

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:

**DOCTOR EN TECNOLOGÍA QUÍMICA**

En el campo de: Catálisis Heterogénea

Título de la Tesis:

**“Incorporación de zeolitas en sistemas estructurados rígidos y flexibles”**

**Juan Pablo Cecchini**

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

**Director: Viviana Guadalupe Milt**

**Co-Director: María Alicia del Huerto Ulla**

Miembros del Jurado: Dra. Laura Estefanía Briand  
Dra. María Rosa Gennero de Chialvo  
Mg. María Marta Reboredo

**Año 2013**

# Índice Temático

<b>Agradecimientos</b>	<b>ix</b>
<b>Resumen</b>	<b>x</b>
<b>Capítulo I: Introducción</b>	<b>1</b>
1. Materiales Adsorbentes y Microporosos: Zeolitas	2
1.1. Zeolitas Na-KX y NaY	4
1.2. Zeolita Linde A	6
2. Catalizadores Estructurados	7
2.1. Catalizadores estructurados rígidos	9
2.1.1. Sustratos con canales lineales (monolitos) y tortuosos (esponjas)	10
2.1.2. Membranas	14
2.2. Catalizadores estructurados flexibles	15
2.2.1. Materiales fibrosos	17
2.2.1.1. Fibras celulósicas	17
2.2.1.2. Fibras resistentes a altas temperaturas	18
2.2.2. Método de fabricación de estructuras cerámicas flexibles: Sistema de retención mediante el uso de polielectrolitos	19
2.2.3. Incorporación de elementos catalíticos	19
2.2.4. Adición de ligantes	20
3. Aplicación a la Catálisis Ambiental	21
3.1. Contaminación ambiental	21
3.1.1. Compuestos orgánicos volátiles (VOC's)	22
3.1.2. Monóxido de carbono (CO)	23
3.2. Tecnologías para mejorar la calidad del aire	24
3.2.1. Oxidación catalítica	24
3.2.1.1. Oxidación catalítica de VOC's	24
3.2.1.2. Oxidación catalítica de monóxido de carbono (CO)	25
3.2.2. Adsorción	27
3.2.2.1. Sistemas de adsorción de VOC's	28
4. Objetivos	29
5. Bibliografía	31

<b>Capítulo II: Experimental</b>	<b>36</b>
1. Materiales	37
1.1. Materiales zeolíticos	37
1.1.1. Método de síntesis	37
1.1.2. Preparación de zeolitas tipo faujasita en polvo	38
1.1.2.1. Preparación del gel y síntesis de zeolita NaY	39
1.1.2.2. Preparación del gel y síntesis de zeolita NaK-X	39
1.1.3. Preparación de zeolitas tipo Linde A en polvo	39
1.1.3.1. Preparación del gel y síntesis de zeolita Linde A	40
1.1.4. Incorporación de Pt (Pt-zeolitas)	40
1.2. Soportes	40
1.2.1. Estructuras rígidas: Monolitos	40
1.2.2. Estructuras flexibles: Papeles celulósicos y cerámicos	41
1.2.2.1. Fibras celulósicas	41
1.2.2.2. Fibras cerámicas	42
1.2.2.3. Descripción del proceso de obtención de papel	42
1.3. Incorporación de zeolitas a soportes estructurados	44
1.3.1. Preparación de la suspensión de siembra de zeolita NaY	44
1.3.2. Zeolita NaY sobre monolitos	44
1.3.3. Zeolita Na-KX sobre monolitos	45
1.3.4. Preparación de la suspensión de siembra de zeolita Linde A	45
1.3.5. Zeolita Linde A sobre monolitos	45
1.3.6. Descripción del proceso	45
1.3.7. Adición de Pt a la zeolita incorporada a los monolitos	46
1.4. Incorporación de zeolitas a estructuras flexibles	46
1.4.1. Método de la Suspensión Fibrosa	46
1.4.2. Método Spray	47
1.4.3. Papeles celulósicos zeolíticos	47
1.4.4. Papeles cerámicos zeolíticos	47
1.4.5. Papeles cerámicos zeolíticos con ligantes	48
1.4.6. Incorporación de Pt a papeles cerámicos zeolíticos	48
2. Técnica Utilizadas	48
2.1. Difracción de rayos X (DRX)	49

2.1.1. Preparación de las muestras .....	50
2.2. Microscopía óptica .....	50
2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	51
2.3.1. Preparación de las muestras .....	52
2.4. Microanálisis elemental de rayos X por sonda de electrones (EPMA) .....	52
2.4.1. Preparación de las muestras .....	53
2.5. Análisis textural .....	53
2.6. Técnica para determinar retención de zeolita en los sistemas estructurados .....	54
2.6.1. Zeolita depositada sobre monolitos: Test de adherencia .....	54
2.6.2. Zeolita incorporada a papeles: Resistencia al flujo pasante .....	54
2.7. Análisis termogravimétrico .....	55
2.8. Resistencia a la tracción de papeles .....	56
2.9. Determinación de porosidad de papeles .....	57
3. Aplicaciones .....	58
3.1. Oxidación catalítica de CO .....	58
3.1.1. Tratamiento previo del catalizador .....	59
3.1.2. Condiciones Experimentales .....	59
3.2. Método dinámico de adsorción y desorción .....	63
3.2.1. Determinación de las curvas de quiebre .....	65
3.2.2. Desorción a temperatura programada .....	65
4. Bibliografía .....	66
<b>Capítulo III: Incorporación de Zeolitas a Estructuras Rígidas (Monolitos) .....</b>	<b>67</b>
1. Introducción .....	68
1.1. Sustratos cerámicos tipo monolitos .....	68
1.2. Desarrollo de cubrimientos zeolíticos .....	68
2. Zeolita NaY sobre monolitos .....	69
2.1. Zeolita NaY en polvo .....	69
2.2. Síntesis sobre monolitos de cordierita .....	71
2.2.1. Caracterización de los monolitos .....	71
2.2.2. Preparación de la suspensión y siembra de cristales .....	73
2.2.3. Optimización de las condiciones de síntesis .....	73
2.2.3.1. Modificación del gel y la temperatura de síntesis .....	80



2.2.4. Condiciones óptimas encontradas para la síntesis de zeolita NaY sobre monolitos de cordierita	84
3. Zeolita Na-KX sobre monolitos	84
3.1. Incorporación de K a los aluminosilicatos	84
3.2. Síntesis sobre monolitos de cordierita	86
3.2.1. Preparación de los monolitos	86
3.2.2. Preparación de los geles de síntesis	86
3.2.3. Cubrimientos zeolíticos obtenidos	87
3.2.4. Cubrimientos zeolíticos con incorporación de Pt	100
4. Zeolita Linde A sobre monolitos	102
4.1. Acondicionamiento del soporte y preparación del gel de síntesis	102
4.2. Preparación de la suspensión de siembra	103
4.3. Obtención de cubrimientos de zeolita Linde A sobre monolitos	103
5. Conclusiones del Capítulo	105
6. Bibliografía	107
<b>Capítulo IV: Incorporación de Zeolitas Tipo Faujasita a Estructuras Flexibles</b>	<b>108</b>
1. Introducción	109
1.1. Papeles catalíticos	109
1.2. Variables en la técnica de fabricación de papel	110
1.2.1. Retención	111
1.2.2. Formación de complejos floculantes basados en interacciones electrostáticas	112
1.2.3. Factores que intervienen en la floculación	114
1.2.4. Combinación de mecanismos de floculación simultáneamente	114
2. Experimental	116
2.1. Preparación de papeles celulósicos o cerámicos	116
2.2. Incorporación de zeolita NaY	117
3. Resultados y Discusión	118
3.1. Caracterización de las fibras cerámicas	118
3.2. Ensayos Mecánicos	119
3.3. Morfología de los papeles	120
3.4. Difracción de rayos X	123
3.5. Estudios Térmicos	124

3.6. Cuantificación de la zeolita .....	125
4. Conclusiones del capítulo .....	126
5. Bibliografía .....	128

## **Capítulo V: Optimización de las Propiedades Mecánicas de las Estructuras**

<b>Cerámicas Flexibles .....</b>	<b>130</b>
1. Introducción .....	131
2. Experimental .....	132
2.1. Utilización de boratos como ligantes .....	132
2.2. Preparación de papeles cerámicos con ligantes .....	133
2.3. Preparación de papeles cerámicos zeolíticos con ligantes .....	134
2.3.1. Incorporación de zeolita en la preparación .....	134
2.3.2. Incorporación de zeolita luego de la preparación .....	135
2.3.2.1. Método utilizando spray .....	135
2.3.2.2. Método utilizando la técnica Dry Gel .....	136
3. Incorporación de Ligantes a las Estructuras Cerámicas Flexibles .....	137
3.1. Caracterización de los ligantes .....	137
3.1.1. DRX .....	137
3.1.2. Análisis térmico .....	141
3.2. Papeles cerámicos con ligantes .....	144
3.2.1. Ensayos mecánicos .....	144
3.2.2. Morfología .....	147
3.3. Papeles cerámicos zeolíticos con ligantes .....	153
3.3.1. Efecto de la temperatura de calcinación en la estructura zeolítica .....	153
3.3.2. Incorporación de zeolita en la preparación .....	154
3.3.2.1. Cuantificación de la zeolita .....	154
3.3.2.2. Efecto de la adición de zeolita en las propiedades mecánicas .....	155
3.3.2.3. Estudios térmicos de los papeles .....	157
3.3.2.4. Morfología .....	157
3.3.3. Incorporación de zeolita luego de la preparación del papel cerámico .....	160
3.3.3.1. Método Spray .....	160
3.3.3.2. Método Dry Gel .....	161
4. Optimización de las Propiedades Mecánicas Variando la Cantidad y Granulometría de los Boratos Agregados .....	163

