas implican un alto índice de tensión y un bajo módulo elástico. Debe notarse que en este tipo de

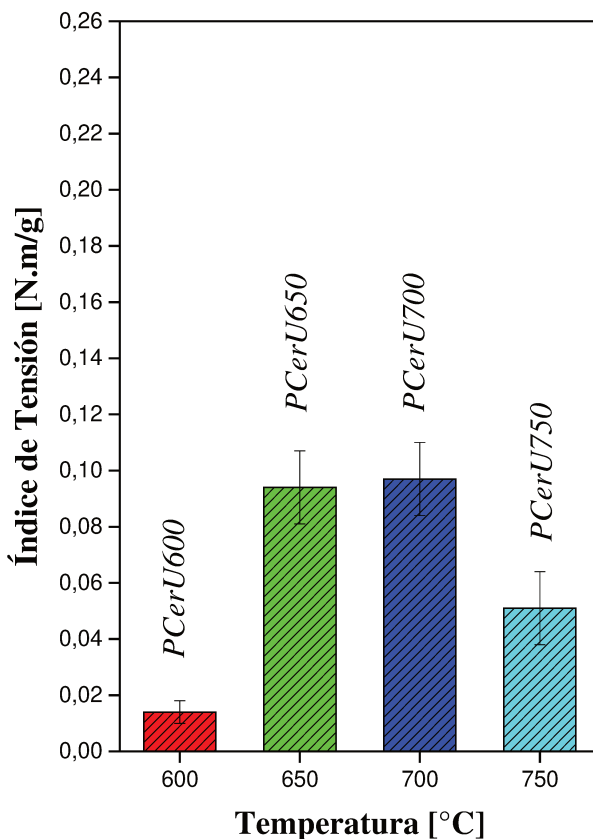


Figura 3: Índice de tensión vs temperatura de calcinación.

Tabla 2: Módulos elásticos vs. temperatura de calcinación

T (°C)	ME (MPa)
<i>PCerU600</i>	0,17 ± 0,06
<i>PCerU650</i>	1,49 ± 0,24
<i>PCerU700</i>	1,71 ± 0,31
<i>PCerU750</i>	1,03 ± 0,27

estructuras estos valores se contraponen, es decir a mayor resistencia a la tracción, mayor rigidez de las estructuras. Por lo cual, se buscará un óptimo de estos valores teniendo en cuenta las futuras aplicaciones de los papeles cerámicos catalíticos.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3 y fueron calculados a partir de un promedio de, entre 6 y 8 probetas ensayadas por cada muestra. Se puede observar que a medida que se incrementa la temperatura de calcinación aumenta la resistencia a la tracción de los papeles, obteniéndose un óptimo entre 650°C y 700°C, luego de lo cual el índice de tensión disminuye.

En cuanto a los valores del módulo elástico (Tabla 2) se observa que para los valores de mayor índice de tensión, no cambian sustancialmente. Se fijó una temperatura de calcinación 700°C para continuar con el estudio de las variables en la fabricación de papel.

A continuación, los papeles cerámicos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido, con el fin de estudiar el porqué de la disminución de la resistencia luego de 700°C. En la Figura 4 se observan las imágenes del entramado de las fibras cerámicas y el ligante

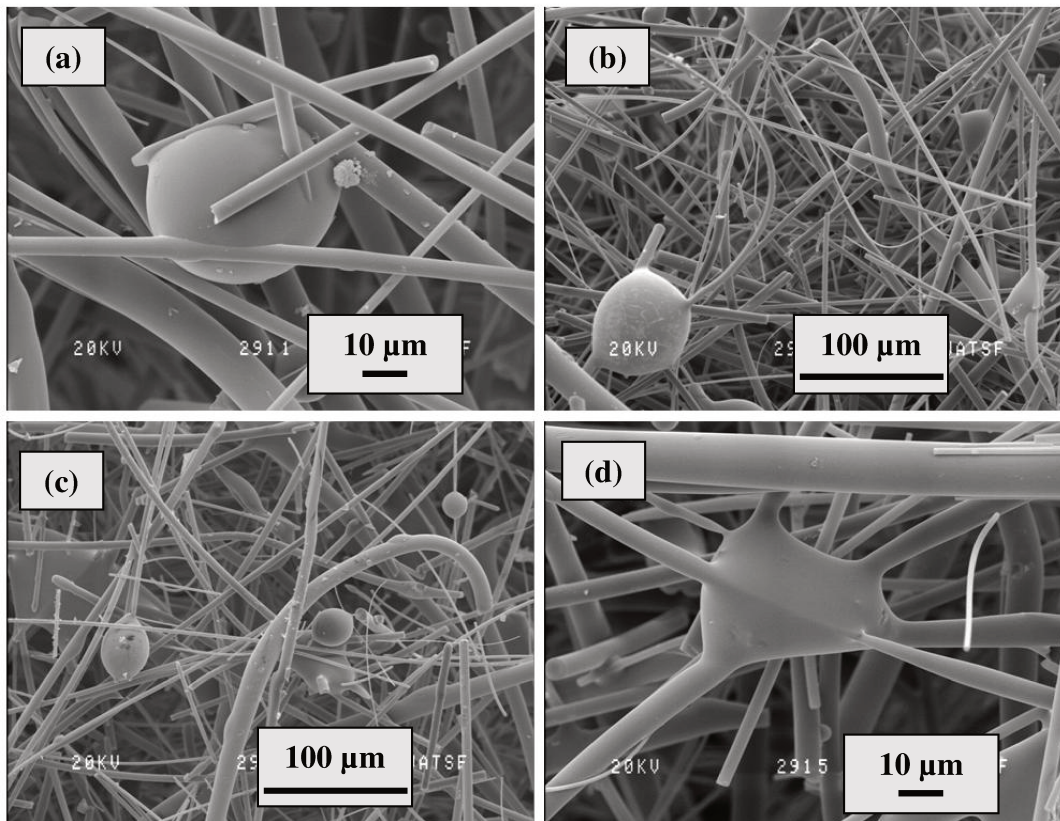


Figura 4: Micrografías SEM de papeles cerámicos con ulexita anhidra calcinados a a) 600°C, b) 650°C, c) 700°C y d) 750°C.

depositado sobre ellas. Se observa que a 600°C la ulexita anhidra adquiere una forma esférica perdiendo sus características naturales de cristal, debido a que comienza a ablandarse consiguiendo una unión débil de las fibras, luego, se puede notar a 650 y 700°C que esta

unión queda consolidada ya que se acentúa el efecto producido por la temperatura y así se consiguen mejores propiedades mecánicas del papel. Elevando aún más la temperatura hasta 750°C se observa que la ulexita empieza a fundirse, por lo que en lugar de unir las fibras comienza a envainarlas, con la consecuente disminución de las propiedades mecánicas del papel.

3.1.3. Optimización de las propiedades mecánicas utilizando diferentes granulometrías de ulexita anhidra

Para analizar el efecto del tamaño de partícula del ligante se estudiaron tres diferentes granulometrías con el fin de determinar el tamaño adecuado que deben tener las partículas de ulexita anhidra para favorecer la formación de los papeles cerámicos. Para esto se molió la ulexita anhidra con un mortero cerámico y se la hizo pasar a través de dos tamices de

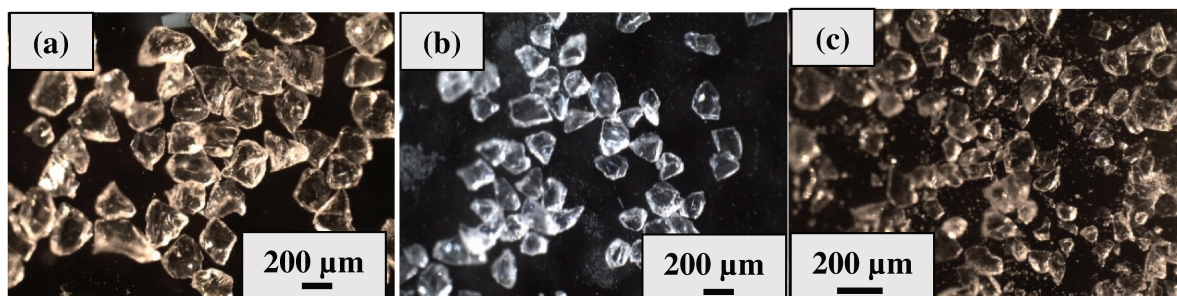


Figura 5: Fotografías de cristales de ulexita anhidra, tamaño a) mayor a 177 μm , b) entre 177 y 125 μm y c) menor a 125 μm .

mallas con luz de 80 y 120 mesh. Por lo que se obtuvieron tres fracciones de ligante, con tamaño mayor a 177 μm , entre 177 y 125 μm y menores a 125 μm .

Tabla 3: Papeles cerámicos catalíticos preparados con ulexita anhidra tamizada con diferentes granulometrías- Componentes de la suspensión

Nomenclatura	PCerU700(>177)	PCerU700(177-125)	PCerU700(<125)
NaCl	500 ml	500 ml	500 ml
PVAm	33 ml	33 ml	33 ml
Fibra cerámica	5 g	5 g	5 g
Ulexita anhidra	1,56 g	1,56 g	1,56 g

Luego de tamizados y separados los cristales de ulexita anhidra se observaron por

(Tamaño de partícula)	>177 μm	177 μm > TP >125 μm	<125 μm
Fibra celulósica	0,75 g	0,75 g	0,75 g
A-PAM	21 ml	21 ml	21 ml
Temp. Calcinación*	700°C	700°C	700°C

*Temperatura de calcinación de los papeles cerámicos conformados y secos, preparados con la formulación correspondiente en cada caso.

microscopio óptico (Figura 5) y se encontraron cristales de aristas bien definidas. Para la fracción de partículas menores de 125 μm se observó una gran distribución de tamaños, encontrándose partículas pequeñas de hasta 2 μm . Con lo cual se consiguieron partículas que están en el orden de magnitud del diámetro de las fibras cerámicas.

Teniendo en cuenta que el óptimo de temperatura de calcinación se escogió en 700°C se realizaron las formulaciones enunciadas en la Tabla 3.

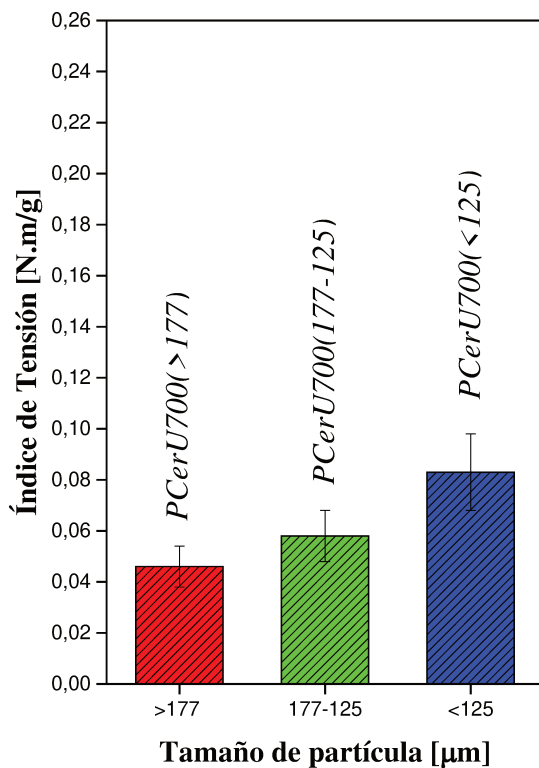


Figura 6: Índices de tensión vs tamaño de partículas de ulexita anhidra.

Tabla 4: Módulos elásticos vs tamaños de partículas

Papel	Módulo elástico [MPa]
<i>PCerU700(>177)</i>	4 \pm 1,3
<i>PCerU700(177-125)</i>	5,2 \pm 1,9
<i>PCerU700(<125)</i>	8,2 \pm 2,9

Al realizar los ensayos mecánicos (Figura 6 y Tabla 4) se encontró que efectivamente a menores tamaños de partícula, los papeles resultan más resistentes y menos flexibles. Esto puede deberse a que con estos tamaños <125 μm se consigue una distribución más uniforme

del ligante en la matriz fibrosa por lo que se pueden formar mayor cantidad de puntos de unión de fibras cerámicas, fortaleciendo la estructura. Así se eligió la ulexita anhidra con tamaño de partículas <125µm para la preparación de papeles cerámicos.

3.1.4. Optimización de las propiedades mecánicas mediante el agregado de diferentes cantidades de ulexita anhidra

Se analizó la proporción de ulexita anhidra a agregar con relación a la cantidad de fibras cerámicas, para encontrar un óptimo de la resistencia de los papeles cerámicos. Considerando los resultados anteriores, se prepararon papeles con las formulaciones detalladas en la Tabla 5.

Tabla 5: *Componentes de la suspensión de papeles cerámicos con ulexita anhidra variando la cantidad de ligante incorporado*

Nomenclatura	PCerU700(1,56)	PCerU700(2)	PCerU700(3)	PCerU700(4)
NaCl	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
PVAm	33 ml	33 ml	33 ml	33 ml
Fibra cerámica	5 g	5 g	5 g	5 g
Ulexita anhidra (<125 µm)	1,56 g	2 g	3 g	4 g
Fibra celulósica	0,75 g	0,75 g	0,75 g	0,75 g
A-PAM	21 ml	21 ml	21 ml	21 ml
Temperatura de calcinación*	700°C	700°C	700°C	700°C

*Temperatura de calcinación de los papeles cerámicos conformados y secos, preparados con la formulación correspondiente en cada caso.

La Figura 7 muestra que, como es de esperarse, con un aumento en la cantidad de agregada de ligante se incrementa la resistencia mecánica de los papeles, al igual que su rigidez, aunque como se puede notar se consiguió una mejora en el índice de tensión con 2 g de ligante en

comparación a 1,56 g, manteniendo los valores de elasticidad. Por otra parte, para el papel realizado con 3 g de ligante, si bien mejora notablemente la resistencia a la tracción, aumenta el módulo elástico, por lo que los papeles así preparados resultaron sin la flexibilidad necesaria para la manipulación.

No fue posible ensayar mecánicamente los papeles preparados con 4 g de ulexita anhidra ya que por su alta rigidez resultaron muy frágiles y quebradizos, haciendo difícil su manipulación.

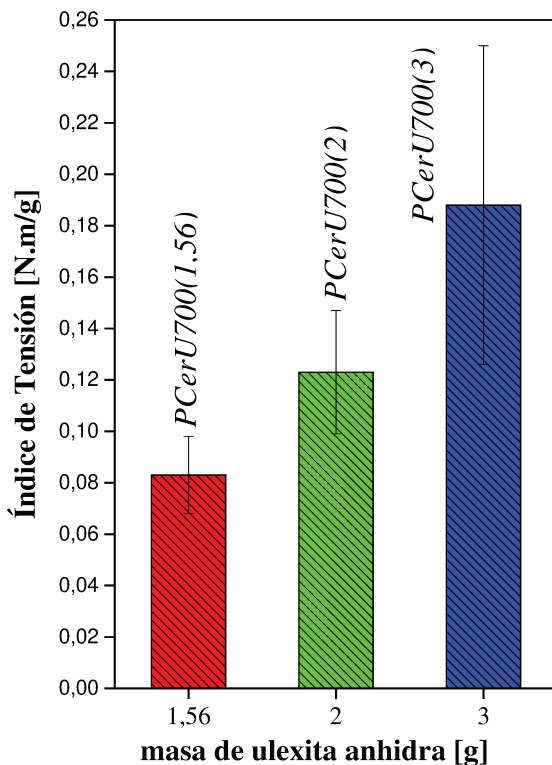


Figura 7: Índices de tensión vs cantidad agregada de ulexita anhidra

Tabla 6: Módulos elásticos vs cantidad agregada de ligante

Papel Cerámico	ME (MPa)
<i>PCerU700(1,56)</i>	8,2 ± 2,9
<i>PCerU700 (2)</i>	6,07 ± 0,34
<i>PCerU700 (3)</i>	11 ± 2,5

Como resultado del análisis de la variación de la cantidad de ulexita anhidra agregada sobre las propiedades mecánicas se optó por incorporar 2 g de ulexita anhidra en las preparaciones de las suspensiones precursoras de los papeles cerámicos.

3.1.5. Optimización de las propiedades mecánicas variando el gramaje del papel

Se realizaron papeles con el doble de gramaje, esto quiere decir que se duplicaron los gramos por m². Para ello, manteniendo la misma área de papel, se colocaron en la suspensión de la

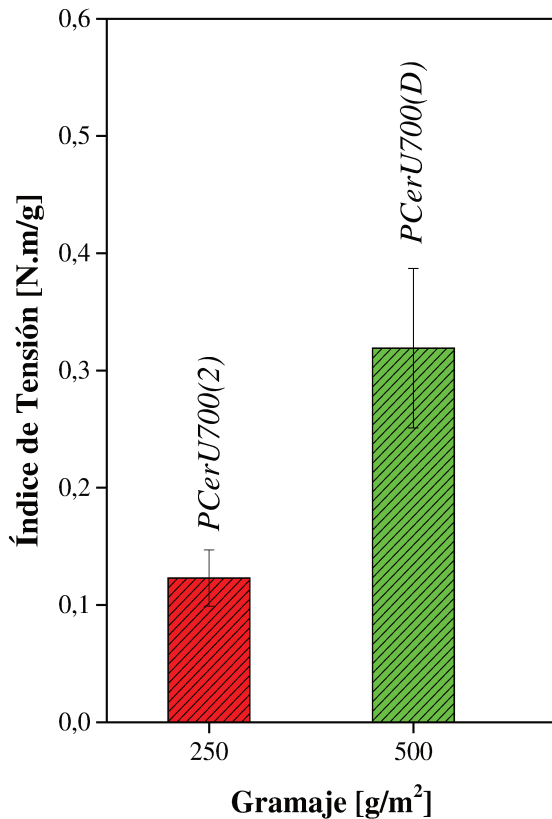


Figura 8: Índices de tensión vs gramajes de papel cerámico

pasta el doble de material que en los casos anteriores y luego de calcinar al papel cerámico así preparado a 700°C, se lo denominó PCerU700(D). Esto se hizo con el fin de mejorar la resistencia de los papeles, en virtud de que en ninguno de los casos anteriores la carga máxima de rotura superó 1 N. En los resultados mostrados en la Figura 8 se observa que a mayor gramaje se aumenta en gran medida la resistencia mecánica, pasando de 0,123 ± 0,024 N.m/g en PCerU700(2) a 0,319 ± 0,068 N.m/g para el papel con doble gramaje. Es por esto que en el resto de las preparaciones se utilizaron 10 g en lugar de 5 g de fibras cerámicas, manteniendo la proporción del resto de los componentes. Además, con un papel de mayor espesor y con mayor cantidad de

fibras cerámicas, como es este caso, se obtiene una mayor superficie para alojar los elementos catalíticos, lo cual sería favorable para la aplicación de los mismos como filtros catalíticos, desafío que se encara en los siguientes capítulos.

3.1.6. Corolario

Como corolario de esta etapa se concluye que para la utilización de ulexita anhidra como ligante se deben calcinar los papeles cerámicos a temperaturas comprendidas entre 650 y 700°C para obtener un buen grado de puntos de unión de fibras, capaz de consolidar la estructura. Resultó favorable además utilizar un rango de tamaño de partículas de ulexita

anhidra menor a $125\ \mu\text{m}$, es decir, incorporar partículas de tamaño más próximo al orden de magnitud del diámetro de las fibras cerámicas, se encontró que es conveniente incrementar de 1,56 a 2g la cantidad de ligante a agregar por cada 5g de fibras cerámicas, ya que una mayor cantidad desfavorece las características mecánicas de la estructura por un exceso de rigidez. Por último se analizó el efecto del gramaje del papel sobre las propiedades mecánicas del mismo, encontrándose mejoras notables al duplicar el gramaje de las formulaciones. Este resultado se tuvo en cuenta para preparaciones posteriores de papeles cerámicos con ulexita, aunque los estudios de la variación del tipo de ligante se continuaron con las formulaciones simples.

3.2. OBTENCIÓN DE PAPELES CON HIDROBORACITA, $\text{CaMg}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, COMO LIGANTE

3.2.1. Caracterización

La hidroboracita comercial en polvo se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 9) para estimar el tamaño de partícula. Se observa en las micrografías un sólido con gran distribución de tamaños de partículas, las cuales, aunque son de formas

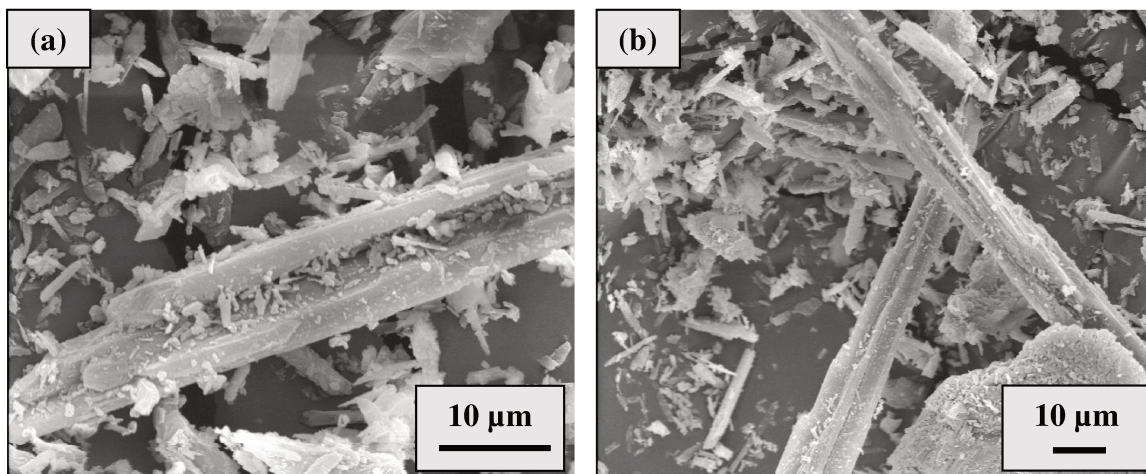


Figura 9: Micrografías SEM de hidroboracita en polvo. Diferentes magnificaciones.

irregulares, en general se asemejan a bastones de entre 1 y $60\ \mu\text{m}$ de longitud.

Pasando a la caracterización fisicoquímica, en la Figura 10 a se muestran los resultados de TGA y SDTA de la hidroboracita. En el TGA se observa una pérdida de peso desde 200 a

600°C y en el SDTA picos endotérmicos que aparecen en la zona de 100 a 320°C, ambos atribuidos a deshidrataciones [6]. Además, las señales débiles observadas cerca de los 700°C podrían deberse a recristalizaciones. Por otra parte, en la Figura 10 b se muestra el

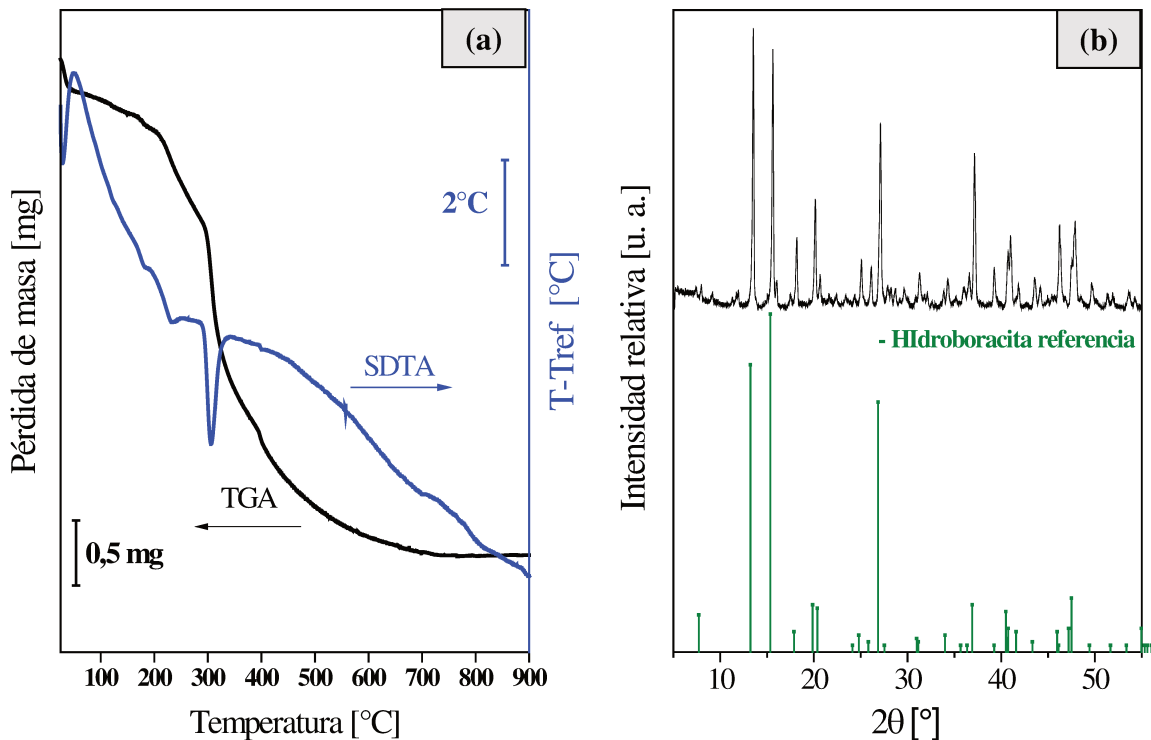


Figura 10: a) TGA y SDTA y b) DRX de Hidroboracita.

difractograma obtenido, donde se observa la estructura cristalina de la hidroboracita, coincidente con la del componente de referencia.

3.2.2. Propiedades mecánicas de los papeles cerámicos utilizando hidroboracita como ligante

Teniendo como base los resultados de los papeles con ulexita anhidra, se preparó un papel cerámico con 5 g de fibras cerámicas y 2 g de hidroboracita, con las partículas de tamaños menores a 125 µm, y se lo calcinó a 700°C, denominando al papel así conformado PCerH700. Se realizaron los ensayos mecánicos siguiendo las mismas normas TAPPI utilizadas para los ensayos de papeles con ulexita anhidra.

Se obtuvo un índice de tracción promedio de $0,046 \pm 0,01$ N.m/g, siendo éste menor a la mitad del obtenido con los papeles preparados con ulexita anhidra (PCerU700(2)), por lo cual

se descartó la utilización de hidroboracita para los próximos papeles.

Con motivo de encontrar una explicación más acabada de lo obtenido en los ensayos mecánicos, se calcinaron papeles de hidroboracita a 600°C, 650°C, 700°C y 750°C, los que posteriormente se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 11 se observa que a 600°C las partículas de hidroboracita aún mantienen su forma de bastones, a 650°C comienza a fundir levemente por lo que las aristas de las partículas comienzan a verse redondeadas, a 700°C se unen y llegando a 750°C se observa que la temperatura aún no es suficiente para lograr el ablandamiento necesario para generar la unión de las fibras. Esto se ve claramente reflejado en los ensayos mecánicos. No se observan puntos de unión de fibras, solo depósitos sobre las mismas. Como la temperatura requerida

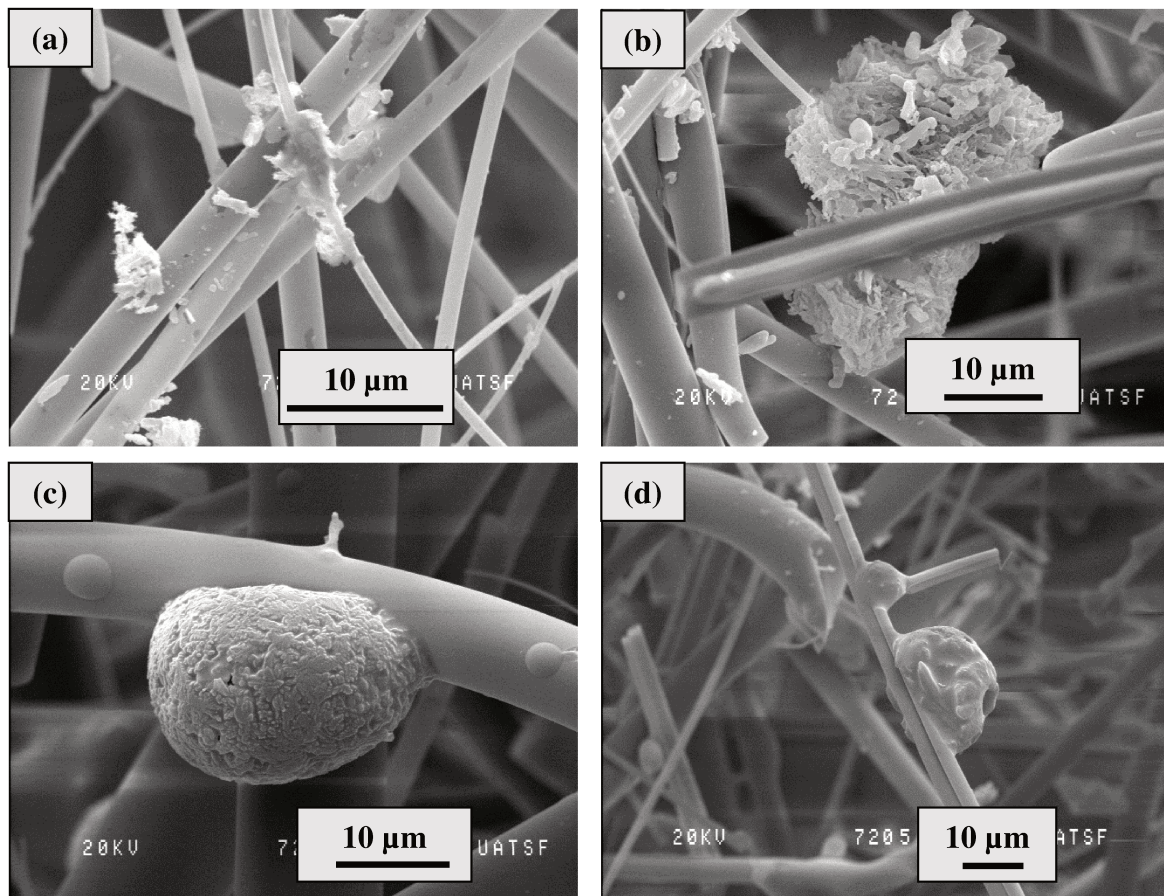


Figura 11: Micrografías SEM de papeles cerámicos con hidroboracita calcinados a diferentes temperaturas, a) 600°C b) 650°C c) 700°C y d) 750°C.

para que la partícula de hidroboracita sinterice resulta ser mayor a 750°C se descarta este borato para la aplicación como ligantes en los papeles cerámicos, debido a que el costo energético para producirlos en escala, sería mayor en comparación al de ulexita anhidra.

3.3. OBTENCIÓN DE PAPELES CON ULEXITA NATURAL ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) COMO LIGANTE

3.3.1. Caracterización

En la Figura 12 se distinguen cristales en forma de bastones, de base cuadrada (aproximadamente $4 \times 4 \mu\text{m}$) y de largos variables. Estas dimensiones están en el orden del diámetro de las fibras cerámicas con lo cual se podría lograr un mejor acomodo sobre éstas en la etapa de formación de la hoja de papel cerámico. Se observa también una gran cantidad de partículas de diferentes morfologías, adheridas sobre los bastones, las cuales podrían ser impurezas remanentes de la etapa de purificación.



Figura 12: Micrografías SEM de ulexita natural en polvo, con diferentes magnificaciones.

3.3.2. Propiedades mecánicas de los papeles cerámicos preparados con ulexita natural como ligante

Se elaboraron papeles con ulexita natural purificada según lo que se describió en el Capítulo 2 (inciso 2.4.2), con 10 g de fibras cerámicas y manteniendo la relación en peso de los demás componentes. Estos papeles fueron calcinados a 700°C durante 2 h y se denominaron U.

Al realizar los ensayos mecánicos se obtuvo un índice de tensión de $0,415 \pm 0,082$ [N.m/g] y un módulo elástico de $26,26 \pm 2,19$ [MPa], logrando así un papel más resistente y con igual flexibilidad en comparación al mejor papel obtenido con ulexita anhidra (PCerU700(D), IT: $0,319 \pm 0,068$ [N.m/g], ME: $26,0 \pm 3,4$ [MPa]). Por ello, el empleo de este ligante ameritó

un estudio más detallado, que se describe a partir del inciso 4 de este Capítulo.

3.4. CONCLUSIONES PARCIALES: ELECCIÓN DEL BORATO

A partir del análisis de las secciones anteriores, donde se estudiaron tres tipos de boratos, se concluye que, respecto a la hidroboracita, aunque era un borato interesante ya que fue provisto como un compuesto puro y del tamaño de partículas apropiado para la utilización en la preparación de los papeles cerámicos, la temperatura de calcinación necesaria para su sinterización debía ser superior a 750°C. Por lo que para lograr que este borato actúe como ligante se requeriría un gasto energético mayor que con otros boratos, a la hora de la fabricación a escala. Por este motivo se decidió no profundizar su estudio en la elaboración de los papeles.

Se realizó también un análisis exhaustivo de la ulexita anhidra como ligante ya que fue el primer borato provisto por la empresa BORAX S.A., aunque para obtener una granulometría adecuada para su aplicación fue necesaria una etapa de molienda y tamizado. Con la incorporación de este borato a la preparación, se pudo observar que la temperatura de calcinación adecuada resultó estar entre 650 y 700°C. A su vez se encontró que a mayor cantidad de ligante y menor tamaño de partícula se obtiene una mejora en la resistencia mecánica del papel cerámico, lo cual aparece lógico si se piensa que se obtiene una mayor cantidad de puntos de unión de fibra y con una buena distribución en todo el entramado del papel. Por otra parte, al duplicar la cantidad de los componentes agregados a la formulación de preparación de los papeles se encontró que la resistencia a la tracción de los mismos depende de su gramaje. Por lo que, aumentando éste, se consiguen papeles con mejores propiedades mecánicas y con mayor capacidad de filtración ya que se obtiene un papel con aproximadamente el doble de espesor que el obtenido con la formulación simple.

Finalmente, al utilizar la ulexita natural, la cual contiene un 70% de impurezas, pero posee un tamaño de partícula y morfología adecuada, se obtuvieron los papeles con mayor resistencia mecánica. En la Figura 13 se presenta un resumen de la evolución en la mejora de las propiedades mecánicas comparando iguales condiciones de preparación en cuanto a cantidades de ligantes, granulometrías y temperaturas de calcinación.

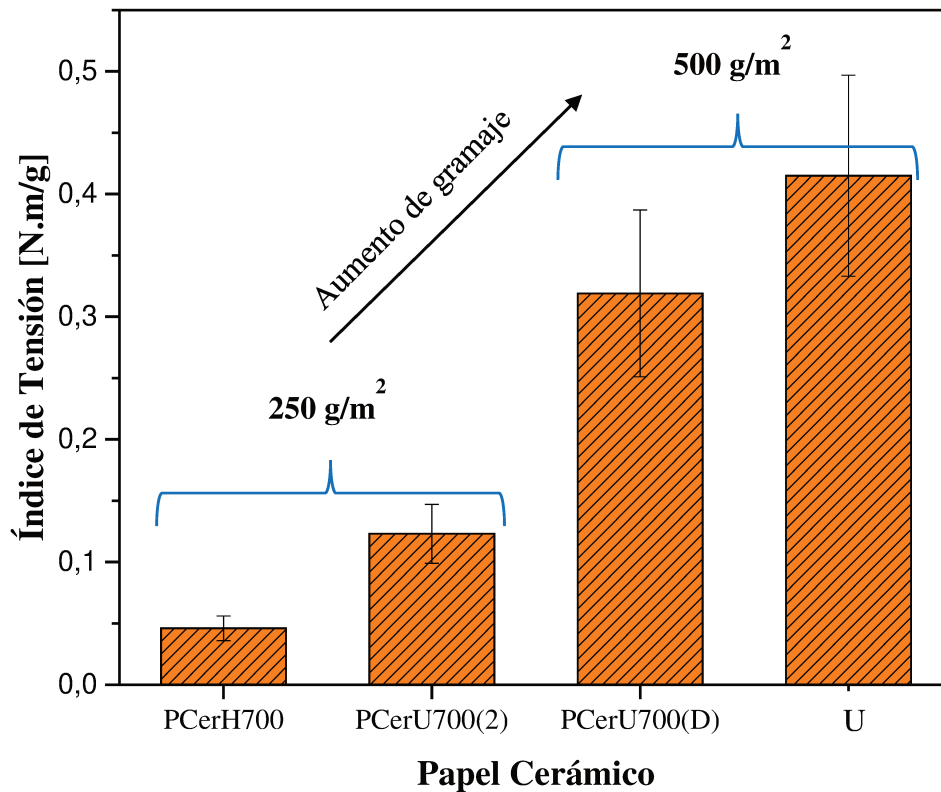


Figura 13: Evolución de las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos

4. ANÁLISIS DEL USO DE ULEXITA NATURAL PARA LA CONFORMACIÓN DE PAPELES CERÁMICOS

A continuación en las siguientes secciones se realizará un análisis exhaustivo de la utilización de la ulexita natural para encontrar los valores óptimos en las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos. En primer lugar, vista la cantidad de impurezas depositadas sobre los bastones de ulexita (Figura 12), se propusieron diferentes protocolos de purificación y se estudió su efecto en las propiedades de los papeles. Además, se evaluó la cantidad de ligante

a agregar y la temperatura de calcinación, ya que estos mismos parámetros fueron optimizados anteriormente para la ulexita anhidra.

4.1. PROTOCOLOS DE PURIFICACIÓN DE ULEXITA NATURAL Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS PAPELES CERÁMICOS PREPARADOS CON LAS MISMAS

4.1.1. Descripción de los protocolos de purificación

Se siguieron 3 métodos de purificación de este mineral, los cuales son esquematizados en la Figura 14. Para todos los casos en primer lugar se separó la fracción de impurezas más gruesas, haciendo pasar la muestra por un tamiz de 80 mesh.

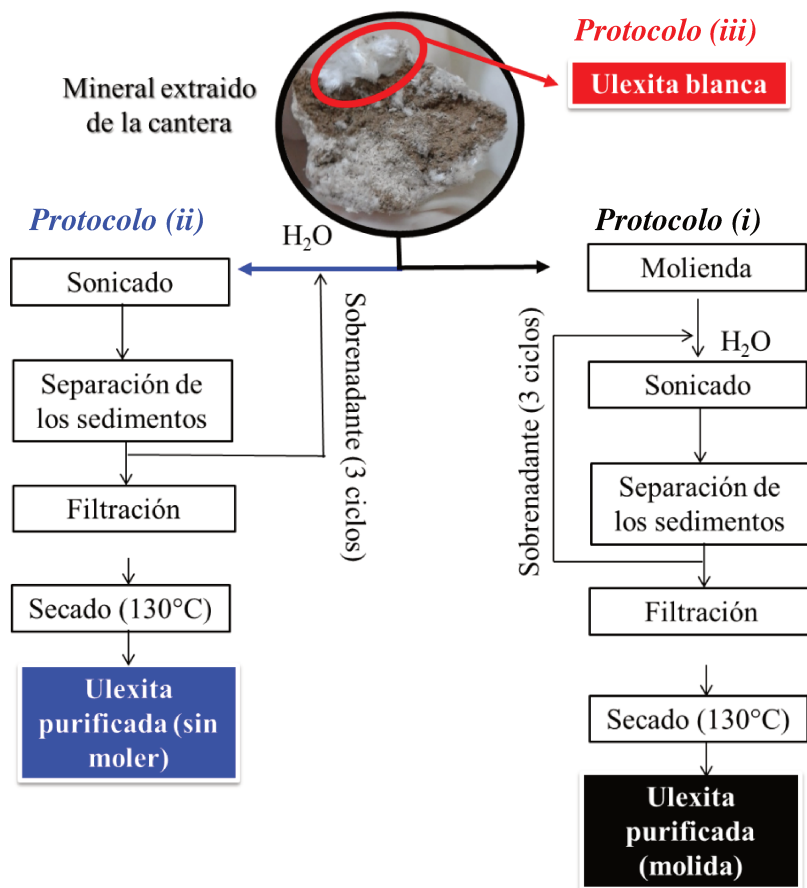


Figura 14: Protocolos de purificación de ulexita natural

Protocolos:

- i) Siguiendo el protocolo descrito en el Capítulo 2, inciso 2.4.2, se obtuvo una muestra

- a la que se denominó **“Ulexita purificada (molida)”** y el rendimiento fue del 30% (Figura 14).
- ii) Otra porción se sometió al mismo procedimiento de elutriación que el i) con la diferencia de que la muestra no se molió previo al sonicado. La muestra obtenida se denominó **“Ulexita purificada (sin moler)”** y también se obtuvo un rendimiento del 30% (Fig. 14).
- iii) Como tercera opción lo que se hizo fue separar manualmente las porciones blancas fibrosas libres de sílice, como se observan en la fotografía de la Figura 14, las cuales corresponden a aproximadamente el 5% de todo el material. Se la denominó **“Ulexita blanca”** y fue tomada en cuenta como referencia en las caracterizaciones fisicoquímica.

4.1.2. Caracterización

Las muestras fueron caracterizadas morfológica y fisicoquímicamente mediante SEM, FTIR, DRX, TGA/SDTA, FRX, para determinar la composición y estructura de las mismas y su influencia en la formación de los papeles.

Comenzando con la caracterización morfológica se puede observar en la Figura 15 que este tipo de mineral tiene forma de bastones bien definidos con diferentes grados de impurezas para los distintos protocolos de purificación. Los cristales de ulexita purificada (molida) se muestran en la Figura 12 donde se observaron batones de largos variables cubiertos con pequeñas partículas que podrían ser impurezas. Por otro lado, en las micrografías SEM de ulexita purificada (sin moler) (Figura 15), se distinguen bastones con partículas adheridas, pero en este caso mantiene el largo de los bastones de ulexita, que son cristales de base cuadrada de $4 \times 4 \mu\text{m}$ por $500 \mu\text{m}$ de largo, aproximadamente. Por último, las micrografías de ulexita blanca muestran bastones completamente limpios y fibrosos de las mismas dimensiones que las observadas para la ulexita purificada (sin moler).

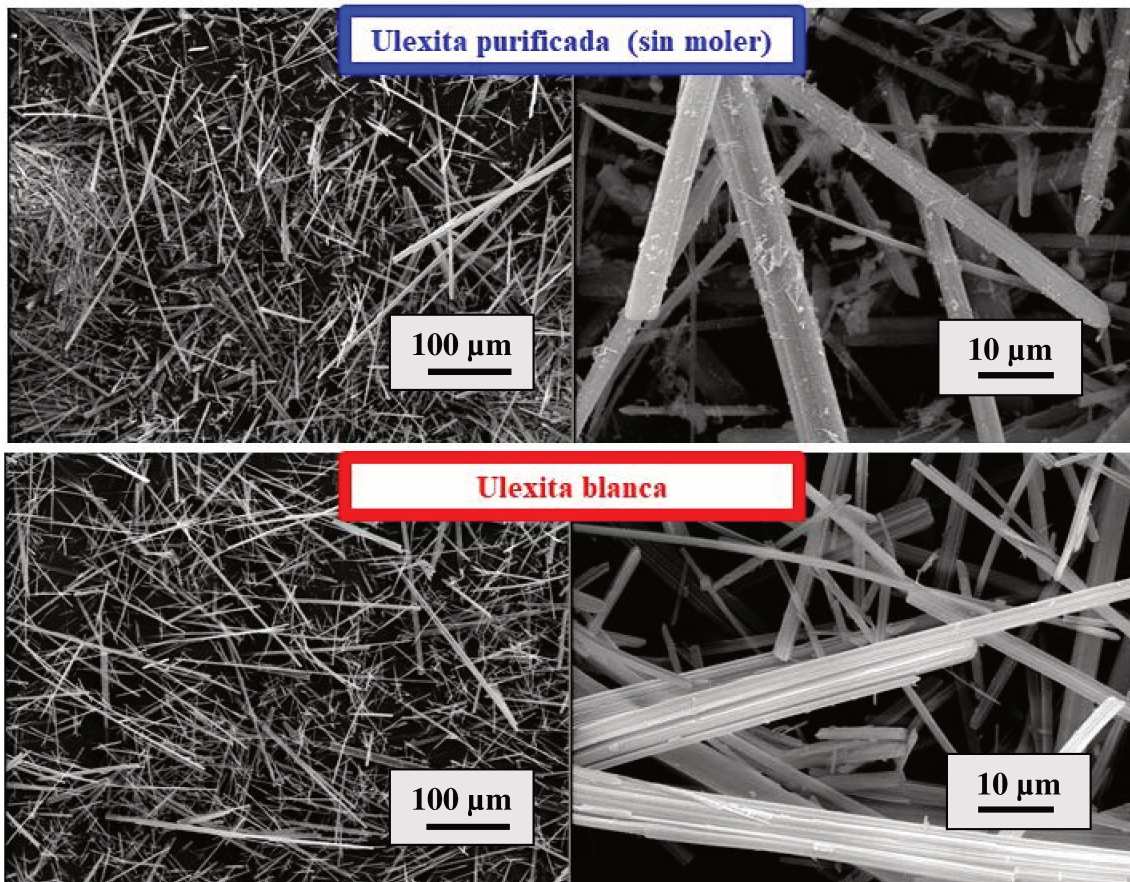


Figura 15: Micrográficas SEM de ulexita natural con diferentes grados de purificación, con dos magnificaciones diferentes

Pasando a la caracterización fisicoquímica se observan en la Figura 16 a, los espectros de FTIR de las muestras. Se observa que la ulexita purificada (sin moler), exhibe las señales de infrarrojo acordes a la estructura $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [7]. Además, se observan señales a 612 y 2367 cm^{-1} (esta última señal encontrada en un rango no mostrado en la Figura 16) que pueden asignarse a $\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, lo cual es esperable ya que al ser un mineral extraído directamente de cantera puede contener K, Li, Mg y Al. En este tipo de canteras también se pueden encontrar otros minerales como halita (NaCl) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [4]. Mediante FRX se encontraron, para la ulexita purificada (molida), impurezas tales como Al_2O_3 (7,5%), Fe_2O_3 (4,0%), MgO (4,0%), Cl (2,0%) y K_2O (1,6%), además de Na_2O (18,5%) y CaO (61,5%) propios de la estructura de la ulexita. Se encontraron también trazas de TiO_2 y SO_3 ($< 0,3\%$). Cabe destacar que esta técnica no detecta Li. Además, si consideramos que los aniones de boratos están conformados por triángulos de BO_3 y tetraedros de BO_4 [7], pueden formarse en las canteras boratos con diferentes cantidades de átomos de B (pentaboratos, tetraboratos, triboratos, etc).

Por este motivo y en concordancia con los resultados de FTIR, no se puede descartar la presencia de otros compuestos de boro para las muestras de ulexita purificada (tanto la muestra “molida” como la muestra “sin moler”).

Con el fin de determinar las fases cristalinas del mineral utilizado se realizó DRX de las muestras. Para el difractograma de “ulexita blanca” (Figura 16 b), tomada como referencia, se observan las señales correspondientes al patrón de difracción de la ulexita natural [4]. A

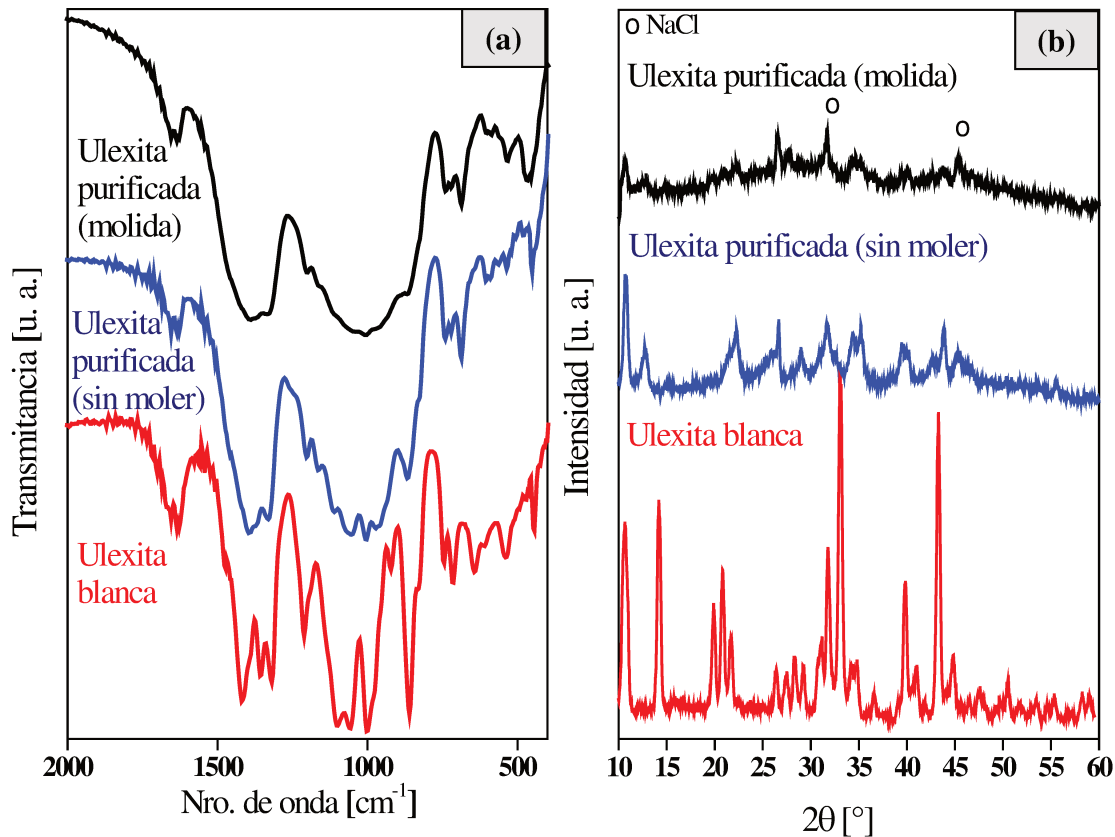


Figura 16: a) FTIR y b) DRX de las distintas ulexitas naturales purificadas

continuación, en la muestra de “ulexita purificada sin moler”, la estructura cristalina cambia debido a su proceso de elutriación, es decir, luego del contacto con agua. Dicha estructura se mantiene para la muestra molida, solo que, como es de esperarse, la intensidad de los picos disminuyó indicando un menor grado de cristalinidad del mineral luego de este tratamiento. Se evidencia también la presencia de NaCl en concordancia con los resultados de FRX [4]. Pasando al análisis termogravimétrico, se observa en la Figura 17 que la descomposición térmica de ulexita natural se da en diferentes etapas, que constan de deshidrataciones, transiciones cristalinas y transformaciones de fases. En las imágenes de TGA y SDTA se observa en una primera etapa una disminución de masa antes de los 165°C, concordante con

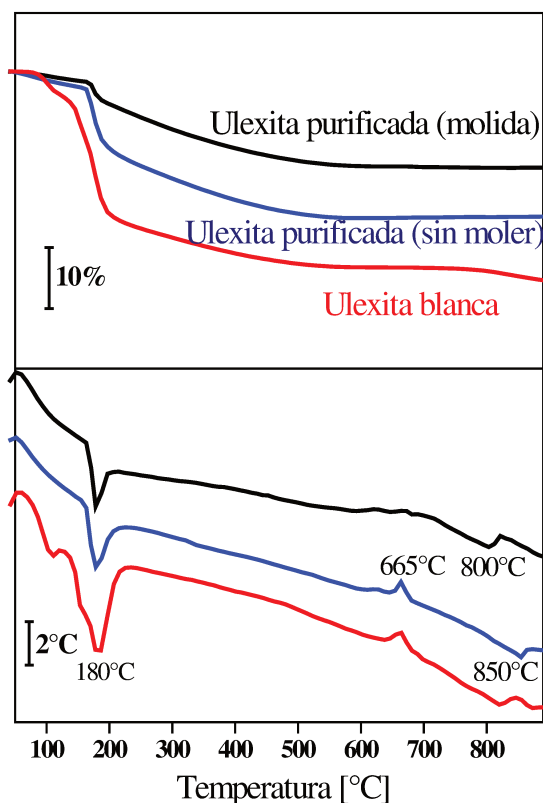


Figura 17: a) TGA y b) SDTA de las diferentes fracciones de ulexita natural

la pérdida de 2 moléculas de agua (Tabla 7, Δw_1) $(\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O})$. La segunda etapa de deshidratación (Tabla 7, Δw_2), se da entre 165°C y 185°C y está asociada a la pérdida de otras tres moléculas de agua $(\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 + 3\text{H}_2\text{O})$.

En la Tabla 7 se muestran ambas pérdidas de masa Δw_1 and Δw_2 menores que las teóricas para las muestras a las que se les realizó el tratamiento de purificación. La tercera etapa ocurre entre 185°C y 550°C e indica la transición polimórfica $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \rightarrow \text{NaCaB}_5\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ y el valor de Δw_3 es semejante para las tres muestras y cercano al teórico (Tabla 7). En una cuarta etapa se observa un proceso exotérmico a 650°C sin

cambio de masa y es atribuido a una recrystalización. Finalmente, a 800- 850°C un pico

Tabla 7: Etapas de pérdida de peso (%) analizadas por termogravimetría. (calculados a partir de la Figura 17)

ΔT (°C)	Δw	Teórico	Ulexita purificada (sin moler)	Ulexita purificada (molido)	Reacción
25 – 165	1	8,8	3,1	1,8	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
165 – 185	2	13,1	8,8	2,7	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$
185 – 550	3	13,1	12,7	11,5	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \rightarrow \text{NaCaB}_5\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$
550 – 900	4	0	0	0	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{NaB}_3\text{O}_5$

endotérmico en el SDTA indica la descomposición del borato en dos boratos simples según $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{NaB}_3\text{O}_5$. De acuerdo con lo reportado por García-Valles et al. [4], la posición de los picos puede verse afectada por el contenido de NaCl.

4.1.3. Propiedades mecánicas utilizando ulexita natural con diferentes protocolos de purificación

Para evaluar cuál de las ulexitas purificadas obtenidas era la apropiada para la conformación de los papeles cerámicos se realizaron papeles con las formulaciones enunciadas en la Tabla 8 y se evaluaron mecánicamente.

Tabla 8: Formulaciones de preparación de papeles cerámicos empleando los diferentes tipos de ulexita natural purificada

Nomenclatura	U-B	U-SM	U-M
NaCl	1000 ml	1000 ml	1000 ml
PVAm	66 ml	66 ml	66 ml
Fibra cerámica	10 g	10 g	10 g
Ulexita natural	4 g	4 g	4 g
	<i>Ulexita blanca</i>	<i>Ulexita purificada (sin moler)</i>	<i>Ulexita purificada (molida)</i>
Fibra celulósica	1,5 g	1,5 g	1,5 g
A-PAM	23 ml	23 ml	23 ml
T. calcinación*	700°C	700°C	700°C

*Temperatura de calcinación de los papeles cerámicos conformados y secos, preparados con la formulación correspondiente en cada caso.

Se realizaron los ensayos de tracción utilizando la norma TAPPI T 576 pm-07-2007, para lo cual se cortaron probetas de 5 cm de ancho. En la Figura 18 se muestran las curvas típicas de carga vs elongación obtenidas de la máquina universal de ensayos. Estos resultados muestran que con el ligante puro y fibroso se logran papeles con una elasticidad mayor, mientras que cuando incorporamos finos a la preparación, los papeles se van haciendo cada vez más resistentes mecánicamente, y pierden flexibilidad.

Tabla 9: Índices de tensión y módulos elásticos de los papeles cerámicos

Papel cerámico	IT [N.m/g]	ME [MPa]
U-B	0,14 ± 0,02	4,0 ± 0,5
U-SM	0,29 ± 0,005	22,60 ± 3,8
U-M	0,89 ± 0,25	40,1 ± 7,0

Es por esto que se espera que al agregar las partículas catalíticas y someterlos a una segunda calcinación para la obtención de los óxidos necesarios, los papeles cerámicos tenderán a seguir aumentando su resistencia a la tracción así como también su rigidez. Por ello, si bien los papeles preparados con los tres

tipos de ulexita, obtenidos según los diferentes protocolos de purificación empleados resultaron manipulables, se optó por la ulexita natural con un porcentaje intermedio de finos (ulexita purificada sin moler). La ulexita blanca permitió desarrollar buenos papeles cerámicos, pero la mejora en la elasticidad de los mismos no justifica el bajo rendimiento (5%) de obtención de este material puro a partir del material de cantera.