4.1. Variación de la granulometría de la ulexita incorporada	163
4.2. Variación de la cantidad de ulexita agregada	164
4.3. Mecanismos posibles de acción de los boratos	165
4.3.1. Creación de puntos de unión	165
4.3.2. Creación de rugosidad en las fibras	166
4.3.3. Mecanismos de acción conjunta	166
5. Mejoras en la Retención – Papeles con Doble Gramaje	167
5.1. Preparación de los papeles con doble gramaje	168
5.2. Retención de sólidos inorgánicos	168
5.3. Pérdida por efluentes	169
5.4. Propiedades mecánicas	172
5.5. Adherencia de las partículas de zeolita incorporadas al papel bajo flujo de aire	174
5.6. Caracterización de los papeles de doble gramaje	174
5.6.1. Morfología de los papeles	174
5.6.2. Microanálisis químico elemental de los papeles con borato	177
6. Conclusiones del Capítulo	181
7. Bibliografía	182
<b>Capítulo VI: Aplicaciones de los Sistemas Preparados</b>	<b>184</b>
1. Introducción	185
2. Oxidación de CO	186
2.1. Pt en sistemas rígidos y flexibles	186
2.2. Actividad de los sistemas estructurados	189
3. Adsorción de Tolueno	192
3.1. Papeles celulósicos y cerámicos para adsorción de tolueno - Características	192
3.2. Adsorción y desorción de tolueno sobre papeles celulósicos	194
3.2. Adsorción y desorción de tolueno sobre papeles cerámicos	197
4. Conclusiones del Capítulo	200
5. Bibliografía	202
<b>Capítulo VII: Conclusiones y Actividades Futuras</b>	<b>204</b>
1. Conclusiones	205
2. Actividades futuras de investigación	210

2.1. Soportes estructurados rígidos .....	210
2.2. Soportes estructurados flexibles .....	210
<b>ANEXOS .....</b>	<b>212</b>
<b>ANEXO I: Optimización de las Propiedades Mecánicas de los Papeles por</b>	
<b>Adición de Ulexita Natural Como Ligante .....</b>	<b>213</b>
<b>ANEXO II: Determinación de la Carga Presente en la Solución de Preparación</b>	
<b>del Papel .....</b>	<b>218</b>

# Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios y a todas las personas que han formado parte de esta tesis y de mi vida durante estos años. En primer lugar dar las gracias a mis directoras Viviana Milt y María Alicia Ulla por el aporte fundamental en la realización de este trabajo, por la formación que me dieron, por el buen trato y la paciencia que me han tenido durante los 5 años.

A Miguel Zanuttini por su enorme contribución a la calidad de este trabajo, su generosidad y buena predisposición.

A mis pasantes Sabrina Leonardi y Matías Barrientos que siempre estuvieron ayudándome cuando los necesité y porque disfruté mucho trabajando con ellos.

A mis amigos Eze, Rami y Flaco que colaboraron con las experiencias y cuyo aporte fue imprescindible para la realización de esta tesis.

A mis amigos de la facu con quienes he compartido gratos momentos: Hernán, Beti, Sole, Debo, Juampi, Leti, Diame, Nando, Lea, Leo, Juan Manuel, Albana, John, Nadia, Ana, Nico, Caro, Lau, Charly, Francisco y Carlos Guzman.

A los integrantes de la cátedra de Fisicoquímica: Cabe, Laury, Laura, Eduardo, Alicia, Beti P., Fer, Claudio, Ale e Inés, por el afecto y buen trato que han tenido.

A los integrantes del Instituto de Tecnología Celulósica por su cordialidad, especialmente a la Dra. Verónica Galván por su ayuda con las titulaciones.

A Nora Pratta por su colaboración con las micrografías SEM y análisis EDX.

A la Facultad de Ingeniería Química, a la ANPCyT y a CONICET por brindarme el lugar y la financiación para la realización de esta tesis.

Y por último y no menos importante a mi familia que siempre me acompaña.

# Resumen

La eliminación de contaminantes gaseosos generalmente se realiza mediante el uso de catalizadores y existe una fuerte demanda hacia nuevos tipos de materiales catalíticos en pos de mejorar la eficiencia de tales procesos. La deposición del catalizador sobre sustratos que confieran estructura al sistema catalítico (catalizador estructurado) es la vía más adecuada para dispersar la fase activa y lograr sistemas tecnológicamente aplicables.

El objetivo general de esta tesis fue el desarrollo de catalizadores estructurados para aplicaciones ambientales. Se incorporaron diferentes zeolitas tanto a estructuras rígidas como a sistemas estructurados flexibles. El empleo de sustratos flexibles es una alternativa interesante ya que permite que la estructura se adapte a cualquier geometría o carcasa, proporcionando un reactor estructurado versátil.

Las estructuras rígidas empleadas fueron monolitos de cordierita, y la deposición del cubrimiento zeolítico se realizó mediante síntesis hidrotermal, ya sea con o sin siembra previa sobre los monolitos de cristales de zeolita. Para esto, como paso previo, se optimizó la formulación y condiciones de síntesis de las zeolitas en polvo. Posteriormente se adaptaron esos parámetros a la síntesis de zeolitas tipo faujasita y linde A sobre monolitos, prestándose especial atención a variables como ganancia en peso de material a depositar, homogeneidad en el cubrimiento y pureza de las fases. También se estudió el efecto de agregar un catión extra a la estructura zeolítica y su influencia en la formación de fases.

Por otro lado, la estructura tipo papel, con espacios tipo poros interconectados por la red de la fibra, provee un entorno de reacción beneficioso que favorece la difusión gaseosa a través del lecho catalítico. El empleo solamente de fibras celulósicas conduce a la obtención de papeles celulósicos catalíticos mientras que si se emplean fibras cerámicas junto con las fibras celulósicas, luego de la calcinación del sistema se pueden obtener papeles cerámicos catalíticos. Este tipo de catalizadores aparece como muy promisorio para el tratamiento de purificación de gases o en procesos altamente exotérmicos, aunque la flexibilidad y resistencia mecánica son factores clave sobre los cuales se puso especial énfasis en este trabajo de tesis.

Se desarrolló un método de preparación de papeles cerámicos zeolíticos, que se basó en el método de fabricación de papel tradicional, pero utilizando un sistema dual

de polielectrolitos para favorecer la retención de partículas. Para ello se adicionaron secuencialmente un polielectrolito catiónico y otro aniónico, de elevado peso molecular, de modo de lograr una mayor retención de partículas. El empleo conjunto de fibras celulósicas y cerámicas ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) permitió, luego de ser calcinados a elevada temperatura ( $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) obtener papeles cerámicos. Se incorporó zeolita tipo faujasita tanto a la pasta, previo a la conformación del papel, como una vez conformado el papel cerámico.

Se ha reportado el uso de sol de alúmina como fundente para mejorar la fuerza física de los papeles luego de la calcinación. Durante este trabajo de tesis se encontró que algunos compuestos del tipo boratos (provenientes de canteras del norte de Argentina) pueden ser adecuados como fundentes cerámicos para lechos fibrosos estructurados. Se ensayaron diferentes compuestos de boro, que se adicionaron a la pasta de papel en diferentes cantidades y granulometrías y se analizó el efecto de la temperatura de calcinación sobre la resistencia y la rigidez de los papeles cerámicos.

Los sistemas desarrollados se evaluaron para aplicaciones ambientales (eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) y oxidación de monóxido de carbono). Se encontró que la zeolita dispersa en la matriz fibrosa es efectiva para la adsorción de tolueno (como molécula representativa de los VOC's) y que los sistemas a los que se les incorporó Pt-NaY zeolita resultaron activos en la oxidación de CO.

# **CAPÍTULO I: Introducción**

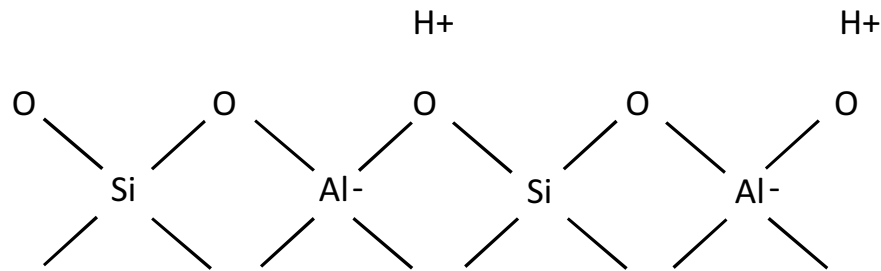
- 1. Materiales Adsorbentes y Microporosos: Zeolitas**
- 2. Catalizadores Estructurados**
- 3. Aplicación a la Catálisis Ambiental**
- 4. Objetivos**
- 5. Bibliografía**



# Introducción

## 1. Materiales Adsorbentes y Microporosos: Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, formado por tetraedros de Si-O en los cuales se reemplazan átomos de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  y esta sustitución provoca una carga formal en cada tetraedro de -1 que se balancea con un protón o un metal catiónico formando un sitio ácido, tal como se muestra en la Figura I.1.



**Figura I.1.** Red tridimensional de la zeolita en su forma básica [Stöcker, M. (2005)].

Las zeolitas presentan canales y cavidades bien definidas que además de contener cationes intercambiables ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.) pueden tener moléculas huéspedes removibles y reemplazables [Breck, D. W. (1974)]. Algunas de las propiedades de estos sólidos son: alto grado de hidratación; estabilidad frente a tratamientos térmicos; propiedad de intercambio catiónico y deshidratación reversible; alta adsorción de gases y vapores y además poseen propiedades catalíticas.

Se consideran materiales microporosos a aquellos cuyos átomos están unidos por enlaces químicos (por ejemplo: covalente, metálico, iónico y puente hidrógeno) que generan huecos tridimensionales que tienen un diámetro libre de más de 2,5 Å. De acuerdo con recomendaciones de la IUPAC, poros con diámetro libre más pequeño que 20 Å se denominan microporos [Liebau, F. (2003)]. Dentro de esta categoría se encuentran los tamices moleculares como las zeolitas, ya que debido a la red que se forma y a la distancia entre átomos se consideran a las zeolitas como materiales cristalinos microporosos. El acceso al interior de estos materiales está limitado por el diámetro de las cavidades que son del tamaño de moléculas (5 - 10 Å). En la actualidad

se conocen más de 140 estructuras diferentes de zeolitas que difieren en el tamaño y disposición de los canales o poros y en la composición química.

La selectividad de las zeolitas es la base para su empleo en la adsorción molecular. Esta capacidad de adsorber ciertas moléculas, mientras excluye a otras, ha abierto una amplia gama de usos como tamices moleculares (membranas) y en procesos de purificación. Si bien existe una cuantiosa variedad de zeolitas, actualmente, solo diez tipos de zeolitas se han utilizado para aplicaciones industriales, como se muestra en la Tabla I.1. La utilización de muchas de ellas no es viable en la industria debido a los requerimientos de estabilidad térmica y mecánica necesarios en ciertos procesos, aunque el tiempo y el costo de síntesis también son variables decisivas en la utilización o no de las mismas. Las zeolitas Y, ZSM-5, Mordenita y se utilizan típicamente como catalizadores.

**Tabla I.1.** Catalizadores zeolíticos aplicados en procesos industriales y para protección medioambiental [Niwa, M. et al. (2010)].

<b>Especies de zeolitas</b>	<b>Nombre</b>	<b>Proceso</b>	<b>Compañía</b>
Y (FAU)	USY, CaHY, LaHY	Craqueo catalítico	
ZSM - 5 (MFI)		Isomerización Alquilación Desproporción	
	Silicalita	Rearreglo de Beckmann	Sumitomo Chemical
	Me-MFI (disperso)	Síntesis de piridina	Koei Chemical
		Hidratación de ciclohexeno	Asahi Chemical
		Síntesis de dietanolamina	Nippon Shokubai
	Me (Cu, Fe, Co) - MFI	Reducción de NO	

Continuación Tabla I.1.

<b>Especies de zeolitas</b>	<b>Nombre</b>	<b>Proceso</b>	<b>Compañía</b>
	Mo - MFI	Aromatización de metano	
Mordenita (MOR)		Trans - alquilación Isomerización Desproporción	
	(modificada)	Síntesis de metilamina	Nitto Chemical
MCM - 22 (MWW) (BEA)		Alquilación de benceno Alquilación de benceno Acilación con anhídrido acético	Mobil
L (LTL)	Pt - L	Aromatización	
SAPO - 34		Metanol a olefina	UOP
Titanosilicato		Oxidación de agua oxigenada	Eni - Chem

En particular las zeolitas de interés que serán utilizadas en esta tesis son la NaY y Na-KX, pertenecientes al tipo de estructura FAU y Linde A, pertenecientes al tipo de estructura LTA.

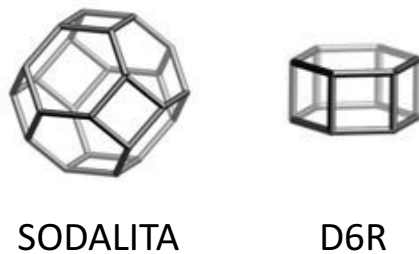
### **1.1. Zeolitas Na-KX y NaY**

Ambas zeolitas pertenecen al tipo de estructura FAU (faujasita) y tienen estructuras de red similares. La composición química de estas zeolitas está relacionada con el método de síntesis y las diferencias se hallan en la composición y distribución de los cationes, la relación Si/Al y el posible ordenamiento de los tetraedros de Si-Al. En las zeolitas X e Y la relación entre el número de átomos de Al ( $N_{Al}$ ), el número de átomos de Si ( $N_{Si}$ ) y la relación Si/Al atómica R (donde  $R = N_{Si}/N_{Al}$ ) es:  $N_{Al} = 192/(1 + R)$ , donde el valor de R varía generalmente entre 1 y 1,5 para la zeolita X y entre 1,5 y alrededor de 3 para la zeolita Y [Breck, D. W. (1974)].

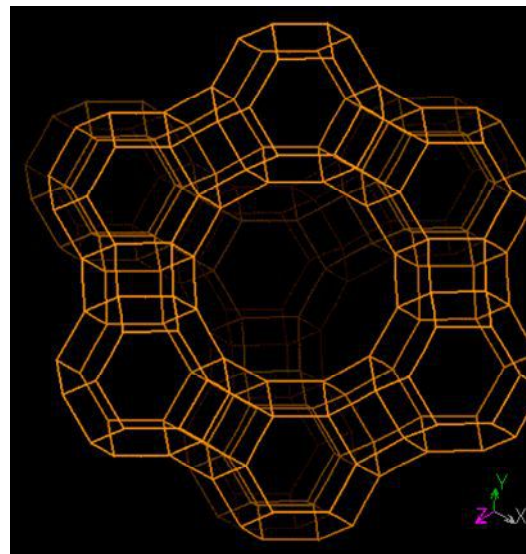
La porción más simple de la estructura cristalina o celda unidad es una unidad estructural tridimensional conformada por la unión de los átomos de oxígeno en los

tetraedros de silicio y aluminio. En el caso de la zeolita X, la celda unidad típica es  $\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] * 264\text{H}_2\text{O}$ , mientras que para la zeolita Y, la celda unidad típica es  $\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] * 250\text{H}_2\text{O}$ .

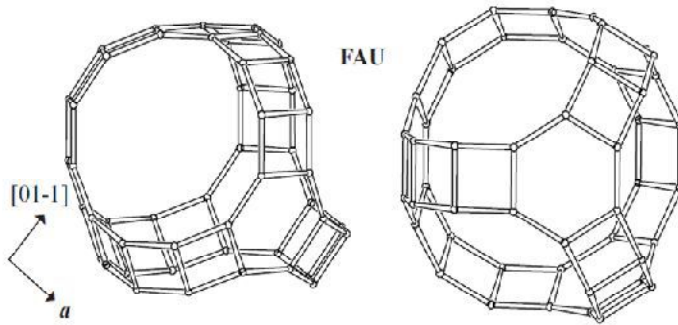
Las celdas unitarias son cúbicas, de gran tamaño (volumen de celda unidad aproximado  $15000 \text{ \AA}^3$  y constantes de celda unidad cercanas a los  $25 \text{ \AA}$ ) y contienen 192 tetraedros (Si, Al)  $\text{O}_4$ . Estas estructuras notablemente rígidas y estables, contienen los huecos más grandes que cualquier zeolita conocida. Este tipo de estructura se puede describir en términos de dos tipos de poliedros que se muestran en la Figura I.2 denominados D6R y Sodalita. Ambas estructuras se combinan formando una estructura mayor como se muestra en la Figura I.3. La cavidad que se forma en el interior se denomina “*supercage*” y se esquematiza en la Figura I.4. En la Fig. I.5 se observa el tamaño de los anillos de apertura de la “*supercage*”.



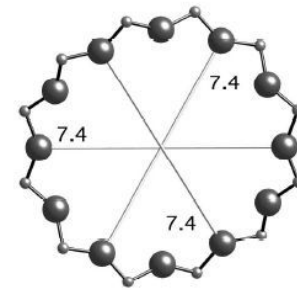
**Figura I.2.** Estructura de la Sodalita o “*cage*” (izquierda) y el anillo doble denominado D6R, “*Doble 6-Rings*” (derecha).