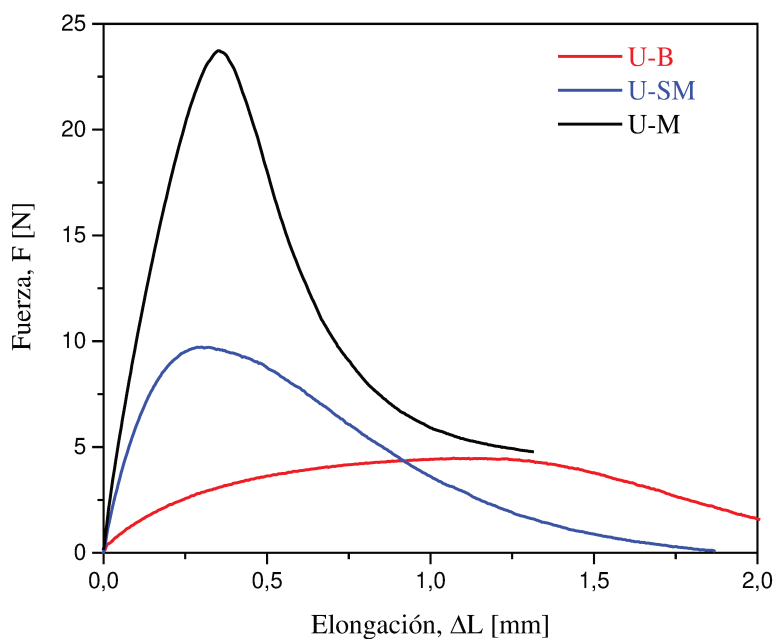


Figura 18: Fuerza [N] vs elongación [mm] de los papeles cerámicos con ulexita natural purificada según los distintos protocolos (Figura 14).

4.2. OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS PAPELES CERÁMICOS UTILIZANDO ULEXITA NATURAL SIN MOLER

Una vez decidido el borato a utilizar como ligante y el tratamiento adecuado de purificación (de aquí en adelante nos referiremos a la “ulexita natural sin moler” solamente como ulexita natural), se procedió a realizar un estudio detallado de las variables en la preparación de los papeles de manera de obtener las propiedades mecánicas óptimas para su aplicación.

Se estudió la influencia de la cantidad agregada de ligante (disminuyendo la cantidad de ligante desde 4 a 3,2 y a 2,4 g) en las propiedades mecánicas y se realizó un estudio detallado del consumo de cargas presentes en la suspensión de la preparación de cada papel. Es decir, para evitar pérdidas de material durante la etapa de filtración se deben formar flóculos mediante neutralización de cargas (efecto dual de polielectrolitos), para ayudar a la retención de las partículas más finas de la preparación, que en este caso serían las partículas de ulexita natural, junto con las fibras cerámicas. Es por esto que analizando las cargas presentes al final de cada etapa de la preparación, puede evitarse o minimizarse la pérdida de material durante la formación. Así se obtendrá el consumo que cargas que provoca el agregado de cada componente de la suspensión, lo cual está relacionado al tipo de carga superficial que poseen. Esto último se realiza tomando muestras en cada etapa intermedia de preparación de la suspensión, como se detalló en el Capítulo 2 inciso 4.1.2.

Tabla 10: Formulación de papeles cerámicos con ulexita natural

Nomenclatura	Ulexita natural (g)	Temperatura calcinación (°C)
U-2,4-600	2,4	600
U-2,4-650	2,4	650
U-2,4-700	2,4	700
U-3,2-600	3,2	600
U-3,2-650	3,2	650
U-3,2-700	3,2	700
U-4-600	4	600
U-4-650	4	650
U-4-700	4	700

Finalmente, los papeles preparados con 2,4; 3,2 y 4 g de ligante, se calcinaron a diferentes temperaturas (600, 650 y 700°C) y luego se realizaron los ensayos de tracción para cada muestra. De esta manera se pretende evaluar las formulaciones que generan los valores óptimos de propiedades mecánicas para la fabricación y aplicación de los papeles cerámicos. En la Tabla 10 se enumeran las muestras preparadas y los parámetros variados. Las cantidades agregadas del resto de los componentes se mantuvieron constantes, utilizando 10 g de fibras cerámicas, 66 ml de PVAm (polielectrolito catiónico), 1,5 g de fibras celulósicas y 23 ml de A-PAM (polielectrolito aniónico).

4.2.1. *Titulaciones polielectrolíticas por medidas de potencial por flujo de cargas*

Se realizaron titulaciones polielectrolíticas de las soluciones separadas por centrifugación correspondientes a las diferentes etapas de preparación de papeles cerámicos con distintos contenidos de ulexita (U-4, U-3,2 y U-2,4), luego de las distintas etapas de agregados de reactivos, mostrando en la Tabla 11 los valores obtenidos de consumo de reactivo polielectrolítico titulante aniónico (PVSK). Para las titulaciones se midió además el pH en las diferentes etapas ya que la carga de los polielectrolitos se ve afectado por éste.

Tabla 11: *Variación de la concentración de cargas positivas ($\mu\text{eq/l}$) con el agregado de los componentes de la solución*

Nro etapa	Componentes	pH	Concentración cargas positivas [μN]		
			U-4	U-3,2	U-2,4
1	NaCl + PVAm	7	357	389	370
2	+ F. Cerámicas	7	385	382	390
3	+ Ulexita natural	9,5	107	146	190
4	+ F. Celulósica	9,5	84	135	162
5	+ A-PAM	9,5	63	65	99

Comenzando por la etapa 1 se encontró que la preparación posee una concentración de cargas positivas de aproximadamente 370 $\mu\text{eq/l}$ (valor promedio de las tres preparaciones), provenientes del agregado del polielectrolito positivo (PVAm), la cual se modifica levemente por el agregado de fibras cerámicas en la etapa 2. El mayor descenso en la concentración de

cargas positivas se observa al agregar la ulexita natural (Figura 19), que consume aproximadamente el 72% de las cargas presentes para la muestra con mayor cantidad de ligante (4 g), el 62% cuando agregamos 3,2 g y el 50% para 2,4 g de ulexita natural, lo cual es esperable ya que la mayoría de los compuestos naturales poseen cargas superficiales negativas. Luego, el agregado de fibra celulósica continúa disminuyendo el exceso de cargas positivas, al igual que lo hace posteriormente el agregado del polielectrolito aniónico (A-PAM).

Cabe mencionar que al agregar el ligante, éste produce un aumento del pH desde 7 a 9,5, el cual se mantiene en la máquina formadora. Este aumento de pH causa la disminución de las cargas positivas expuestas por el PVAm que se comporta como un polielectrolito débil. Para

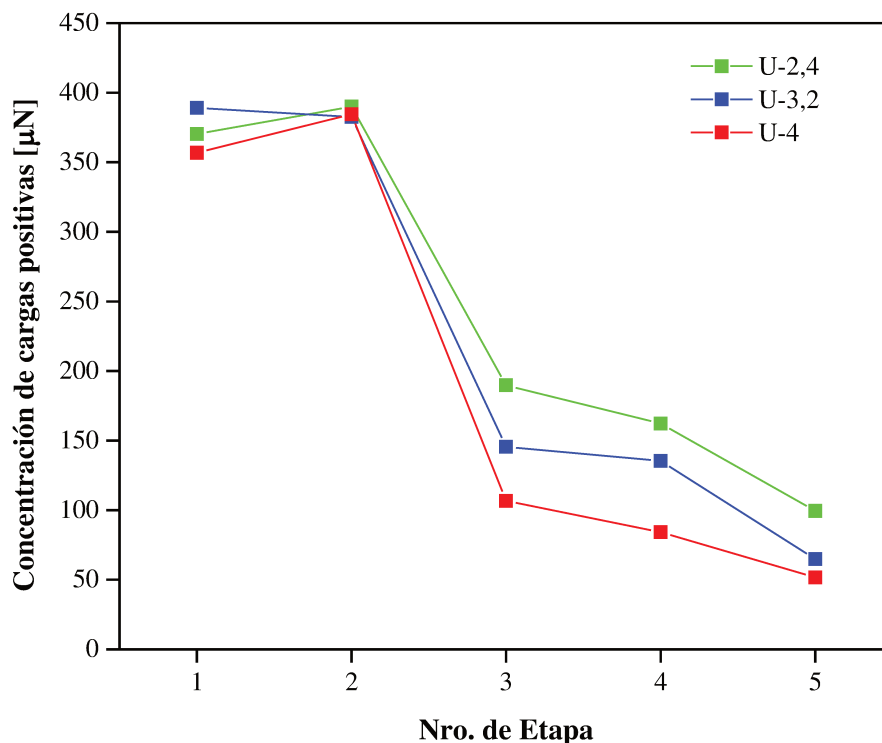


Figura 19: Concentración de cargas positivas [µN] en función a los componentes agregados a la suspensión.

calcular las cargas consumidas por la variación de pH se llevó a pH 9,5 la muestra de la etapa 2 y con la titulación se observó que la carga consumida por aumento de pH es del 20% de las cargas consumidas entre la etapa 2 y la 3.

Al final de la preparación, en la última etapa (etapa 5) se llega casi a 100 µeq/l para la muestra con 2,4 g de ulexita, mientras que para las otras dos se obtiene una carga final

aproximadamente igual a 63 µeq/l. En base a esto se puede concluir que si bien no se llega al punto de carga 0, los valores finales detectados se encuentran bastante próximos al límite de detección del equipo Chemtrac (en los tres casos analizados) y esto indicaría que los polielectrolitos fueron agregados en cantidades adecuadas a la preparación, los cuales permitirían la formación de flóculos y consecuentemente favorecerían la retención de los componentes agregados a la suspensión que se agrega en la máquina formadora de papel, en la estructura final del papel cerámico.

Debe aclararse que estos estudios son indicativos pero no concluyentes debido a la complejidad del sistema que contiene dos polielectrolitos en solución, pudiendo ocurrir además de las interacciones que involucran cargas, efectos de enrollamiento de los polielectrolitos y formación de puentes.

4.2.2. Retención de sólidos inorgánicos

Para realizar un análisis de la pérdida de material durante el proceso de fabricación de los papeles cerámicos se debe calcular la relación entre la masa de sólidos inorgánicos (ya que los componentes orgánicos se queman completamente en la etapa de calcinación) y la masa real del papel cerámico obtenido luego de la calcinación. Esto se calcula según:

$$\% \text{ Retenido de sólidos} = \frac{\text{masa del papel cerámico} * 100}{\text{masa en suspensión}}$$

Donde:

$$\text{masa en suspensión} = \text{masa fibras cerámicas} + (\text{masa ulexita} * 0,754)$$

Se considera solo la masa de los sólidos inorgánicos en suspensión.

El valor 0,754 fue calculado a partir de la suma de las pérdidas de masa obtenidas mediante TGA para ulexita natural sin moler (Figura 17, Tabla 7).

Tabla 12: Retención de sólidos inorgánicos en la elaboración de los papeles cerámicos

<i>Muestra</i>	<i>Masa en suspensión [g]</i>	<i>Masa papel cerámico [g]</i>	<i>Retenido de sólidos [%]</i>	<i>Promedio retenido [%]</i>
U-2,4-600	11,81	9,76	82,64	82,79

U-2,4-650	11,81	9,83	83,24	
U-2,4-700	11,81	9,74	82,50	
U-3,2-600	12,41	10,36	83,44	
U-3,2-650	12,41	10,40	83,81	82,87
U-3,2-700	12,41	10,10	81,37	
U-4-600	13,02	10,57	81,21	
U-4-650	13,02	10,75	82,62	81,57
U-4-700	13,02	10,53	80,90	
U-0-650	10	9,62	96,17	96,17

En la Tabla 12 se presentan los valores de retención obtenidos para cada muestra en estudio, y además se incluyeron los datos obtenidos para un papel cerámico sin agregado de ligante (U-0-650). En general cuando se agrega el ligante, se observan valores de porcentajes de retención de material muy próximos entre sí, obteniéndose los mejores valores para papeles cerámicos calcinados a 650°C.

Relacionando los valores listados en la Tabla 12 (retención) con los valores obtenidos de las titulaciones potenciométricas (Tabla 11 y Figura 19), se concluye que no existen diferencias cuando se incorporan distintas cantidades de ulexita en los porcentajes de retención (acorde al similar contenido de cargas resultantes al final de la preparación, etapa 5). Esto indica que si bien las cantidades de polielectrolitos y demás componentes de la suspensión utilizados resultaron adecuadas, existen otros factores que afectan en mayor medida la retención de materiales inorgánicos en la estructura final del papel cerámico, entre ellos, la etapa de calcinación y variables inherentes a las etapas de elaboración.

Al analizar la alta retención del papel sin agregado de ligante se puede inferir que el material que se pierde en la etapa de filtración (dentro de la máquina formadora) está compuesto principalmente por ulexita natural, debido al tamaño de partícula tanto de los bastones de ulexita (diámetro <math><5\mu\text{m}</math>) como de las impurezas que persisten luego de la purificación de la misma (Figura 15- ulexita sin moler). No obstante debe destacarse la elevada retención de fibras cerámicas, resaltando lo adecuado del empleo del método dual de polielectrolitos para

la preparación de papeles cerámicos.

4.2.3. Ensayos mecánicos de los papeles cerámicos con diferentes cantidades de ligante y de temperaturas de calcinación

En la Figura 20 se presentan las curvas resultado de los ensayos mecánicos para cada formulación de papel realizada. Comenzando con los papeles con 2,4 g se observa que las

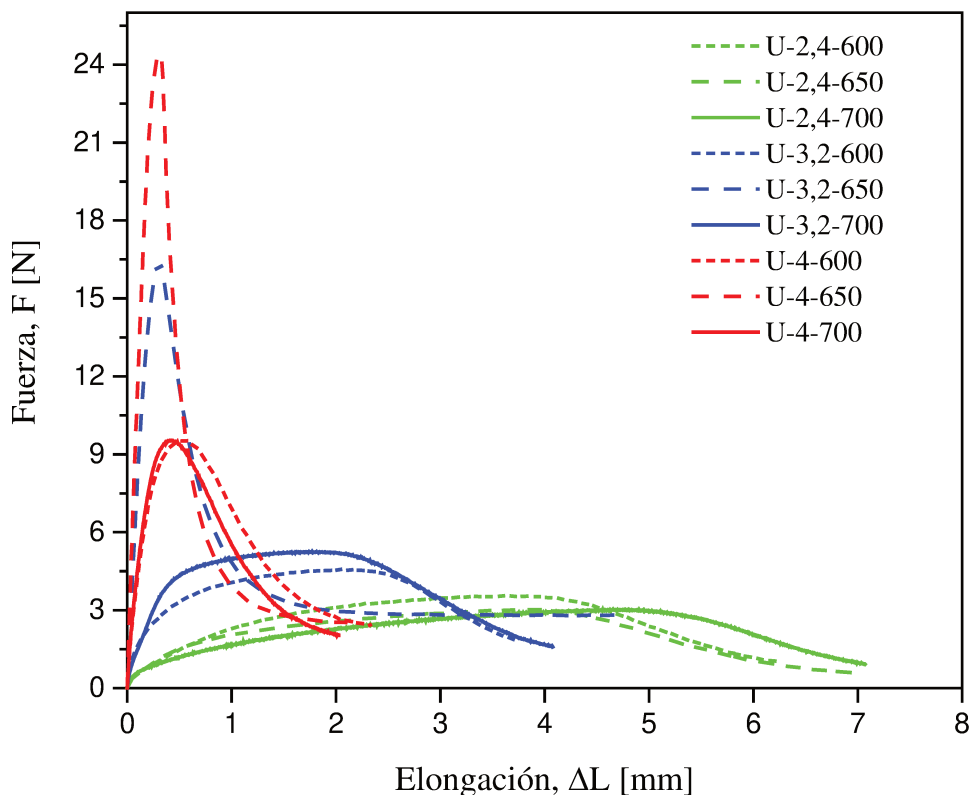


Figura 20: Fuerza vs elongación variando cantidad agregada de ligante y temperatura de calcinación

curvas muestran una pendiente casi nula, por lo que estos papeles resultaron flexibles pero con una resistencia a la tracción baja, no encontrándose, además, diferencias significativas entre las muestras calcinadas a distintas temperaturas. Pasando a los papeles con 3,2 g de ligante vemos un aumento en el índice de tensión en general en las tres muestras, así como también una menor elasticidad, destacándose que a 650°C se obtuvieron los papeles más resistentes. Un comportamiento similar se dio también cuando se estudiaron los papeles con

ulexita anhidra calcinada a diferentes temperatura, donde se encontró un óptimo luego del cual el índice de tensión disminuye por el ablandamiento excesivo del ligante que produce que las fibras queden envainadas por la ulexita y no forman puntos de unión. El mismo comportamiento se encontró para las muestras con 4 g de ligante, resultando estos papeles con la mayor resistencia a la tracción, soportando cargas de hasta 24 N. Por otra parte estos resultados concuerdan con que se obtenga mayor cantidad de material retenido en el papel cerámico preparado con 4g de ulexita (Tabla 12), ya que a mayor cantidad de ligante retenido se logra mayor cantidad de puntos de unión de fibras cerámicas, lo cual ayuda a mejorar la resistencia mecánica.

Tabla 13: *Índices de tensión y módulos elásticos de papeles cerámicos con ulexita natural*

Nomenclatura	IT [N.m/g]	ME [MPa]
<i>U-2,4-600</i>	0,15 ± 0,01	1,38 ± 0,23
<i>U-2,4-650</i>	0,13 ± 0,01	0,75 ± 0,24
<i>U-2,4-700</i>	0,13 ± 0,02	0,53 ± 0,18
<i>U-3,2-600</i>	0,18 ± 0,03	2,46 ± 0,41
<i>U-3,2-650</i>	0,67 ± 0,04	27,43 ± 3,47
<i>U-3,2-700</i>	0,22 ± 0,03	2,76 ± 0,96
<i>U-4-600</i>	0,38 ± 0,04	11,37 ± 2,42
<i>U-4-650</i>	0,96 ± 0,03	36,52 ± 2,67
<i>U-4-700</i>	0,39 ± 0,01	17,23 ± 3,45

En la Tabla 13 se presentan los valores de índices de tensión y de módulo elástico calculados a partir de un promedio de nueve probetas ensayadas para cada muestra. Cada curva obtenida

se adjunta como información anexa, mientras que en la Figura 20 se muestran curvas representativas.

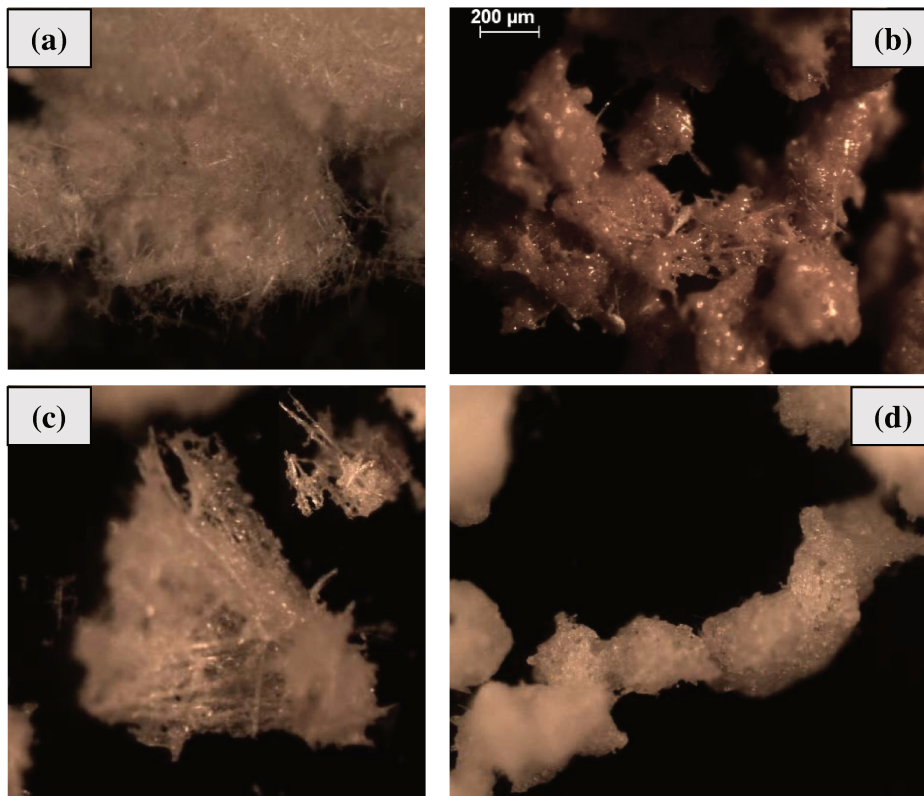


Figura 21: Fotos tomadas con microscopio óptico, de ulexita natural a) sin calcinar, b) calcinada a 600°C, c) a 650°C y d) a 700°C

Finalmente analizando todo el conjunto de parámetros analizados en la elaboración y pensando en las futuras aplicaciones de los papeles cerámicos, el mejor sistema es U-3,2-

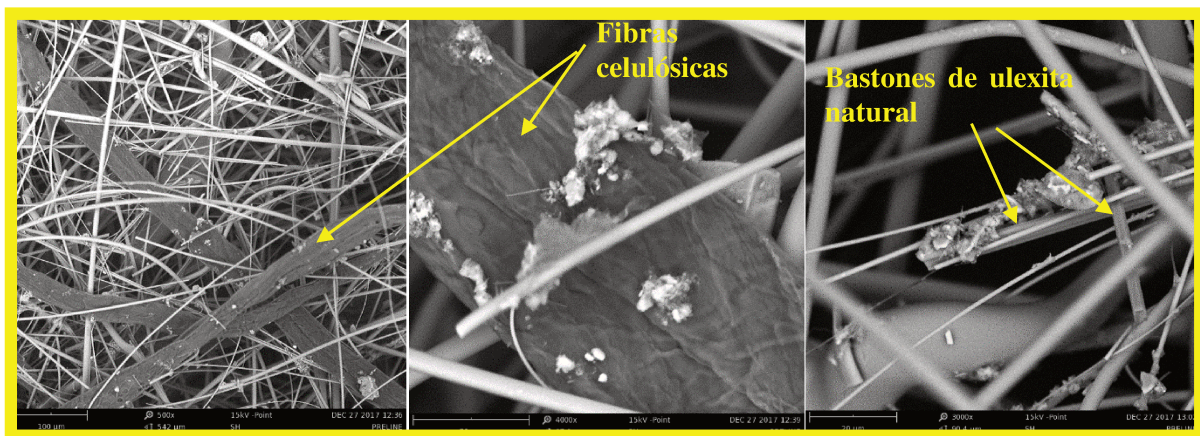


Figura 22: Micrografías SEM de papeles cerámicos con ulexita natural, sin calcinar. Diferentes magnificaciones

650, debido a que presentó una resistencia a la tensión alta con una flexibilidad adecuada para su manipulación.

Como se observó en los ensayos mecánicos la resistencia a la tracción debida a la acción del ligante disminuye luego de los 650°C, con el fin de encontrar una explicación este comportamiento se calcinaron muestras de ulexita natural a 600, 650 y 700°C y se las observó en microscopio óptico obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 21.

Puede observarse que la ulexita sin calcinar tiene una morfología fibrosa, que es lo que ayuda

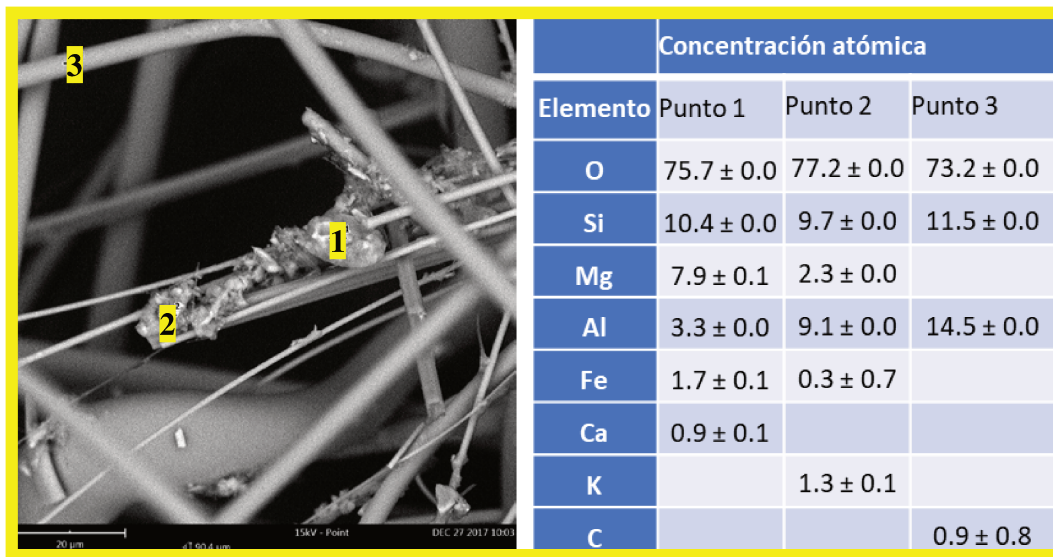


Figura 23: EDX de papeles cerámicos con ulexita natural, sin calcinar.

a una mejor deposición de ésta sobre las fibras cerámicas. Cuando se calcina a 600°C y hasta 650°C estas fibras comienzan a ablandarse, aunque continúan manteniendo parte de su forma de fibras, llegando a 700°C se encontró como pierden totalmente su morfología quedando completamente fundidas lo que conlleva a una disminución de su volumen. Esto último puede ser el motivo de la disminución de la resistencia a la tracción, ya que podría formar aglomerados muy pequeños que no llegaran a unir las fibras cerámicas.

Por otra parte se analizaron mediante micrografías SEM y EDX los papeles cerámicos sin calcinar y calcinados a diferentes temperaturas para analizar cómo queda depositada la ulexita a diferentes temperaturas.

En la Figura 22 se observan las micrografías de papel cerámico sin calcinar donde se distinguen las fibras celulósicas, que tienen forma de cintas, y la principal diferencia entre las fibras cerámicas y los bastones de ulexita es que las primeras tienen geometría cilíndrica y las segundas, de prismas de base cuadrada. A continuación en los resultados de EDX (Tabla 14) se analizaron 3 puntos. El primero está sobre un cúmulo depositado sobre las fibras y debido a la proporción entre Si y Al (la cual debería ser aproximadamente igual) podemos inferir que corresponde a impurezas de SiO_2 remanentes del tratamiento de purificación. Para el segundo punto vemos que se igualan las cantidades de Si y Al, lo que correspondería a señales típicas provenientes de fibras cerámicas, combinado con impurezas de Mg y K, típicas de ulexita obtenida directamente de cantera. Por último para el punto 3 realizado sobre una fibra cerámica “limpia”, se observan proporciones de Si y Al típicas de las fibras cerámicas.

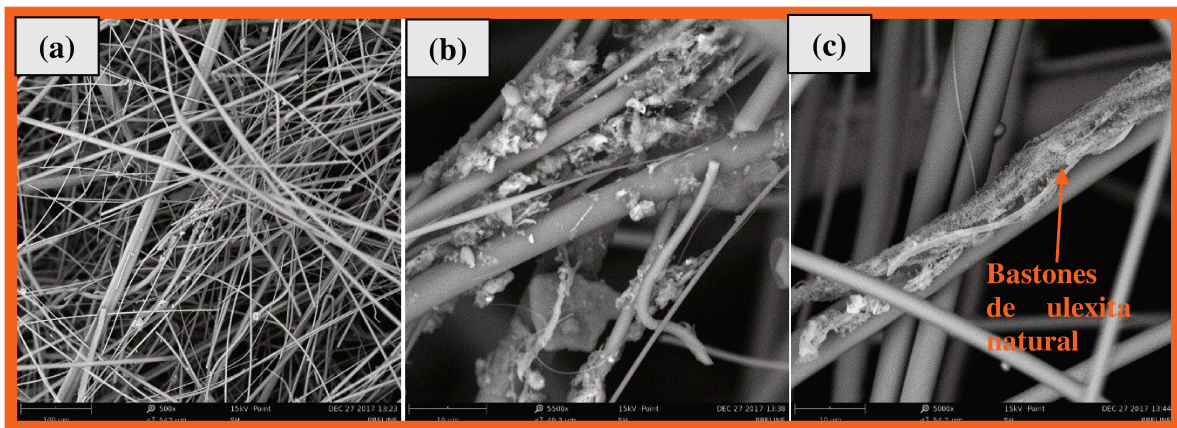


Figura 24: Micrografías SEM de papeles cerámicos con ulexita natural, calcinada a 600°C .
Diferentes magnificaciones

Pasando a la Figura 24 se observa las micrografías SEM del papel cerámico calcinado a 600°C , donde se observa un entramado de fibras cerámicas y ausencia de fibras celulósicas, conjuntamente con depósitos de material sobre las mismas (Figura 24 a). En la Figura 24 b se muestran una variedad de partículas depositadas sobre las fibras cerámicas y por último la Figura 24 c muestra fibras semi ablandadas que se encuentran sobre las fibras cerámicas, las

cuales podrían corresponder a ulexita natural ya que comienza a ablandarse a esta temperatura.

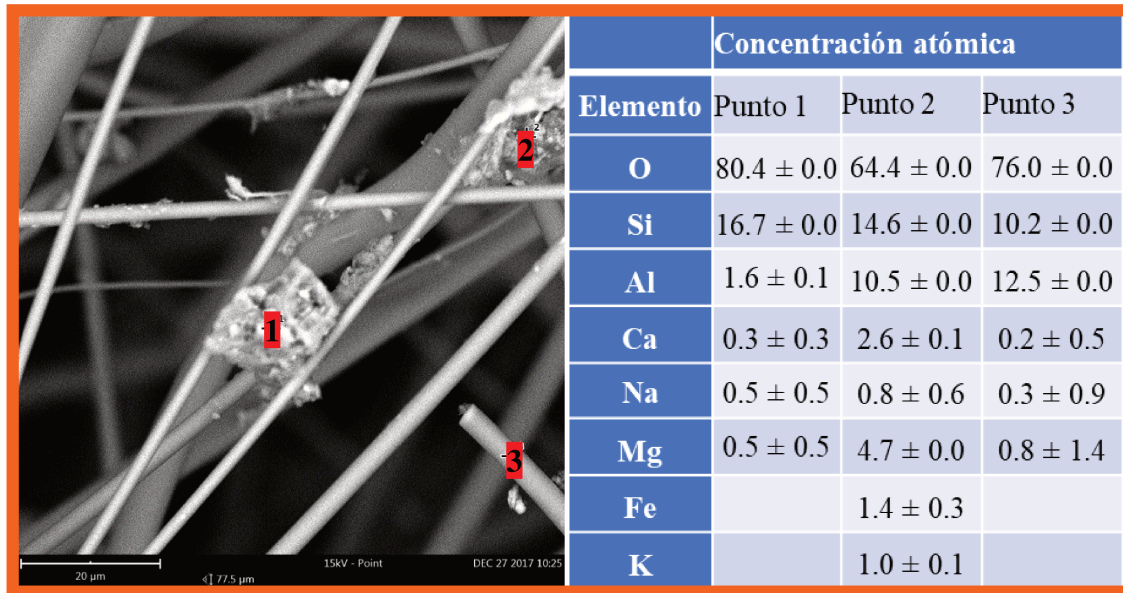


Figura 25: EDX de papeles cerámicos con ulexita natural, calcinadas a 600°C.

A continuación, en el análisis realizado por EDX (Figura 25) se encontró la presencia de Ca y Na provenientes del ligante acompañados de impurezas (Mg, Fe y K) principalmente en el punto 2. En el punto 1 nuevamente predomina la SiO₂ y en el punto 3 las relaciones atómicas de Al y Si corresponden a las fibras cerámicas.

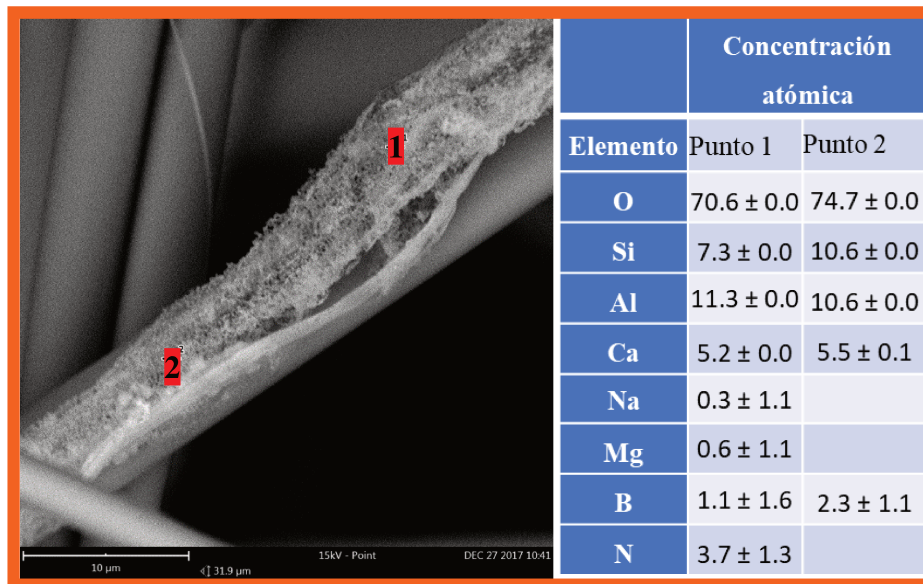


Figura 26: EDX de papeles cerámicos con ulexita natural, calcinadas a 600°C.

Luego se realizó EDX sobre la fibra semi ablandada vista por SEM y se detectaron elementos tales como B y Ca, lo que confirma que son depósitos de ulexita, la cual se ablanda parcialmente a 600°C como se observó por microscopio óptico (Figura 21 b).

Pasando a las micrografías de los papeles cerámicos calcinados a 650°C (Figura 27) se observan fibras semifundidas, las cuales debido a su geometría podrían corresponder a ulexita natural, o a la unión de fibras cerámicas (cilíndricas) debido al ablandamiento del ligante.

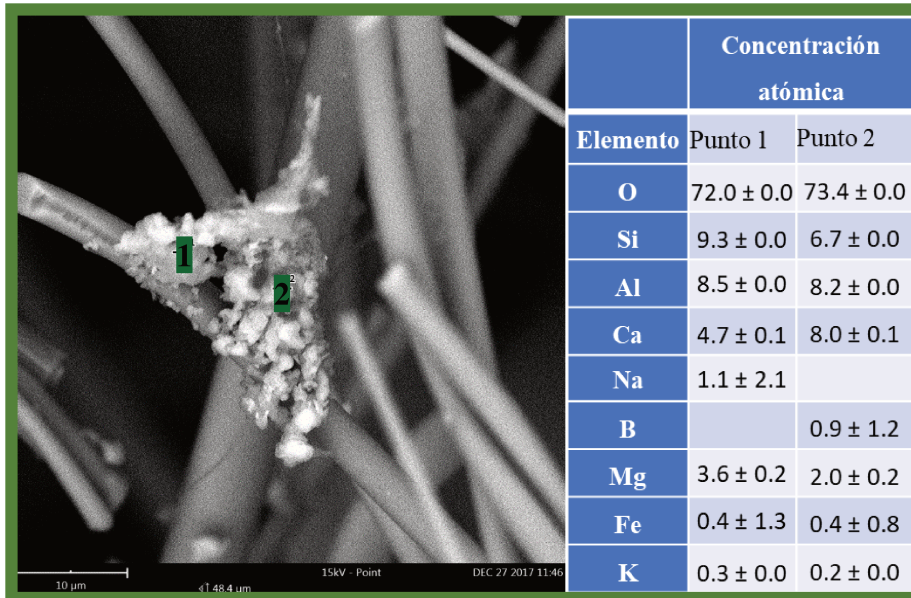


Figura 28: EDX de papeles cerámicos con ulexita natural, calcinadas a 650°C.

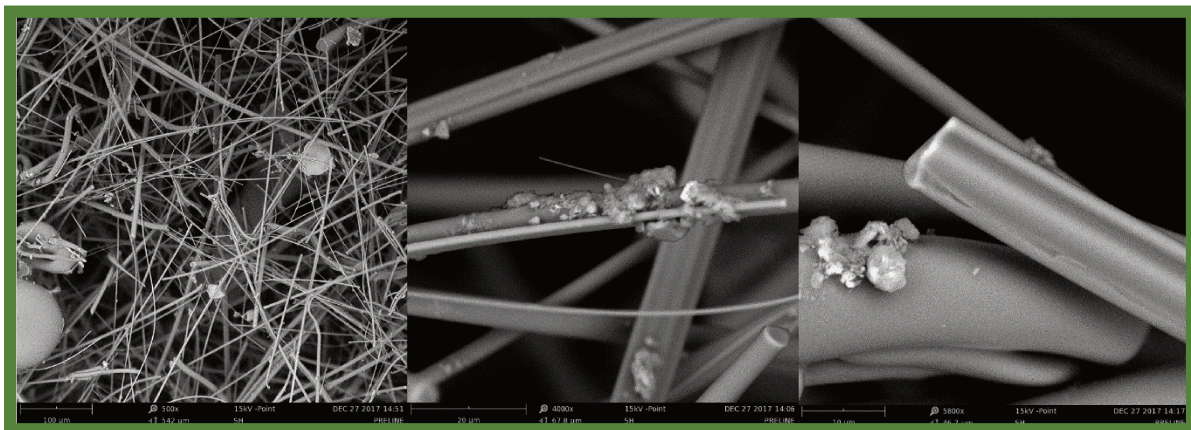


Figura 27: Micrografías SEM de papeles cerámicos con ulexita natural, calcinado a 650°C. Diferentes magnificaciones

Mediante EDX se observaron depósitos uniendo las fibras cerámicas que corresponden al ligante ya que se detectaron elementos tales como Ca y B, además de elementos como Si y Al en proporción correspondiente a las fibras cerámicas.

La Figura 29 muestra las micrografías SEM de los papeles cerámicos calcinados a 700°C y solo se observan pequeños depósitos sobre las fibras que no logran la unión de fibras sino



Figura 30: Micrografías SEM de papeles cerámicos con ulexita natural, calcinado a 700°C. Diferentes magnificaciones

que se esparcen heterogéneamente. Por EDX se realizó un detalle de mayor magnificación sobre dichos depósitos (Figura 30), observándose que se encontraban como partículas fundidas y realizando un análisis puntual, la composición indicó la presencia de ulexita mezclada con impurezas de Si, Mg, K y Fe, provenientes de la cantera.

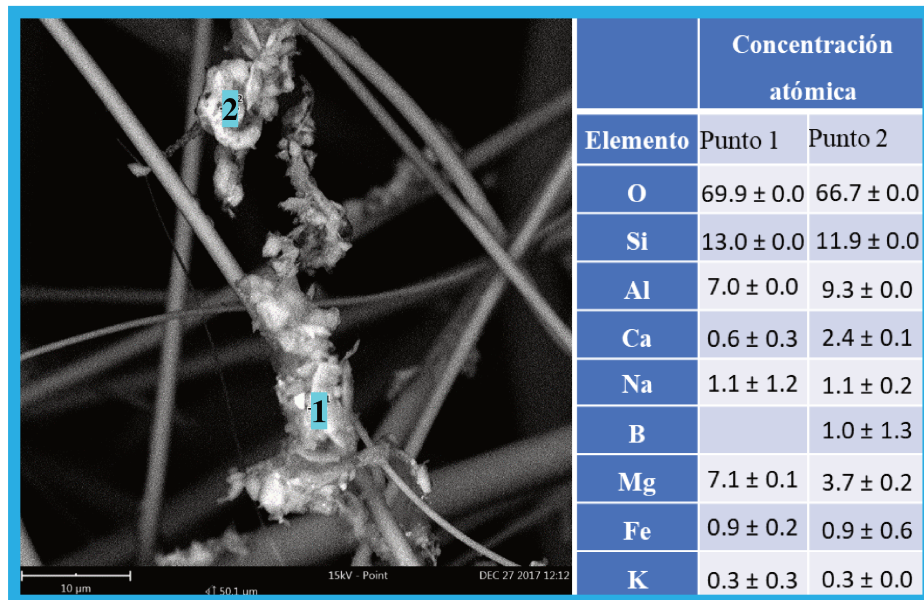


Figura 29: EDX de papeles cerámicos con ulexita natural, calcinados a 700°C.

5. CONCLUSIONES

En este capítulo se estudió el agregado de ligantes durante la etapa de conformación de papeles cerámicos catalíticos con el fin de desarrollar estructuras resistentes a alta temperatura, permeables y fáciles de manipular, las cuales serán utilizadas en capítulos posteriores como soportes de catalizadores.

Se estudió tanto el agregado de suspensiones coloidales como la incorporación de compuestos tipo boratos, capaces de ablandarse durante la calcinación y ligar las fibras cerámicas. A través de titulaciones potenciométricas y cálculos de retención se concluye que el método dual para la preparación de papeles cerámicos resulta adecuado.

La determinación de las propiedades mecánicas (índice de tensión y módulo elástico) resulta muy importante para este tipo de estructuras. De los tres compuestos analizados (ulexita anhidra, hidroboracita y ulexita natural) se seleccionó la ulexita natural puesto que confirió a los papeles cerámicos propiedades mecánicas aún mejor que aquellas obtenidas con suspensiones coloidales (cuyo uso se reporta en la literatura abierta) para los cuales se obtuvieron valores de índice de tensión 0,67 [N.m/g] y módulo elástico de 27,43 [MPa] (U-3,2-650) vs 0,049 [N.m/g] y 0,745 [MPa], respectivamente, para los segundos (N).

Se desarrolló un procedimiento que permitió purificar la ulexita natural obteniendo un buen rendimiento (30% p/p), con la cual se optimizó la formulación de preparación de papeles cerámicos. Se varió la temperatura de calcinación y la cantidad de ligante incorporado, en base a lo cual se decidió que el óptimo de propiedades mecánicas se obtiene con 3,2 g de ulexita natural y una temperatura de calcinación de 650°C.

En virtud de que el índice de tensión y la elasticidad son parámetros contrapuestos en este tipo de estructuras (a mayor índice de tensión, menor elasticidad y viceversa), se realizaron pruebas dándoles formas “tipo corrugado” a los papeles en húmedo y calcinándolos luego (Figura 31). Con esto, se obtuvieron estructuras estables, es decir, se observó que los papeles cerámicos mantienen la forma corrugada luego de la calcinación, lo cual podría considerarse para diferentes conformaciones de reactores. Por lo tanto a la hora de analizar las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos, se pueden realizar papeles cerámicos favoreciendo el

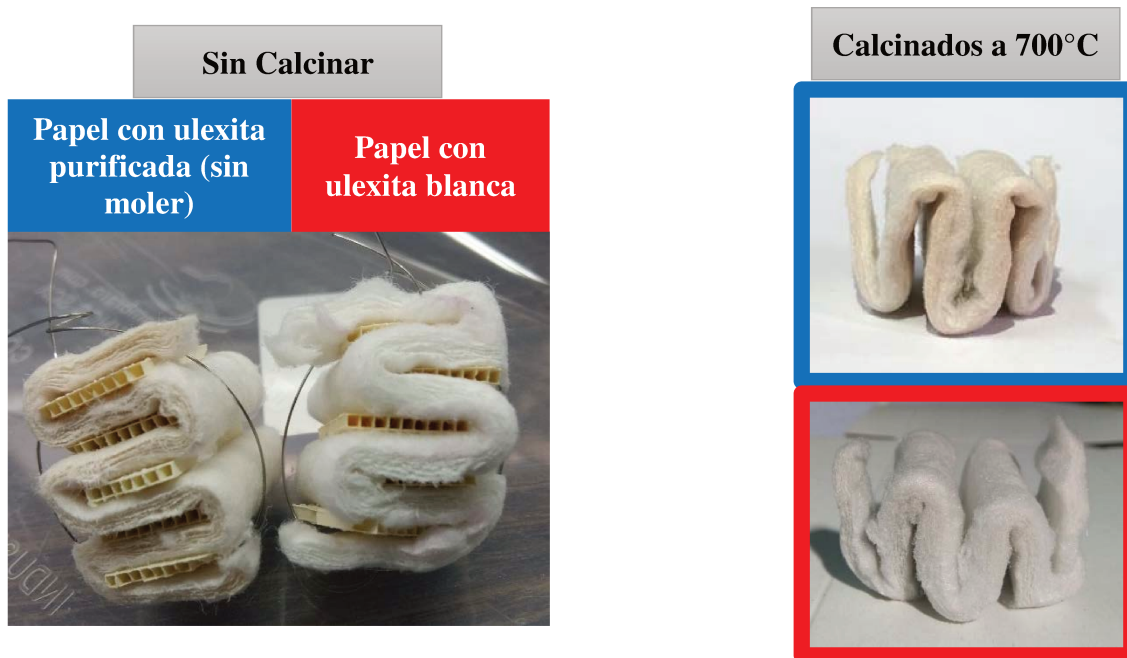


Figura 31: Papeles cerámicos con ulexita natural corrugados

índice de tensión ya que la flexibilidad no es un factor determinante, siempre y cuando no se obtengan estructuras quebradizas.

6. REFERENCIAS

- [1] Cecchini JP, Serra RM, Ulla MA, Zanuttini MA, Milt VG. (2013), Enhancing mechanical properties of ceramic papers loaded with zeolites using borate compounds as binders. *Bioresources* 8 (1) 313–326.
- [2] Bortolozzi JP, Banús ED, Terzaghi D, Gutierrez LB, Milt VG, Ulla MA. (2013) Novel catalytic ceramic papers applied to oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal Today* 216 24–29.
- [3] Tuler FE, Banús ED, Zanuttini MA, Miró EE, Milt VG. (2014) Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts, *Chem. Eng. J.* 246:287–298.
- [4] Kutuk S. (2016), Influence of milling parameters on particle size of ulexite material. *Powder Technol* 301 421–428.
- [5] Garcia-Valles M, Alfonso P, Arancibia JRH, Martínez S, Parcerisa D. (2016), Mineralogical and thermal characterization of borate minerals from Rio Grande deposit, Uyuni (Bolivia). *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2) 673– 679.
- [6] Flores HR. (2004), *El beneficio de los boratos*. Editorial: Crisol ediciones.
- [7] Jun L, Shuping X, Shiyang G. (1995), FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates. *Spectrochim. Acta* 51A (4) 519–532.

Capítulo 4

*Papeles cerámicos conformados con
ulexita anhidra.*

Aplicación a la oxidación de CO

1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se analizaron diferentes ligantes de fibras cerámicas para la elaboración de papeles cerámicos, el cual fue un trabajo que no estuvo solamente confinado al inicio de la tesis, sino que fue una línea sobre la cual se estuvo trabajando a lo largo de todo el período de tesis. Es por esto que, en paralelo, se fueron estudiando las posibles aplicaciones de los papeles en catálisis ambiental. Por ello, los primeros papeles a los cuales se les incorporó un catalizador y se evaluaron en reacción fueron los que contenían ulexita anhidra y se aplicaron para el estudio de una reacción test en fase gas: oxidación de CO.

Como se vio en bibliografía los catalizadores estructurados aplicados para esta reacción al momento de este trabajo de tesis eran todos sistemas rígidos [1-5]. Por lo que se propuso utilizar las estructuras flexibles sintetizadas y evaluar tanto su actividad catalítica como su resistencia mecánica expuestos a una corriente de gases de reacción. Para esto se incorporó Pt-NaY zeolita a los papeles cerámicos de modo de obtener estructuras adaptables a diferentes configuraciones de reactor y a fuentes fijas o móviles. Considerando que el 64% del CO es producido por procesos industriales y por el quemado de combustible [6], este tipo de estructuras flexibles se vuelven una alternativa interesante. En este capítulo se compararán los sistemas catalíticos de papeles con los respectivos en polvo y se analizará su potencial aplicación.

2. SÍNTESIS DE NaY ZEOLITA Y Pt -NaY ZEOLITA EN POLVO

La zeolita NaY se obtuvo mediante síntesis hidrotermal según se describió en el Capítulo 2, inciso 2.5.1. Para determinar el tiempo necesario de cristalización del gel en autoclave, se estudiaron 4 tiempos de síntesis hidrotermal a 100°C, 8, 12, 24 y 72 h. Con esto se obtuvieron 4 muestras de zeolitas NaY, las cuales se caracterizaron mediante DRX para estudiar su grado de cristalinidad. Los difractogramas expuestos en la Figura 1 a muestran que a bajos tiempos de síntesis no se alcanza a desarrollar la estructura cristalina de la faujasita, sino que recién a

partir de las 24 h de síntesis hidrotermal los difractogramas coinciden con los de la zeolita NaY de referencia, estructura que se mantiene al incrementar el tiempo de síntesis además a mayores tiempos se mantiene, por lo que se definió el tiempo de síntesis hidrotermal en 24 h en autoclave.

Una vez definida la síntesis, se estudió la estabilidad térmica de la zeolita NaY sintetizada calcinando los polvos obtenidos a cuatro diferentes temperaturas: 600, 650, 700 y 750°C durante 2 h. En la Figura 1 b se observa que a 600°C la zeolita presenta picos de difracción

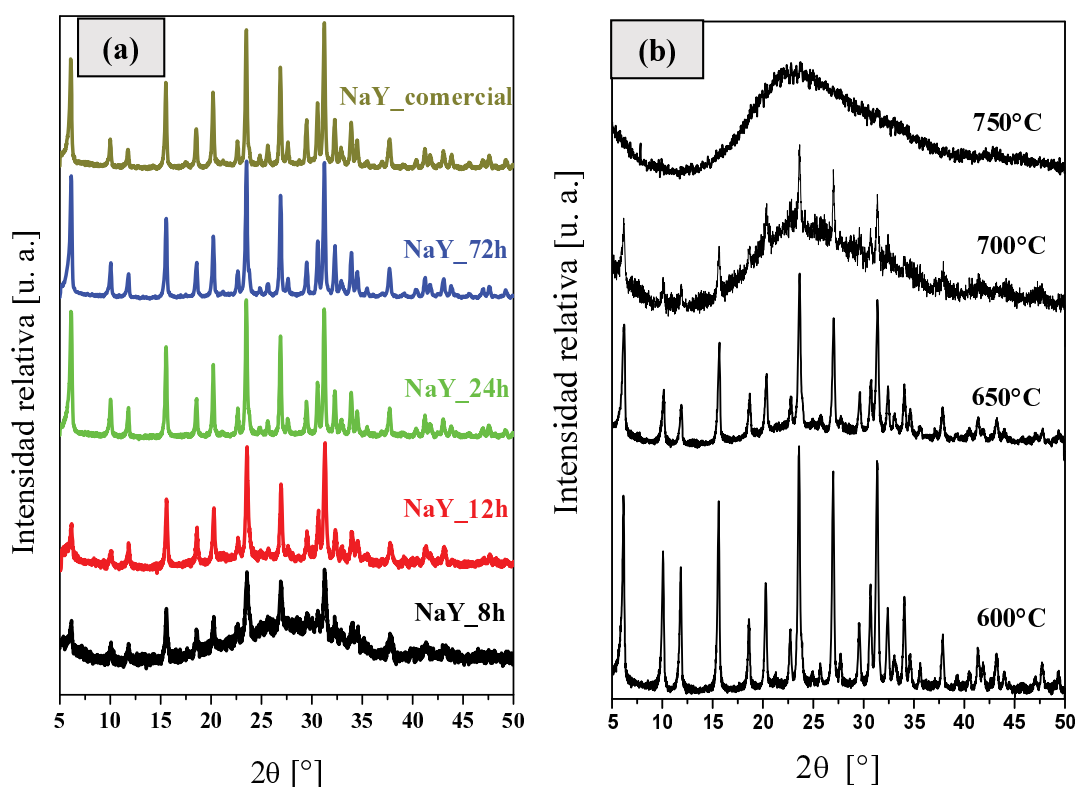


Figura 1: a) Influencia del tiempo de síntesis sobre la cristalinidad de la zeolita NaY en polvo.
b) DRX de zeolita NaY en polvo calcinada a diferentes temperaturas.

que no difieren con los de la muestra fresca, aunque con el aumento de la temperatura los picos de difracción comienzan a decrecer drásticamente hasta que al llegar a 750°C la estructura colapsa. Debido a esto cuando se incorpore la zeolita a los papeles de fibras cerámicas se deberán calcinar a una temperatura no mayor a 650°C.

3. PREPARACIÓN DE LOS PAPELES CERÁMICOS ZEOLÍTICOS

Se prepararon papeles cerámicos según se describió en el Capítulo 2 inciso 3.1, agregando 3,12 g de ulexita anhidra como ligante a la suspensión que contiene 10 g de fibra cerámica. Se estudiaron dos métodos de incorporación del material catalítico, por un lado se agregó la zeolita directamente a la suspensión de preparación, y por otra parte la zeolita fue incorporada sobre el papel cerámico ya obtenido. Para la etapa de calcinación se tuvo en cuenta que la temperatura no debe exceder los 650°C para conservar las propiedades de la zeolita tales como cristalinidad, volumen de poro, etc. ya que, como se observó por DRX, a temperaturas mayores la estructura colapsa y se vuelve amorfa.

Se prepararon 4 papeles, uno de referencia, que no contiene material catalítico y se calcinó a 650°C, al cual se lo denominó PCerU650, y los tres restantes se describen a continuación.

3.1. INCORPORACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA SUSPENSIÓN DE PREPARACIÓN DEL PAPEL

El proceso de elaboración de los papeles comienza con el agregado de 1 g de zeolita NaY, o zeolita Pt, NaY (sintetizada por intercambio iónico según Capítulo 2 inciso 2.5.1) a la solución de NaCl. Luego de sonificarlo durante 20 minutos de manera de lograr una buena dispersión de las partículas de zeolitas en la suspensión, se continuó con el proceso descrito anteriormente (Capítulo 2 inciso 3.1) incorporando los componentes con relación a 10g de fibras cerámicas, finalmente se calcinó el papel cerámico zeolítico en mufla a 650°C durante 2 h. Los papeles así preparados se denominaron PCerUZNaY y PCerUZPt-NaY, dependiendo si contenían o no platino.

3.2. INCORPORACIÓN DEL CATALIZADOR SOBRE EL PAPEL CERÁMICO

Una forma usualmente utilizada para la deposición de catalizadores es incorporarlo sobre el soporte ya elaborado. Para estas estructuras de 16 cm de diámetro y 2 mm de espesor, la

deposición de catalizador se realizó rociando el papel cerámico con una suspensión del catalizador el cual se fija con una posterior calcinación.

Para esto, se preparó una suspensión de zeolita Pt-NaY al 20% p/p en agua destilada, se incorporó mediante spray húmedo con un pulverizador, se dejó secar, se repitió esta operación tanta veces como fuera necesario hasta obtener una carga de 1g de fase activa sobre el soporte y finalmente se calcinó durante 2 h a 600°C para lograr una mejor adhesión. A este papel se lo denominó PCerUZPt-NaY/S.

4. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y FISICOQUÍMICA

4.1. RETENCIÓN DE SÓLIDOS INORGÁNICOS

Nuevamente para este tipo de papeles se analizó la retención de sólidos, es decir que porcentaje de los componentes sólidos e insolubles agregados que fueron retenidos al final de la preparación. Para realizar este estudio se consideraron tres tipos de papeles: PCerU, PCerUZNaY, y PCerUZPt-NaY.