**Figura I.3.** Estructura de red de las zeolitas tipo FAU.



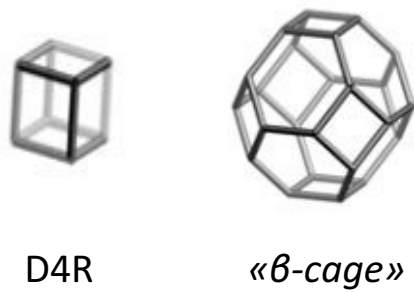
**Figura I.4.** Vista en diferentes planos de la “supercage” de la estructura tipo FAU. Izquierda plano [011] y derecha plano [111].



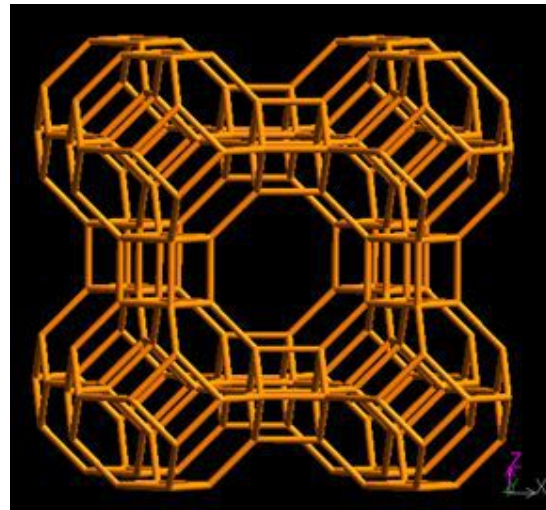
**Figura I.5.** Anillo de apertura de la “supercage” de 12 átomos, visto desde el plano [111]. El diámetro de apertura es de 7,4 Å.

## 1.2. Zeolita Linde A

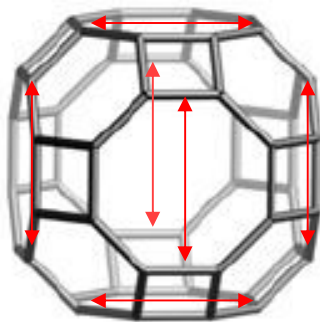
Pertenece a la estructura LTA con la fórmula  $[\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}]_8$ , con relación Si/Al que puede variar de 0,7 a 1,2. Este tipo de estructura se puede describir en términos de dos tipos de poliedros (que se muestran en la Figura I.6), denominados “D4R” y “-cage”. Estos poliedros se combinan generando una estructura tipo octaedro truncado, de simetría cúbica (volumen de celda unidad aproximado  $1700 \text{ \AA}^3$  y constante de celda unidad aproximadamente igual a  $25 \text{ \AA}$ ), como se muestra en la Figura I.7., donde cada “-cage” ocupa un vértice. El centro de esta unidad de celda es una gran cavidad que se denomina “-cage” (Figura I.8) y que contiene 6 aperturas con un tamaño de  $4,1 \text{ \AA}$  como se muestra en la Figura I.9. La “-cage” tiene la misma estructura que la sodalita (Figura I.2),



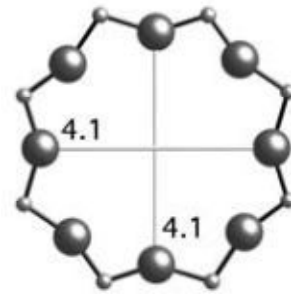
**Figura I.6.** Imagen del poliedro D4R, “Double 4-Rings” (izquierda) y del poliedro “-cage” (derecha).



**Figura I.7.** Imagen de la celda unidad típica vista desde el plano [001].



**Figura I.8.** Imagen de la cavidad “-cage” generada en la celda unidad. Las flechas indican las aperturas.



**Figura I.9.** Esquema de los anillos de apertura de la “-cage” señalados en la Fig. I.8, vistos desde el plano [100].

## 2. Catalizadores Estructurados

Los catalizadores en polvo son difíciles de manipular y frecuentemente causan altas caídas de presión en los sistemas de flujo. Los catalizadores sólidos moldeados en forma de esferas o pellets, de tamaño entre 5 y 10 mm, son alternativas prácticas. No obstante, pueden presentar una fuerte disminución de la actividad catalítica con respecto al catalizador en polvo, debido a limitaciones difusivas intrapartícula [Purnama, H. et al. (2004)]. En cambio, la deposición del catalizador sobre sustratos que confieran estructura al sistema catalítico (catalizador estructurado) es una vía más adecuada para dispersar la fase activa y lograr sistemas tecnológicamente aplicables. El uso de

catalizadores estructurados para procesos que involucran reacciones químicas es un campo de nuevas tecnologías, particularmente para reacciones multifase gas/líquido/sólido. Los problemas de transferencia de masa y energía se encuentran entre los factores más importantes que afectan la selectividad y actividad del catalizador. Conducir las reacciones en el interior de pequeños canales catalíticos es una alternativa novedosa que permite la eliminación o manipulación de cualquier barrera externa o interna de transferencia usando los catalizadores estructurados y las condiciones de flujo apropiados.

Los reactores estructurados se pueden presentar como estructuras rígidas o flexibles. Los sistemas rígidos más difundidos corresponden al tipo monolitos o esponja, sobre cuyas paredes se deposita el catalizador. La diversidad de geometrías y conexiones entre canales abre un abanico de alternativas que determina las cualidades del catalizador estructurado dependiendo de su aplicación según los requerimientos fluidodinámicos, exotermia del proceso, presencia de oscilaciones térmicas, vibraciones, existencia de polvo en la corriente gaseosa, etc. Algunos ejemplos sobresalientes son los monolitos de canales paralelos que poseen una elevada superficie geométrica sobre la cual se deposita el catalizador. La eficiencia de estos sistemas es función del número de canales, de sus dimensiones, del espesor de pared y del catalizador depositado. Como se mencionara anteriormente, los otros sistemas rígidos más difundidos son las estructuras tipo esponjas, las cuales están constituidas por un reticulado tridimensional donde las celdas se comunican entre sí a través de canales interconectados, lo que les confiere elevada porosidad (80 - 90%). En este caso se facilita el mezclado de reactivos, mejorando la dispersión radial y disminuyendo la obstrucción por retención de partículas sólidas [Zamaro, J. M. et al. (2006)].

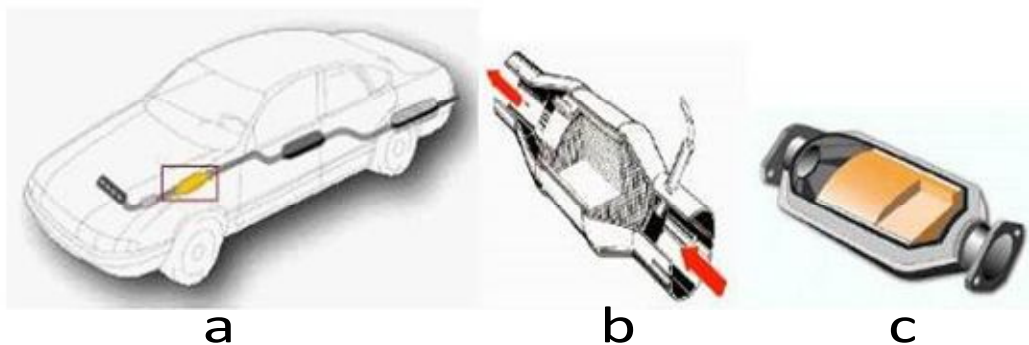
Por otra parte, el empleo de sustratos flexibles es una alternativa interesante ya que permite que la estructura se adapte a cualquier geometría o carcasa, proporcionando un reactor estructurado más versátil. La deposición de catalizadores sobre un lecho de fibras que luego puede ser conformado mediante la técnica de fabricación de papel conduce a un papel celulósico catalítico que presenta amplias posibilidades de aplicación práctica. En este sentido, se ha reportado la deposición de zeolitas sobre una matriz de celulosa con la que se pueden preparar filtros [Mintova, S. et al. (1996)]. La estructura tipo papel, con espacios tipo poros interconectados por la red de la fibra, provee un entorno de reacción beneficioso que favorece la difusión gaseosa a través del lecho catalítico, como ha sido reportado recientemente [Koga, H. et al. (2010)]. El

empleo solamente de fibras celulósicas conduce a la obtención de papeles celulósicos catalíticos mientras que si se emplean fibras cerámicas junto con las fibras celulósicas en la pasta de preparación del papel, luego de la calcinación del sistema se pueden obtener papeles cerámicos catalíticos. Este tipo de estructuras pueden ser utilizadas como filtros para purificación de aire o en procesos altamente exotérmicos. Por ejemplo, el empleo de fibras de SiC en la composición de papeles catalíticos favorece la transferencia de calor dentro del papel catalítico en la reacción MSR (“*methanol steam reforming*”) [Fukahori, S. et al. (2006)].

## 2.1. Catalizadores estructurados rígidos

Los sistemas catalíticos más ampliamente usados en catálisis ambiental son los reactores monolíticos ya que ofrecen grandes ventajas sobre los otros tipos de reactores, la más importante es la baja caída de presión asociada con altos flujos, comunes en aplicaciones medioambientales.

El impacto y la relevancia de los catalizadores estructurados rígidos, se pueden advertir claramente por ejemplo en la industria automotriz a través de los catalizadores de tres vías, tan difundidos en el tratamiento de los gases de escape de los automóviles nafteros (Fig. I.10).

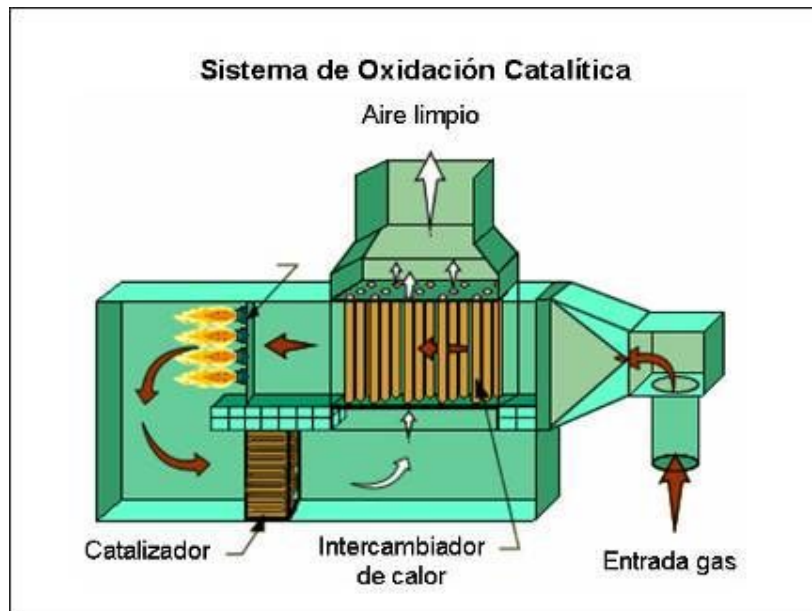


**Figura I.10.a.** Localización de un convertidor catalítico en un vehículo (área del recuadro). **b.** Diagrama de un convertidor catalítico de tipo panal de abeja. **c.** Esquema del soporte del catalizador en un convertidor catalítico.

Los usos más significativos de los catalizadores estructurados son en aplicaciones medioambientales: reducción de partículas, CO e hidrocarburos, destrucción de ozono en radiadores de automóviles, oxidación de CO e hidrocarburos en motores pequeños, reducción selectiva de NOx, eliminación de compuestos orgánicos



volátiles (VOC's) de plantas químicas, fuentes domésticas y restaurantes y combustión catalítica [Ávila, P. et al. (2005)]. En la Fig. I.11 se puede observar un sistema de oxidación catalítica para uso industrial con la utilización de catalizadores estructurados tipo monolíticos y recuperación de calor.



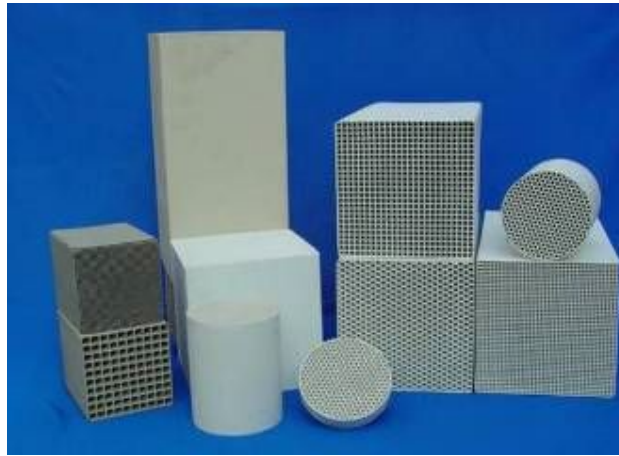
**Figura I.11.** Sistema de oxidación catalítica industrial. [www.sta-at.com].

Existen diversos sustratos estructurados rígidos:

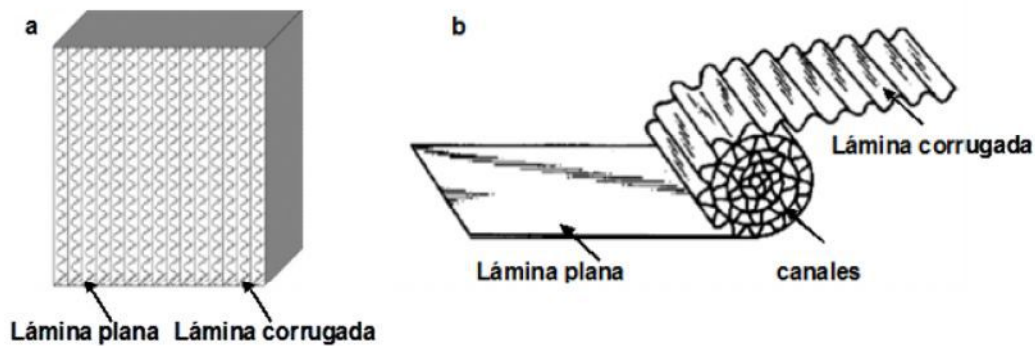
### 2.1.1. Sustratos con canales lineales (monolitos) y tortuosos (esponjas)

Las esponjas se caracterizan por poseer un reticulado tridimensional, donde las celdas se comunican entre sí a través de ventanas, mientras que los monolitos corresponden a una estructura bidimensional, con canales paralelos, a lo largo de los cuales transita el fluido [Aoki, K. et al. (2000); Madhusoodana, C. D. et al. (2001); Basaldella, E. I. et al. (2001); Seiger, G. B. F. et al. (2000) y (2001); Sterte, J. et al. (2001); Ulla, M.A. et al. (2003) y (2004); Ávila, P. et al. (2005); Meille, V. et al. (2006); Bortolozzi, J. P. et al. (2010) y Banús, E. D. et al (2010) y (2011)]. Los monolitos presentan múltiples canales paralelos y/o interconectados, en los cuales el número de canales, el diámetro y espesor de paredes de los mismos definen la superficie geométrica de estos reactores. Estos sustratos monolíticos pueden realizarse en distintos materiales: i) cerámico (Figura I.12); como cordierita, mulita, SiC entre otros o ii) metálico: diferentes tipos de acero inoxidable, aluminio, etc. En la Figura I.13 se

presentan dos esquemas de construcción de monolitos a partir de láminas metálicas lisas y corrugadas [Ávila, P. et al. (2005)].

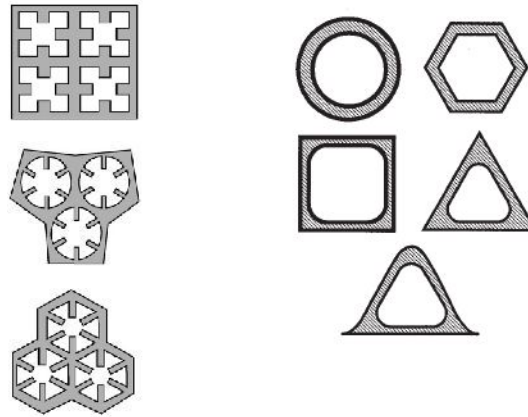


**Figura I.12.** Estructuras monolíticas lineales.

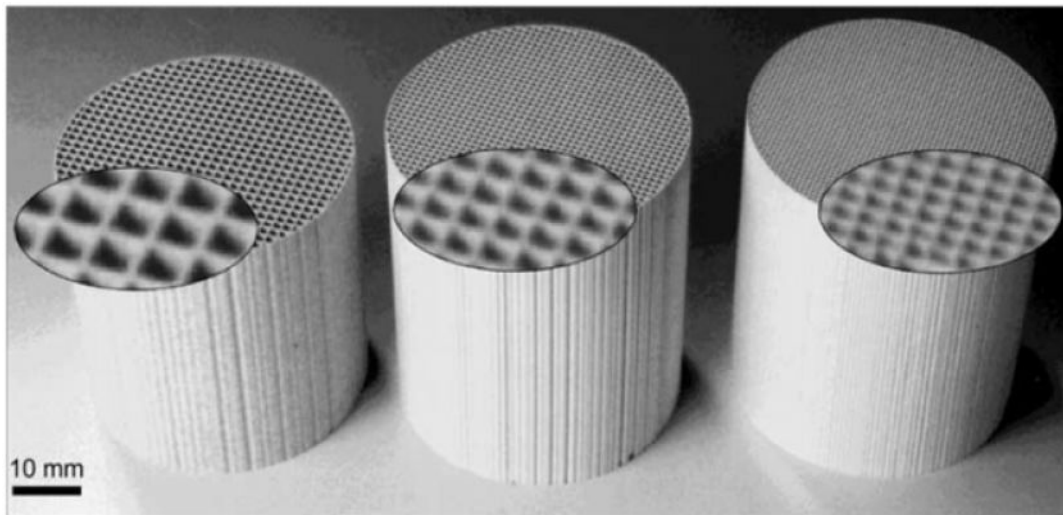


**Figura I.13.** Esquema de construcción de monolitos metálicos. **a.** Rectangular. **b.** Cilíndrico [Ávila, P. et al. (2005)].