Se calculó la cantidad de sólidos inorgánicos incorporados a la preparación, se pesaron los papeles después de calcinados con lo cual se elimina el agua y la fibra celulósica y con la siguiente fórmula se calculó el porcentaje de sólidos retenidos al final de la preparación del papel cerámico o cerámico catalítico (Tabla 1).

$$\% \text{ Retenido de sólidos} = \frac{\text{peso del papel cerámico} * 100}{\text{masa en suspensión}}$$

En la Tabla 1 puede observarse que los papeles que no contienen zeolita NaY tienen un mayor porcentaje de retención de sólidos. Esto puede deberse a que la zeolita NaY aporta cargas a la preparación, modificando la cantidad de cargas presentes en el sistema y originando la redisolución parcial de los flóculos generados a través de la adición de los polielectrolitos. Así, las partículas con tamaño <100 µm (apertura de luz de malla de la máquina formadora de papel) se pierden con el drenaje y las partículas de tamaño >100 µm que no resultaron

retenidas por los flóculos, no quedan integradas a la mata fibrosa y se pierden, quedando adheridas a la malla metálica de la máquina formadora.

Tabla 1: Determinación de la retención de sólidos inorgánicos al final de la preparación.

Muestra	Masa en suspensión* (g)	Masa hoja calcinada (g)	Retención de sólidos totales (%)
PCerU	13,12	11,95	91,08
PCerUZNaY	14,12	11,26	79,74
PCerUZPt-NaY	14,12	11,88	84,15

* Masa en suspensión= masa de fibras cerámicas + masa zeolita + masa de ulexita anhidra

4.2. DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL FLUJO DE LOS PAPELES

Otra propiedad analizada para estos papeles fue la resistencia al flujo de gases ya que se busca aplicarlos para reacción en fase gas, para lo cual se midió la permeabilidad al aire mediante el método Gurley (TAPPI T 460 om-02). El método consiste en evaluar el tiempo necesario para filtrar 300 ml de aire a través de una sección determinada de papel. Los valores obtenidos para estos papeles estuvieron en un rango de 0,55 - 0,7 segundos, siendo mucho menores a los establecidos por la norma para papeles celulósicos: 5 - 1800 segundos para un volumen de 100 ml de aire.

Para obtener una mayor precisión en los resultados y poder expresarlos en segundos Gurley (seg/100 ml) se realizó una modificación de la técnica reduciendo la sección de paso de flujo de aire de 6,45 cm² a 3,14 cm² (r = 1 cm) utilizando un volumen de 300 ml, obteniéndose los siguientes resultados:

- ✓ PCerU: 0,75 seg / 100 ml
- ✓ PCerUZNaY: 0,83 seg / 100ml
- ✓ PCerUZPt-NaY: 1,03 seg / 100ml

Se puede ver que los valores obtenidos son próximos entre sí y que continúan siendo inferiores a los estipulados para papeles celulósicos. Se realizó el mismo ensayo utilizando un papel de fibras celulósicas y el resultado fue de 19,1 seg / 100 ml, por lo que se puede concluir que los papeles realizados tienen alta permeabilidad al aire, lo cual es una ventaja para numerosas aplicaciones.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS PAPELES POR MICROGRAFÍAS SEM

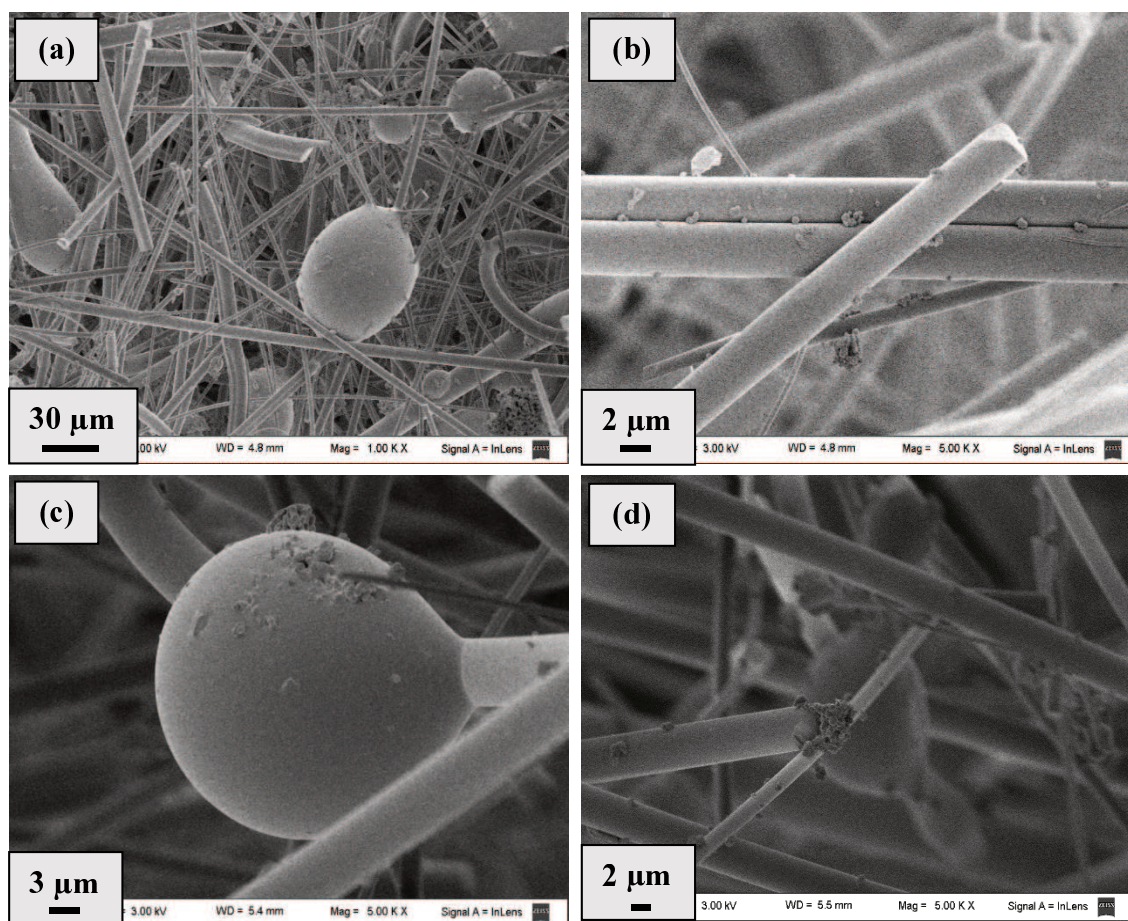


Figura 2: Distribución de la ulexita anhidra y de la faujasita en el papel cerámico cuando la zeolita se incorpora en la suspensión de papel (micrografías SEM de PCerUZNaY)

Se realizaron micrografías SEM de los papeles para determinar la distribución de la zeolita sobre la mata fibrosa. En la Figura 2 se muestran los resultados para papeles cerámicos que contienen zeolita NaY (PCerUZNaY), donde se observa una distribución heterogénea del

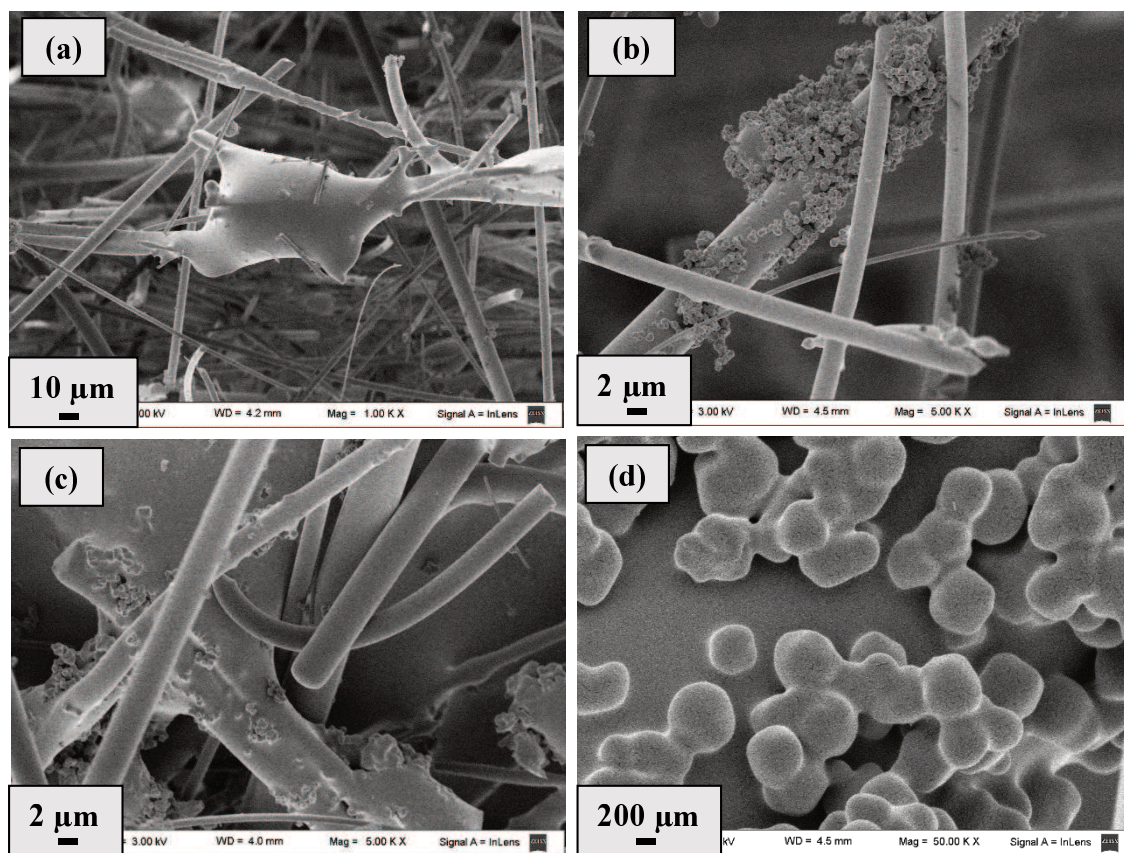


Figura 3: Encapsulamiento de la faujasita cuando se incorpora Pt-NaY en la pasta de papel (micrografías SEM de PCerUZPt-NaY con diferentes magnificaciones)

adsorbente tanto sobre las fibras como sobre el borato, formando racimos aislados en algunos sitios, notándose también, fibras totalmente libres de depósitos de cristales zeolíticos. En la Figura 2 c queda evidenciado que cuando el borato sinteriza puede enmascarar partículas de zeolita, por lo que podría inactivarla. Este efecto no es deseable para las futuras aplicaciones de los papeles.

Por otra parte, la Figura 3 muestra las micrografías de los papeles cerámicos catalíticos que contienen Pt. En la Figura 3 a, de una vista general de la mata, se observa nuevamente una distribución heterogénea del catalizador y en la Figura 3 c y d, se ve claramente como los cristales de zeolitas quedan enmascarados por el ablandamiento de la ulexita anhidra. Esto no es deseable considerando la funcionalidad de los papeles cerámicos y disponibilidad o accesibilidad de las zeolitas y es un punto a mejorar. No obstante, como se observa en la Figura 3 b, la muestra PCerUZPt-NaY exhibe zonas de fibras rodeadas por agrupaciones de

zeolita que no están cubiertas por borato. En la Figura 3 d se observan los cristales de zeolita enmascarados por el ligante ya que se pierden las aristas definidas de los cristales. No se llegan a observar partículas de platino debido a que se agregaron en muy baja proporción y a que el platino tiene un tamaño de partícula muy pequeño.

La morfología de los papeles cerámicos catalíticos impregnados por spray húmedo (PCerUZPt-NaY/S) se muestra en la Figura 4, donde, aunque el recubrimiento con el catalizador sigue siendo heterogéneo, se evidencia un cambio muy favorable ya que los cristales de zeolita (de tamaño aproximadamente 1 μm) quedan adheridos a las fibras cerámicas y completamente expuestos para el contacto con los gases de reacción.

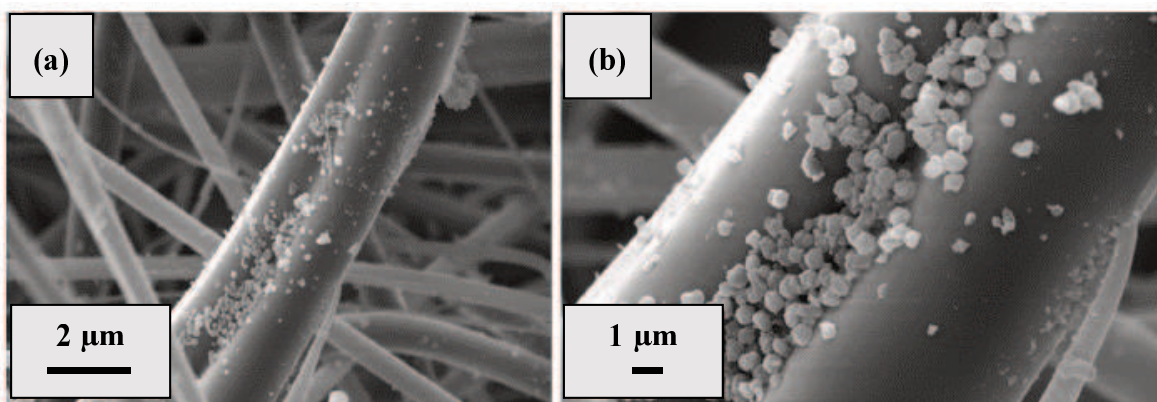


Figura 4: Faujasita depositada por spray sobre el papel cerámico (micrografías SEM de PCerUZPt-NaY/S con diferentes magnificaciones)

4.4. MICROANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL (EDX)

Se realizó el análisis semicuantitativo de la composición de la muestra las muestras de papel cerámico con y sin catalizador (PCerU y PCerUZPt-NaY) mediante EDX puntual, analizando varios puntos de cada muestra (3) en diferentes zonas, obteniéndose las relaciones enunciadas en la Tabla 2.

Para comparar con los valores reportados en la Tabla 2 se calculó la relación molar Si/Al teórica en la fibra cerámica (cuya composición en peso es 50% SiO_2 y 48% Al_2O_3):

$$\frac{Si}{Al} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times \frac{PM_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{PM_{\text{SiO}_2}} \times \frac{1\text{mol}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2\text{mol}_{Al}} \times \frac{1\text{mol}_{Si}}{1\text{mol}_{\text{SiO}_2}}$$

$$\frac{Si}{Al} = 0,9$$

Debe considerarse además que la relación teórica Si/Al en la zeolita NaY es 2,8.

Al observar las fibras cerámicas de PCerU se obtiene una relación atómica Si/Al próxima a la unidad (Tabla 2), lo cual está de acuerdo con la relación Si/Al teórica correspondiente a las fibras cerámicas (0,9).

Tabla 2: Relaciones molares promedio obtenidas del análisis de EDX puntual

Muestra analizada	Si/Al	Ca/Al	Na/Al
<i>PCerU (zona de fibra cerámica)</i>	1,1	0,01	0,1
<i>PCerUZPt-NaY (zonas de zeolita depositada sobre fibras cerámicas)</i>	1,3	0,05	0,1
<i>PCerUZPt-NaY (zonas de zeolita depositada sobre partículas de ulexita)</i>	2,9	2,6	2,3

En el caso de PCerUZPt-NaY, al enfocar sobre un pequeño agregado zeolítico depositado sobre fibras cerámicas, la relación atómica Si/Al se incrementa ligeramente, desde 1,1 a 1,3 debido a la presencia de la zeolita, para la cual la relación Si/Al atómica fue 2,8. Por otro lado, cuando se enfoca en las partículas de borato que contienen zeolita dispersa sobre su superficie, la relación atómica Si/Al se incrementa marcadamente hasta 2,9, valor que corresponde al propio de la zeolita NaY. Aunque el boro no se pudo detectar por esta técnica, fue posible detectar el calcio proveniente únicamente de la ulexita. La relación atómica Na/Al = 2,3 mayor observada se puede asociar a la presencia de la ulexita.

Debe aclararse que aunque se detectó la presencia de zeolita mediante EDX, no se pudo detectar la presencia de Pt debido a su baja concentración.

4.5. ENSAYOS MECÁNICOS DE LOS PAPELES CERÁMICOS

En este caso las propiedades mecánicas fueron determinadas con la máquina universal de

ensayos INSTRON 3344 bajo las normas TAPPI T 494 e ISO 1924-2, colocando una célula carga de 1N de capacidad. Las probetas se cortaron de 0,015 m de ancho y los gramajes de los papeles cerámicos variaron entre 536 y 558 g/m².

En la Figura 5 se observa que la incorporación de zeolita disminuye significativamente la resistencia de los papeles. No hay diferencias significativas entre los papeles con zeolita y con zeolita con Pt. Se calcularon también los módulos elásticos para los papeles y se obtuvo un valor de 23,3 MPa para PCerU, el cual disminuyó a 8,5 MPa después de la incorporación de zeolita para PCerUZPt-NaY [2]. Mientras que el valor obtenido para PCerUZNaY fue un poco menor que el de PCerUZPt-NaY/S. Estos resultados indican que después de la incorporación del componente zeolítico, se obtiene una estructura más elástica, aunque menos resistente.

La variabilidad de los resultados puede deberse a variaciones en el proceso de fabricación ya que intervienen numerosas variables y a heterogeneidades en la composición de los papeles cerámicos. Además, al modo en que se cortan los papeles cerámicos al someterlos a fuerzas de tracción en el equipo INSTRON, ya que los ensayos estandarizados para papeles

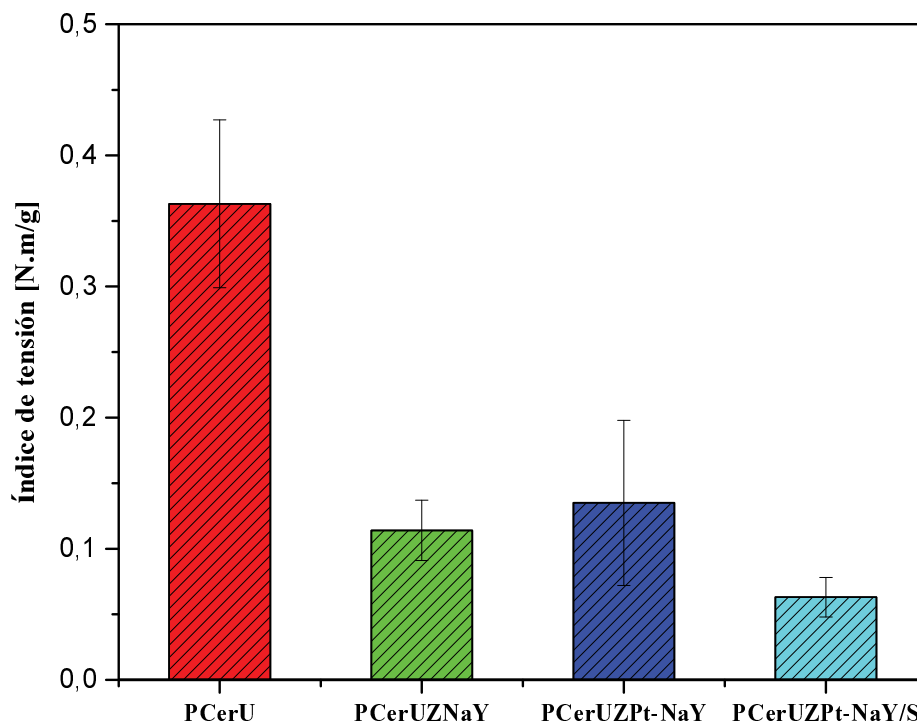


Figura 5: Efecto del agregado de zeolita en las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos

celulósicos se están aplicando a los papeles cerámicos. Sin embargo, a pesar de estas desventajas, el método aplicado nos permitió cuantificar las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos catalíticos.

5. EVALUACIÓN CATALÍTICA: OXIDACIÓN DE CO

Como se describió en el Capítulo 2 inciso 5.2. la evaluación catalítica se lleva a cabo en un reactor de flujo convencional trabajando a temperatura ambiente, analizando la corriente de salida en un cromatógrafo de gases. La evolución de la reacción se lleva cabo midiendo la concentración de CO en la mezcla.

Con un sacabocados, se cortaron 3 discos de papel cerámico catalítico de 16 mm de diámetro, se apilaron en el reactor de manera que el flujo los atravesase transversalmente con una corriente de alimentación de composición 0,5% CO y 10% O₂ (diluidos en He).

Una vez realizado el pretratamiento y la activación del catalizador como se indica en el Capítulo 2 inciso 5.2.1., se evaluaron papeles cerámicos que contenían Pt, ya sea incorporado

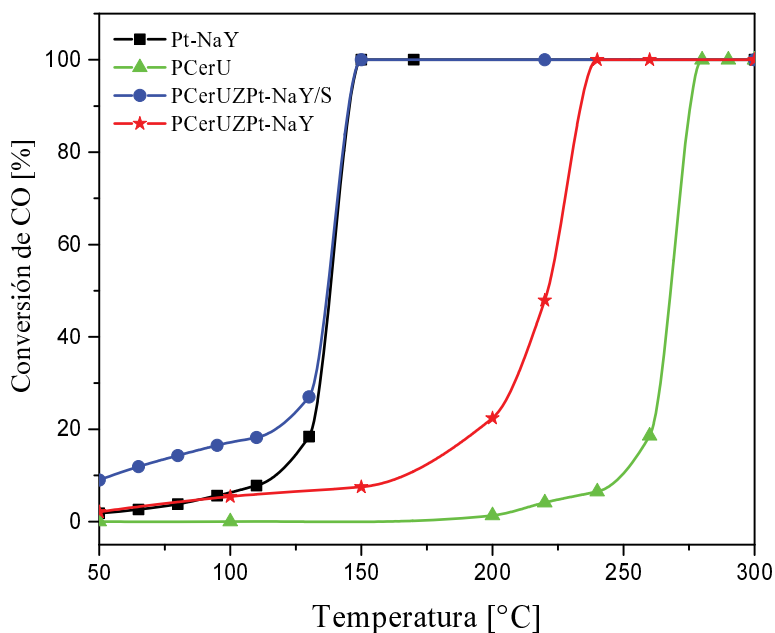


Figura 6: Conversión de CO en función de la temperatura para los diferentes sistemas preparados

en la suspensión de preparación de papel (PCerUZPt-NaY) o por spray sobre el papel ya elaborado (PCerUZPt-NaY/S). A modo de comparación se evaluó también la zeolita Pt-NaY en polvo sintetizada (Pt-NaY) y el papel cerámico sin catalizador (PCerU). Se consideró para el cálculo del W/F que durante la elaboración de los papeles cerámicos se retuvo el 100% del material catalítico.

En la Figura 6 se muestran los perfiles de conversión de CO en función de la temperatura obtenidos en la evaluación catalítica de los diferentes sistemas. Comenzando por la zeolita sintetizada en polvo (Pt-NaY), presenta una curva de forma sigmoidea, que es esperable para este tipo de reacción. Se puede apreciar que a 130°C se dispara la reacción alcanzando el 100% de conversión a los 150°C.

Pasando a los sistemas estructurados flexibles, vemos que el papel cerámico catalítico al cual se le incorporó el catalizador durante la preparación (PCerUZPt-NaY) tiene una actividad menor a la del catalizador en polvo ya que la conversión comienza a aumentar rápidamente a partir de los 200°C llegando a su máximo a los 240°C. Si comparamos este último con el papel cerámico sin catalizador (PCerU) podemos decir que, si bien la zeolita NaY intercambiada con Pt está presente en el papel, lo que le confiere cierta actividad, no está completamente expuesta, es decir, se verifica que hay un encapsulamiento parcial de material catalítico debido al ablandamiento del ligante como se vio en la caracterización por SEM.

Por último, al evaluar el papel cerámico catalítico con la zeolita agregada por spray (PCerUZPt-NaY/S) vemos una mejora notable en su actividad respecto a PCerUZPt-NaY, y con una actividad igual a la de la zeolita Pt-NaY en polvo. Esto quiere decir que si incorporamos el catalizador una vez obtenido el papel cerámico, tendremos la zeolita completamente expuesta para la reacción obteniendo así una actividad comparable a la del catalizador en polvo. Cabe aclarar que como se vio en los ensayos mecánicos esta forma de agregar el catalizador a los sistemas estructurados flexibles modifica las propiedades mecánicas de la estructura, haciéndolos menos resistentes pero más elásticos, por lo que siempre se deben optimizar las características del papel en función de su aplicación.

6. CONCLUSIONES

Se desarrollaron papeles cerámicos catalíticos con un gramaje aproximado de 550 g/m², altamente permeables y que por lo tanto no ofrecen pérdida de carga en un sistema con flujo de gases, lo cual los hace muy favorables para reacciones en fase gas.

Respecto a las propiedades mecánicas se observó que al incorporar el elemento zeolítico la resistencia a la tracción de los mismos disminuyó considerablemente respecto al papel cerámico sin catalizador, aunque el agregado de catalizador mejoró la elasticidad de los papeles cerámicos.

Se siguieron dos caminos diferentes para la incorporación del catalizador, uno de ellos consistió en el agregado del mismo en la suspensión de la preparación del papel y el segundo, en la incorporación del catalizador mediante spray una vez obtenido el papel cerámico. Ambos métodos mostraron una deposición heterogénea del catalizador tanto sobre las fibras cerámicas como sobre el ligante. Con la primera manera se obtuvo el material activo parcialmente encapsulado, lo que influyó directamente en su actividad catalítica. Se obtuvo así una menor actividad para la oxidación de CO que la que presentó el papel cerámico en el cual se empleó el segundo método de incorporación, spray, que dejó la fase activa completamente expuesta al contacto con los gases de reacción.

El próximo paso para el estudio de estos nuevos sistemas, es aplicarlos a reacciones heterogéneas sólido-gas, con el fin de aprovechar su alta porosidad y aplicarlos como filtros catalíticos de partículas. En vista de los resultados obtenidos con las diferentes formas de incorporación del catalizador, en los sistemas a preparar se agregará la fase activa directamente sobre el papel cerámico. Se estudiarán también diferentes maneras de agregarlo con el fin de obtener una distribución más homogénea del catalizador sobre la mata cerámica.

7. REFERENCIAS

- [1] Milt VG, Ivanova S, Sanz O, Domínguez MI, Corrales A, Odriozola JA, Centeno MA. Au/TiO₂ supported on ferritic stainless Steel monoliths as CO oxidation catalysts. *Appl Surf Sci* (2013) 270:169–177.
- [2] Pérez NC, Miró EE, Zamaro JM. Cu, Ce/mordenite coatings on FeCrAl-alloy corrugated foils employed as catalytic microreactors for CO oxidation. *Catal Today* (2013) 213:183–191.
- [3] Huang Q, Yan X, Li B, Xu X, Chen Y, Zhu S, Shen S. Activity and stability of Pd/MMnO_x (M = Co, Ni, Fe and Cu) supported on cordierite as CO oxidation catalysts. *J Ind Eng Chem* (2013) 19:438–443.
- [4] Domínguez MI, Sánchez M, Centeno MA, Montes M, Odriozola JA. CO oxidation over gold-supported catalysts-coated ceramic foams prepared from stainless steel wastes. *Appl Catal A* (2006) 302:96–103.
- [5] Bortolozzi JP, Banús ED, Gutierrez LB, Ulla MA. Pt/Al₂O₃ structured catalyst onto a stainless steel (AISI 314) foam for CO oxidation. *ACI* (2011) 2(3):79–87.
- [6] Prasad R, Singh P A Review on CO Oxidation Over Copper Chromite Catalyst. *Catal Rev* (2012) 54:224–279.
- [7] J.P. Cecchini, E.D. Banús, S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, M.A. Ulla, V.G. Milt. Flexible-structured systems made of ceramic fibers containing Pt-NaY zeolite used as CO oxidation catalysts. *J. Mater. Sci.* (2014) 50 (2) 755–768.

Capítulo 5

Papeles cerámicos conformados con

Nyacol de CeO₂.

Aplicación para Oxidación de hollín

diésel

1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo estudiaremos la aplicación de los papeles cerámicos para la combustión de hollín diésel, apuntando a su potencial uso como como filtros catalíticos de partículas.

Valiéndonos de las características de los papeles cerámicos elaborados, los cuales ofrecen muy baja pérdida de carga frente a un flujo de gases, son resistentes a altas temperaturas, y soportes efectivos de partículas catalíticas, es que podemos proponer su empleo como filtro de partículas de hollín. Debido a que están formados por un entramado de fibras cerámicas, lo cual los hace permeables al flujo de gases, pueden lograr la retención de las partículas carbonosas y el quemado in situ de las mismas, si se lograra incorporar un catalizador capaz de quemar el hollín a la temperatura de los gases de escape a la salida del motor ($300^{\circ}C$ - $480^{\circ}C$, aproximadamente), consiguiendo así la regeneración del filtro catalítico.

En los primeros trabajos del grupo para esta aplicación se elaboraron papeles cerámicos utilizando suspensiones coloidales de Nyacol de CeO_2 como ligantes de fibras cerámicas [1] a los cuales se les incorporaron Co y Ce como elementos catalíticos por dos métodos de impregnación (goteo y spray seco) y se los evaluó para combustión de hollín diésel. Se obtuvo como resultado que el sistema de impregnación por spray ofrecía una mejor distribución de la fase activa sobre las fibras, lo que le otorgaba mejor actividad catalítica.

Un punto importante a seguir evaluando es la estabilidad de los dichos sistemas, por esto en este trabajo de tesis para comenzar el estudio de papeles cerámicos catalíticos aplicados a oxidación de hollín diésel se reprodujeron los sistemas trabajados por Tuler et al., así como también se probó una fase catalítica que contiene Co, Ba y K, apuntando a mejorar el rendimiento catalítico de los papeles cerámicos.

En este sentido, se prepararon papeles con nanopartículas de CeO_2 como ligante y se incorporaron dos fases activas (Co,Ce y Co,Ba,K), empleando para ello dos métodos de impregnación diferentes: por goteo o por spray seco de las suspensiones precursoras sobre el papel, seguido de una etapa de calcinación para la obtención de los óxidos correspondientes.

Se evaluaron catalíticamente realizando ciclos sucesivos de impregnación con hollín y evaluaciones de oxidación a temperatura programada con el fin de analizar la estabilidad de los sistemas.

La caracterización fisicoquímica de los mismos se realizó tanto antes como luego de la evaluación de actividad catalítica, para determinar los cambios que sufren los papeles cerámicos catalíticos luego de varios ciclos de TPO y correlacionar los mismos con la estabilidad de los sistemas desarrollados.

Por otra parte al final del capítulo se incluye el estudio de papeles cerámicos sin ningún tipo de ligante, para su comparación con los preparados con Nyacol de CeO₂, tanto en sus características fisicoquímicas y mecánicas como en su actividad catalítica frente a la oxidación de hollín diésel.

2. PREPARACIÓN DE LOS PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS CON NYACOL DE CeO₂

Siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 3 inciso 2 se obtuvieron papeles cerámicos utilizando como ligante la suspensión de Nyacol de CeO₂. Luego de la primera calcinación se les adicionó la fase activa, ya sea Co,Ce o Co,Ba,K, mediante dos métodos distintos: el convencional de impregnación por goteo de las suspensiones precursoras y utilizando una técnica de impregnación por spray seco.

2.1. INCORPORACIÓN DE FASE ACTIVA A PAPELES CERÁMICOS MEDIANTE IMPREGNACIÓN POR GOTEO

Se calculó la capacidad de absorción de agua de los papeles cerámicos, agregando gota a gota agua destilada hasta saturación. Entonces pesando el disco antes y luego de la impregnación se obtuvo una capacidad de absorción de 6,5 ml de líquido/ g de papel cerámico. Considerando esto, para la preparación de papeles con Co,Ce y con Co,Ba,K se impregnaron los discos de papel cerámico con las soluciones preparadas según las proporciones

enunciadas en el Capítulo 2 inciso 2.5.2. de manera de obtener un total de 5 % p/p de fase activa (expresada como Co + Ce o Co + Ba+ K) respecto a la masa del papel (Figura 1). Se los dejó secar en estufa durante 1 h a $80^{\circ}C$ y se calcinaron a $600^{\circ}C$ durante 2h.

Los papeles así obtenidos se denominaron Co,Ce(5)N-I y Co,Ba,K(5)N-I, donde el número

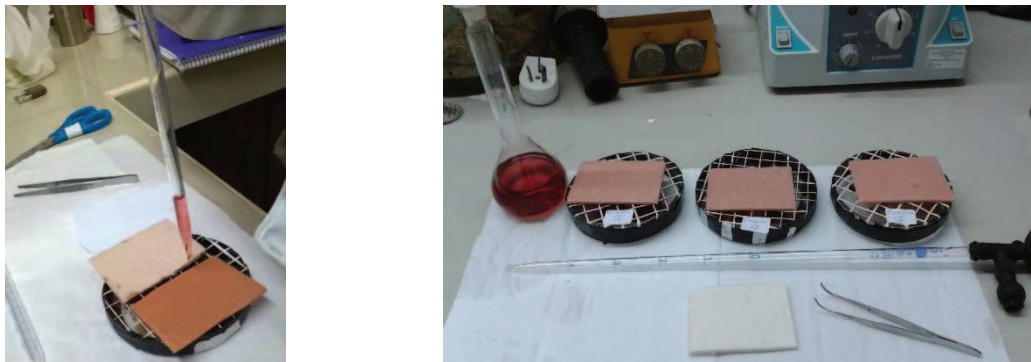


Figura 1: Impregnación de los papeles cerámicos mediante goteo de las suspensiones precursoras.

entre paréntesis indica la cantidad de fase activa total (en % p/p), la letra N indica el tipo de ligante (Nyacol de CeO_2) y la letra luego del guion indica el método de impregnación.

2.2. INCORPORACIÓN DE FASE ACTIVA A PAPELES CERÁMICOS MEDIANTE IMPREGNACIÓN POR SPRAY SECO

Las soluciones precursoras preparadas de la misma manera que en el caso anterior se depositaron sobre los papeles con un atomizador (6-Jet 9306A atomizer, TSI) y se pulverizó con una presión de aire de 30 psi. El aerosol fue secado parcialmente al pasar a través de un horno tubular a $400^{\circ}C$ (con un tiempo de residencia de 1 segundo, aproximadamente), quedando así las partículas depositadas directamente sobre el papel cerámico. El tiempo de pulverización fue de 6 a 8 h de manera de cargar 5% p/p de fase activa total sobre los discos de papel cerámico [2].

A continuación, los papeles cerámicos impregnados se calcinaron en mufla a $600^{\circ}C$ durante 2 h y los denominó Co,Ce(5)N-S y Co,Ba,K(5)N-S.

3. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LAS MUESTRAS FRESCAS

Las muestras frescas (no evaluadas catalíticamente) se caracterizaron mediante SEM para describir su morfología y EDX con el fin de ver la distribución de los componentes de la fase

activa sobre el entramado fibroso. Por otra parte se realizó FTIR, DRX y TPR sobre las cuatro muestras con el objetivo de identificar las especies formadas.

3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y MICROANÁLISIS ELEMENTAL DE RAYOS X POR SONDA DE ELECTRONES (EDX)

En la Figura 2 se presentan las micrografías SEM de las muestras que contienen Co,Ce como fase activa. Se observa en la Figura 2 a y b una estructura abierta formada por la matriz de

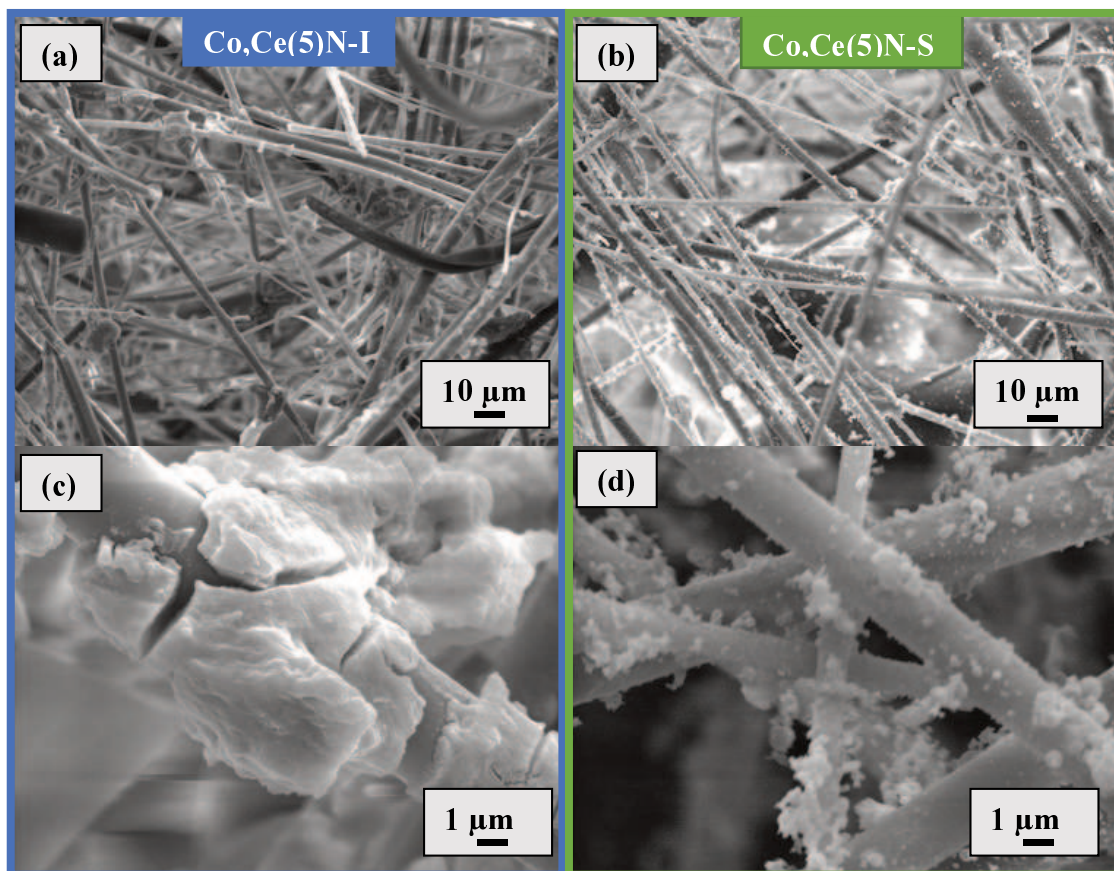


Figura 2: Micrografías SEM de los papeles cerámicos catalíticos con Co,Ce, preparados mediante impregnación por goteo (a y c) y mediante impregnación por spray (b y d). Diferentes magnificaciones.

las fibras cerámicas, sobre las cuales las partículas catalíticas aparecen depositadas a lo largo de todas las fibras.

Las muestras impregnadas mediante goteo de suspensiones que contienen Co y Ce, (Co,Ce(5)N-I), exhiben partículas catalíticas concentradas en agregados de un tamaño menor a $10\ \mu\text{m}$, distribuidos heterogéneamente sobre las fibras, y depósitos sobre los cruces de fibras que se encuentran unidas por acumulaciones del ligante (Figuras 2 a y c), mientras que el método de deposición por spray (Co,Ce(5)N-S) produce partículas catalíticas pequeñas ($< 1\ \mu\text{m}$, Figuras 2 b y d) bien distribuidas a lo largo del papel cerámico. No se encontraron diferencias significativas en cuanto la deposición de las fases activas correspondientes a cada método de impregnación, para el caso de las muestras que contienen Co, Ba y K comparadas con las de Co,Ce. La impregnación tradicional produce partículas de mayor tamaño (Figuras 3 a y c) que la impregnación por spray (Figuras 3 b y d).

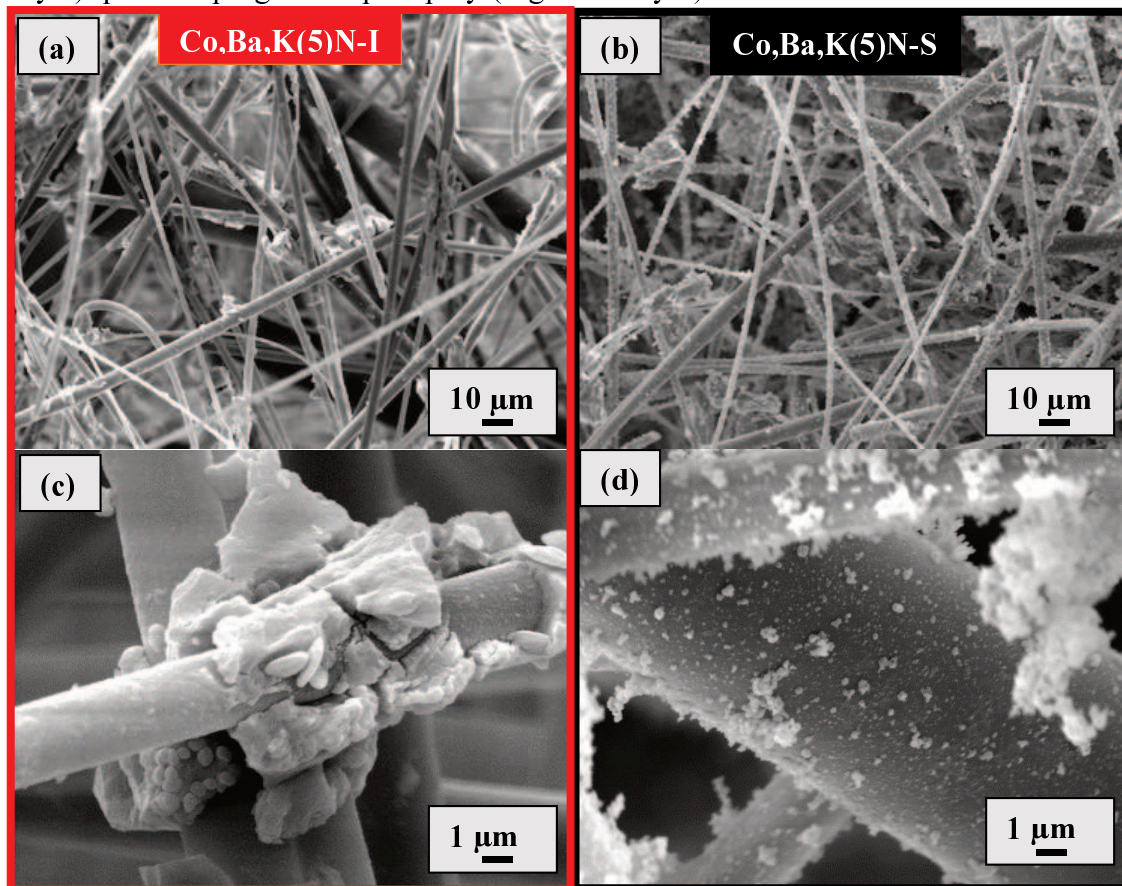


Figura 3: Micrografías SEM de los papeles cerámicos catalíticos con Co,Ba,K, preparados mediante a y c) impregnación por goteo y b y d) impregnación por spray. Diferentes magnificaciones

La distribución de los elementos catalíticos se estudió por análisis de EDX realizando la técnica de mapeo. En la Figura 4 se presentan las imágenes obtenidas para las muestras impregnadas por ambos métodos y para ambos sistemas catalíticos. Aunque como se mencionó anteriormente, la distribución de las partículas en los papeles catalíticos obtenidos utilizando ambos métodos es diferente, en el caso de las muestras catalíticas de Co,Ba,K (tanto Co,Ba,K(5)N-I como Co,Ba,K(5)N-S), las partículas de catalizador aparecen bien distribuidas a lo largo de la estructura fibrosa, formando aglomerados catalíticos. No sucede lo mismo para las muestras que contienen Co,Ce (Co,Ce(5)N-I y Co,Ce(5)N-S), donde las fibras cerámicas parecen no estar cubiertas y solo se observan aglomerados catalíticos. La mejora en la distribución de la fase catalítica observada en las muestras que contienen K probablemente se debe a la formación de sales y óxidos de potasio de bajo punto de fusión,

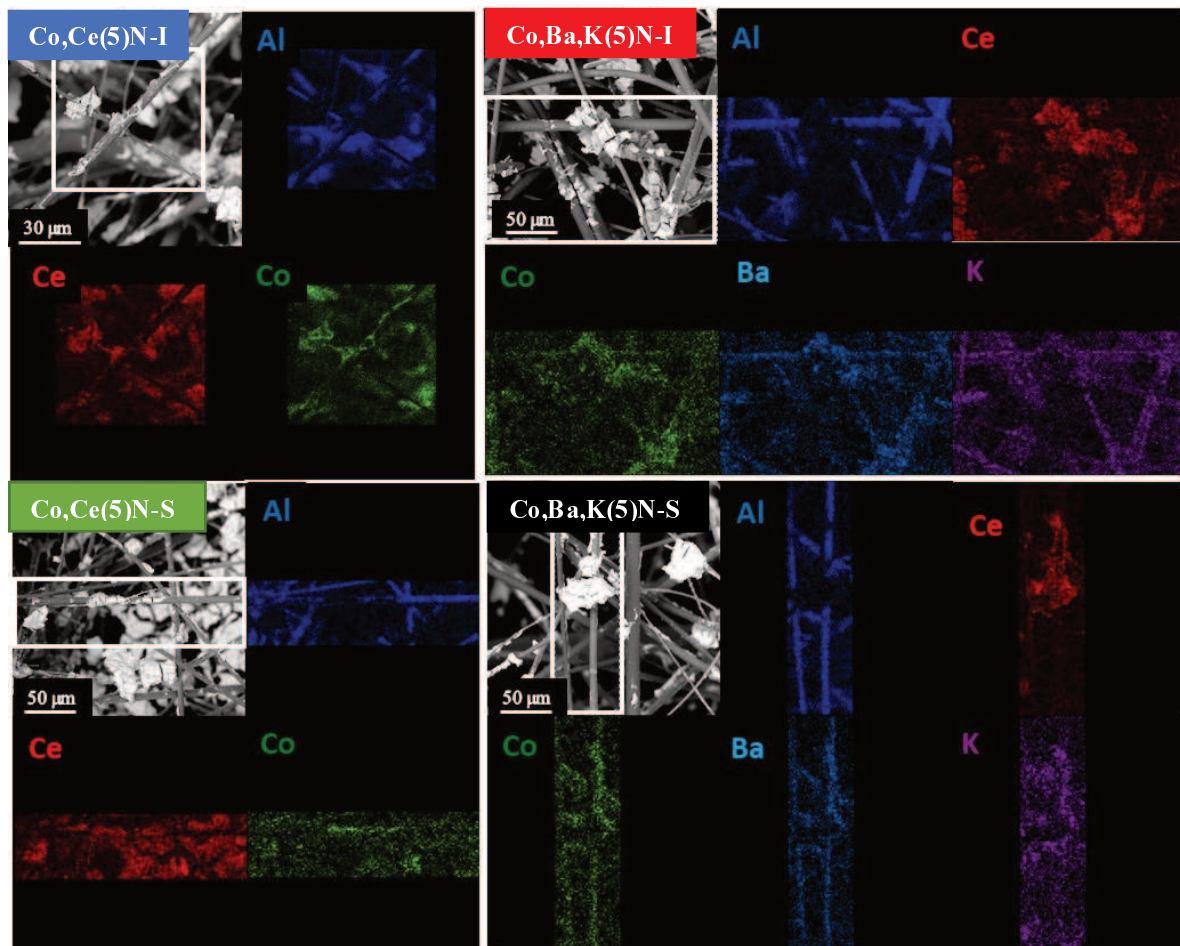


Figura 4: Distribución de los componentes catalíticos sobre los papeles cerámicos catalíticos preparados por impregnación por goteo o por spray. Mapeo EDX.

lo que favorece la distribución de los componentes catalíticos a lo largo de las fibras cerámicas.

3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR)

En la Figura 5 se muestran los espectros FTIR de los papeles cerámicos catalíticos, incluyéndose además el espectro correspondiente a las fibras cerámicas para su comparación. Estas últimas exhiben señales a 1000 -1200 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento Si-O de SiO₂ de las fibras cerámicas, la cuales aparecen en todos los espectros de los papeles cerámicos catalíticos. Además todos los espectros exhiben señales a 565 y a 667 cm⁻¹, asociadas al estiramiento Co-O del Co³⁺ en posición octaédrica y al estiramiento Co-O del Co²⁺ en posición tetraédrica, respectivamente, lo que sugiere la presencia de la espinela

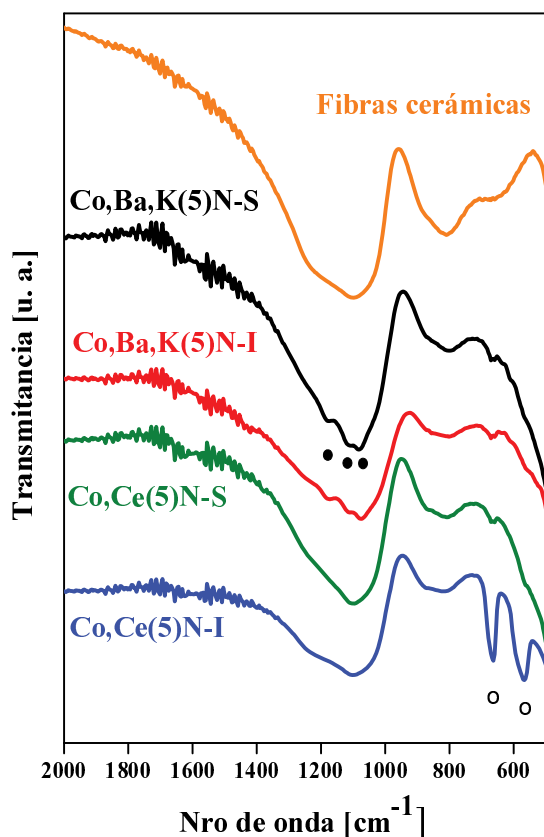


Figura 5: Espectros infrarrojo de los sistemas catalíticos. Símbolos: (o) Co₃O₄ y (●) especies peróxidos y superóxidos.

Co₃O₄ [3]. Las señales son más intensas en la muestra preparada por impregnación por goteo y que no contiene K (Co,Ce(5)N-I), lo cual estaría acorde con lo observado por SEM. No se observan otras señales definidas en los espectros IR de los papeles cerámicos que contienen Co,Ce, mientras que para las muestras que contienen Co,Ba,K, aparecen pequeñas señales a 1069, 1110 y 1180 cm⁻¹. Estos picos corresponden a especies de peróxidos (O₂²⁻) y superóxidos (O₂⁻) asociadas a CeO₂ las cuales se forman preferentemente en presencia de K. En efecto, se ha encontrado que el K se incorpora en la red del CeO₂ generando vacancias aniónicas que aumentan el número de especies de peróxidos y superóxidos [4, 5].

3.3. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

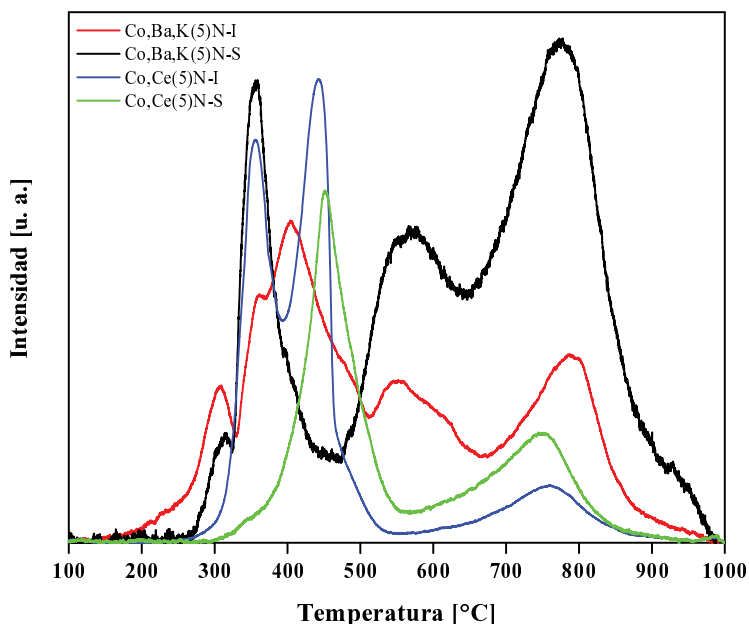


Figura 6: TPR de los sistemas catalíticos frescos.

Tabla 1: Reacciones de reducción de las muestras que contienen Co,Ce

Pico Nro	Temperatura [°C]	Reacción de reducción
1	335	$\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$
2	400	$2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (CeO ₂ superficial)
3	442	$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{\circ}$
4	686	$\text{CoAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^{\circ} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5	758	$2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (CeO ₂ masivo)

La reducibilidad de los papeles cerámicos catalíticos fue estudiada mediante TPR (Figura 6). Los sistemas que contienen catalizadores de Co,Ce muestran perfiles diferentes según el método de impregnación utilizado. Para la muestra Co,Ce(5)N-I los picos de reducción pueden ser convolucionados a partir de seis picos con diferentes intensidades (fuerte (f),

medio (*m*) y débil (*d*)), con máximos a 355 (*f*), 400 (*m*), 442 (*f*), 480 (*m*), 686 (*d*) y 758°C (*m*) (Figura 7 a, Tabla 1). Los picos superpuestos a 335 y 442 °C corresponden a la reducción de la espinela Co_3O_4 ($Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$, $Co^{2+} \rightarrow Co^0$, respectivamente). El pico con máximo a 400°C indica la reducción en la superficie del CeO_2 la cual es reportada que ocurre entre 290 y 465°C [6, 7]. Mientras que el pico a 480°C podría estar asociado a cobalto con una amplia distribución de partícula. La señal con máximo a 686°C podría atribuirse a la reducción de la espinela $CoAl_2O_4$ a Co^0 y el pico a 758°C se asocia a la reducción del CeO_2 masivo [8, 9]. Respecto al sistema $Co,Ce(5)N-S$, el perfil de TPR es similar al anterior y puede ser ajustado considerando 5 picos de reducción con máximos a 359 (*d*), 445 (*f*), 483 (*m*), 688 (*m*) y 758°C (*m*) (Figura 7 b). La principal diferencia entre las muestras impregnadas por goteo y por spray se da en la zona entre 320 y 480°C, y es asociada a la reducción de $Co^{2+} \rightarrow Co^0$ de partículas de Co_3O_4 . De acuerdo a Tarka et al. [10, 11] las partículas de menor tamaño son más difíciles de reducir y como se vio anteriormente (imágenes SEM, Figura 2) el método de impregnación por spray favorece la formación de partículas más pequeñas. Además, el CeO_2 promueve la dispersión del Co_3O_4 , favoreciendo la formación de cristales de menor tamaño. Esto explica por qué la muestra $Co,Ce(5)N-S$ exhibe picos de menor intensidad en la región de 320 – 480°C y uno más grande a 483°C [12].