En los monolitos cerámicos, el número de canales por pulgada cuadrada (cpsi: “channels per square inch”) depende del diámetro del canal, típicamente entre 0,8 y 2 mm, lo que conduce a altas superficies geométricas ( $1850 - 3450 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) y a una importante fracción de huecos (0,72 – 0,9) [Cybulski, A. y J. Moulijn (1998); Nijhuis, T. A. et al. (2001)]. Diferentes tipos de canales se pueden obtener al extrudar la pasta cerámica para la obtención del monolito con diferentes boquillas y ejemplos de distintos canales se muestran en las Figuras I.14 y I.15. En la Tabla I.2 se describen las propiedades geométricas para los monolitos correspondientes a la Figura I.15, con tres tipos de canales por pulgada cuadrada, 200, 400 y 600.



**Figura I.14.** Diferentes tipos de canales en sustratos monolíticos.



**Figura I.15.** Monolitos de cordierita con diferente números de canales: 200, 400 y 600 cpsi [Nijhuis, T. A. et al. (2001)].

**Tabla I.2.** Propiedades geométricas de los monolitos de cordierita de la Figura I.15.

Propiedades promedio	Número de canales x pulgada cuadrada		
	200	400	600
Porosidad estructural	0,60	0,74	0,80
Abertura del canal (mm)	1,50	1,09	0,93
Espesor de la pared ( $\mu\text{m}$ )	305	174	109
Área geométrica ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )	1850	2710	3450

Alrededor del 80% de los productos químicos que se obtienen en el mundo se manufacturan vía procesos catalíticos heterogéneos, por lo tanto los reactores catalíticos son una herramienta esencial de la industria química. En general, el catalizador sólido se adiciona como partículas de diferentes formas y tamaños y dichas partículas participan en un lecho fijo o en movimiento. La utilización de un reactor monolítico tiene ventajas operativas y económicas notorias para determinados procesos catalíticos frente a los reactores de lecho fijo y lecho móvil tradicionales, especialmente en aquellos donde la pérdida de carga y el control de transferencia de masa inter-partículas son importantes [Stankiewicz, A. et al. (2001)]. En la Tabla I.3 se presenta un análisis comparativo entre el reactor monolítico y los reactores tipo lecho suspendido (“*slurry*”) y de lecho fijo (“*trickle bed*”) [Nijhuis, T. A. et al. (2001)].

La utilización de los reactores monolíticos en el área de catálisis ambiental es de gran interés debido a la baja pérdida de carga que presentan en operaciones con efluentes gaseosos y caudales altos, específicamente en el control de emisiones de contaminantes. El convertidor catalítico para automóviles nafteros, como se mencionara anteriormente, es un ejemplo de esta aplicación y actualmente estos convertidores utilizan el mayor volumen de catalizador producido en el mundo. Asimismo, se deben destacar los avances en la utilización de reactores monolíticos en sistemas catalíticos trifásicos [Cybulski, A. y J. Moulijn (1998); Nijhuis, T. A. et al. (2001)].

**Tabla I.3.** Comparación entre el reactor monolítico y reactores tipo lecho fluidizado y lecho fijo [Nijhuis, T. A. et al. (2001)].

	<b>Reactor monolítico</b>	<b>Reactor lecho suspendido</b>	<b>Reactor lecho fijo</b>
<b>Consumo de energía</b>	Bajo	Medio (por el mezclado)	Alto (por la caída de presión)
<b>Eficiencia catalítica</b>	Alta	Alta (usa partículas catalíticas pequeñas)	Baja (usa partículas catalíticas grandes)
<b>Seguridad</b>	Alta	Media	Baja
<b>Separación del catalizador</b>	Fácil	Es necesario filtrar	Fácil
<b>Reemplazo del catalizador</b>	Difícil. Requiere el cambio del monolito completo	Fácil. Continuo durante la operación	Medio. Requiere parar la operación
<b>Experiencia en uso</b>	Alta, en gases	Alta	Alta

Los componentes activos catalíticos en las paredes de los sustratos monolíticos pueden encontrarse u obtenerse:

1) Puesto que el mismo material constitutivo del monolito actúa como catalizador.

2) Por impregnación, en el caso que el material de dicha estructura sirva como soporte de los componentes activos y presente una superficie específica apreciable.

3) Por cubrimiento de las paredes con el soporte adecuado, desarrollando una capa de este material, de un determinado espesor, a la cual se le adicionarán luego, los elementos activos.

Aun cuando los dos primeros procedimientos son más simples, el material catalítico del interior de las paredes participa escasamente en la reacción por problemas difusionales. Por lo que estos procedimientos se aplican en sistemas donde el costo del material catalítico es bajo.

Por otro lado, el cubrimiento del soporte con los componentes activos sobre las paredes del sustrato se puede conseguir por diferentes métodos [Meille, V. et al. (2006)], entre los que se pueden mencionar:

1) Cubrimiento por inmersión (“Washcoating”), el cual consiste en sumergir el sustrato en una suspensión que contiene el soporte de interés y un compuesto ligante.

2) Deposición por sol-gel, que consta de la inmersión del sustrato en una solución precursora donde se producirá la gelificación del sol.

3) Deposición por electroforesis.

4) Deposición química de vapor (*Chemical vapor deposition - CVD*).

5) Deposición física en fase vapor (*Physical vapor deposition - PVD*).

6) Deposición por plasma.

7) Síntesis del material sobre las paredes a partir de los componentes que lo constituyen, ejemplo de esto es la síntesis hidrotérmica de zeolitas.

### **2.1.2. Membranas**

Estos dispositivos son capaces de imponer restricciones al pasaje de una o varias sustancias a través de sus paredes y pueden estar constituidos tanto por materiales cerámicos como metálicos. Estas restricciones pueden deberse al tamaño de los poros (membranas porosas), a las características estructurales del sólido que las constituye (membranas densas) o combinaciones de ambas (membranas compuestas). Más aún, pueden contener componentes activos teniendo así la doble función de separador y

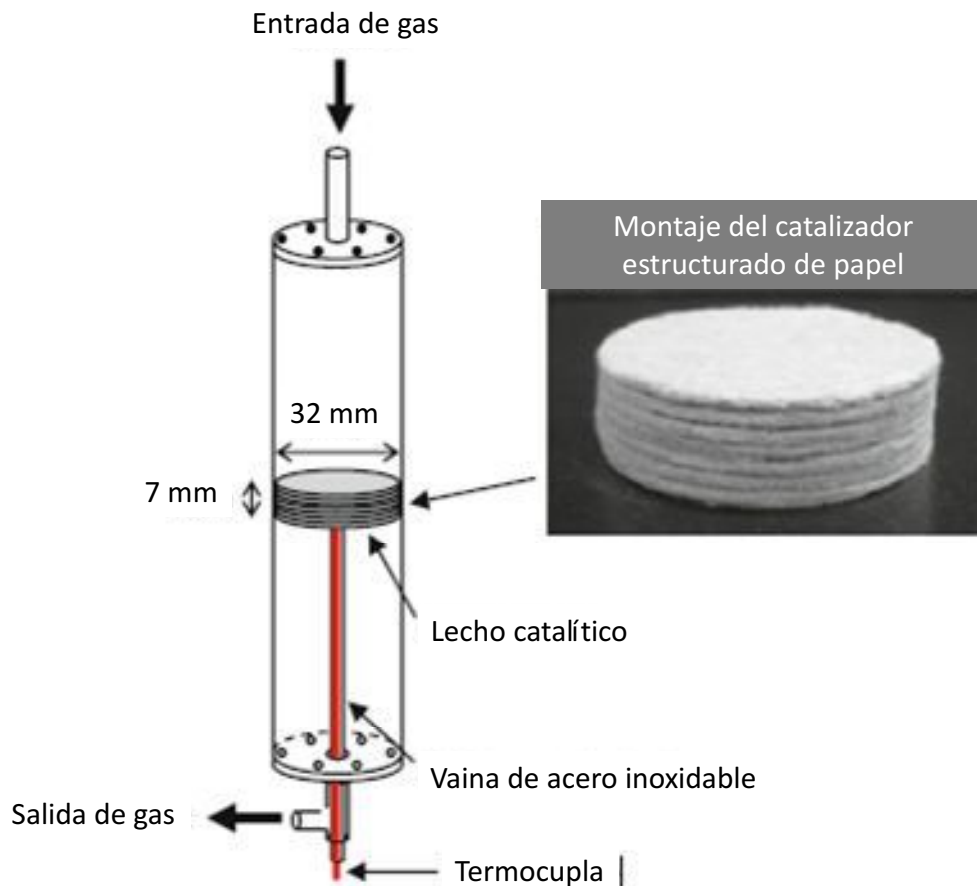
catalizador. La membrana interviene como una interfase efectiva separando dos zonas y/o actúa como barrera pasiva o activa para el transporte de materia entre fases adyacentes a ella gracias a una fuerza impulsora. Los gradientes involucrados en este proceso pueden ser de: presión (ósmosis inversa, separación de gases, ultrafiltración, microfiltración), concentración (diálisis), presión parcial (pervaporación) y potencial eléctrico (electrólisis, electrodiálisis). Las características más determinantes de una membrana son la permeación o permeabilidad y su selectividad [Caro, J. et al. (2000); Coronas, J. et al. (1997); Coronas, J. y J. Santamaría (1999a-b) y (2004a-b); Kapteijn, F. et al. (2001); McLeary, E. E. et al. (2006) y Bosko, M. L. et al. (2009) y (2010)].