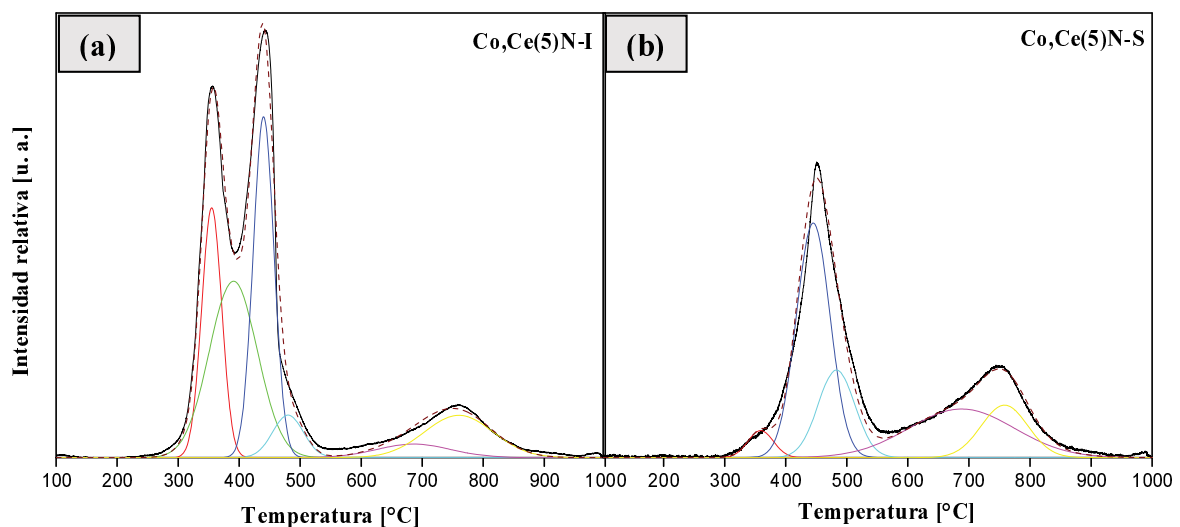


Figura 7: Perfiles convolucionados de TPR de a) $Co,Ce(5)N-I$ y b) $Co,Ce(5)N-S$

Los perfiles de TPR de los catalizadores de Co, Ba y K resultaron más complejos que los anteriores (Figura 6), como lo indican las convoluciones mostradas en las Figuras 8 a y b, asociadas a las reacciones de reducción mostradas en la Tabla 2. Para el caso del papel cerámico impregnado por goteo, Co,Ba,K(5)N-I (Figura 8 a), los picos con máximos a $305^\circ C$ (*m*) y a $354^\circ C$ (*f*) corresponden a la reducción del Co_3O_4 , la cual ocurre a menores temperaturas en comparación a lo visto anteriormente para el sistema Co,Ce. Esto puede deberse a una mayor accesibilidad del H_2 hacia las partículas de cobalto debido a la presencia de K, el cual ayuda a la dispersión del catalizador como se vio por EDX. A $404^\circ C$ (*f*), se observa una señal muy fuerte que corresponde a la reducción de la perovskita $BaCoO_{3-y}$, de acuerdo a lo estudiado en trabajos previos del grupo [13, 14]. El hombro que se presenta a $473^\circ C$ (*m*) podría corresponder a la reducción del cobalto en la interfase $CeO_2 - Co_3O_4$ ($Co^{2+} \rightarrow Co^0$), asociado a la presencia de diferentes tamaños de partículas, como se describió anteriormente. A mayores temperaturas, se encuentran dos señales superpuestas con máximos alrededor de $545^\circ C$ (*f*) y de $615^\circ C$ (*m*) que se asocian a la reducción de KNO_3 [15]. Por otra parte a altas temperaturas, aproximadamente $780^\circ C$, la señal observada podría involucrar tanto la reducción del $CoAl_2O_4$ como la del CeO_2 masivo. Este último pico aparece a temperaturas ligeramente mayores y con una considerable mayor intensidad que en las muestras de catalizadores que contienen Co y Ce. Un efecto similar fue observado por Jerez et al. [16] cuando se estudió CeO_2 dopada con gadolinio soportado en Al_2O_3 : el aumento en

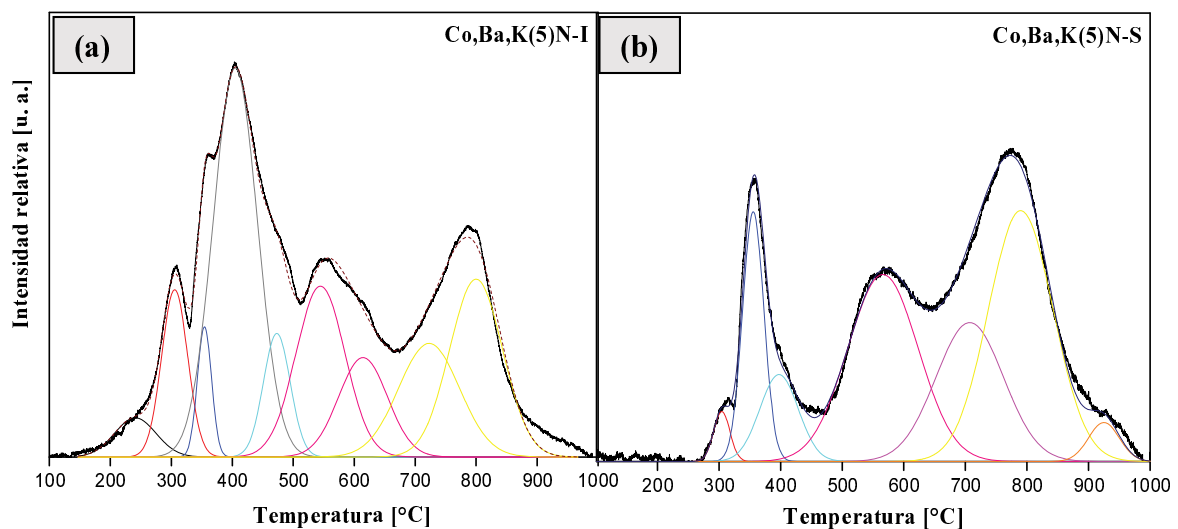


Figura 8: Perfiles convolucionados de TPR de a) Co,Ba,K(5)-I y b) Co,Ba,K(5)-S

el contenido de Gd dio lugar a un cambio hacia temperaturas más altas del pico asociado a la

reducción masiva de Ce⁺⁴ y también, un aumento en el área debajo del pico de TPR. Por otro lado, considerando la Figura 8 a, no debe descartarse que el pico de alta temperatura incluya también la reducción de la perovskita BaCeO₃ [17].

Tabla 2: Reacciones de reducción de las muestras que contienen Co,Ba,K

Pico Nro	Temperatura [°C]	Reacción de reducción
1	305	Co ³⁺ → Co ²⁺
2	354	Co ²⁺ → Co ⁰
3	404	BaCoO ₃ + H ₂ → Co ⁰ + BaO + 2H ₂ O
4	473	Co ²⁺ → Co ⁰ (partículas pequeñas de Co ₃ O ₄)
5	545	KNO ₃ + H ₂ → KNO ₂ + H ₂ O
6	615	2KNO ₂ + 3H ₂ → K ₂ O + N ₂ + 3 H ₂ O
7	720	CoAl ₂ O ₄ + H ₂ → Co ⁰ + Al ₂ O ₃ + H ₂ O
8	800	2CeO ₂ + H ₂ → Ce ₂ O ₃ + H ₂ O (CeO ₂ masivo)

En el caso de la muestra impregnada por spray Co,Ba,K(5)N-S (Figura 8 b), se encontró un perfil de TPR similar al de la muestra Co,Ba,K(5)N-I. La principal diferencia se observa en la intensidad considerablemente menor para el pico a 402°C y la ausencia del pico a 475°C, que previamente se señaló como la reducción de la perovskita BaCoO_{3-y}, y la presencia de partículas de cobalto de diferentes tamaños, respectivamente. Probablemente, la impregnación del catalizador por el método tradicional favorezca la formación de dicha perovskita, mientras que la impregnación mediante spray produce partículas de cobalto de un tamaño más homogéneo debido a que las pequeñas gotas del aerosol son secadas parcialmente al pasar por el horno a 400°C, antes de ser depositadas en el papel. Además, como se explicó anteriormente, las partículas más pequeñas de Co₃O₄ son más difíciles de reducir. Por otro lado el pico intenso a 780°C podría corresponder a la reducción del BaCO₃, presente en mayor cantidad en la muestra pulverizada (Co,Ba,K(5)N-S), junto con la reducción de BaCeO₃.

3.4. DIFRACCION DE RAYOS X

La Figura 9 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras. Ambos difractogramas, el del papel cerámico catalítico Co,Ce(5)N-I y el de Co,Ce(5)N-S exhiben señales del CeO_2 tipo fluorita (JCPDS-ICDD # 34-394). No se observan señales correspondientes al Co_3O_4 , lo que implica que está altamente disperso (partículas de tamaños muy pequeños). Además, se debe tener en cuenta que se adicionó un 5% p/p de fase activa al papel cerámico y que el % p/p de cobalto en la masa de catalizador agregado es 29,6% p/p, por lo que el contenido de cobalto en el papel cerámico catalítico es 1,48% p/p. En el caso de los papeles cerámicos que contienen Co,Ba,K, los patrones de DRX para la muestra impregnada por goteo (Co,Ba,K(5)N-I) exhiben, además de las señales de CeO_2 , otras asociadas al $BaCO_3$ (JCPDS-ICDD # 45-1471).

La muestra impregnada por spray (Co,Ba,K(5)N-S), también muestra las señales de $BaCO_3$

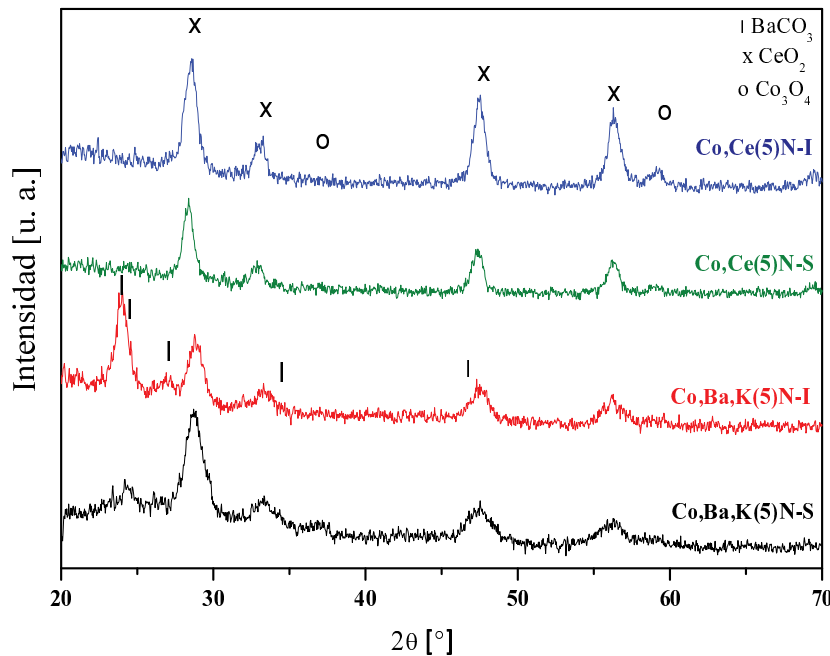


Figura 9: Patrones de difracción de DRX de los papeles cerámicos catalíticos.
Símbolos: (°) Co_3O_4 , (l) $BaCO_3$ y (x) CeO_2

pero con mucha menor intensidad, lo que está de acuerdo con la alta dispersión de las partículas de $BaCO_3$ mostradas por SEM (Figura 3).

4. ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD CATALÍTICA DE LOS PAPELES CERÁMICOS CON Co,Ce Y CON Co,Ba,K (TPO)

Una vez caracterizados los sistemas, se estudió la actividad para el quemado de hollín diésel mediante oxidación a temperatura programada (TPO). Para esto, se utilizó el equipo descrito en el Capítulo 2 inciso 5.3, con una corriente de alimentación al reactor de 18% O₂ + 0,1% de NO diluidos en He. Por otra parte, para estudiar la estabilidad catalítica de los sistemas, se realizaron 5 evaluaciones sucesivas de TPO, entre cada una de las cuales se impregnaron los discos con una suspensión de hollín de 600 ppm y se dejó evaporar el solvente (n-hexano) durante 24 h a temperatura ambiente. Por último las dos primeras evaluaciones se realizaron

Tabla 3: Temperaturas [°C] de máximas velocidades de combustión de hollín

Papel cerámico catalítico	Ciclos de TPO				
	1	2	3	4	5
Co,Ba,K(5)N-S	390	400	430	428	428
Co,Ba,K(5)N-I	390	390	390	400	390
Co,Ce(5)N-S	453	492	504	508	530
Co,Ce(5)N-I	480	488	508	508	540

hasta una temperatura de 600°C, y las últimas tres hasta 700°C. Como la combustión no catalítica de hollín se da a 550°C, la temperatura final de cada corrida de TPO asegura la remoción completa de hollín cargado, por lo tanto el contacto entre el hollín y catalizador es el mismo al comienzo de cada experiencia de TPO y la diferencia en actividad reflejará la desactivación del catalizador. Luego de las evaluaciones catalíticas, las muestras extraídas del reactor se caracterizaron fisicoquímicamente, y se nombraron conservando la nomenclatura de las muestras frescas, pero añadiendo un asterisco al final.

En la Figura 10 se observa que la actividad catalítica inicial resulta mejor para el sistema impregnado por spray que para el impregnado por goteo, para ambas combinaciones de fases activas utilizadas (Co,Ce y Co,Ba,K) [1].

Para la muestra $Co,Ce(5)N-I$, en las dos primeras evaluaciones de TPO hasta $600^\circ C$, no se observa desactivación (Figura 10 a). Sin embargo, luego de las sucesivas corridas hasta $700^\circ C$, se evidencia una desactivación parcial del catalizador, debido al corrimiento del máximo de temperatura de la curva de TPO a mayores valores. La temperatura de máxima velocidad de reacción (T_M) varía, luego de las 5 evaluaciones sucesivas de TPO, desde 480 a $540^\circ C$ (Tabla 3). La muestra impregnada por la técnica de spray ($Co,Ce,(5)N-S$), inicialmente es más activa, con un valor de T_M de $453^\circ C$ para el primer ciclo (Figura 10 b).

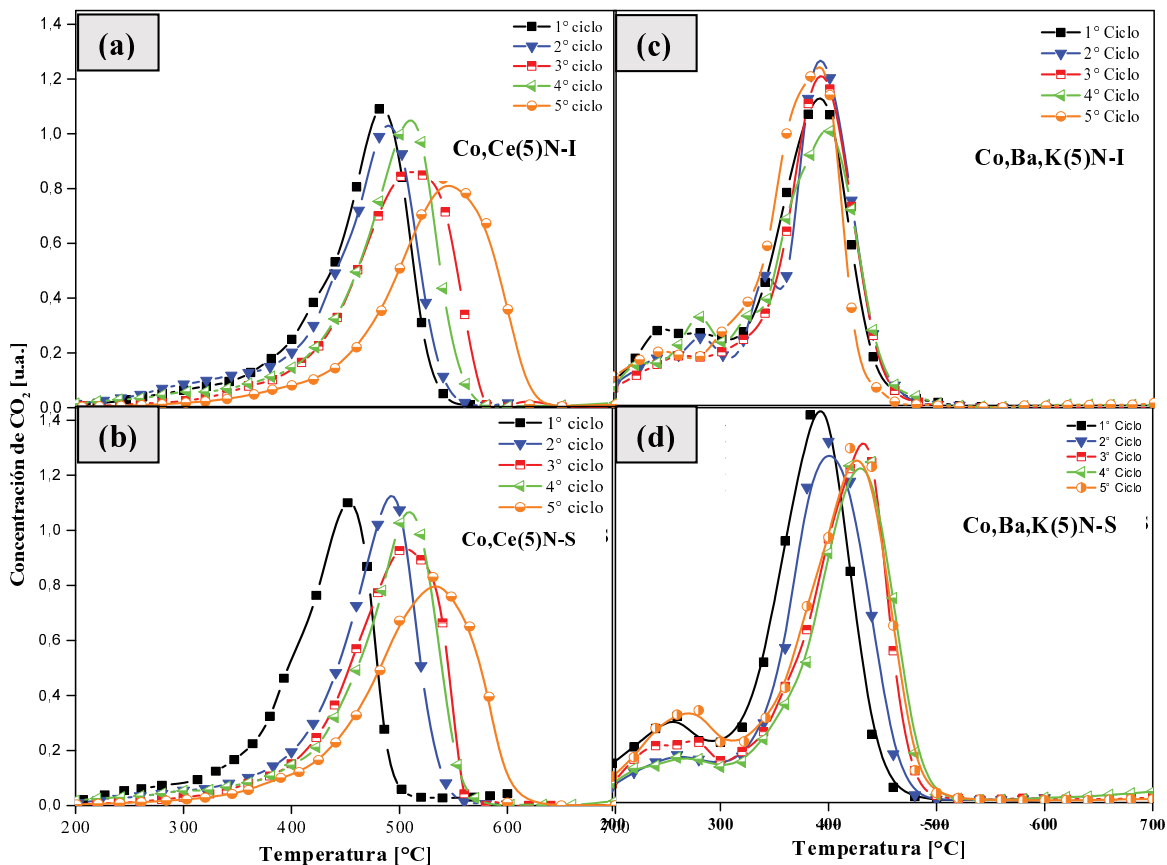


Figura 10: Estabilidad catalítica de los papeles cerámicos catalíticos. Condiciones de reacción: NO (0,1%), O_2 (18%) (balance He). Impregnación de hollín entre ciclo y ciclo a partir de una suspensión de hollín en n-hexano.

No obstante, los valores de T_M progresivamente se van corriendo a mayores temperaturas luego de cada ciclo, llegando a $530^\circ C$ al final del 5to ciclo, de manera que la estabilidad catalítica de las muestras $Co,Ce(5)N-S$ y $Co,Ce(5)N-I$ resulta bastante similar (Tabla 3).

Pasando a los papeles cerámicos con Co , Ba y K como fase activa, resultaron más activos y

estables que los que contienen Co y Ce. Para Co,Ba,K(5)N-S la temperatura de máxima velocidad de combustión fue de $390^{\circ}C$ en el primer ciclo (Figura 10 d), evidenciando una desactivación parcial luego de dos ciclos y manteniendo, un valor de T_M de $428^{\circ}C$ en los últimos tres, lo que indica una cierta estabilidad del sistema catalítico (Tabla 3). Sin embargo, el papel cerámico impregnado por el método convencional (Co,Ba,K(5)N-I) presentó una performance notablemente mejor, tanto en actividad como en estabilidad, ya que la T_M se mantuvo en $390^{\circ}C$ durante los cinco ciclos sucesivos de TPO (Tabla 3, Figura 10 c).

A modo de resumen se realizó una gráfica de las temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín obtenidas en función de los ciclos de estabilidad (Figura 11). En ésta se muestra claramente la marcada diferencia entre las dos combinaciones de fases activas, Co,Ce y Co,Ba,K, siendo el último sistema el más activo. Es importante notar el beneficioso efecto del NO en fase gas, el cual cataliza la combustión de hollín mediante el ciclo redox NO – NO₂ y la presencia de KNO₃, que favorece el contacto del hollín con el catalizador

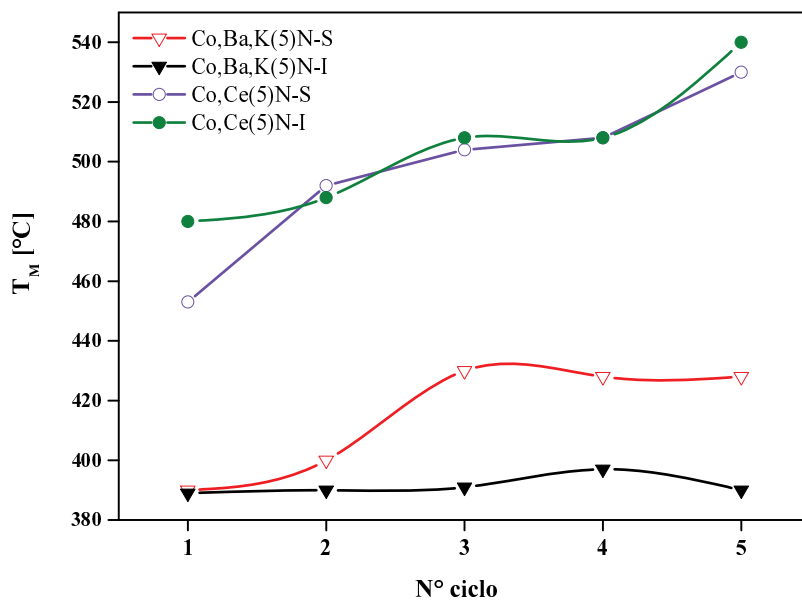


Figura 11: Variación de las temperaturas de velocidades máximas de combustión (T_M) durante las evaluaciones sucesivas de TPO (valores extraídos de la Figura 10).

debido a su baja temperatura de fusión y también proporciona sitios activos adicionales [18]. Por otra parte las especies de peróxidos y superóxidos (detectadas por FTIR) que se generan preferentemente en presencia de potasio, mejoran la capacidad de los catalizadores con

Co,Ba,K para el quemado de hollín. El papel cerámico catalítico mostró una muy buena actividad y estabilidad. El hecho de que el valor de T_M sea cercano a la temperatura de combustión de los gases de escape hace que este sistema sea potencialmente aplicable como filtro catalítico de partículas en los caños de escapes de vehículos diésel.

5. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS MUESTRAS EVALUADAS

Las imágenes SEM de los papeles cerámicos catalíticos después de las pruebas de estabilidad (Figura 12) no muestran diferencias significativas en comparación con las imágenes de las muestras frescas (Figura 2 y 3): grandes agregados catalíticos ($> 10 \mu m$) están presentes en las muestras impregnadas (Co,Ce(5)N-I* y Co,Ba,K(5)N-I*), mientras que para las muestras impregnadas por spray, se observan agregados más pequeños de catalizador ($< 1 \mu m$) después de las sucesivas pruebas de TPO (Co,Ce(5)N-S* y Co,Ba,K(5)N-S*). Además, el mapeo EDX (Figura 13) no muestra cambios en la distribución de especies catalíticas antes y después de los ciclos de estabilidad, lo que implica el buen anclaje de las especies catalíticas depositadas por ambos métodos. Vale la pena mencionar que las partículas catalíticas se incorporan parcialmente secas cuando se aplica el método de spray lo que garantiza el anclaje de las partículas.

Para una mejor comprensión de las causas de la desactivación de los catalizadores se analizaron las muestras luego de los cinco ciclos de actividad catalítica mediante TPR y FTIR. Los espectros infrarrojo (Figura 14 a) muestran que todos los catalizadores exhiben señales a 667 y 565 cm^{-1} asociadas a las bandas de estiramiento del enlace Co-O del Co_3O_4 , las cuales aparecen con mejor definición en la muestra Co,Ba,K(5)N-I*, y aunque estas señales se observan mejor para el sistema Co,Ce(5)N-I (Figura 14 a), su intensidad disminuye luego de las ciclos de estabilidad, lo cual probablemente esté vinculado a la mayor estabilidad obtenida para Co,Ba,K(5)N-I.

En las Figuras 15 y 16 se presentan los perfiles de TPR de las muestras evaluadas. El sistema Co,Ce(5)N-I* (Figura 15 a), presenta una disminución del pico con máximo a $335^\circ C$ asociado a la reducción $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ en Co_3O_4 , de acuerdo a lo observado en FTIR. Además se observa un incremento en el pico ancho a altas temperaturas para la muestra evaluada, en

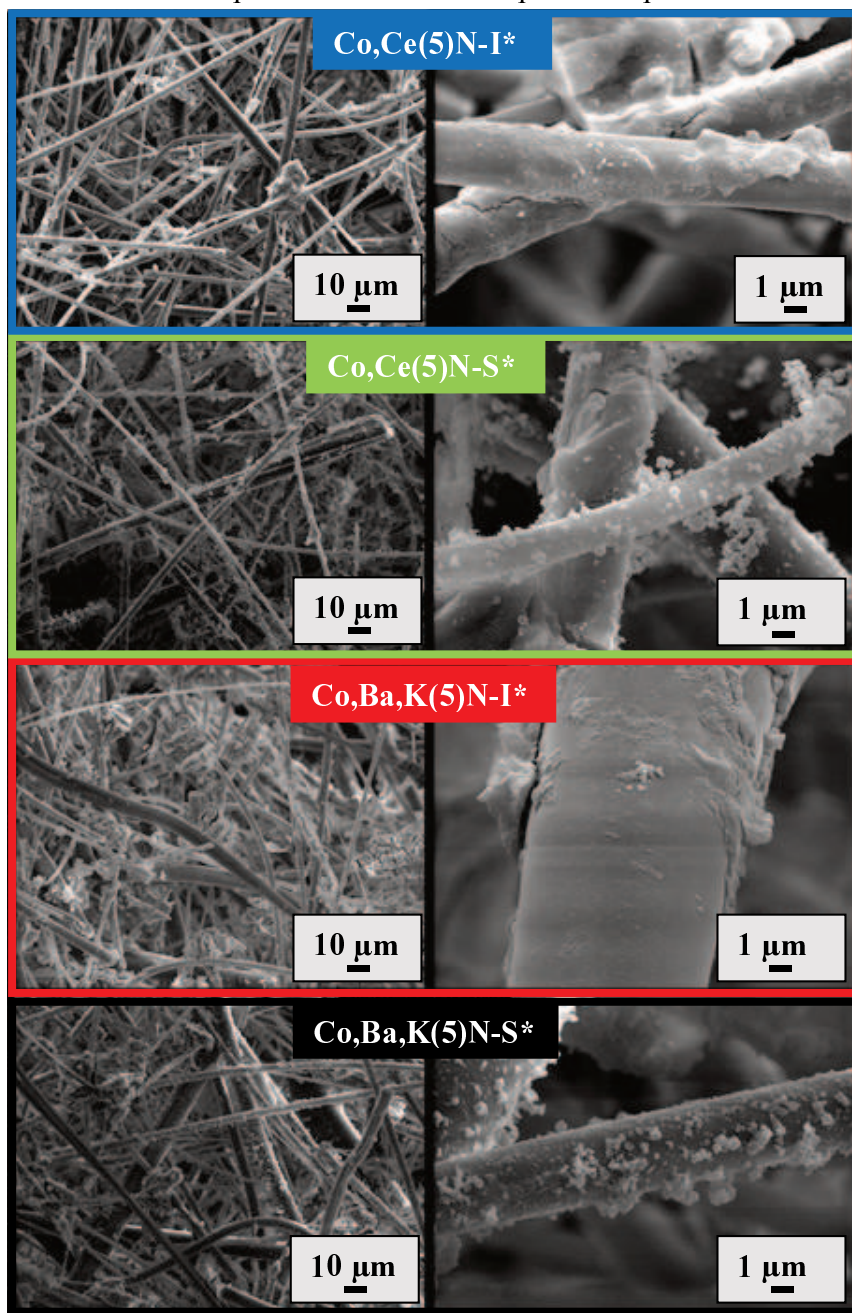


Figura 12: Micrografías SEM de las muestras luego de los ciclos de estabilidad catalíticas de TPO (muestras *): Co,Ce(5)N-I*, Co,Ce(5)N-S*, Co,Ba,K(5)N-I*, Co,Ba,K(5)N-S*.

comparación a la muestra fresca. Esta señal puede convolucionarse a partir de dos picos, cuyos máximos están a 680 y 750°C respectivamente, el primero corresponde a la reducción de Co^{2+} en la espinela $CoAl_2O_4$ a Co^0 , mientras que el último corresponde a la reducción del CeO_2 masivo. La formación de la espinela mencionada ($CoAl_2O_4$) puede ser la causa de la desactivación que presentó la muestra $Co,Ce(5)N-I$.

En el caso del sistema de Co,Ce impregnado mediante spray, las muestras antes (Figura 7 b) y luego de ser evaluadas (Figura 15 b) presentan perfiles similares. La principal diferencia se da a altas temperaturas: el pico ancho con máximo a 758°C se desplaza a 780°C, y puede ser convolucionado partir de tres picos con máximos a 690°C, 780°C y 890°C. La señal con máximo a 690°C fue discutida anteriormente y puede ser asociada a la reducción de la

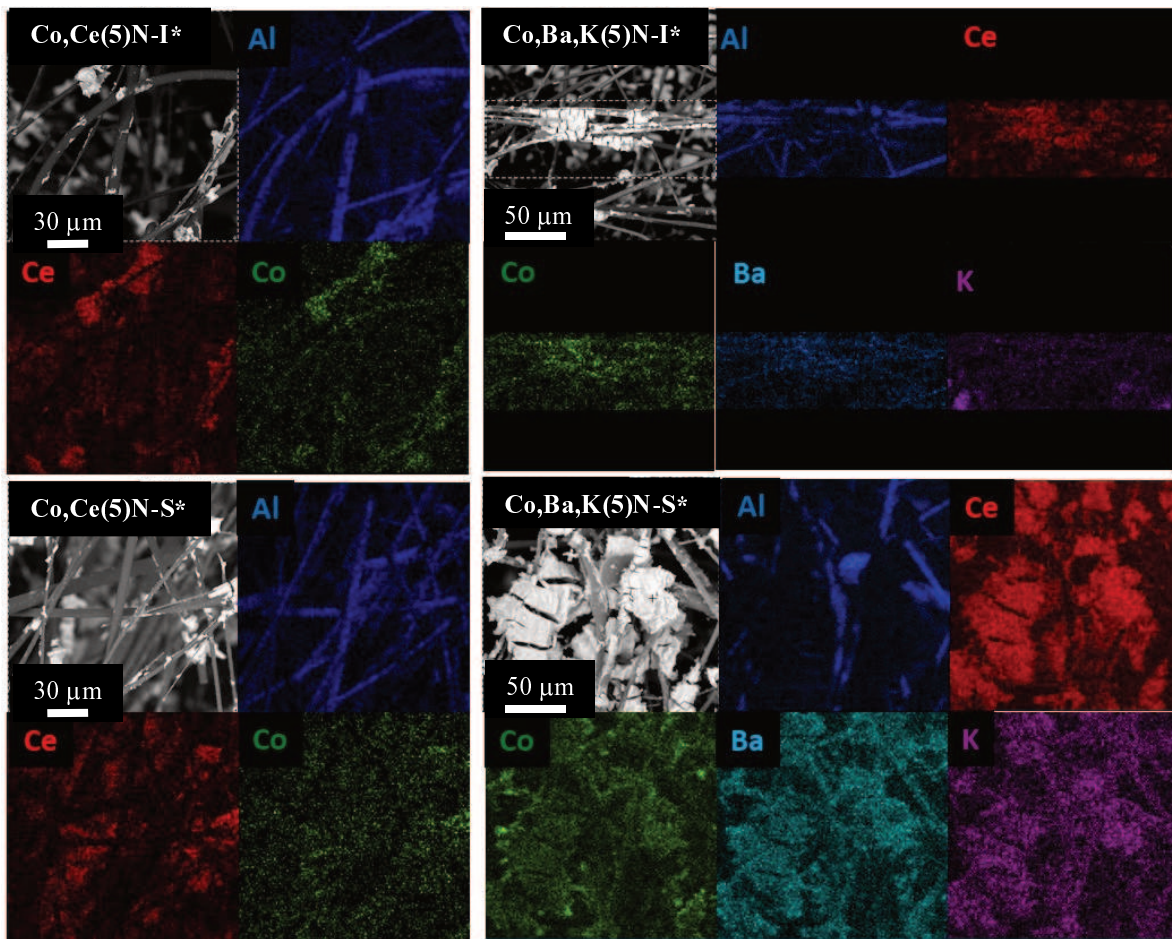


Figura 13: Distribución de los componentes catalíticos sobre los papeles cerámicos catalíticos luego de las evaluaciones de estabilidad catalítica. Mapeo EDX

espinela $CoAl_2O_4$ y el pico a $780^\circ C$, a la reducción del CeO_2 masivo. El corrimiento observado de $758^\circ C$ a $780^\circ C$ puede estar relacionado con la fuerte interacción entre el Ce y el Al, favorecida por los ciclos de estabilidad hasta $700^\circ C$ durante las evaluaciones de TPO, y que probablemente provoca la formación del óxido mixto de Ce y Al. Por último, el pico a $890^\circ C$ puede asignarse a la reducción del silicato de cobalto, formado debido a la fuerte interacción de las partículas más pequeñas de cobalto con el silicio de las fibras cerámicas [19, 20].

Por otro lado, el perfil de TPR de la muestra $Co,Ba,K(5)N-I^*$ (Figura 16 a) no muestra diferencias significativas respecto al correspondiente perfil para la muestra fresca (Figura 8 a). Los picos de reducción asociados a Co_3O_4 y a $BaCoO_{3-y}$ aparecen a temperaturas por debajo de $410^\circ C$, aunque el pico correspondiente a la reducción $Co^{2+} \rightarrow Co^0$ se observa completamente solapado con el pico de reducción de la perovskita. El hombro observado a $473^\circ C$ asociado a la reducción de partículas de cobalto de diferentes tamaños aparece como

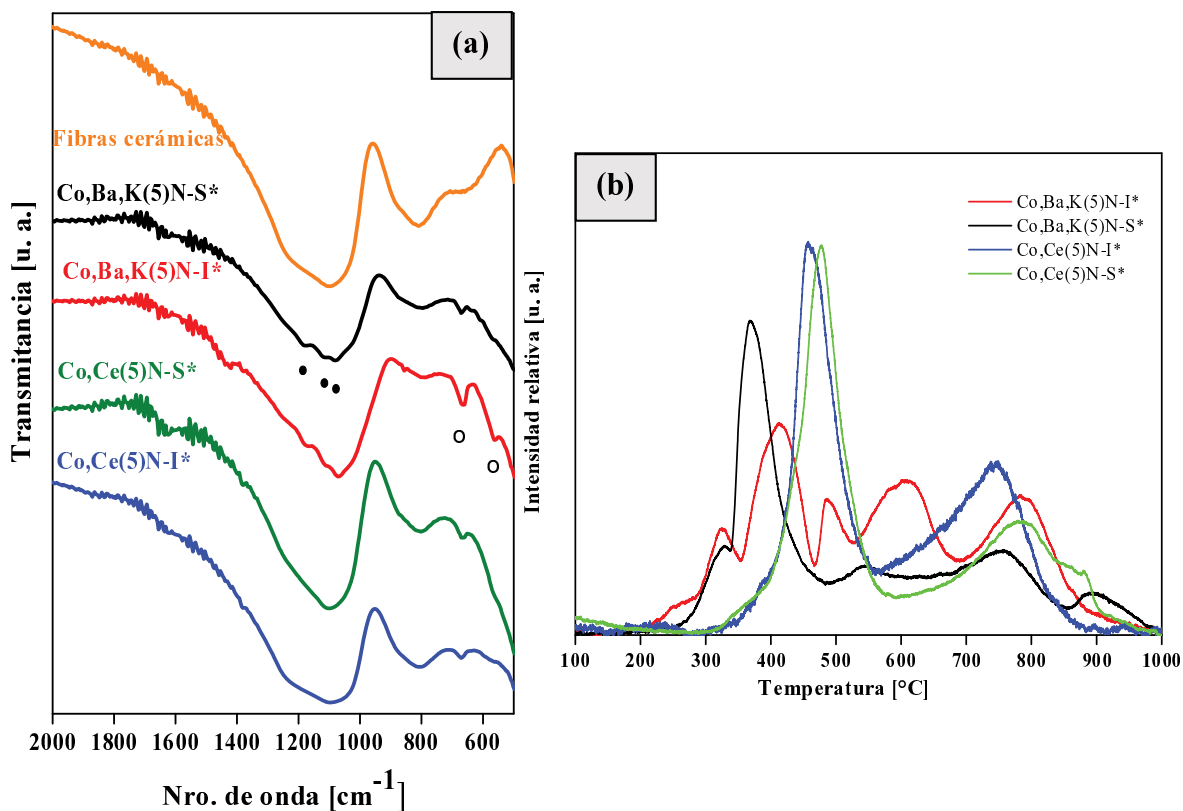


Figura 14: (a) Espectros infrarrojo y (b) TPR de los sistemas catalíticos evaluados. Símbolos: (o) Co_3O_4 , (•) especies peróxidos y superóxidos.

un pico separado luego de las evaluaciones catalíticas, mientras que el pico de reducción de $BaCoO_{3-y}$ presenta una disminución en su intensidad. Es posible que la capacidad de la perovskita para atrapar y liberar NO_x de manera reversible [13], ayude a mantener la actividad del catalizador. Además, este sistema catalítico es el único que presenta un pico de reducción a baja temperatura ($250^\circ C$) tanto antes como después de las evaluaciones de estabilidad. Por otra parte el hecho de que el pico ancho convolucionado en dos máximos a 545 y a $614^\circ C$ se mantiene sin cambios tanto antes como después de las evaluaciones de TPO implica que se puede descartar totalmente una pérdida del potasio.

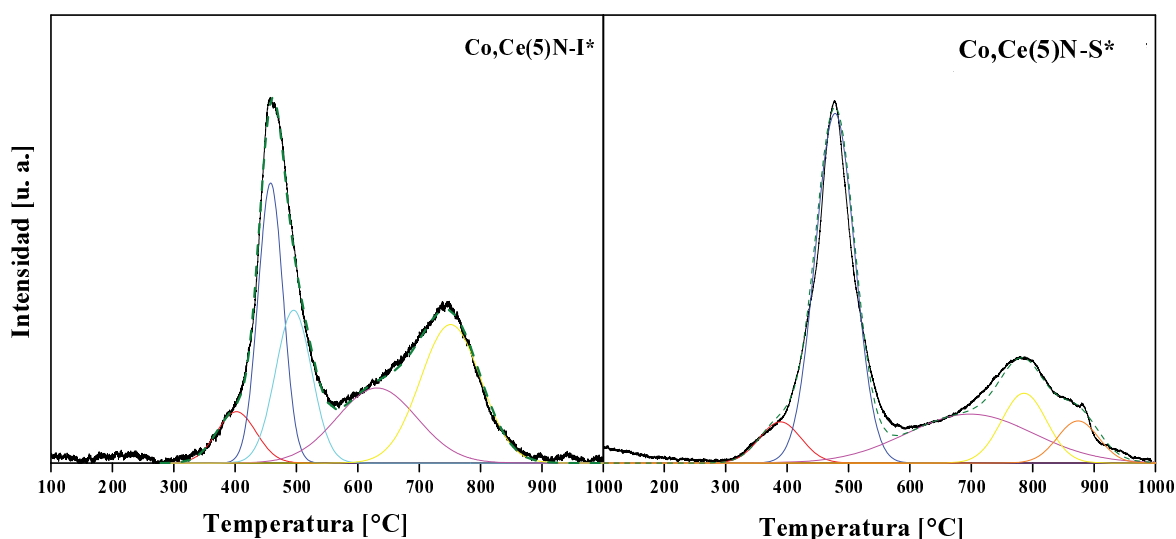


Figura 15: Convolución de los perfiles de TPR para los picos correspondientes a los papeles cerámicos catalíticos con Co,Ce. Luego de la evaluación en TPO.

Los resultados obtenidos mediante TPR para la muestra $Co,Ba,K(5)N-I$ coinciden con el hecho de que la temperatura de máxima velocidad de combustión se mantenga constante en $390^\circ C$ en los cinco ciclos sucesivos de TPO (Figura 11).

El perfil de TPR de la muestra $Co,Ba,K(5)N-S^*$ (Figura 16 b) es similar al de la muestra antes de la evaluación ($Co,Ba,K(5)N-S$), aunque varía la intensidad relativa de las especies más difíciles de reducir. Además, el pico a alta temperatura (aproximadamente a $900^\circ C$) puede relacionarse a especies de silicatos de cobalto, pudiendo ser la formación de este compuesto la causa de la desactivación de este catalizador luego del tercer ciclo (Figuras 10 y 11). La presencia de silicatos de cobalto se debería a que al utilizar el método de

impregnación por spray se forman partículas de Co_3O_4 muy pequeñas y esto favorece la interacción del Co con el Si de las fibras cerámicas.

Por otra parte es importante notar el efecto del agregado de potasio a la fase activa, ya que como se observó en los resultados de TPO, las muestras que contienen potasio resultaron más activas que las de Co,Ce. Es sabido que el potasio mejora el contacto hollín catalizador, lo que incrementa la eficiencia catalítica para este tipo de sistemas. Sin embargo, el papel cerámico catalítico Co,Ba,K(5)N-S presenta una menor estabilidad que la muestra impregnada por goteo luego de los cinco ciclos sucesivos de TPO. Esto puede deberse a la presencia de $BaCoO_{3-y}$ en la muestra impregnada, lo que puede ayudar a evitar la pérdida de K a altas temperaturas, y manteniendo así el sistema activo durante los ciclos de estabilidad. Está reportado que es posible la incorporación de K en la red de la perovskita debido a que los radios atómicos de Ba y K son similares [13]. Es por esta razón que en los perfiles de TPR los picos de reducción con máximos a 545 y a 615°C no muestran diferencias en la intensidad en las muestras impregnadas por goteo antes y después de la evaluación (Co,Ba,K(5)N-I y Co,Ba,K(5)N-I*). Para la muestra impregnada por spray luego de la evaluación (Co,Ba,K(5)N-S*) se detecta K mediante EDX, aunque los perfiles de TPR indican la pérdida parcial de esta especie.

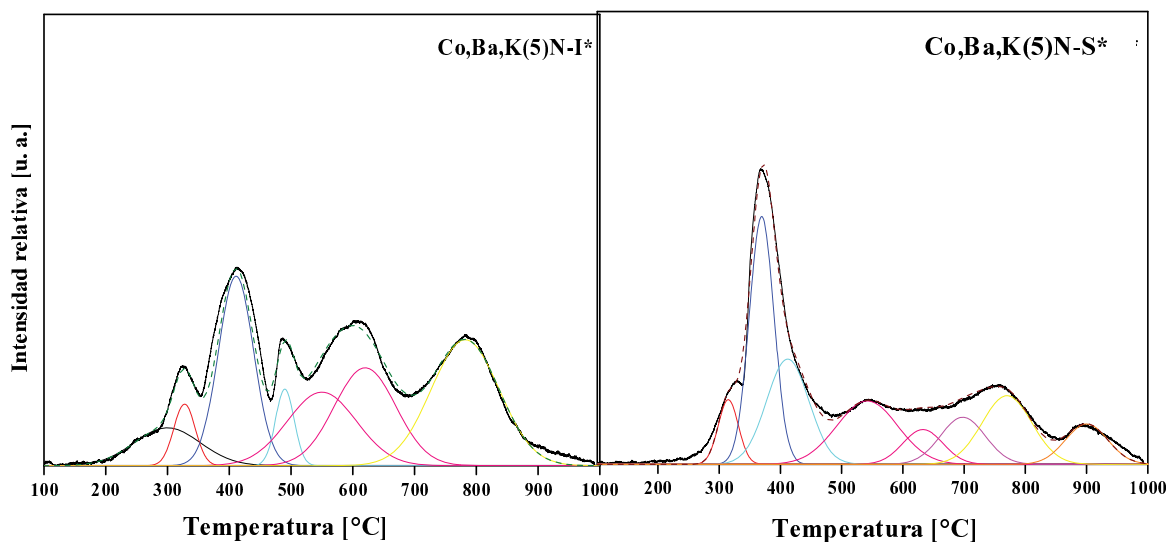


Figura 16: Convolución de los perfiles de TPR de los papeles cerámicos catalíticos con Co-Ba-K luego de las evaluaciones de estabilidad catalítica.

6. PREPARACIÓN DE LOS PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS SIN AGREGADO DE LIGANTES.

Estos tipos de papeles fueron realizados con el fin de determinar la interacción que el ligante de fibras cerámicas podría tener con la fase activa incorporada. Se prepararon papeles con la misma formulación y etapas que las descritas en la sección 2 del presente capítulo, obviando la incorporación del ligante a la suspensión. Luego de la etapa de calcinación a $650^{\circ}C$ durante 2h estos papeles solo están compuestos de fibras cerámicas ($SiO_2-Al_2O_3$), ya que los componentes orgánicos se eliminan en la calcinación.

Una vez obtenidos se les incorporó la fase activa mediante impregnación por goteo de las suspensiones precursoras, al igual que como se describió en el inciso 2.1 del presente capítulo. Los papeles así obtenidos se denominaron Co,Ce(5)W-I, Co,Ba,K(5)W-I, mientras que el papel cerámico sin fase activa y sin ligante se denominó W.

6.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MECÁNICA

En las micrografías SEM de las muestras preparadas (Figura 17) se observa un recubrimiento heterogéneo para ambas muestras, Co,Ce,(5)W-I y Co,Ba,K(5)W-I. El material catalítico se encuentra disperso sobre las fibras cerámicas y expuesto completamente ya que no existen aglomerados de ligantes sobre los que se puedan depositar como sucede en las muestras con ligante de nanopartículas de CeO_2 . Para ambas muestras se encontraron dos tipos de agregados con diferente morfología. Comenzando con la muestra que contiene Co,Ce (Figura 17 a) se observan aglomerados de entre 10 y 20 μm , los cuales se identificaron como agrupaciones compuestas de Ce cuando se realizó el análisis puntal mediante EDX (Figura 18 puntos 1 y 2). Además, se encontraron esparcidas sobre las fibras cerámicas, partículas pequeñas de aproximadamente 1 a 2 μm , que fueron identificadas como partículas que contienen Co (Figura 18 punto 3). Por otra parte, para la muestra de Co, Ba y K se observaron en las micrografías SEM (Figura 17) depósitos de hasta 40 μm que crecen en dirección perpendicular a las fibras, para los cuales al realizarles el análisis puntal de EDX se determinó que están compuestos de Ba (Figura 19 punto 2). También se encontraron para

esta muestra partículas depositadas sobre las fibras con tamaño entre 1 y 2 μm (Figura 17),

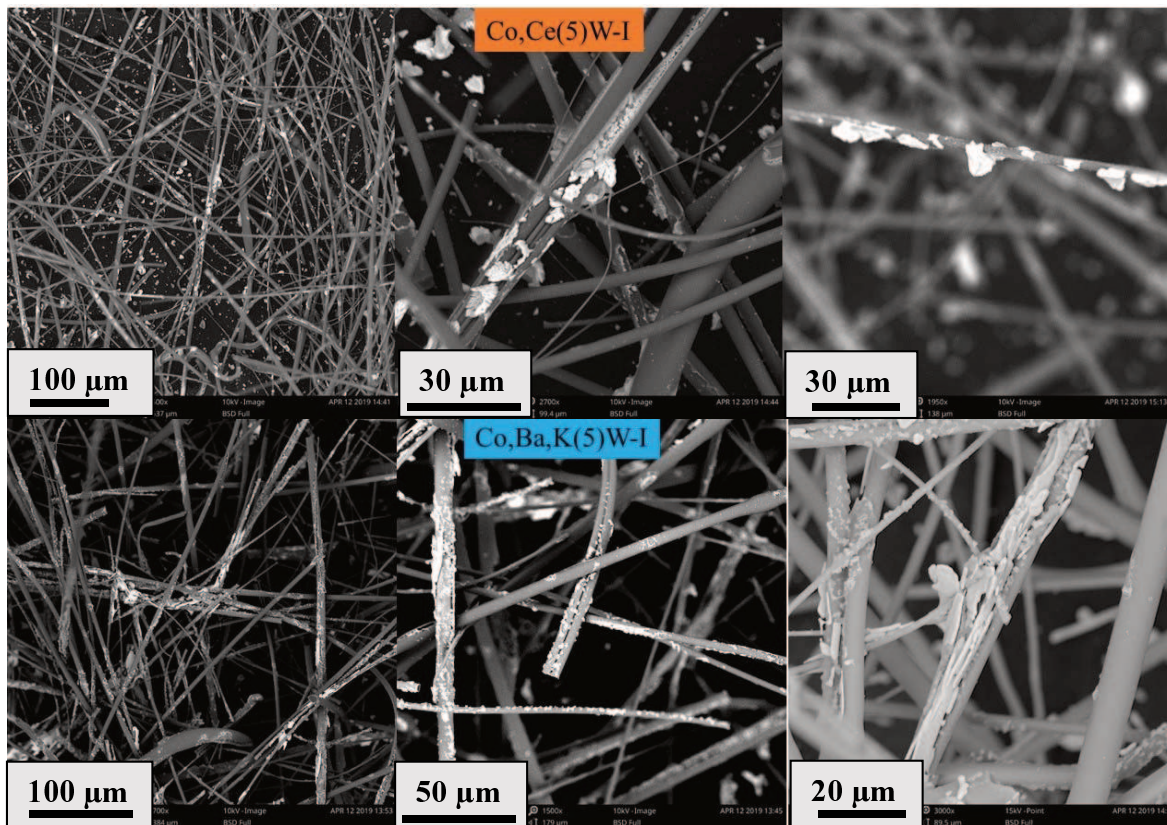


Figura 17: Micrografías SEM de los papeles cerámicos catalíticos sin ligante. Micrografías superiores: Co,Ce(5)W-I y micrografías inferiores: Co,Ba,K(5)W-I

y al igual que para la muestra que contiene Co,Ce, el análisis puntal evidencia que están compuestas de Co (Figura 19 punto 1). En este último caso está acompañado por K.

Con la técnica de análisis elemental se realizó *line scan* a lo largo de una fibra cerámica recubierta por catalizador tanto en la muestra Co,Ce(5)W-I como en la muestra Co,Ba,K(5)W-I. Los resultados expuestos en la Figura 20, muestran que en presencia de K (Figura 20 b) el catalizador, tanto Co como Ba se distribuye sobre toda la fibra, lo que concuerda con lo observado para las muestras Co,Ba,K(5)N-I y Co,Ba,K(5)N-S (Figura 4), debido a que las sales de potasio formadas ayudan a obtener una distribución uniforme de la fase catalítica sobre las fibras cerámicas. Así mismo, el *line scan* de la muestra Co,Ce(5)W-

I muestra aglomerados aislados dejando secciones de las fibras completamente libres de catalizador (Figura 20 a).

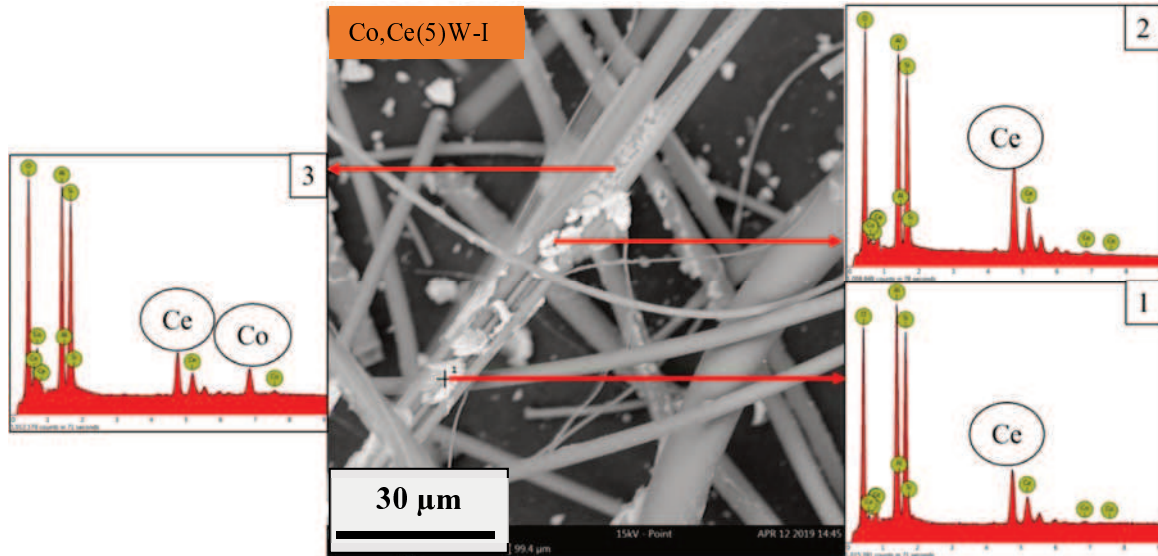


Figura 18: Análisis puntual mediante EDX de Co,Ce(5)W-I

Para la identificación de los depósitos catalíticos se realizó DRX sobre las muestras. En los patrones exhibidos por la Figura 21, la muestra Co,Ce(5)W-I presenta en general picos intensos de CeO_2 y Co_3O_4 . La primera tendría una estructura cúbica con planos en 2θ a $28,6^\circ$ - $33,1^\circ$ - $47,5^\circ$ - $56,4^\circ$ y $59,1^\circ$ (JCPDS-ICDD # 34-394) mientras que la segunda también con simetría cúbica muestra picos en 2θ a $31,4^\circ$ - $36,9^\circ$ y $65,3^\circ$ (JCPDS-ICDD # 42-1467).

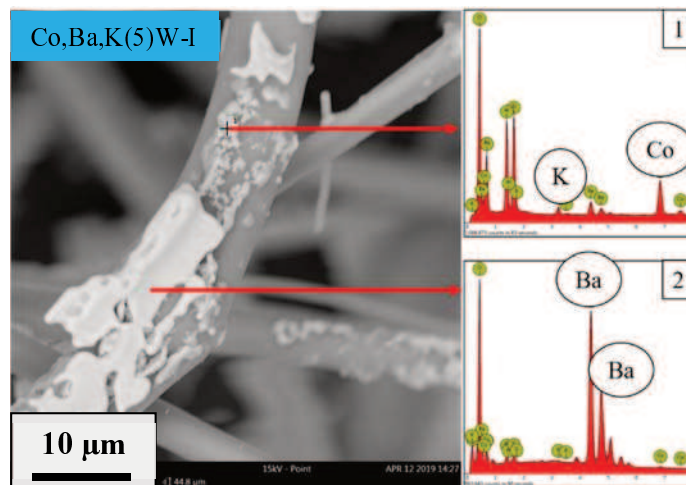


Figura 19: Análisis puntual mediante EDX de Co,Ba,K(5)W-I

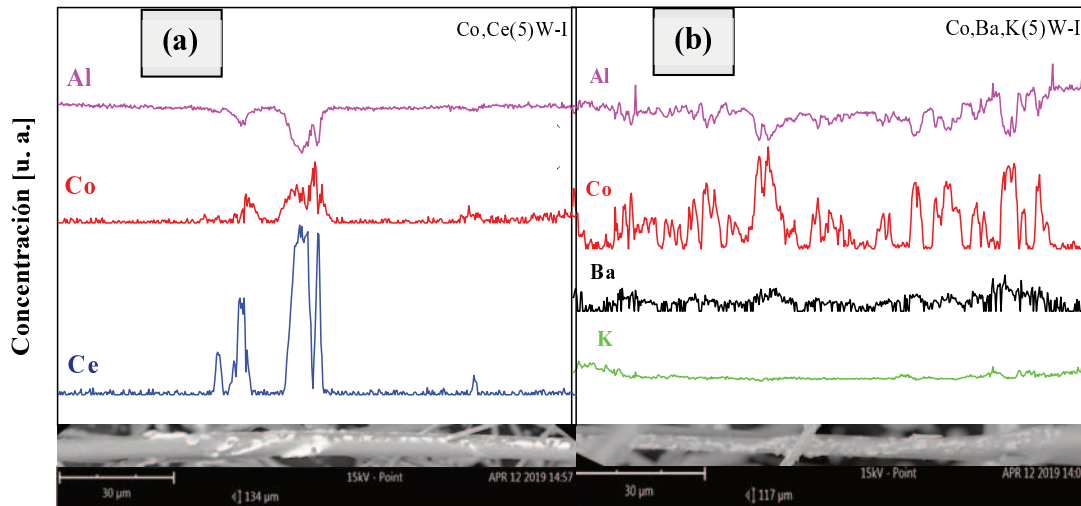


Figura 20: Line scan mediante EDX de los papeles cerámicos catalíticos sin ligante. a) Co,Ce(5)W-I y b) Co,Ba,k(5)W-I

Por otra parte, la muestra Co,Ba,K(5)W-I exhibe picos correspondientes a $BaCO_3$, con planos en 2θ a $23,9^\circ$ - $24,4^\circ$ - $27,7^\circ$ - $34,1^\circ$ - $34,6^\circ$ - $42,1^\circ$ - $43,0^\circ$ y $45,0^\circ$ que corresponden a una estructura con simetría ortorrómbica según JCPDS-ICDD # 45-1471. Para esta muestra las

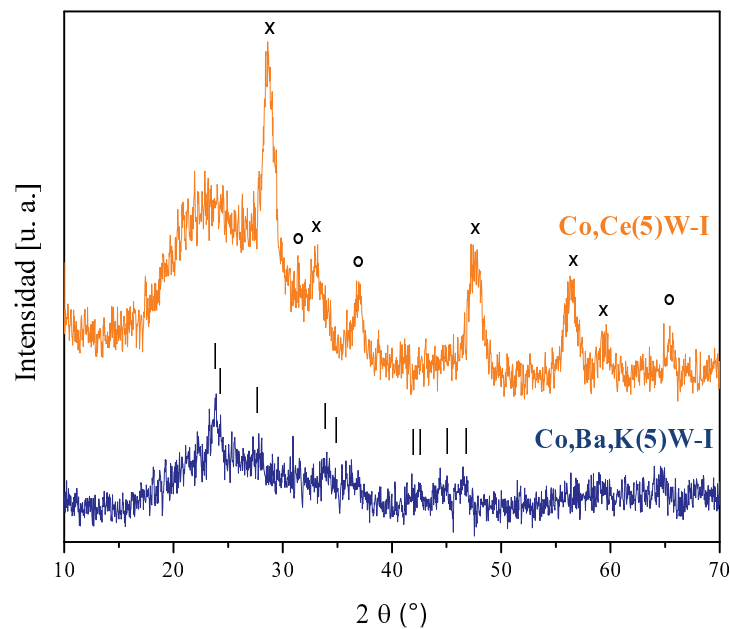


Figura 21: Patrones de difracción de rayos X de los papeles cerámicos catalíticos sin ligante. Símbolos: (°) Co_3O_4 , (x) CeO_2 y (l) $BaCO_3$

señales correspondientes a Co_3O_4 tienen una intensidad menor, lo que concuerda con la dispersión de éste observado por EDX en la Figura 20 b.

Pasando a la caracterización mecánica de los papeles sin ligante, se realizaron ensayos de tracción bajo las normas TAPPI T 576 pm-07-2007 y se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 22. En primer lugar si observamos la gráfica, el papel cerámico compuesto únicamente de fibras cerámicas (W) resultó con una resistencia mayor que el papel cerámico elaborado con nanopartículas de CeO_2 como ligante (N) (Figura 1 del Capítulo 3). Para este último el índice de tensión (IT) y el módulo elástico (ME), fueron de $0,05 \pm 0,01$ [N.m/g] y $0,745 \pm 0,282$ [MPa] respectivamente, mientras que para W se obtuvo un IT $0,09 \pm 0,02$ [N.m/g] y el ME de $0,76 \pm 0,19$ [MPa].

Luego del agregado del catalizador se obtuvieron IT $0,05 \pm 0,01$ [N.m/g] y el ME de $2,05 \pm 0,42$ [MPa], para el papel Co,Ba,K(5)W-I, lo cual implica que la resistencia del mismo no mejoró con el agregado de catalizador. Esto puede deberse a la mayor dispersión que se vio del mismo sobre las fibras razón por la cual no forma aglomerados capaces de ayudar a la unir las fibras cerámicas. Finalmente para la muestra que contiene Co, Ce el IT obtenido fue de $0,29 \pm 0,05$ [N.m/g] y el ME de $20,40 \pm 7,03$ [MPa], por lo cual se tiene un incremento notorio en sus propiedades mecánicas que puede deberse a la formación de agrupaciones de

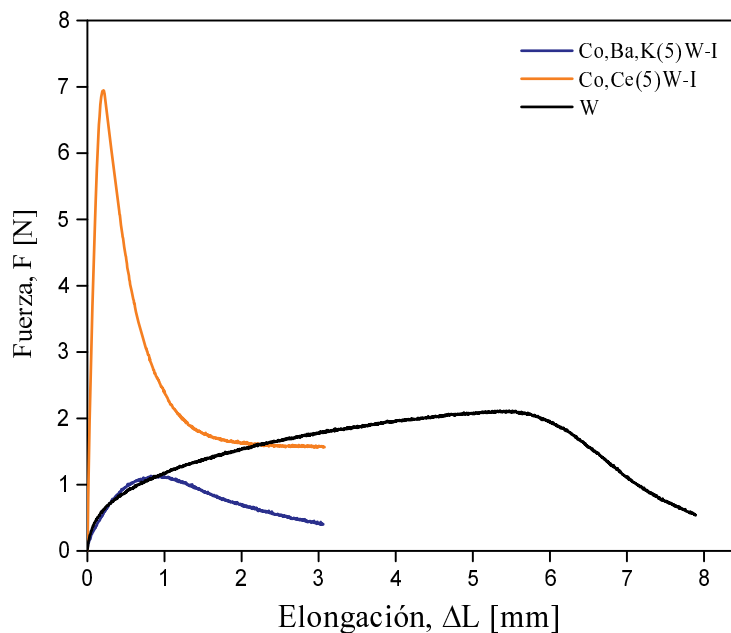


Figura 22: Gráfica de fuerza vs elongación para los papeles cerámicos sin ligantes.

catalizador capaces de formar puntos de unión de las fibras cerámicas. Cabe destacar que estos valores son similares a los reportados por Tuler et al. [21] para papeles cerámicos catalíticos preparados con ligante de Nyacol CeO_2 e incorporando fase activa de Co, Ce.

Es decir, que ya sea para papeles con o sin catalizador no se ve una mejora en cuanto a la resistencia mecánica de los papeles cerámicos que contienen nanopartículas de CeO_2 como ligante respecto a los realizados en ausencia de este (conteniendo únicamente fibras cerámicas).

6.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS PAPELES CERÁMICOS PREPARADOS

Se realizaron evaluaciones de oxidación a temperatura programada (TPO) de los tres papeles en estudio, y se incluyó en esta evaluación, el papel cerámico N (con ligante de Nyacol de CeO_2 y sin agregado de fase activa), realizado en el Capítulo 3 inciso 2. Para esto se

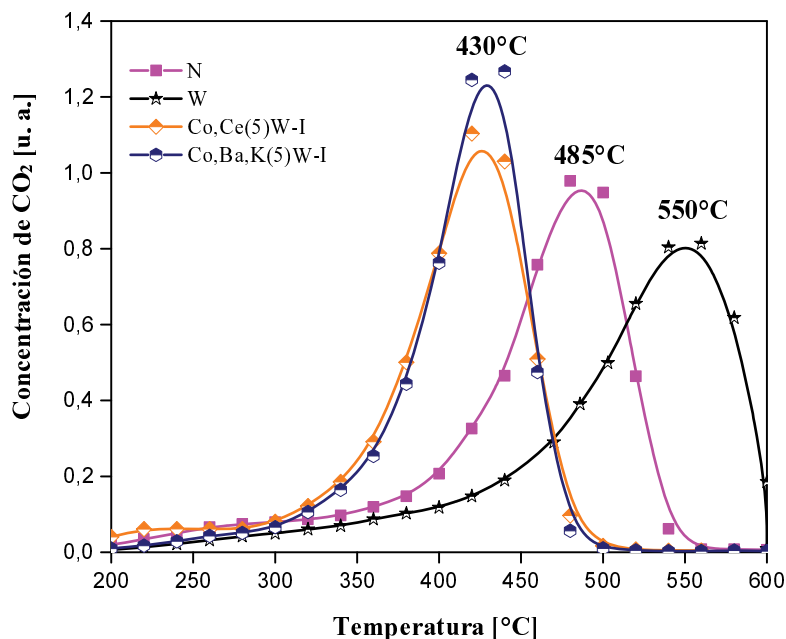


Figura 23: Efecto del ligante sobre la actividad catalítica. Perfiles de TPO de los sistemas Co,Ce(5)W-I, Co,Ba,K(5)W-I, W y N.

impregnaron las muestras con una suspensión de hollín de 600 ppm y se los dejó secar 24 h a temperatura ambiente.

Los resultados de las evaluaciones se presentan en la Figura 23. Comenzando con la muestra W se obtuvo una T_M de $550^\circ C$, ésta será desde ahora la que indica la temperatura de quemado de hollín diésel no catalítico, ya que el papel solo está compuesto por de fibras de $SiO_2-Al_2O_3$ las cuales son inertes. A continuación, para la muestra N se observa una mejora (T_M $485^\circ C$) ya que se le incorpora Ce al papel (como ligante), el cual es conocido como almacenador de oxígeno y al re-oxidarse en presencia de NO_2 favorece la oxidación de hollín. Una vez agregada la fase activa a los papeles cerámicos sin ligante, las temperaturas máximas de quemado de hollín se corren hacia valores menores llegando a $430^\circ C$ para ambos tipos de sistemas catalíticos. En base a estos resultados podemos decir que, para el papel que contiene Co, Ba y K el agregado de Nyacol de CeO_2 mejora la actividad catalítica del mismo (Figura 8 c, 1er ciclo) pasando desde $430^\circ C$ para Co, Ba, K(5)W-I hasta $390^\circ C$ para Co, Ba, K(5)N-I. Mientras que para el sistema que contiene Co, Ce sucede lo contrario, siendo las T_M de $430^\circ C$ y $480^\circ C$ para los papeles sin ligante (Co, Ce(5)W-I) y con ligante Nyacol de CeO_2 (Co, Ce(5)N-I), respectivamente. Se observa entonces que no hay diferencias entre las temperaturas de máxima velocidad de quemado de hollín en presencia o ausencia de Co, Ce cuando el ligante utilizado es el Nyacol de ceria, esto podría deberse a que el Co al estar en muy baja cantidad, queda enmascarado por los aglomerados de CeO_2 luego de la segunda etapa de calcinación. En cambio, cuando no existen agrupaciones previas de CeO_2 como en la muestra W el Co queda mejor expuesto hacia el contacto con el hollín y los gases de reacción, pudiendo ser ésta la causa de la mejora en la actividad catalítica para el sistema Co, Ce(5)W-I respecto del Co, Ce(5)N-I.

7. CONCLUSIONES

Se depositaron catalizadores de Co, Ba, K y Co, Ce sobre el papel cerámico con ligante de CeO_2 , por dos métodos diferentes: impregnación por goteo e impregnación por spray, para ser probados en la combustión del hollín. El sistema Co, Ba, K(5)N resultó más activo que el Co, Ce(5)N para ambos métodos de preparación, mientras que Co, Ba, K(5)N-I fue el mejor catalizador tanto en términos de actividad como de estabilidad catalítica.

Se observaron partículas de Co,Ba,K bien dispersas en la superficie de las fibras cerámicas, mientras que para el sistema que contiene Co,Ce se encuentra en agrupaciones aisladas. Este comportamiento se da tanto para los papeles con ligante de CeO₂ como para los papeles cerámicos catalíticos preparados sin ligante. Atribuimos esto a la presencia de K en el primero, probablemente responsable de la formación de especies móviles durante la calcinación. Además, la caracterización FTIR mostró la formación de especies de peróxido y superóxido asociadas a CeO₂ encontradas preferentemente en las muestras que contienen potasio, probablemente debido a la formación de vacancias de oxígeno en la red de ceria.

Al realizar ciclos sucesivos hasta 700°C para el estudio de estabilidad se produjo la formación de silicatos de cobalto en los papeles cerámicos catalíticos preparados por el método de spray, esto puede deberse al menor tamaño de partículas de cobalto y la mayor dispersión obtenida específicamente a través de este método de preparación. En consecuencia, las propiedades redox de Co₃O₄ se pierden parcialmente cuando se forman estos silicatos.

Los experimentos de TPR indicaron la formación de BaCoO₃, que tiene un pico de reducción a 400°C, en papeles cerámicos impregnados por goteo y que contienen Ba (Co,Ba,K(5)N-I). La capacidad de este óxido mixto de tipo perovskita para atrapar y liberar NO_x podría ayudar a mantener la actividad del catalizador después de varias pruebas de TPO. De hecho, el valor de T_M está cerca de la temperatura de los gases de escape de diésel, lo que potencia la aplicabilidad de este sistema.

Por otra parte, se prepararon papeles cerámicos y cerámicos catalíticos sin agregado de ligante de fibras y se encontró que la cantidad de Nyacol de CeO₂ agregada en las preparaciones anteriores no es suficiente para lograr una mejora en las propiedades mecánicas de los mimos.

En cuanto a la actividad catalítica, el sistema Co,Ba,K muestra una mejora al estar en presencia de agrupaciones de CeO₂ mientras que el sistema Co,Ce no lo hace. Esto puede deberse a que al agregar Co a los papeles que contienen aglomerados de ceria, este podría quedar encapsulado luego de la calcinación para la obtención del óxido. Mientras que en ausencia de ligante el Co queda expuesto al contacto con los componentes de reacción.

En base a los resultados obtenidos, en el capítulo siguiente se abordará el estudio de los papeles cerámicos catalíticos preparados con ulexita natural y se evaluará la influencia de ésta en la actividad catalítica. Ya que hemos visto en el capítulo 3 que dicho ligante ofrece una mejora notable en la resistencia mecánica de los papeles cerámicos, respecto a los papeles cerámicos expuestos en el presente capítulo.

8. REFERENCIAS

- [1] Tuler FE, Gaigneaux EM, Miró EE, Milt VG, Debecker DP (2015) Catalytic ceramic papers for diesel soot oxidation: A spray method for enhanced performance, *Catal. Commun.* 72:116–120.
- [2] F. E. Tuler, tesis doctoral. Eliminación de contaminantes provenientes de motores diésel: desarrollo de sistemas estructurados para la conformación de filtros catalíticos. Facultad de Ingeniería Química –UNL, (2016).
- [3] Khalaji AD, Nikookar M, Fejfarova K, Dusek M (2014) Synthesis of new cobalt(III) Schiff base complex: A new precursor for preparation Co_3O_4 nanoparticles via solid-state thermal decomposition, *J. Mol. Struct.* 1071:6–10.
- [4] Kaplin IY, Lokteva ES, Golubina EV, Maslakov KI, Chernyak SA, Lunin VV (2017) Promoting effect of potassium and calcium additives to cerium–zirconium oxide catalysts for the complete oxidation of carbon monoxide, *Kinet. Catal.* 58:585–592.
- [5] Gross MS, Ulla MA, Querini CA (2012) Diesel particulate matter combustion with CeO_2 as catalyst. Part I: System characterization and reaction mechanism, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 352:86–94.
- [6] Gómez LE, Múnera JF, Sollier BM, Miró EE, Boix AV (2016) Raman in situ characterization of the species present in Co/CeO_2 and Co/ZrO_2 catalysts during the COPrOx reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 41:4993–5002.
- [7] Jin Q, Shen Y, Zhu S, Liu Q, Li X, Yan W (2016) Effect of praseodymium additive on $CeO_2(ZrO_2)/TiO_2$ for selective catalytic reduction of NO by NH_3 , *J. Rare Earths* 34 (11): 1111–1120.
- [8] Han J-K, Jia L-T, Hou B, Li D-B, Liu Y, Liu Y-C (2015) Catalytic properties of $CoAl_2O_4/Al_2O_3$ supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *J. Fuel Chem. Technol.* 43 (7): 846–851.

- [9] Liotta LF, Di Carlo G, Pantaleo G, Venezia AM, Deganello G (2006) Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement: relationship between Co₃O₄-CeO₂ interaction and catalytic activity, *Appl. Catal. B: Environmental* 66:217–227.
- [10] Tarka A, Zybarta M, Kindler Z, Sznurlo J, Mierzwa B, raróg-Pilecka W (2017) Effect of precipitating agent on the properties of cobalt catalysts promoted with cerium and barium for NH₃ syanthesis obtained bay co-precipitation. *Appl Catal A Gen* 532:19–25.
- [11] Potoczna-Petru D, Kepinski L (2001) Reduction study of Co₃O₄ model catalyst by electron microscopy. *Catal Lett* 73:41–46.
- [12] Luo JY, Meng M, Li X, Li XG, Zha YQ, Hu TD, Xie YN, Zhang J (2008) Mesoporous Co₃O₄-CeO₂ and Pd/Co₃O₄-CeO₂ catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. *J. Catal.* 254:310–324.
- [13] Milt VG, Ulla MA, Miro EE (2005) NO_x trapping and soot combustion on BaCoO_{3-y} perovskite: LRS and FTIR characterization, *Appl. Catal. B: Environmental* 57:13–21.
- [14] Xu W, Cai J, Zhou J, Ou Y, Long W, You Z, Lou Y (2016) Highly Effective Direct Decomposition of Nitric Oxide by Microwave Catalysis over BaMeO₃ (Me= Mn, Co, Fe) Mixed Oxides at Low Temperature under Excess Oxygen, *ChemCatChem* 8:417–425.
- [15] Mosconi S, Lick ID, Carrascull A, Ponzi MI, Ponzi EN (2007) Catalytic combustion of diesel soot: Deactivation by SO₂ of copper and potassium nitrate catalysts supported on alumina, *Catal. Commun.* 8:1755–1758.
- [16] Marrero-Jerez J, Larrondo S, Rodriguez-Castellón E, Núñez P (2014) TPR, XRD and XPS characterisation of ceria-based materials synthesized by freeze-drying precursor method, *Ceram. Int.* 40:6807–6814.
- [17] Yang X-L, Zhang W-Q, Xia C-G, Xiong X-M, Mu X-Y, Hu B (2010) Low temperature ruthenium catalyst for ammonia synthesis supported on BaCeO₃ nanocrystals, *Catal. Commun.* 11:867–870.

- [18] Gross MS, Ulla MA, Querini CA (2009) Catalytic oxidation of diesel soot: New characterization and kinetic evidence related to the reaction mechanism on K/CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. A: General* 360:81–88.
- [19] Ernst B, Libs S, Chaumette P, Kiennemann A (1999) Preparation and characterization of Fischer–Tropsch active Co/SiO₂ catalysts, *Appl. Catal. A: General* 186:145–168.
- [20] Santos GA, Santos CMB, da Silva SW, Urquieta-González EA, Confessori PP, Sartoratto (2012) Sol–gel synthesis of silica–cobalt composites by employing Co₃O₄ colloidal dispersions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 395:217–224.
- [21] Tuler FE, Banús ED, Zanuttini MA, Miró EE, Milt VG (2014) Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts, *Chem. Eng. J.* 246:287–298.

Capítulo 6

*Papeles cerámicos conformados con
ulexita natural.*

*Aplicación para oxidación de hollín
diésel*

1. INTRODUCCIÓN

Continuando con el estudio de boratos como ligantes de fibras cerámicas, ya que estos compuestos ofrecieron propiedades mecánicas muy buenas a los papeles cerámicos (según lo estudiado en el Capítulo 3), se procedió a incorporar diferentes tipos y cantidades de fases activas a papeles cerámicos preparados a partir de ulexita natural con el fin de obtener catalizadores activos para la combustión de hollín diésel. De este modo, a partir del empleo de un ligante más económico y fácilmente accesible se intenta igualar o mejorar el rendimiento catalítico hacia la oxidación de hollín diésel, respecto a los sistemas que contienen Nyacol de CeO_2 como ligante analizados en el capítulo 5.

Puesto que los papeles cerámicos catalíticos impregnados mediante goteo resultaron con una mayor estabilidad, se utilizará esta técnica de incorporación del catalizador, en las próximas preparaciones.

En este sentido se continuó con el estudio de fases activas de Co,Ba,K y Co,Ce agregadas a papeles cerámicos que contienen ulexita natural como ligante. Se incluyó también un sistema sin potasio, Co,Ba y por último se varió el elemento básico utilizando el sistema Co,La. Para estos últimos se analizó la estabilidad en reacción y el efecto de la variación de la cantidad de fase activa agregada.

2. PREPARACIÓN DE LOS PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS CON ULEXITA NATURAL

Se prepararon papeles cerámicos utilizando ulexita natural ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) como ligante de las fibras cerámicas. Siguiendo el proceso de elaboración bajo las normas SCAN-C 26:76 y SCAN-M 5:76, descrito en el Capítulo 2 inciso 3.1 incorporando 3,2 g de ligante y luego de la calcinación a 650°C , ya que ésta cantidad y temperaturas, resultaron los valores óptimos de preparación obtenidos en el Capítulo 3, inciso 4.2.2. Así, se obtuvieron papeles con un gramaje de entre 500 y 550 g/m^2 y espesor entre 2,30 y 2,50 mm.

La incorporación de los elementos catalíticos se realizó mediante impregnación por goteo de las soluciones precursoras sobre el papel cerámico, de forma análoga a la descrita en el capítulo anterior. Para esto se calculó la capacidad de absorción de agua de los papeles cerámicos preparados con ulexita y se obtuvo una capacidad de absorción de 7 ml de H₂O/ g de papel cerámico.

Como continuación del trabajo presentado en el capítulo anterior con papeles preparados con suspensiones coloidales de CeO₂, se estudió la incorporación de Co,Ba,K o Co,Ce a papeles cerámicos preparados con ulexita natural. Para ello, se prepararon las soluciones de mixtas compuestas por Co,Ba,K y por Co,Ce (Capítulo 2, inciso 2.5.2.), y se incorporaron al papel de manera de obtener un 5% p/p de fase activa total respecto a la masa de papel cerámico (expresadas como Co + Ba + K o Co + Ce, respectivamente). Se los dejó secar en estufa durante 1 h a 80°C y a continuación se calcinaron a 600°C durante 2h. Estos sistemas se denominaron Co,Ba,K(5)U-I y Co,Ce(5)U-I.

Por otra parte se estudió la preparación de papeles cerámicos catalíticos usando ulexita natural como ligante de las fibras cerámicas y catalizadores sin potasio. Por un lado se consideró el sistema Co,Ba y por otro lado, se exploró el agregado de otro elemento básico, La, preparándose papeles cerámicos con Co,La. En este caso, en un principio, se incrementó el contenido de catalizador agregado, acorde a trabajos anteriores en el grupo.

Para ello se prepararon cuatro soluciones, dos simples (La y Ba) y dos mixtas (Co,La y Co,Ba) (Capítulo 2, inciso 2.5.2.) y se incorporaron a los papeles de manera de obtener un 12% p/p de el/los metal/es correspondientes respecto a la masa de los papeles cerámicos. Luego se calcinaron a 600°C durante 2h para descomponer las sales precursoras, denominando a los papeles así preparados La(12)U-I; Ba(12)U-I; Co,La(24)U-I y Co,Ba(24)U-I, donde el número entre paréntesis indica la cantidad de fase activa total (%p/p) y la letra U, el tipo de ligante de fibras cerámicas utilizado (ulexita natural).

Además, se preparó también un papel cerámico sin catalizador de modo de usarlo como referencia para la caracterización y las evaluaciones catalíticas. Se lo denominó U.

3. SISTEMAS Co,Ba,K Y Co,Ce

3.1. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

Luego de agregar las fases catalíticas se utilizaron diferentes técnicas de análisis (SEM, EDX y DRX) para determinar cómo queda anclado el catalizador a las fibras e identificar las especies presentes luego de la segunda calcinación.

Se realizaron micrografías SEM de las muestras Co,Ce(5)U-I y Co,Ba,K(5)U-I, presentadas en la Figura 1, donde para ambas muestras en las micrografías con menor aumento se observa la fase activa depositada sobre el entramado de fibras cerámicas. En una vista más en detalle puede verse que en la muestra que contiene potasio (Co,Ba,K(5)U-I) la fase activa se encuentra distribuida en los cruces de fibras y entre las fibras, mientras que para Co,Ce se encuentran aglomerados más compactos depositados alrededor de cada fibra cerámica.

Para la identificación de los diferentes tipos de agrupaciones se realizó EDX puntual sobre los mismos. Se analizaron dos zonas diferentes de la muestra Co,Ce(5)U-I: una con un agregado catalítico grande ($>10\mu\text{m}$) que se muestra en la Figura 2 a y otra con depósitos sobre una fibra, que se muestran en la Figura 2 b. En la Figura 2 a se muestran los espectros en 4 puntos, donde en los puntos 1 y 2 se observa la presencia de Ca, constituyente de la ulexita, junto con señales de Co y Ce, lo cual muestra que la fase activa se deposita preferentemente sobre el ligante. A diferencia de esto, en los puntos 3 y 4 se observan señales intensas de Si y Al, provenientes de las fibras cerámicas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Puede observarse que en el punto 2 se detectó además Si en alta proporción, el cual estaría asociado a impurezas de SiO_2 provenientes del ligante, puesto que la señal de Al es mucho menos intensa. En la Figura 2 b se observan depósitos de geometría circular distribuidos sobre la fibra cerámica los cuales están compuestos principalmente por Co (punto 1) y formaciones fibrosas que podrían corresponder al ligante ya que la cantidad de Ca aumenta en éstas (punto 2). En todos los casos, en mayor o menor proporción, se observan señales de Si y Al, provenientes de las fibras cerámicas.

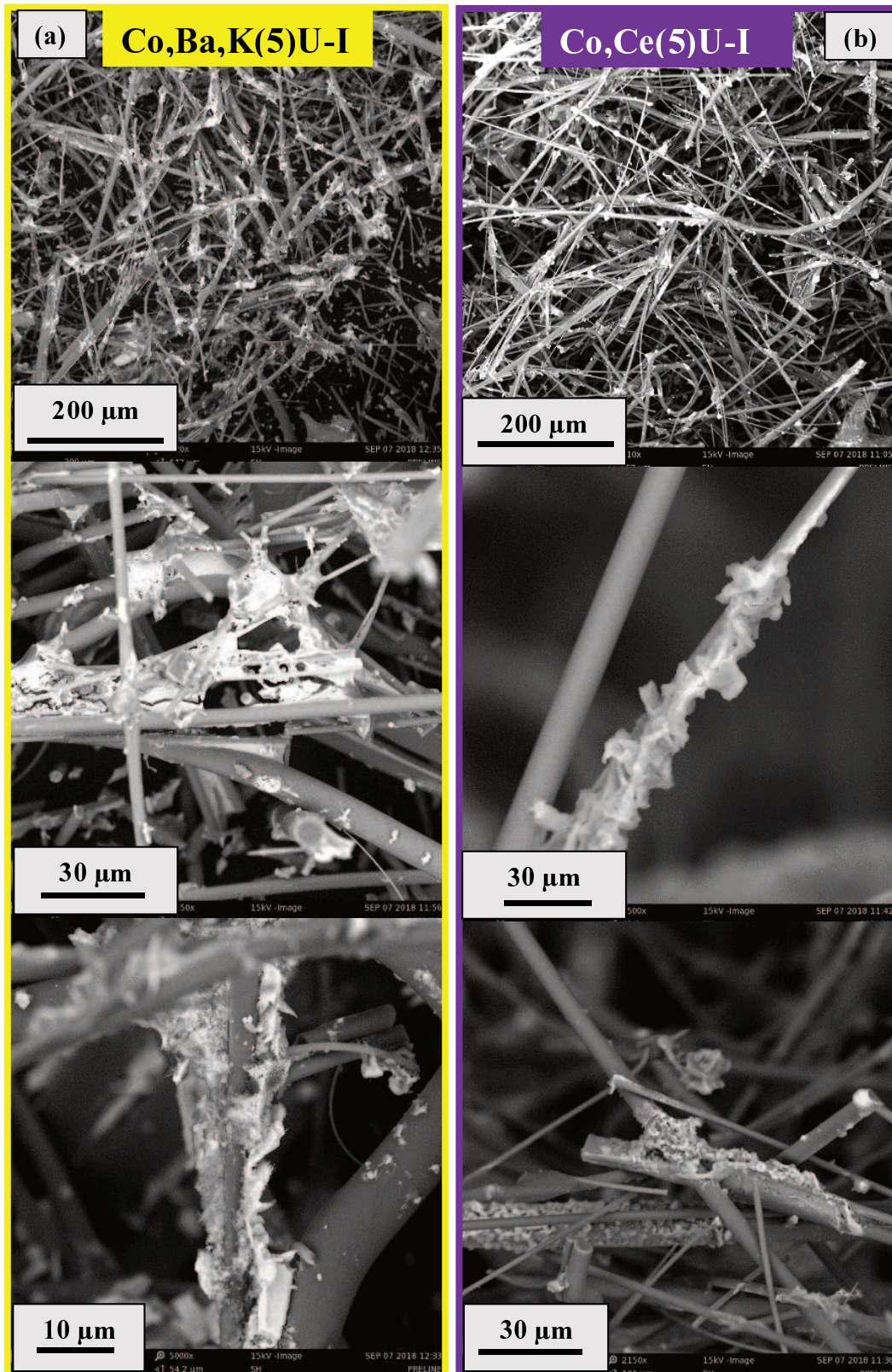


Figura 1: Morfología de los papeles cerámicos catalíticos con 5 % de fase activa
a) Co,Ba,K(5)U-I y b) Co,Ce(5)U-I.

Al realizar el análisis puntual en la muestra Co,Ba,K(5)U-I se observaron dos tipos de morfologías muy diferentes depositadas sobre las fibras. En la Figura 3 a, se muestra un depósito catalítico grande uniendo varias fibras cerámicas, con apariencia de un “material fundido” (al igual que se observó por SEM) y se analizaron 4 puntos del mismo. Si bien en

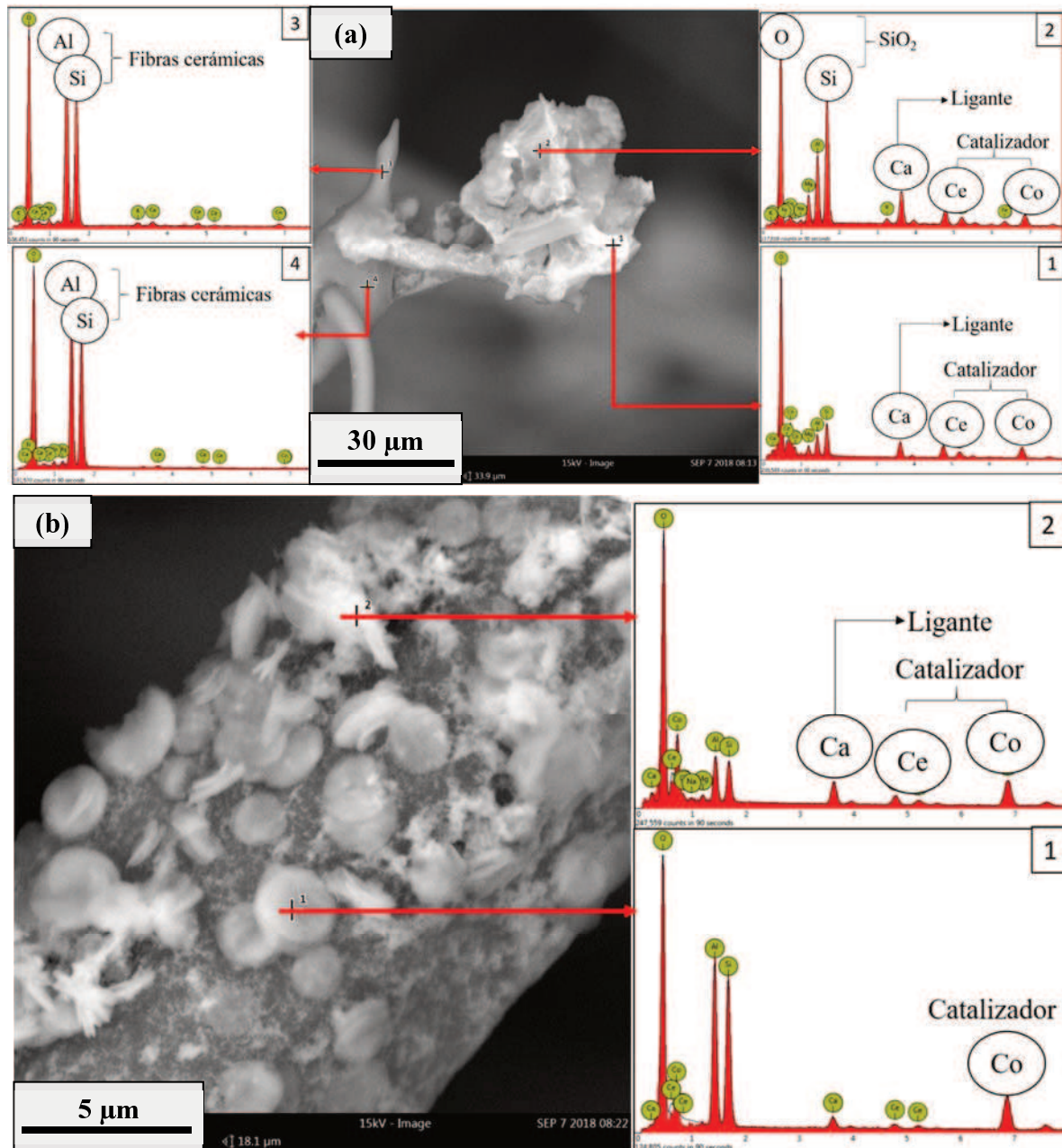


Figura 2: EDX puntual para la identificación de los depósitos encontrados para la muestra Co,Ce(5)U-I

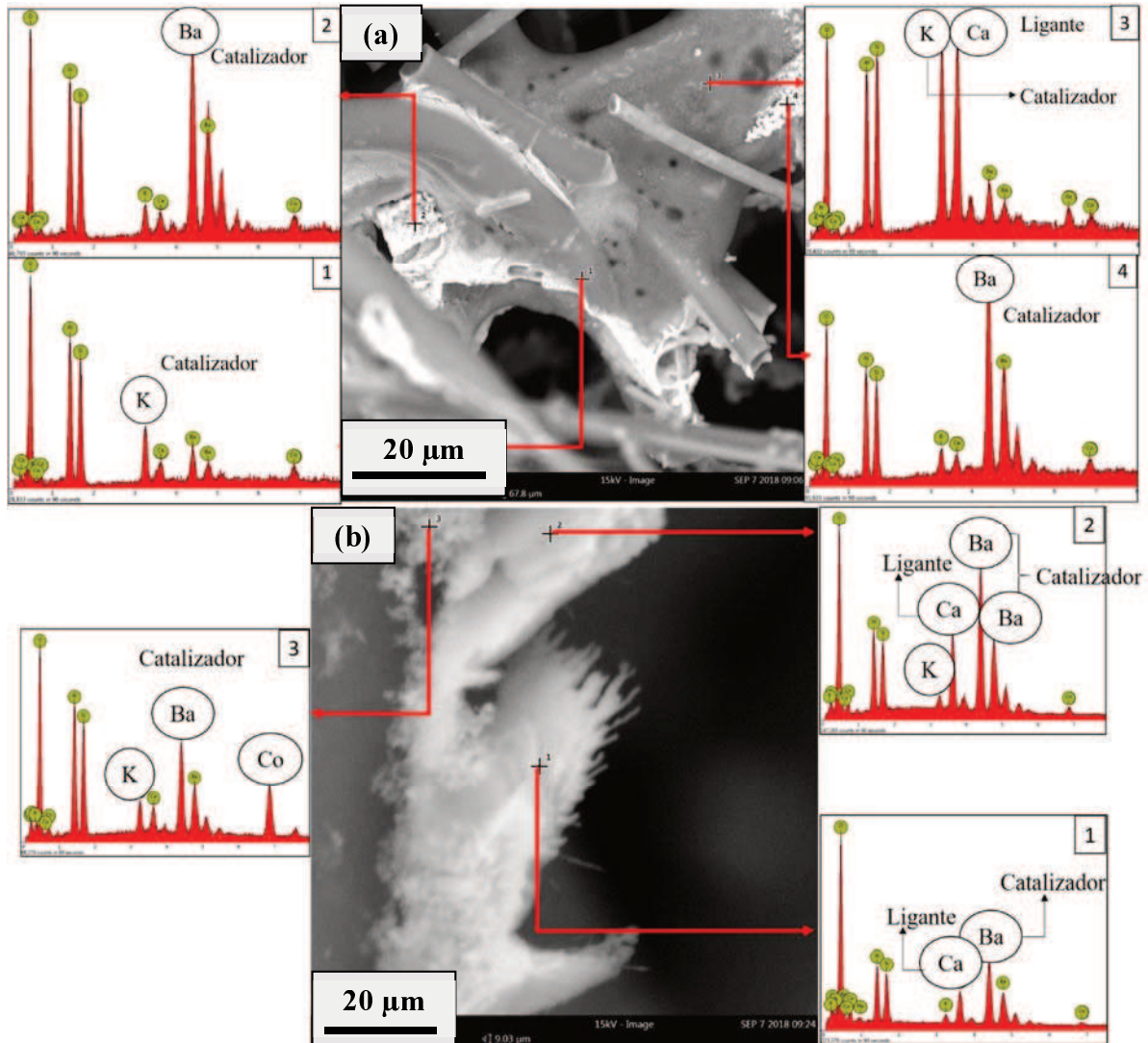


Figura 3: EDX puntual para la identificación de los depósitos encontrados para la muestra Co,Ba,K(5)U-I

todos se manifiesta la presencia de potasio, puede verse que cuando nos ubicamos sobre la parte “fundida” la proporción de K es mayor (puntos 1 y 3), y en general, la señal del K es acompañada por la señal de Ca, a través de la cual identificamos el ligante. Por otra parte los depósitos con mayor brillo y de forma más definida pudieron ser identificados como partículas que contienen Ba. Finalmente el Co parece estar en la misma proporción en todos los puntos analizados lo que implica que tiene una buena distribución tanto sobre el ligante como sobre las fibras. A continuación en la Figura 3 b se observan crecimientos de filamentos perpendiculares a la fibras de aproximadamente 3 µm. Al realizar el análisis de EDX en los tres puntos se encontró que en general están compuestos por una gran proporción de bario, además sobre los filamentos (puntos 1 y 2) puede detectarse la presencia de calcio

correspondiente a la ulexita natural y llegando a la base de dichos filamentos aumentan las proporciones de Co y K (punto 3).

Finalmente, se analizó mediante *line scan* por EDX la distribución de los elementos catalíticos sobre las fibras cerámicas. En la Figura 4 se muestran perfiles de concentración

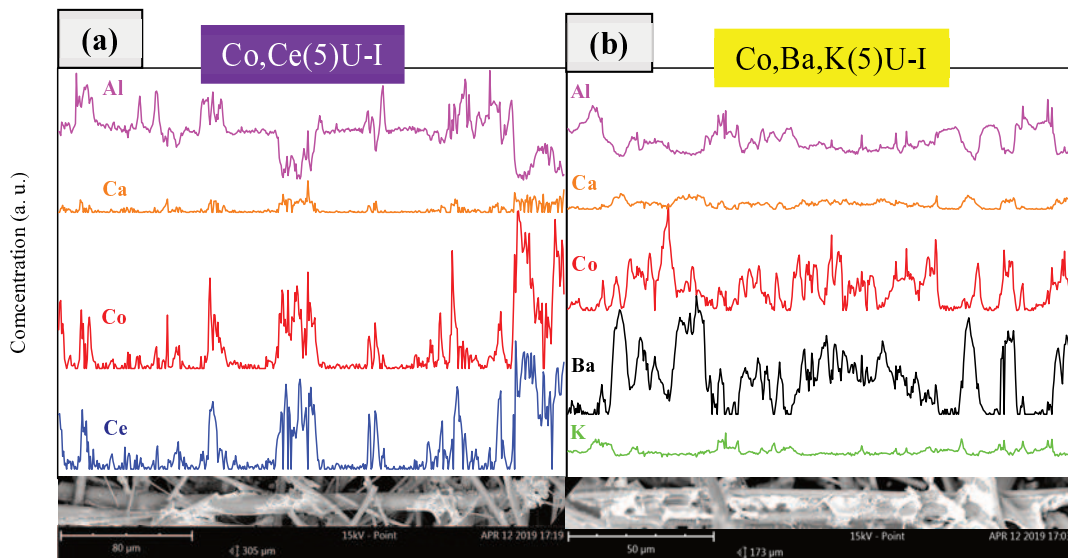


Figura 4: Análisis de la distribución de la fase activa sobre las fibras cerámicas para las muestras a) Co,Ce(5)U-I y b) Co,Ba,K(5)U-I

similares a los correspondientes a los papeles conformados con Nyacol de CeO_2 (Capítulo 5 Figura 20), donde se observa que el sistema Co,Ce se deposita preferentemente sobre el ligante y en agrupaciones aisladas (Figura 4 a), mientras que el sistema que contiene Co,Ba,K presenta una mayor distribución tanto del cobalto como del bario a lo largo de la fibra cerámica (Figura 4 b), debido a la movilidad que ofrecen las sales de K formadas, como se discutiera previamente.

3.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se realizaron experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) en el equipo de flujo continuo descrito en el Capítulo 2 inciso 5.3. Se encontró que un 5 % de fase activa total respecto a la masa de papel cerámico no arrojó buenos resultados, ya que se obtuvo una temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín a 500°C y 560°C para las muestras Co,Ba,K(5)U-I y Co,Ce(5)U-I respectivamente (Figura 5 a y b). En dicha gráfica se incluyó

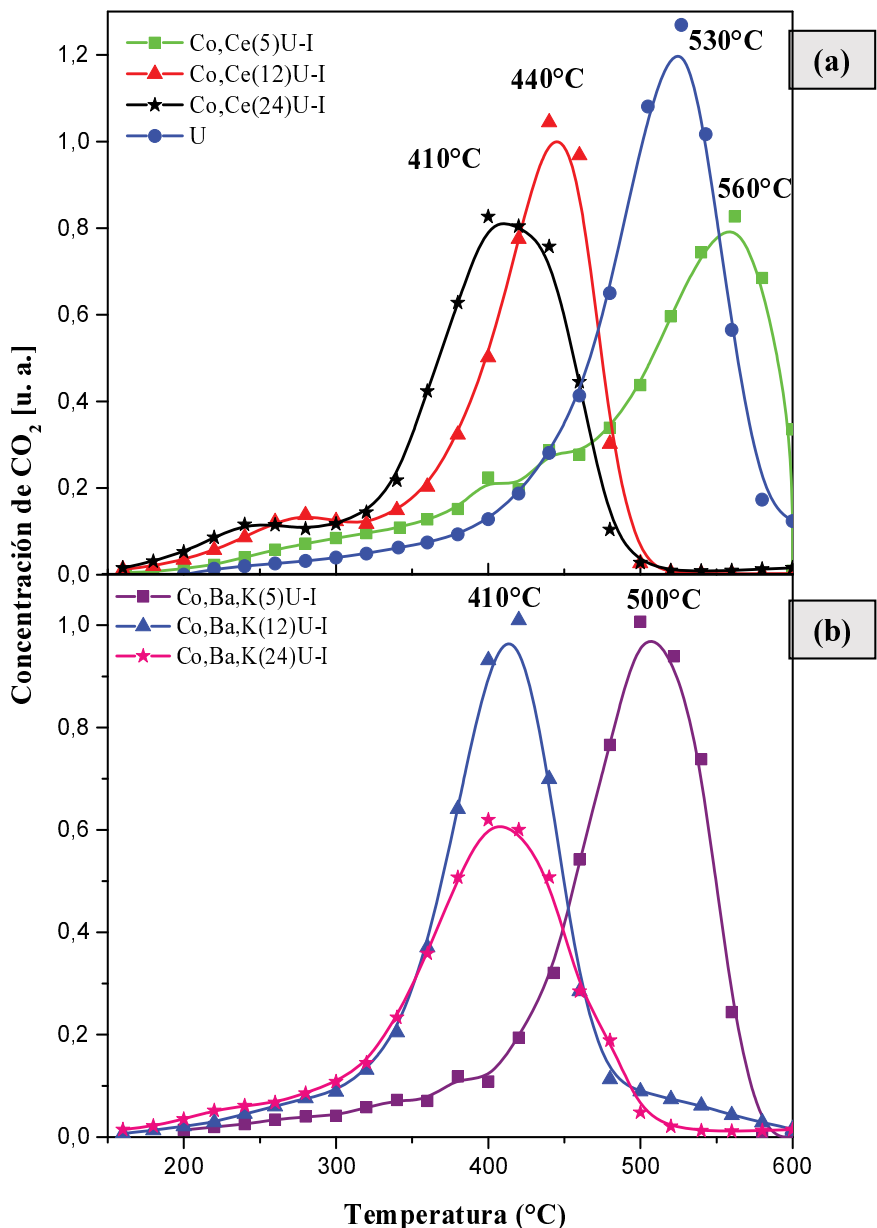


Figura 5: Efecto del contenido catalítico en papeles cerámicos con ulexita natural conteniendo como fase activa: a) Co,Ce y b) Co,Ba,K

la evaluación catalítica del papel sin catalizador U para el cual la T_M fue de 530°C, por lo cual con el agregado de esta cantidad de catalizador no se logró conferir actividad catalítica a los papeles cerámicos conformados con ulexita natural. Es por esto que se incrementó la cantidad de fase activa incorporada a 12 y 24 % de fase catalítica total, ya sea de Co,Ce o de Co,Ba,K, respecto de la masa del papel cerámico, evaluando catalíticamente luego los sistemas así preparados. Se presentan entonces los resultados de las evaluaciones en la Figura

5, la cual muestra que una mayor cantidad de fase activa incorporada mejora notablemente la actividad de los papeles cerámicos con ulexita natural. Para la muestra que contiene Co,Ce al incrementarse al 12% la cantidad de fase activa se obtuvo una T_M de 440°C llegando a 410°C con un 24 % de catalizador incorporado (Figura 5 a). Mientras para el sistema que contiene Co,Ba,K, a partir de un 12% de fase catalítica incorporada se obtuvo una T_M de 410°C, la cual se mantuvo para el 24%.

Para analizar la razón de la mejora de la actividad catalítica con el aumento de fase activa se realizó difracción de rayos X sobre las muestras con 5 y 12 % de catalizador incorporado. Como puede observarse en la Figura 6, tanto para Co,Ce(12)U-I como para Co,Ba,K(12)U-I, al incrementar la cantidad de fase activa se obtienen picos más intensos en los patrones de difracción de las muestras, indicando un aumento en la cristalinidad de las especies encontradas: Co_3O_4 (JCPDS-ICDD # 42-1467), CeO_2 (JCPDS-ICDD # 34-394), para sistemas con Co,Ce y Co_3O_4 , $BaCO_3$ (JCPDS-ICDD # 45-1471) para sistemas con Co,Ba,K.

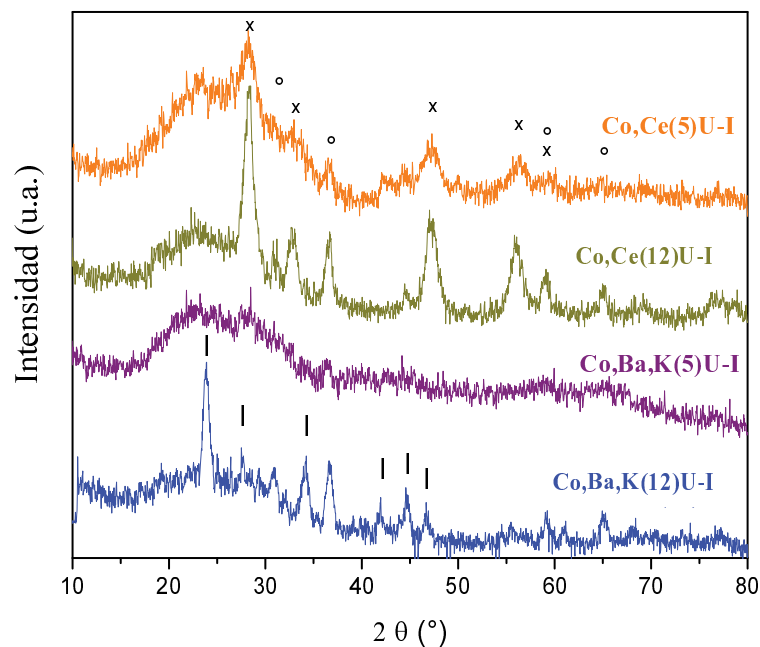


Figura 6: Patrones de difracción de DRX de papeles cerámicos catalíticos con ulexita natural. Sistemas Co,Ce y Co,Ba,K. Símbolos (°) Co_3O_4 , (x) CeO_2 y (l) $BaCO_3$

Por otro lado, y con el objetivo de estudiar un posible encapsulamiento parcial del catalizador, como se observara previamente al incorporar zeolitas en papeles cerámicos con

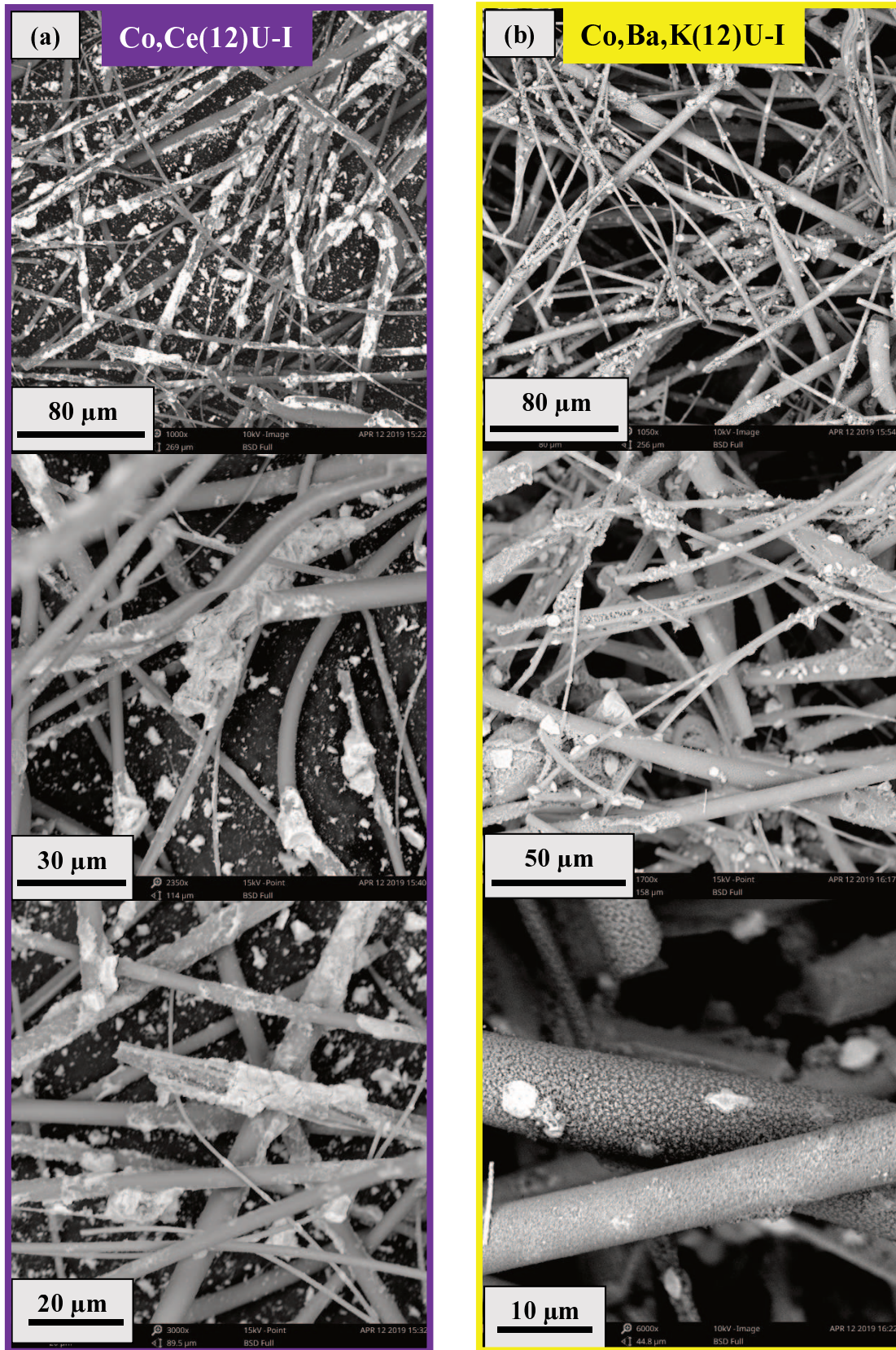


Figura 7: Micrografías SEM de las muestras con 12% de fase activa: a) Co,Ce(12)U-I y b) Co,Ba,K(12)U-I.

boratos como ligantes (Capítulo 4), se compararon las micrografías SEM (Figura 1) y resultados de composición de EDX de los sistemas con 5% p/p, con las micrografías SEM de papeles con 12% p/p de fase activa (Figura 7). Como se discutiera más arriba al analizar las imágenes de la Figura 1, al incorporar 5% p/p de fase activa, Co,Ce se deposita preferentemente junto con el ligante y en agrupaciones aisladas (Figura 1 b), mientras que Co,Ba,K presenta una mayor distribución tanto del cobalto como del bario a lo largo de las fibras cerámicas (Figura 1 a).

Por otra parte en los catalizadores con 12% p/p de fase activa queda evidenciado el aumento del contenido de catalizador, que se distribuye cubriendo las fibras cerámicas en mayor proporción que las muestras que solo contenían 5% p/p de fase activa (Figura 1). En particular, para la muestra Co,Ce(12)U-I (Figura 7 a) se continúan observando aglomerados aislados lo que deja secciones de fibras cerámicas sin recubrir, por lo que la mejora en la actividad catalítica (Figura 5 a) puede deberse a que hay mayor cantidad de agrupaciones catalíticas respecto a la muestra que solo contiene 5% p/p. Por otra parte para la muestra

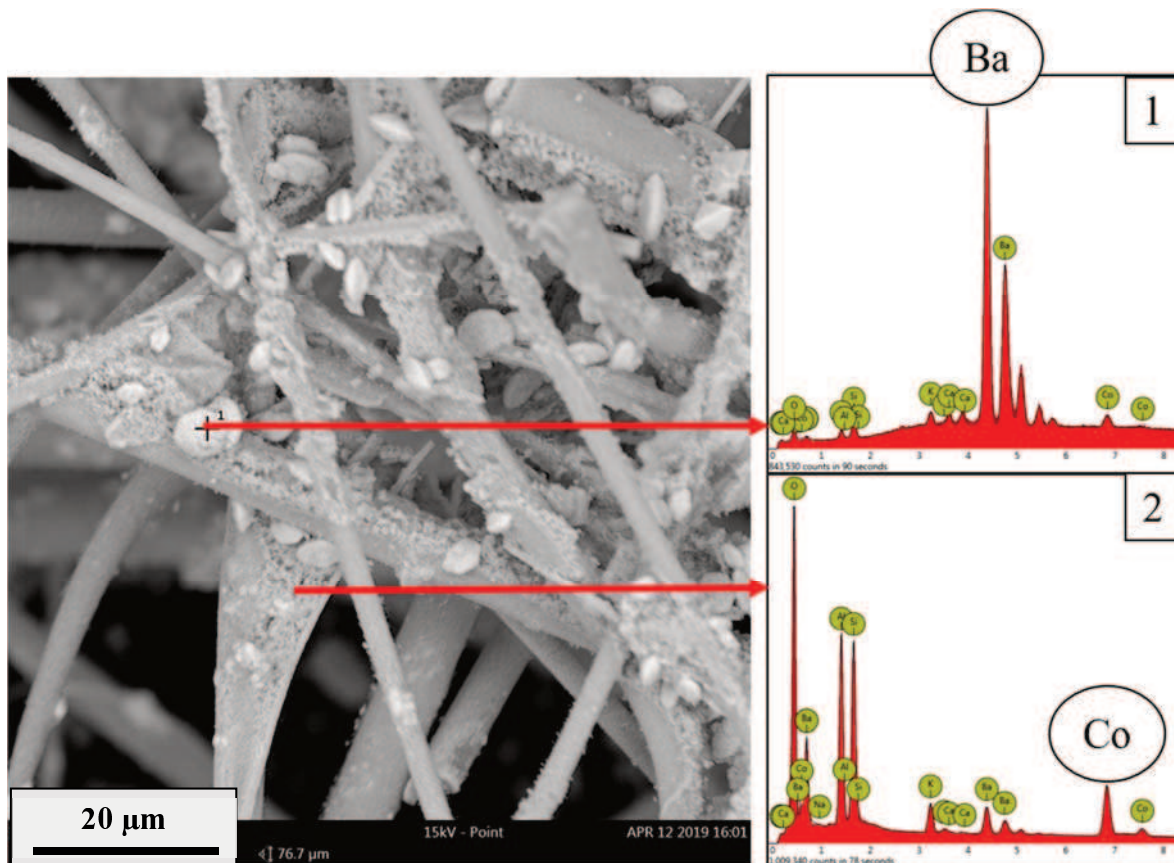


Figura 8: Análisis puntual elemental sobre el papel cerámico catalítico de Co,Ba,K(12)U-I

Co,Ba,K(12)U-I (Figura 7 b) se observa un recubrimiento completo de las fibras cerámicas por parte del catalizador. También se encontró una morfología nueva de los depósitos catalíticos con forma de partículas ovaladas de aproximadamente 10 a 12 μm de largo, las cuales se encuentran en gran cantidad y distribuidas por toda la mata fibrosa (Figura 7 b). Finalmente se observa en la Figura 7 b (imagen con mayor magnificación) que con un 12% p/p de catalizador, la fibra cerámica queda total y homogéneamente cubierta por partículas pequeñas, lo cual explica que con solo 12% p/p de fase activa lleguemos al óptimo de actividad catalítica para este sistema (Figura 5 b). Por último, para identificar las nuevas morfologías observadas se realizó EDX puntual sobre éstos y se determinó que las partículas ovaladas están compuestas principalmente de bario (Figura 8 punto 1), es decir que el BaCO_3 (identificado mediante DRX) ya no estaría creciendo en forma de filamentos perpendicular a las fibras, como se encontraba en las muestras Co,Ba,K(5)U-I. Puede observarse además que las partículas de menor tamaño distribuidas homogéneamente recubriendo las fibras cerámicas están compuestas principalmente de Co y poseen un tamaño de 1 a 2 μm .