## **2.2. Catalizadores estructurados flexibles**

Durante las últimas décadas, junto con la búsqueda permanente de alternativas más económicas para el reemplazo de metales nobles, la actividad de investigación se centró en el desarrollo de nuevos catalizadores a partir de fibras. Se han aplicado métodos específicos para la preparación de catalizadores empleando fibras de materiales de uso frecuente, tales como fibras metálicas, de vidrio o de carbón [Punde, S. S. et al. (2012); Zhong, L. et al. (2012); Zhao, K. et al. (2013) y Hu, Z. et al. (2013)]. El análisis de las aplicaciones de materiales de fibra para la industria de procesos químicos y para la reducción de las emisiones contaminantes ha demostrado que los catalizadores constituidos por fibras y telas han recibido gran atención teórica y experimental. Estudios de modelado que comparan los catalizadores fibrosos con polvos y monolitos revelan que los primeros son muy versátiles y tienen unas características excelentes en cuanto a la transferencia de masa, comparables con las correspondientes a los catalizadores monolíticos. Gran número de estos materiales ha sido descrito en la literatura y una parte significativa se encuentra en la literatura de patentes. Entre los materiales más investigados como soportes de catalizadores se encuentran las fibras de carbono, fibras metálicas y fibras de vidrio [Matatov-Meytal, Y. et al. (2001); Yuranov, I. et al. (2003); Nikolajsen, K. et al. (2006); Mao, J. et al. (2009); Balzhinimaev, B. S. et al. (2010); Groppi, G. et al. (2010)]. Las fibras pueden utilizarse para crear materiales compuestos con elementos metálicos, cerámicos o matrices de polímeros para su utilización como membranas, filtros, aislantes, dispositivos médicos, etc. En este contexto, la catálisis es un área muy promisoría para su aplicación.

El lecho fibroso presenta mecánicamente cierta flexibilidad y permite ser usado como monolito [Kwon, H. J. et al. (2010)], como manto catalítico o ser dispuesto en

varias capas [Koga, H. et al. (2010)] y formar así un lecho dentro de un reactor o cartucho (Figura I.16), capaz de soportar golpes y/o vibraciones.



**Figura I.16.** Reactor de discos de papel catalítico [Koga, H. et al. (2010)].

Un enfoque atractivo para la preparación de membranas maleables con propiedades de tamices moleculares es combinar materiales cristalinos, sólidos y porosos, como zeolitas, con un material flexible, barato y abundante como la celulosa natural. Una microestructura bien controlada de la red de fibras con espacios de poros conectados en el interior del catalizador estructurado de papel proporciona un medio adecuado de reacción promoviendo la accesibilidad del gas a la superficie del catalizador [Koga, H. et al. (2010)].

Una vez que se sintetiza un material estable de zeolita/celulosa, se pueden producir materiales adsorbentes y/o catalíticos zeolita/celulosa de cartón o papel mediante la técnica de fabricación de papel. Para conferir estabilidad térmica al sistema desarrollado se requiere utilizar fibras resistentes a alta temperatura, que pueden ser

fibras cerámicas (por ejemplo de mullita, cordierita,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de carbón o fibras metálicas (por ejemplo de aluminio). Los catalizadores estructurados manufacturados a partir del agregado de zeolita a papeles cerámicos tienen propiedades catalíticas y de tamices moleculares y como tales, con algún grado de selectividad intrínseca, lo que los constituye en una membrana por definición.

Se ha reportado el uso de este tipo de sustratos como filtro catalítico de partículas provenientes de motores diesel [Han, D. K. et al. (2006); Choi, J. S. et al. (2007) y Banús, E. et al. (2010)], empleándose además como monolitos de baja caída de presión para la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  [Koga, H. et al. (2010); Kwon, H. et al. (2010); Ishihara, H. et al. (2010)]. Los catalizadores soportados en un lecho estructurado como papel conformado de fibras cerámicas y celulósicas han sido aplicados tanto en fotocatalisis a baja temperatura usando dióxido de titanio [Iguchi, Y. et al. (2003); Ichiura, H. et al. (2003); Fukahori, S. et al. (2006) y Pelton, R. et al. (2006)] como para la producción de hidrógeno a partir de metanol usando diferentes catalizadores [Fukahori, S. et al. (2006); Koga, H. et al. (2006); Koga, H. et al. (2008) y Tang, Y. et al. (2009)]. También se ha explorado la incorporación de zeolitas sobre estructuras mixtas de celulosa y fibras cerámicas aplicados para la adsorción de VOC's, llegando a lograr papeles uniformes con altos porcentajes de retención de zeolita [Ichiura, H. et al. (2001) y (2003b) y Fukahori, S. et al. (2007)].

### **2.2.1. Materiales fibrosos**

Los materiales fibrosos a utilizar para la preparación de catalizadores estructurados flexibles mediante la técnica de fabricación de papel pueden ser de origen vegetal (fibra celulósica), mineral (fibra cerámica) o bien de origen metálico.

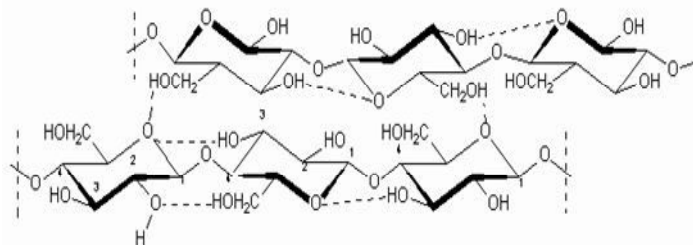
#### **2.2.1.1. Fibras celulósicas**

Las fibras celulósicas utilizadas para la producción de pulpa y papel pueden obtenerse a partir del tronco descortezado de maderas coníferas (gimnospermas); de maderas latifoliadas (angiospermas-dicotiledóneas) o de recursos no madereros (por ejemplo: bagazo o angiospermas monocotiledóneas). La composición química de estas fibras (básicamente las fibras celulósicas están compuestas por lignina, celulosa y hemicelulosa) varía según la especie de la cual provienen, la edad del árbol, la zona geográfica de crecimiento, etc. Estas diferencias, sumadas a las diferencias en sus elementos estructurales conducen a cierta diversidad en el comportamiento frente al pulpado. Este último es un proceso químico denominado Kraft, en el cual se separan y



extraen las fibras de los demás componentes de la madera, eliminándose el 90% de la lignina. Para obtener fibras celulósicas puras se requiere de una etapa posterior de blanqueo donde se elimina la lignina residual.

Las fibras celulósicas están constituidas por unidades de D-glucosa en conformación silla, con todos sus sustituyentes en posición ecuatorial, unidas entre sí por medio de enlaces  $\beta$ -1,4 glucosídicos formando largas cadenas lineales las cuales tienen tendencia a formar puentes de hidrógeno inter e intramoleculares lo cual permite la formación de estructuras empaquetadas de tipo cristalino (Figura I.17) que tienen por definición características fibrosas. Como consecuencia de este tipo de estructura las fibras celulósicas tienen una alta resistencia a la tracción y son insolubles en la mayoría de los solventes.



**Figura 1.17:** Fórmula estereoquímica de la celulosa.

### 2.2.1.2. Fibras resistentes a altas temperaturas

De los numerosos tipos de materiales fibrosos existentes descritos en la literatura y que se usan para formar matrices o soportes catalíticos, se investigaron intensamente tres clases de ellos: las fibras metálicas, de carbono y cerámicas. Los usos y prestaciones de cada uno de ellos dependen del área de aplicación. Las fibras metálicas se usan generalmente en procesos altamente exotérmicos ya que poseen alta resistencia mecánica y alta conductividad térmica y pueden utilizarse como catalizador (formadas a partir de metales puros por ejemplo Pt, Ag o de aleaciones Pt-Rh, Pd-Rh) o como soporte de catalizadores (por ejemplo de acero inoxidable). Las fibras de carbono, por su parte, se utilizan como soporte de catalizadores y tienen la ventaja de poseer alta superficie específica (1500 - 3000 m<sup>2</sup>/g) y alta capacidad de adsorción. Las fibras cerámicas son utilizadas como soporte catalítico debido a su baja reactividad química y poca interacción soporte-catalizador. Las mismas pueden ser de SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o modificadas para mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas con Titania o Zirconia [Matatov-Meytal, Yu. et al. (2002)].

### **2.2.2. Método de fabricación de estructuras cerámicas flexibles: Sistema de retención mediante el uso de polielectrolitos**

Las fibras cerámicas se dispersan en medio acuoso, luego se agregan fibras celulósicas y siguiendo un proceso estándar de fabricación de papel, se forma por filtración una mata fibrosa que se prensa y se seca. El método requiere del agregado de un polielectrolito catiónico y luego uno aniónico para formar complejos en solución y una doble capa sobre las fibras y/o partículas cerámicas en suspensión antes de la formación de la mata de fibras [Ichiura, H. et al. (2002)]. Para aplicaciones a baja temperatura, la estructura puede simplemente prepararse empleando solamente fibras celulósicas y secarse en estufa, pero para obtener sistemas estructurados fibrosos resistentes a alta temperatura, el lecho debe prepararse usando fibras celulósicas y cerámicas y debe calcinarse para eliminar materia orgánica.