4. SISTEMAS CON Co,Ba Y Co,La

4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Pasando ahora a las muestras Ba(12)U-I, La(12)U-I, Co,Ba(24)U-I y Co,La(24)U-I, en las Figuras 9 y 10 se puede apreciar en todas las micrografías SEM, la formación de numerosos agregados sobre las fibras, los cuales están preferentemente ubicados sobre los cruces de éstas. En el caso de La(12)U-I (Figura 9 a), se observan formaciones de un tamaño mayor a 10 μm . En la vista con mayor magnificación se pueden ver especies de lantano depositadas en todas las fibras cerámicas, además de pequeños agregados sobre la fibra. Las grietas observadas en estas muestras indican un proceso de contracción del material catalítico durante la cristalización en la etapa de secado y calcinación. Luego de la adición de cobalto y lantano (Co,La(24)U-I) (Figura 9 b) se observan clusters oxidicos formados por partículas más pequeñas que las observadas para La(12)U-I, nuevamente estos depósitos se encuentran preferencialmente en el cruce de fibras cerámicas. Esto último es esperable si se consideran las fuerzas tensoactivas que actúan durante la etapa de impregnación del papel cerámico con

los precursores catalíticos. Además, se encuentran hojuelas de aproximadamente 1 μm de largo y partículas de 100 nm distribuidas por todas las fibras, a diferencia de lo observado en la muestra que solo contiene lantano. Es por esto que se puede inferir que este tipo de agrupaciones corresponden a especies de cobalto.

Para Ba(12)U-I (Figura 10 a), una vista más general muestra algunas fibras cerámicas libres de recubrimiento, apareciendo el elemento catalítico preferentemente depositado sobre la ulexita natural en forma de estructuras filamentosas de 1 μm de largo y 50 nm de diámetro,

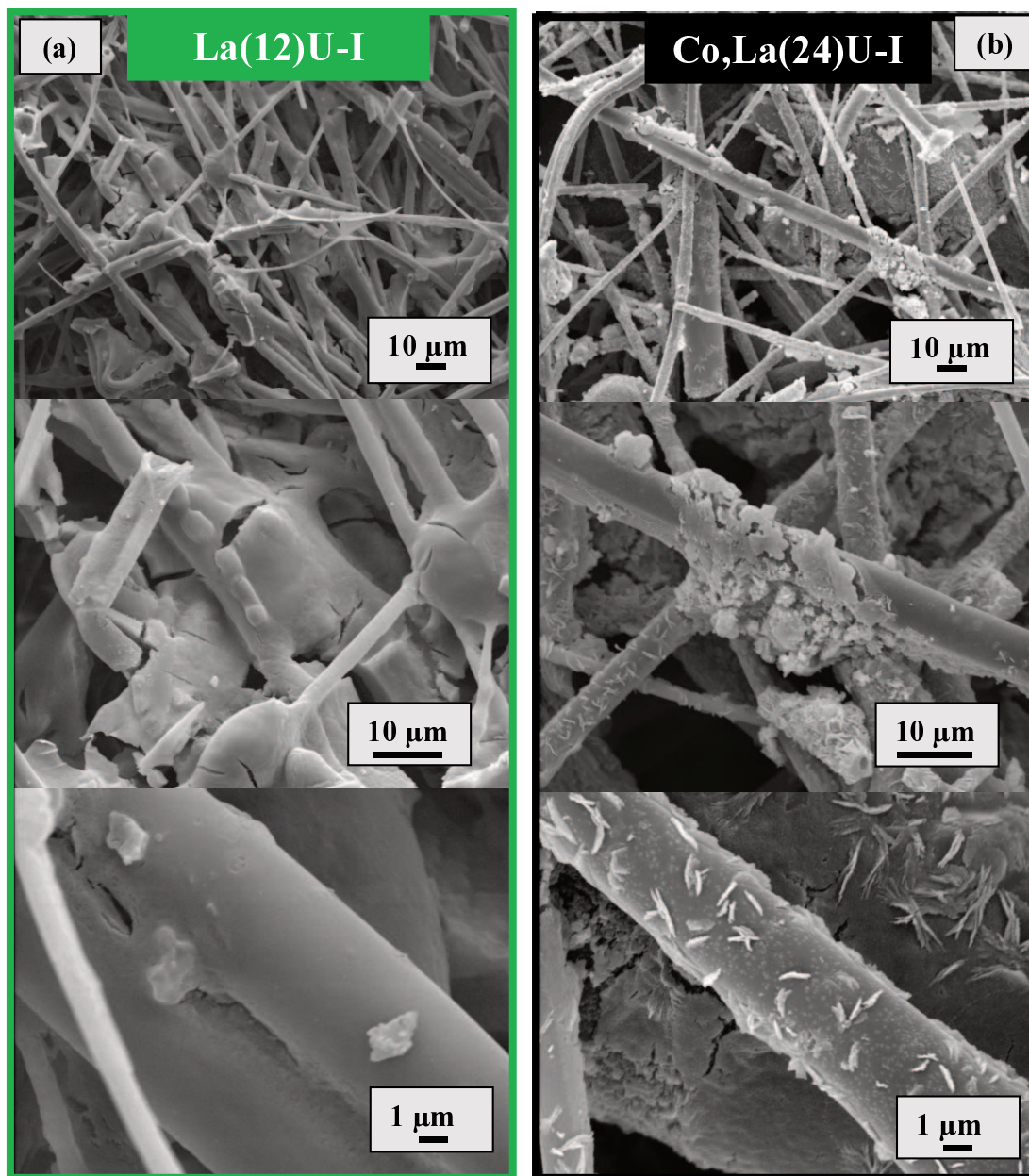


Figura 9: Micrografías SEM de a) La(12)U-I y b) Co,La(24)U-I. Diferentes magnificaciones

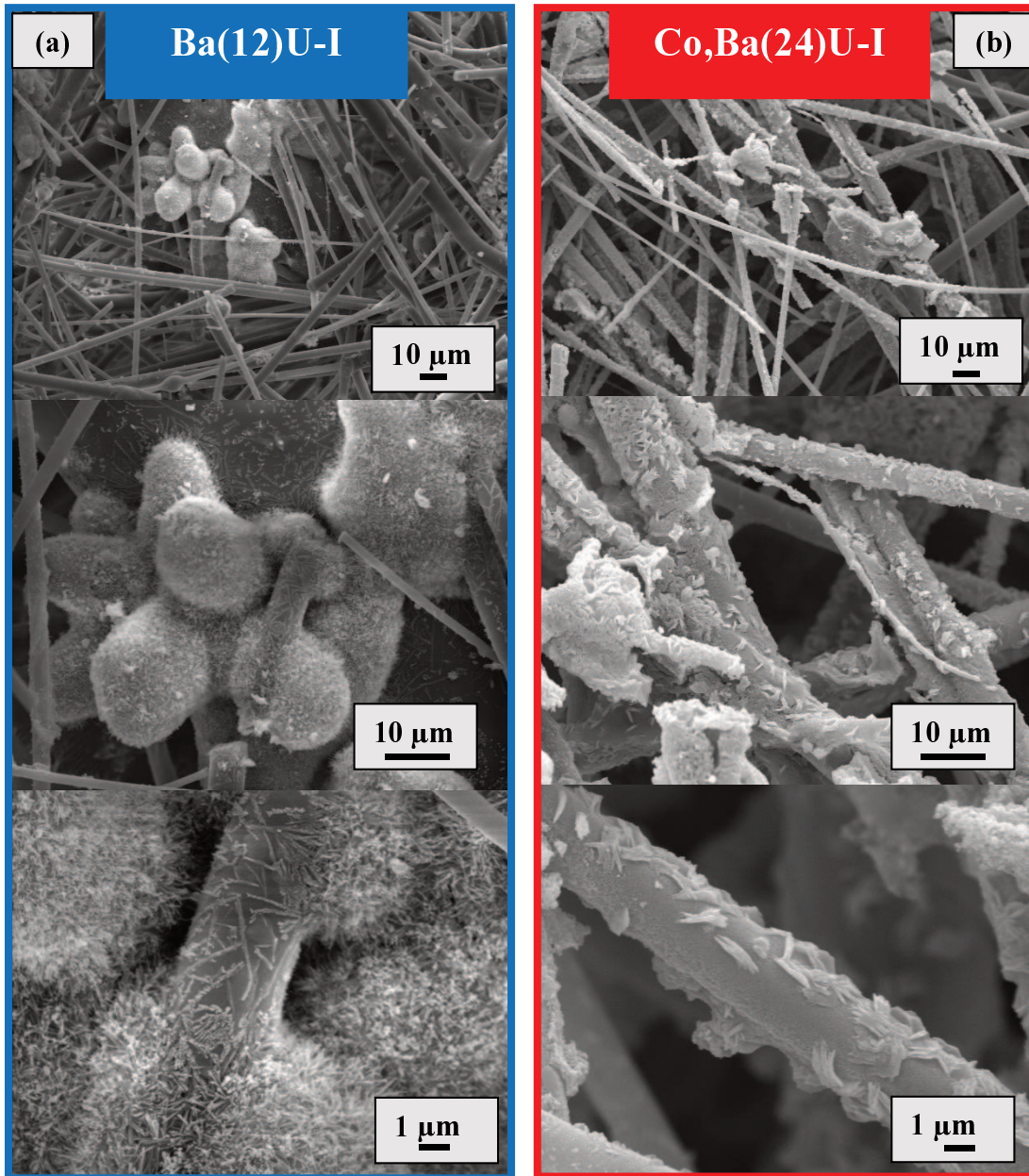


Figura 10: Micrografías SEM de a) Ba(12)U-I y b) Co,Ba(24)U-I. Diferentes magnificaciones aproximadamente, que crecen perpendicularmente a las fibras. Por último, cuando se agrega cobalto junto con bario (Figura 10 b), se observan las fibras cerámicas totalmente cubiertas con nanopartículas de entre 500 y 100 nm sobre los cuales se depositan hojuelas. No se observan los filamentos encontrados para la muestra que solo contenía bario. Debido a la semejanza de las hojuelas observadas con aquellas de Co,La(24)U-I podemos sugerir que dichas estructuras corresponden a partículas de cobalto de tamaño <100 nm.

Para identificar las especies a las que corresponden las agrupaciones observadas por SEM, se analizaron mediante DRX, FTIR y TGA-SDTA las muestras preparadas. En los espectros IR mostrados en la Figura 11 a, se observa un espectro de U similar al de las fibras cerámicas solas, esto es, las señales provenientes de la ulexita natural (Figura 16 a, Capítulo 3) quedan enmascaradas por las señales anchas entre 1000 y 1200 cm^{-1} de las fibras de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Siguiendo con La(12)U-I, su espectro exhibe una señal a 1385 cm^{-1} , correspondiente a especies de NO_3^- . Luego de la adición de cobalto (Co,La(24)U-I), se observan bandas a 667

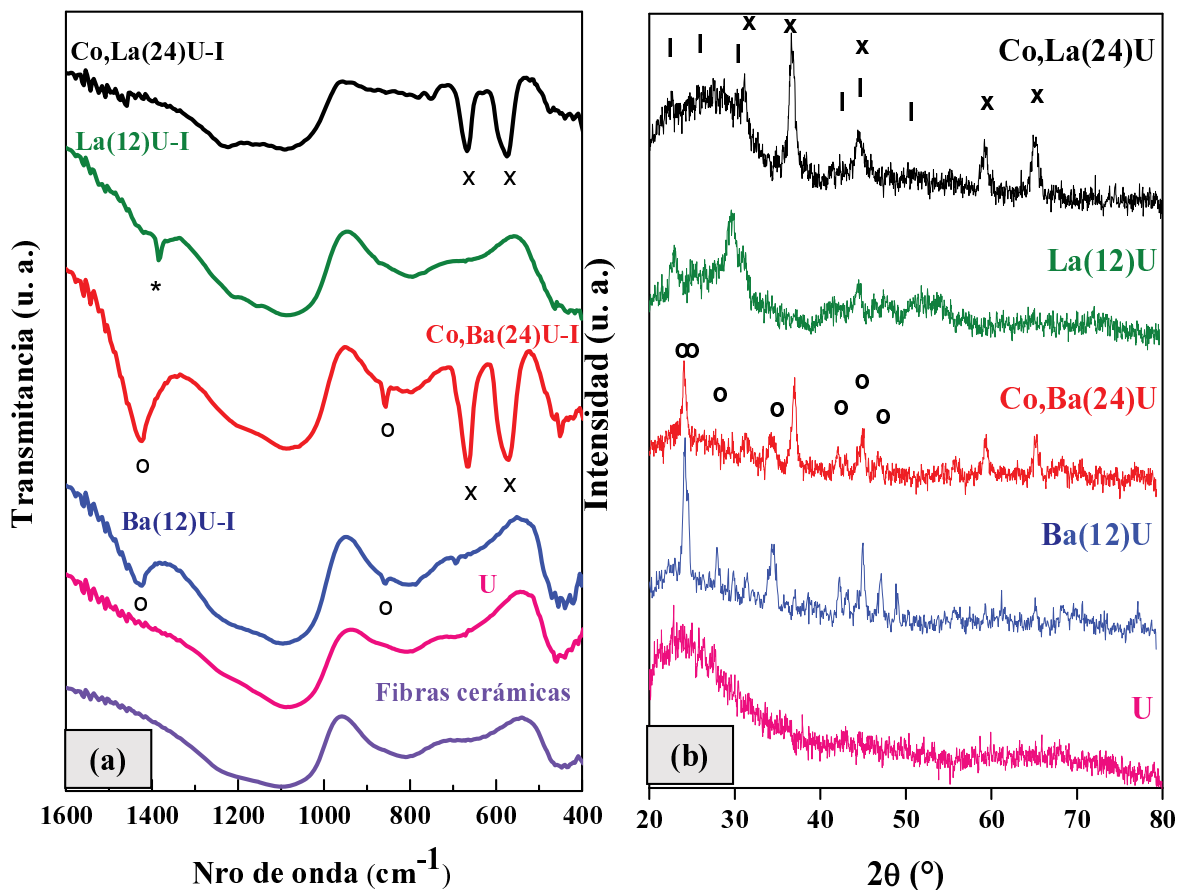


Figura 11: a) FTIR y b) DRX de las muestras, U, La(12)U-I, Co,La(24)U-I, Ba(12)U-I y Co,Ba(24)U-I. Símbolos: (x) Co_3O_4 , (l) $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, (o) BaCO_3 y (*) NO_3^-

y a 565 cm^{-1} asociadas al modo de vibración stretching del enlace Co-O asociado al Co en coordinación tetraédrica (Co^{2+}), y al enlace Co-O del Co^{3+} en coordinación octaédrica [2], lo que sugiere la presencia de Co_3O_4 . No se observa la señal a 1385 cm^{-1} como en la muestra La(12)U-I, lo cual es esperable ya que el Co_3O_4 cataliza la descomposición de los NO_3^- [3]. Para Ba(12)U-I, el espectro muestra señales a 1437 y a 858 cm^{-1} que evidencian la presencia

de BaCO_3 [3], las mismas señales emergen en el espectro IR de Co,Ba(24)U-I , además de las correspondientes al óxido Co_3O_4 .

Continuando con la identificación de las especies, en la Figura 11 b se exhiben los difractogramas correspondientes a los sistemas catalíticos en estudio. Vemos que el papel cerámico (U) solo muestra un halo amorfo correspondiente a las fibras cerámicas y a la ulexita calcinada a 650°C [4]. Para el papel cerámico Ba(12)U-I , se observan las señales

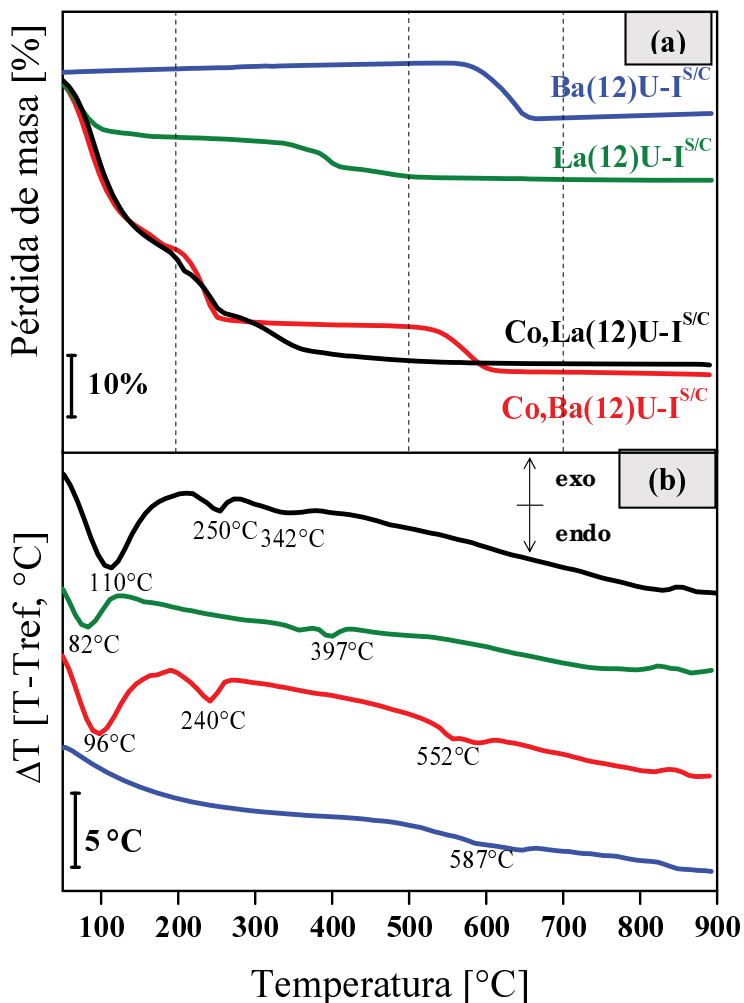


Figura 12: Análisis termogravimétrico de los papeles cerámicos sin calcinar (^{S/C}):
a) TGA y b) SDTA

correspondientes a la fase cristalina BaCO_3 (JCPDS-ICDD #45-1471), detectadas mediante FTIR (Figura 11 a). Pasando a Co,Ba(24)U-I , se detectan los picos correspondientes al BaCO_3 , junto con señales que confirman la presencia de Co_3O_4 en este sistema (JCPDS-ICDD #9-418). Por otra parte, en los difractogramas de los papeles que contienen lantano

(La(12)U-I y Co,La(24)U-I) se observan señales correspondientes a la fase cristalina $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS-ICDD #23-322). Estas señales son de menor intensidad en la muestra que contiene Co (Co,La(24)U-I), observándose además en este caso señales de Co_3O_4 .

Se realizaron también análisis termogravimétricos de las muestras y los resultados se muestran en la Figura 12. Para dicho análisis se utilizaron muestras de los papeles cerámicos impregnados con las soluciones de nitratos de los metales utilizados, es decir, antes de la calcinación a 600°C . Los perfiles de TGA (Figura 12 a) se pueden dividir en 4 zonas: la primera en el rango de temperaturas inferiores a 200°C , correspondiente a procesos de deshidratación. La segunda entre 200 y 270°C , donde se observa una pérdida de masa para las muestras que contienen cobalto (Co,La(24)U-I y Co,Ba(24)U-I), con su correspondiente evolución endotérmica mostrada en los perfiles de SDTA. Este paso corresponde a la descomposición del nitrato de cobalto según $3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ [5]. Se distingue una tercera zona entre 270° y 500°C en la cual la pérdida de masa puede atribuirse a las especies lantano de acuerdo a la evolución $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + 6\text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2$. Esto se observa para las muestras La(12)U-I y Co,La(24)U-I, donde el CO_2 participante de la reacción proviene del aire. Finalmente una cuarta zona se identifica entre 500°C y 700°C , y es debida a la transformación del nitrato de bario a carbonato: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Nuevamente puede notarse cómo la presencia de cobalto favorece la descomposición de los nitratos (comparando los perfiles de TGA de Ba(12)U-I y Co,Ba(24)U-I). Todas estas reacciones de transformación involucran procesos endotérmicos (Figura 12 b), y están en concordancia con los resultados obtenidos por FTIR y DRX.

4.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Para los ensayos mecánicos de los papeles cerámicos catalíticos se empleó el método estándar TAPPI T 576 pm-07, para lo cual se cortaron probetas rectangulares de 5 cm de ancho y se procedió según lo enunciado en el Capítulo 2 inciso 4.3. La Figura 13 muestra las curvas obtenidas de los ensayos de tracción, donde para cada muestra se ensayaron 9 probetas y la gráfica muestra el resultado más representativo de cada uno. Por otra parte, se realizaron los promedios de los índices de tensión y de módulo elástico para cada muestra y se presentan en la Tabla 1. Se puede observar que el agregado de catalizador, ya sea Co,La o Co,Ba,

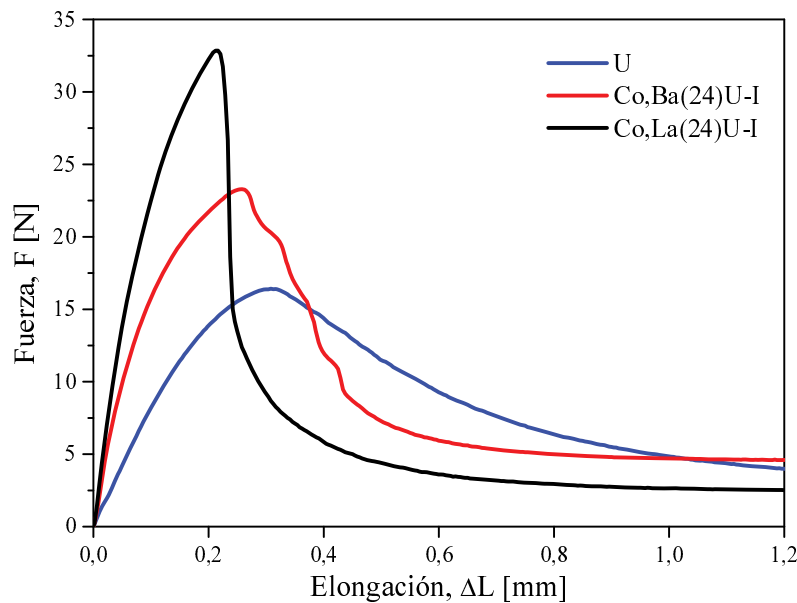


Figura 13: Ensayos mecánicos: Gráficas de fuerza de tracción vs elongación de papeles cerámicos y cerámicos catalíticos con ulexita.

provoca que los papeles sean menos elásticos, aunque alcanzan un valor de carga máxima mayor al obtenido para papeles sin catalizador. Esto se traduce en un índice de tensión mayor de ambos papeles cerámicos catalíticos Co,La(24)U-I y Co,Ba(12)U-I en comparación a U (Tabla 1). Cabe destacar que el aumento de índice de tensión observado no es directamente proporcional a la carga máxima de rotura, debido a que los papeles con catalizador resultaron con un gramaje mayor respecto al del papel sin catalizador, siendo este de 670 g/m² respecto de 520 g/m² aproximadamente. Por otro lado, como se mencionara anteriormente, el agregado del material catalítico disminuye la elasticidad de los papeles, es decir produce un aumento del módulo elástico obteniéndose los valores presentados en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades mecánicas de los papeles cerámicos catalíticos

Papel cerámico	Índice de tensión	Módulo elástico
	[N.m/g]	[MPa]
U	0,67 ± 0,04	27,43 ± 3,47
Co,Ba(24)U-I	0,74 ± 0,09	67,7 ± 10,21

Co,La(24)U-I	1,02 ± 0,18	86,9 ± 6,88
---------------------	-------------	-------------

4.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se realizaron experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) en el equipo de flujo continuo descrito en el Capítulo 2 inciso 5.3. Con el fin de analizar el efecto del contacto hollín-catalizador y la influencia del NO en la corriente de alimentación, se varió la concentración de la suspensión de hollín utilizada para impregnar los papeles catalíticos: 300 y 600 ppm, así como también se evaluaron diferentes composiciones en la corriente de alimentación del reactor: O₂ y NO+O₂, diluidos en He.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14 y en la Tabla 2. Cuando se realizan corridas con solo O₂ en la corriente de alimentación (Figura 14 a), todos los papeles cerámicos catalíticos exhiben picos anchos de TPO, con máximos entre 480 y 550°C. Los sistemas U y La(12)U-I prácticamente no son activos en reacción, puesto que T_M es muy similar a la temperatura de quemado no catalítica del hollín (550°C Capítulo 5 Figura 22). No sucede lo mismo para los sistemas que contienen cobalto, los cuales muestran perfiles que se desplazan a menores temperaturas. Contrariamente a lo esperado, el sistema que mostró los mejores resultados de actividad fue Ba(12)U-I con el máximo a 480°C. Esto puede estar relacionado con la capacidad del Ba de absorber especies NO₂ de las muestras que contienen Ba [6]. En los resultados de caracterización se pudo detectar la formación de BaCO₃ debido a la calcinación en Ba(12)U-I. Considerando que la sal precursora utilizada para la impregnación del catalizador es Ba(NO₃)₂ y de acuerdo a trabajos previos del grupo donde se analizaron catalizadores en polvo conteniendo bario [3], se observó que parte del NO_x liberado en la calcinación podía ser adsorbido por la superficie del catalizador (formando especies O-Ba-NO₂, detectadas por FTIR) y luego liberado durante la experiencia de TPO debido al aumento de la temperatura. El mayor poder oxidante del NO₂ frente al O₂ provoca la elevada actividad de Ba(12)U-I. En los papeles cerámicos catalíticos no se logró detectar mediante FTIR dicha especie (cuyas bandas principales deberían aparecer a 1405 cm⁻¹ (fuerte) y 1352 cm⁻¹ (hombro)). Con el fin de corroborar la mayor actividad de la muestra conteniendo solamente bario se realizaron pruebas de estabilidad al sistema Ba(12)U-I, impregnando hollín entre ciclo y ciclo de TPO con la suspensión hollín de 600

ppm y evaluándolo en una corriente de O_2 diluido en He. En los resultados mostrados en la

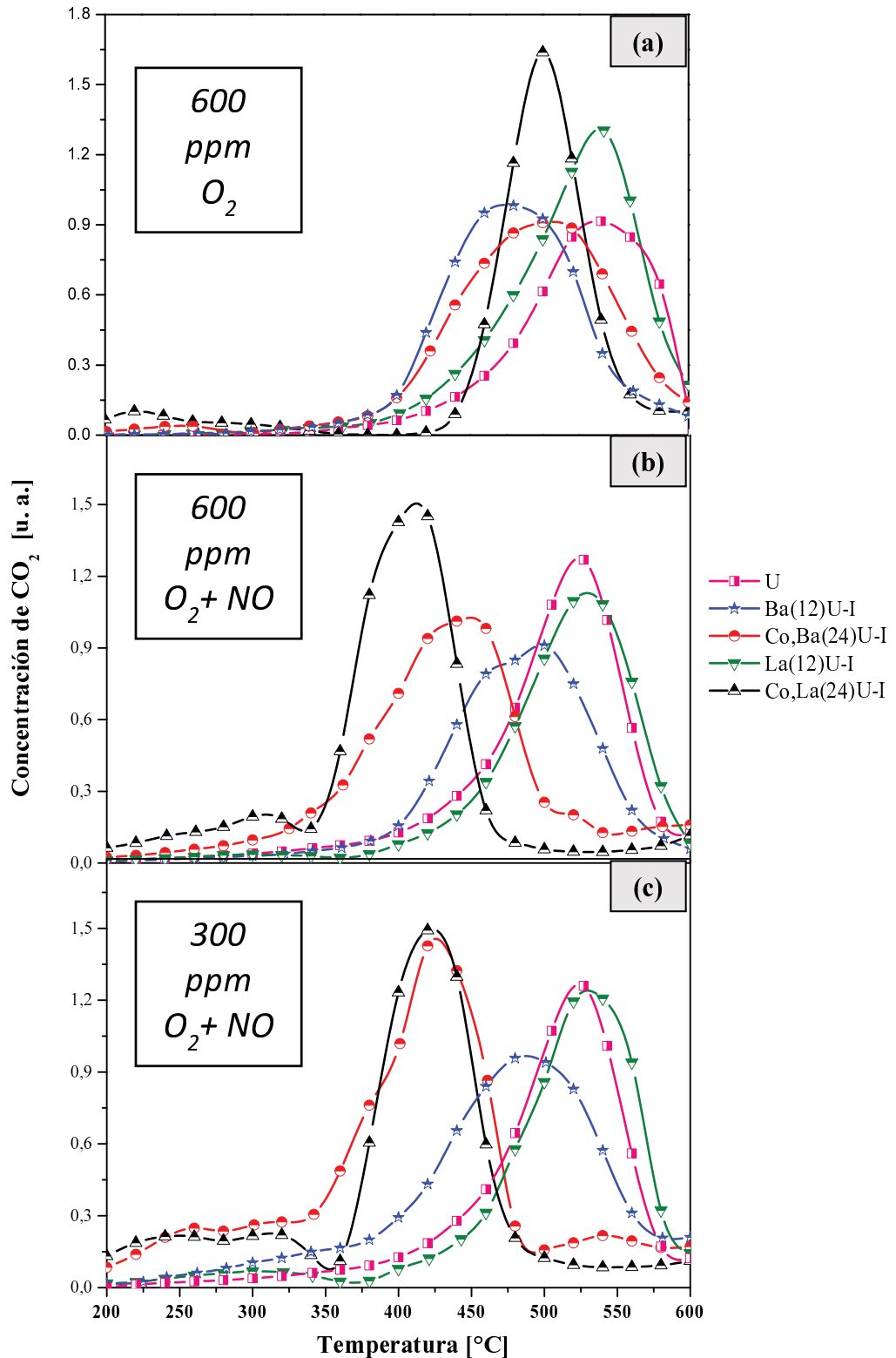


Figura 14: Combustión de hollín. Efecto de la carga de hollín y de la presencia de NO. a) corriente de O_2 , suspensión de hollín 600 ppm; b) corriente de O_2+NO , suspensión de hollín 600 ppm y c) corriente de O_2+NO , suspensión de hollín 300 ppm.

Figura 15, vemos que efectivamente en la primera evaluación el sistema Ba(12)U-I es activo, pero en los ciclos sucesivos el máximo de los picos se va corriendo hacia la derecha, es decir se produce la desactivación del catalizador, debido a que se ha liberado ya todo el NO adsorbido en la superficie del catalizador [3]. Por otro lado, si consideramos el sistema Co,Ba(24)U-I (Figura 14 a), el perfil de TPO muestra un pico ancho que pudo ser convolucionado a partir de dos contribuciones, una con el máximo a 480°C, coincidente con el máximo observado para Ba(12)U-I, y otra a 500°C, muy probablemente debida al menor contenido de especies tipo nitrato adsorbidas (O-Ba-NO₂) en el papel cerámico conteniendo cobalto. Como se mencionara previamente, el Co₃O₄ cataliza la descomposición parcial de los NO₃⁻ [3].

En presencia de NO, el cual usualmente está presente en las emisiones de los gases de escapes de los vehículos, es decir, cuando la corriente de alimentación está compuesta por NO + O₂, se observa una mejora notable en la actividad de los sistemas catalíticos en estudio (Figura 14 b). Todas las curvas se desplazan a valores de menores temperaturas, en especial las que corresponden a los papeles cerámicos catalíticos que contienen especies de cobalto. Los máximos observados en los perfiles de oxidación a temperatura programada se encuentran entre 420 y 440°C para Co,La(24)U-I y Co,Ba(24)U-I, respectivamente. Este comportamiento puede estar asociado a la presencia de Co₃O₄, que se detectara previamente por FTIR, DRX y TGA homogéneamente distribuido a lo largo de todas las fibras cerámicas, el cual favorecería la formación de NO₂, de mayor poder oxidante que el O₂, estableciéndose un ciclo redox entre el NO₂ y el NO. Los papeles cerámicos que contienen bario mostraron picos más ensanchados, probablemente debido a la nitración del carbonato de bario durante los ensayos de TPO siguiendo la reacción: $BaCO_3 + 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + CO_2$ [3]. Con lo cual la señal del CO₂ del cromatograma resulta de la contribución del CO₂ liberado en esta reacción de descomposición junto con el CO₂ generado por la combustión del hollín, ensanchando los picos observados en el perfil de concentración versus temperatura.

Por otra parte, la adición de lantano no causó mejoras significativas en la actividad de los sistemas, ya que como se muestra en la Tabla 2, primera y tercera columnas, la temperatura de máxima combustión de hollín para La(12)U-I es similar a U.

Además de lo discutido anteriormente, se sabe que una gran cantidad de hollín puede hacer dificultoso el contacto hollín-corriente gaseosa-catalizador. Es por esto, que a continuación se impregnaron los discos de los papeles cerámicos catalíticos a evaluar con una suspensión

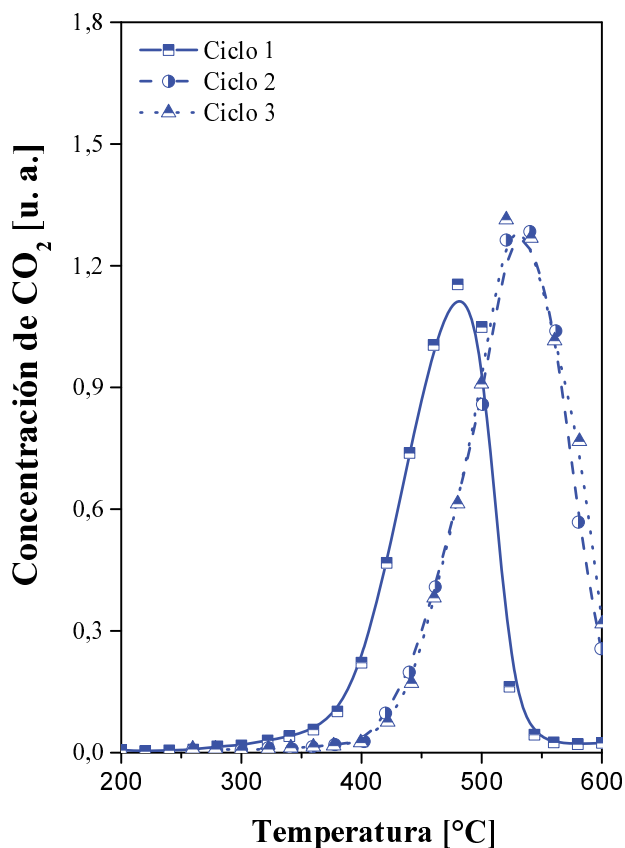


Figura 15: Estabilidad catalítica del sistemas Ba(12)U-I.
Corriente de alimentación de O₂, suspensión de hollín 600 ppm.

de hollín en n-hexano de 300 ppm. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14 c, donde se observan curvas más angostas y temperaturas máximas de combustión de hollín de 420°C para los sistemas que contienen cobalto, estando esta temperatura dentro del rango de la temperatura de los gases de escape a la salida del motor. Además, el comportamiento de Co,Ba(24)U-I y Co,La(24)U-I se asemeja al disminuir la cantidad de hollín de 600 ppm a 300 ppm ya que en este último caso se establece un mejor contacto entre las partículas del hollín y el catalizador. Este efecto es marcadamente más evidente en el caso del catalizador con bario.

Para interpretarlo mejor se analizaron mediante FTIR las muestras Co,Ba(24)U-I y Co,La(24)U-I extraídas del reactor, luego de su evaluación catalítica (Figura 16 a). Se

Tabla 2: Efecto de la presencia de NO en las temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín diésel (TPO), incorporado a los papeles cerámicos a partir de suspensiones de diferente concentración (300 ó 600 ppm).

Papel cerámico	600 ppm, O ₂	600 ppm, O ₂ + NO ₂	300 ppm, O ₂ + NO ₂
	T _M [°C]	T _M [°C]	T _M [°C]
U	540	530	525
La(12)U-I	542	520	530
Co,La(24)U-I	500	420	420
Ba(12)U-I	480	500	480
Co,Ba(24)U-I	500	440	420

encontró que las muestras conteniendo lantano se nitrán formándose La(NO₃)₃ (señales a 1362, 1453 y 1510 cm⁻¹) [6], mientras que las muestras con bario no se nitrán. Por lo que la buena actividad observada para Co,La(24)U-I, tanto cuando se incorpora hollín a través de la suspensión de 300 ppm como a través de la suspensión de 600 ppm, estaría más asociada a la presencia del cobalto. Por otro lado, para Co,Ba(24)U-I, y considerando trabajos anteriores [3] donde se había encontrado que el NO₃⁻ desplaza al CO₃⁼, se estima que durante la reacción se formaría Ba(NO₃)₂ que reaccionaría con hollín (reacción sólido-sólido) oxidándolo y volviéndose a formar el BaCO₃. Esta reacción sólido-sólido se ve favorecida con una mayor dispersión del hollín, lo que justifica la mejora en la actividad de Co,Ba(24)U-I cuando se incorpora el hollín a través de la suspensión de 300 ppm.

La Figura 16 b, por otra parte, presenta los patrones de difracción de rayos X de las muestras evaluadas, pudiendo observarse que no existen diferencias significativas con los patrones de DRX de las muestras frescas mostrados en la Figura 11 b. Esto indicaría que las señales de IR corresponden a especies superficiales.

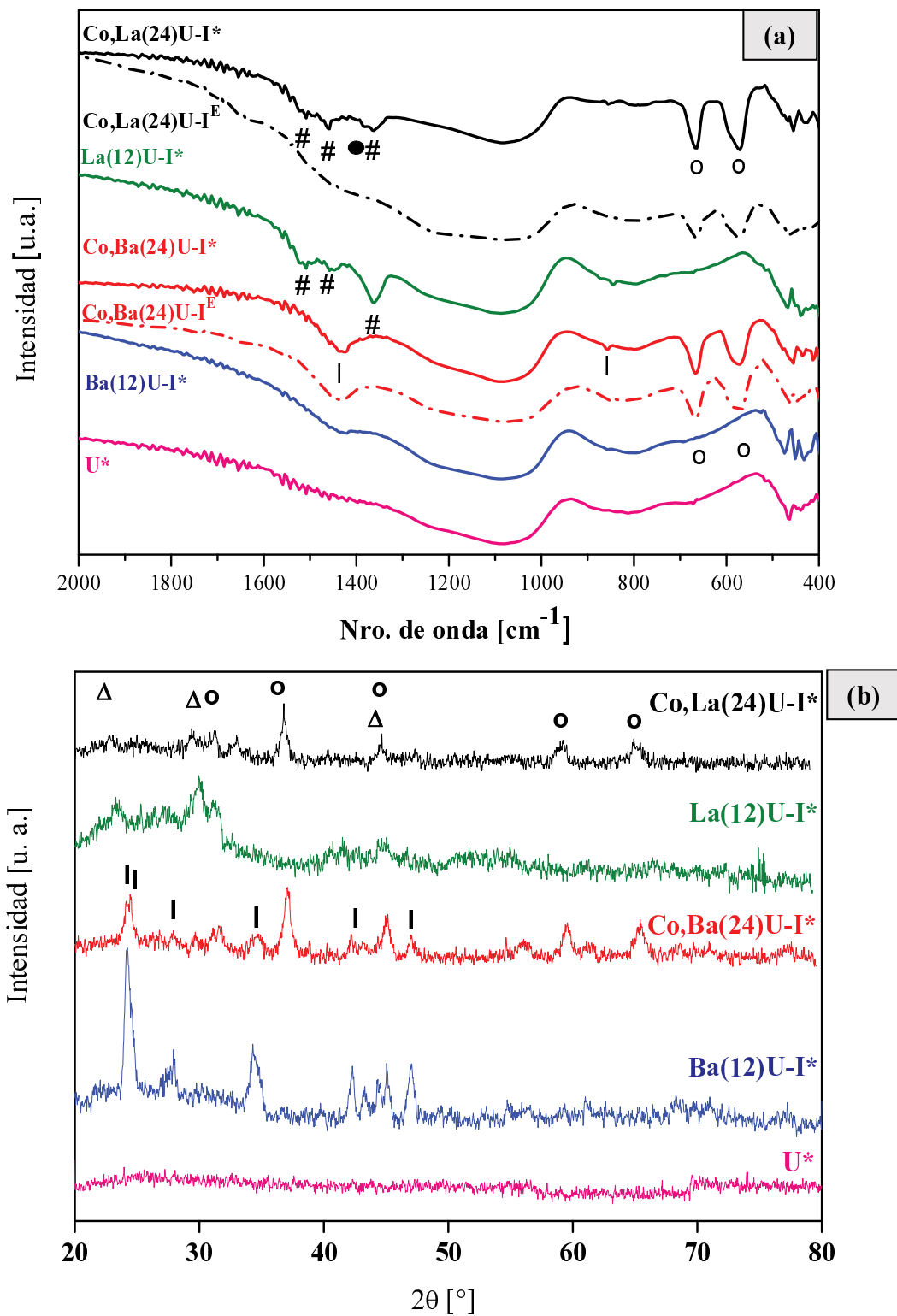


Figura 16: a) FTIR y b) DRX de los papeles cerámicos catalíticos luego de ser evaluados en TPO. Símbolos (*)1 ciclo de evaluación, (^E) 4 ciclos de evaluación, (|) BaCO₃, (°) Co₃O₄, (Δ) La₂O₂CO₃, (#) La(NO₃)₃ y (●) NO₃⁻

4.4. ESTABILIDAD CATALÍTICA

Se realizaron estudios de estabilidad de Co,La(24)U-I y Co,Ba(24)U-I realizando experiencias de TPO e impregnando sucesivamente hollín entre cada evaluación, a partir de la suspensión de 300 ppm de hollín. La Figura 17 muestra las curvas de TPO para los dos sistemas realizando 4 ciclos sucesivos de TPO. Si bien existen diferencias entre el primero y segundo ciclo de evaluación para Co,La(24)U-I y Co,Ba(24)U-I, a partir del tercer ciclo de reacción el comportamiento catalítico de ambos sistemas se asemeja, corriéndose el máximo

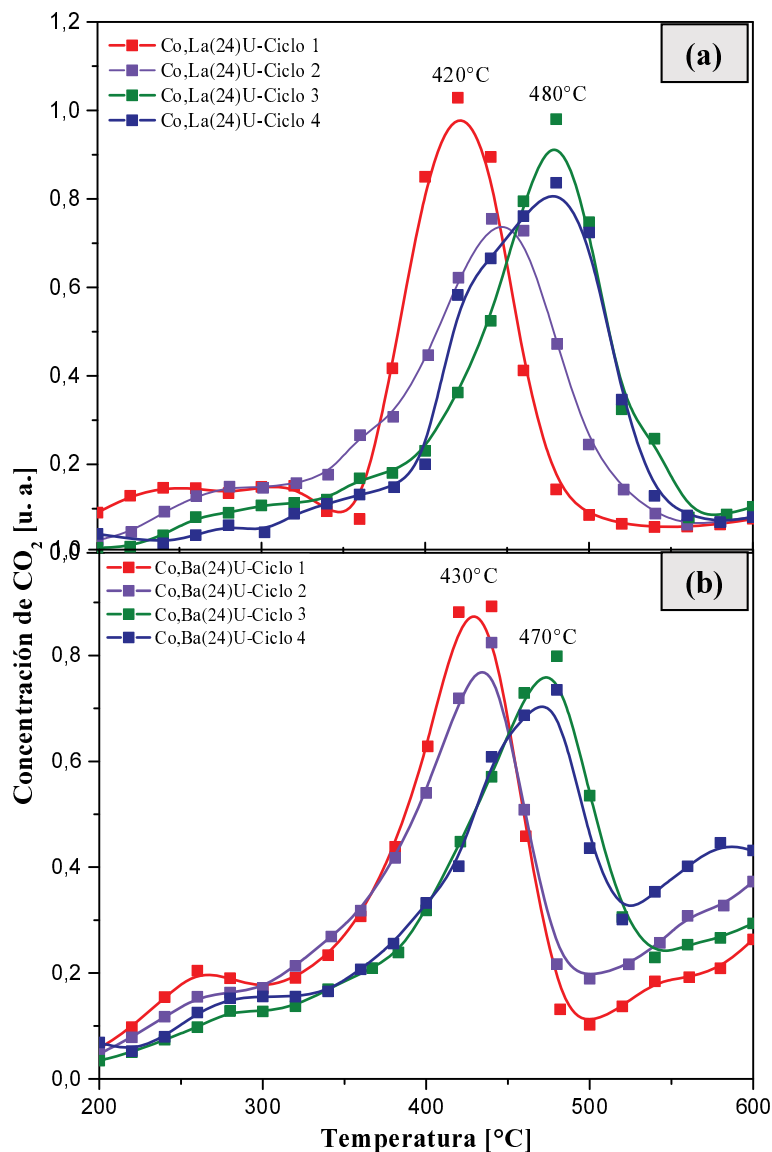


Figura 17: Estabilidad catalítica de los sistemas a) Co,La(24)U-I y b) Co,Ba(24)U-I. Corriente de alimentación O₂+NO, suspensión de hollín 300 ppm.

en el perfil de TPO de 420°C a 480°C para el sistema Co,La (Figura 17 a) y de 430°C a 470°C para el sistema Co,Ba (Figura 17 b). Este comportamiento muy probablemente esté relacionado a la formación de óxidos mixtos entre el cobalto y el lantano o bario (tipo perovskitas LaCoO_3 y BaCoO_3), cuya formación se vería favorecida con las excursiones hasta 600°C durante los sucesivos ciclos de TPO. De acuerdo a lo expuesto en el capítulo 5, la perovskita BaCoO_3 confería estabilidad catalítica al sistema Co,Ba,K(5)-N-I, aunque en este caso la estabilización del sistema arrojaba un valor de T_M próximo a 390°C, mientras que aquí T_M ronda los 470-480°C. La mayor actividad del sistema Co,Ba,K(5)-N-I estaría asociada tanto a la presencia de K como al elevado contenido de CeO_2 (20 %p/p). Refuerza este razonamiento el hecho de que no se observan especies nitradas en los espectros FTIR para las muestras Co,La(24)U-I^E y Co,Ba(24)U-I^E.

4.5. VARIACIÓN EN LA CANTIDAD DE FASE ACTIVA

Se estudió el efecto de la cantidad de fase activa incorporada de los sistemas catalíticos conteniendo Co,Ba y Co,La, disminuyéndola para obtener sistemas catalíticos con una cantidad de fase activa igual a la utilizada con los sistemas Co,Ce(12)U-I y Co,Ba,K(12)U-I

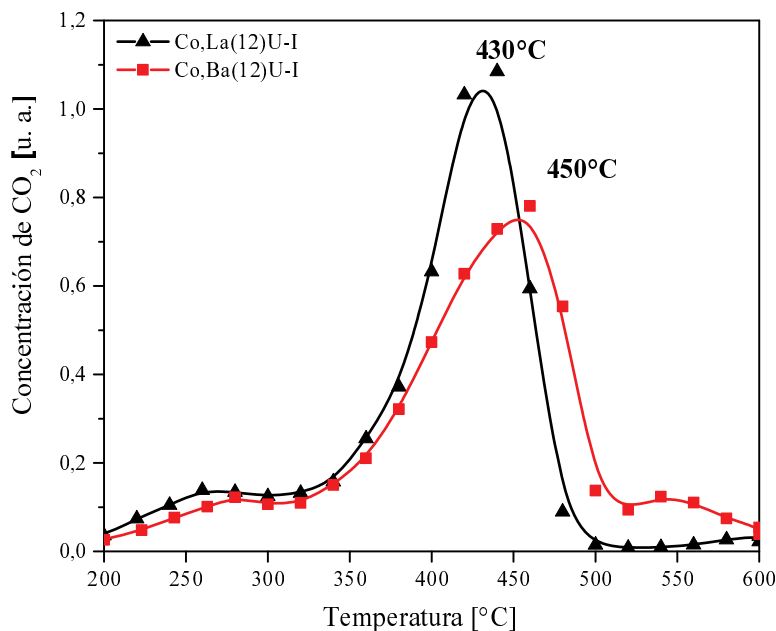


Figura 18: Perfiles de TPO de las muestras que contienen Co,La y Co,Ba con 12% de fase activa total. Corriente de alimentación O_2+NO , suspensión de hollín 600 ppm

(inciso 3.2), con el fin de obtener sistemas catalíticos comparables. Para esto, se disminuyó de 24% p/p de fase activa total (Co,Ba o Co,La) agregada a 12% p/p preparando soluciones precursoras con 6% p/p de cada elemento catalítico, quedando conformados así papeles cerámicos catalíticos denominados Co,Ba(12)U-I y Co,La(12)U-I. Finalmente estos papeles se impregnaron con una suspensión de hollín de 600 ppm, se dejaron secar 24 horas a temperatura ambiente y se evaluaron catalíticamente en el equipo de TPO.

Los resultados mostrados en la Figura 18 indican que al disminuir casi a la mitad el contenido de catalizador, la T_M solo disminuye en 10°C, puesto que se obtuvieron valores de T_M de 430°C y 450°C para Co,La(12)U-I y Co,Ba(12)U-I respectivamente, mientras que las T_M fueron de 420°C y 440°C para Co,La,(24)U-I y Co,Ba(24)U-I respectivamente, evaluadas en iguales condiciones (Figura 14 b).

5. CONCLUSIONES

Se logró obtener papeles cerámicos catalíticos que fueron aplicados a la combustión de hollín diésel. Con preparaciones basadas en el uso de ulexita natural como ligante e incorporando diferentes sistemas catalíticos se obtuvieron estructuras manipulables y resistentes mecánicamente, capaces de alojar partículas catalíticas dispersas en toda la matriz fibrosa.

Al agregar 5% p/p respecto a la masa del papel del sistema catalítico de Co,Ce se observó la formación de aglomerados compuestos de CeO_2 y Co_3O_4 , los cuales se encuentran sobre las fibras cerámicas como depósitos aislados, es decir dejando fibras cerámicas libres de recubrimiento catalítico. La diferencia encontrada al aumentar la cantidad de fase activa al 12% p/p fue una mayor cantidad de dichos aglomerados, aunque continuaban formándose de manera aislada. Mientras que al agregar Co, Ba y K se observó una distribución más homogénea de éstos sobre las fibras cerámicas, observándose además la formación de agrupaciones catalíticas “con apariencia de fundidas” que pueden distribuirse sobre las fibras cerámicas, esto es debido a la acción de la sales de K. En este sistema, se identificaron fases de Co_3O_4 sin geometría definida y de $BaCO_3$ en forma de filamentos cuando la cantidad de fase activa total fue del 5% p/p. Particularmente cuando la cantidad agregada de fase catalítica fue del 12% p/p se obtuvo un recubrimiento total y uniforme de las fibras cerámicas

con partículas de Co_3O_4 de 1 a 2 μm y partículas de BaCO_3 con morfología ovalada de 10 a 12 μm de largo.

Por otra parte, la incorporación de lantano a papeles cerámicos con ulexita natural, produjo agregados, fundamentalmente constituidos por $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, mientras que cuando solo de agregó bario, éste se depositó en los papeles en forma de filamentos de BaCO_3 . El posterior agregado de cobalto a estos papeles cerámicos generó hojuelas de Co_3O_4 recubriendo gran parte de las fibras cerámicas.

Los papeles cerámicos catalíticos utilizando ulexita natural como ligante resultaron activos para la combustión de hollín diésel, principalmente los que contienen cobalto formando parte de la fase activa.

Al evaluar sistemas conteniendo Co y Ba o Co y La, donde el rol del elemento básico es entrapar NO_x y proveer oxígeno reactivo a los centros Co-hollín, mientras que el rol del elemento de transición es favorecer la oxidación del hollín debido a su carácter redox, se obtuvieron buenos resultados, pero presentan una desactivación parcial corriéndose T_M de 420 a 480°C y de 430 a 470°C para Co,La(24)U-I Co,Ba(24)U-I respectivamente cuando se los somete a ciclos sucesivos de impregnación con hollín y evaluación catalítica. Además, al disminuir la cantidad de fase activa incorporada de 24 a 12% p/p se observa que las T_M se corren hacia valores mayores (T_M 430°C para Co,La(12)U-I y T_M 450°C para Co,Ba(12)U-I).

Al estudiar los sistemas de Co,Ce y Co,Ba,K con 5% p/p de fase catalítica total, se obtuvieron temperaturas de velocidades máximas de combustión altas, cercanas al quemado no catalítico del hollín. Con aumento de fase activa se observó una mejora notable obteniéndose T_M de 440° y 410°C para 12 y 24% p/p de fase activa con el sistema Co,Ce mientras que para el papel cerámico que contiene Co, Ba y K se obtuvo una T_M de 410 a partir del 12% de fase activa agregada.

Para finalizar, de todos los sistemas evaluados para papeles cerámicos con ulexita natural y considerando una misma cantidad de fase activa incorporada al soporte catalítico el mejor valor de temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín se obtuvo para la muestra que contiene K, es decir el sistema Co,Ba,K(12)U-I con una T_M de 410°C.

Este valor puede considerarse bueno en función de la temperatura de salida de los gases de escape de los motores diésel, lo que incentiva a continuar en la investigación de este tipo de sistemas para su aplicación tecnológica ya que son buenos candidatos para la regeneración pasiva de un filtro catalítico de hollín diésel.

Es por esto que en el próximo capítulo se emplean papeles cerámicos catalíticos en un banco de pruebas montado para tal fin. En éste, además de observar el comportamiento mecánico de los papeles, se coleccionará hollín en condiciones de funcionamiento real de un motor, para luego evaluar catalíticamente el hollín coleccionado mediante TPO en el laboratorio.

De todos los papeles aplicados para oxidación de hollín diésel, listados en la Tabla 3 en la cual se incluyen los sistemas analizados en los capítulos 5 y 6, se considerarán para el ensayo en banco los que no contienen catalizador y todos los que involucran T_M que estén en el rango de la temperatura de los gases de escape a la salida del motor (menores a 480°C) exceptuando los preparados con impregnación por spray seco, ya que este tipo de impregnación no se ha logrado escalar para papeles de mayor tamaño, al igual que se exceptuaron los papeles sin ligante con catalizador, los cuales a pesar de resultar activos no poseen la resistencia mecánica necesaria para soportar el flujo de gases dentro del caño de escape.

Tabla 3: Temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín de los papeles cerámicos catalíticos preparados (Capítulos 5 y 6).

Nro	Papel cerámico catalítico	T_M [°C]	Estabilidad
1	W (<i>Combustión no catalítica</i>)	550	S/D
2	Co,Ba,K(5)W-I	430	S/D
3	Co,Ce(5)W-I	430	S/D
4	N	485	S/D
5	Co,Ba,K(5)N-I	390	Estable
6	Co,Ba,K(5)N-S	390	Desactivación parcial
7	Co,Ce(5)N-I	480	Desactivación
8	Co,Ce(5)N-S	453	Desactivación

9	U	530	S/D
10	Co,Ba,K(5)U-I	500	Estable (Anexo 3)
11	Co,Ce(5)U-I	560	S/D
12	Co,Ba,K(12)U-I	410	S/D
13	Co,Ce(12)U-I	440	S/D
14	Co,Ba,K(24)U-I	410	S/D
15	Co,Ce(24)U-I	410	S/D
16	Co,Ba(12)U-I	450	S/D
17	Co,La(12)U-I	430	S/D
18	Co,Ba(24)U-I	440	Desactivación parcial
19	Co,La(24)U-I	420	Desactivación parcial

S/D: sin datos

6. REFERENCIAS

- [1] S. Leonardi, F. Tuler, E. Gaigneaux, D. Debecker, E. Miró, V. Milt; Novel ceramic paper structure for diesel exhaust purification, *Environ. Sci. Pollut. R.* 25 (2018) 35276–35286.
- [2] A. Khalaji, M. Nikookar, K. Fejfarova, M. Dusek, Synthesis of new cobalt (iii) schiff base complex: a new precursor for preparation Co_3O_4 nanoparticles via solid-state thermal decomposition, *J. Mol. Struct.* 1071 (2014) 6–10.
- [3] V. Milt, C. Querini, E. Miró, M. Ulla; Abatement of diesel exhaust pollutants: NO_x adsorption on Co, Ba, K/CeO₂ catalysts, *J. Catal.* 220 (2003) 424–432.
- [4] S. Leonardi, M. Zanuttini, E. Miró, V. Milt; Catalytic paper made from ceramic fibres and natural ulexite. Application to diesel particulate removal, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 394–403
- [5] V. Milt, M. Ulla, E. Miró, NO_x trapping and soot combustion on BaCoO_{3-y} perovskite: LRS and FTIR characterization, *Appl. Catal. B* 57 (2005) 13–21.
- [6] E. Ion, B. Malic, I. Arcon, J. Padeznic Gomilšek, A. Kodre, M. Kosec; Characterization of lanthanum zirconate prepared by a nitrate-modified alkoxide synthesis route: from sol to crystalline powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 569–575.

Capítulo 7

*Ensayos de los papeles
cerámicos catalíticos en banco de
pruebas*

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los capítulos anteriores se presentó la elaboración de papeles cerámicos, la evaluación de su resistencia mecánica para facilitar su manipulación, y luego de incorporarles diferentes sistemas catalíticos, la evaluación de los mismos en condiciones de reacción. Como una de las aplicaciones propuestas para los papeles es su empleo como filtros catalíticos de partículas para motores de vehículos diésel, tanto livianos como pesados, una vez determinados los sistemas catalíticos posibles se los probó en un banco de pruebas.

En las siguientes secciones se presenta el montaje del banco de pruebas que se realizó en conjunto profesores de diferentes Talleres (Mecánica, Metalurgia, Electricidad y Electrónica) de la Escuela Industrial Superior anexa a la Facultad de Ingeniería Química (FIQ, UNL), construido con el fin de exponer los papeles cerámicos catalíticos a corrientes de gases de escape reales provenientes del funcionamiento de un motor diésel.

Se diseñó también, una carcasa metálica capaz de alojar 8 papeles cerámicos, la cual se acopló al caño de escape a la salida del motor. Una vez expuestos los papeles, éstos actuaron como filtros de hollín, y luego se evaluaron en el equipo de oxidación a temperatura programada del laboratorio para analizar la actividad catalítica.

Por otra parte se estudiaron las diferencias entre el hollín real (colectado directamente del banco de pruebas) y el hollín de laboratorio (suspensión de 600 ppm de hollín en n-hexano).

2. DESCRIPCIÓN DEL BANCO DE PRUEBAS

2.1. CARACTERÍSTICAS DEL BANCO DE PRUEBAS

Se montó un banco de pruebas que consta de un motor diésel, con las siguientes características:

Marca: Fiat 1.7 Td; número de cilindros: 4 en línea; Cilindrada: 1,697 cm³; Diámetro por carrera: 82,6 x 79,2 mm; Distribución: 1 árbol de levas a la cabeza; Válvulas por cilindro: 2;

Alimentación: inyección indirecta con turbocompresor; relación de compresión 20,3:1; Potencia máxima 72 CV a 4500 rpm. Torque máximo 14 kgm a 2.575 rpm.

El motor es monitoreado mediante un tablero de control (Figura 1) con instrumentos tipo analógico. Las variables operativas que se controlan son: número de revoluciones del motor



Figura 1: Tablero de control para monitorear la variables, del motor del banco de pruebas

(rpm); temperatura y presión de aceite, temperatura del refrigerante y presión del turbocompresor, voltaje de la batería. Además, cuenta con sensores de funcionamiento del electroventilador, alternador, bomba de agua y bujías de precalentamiento.

2.2. DISEÑO DE LA CARCASA METÁLICA

La carcasa metálica fue diseñada de manera tal que puede alojar en su interior hasta ocho papeles cerámicos catalíticos de geometría cuadrada de 11 cm de lado. Estos papeles deben colocarse paralelos al flujo de gases, de lo contrario el primer papel filtraría el mayor porcentaje de hollín contenido en la corriente gaseosa, y esto produciría el taponamiento del mismo por la formación de una “torta de hollín” lo cual aumenta la caída de presión en el caño de escape y puede producir problemas en el funcionamiento del vehículo [1]. Entonces, al disponer los papeles cerámicos paralelos al flujo se debió encontrar la manera de forzar la corriente de gases a atravesar los filtros; para esto se taparon alternadamente los canales, tomando como referencia los monolitos de canales tapados alternadamente que se utilizan como filtro de partículas [2].

En la Figura 2 se muestra el prototipo y ensamblado de la carcasa metálica diseñada, donde puede observarse el exterior (Figura 2 a) compuesto por un cubo de acero al carbono con dos prismas piramidales, uno de entrada y otro de salida, que hacen de adaptadores desde la sección transversal del caño de escape a la sección del cubo donde estarán alojados los

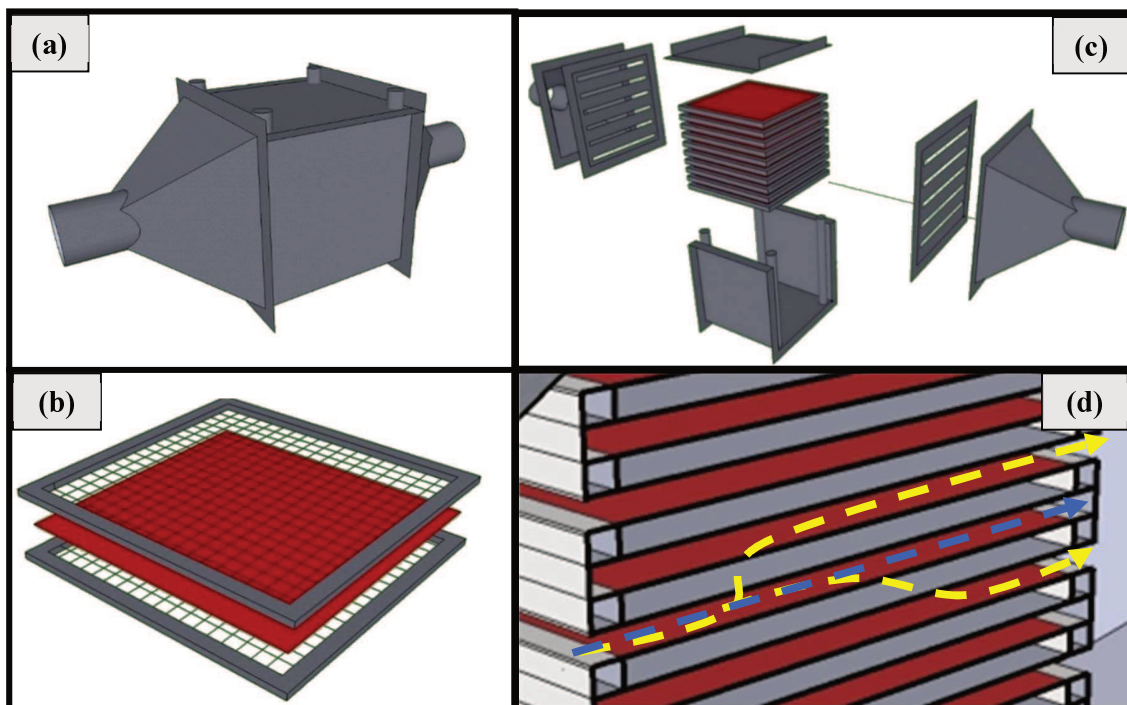


Figura 2: Prototipo de carcasa metálica. a) Carcasa exterior, b) Papel cerámico (rojo) entre mallas metálicas, c) Despiece y d) Canales tapados alternadamente.

papeles cerámicos catalíticos. Dentro de este cubo se colocan 8 contenedores de papeles (en rojo) que constan de dos mallas metálicas cuadradas de acero inoxidable, con una luz de malla de 1 mm, las cuales tienen perforadas las cuatro esquinas de los marcos que las contienen para asegurarlas al resto de la carcasa (Figura 2 b). En el despiece mostrado en la Figura 2 c se aprecian dos placas metálicas (una a la entrada y otra a la salida) con canales perforados, que cumplen la función de tapar alternadamente los canales. El fin de este diseño es que el flujo ingrese por un canal y al verse obstruido (indicado con flecha azul), se vea obligado a atravesar los papeles superior e inferior del canal (indicado con flechas amarillas) (Figura 2 d). Por otra parte los canales adyacentes se encuentran con la entrada bloqueada de manera de asegurar que no ingrese flujo gaseoso por los mismos; de esta manera se asegura que los papeles cerámicos solo filtren por una cara, y como se discutirá más adelante, esto optimiza el funcionamiento de la carcasa.

2.3. MONTAJE DE BANCO DE PRUEBAS

De acuerdo al diseño propuesto en el inciso anterior se ensamblaron las partes de la carcasa para obtener el filtro catalítico. En la Figura 3 a se muestra la carcasa exterior terminada, mientras que en la Figura 3 b se observa la disposición de las mallas metálicas que contienen los papeles en el interior de la carcasa.

Por otra parte, una vez obtenidas todas las piezas del banco de pruebas se procedió al montaje del mismo. La carcasa se acopló al caño de escape mediante juntas resistentes a alta temperaturas, como se muestra en la Figura 3 c, y por último, en la Figura 3d, se muestra una foto completa del banco de pruebas, donde puede verse la disposición de los diferentes componentes, el tanque de combustible, el motor y la carcasa metálica acoplada al caño de escape que posee un silenciador antes del tramo final.

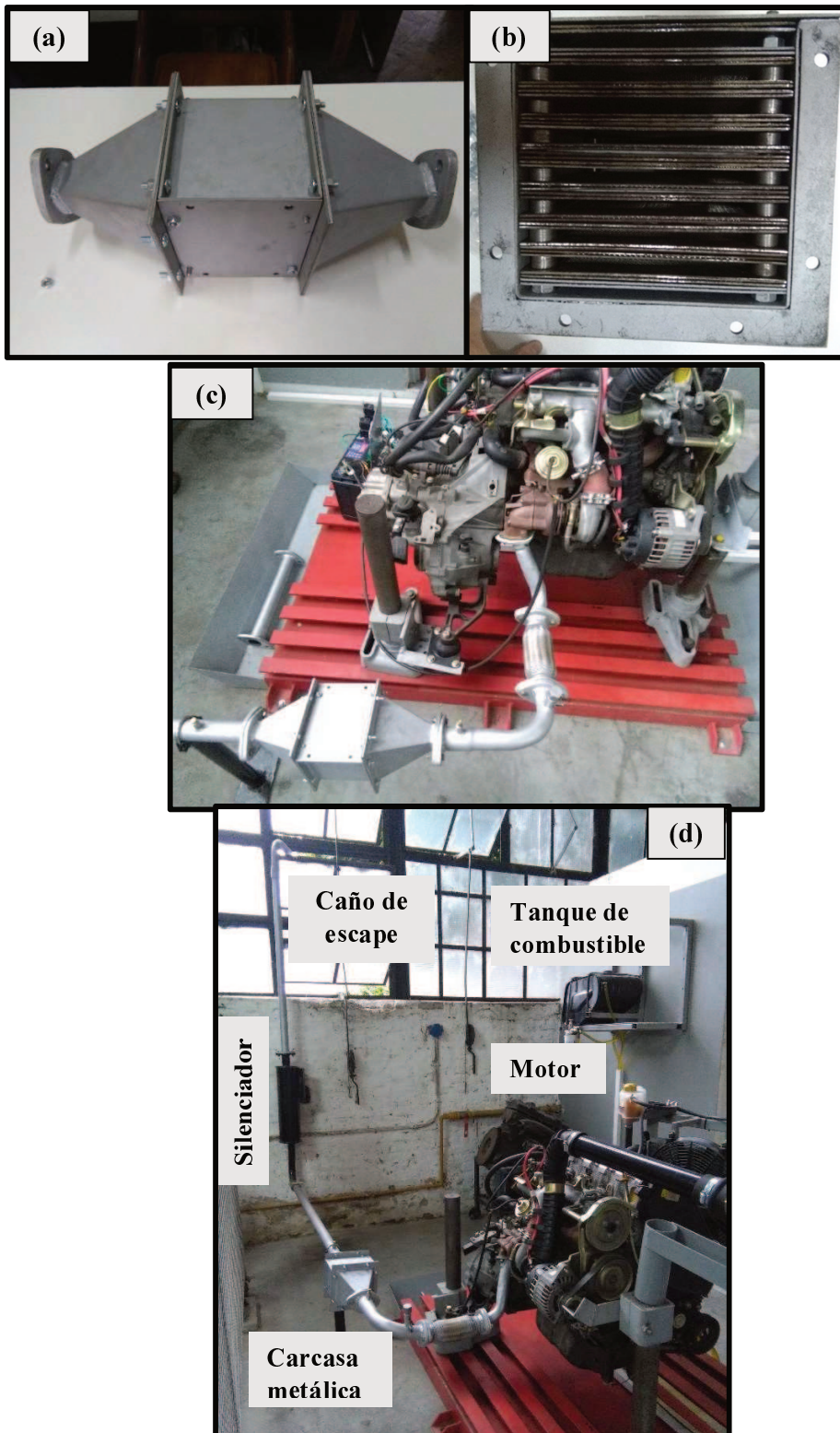


Figura 3: Fotos del banco de pruebas montado. a) Carcasa exterior del filtro, b) Disposición de las mallas metálicas en el interior de la carcasa, c) motor con la carcasa acoplada y d) Banco de pruebas con sus partes constitutivas (el panel de control se muestra en la Figura 1).

3. PUESTA A PUNTO DEL BANCO DE PRUEBAS

3.1. CONDICIONES DE LOS ENSAYOS EN BANCO DE PRUEBAS

Los ensayos de funcionamiento consistieron en una serie de pasos que comienzan con el encendido del motor y la espera hasta la temperatura normal de funcionamiento (95°C aproximadamente, correspondiente al circuito de refrigeración, normalmente leída en el tablero del vehículo). En las distintas pruebas se contemplaron distintos tiempos de funcionamiento, diferentes regímenes con aceleraciones instantáneas y monitoreo de las temperaturas de los gases de escape, caída de presión en la carcasa con un manómetro de agua y recolección de hollín.

En general el tiempo máximo de los ensayos fue de 1h, siendo la temperatura de la carcasa 280°C, con el motor funcionando a 3800 rpm.

3.2. PRIMERAS PRUEBAS DE FILTRACIÓN

Se realizaron las primeras pruebas para evaluar la resistencia de los papeles a la corriente de gases (aproximadamente 10 m³/min en régimen de funcionamiento) y para esto se colocaron en la carcasa metálica papeles cerámicos sin catalizador.

Una vez transcurrido el ensayo se retiraron los papeles y se observó una gran capacidad de filtración de todos los papeles cerámicos. En la Figura 4 se muestran los papeles luego del ensayo y puede observarse cómo quedó retenido el hollín en los papeles. Se encontró también que la deposición ocurre en ambas caras de cada papel aunque en todos los casos se encontró una de las caras con mayor cantidad de material particulado. Esto último implica que la forma de alternar los canales dentro de la carcasa no funcionó correctamente, lo que llevó a que una fracción de los gases de escape haya atravesado toda la carcasa sin pasar por ninguno de los filtros.

Finalmente se hicieron remodelaciones en el diseño para lo cual se eliminaron las placas con canales perforados que se colocaban a la entrada y a la salida de la carcasa. En lugar de esto, se soldaron a cada una de las mallas, caños metálicos con un espesor igual a la altura del

canal entre papeles de manera de asegurar que cada canal quede tapado alternadamente de manera correcta.

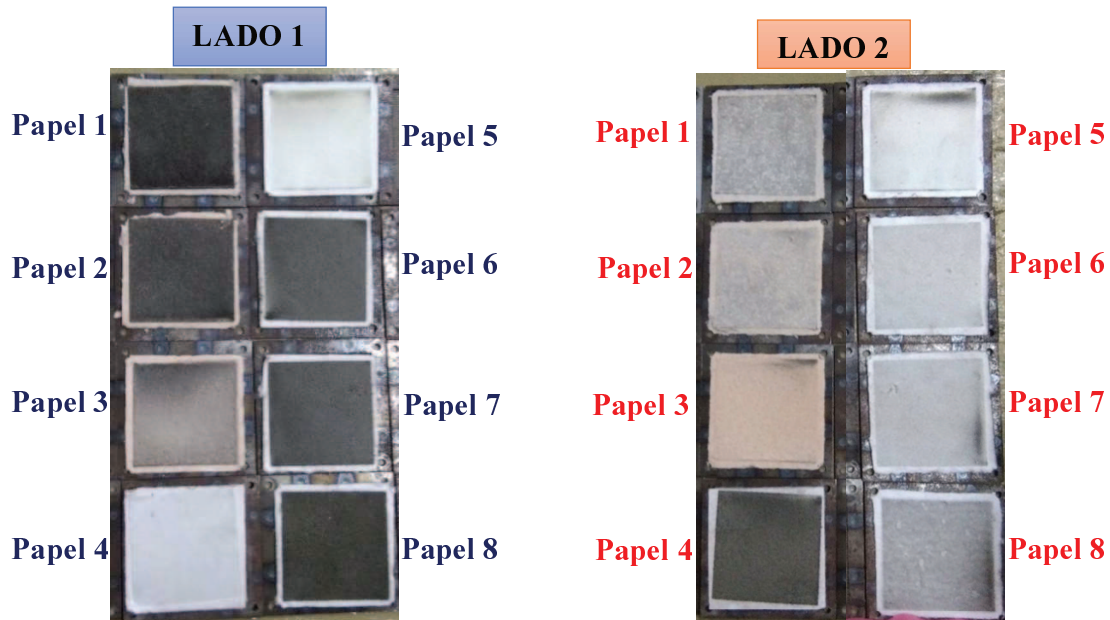


Figura 4: Papeles cerámicos luego del primer ensayo en banco de pruebas. Ambas caras de cada papel

Para una mejor comprensión de los resultados de combustión catalítica, previo a continuar con el estudio de optimización de las condiciones de ensayo en el banco de pruebas se analizarán las características del hollín obtenido en el banco en comparación con aquellas del hollín utilizado en los Capítulos anteriores.

4. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE HOLLÍN

El hollín colectado en banco de pruebas bajo las condiciones de funcionamiento real de un motor se lo denominó BenchSoot, mientras que el hollín obtenido por el quemado directo de diésel según se describió en el Capítulo 2 inciso 5.3.1. se denominó LabSoot. Ambos tipos de compuestos fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante espectroscopias Raman

y FTIR, para identificar los grupos funcionales, y se realizaron ensayos termogravimétricos (TGA-SDTA) con el fin de observar evoluciones térmicas en atmósfera oxidante.

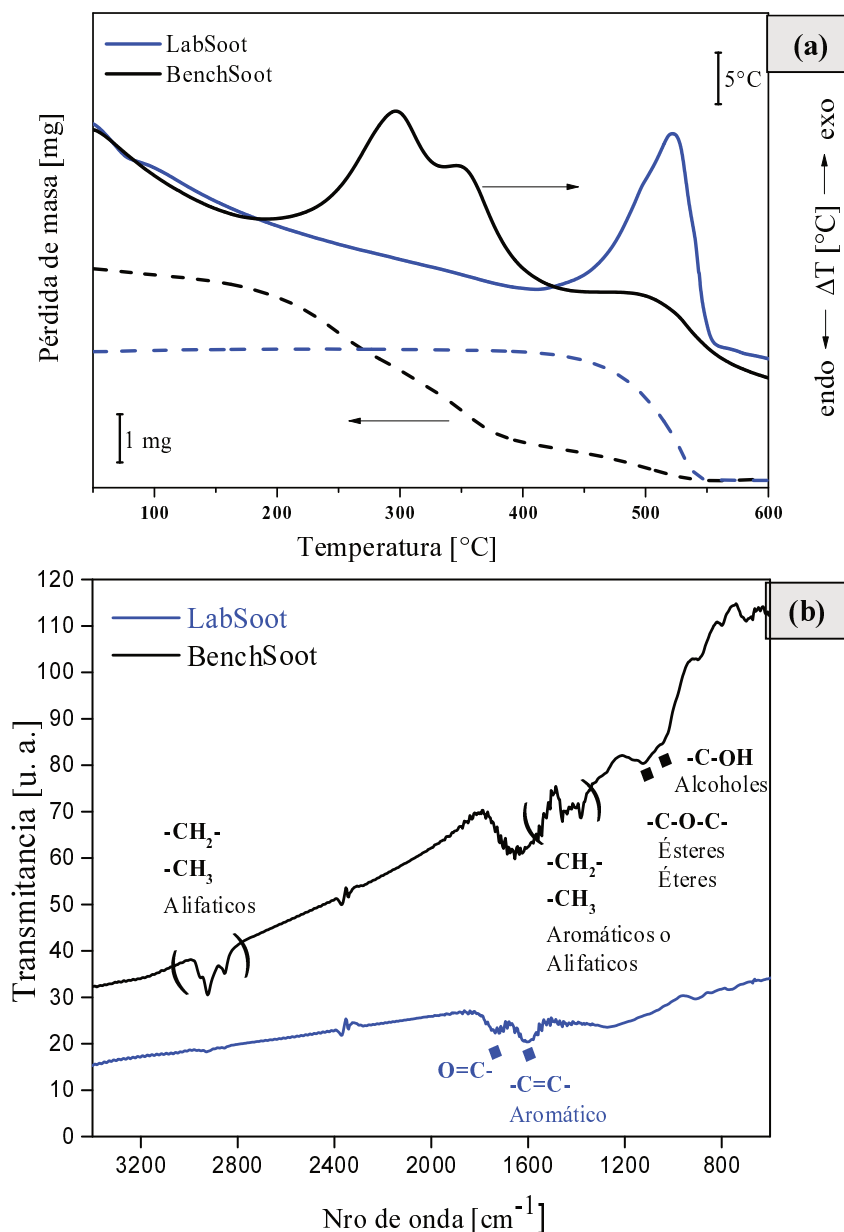


Figura 5: a) Análisis termogravimétrico (TG y SDTA) y b) espectros FTIR de las muestras de hollín BenchSoot y LabSoot

En el análisis termogravimétrico mostrado en la Figura 5 a se observa una pérdida de masa del 95,5% del LabSoot entre 420 y 550°C la cual corresponde a la combustión no catalítica de hollín, observándose en forma correspondiente un pico exotérmico a 522°C en el perfil SDTA. La composición de las cenizas remanentes luego del tratamiento térmico hasta 600°C

(cuyo contenido fue 4,5%p), determinada por XRF, indicó la presencia de calcio como componente mayoritario (85,9%), junto con cantidades menores de S, Zn y Cu.

Por otra parte, al analizar el hollín proveniente del banco de pruebas, se encontró una disminución de masa entre 200 y 420°C, acompañada por una evolución exotérmica con máximos a 297 y 349°C observada en el perfil SDTA correspondiente, junto con otra disminución de masa en el rango 420-600°C, con máximo a 500°C (evolución exotérmica) en el perfil SDTA. De acuerdo al perfil de TGA, los dos primeros picos de la curva SDTA corresponderían al quemado de hidrocarburos contenidos en las partículas de hollín, mientras que el pico observado a mayor temperatura corresponde al quemado del núcleo carbonoso de las partículas de hollín. Luego del tratamiento hasta 600°C permanece una fracción importante de cenizas (que en su mayor parte no corresponden al hollín sino a impurezas arrastradas en la toma de muestra) la cual no se evidencia en la Figura 5 a puesto que su contenido se restó, para un mejor análisis de las curvas. Su composición, obtenida por XRF, indicó la presencia S, Ca, Mg, Zn y Mn, provenientes los dos primeros del combustible diésel (el cual contiene 10 ppm S) y los demás elementos, fundamentalmente, del aceite lubricante del motor.

Comparando los perfiles de TGA y SDTA de las dos muestras de hollín analizadas (LabSoot y BenchSoot) puede observarse que existe una variación tanto en la composición como en la cantidad (fracción) de hidrocarburos adsorbidos y de la fracción carbonosa del hollín. La menor temperatura de quemado de esta última que se observa para BenchSoot (500°C vs. 522°C para LabSoot) muy probablemente esté asociada a la presencia de Fe₂O₃, proveniente de la recolección del hollín de las paredes de la carcasa metálica, y del Mn, detectada por FRX.

Es importante destacar que si bien debido al método de recolección del hollín del banco de pruebas el mismo contiene cantidades apreciables de Fe₂O₃ que modificarían su temperatura de combustión en la experiencia de TGA, el mismo no estaría presente en el hollín de banco (BenchSoot) utilizado en las experiencias en el equipo de TPO puesto que para las mismas el hollín se incorporó directamente desde los gases de escape del motor a la estructura filtrante (papel cerámico catalítico).

Para profundizar en este estudio se caracterizaron por FTIR las muestras y en la Figura 5 b

se muestran los espectros correspondientes [3], indicándose la asignación de señales en función del tipo de compuestos adsorbidos sobre ambas muestras de hollín. BenchSoot presenta señales entre 2960 y 2850 cm^{-1} atribuidas a estiramientos tanto asimétricos como simétricos del enlace C-H de metilenos y una señal intensa a 1384 cm^{-1} del enlace C-H de los metilos que conforman los hidrocarburos alifáticos [4]. A 1610 cm^{-1} se encuentra una señal ancha indicando la presencia de enlaces aromáticos C=C [5]. Las señales a 1040 y 1110 cm^{-1} son debidas al stretching de enlaces C-O de grupos C-OH, C-O-C y C-O que corresponden a grupos funcionales de alcoholes, éteres y ésteres, respectivamente. Por otra parte, las señales encontradas para LabSoot indican presencia de compuestos aromáticos, evidenciados por la señal a 1610 cm^{-1} del enlace C=C, mientras que a 1725 cm^{-1} se observa la señal del grupo carbonilo [4]. El menor contenido de HC alifáticos y componentes volátiles en LabSoot está asociado a la mayor temperatura y tiempo a los cuales está sometido el combustible diésel durante la etapa de preparación del hollín en el laboratorio y al posterior secado en estufa. Es por esto que las señales encontradas por FTIR corresponderían a especies superficiales en el caso de LabSoot, puesto que no se evidencia pérdida de masa en el perfil de TGA en la zona de 200 a 420°C ni tampoco se observa ningún pico exotérmico en esa región en la curva SDTA correspondiente.

Contemplando los resultados de TGA/SDTA y FTIR para BenchSoot, el pico SDTA con máximo a 297°C probablemente correspondería a la combustión de HC alifáticos (más reactivos en atmósfera oxidante) mientras que la señal a 349°C estaría asociada al quemado de HC aromáticos y oxigenados.

Por otro lado, las partículas de hollín (LabSoot) también se caracterizaron mediante espectroscopia Láser Raman y los espectros de LRS correspondientes se muestran en la Figura 6 a para LabSoot y 6 b para BenchSoot. El espectro Raman está compuesto por el pico G, alrededor de 1580 cm^{-1} , y el pico D, alrededor de 1380 cm^{-1} , y se puede deconvolucionar a partir de cinco contribuciones, según Sadezky et al. [6] (Tabla 1).

El porcentaje de carbono grafitico (% GC) se calculó como $100 \cdot IG/IT$, donde IG es la intensidad (área de pico) del pico G e incluye el pico D2, e IT es la sumatoria de las áreas de las cinco contribuciones (G+D1+D2+D3+D4). El porcentaje de carbono grafitico así obtenido fue % GC = 30,6% para LabSoot, mientras que para BenchSoot es 27,1%. Por otra parte se observa un incremento en la cantidad de carbón amorfo para la muestra extraída del banco de pruebas siendo de 24,2 % para BenchSoot y de 5,7% para LabSoot. Este tipo de carbón es más fácil de quemar respecto al carbono grafitico, lo cual influirá en las evaluaciones de oxidación a temperatura programada [7]. Este resultado será considerado en los ensayos

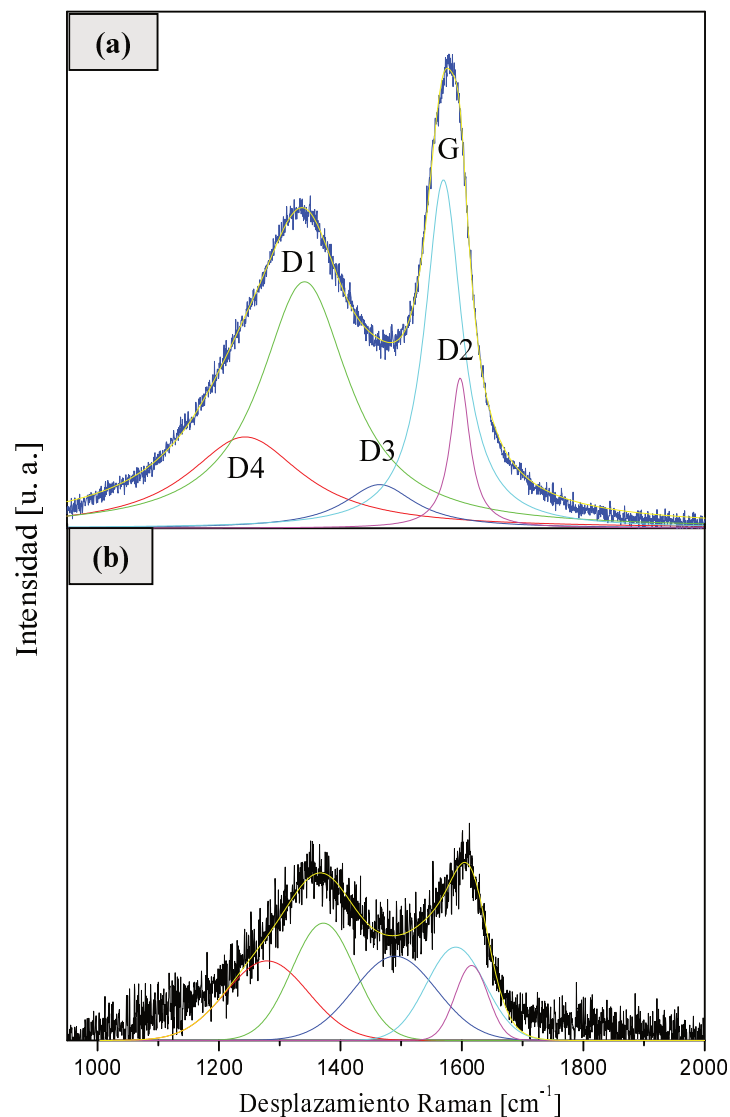


Figura 6: Espectroscopía Raman de BenchSoot y LabSoot

de TPO, que se describen a continuación, sugiriendo además que el pico a 349°C del perfil SDTA de BenchSoot pudiese tener además alguna contribución del quemado del carbón amorfo.

Tabla 1: Espectro Raman de LabSoot – Convolución de señales

<i>Banda</i>	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Área LabSoot	Área BenchSoot	Modo de vibración
<i>G</i>	1590	18612,2	3179,3	Red grafitica ideal (simetría E _{2g})
<i>D1</i>	1372	31854,5	4446,8	Red grafitica desordenada (simetría A _{1g})
<i>D2</i>	1616	4185,8	1478,9	Red grafitica desordenada (simetría E _{2g})
<i>D3</i>	1490	4490,1	4162,8	Carbón amorfo
<i>D4</i>	1279	15299,9	3937,3	Red grafitica desordenada (simetría A _{1g})

5. PAPELES PREPARADOS PARA ENSAYOS EN BANCO DE PRUEBAS

Continuando con los ensayos en banco de pruebas, se prepararon los papeles cerámicos catalíticos mencionados en el capítulo 6 inciso 5, se colocaron dentro de la carcasa metálica modificada de manera que los canales quedaran alternados adecuadamente, y se sometieron a ensayos en el banco de pruebas.

Una vez obtenido el papel cerámico, ya sea con ligante de nanopartículas de CeO₂ (Capítulo 5) o con ulexita natural (Capítulo 6), se cortaron en forma cuadrada de 11 x 11 cm cada lado (Figura 7 a), se impregnaron con las suspensiones precursoras de ambas caras del papel (Figura 7 b) y se los dejó secar en estufa durante 90 min a 80°C para evitar que las soluciones decanten sobre una cara del papel, y así obtener una impregnación homogénea y finalmente se los calcinó a 600°C durante 2h (Figura 7 c).

Los papeles ensayados en banco fueron previamente impregnados con soluciones precursoras preparadas en las proporciones indicadas en el capítulo 2 inciso 2.5.2., agregando un %p/p de fase activa respecto a la masa de papel cerámico indicada entre paréntesis a continuación, evaluando también papeles cerámicos sin ligante y/o sin catalizador.

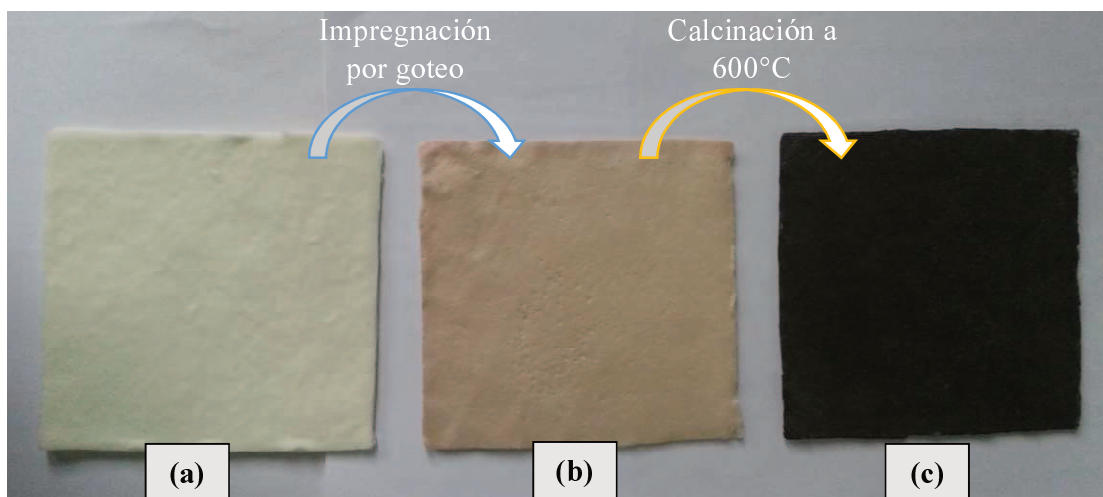


Figura 7: Pasos de la preparación de los papeles cerámicos para ensayo en banco de pruebas. a) Papel cerámico de 11x11 cm, b) Papel cerámico impregnado con suspensión precursora mixta, c) papel cerámico catalítico calcinado a 600°C.

- 1) **W:** Sin Ligante
- 2) **N:** Ligante Nyacol de CeO_2 (Capítulo 3 inciso 2)
- 3) **Co,Ce(5)N-I:** Ligante Nyacol de CeO_2 (Capítulo 3 inciso 2).
- 4) **Co,Ba,K(5)N-I:** Ligante Nyacol de CeO_2 (Capítulo 3 inciso 2).
- 5) **U:** Ligante Ulexita natural (Capítulo 6 inciso 2)
- 6) **Co,Ce(12)U-I:** Ligante Ulexita natural (Capítulo 6 inciso 2).
- 7) **Co,Ba,K(12)U-I:** Ligante Ulexita natural (Capítulo 6 inciso 2)
- 8) **Co,Ce(24)U-I:** Ligante Ulexita natural (Capítulo 6 inciso 2).
- 9) **Co,Ba,K(24)U-I:** Ligante Ulexita natural (Capítulo 6 inciso 2)
- 10) **Co,Ba(12)U-I:** Ligante Ulexita natural (Capítulo 6 inciso 2).
- 11) **Co,Ba(24)U-I:** Ligante Ulexita natural (Capítulo 6 inciso 2).
- 12) **Co,La(12)U-I:** Ligante Ulexita natural (Capítulo 6 inciso 2).
- 13) **Co,La(24)U-I:** Ligante Ulexita natural (Capítulo 6 inciso 2).

6. EVALUACIONES DE OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Los papeles preparados fueron colocados dentro de la carcasa metálica y ensayados según las condiciones descritas anteriormente. Como durante los ensayos la temperatura en la carcasa metálica no superó los 280°C, no se alcanzó la temperatura de acción de los

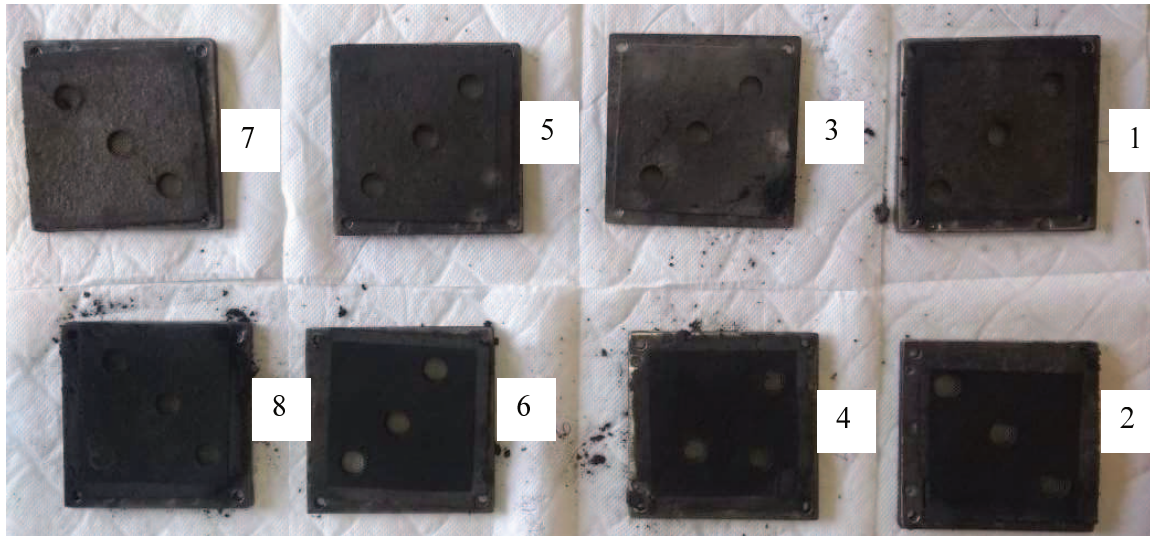


Figura 8: Papeles cerámicos catalíticos luego de ensayo en banco de pruebas. Toma de muestras para evaluación catalítica en laboratorio.

catalizadores (380°C- 480°C). Es por esto que se puede observar en los papeles cerámicos catalíticos al retirarlos del banco el material particulado (hollín) depositado sobre los mismos (Figura 8).

De cada papel cerámico catalítico obtenido del ensayo en banco de pruebas, se tomaron muestras de discos de 16 mm con un sacabocados (Figura 8) y se evaluaron en el equipo de TPO montado en el laboratorio. Para todas las evaluaciones catalíticas se mantuvieron las condiciones descritas en el Capítulo 2 inciso 5.3.2.

Cabe mencionar que en las pruebas de banco se verificó el correcto funcionamiento de la disposición de los papeles en forma de canales alternados en la carcasa metálica, ya que todos los papeles se impregnaron en una sola cara. En la Figura 8 los papeles 2, 4, 6 y 8 muestran la cara con el hollín impregnado y para los papeles 1, 3, 5 y 7 se muestra la cara libre de hollín.

Por otro lado debe aclararse que se están comenzando a hacer medidas de opacidad a la salida del caño de escape con un aparato OPABOX Autopower Marca TEXA, para determinar la capacidad de filtración del filtro catalítico desarrollado.

6.1. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE PAPELES CERÁMICOS SIN CATALIZADOR

En la Figura 9 se presentan los perfiles de TPO de los papeles cerámicos sin fase activa, y con ligantes de ulexita natural (U), de suspensión de Nyacol de CeO_2 (N), y sin ligantes (W) impregnados con BenchSoot. Puede observarse que todas las muestras presentan señales anchas en los perfiles de TPO, con una contribución importante de señales a baja temperatura (200-400°C). Se obtuvieron temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín a 525°C, 520°C y 470°C para las muestras W, U, y N respectivamente. La ligeramente mayor actividad de U respecto de W estaría asociada a impurezas propias del ligante natural ulexita (K entre ellas), mientras que la mayor actividad de N es inherente al efecto catalítico del CeO_2 .

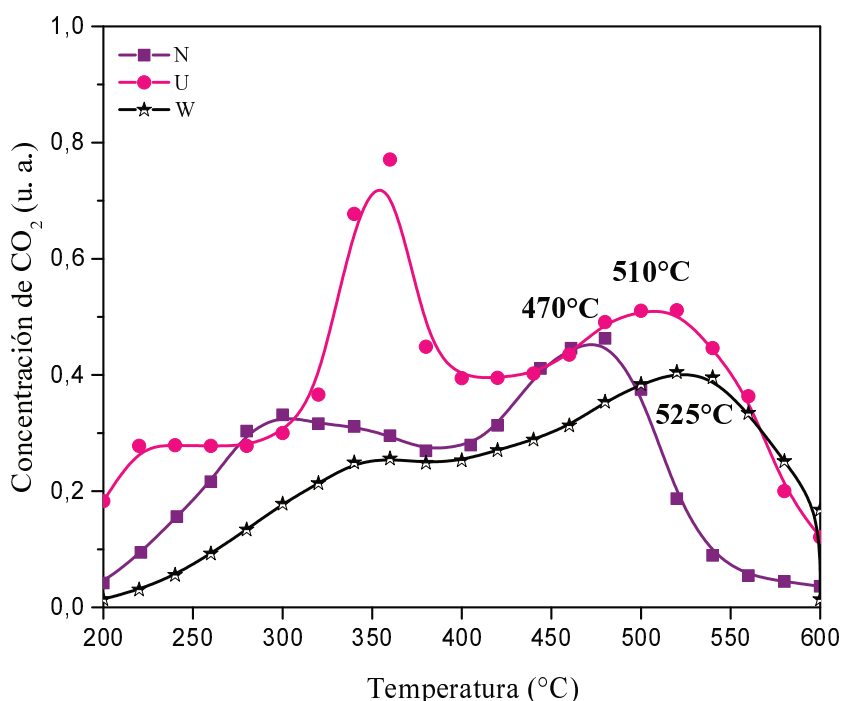


Figura 9: TPO de papeles cerámicos sin catalizador, impregnados con BenchSoot. Variación del tipo de ligante. (O_2 (18%) + NO (0,1%) en He ($Q_T = 20$ ml/min).

Por otro lado, cuando se realizaron los ensayos de TPO con la suspensión preparada en

laboratorio (LabSoot) las T_M fueron de 550°C, 527°C y 485°C (capítulo 6 Tabla 3). Como puede observarse al utilizar el hollín colectado en banco las temperaturas de velocidad máxima de combustión se corren levemente a valores menores. Esto podría estar asociado, como se mencionara anteriormente (inciso 4), a la presencia de elementos provenientes del aceite lubricante del motor (por ejemplo Mn) detectados por XRF para BenchSoot, que benefician la combustión de hollín, junto a la presencia de un porcentaje menor de carbón gráfico, observado por Raman para BenchSoot [7]. Además, el hecho de que los picos de TPO cuando se evalúan las muestras con BenchSoot sean más anchos que los que se observan al analizar la combustión de LabSoot, estaría relacionado al mayor contenido de carbón amorfo detectado en el hollín colectado del banco de pruebas, como lo indicaron los análisis de los resultados de Raman.

Por otra parte, en todos los casos se encuentran dos picos a menor temperatura, que corresponden a la combustión de los hidrocarburos adsorbidos alrededor del núcleo carbonoso, lo que concuerda con el TGA de BenchSoot (Figura 5). Este pico se manifiesta con un máximo a 350°C para W y U mientras que para N se corre a 290°C debido a la presencia de CeO_2 [3]. Por último, cabe destacar que para las evaluaciones de muestras con LabSoot (Capítulo 5, Figura 21 y Capítulo 6, Figura 11-b) a temperaturas menores de 400°C hay una mínima producción de CO_2 lo que concuerda con los hidrocarburos encontrados por FTIR, aunque su concentración es mucho menor que cuando se utiliza BenchSoot.

6.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE PAPELES CON NYACOL DE CeO_2

En la Figura 10 se muestran las gráficas de TPO obtenidas para las muestras Co,Ce(5)N-I y Co,Ba,K(5)N-I, con las que se obtuvo una temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín T_M , de 470°C y 420°C respectivamente. Esto indicaría que el agregado del Co,Ce no influyó en la actividad catalítica de los papeles cerámicos, al igual que se observó en las evaluaciones de los mismos papeles impregnados con la suspensión de hollín preparada en el laboratorio (Capítulo 5 inciso 5.2). Por otro lado se encuentra una mejora con 5% de fase activa compuesta por Co,Ba,K, aunque no se alcanzó la misma T_M de cuando se impregnó con LabSoot (390°C- Capítulo 5, Figura 9). Por ello se tomaron nuevas muestras de papel cerámico con hollín recolectado durante el funcionamiento del cartucho catalítico en el banco

de pruebas y se molieron manualmente en un mortero para mejorar el contacto hollín catalizador, con lo cual se logró una temperatura T_M de 400°C (Figura 10), similar a la obtenida con LabSoot. También se obtuvo una mejora en la actividad catalítica al mejorar el contacto hollín-catalizador para la muestra que contiene Co,Ce (Figura 10). Esto indica que durante el ensayo en banco de pruebas, el cartucho catalítico (carcasa con papeles cerámicos catalíticos en su interior, Figura 2) acumuló hollín que no quedó en contacto íntimo con el catalizador, lo que sí se logró a través de la molienda.

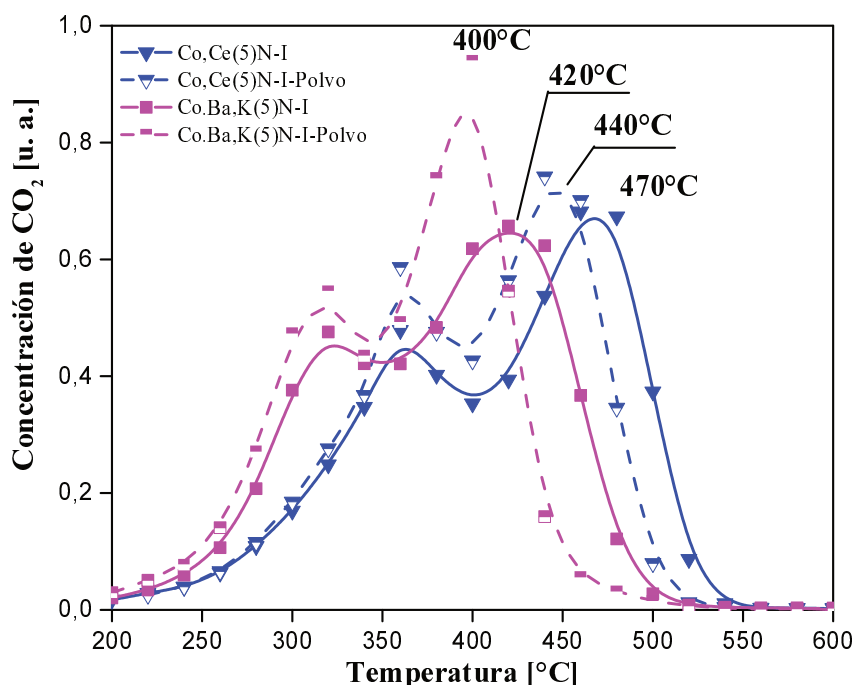


Figura 10: Experiencias de TPO que muestran la combustión de hollín colectado en el banco de pruebas sobre papeles cerámicos catalíticos con 5% p/p de fase activa (muestras idénticas pero molidas, para mejorar el contacto hollín-catalizador se muestran en los perfiles de TPO de líneas punteadas). Condiciones: 0,1% NO + O₂ (18%) diluidos en He.

6.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE PAPELES CON ULEXITA NATURAL

En la Figura 11 se presentan los resultados de actividad catalítica con fases activas compuestas de Co,Ce y de Co,Ba,K tanto para 12 como para 24% p/p de fase activa agregada. Para el sistema Co,Ce se observa un comportamiento similar a cuando se impregnó con LabSoot dichas muestras (Capítulo 6 - Figura 5 a). Es decir, se observa una mejora, disminuyendo T_M desde 510°C (papel U) a 465°C (Co,Ce(12)U-I) (Figuras 9 y 11), encontrándose solo una leve mejora al incrementar la cantidad de catalizador del 12 al 24% p/p (Figura 11). En cuanto al sistema que contiene Co,Ba,K se obtuvo una mejora en la

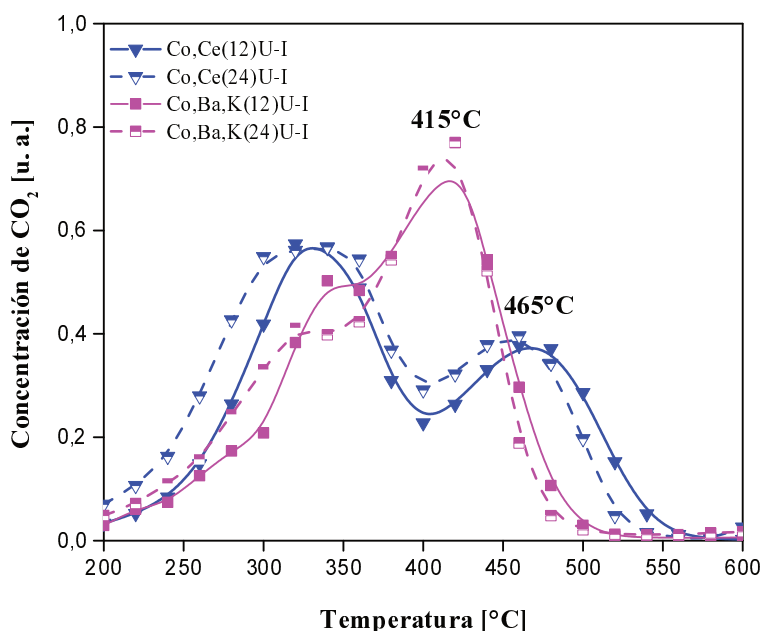


Figura 11: Efecto del contenido catalítico de papeles cerámicos preparados con Co,Ce o Co,Ba,K y ulexita natural como ligante en experiencias de TPO. Condiciones: 0,1% NO + O₂ (18%) diluidos en He.

actividad catalítica desde una T_M de 510°C (papel U) a 410°C (Co,Ba,K(12)U-I) (Figuras 9 y 11), manteniéndose la misma T_M al aumentar la cantidad de catalizador (Figura 11). Puede notarse que con el sistema Co,Ba,K se obtuvo la misma T_M (Capítulo 6 -Figura 5 b) independientemente del tipo de hollín incorporado, para los papeles cerámicos con ulexita natural.

Al evaluar los sistemas que contienen Co,Ba y Co,La, tanto con 12 como con 24% p/p de fase activa incorporada (Figura 12), se encontró que ambos tienen un comportamiento similar. Presentan una T_M de 420°C para un 12% de fase activa, mientras que al aumentar a 24% p/p de catalizador se corren los máximos de temperatura a 440°C, con la salvedad de que con esta cantidad exhiben picos anchos con un hombro a 420°C, por lo que podría atribuirse este aumento de T_M a un menor contacto hollín-catalizador.

Puede notarse en general que para ambos sistemas, por un lado Co,Ce y Co,Ba,K y por otro Co,La y Co,Ba, el incremento del contenido de catalizador mejora la actividad hacia la combustión de hidrocarburos adsorbidos.

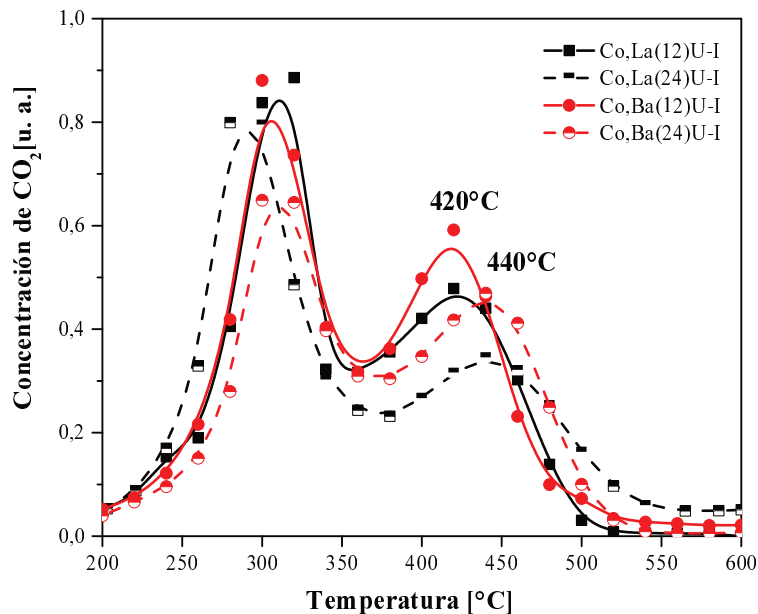


Figura 12: Efecto del contenido catalítico de papeles cerámicos preparados Co,La o Co,Ba con ulexita natural como ligante en experiencias de TPO. Condiciones: 0,1% NO + O₂ (18%) diluidos en He.

A modo de resumen en la Tabla 3 se listan las temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín obtenidas en experiencias de TPO para los diferentes sistemas catalíticos evaluados tanto con hollín preparado en laboratorio (LabSoot) como con hollín recolectado directamente sobre los papeles cerámicos catalíticos colocados dentro de la carcasa metálica.

Tabla 3: Temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín para LabSoot y BenchSoot, en los papeles cerámicos catalíticos.

Nro	Papel cerámico catalítico	T _M [°C]	
		LabSoot	BenchSoot
1	W (Combustión no catalítica)	550	525
2	N	485	470
3	Co,Ba,K(5)N-I	390	420
4	Co,Ce(5)N-I	480	470
5	U	527	510
6	Co,Ba,K(12)U-I	410	415
7	Co,Ce(12)U-I	440	465
8	Co,Ba,K(24)U-I	410	415
9	Co,Ce(24)U-I	410	460
10	Co,Ba(12)U-I	450	420
11	Co,La(12)U-I	430	420
12	Co,Ba(24)U-I	440	440
13	Co,La(24)U-I	420	440

7. CONCLUSIONES

Se logró armar en colaboración con docentes de la EIS (FIQ-UNL) un banco de pruebas para el ensayo de las estructuras aquí desarrolladas en condiciones más próximas a las reales, esto es, elevados caudales de gases (10 m³/min) y presencia de vibraciones. Si bien quedan parámetros a ajustar (lograr la elevación de temperatura de la carcasa metálica que aloja los

filtros catalíticos y determinación de la capacidad de filtración de las estructuras aquí desarrolladas), se han logrado dar pasos significativos hacia el testeado en condiciones reales de filtros catalíticos de partículas.

Los catalizadores evaluados en este trabajo para la aplicación en la eliminación de hollín diésel resultaron con buena actividad tanto cuando se usó hollín obtenido en laboratorio (LabSoot) como cuando se recolectó del tubo de escape de un motor en banco de pruebas (BenchSoot). Estas muestras de hollín se caracterizaron por TGA, FTIR y Raman y mostraron composiciones diferentes. La proporción entre la fracción orgánica soluble (hidrocarburos adsorbidos) y el material carbonoso resultó sensiblemente mayor en el BenchSoot, y los grupos químicos detectados por FTIR fueron distintos. Asimismo por Raman se detectó una mayor proporción de carbono grafítico para LabSoot y un mayor contenido de carbón amorfo para BenchSoot.

En cuanto al análisis de los sistemas catalíticos utilizados se ve una mejora notable en la actividad catalítica cuando se utiliza Co,Ba,K, ya que el potasio favorece la movilidad de las especies de Co y Ba durante la etapa de calcinación, lo cual ayuda a una dispersión homogénea de las fases activas tanto sobre las fibras como sobre el ligante.

Respecto de la variación del contenido de fase activa para todos los papeles cerámicos preparados utilizando ulexita natural como ligante, como se muestra en la Tabla 3, la T_M de la formulación más activa (Co,Ba,K) no se vio modificada al variar de 12 a 24% p/p el contenido de catalizador.

8. REFERENCIAS

- [1] Tuler FE, Banús ED, Zanuttini MA, Miró EE, Milt VG (2014) Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts, *Chem. Eng. J.* 246:287–298.
- [2] Montenegro Camachoa YS, Bensaida S, Lorentzoub S, Russoa, Fino D. (2017) Structured catalytic reactor for soot abatement in a reducing atmosphere, *Fuel Process Technol* 167 (2017) 462–473.
- [3] Stratakis G, Stamatelos A. (2003) Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel. *Combust Flame* 132 157–169.
- [4] Bharti S, Kumar D, Anand S, Poonam, Barman S, Kumar N. (2017) Characterization and morphological analysis of individual aerosol of PM₁₀ in urban area of Lucknow, India. *Micron* 103 90–98.
- [5] Luo J, Zhang Y, Wang J, Zhang Q. (2018) Effect of acetone – butanol – ethanol addition to diesel on the soot reactivity. *Fuel* 226 555–563.
- [6] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. (2005) Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information, *Carbon N. Y.* 43 1731–1742.
- [7] Arnal C, Bravo Y, Larrosa C, Gargiulo V.(2018) Correlation between real diesel fouled-EGRc soot samples and soot Surrogates: Reactivity with NO and O₂ and chemical-physical characterization. SAE Technical Paper 2018-01-1269.

Capítulo 8

Conclusiones

1. CONCLUSIONES GENERALES

Durante todo el trabajo de tesis se ha perseguido el objetivo central consistente en el desarrollo de estructuras cerámicas flexibles resistentes a alta temperatura, conformadas como papeles cerámicos, a las cuales se les han incorporado catalizadores de modo de desarrollar reactores estructurados aplicables a catálisis ambiental. Se ha puesto especial énfasis la selección del elemento ligante de las fibras cerámicas en la estructura del papel y en las propiedades mecánicas que le confiere al mismo, lo que constituye un tópico escasamente abordado en la literatura abierta.

A continuación se formulan las conclusiones generales obtenidas a partir del trabajo detallado presentado en los diferentes capítulos de esta tesis.

- ✓ Se ha logrado implementar el uso tanto de suspensiones coloidales como de minerales tipo borato como ligantes de las fibras cerámicas. A pesar de que los boratos requieren de un protocolo de purificación, es posible adecuarlos para la fabricación de estas estructuras, y con ellos mejorar las propiedades mecánicas respecto a las conferidas por suspensiones coloidales de ceria.

- ✓ En particular de los tres minerales de boro provistos por la empresa BORAX S.A. (ulexita anhidra, hidroborecita y ulexita natural) las mejores preparaciones se consiguieron con la ulexita natural directamente extraída de cantera, para la cual fue necesario desarrollar un protocolo de purificación basado en un proceso de elutriación para separar el material grueso (arena). Si bien se observó un remanente de impurezas luego de este proceso, su empleo como ligante de las fibras cerámicas permitió conformar papeles cerámicos flexibles y con buena resistencia mecánica. Si bien la “ulexita blanca”, la cual es completamente pura, permitió conformar los papeles cerámicos, los mismos resultaron con buena flexibilidad pero no con la suficiente resistencia (índice de tracción). Las mejores propiedades mecánicas se obtuvieron con la “ulexita purificada sin moler”, la cual manteniendo la morfología fibrosa de la ulexita pura y por lo tanto acomodándose bien sobre las fibras cerámicas, contiene además una cantidad de impurezas tales que ayudan a obtener papeles resistentes, al depositarse en

las uniones de fibras. Por último se ha observado que al eliminar la estructura fibrosa moliendo este ligante (ulexita purificada molida) el papel obtenido con ésta resulta demasiado rígido para su manipulación y aplicación como soporte catalítico.

- ✓ Por último, se ha encontrado dentro de las variables estudiadas que un rango de tamaño de partículas igual o menor al diámetro de las fibras cerámicas (bastones de diámetro $< 4\mu\text{m}$), una cantidad de 3,2 g de ligante por cada 10 g de fibras cerámicas y una temperatura de calcinación de 650°C son los parámetros óptimos para elaborar los papeles cerámicos resistentes mecánicamente, con alta capacidad de filtración y aptos para la incorporación de la fase catalítica.

- ✓ Una vez optimizados los parámetros de elaboración de los papeles cerámicos se les incorporó zeolita NaY intercambiada con platino, para aplicarlos en una reacción en fase gas como es la oxidación de monóxido de carbono. En esta etapa se pudo verificar que si la fase activa es incorporada directamente a la suspensión para la preparación del papel cerámico, se corre con la desventaja de que en la etapa posterior de calcinación, el ligante al ablandarse además de unir las fibras cerámicas puede cubrir parcialmente el catalizador quedando éste bloqueado para el contacto con los gases de reacción. En cambio cuando se agregó directamente sobre el soporte ya obtenido se lograron resultados de actividad catalítica próximos a los obtenidos con los catalizadores en polvo. Esto resulta muy favorable ya que se mantiene la actividad del catalizador en polvo con un soporte catalítico altamente permeable que no ofrece resistencia al flujo de gases dentro del reactor. Cabe destacar que al incorporar este tipo de catalizador compuesto con zeolita NaY y Pt, la estructura del papel se debilitó notoriamente, por lo que más allá de que se pudo evaluar catalíticamente, el hecho de la pérdida de resistencia mecánica del papel cerámico zeolítico es un punto a seguir estudiando en pos de su mejora.

- ✓ Para la aplicación de los papeles cerámicos (utilizando una suspensión de Nyacol de CeO_2 como ligante) a una reacción heterogénea como es el caso de la oxidación de

hollín diésel, se incorporó fase activa compuesta de Co,Ce o bien de Co,Ba,K luego de obtenido el papel cerámico, por dos métodos de impregnación diferentes. En este sentido se encontró que a pesar de que la actividad catalítica inicial (primer ciclo) fue la misma para el sistema Co,Ba,K preparado por ambos métodos, con el correr de los ciclos el papel cerámico catalítico impregnado mediante spray sufrió una desactivación parcial, mientras que el impregnado por goteo (Co,Ba,K(5)N-I) resultó estable, manteniendo la temperatura de velocidad máxima de quemado de hollín en 390°C a lo largo de cinco ciclos sucesivos de evaluación mediante oxidación a temperatura programada, con una corriente de alimentación compuesta de 0,1% de NO y 18 % de O₂ diluidos en He.

- ✓ Por otra parte se observó que la incorporación de 5% p/p de fase activa compuesta por Co,Ce mediante impregnación por goteo al papel realizado con nanopartículas de CeO₂ (Co,Ce(5)N-I), no modificó la temperatura de combustión de hollín respecto a la obtenida con el papel sin fase activa agregada (N).

- ✓ Mediante la caracterización se pudo encontrar que la mejora del sistema catalítico Co,Ba,K respecto al sistema Co,Ce se debe a la forma en la cual se depositan las fases activas sobre la matriz cerámica. El Co,Ba,K agregado se encontró homogéneamente distribuido tanto sobre las fibras cerámicas como sobre el ligante, lo cual es atribuido a la presencia de K, responsable de la formación de especies móviles durante la calcinación que ayudan a obtener una mejor distribución de la fase activa, mientras que para el sistema Co,Ce se encontró al catalizador formando agrupaciones aisladas principalmente depositadas sobre los aglomerados de ligante.

- ✓ Cabe destacar que para el sistema más activo y estable (Co,Ba,K(5)N-I), se encontró mediante reducción a temperatura programada la formación de la perovskita BaCoO₃. Este óxido mixto tiene la capacidad de atrapar y liberar NO_x, lo que podría ayudar a mantener la actividad del catalizador en los ciclos sucesivos de evaluación catalítica.

- ✓ En cuanto a las propiedades mecánicas se encontró que el agregado de suspensiones de nanopartículas de CeO_2 como ligante de las fibras cerámicas no aporta una mejora en la resistencia mecánica de los papeles respecto a los papeles cerámicos sin incorporación de ligante. Éste es un punto importante a mejorar ya que a pesar de resultar papeles cerámicos catalíticos con una buena actividad y estabilidad catalítica, resultan estructuras débiles, con lo cual al exponerlos a una corriente gaseosa por un tiempo prolongado, se podrían perder parcialmente las fibras cerámicas que los componen.

- ✓ Los papeles cerámicos preparados con ulexita natural como ligante, resultaron además de resistentes mecánicamente, aptos para la incorporación de diferentes fases activas y aplicables como catalizadores para la oxidación de hollín diésel, consiguiéndose la mejor actividad catalítica con el sistema compuesto de Co, Ba, K incorporado mediante goteo. Al agregar 12% p/p de catalizador respecto a la masa del papel cerámico se obtuvo una temperatura máxima de combustión de hollín de 410°C . Esta temperatura está en el rango de la temperatura de los gases de escape a la salida de los motores diésel, lo que indica un camino a seguir investigando, ya que se podría considerar este sistema para una aplicación tecnológica, apuntando a su uso en la regeneración pasiva de un filtro catalítico de hollín diésel.

- ✓ Las estructuras conformadas pudieron ser aplicadas en un banco de pruebas y por lo tanto expuestas a una corriente real de gases de escape con un motor en funcionamiento. No obstante quedan variables a mejorar, entre ellas aumentar la temperatura en la carcasa que aloja los papeles cerámicos catalíticos, lo cual se puede lograr aislando térmicamente la misma y/o acoplando un freno de corrientes parásitas, para generar cargas al motor. Por otra parte se está trabajando en determinar la capacidad de filtración con la utilización de un medidor de opacidad a la salida del caño de escape.

- ✓ En cuanto al hollín colectado en el banco de pruebas se encontró que tiene una porción mayor de compuestos orgánicos solubles y mayor cantidad de carbón amorfo, siendo éste más fácil de quemar que el obtenido en laboratorio. Es por esto que los papeles cerámicos en estudio resultaron más activos para la combustión de hollín real. Se observó nuevamente una mejora notable cuando la fase activa utilizada fue Co,Ba,K.

- ✓ Finalmente, de los sistemas catalíticos en estudio se opta seguir trabajando con Co,Ba,K en el cual la presencia de Co_3O_4 favorece la combustión de hollín diésel debido a su capacidad redox y el potasio favorece la movilidad de las especies de Co y Ba durante la etapa de calcinación, lo cual ayuda a una dispersión homogénea del catalizador tanto sobre las fibras como sobre el ligante. Además, el agregado de bario conduce a la formación de la perovskita BaCoO_{3-y} , la cual, por su capacidad de entrapar y liberar NO, ayuda a obtener catalizadores activos y estables para el quemado de hollín diésel.

- ✓ En cuanto al ligante se elige continuar el estudio con ulexita natural ya que se obtuvo una mejora notoria en los papeles realizados, obteniéndose un índice de tensión 14 veces mayor respecto al obtenido para los papeles preparados con Nyacol de ceria. Esto significa una alternativa atractiva ya que los boratos son compuestos naturales extraídos del suelo de nuestro país y por lo tanto más accesibles y menos costosos que las suspensiones coloidales. Cabe destacar que con el agregado de un catalizador para la combustión de hollín diésel, en todos los casos se ha visto favorecida la resistencia a la tracción de los papeles, lo cual muy probablemente puede ser debido a la formación de mayor cantidad de agrupaciones oxídicas que ayudan a ligar las fibras cerámicas.

2. TRABAJOS EN DESARROLLO: INCORPORACIÓN DEL CATALIZADOR MEDIANTE DEPOSICIÓN DE CAPA ATÓMICA (ALD: ATOMIC LAYER DEPOSITION)

En pos de buscar una mejora en la distribución de la fase activa para lograr así con menor cantidad de la misma obtener una mayor superficie de soporte cubierta por el catalizador, se trabajó en el montaje y puesta a punto de un equipo que permite la deposición de precursores catalíticos desde la fase vapor. El equipo permite regular la aplicación de los distintos elementos catalíticos en monocapas, logrando así una óptima dispersión y adhesión química desde la fase catalítica a la superficie del soporte.

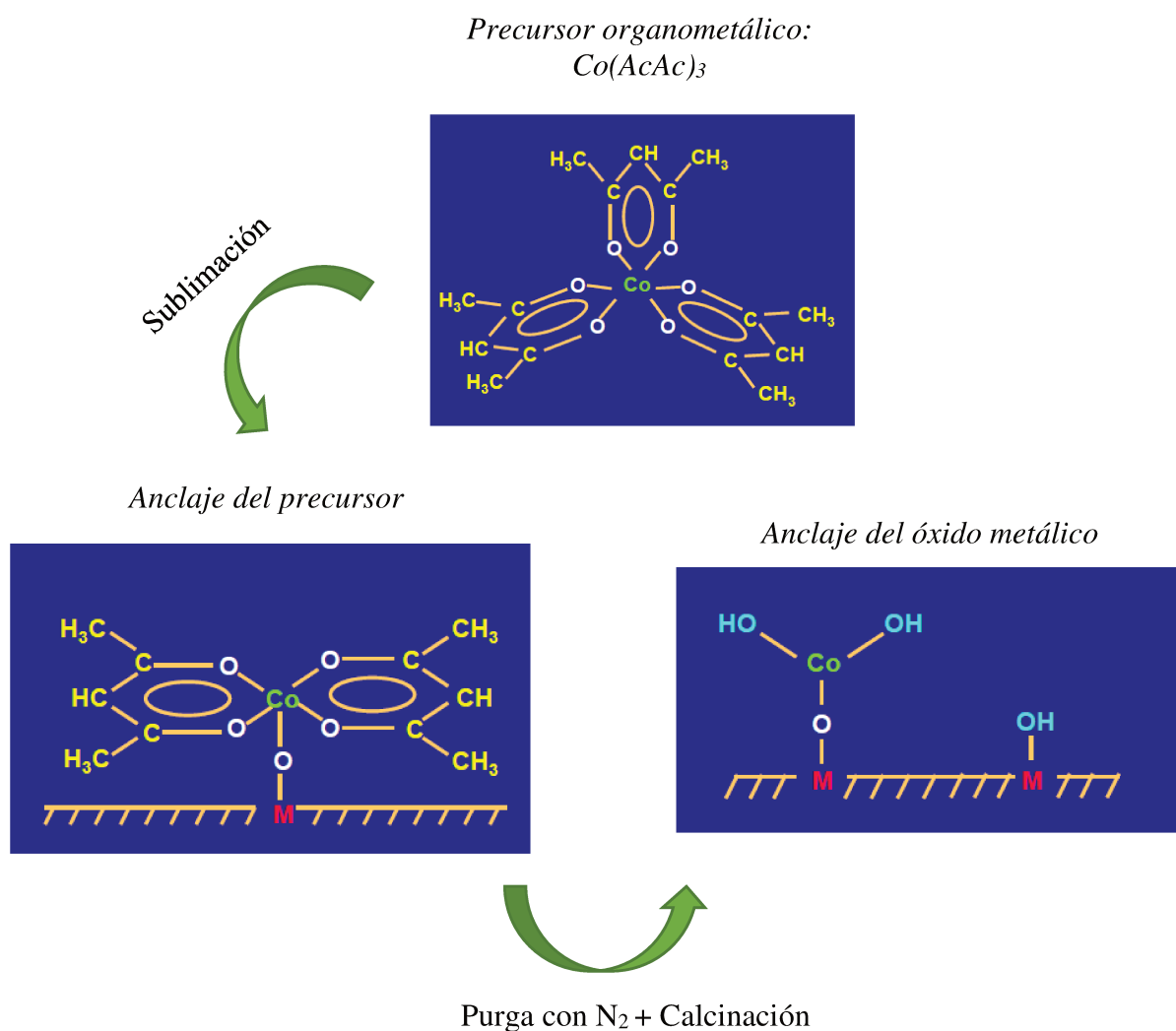


Figura 1: Ciclos de sublimación y purga para incorporación de fase catalítica mediante ALD

El método se basa en hacer pasar el precursor catalítico compuesto por una parte orgánica (acetilacetato) y una metálica, previamente sublimado, a través del reactor que contiene el soporte, y así anclar el metal sobre el mismo. Para esto, dicho soporte debe someterse a un proceso de acondicionamiento en el cual se le hace pasar una corriente gaseosa compuesta por N_2 (gas inerte) a $250^{\circ}C$ con el fin de eliminar las impurezas del soporte y dejar expuestos los OH^- en la superficie de los mismos donde se anclará el metal. A continuación, se hace pasar el precursor organometálico sublimado en una corriente gaseosa diluido en N_2 . El metal se anclará en los OH^- , hasta que por impedimento estérico de la parte orgánica ya no queden sitios de anclaje expuestos. A continuación se realiza una purga con N_2 a la temperatura de sublimación del precursor, seguido de una calcinación en aire a $500^{\circ}C$ para eliminar la parte orgánica quedando solamente el óxido del metal anclado a la superficie del soporte. Estos ciclos de purga, sublimación, anclaje y calcinación (Figura 1) se repiten de manera de cubrir una monocapa sobre el soporte. Todo el equipo opera en condiciones de vacío moderado (10 mmHg), para evitar la descomposición del compuesto organometálico.



Figura 2: Equipo ALD montado en el laboratorio

Equipo de ALD

El equipo montado para este fin se muestra en la Figura 2 y consta de dos estufas que contienen los sublimadores con diferentes precursores, para así incorporar capas alternadas de metales catalíticos, conectados a un reactor donde se aloja el soporte, acondicionándose a la temperatura deseada dentro de un horno. A la salida del reactor se acopló una bomba de vacío para asegurar el paso de la corriente gaseosa a través del soporte y la preservación del compuesto organometálico. Por otra parte mediante una válvula de tres vías se añadió una corriente de aire, para realizar la calcinación in situ y así obtener el óxido metálico correspondiente anclado sobre el soporte.

Deposición de Co sobre papeles cerámicos

La puesta a punto del equipo, la cual implicó la realización de numerosas pruebas utilizando diferentes tipos de soportes (polvo de ZrO_2 , Fibras de ZrO_2), consistió en adecuar las variables para la deposición de $Co(AcAc)_3$ sobre los soportes.

Variables estudiadas:

- ✓ Control y optimización de las temperaturas en las estufas, en el horno y en las cintas calefactoras. Se debe garantizar el control de temperatura durante todo el paso del precursor, porque una menor temperatura de la que corresponde a la de sublimación del compuesto organometálico provoca que el precursor sublimado se deposite dentro de las cañerías o sobre las paredes del reactor de cuarzo, y un exceso de la misma provoca la descomposición del precursor.
- ✓ Temperatura de sublimación del precursor
- ✓ Caudal de N_2 para purga y sublimación
- ✓ Tiempo de sublimación en cada ciclo
- ✓ Cantidad de ciclos
- ✓ Presión de la bomba de vacío
- ✓ Caudal de aire de calcinación
- ✓ Temperatura de calcinación

Una vez ajustadas las variables antes mencionadas, se colocaron en el reactor dos discos de 16 mm de diámetro del papel cerámico realizado con ulexita natural como ligante y a los que además se le incorporó mediante goteo, 12% p/p de fase activa compuesta de Ba y K. Lo que se buscó fue realizar una muestra comparable al papel cerámico catalítico que resultó con mejores condiciones de resistencia mecánica y actividad catalítica estudiado en el trabajo de tesis: Co,Ba,K(12)U-I.

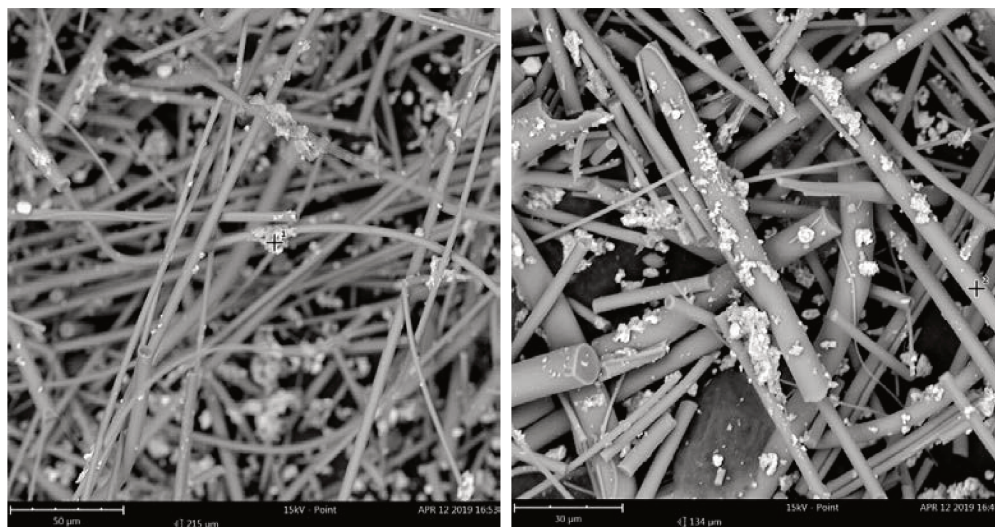
Condiciones del equipo para la deposición de acetilacetonato de cobalto:

- ✓ Temperatura de sublimación del precursor: 155°C
- ✓ Caudal de N₂ para purga y sublimación: 70 ml/min
- ✓ Tiempo de sublimación en cada ciclo: 90 min
- ✓ Cantidad de ciclos: 2
- ✓ Presión de la bomba de vacío: 10 mmHg
- ✓ Caudal de aire de calcinación: 68 ml/min
- ✓ Temperatura de calcinación: 500°C

Resultados obtenidos

Caracterización

La incorporación del cobalto mediante esta técnica se pudo verificar visualmente, debido a un cambio leve de color del soporte, y mediante caracterización por EDX y XPS (no mostradas).



Elemento	Concentración másica
O	48.47
Al	20.19
Si	14.29
Ba	9.93
K	3.60
Co	2.10
Fe	1.42

Elemento	Concentración másica
O	48.50
Al	22.99
Si	16.50
Ba	6.79
K	3.68
Co	1.05
Fe	0.48

Figura 3: Micrografías SEM y análisis puntual por EDX en diferentes puntos del papel cerámico catalítico impregnado por ALD.

Los espectros EDX mostrados en la Figura 3 evidencian la presencia de Co en diferentes puntos de las fibras cerámicas. Cabe destacar que en las micrografías no llegó a observarse un aglomerado de cobalto lo cual indica que el mismo se encuentra altamente disperso sobre el papel cerámico.

Actividad catalítica

Se incorporó una suspensión de hollín de 600 ppm a los discos de papel cerámico catalíticos obtenidos mediante ALD (Co,Ba,K(12)U-ALD), se los dejó secar 24 h a temperatura ambiente y se realizó una evaluación catalítica en TPO según las condiciones expuestas en el Capítulo 2 inciso 5.3.2.

En la Figura 4 se muestra la gráfica de concentración de CO₂ en función de la temperatura para el sistema catalítico impregnado por goteo y el impregnado por ALD. Puede observarse que se obtuvo una mejora en la actividad catalítica, lo cual es un resultado beneficioso ya que se corrobora que con una mejor dispersión de la fase catalítica sobre el papel cerámico se pueden obtener sistemas activos con menor cantidad de catalizador.

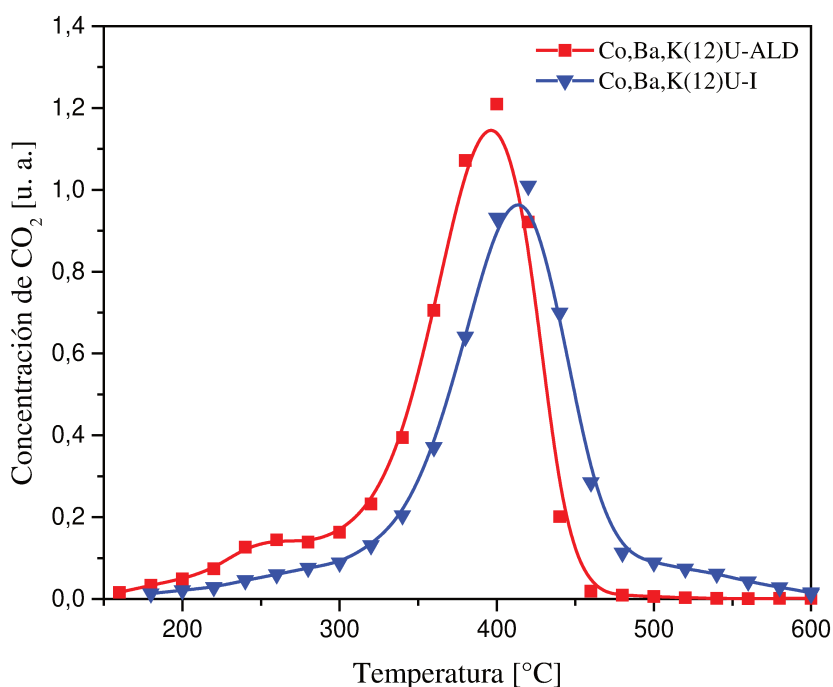


Figura 4: Perfiles de TPO de papeles con catalizador incorporado mediante ALD y mediante impregnación por goteo

Esto lleva a continuar el estudio, para obtener mejores dispersiones de los catalizadores sobre los papeles cerámicos, y así mejorar la eficiencia catalítica de los mismos.

Anexo 1

Gráficas Fuerza vs Elongación obtenidas con la
máquina universal de ensayos INSTRON 3344
bajo la norma:

TAPPI T 494 e ISO 1924-2

Figura 3 – Capítulo 3: Variación de la temperatura de calcinación

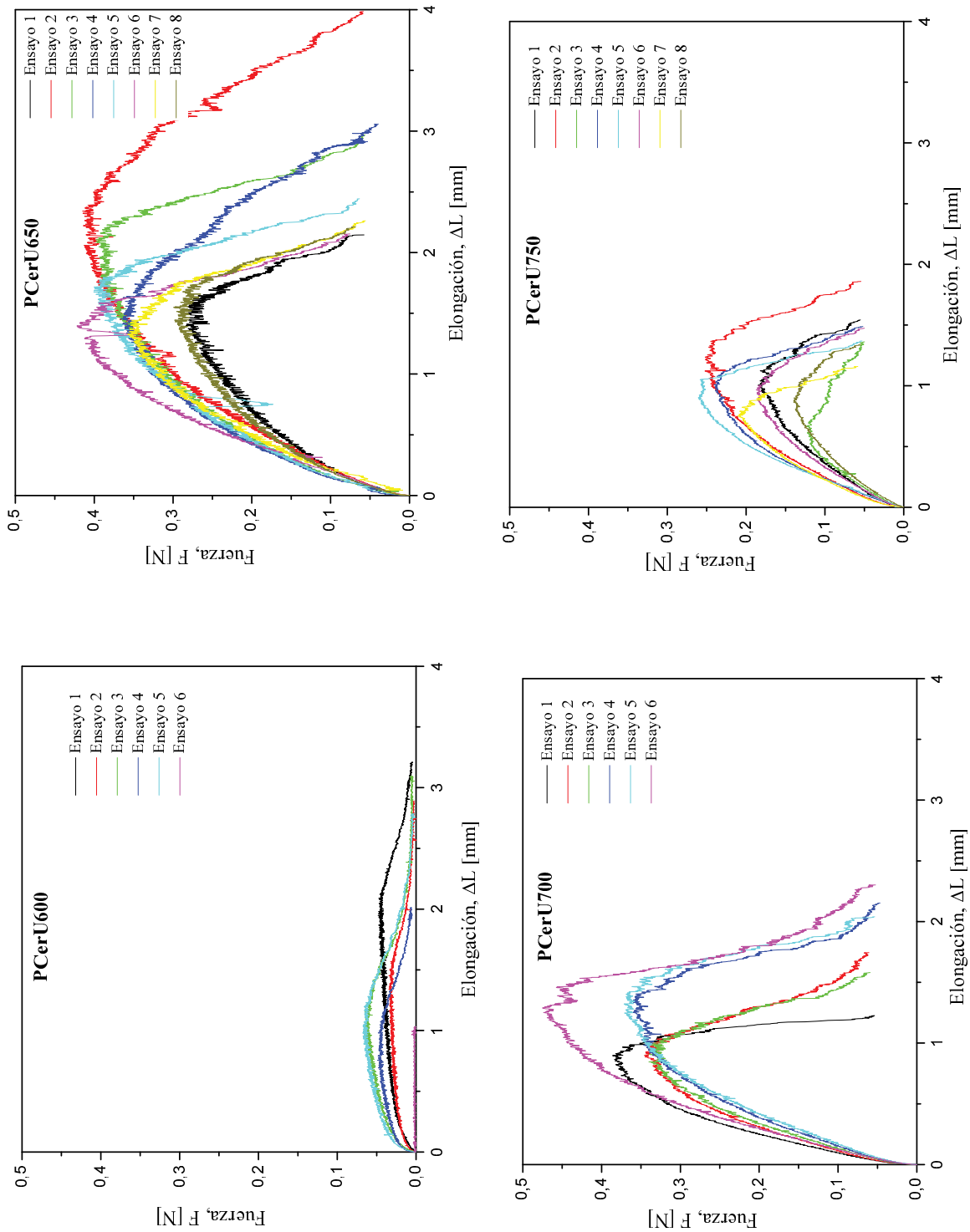


Figura 6 – Capítulo 3: Variación del tamaño de partícula

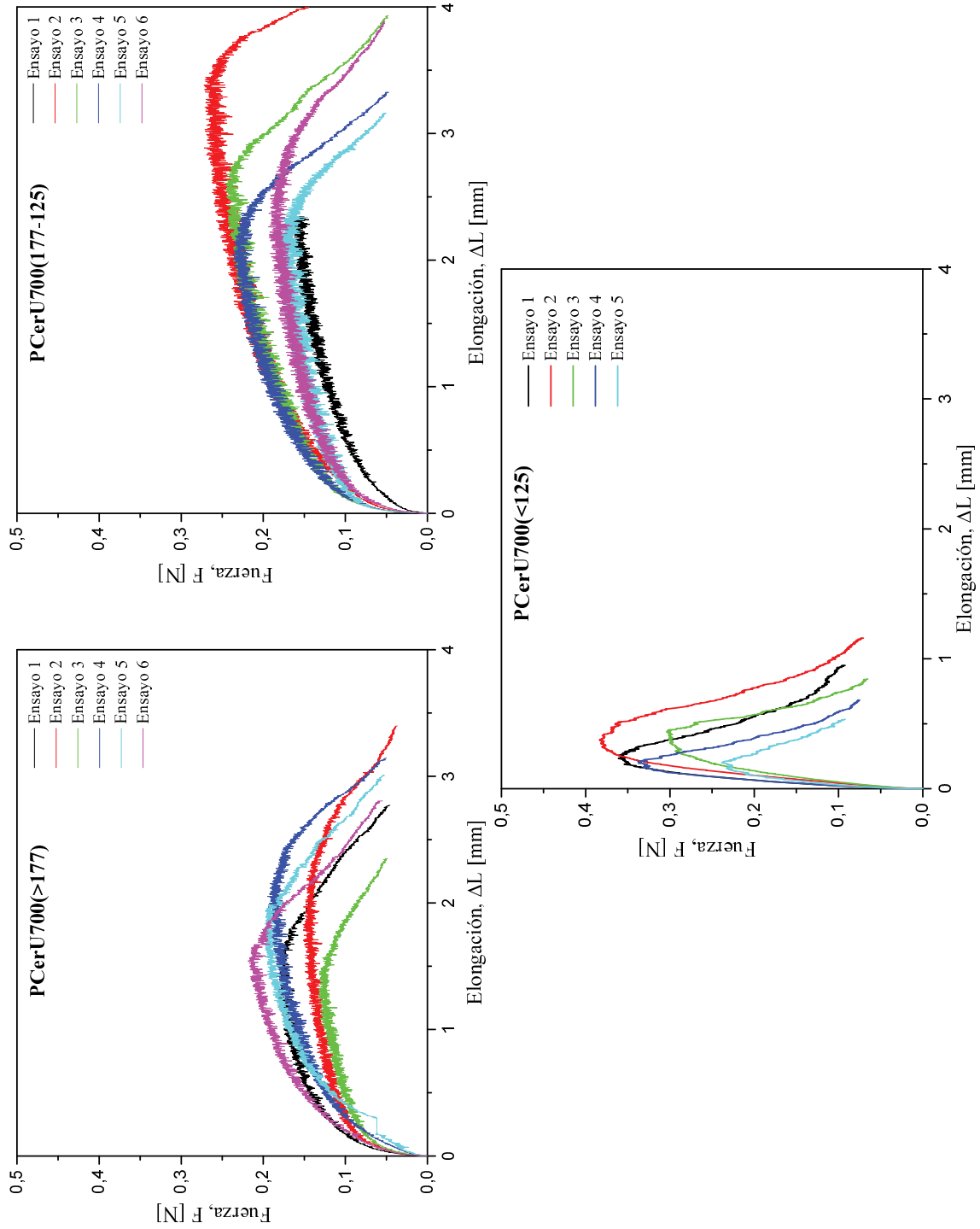
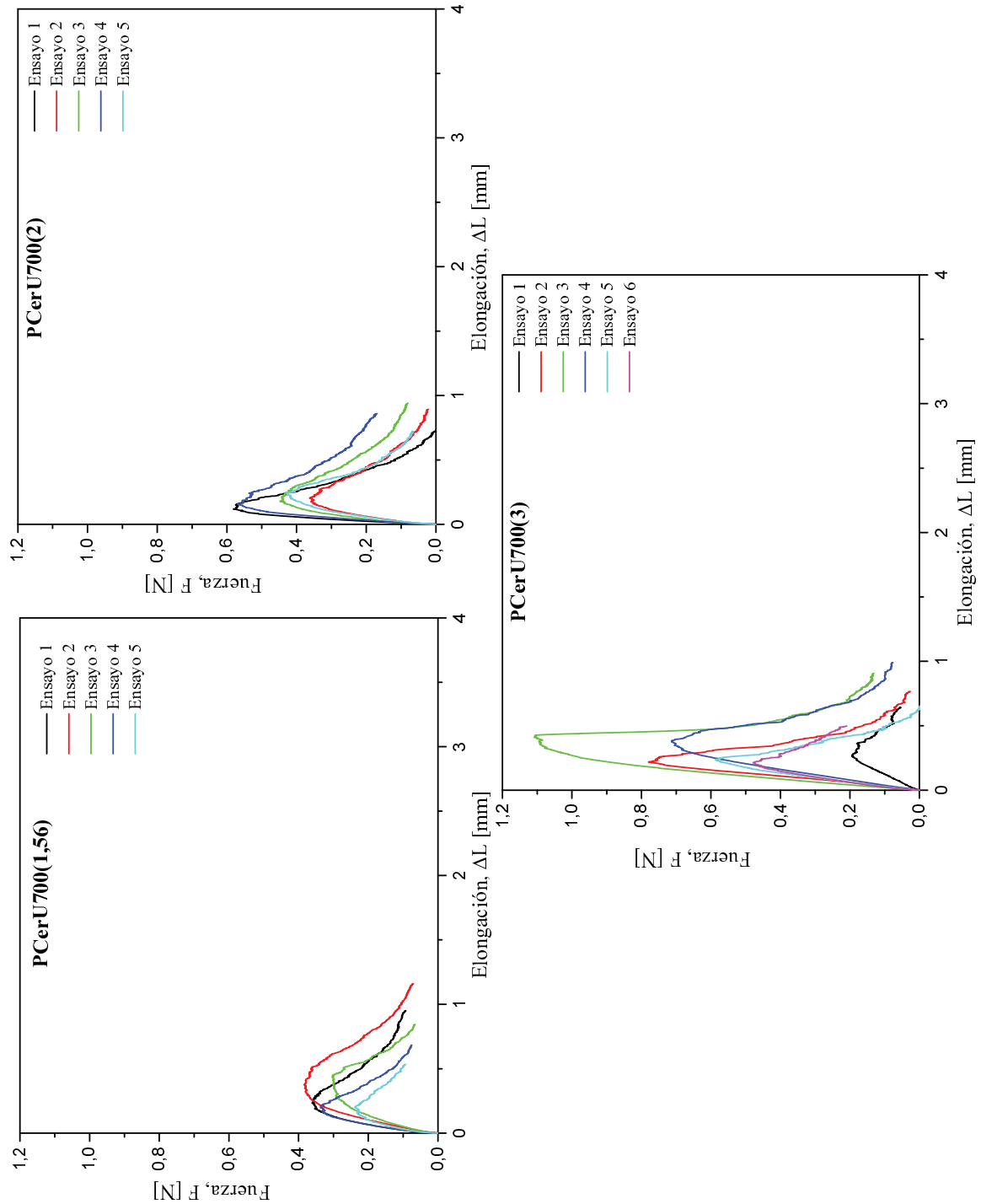


Figura 7 – Capítulo 3: Variación de la cantidad de ulexita agregada



Capítulo 3- Inciso 3.2.2.: Papel cerámico con hidroboracita

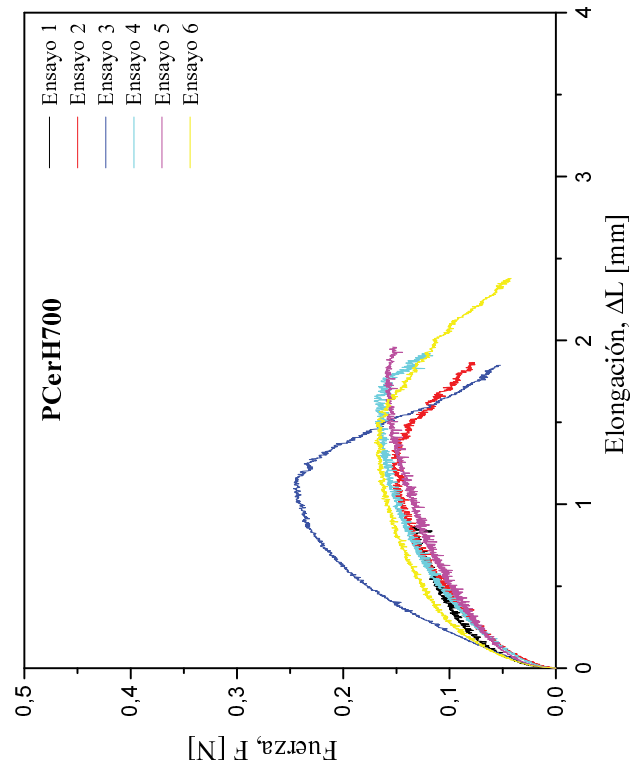
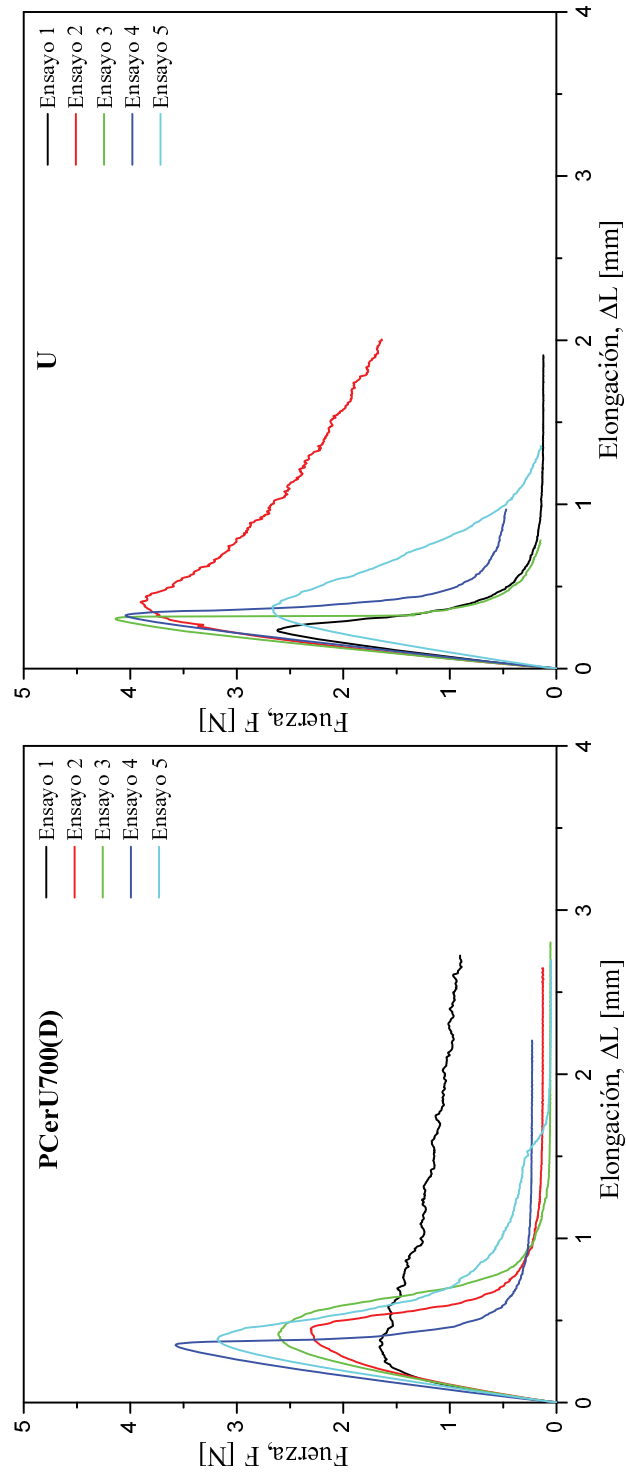


Figura 13 – Capítulo 3: Comparación de papel cerámico con ulexita anhidra y ulexita natural



Anexo 2

Gráficas Fuerza vs Elongación obtenidas con la
máquina universal de ensayos INSTRON 3344
bajo la norma:

TAPPI T 576 pm-07-2007

Figura 18 – Capítulo 3: Variación en protocolos de purificación de ulexita natural

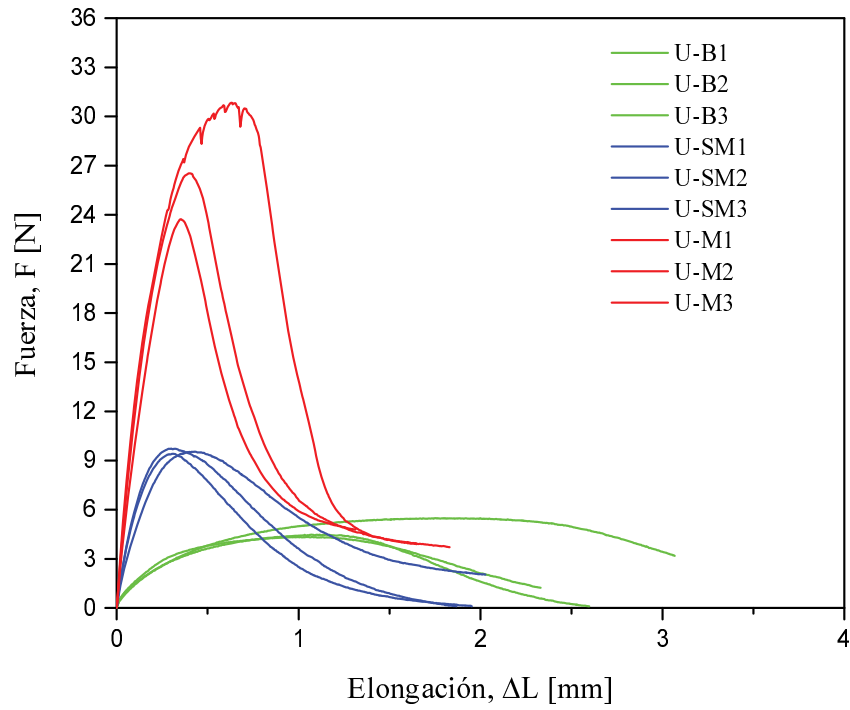


Figura 20– Capítulo 3: Fuerza vs elongación para papeles cerámicos con 2,4 g de ulexita natural, calcinados a distintas temperaturas

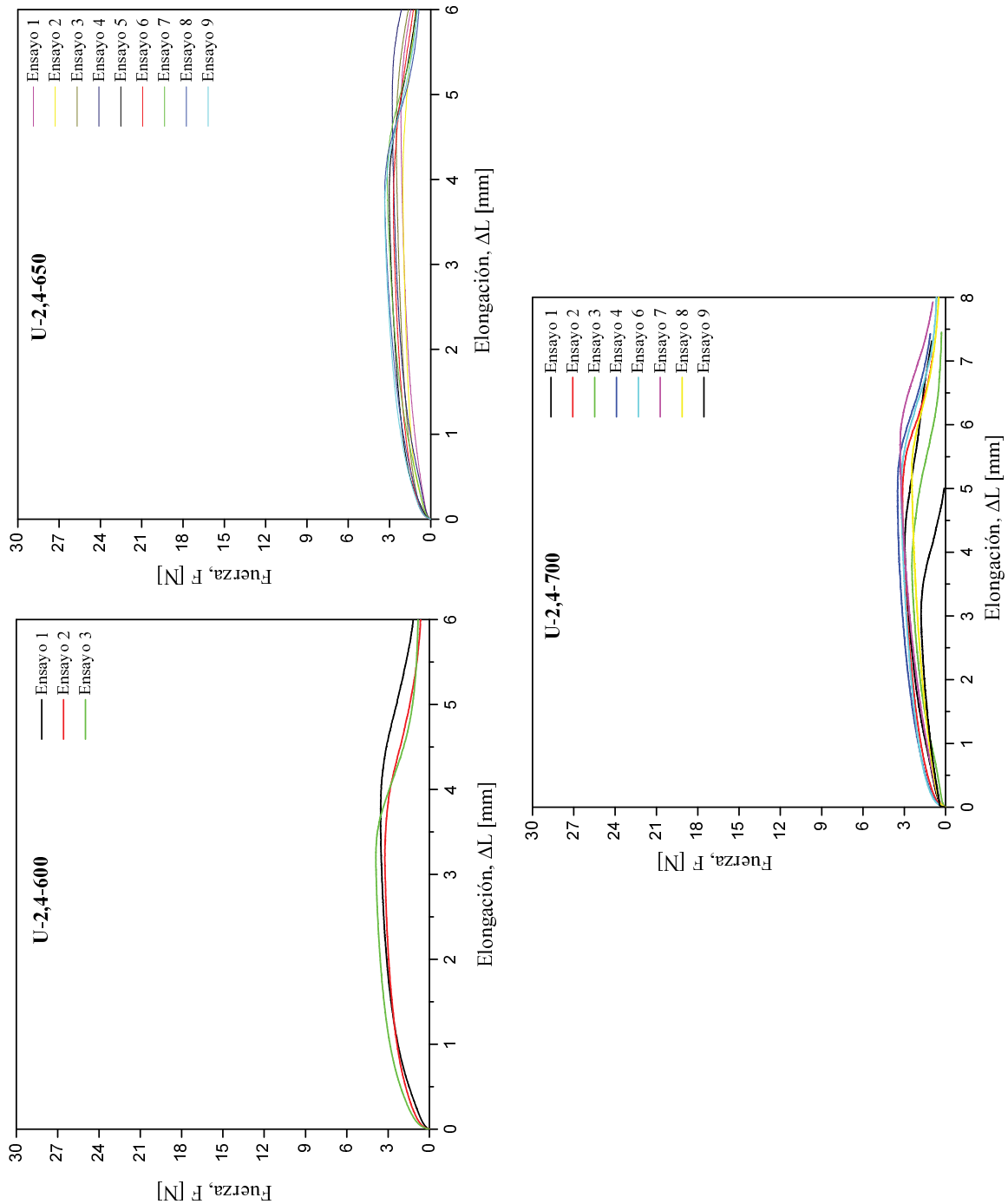


Figura 20– Capítulo 3: Fuerza vs elongación para papeles cerámicos con 3,2 g de
 ulexita natural, calcinados a distintas temperaturas

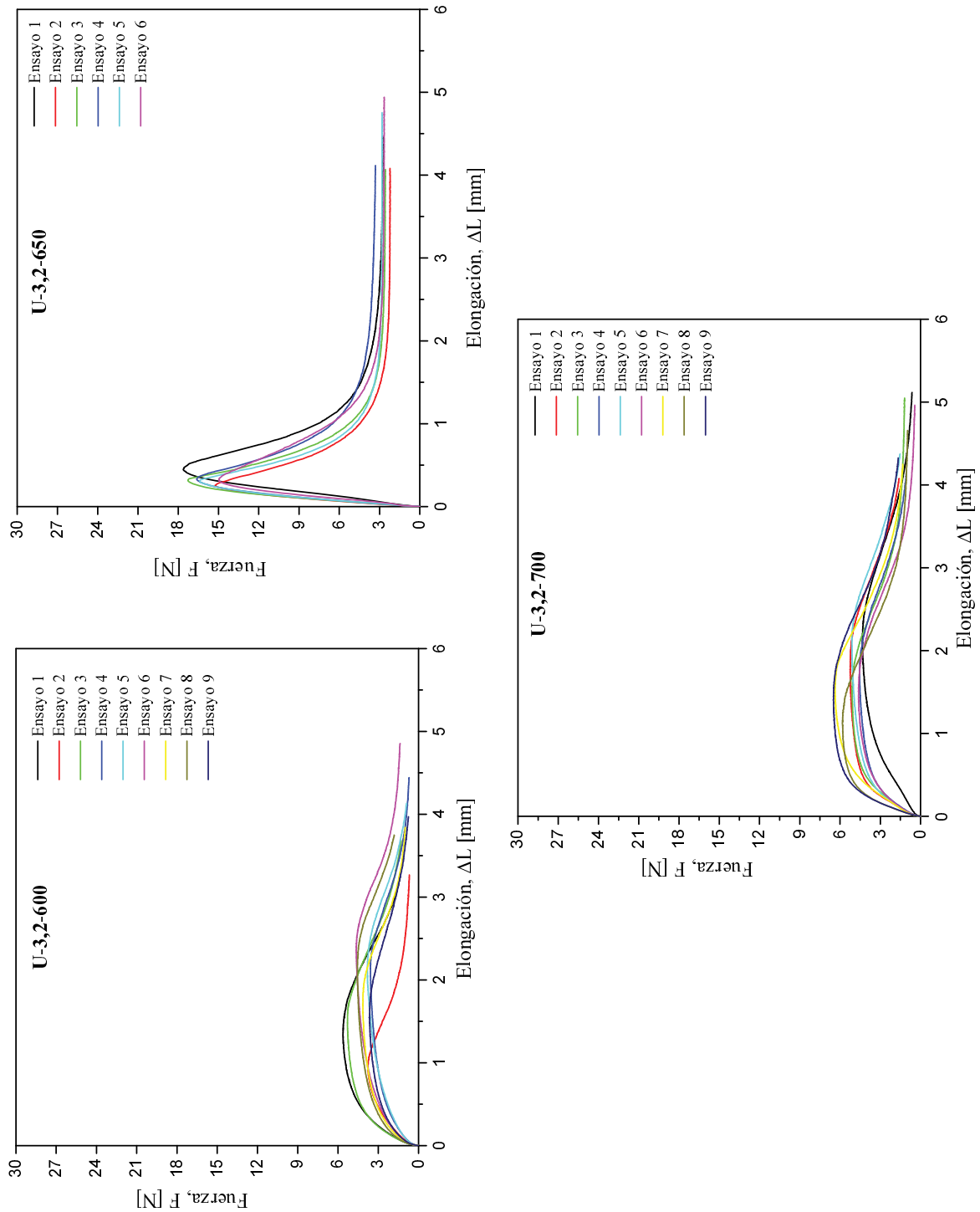
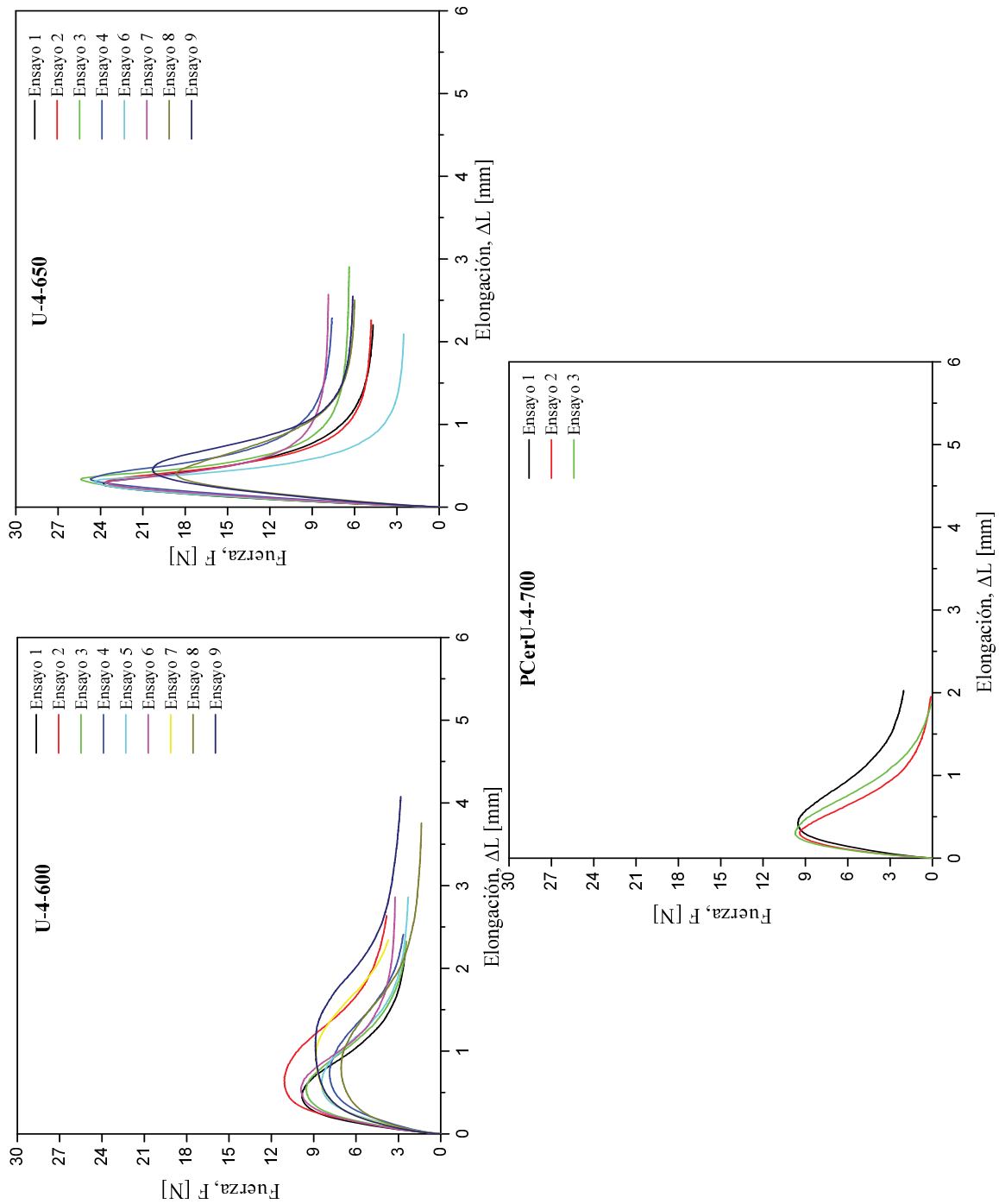


Figura 20– Capítulo 3: Fuerza vs elongación para papeles cerámicos con 4 g de ulexita natural, calcinados a distintas temperaturas



Anexo 3

Gráfica de estabilidad en oxidación a temperatura programada (TPO)

Muestra: Co,Ba,K(5)U-I

Evaluación catalítica en TPO de la muestra Co,Ba,K(5)U-I. Estudio de estabilidad impregnando con suspensión de hollín en n-hexano de 600 ppm.

Composición de la alimentación: 18 % O₂ y 0,1 % NO en balance de He