La interacción de los polielectrolitos con las fibras o partículas es posible debido a las cargas superficiales de éstas, ya que la mayoría de las superficies de los materiales orgánicos o inorgánicos presentan carga eléctrica en equilibrio en medio acuoso. A pH's próximos al valor neutro, estas cargas son generalmente aniónicas. Los polielectrolitos de media o alta densidad de carga se adsorben fundamentalmente por electrosorción sobre las cargas en la superficie [Wagberg, L. y Hagglund (2001)].

Existen diferentes tipos de polímeros sintéticos o naturales que se utilizan como agentes de retención:

- Polímeros de peso molecular relativamente bajo pero con alta densidad de carga. Los más comúnmente usados son las epihalohidrininas, conocidas como poliaminas (PAE), las polietileniminas (PEI) y las poliamidaaminas (PAMAM) y sus derivados.

- Polímeros de peso molecular muy alto pero con un grado bajo de sustitución. Los más utilizados son las poliacrilamidas (PAM) y sus diferentes tipos y los óxidos de polietileno (PEO).

- Dentro de los compuestos naturales se pueden citar a los almidones y los galactomananos.

### **2.2.3. Incorporación de elementos catalíticos**

Se pueden plantear diferentes alternativas para la incorporación de elementos catalíticos en una estructura fibrosa, la cual implica la incorporación del catalizador durante la preparación de la estructura fibrosa o bien posterior a la conformación de la misma.

En la preparación el catalizador se agrega a la suspensión fibrosa como un componente más junto a las fibras celulósicas y/o cerámicas y los polímeros y mediante la técnica tradicional de fabricación de papel se obtiene el sistema estructurado flexible conteniendo zeolita o el catalizador de interés (papel celulósico o cerámico catalítico). La higroscopicidad de la zeolita en el papel preparado por esta técnica papelera resulta ser mucho mayor que la de la zeolita en polvo o en esferas [Ichiura, H. et al. (1999)], por lo que este procedimiento de manufactura puede ser muy útil para obtener productos zeolíticos con alta adsorción.

Otra opción es incorporar el catalizador luego de la obtención del sustrato fibroso mediante el método spray, el cual consiste en preparar una suspensión de zeolita o del catalizador en agua (u otro solvente) perfectamente dispersa y rociar la estructura ya desarrollada, dejar secar y repetir la operación. Finalmente si la estructura lo permite se calcina o sino se seca simplemente en estufa. La generación del spray (tamaño de gotas y corriente generada) es esencial para lograr la incorporación en forma homogénea del catalizador en todo el espesor de la estructura flexible.

Otra alternativa es la incorporación de la zeolita o el catalizador a las fibras previo a la conformación del catalizador estructurado flexible. En el caso de catalizadores tipo zeolitas, una opción consiste en introducir pequeños cortes de material vegetal, química y/o mecánicamente pretratado, en el gel de zeolita y lograr así, fijadas las condiciones de temperatura y tiempo de síntesis, la zeolita cristalizada sobre las fibras. Este método produce una distribución homogénea de los cristales de zeolita y su firme adhesión a la superficie del sustrato [Mintova, S. et al. (1996); Azambre, B. et al. (2000) y Vu, et al. (2002)]. Se puede controlar la cantidad de zeolita depositada en la superficie de las fibras mediante un pretratamiento adecuado que produce nuevos centros activos para la cristalización. Otra alternativa, cuando se requiere alta estabilidad térmica, es incorporar la zeolita directamente sobre las fibras cerámicas mediante síntesis hidrotermal o washcoating y de esta manera utilizarlas en la obtención de papel cerámico [Kwon, H. J. et al. (2010)].

#### **2.2.4. Adición de ligantes**

Para obtener estructuras cerámicas flexibles es necesario incorporar ligantes (“*binders*”) a la pasta en la etapa de fabricación del papel. Los elementos generalmente empleados para esta etapa son partes pequeñas de  $Al_2O_3$ , las cuales se incorporan a partir de suspensiones coloidales de la misma y contribuyen a la unión de las fibras

cerámicas luego de la calcinación del papel por sinterización. También se ha reportado el uso de suspensiones coloidales de  $\text{SiO}_2$  [Ichiura, H. et al. (2003); Fukahori, S. et al. (2008) y Koga, H. et al. (2009)].

### **3. Aplicación a la Catálisis Ambiental**

#### **3.1. Contaminación ambiental**

La contaminación es un grave problema para todos los países del mundo. El rápido crecimiento urbano e industrial ha ocasionado enormes cantidades de desechos residuales potencialmente nocivos que han sido vertidos y diluidos en la atmósfera, en el agua o en los suelos, para su biodegradación natural. Como el carácter depurador del medio natural es limitado, el resultado ha sido que la contaminación ha afectado a la salud de muchas personas y ha producido daños generalizados, en la vegetación, en la fauna y en el medioambiente.

Se entiende por contaminación atmosférica a la presencia en la atmósfera de sustancias en una cantidad tal que implique molestias o riesgo para la salud de las personas y de los demás seres vivos, bienes de cualquier naturaleza, así como que puedan atacar a distintos materiales, reducir la visibilidad o producir olores desagradables. En los últimos años se ha incrementado notablemente este tipo de contaminación haciendo que la capa de gases de efecto invernadero que rodea al planeta sea mayor, resultando en un aumento de las temperaturas mundiales, lo que trae aparejado la alteración de la compleja red de sistemas que hacen posible la vida sobre la tierra, como la cubierta de nubes, las precipitaciones, las pautas de los vientos, las corrientes oceánicas y la distribución de las especies vegetales y animales [[www.cambio-climatico.com](http://www.cambio-climatico.com)].

Los contaminantes atmosféricos se clasifican en primarios y secundarios: se denomina contaminantes primarios a los que se emiten directamente a la atmósfera como el  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ , partículas, hidrocarburos y metales. Los contaminantes secundarios son aquellos que se forman mediante procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o sobre especies no contaminantes en la atmósfera. Son importantes contaminantes secundarios el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se forma por la oxidación del  $\text{SO}_2$ , el  $\text{NO}_2$ , que se forma al oxidarse el contaminante primario  $\text{NO}$  y el  $\text{O}_3$ , que se forma a partir del  $\text{O}_2$ .

Los procesos que contribuyen en mayor medida a la cantidad total emitida de los principales contaminantes atmosféricos son los procesos de combustión. Las principales fuentes emisoras provienen de los medios de transporte, los procesos industriales y las fuentes generadoras de energía, que en su conjunto producen la contaminación del aire que respiramos provocando una gran parte de las enfermedades respiratorias. Además, otro gran foco de emisiones contaminantes lo constituyen las fuentes urbanas de incineración y plantas de procesamiento de productos químicos

### **3.1.1. Compuestos orgánicos volátiles (VOC's)**

Son compuestos que se vaporizan fácilmente a temperatura ambiente y que se generan a partir de diversos procesos. Entre los más comunes se pueden citar: tolueno, xileno, benceno, acetaldehído, acetona, tetracloruro de carbono, acetato de etilo, etilenglicol, heptano, hexano, alcohol isopropílico, metil etil cetona, monometil éter, cloruro de metilo, naftaleno, estireno, etc. Los hidrocarburos provenientes de la nafta se pierden en forma de vapor durante el llenado de camiones cisterna, tanques de las gasolineras y depósitos de combustible de los automóviles. El metano, etano y propano, principalmente, son emitidos por los escapes de los vehículos de motor. El tolueno y el m-xileno son originados tanto en procesos de combustión como en procesos industriales, en razón de su importancia como disolvente. La evaporación de disolventes orgánicos, que en su mayoría contienen hidrocarburos, contribuye en casi un 10% a las emisiones antropogénicas. Estos disolventes forman una parte importante (del 40 al 80%) de pinturas, barnices, lacas, revestimientos y otros productos similares y usualmente se evaporan durante o después de la aplicación, lo que produce la liberación de VOC's en edificios, casas, industrias, etc. y constituye el denominado "*indoor VOC's*". Los procesos implicados en la fabricación de estos productos conforman también fuentes potenciales de hidrocarburos, puesto que pueden desprender compuestos orgánicos volátiles a medida que son usados y, hasta cierto grado, cuando son almacenados.

Sus efectos sobre la salud son variables. Algunos no parecen causar ningún daño, pero otros, en los lugares en los que están en concentraciones especialmente altas, afectan al sistema respiratorio y podrían causar cáncer. Desde el punto de vista medioambiental, es necesario limitar y controlar las emisiones de vapor, ya que afectan el cambio climático, el crecimiento y la descomposición de las plantas, y la salud de los seres humanos y de los animales. Por ejemplo, la liberación de clorofluorometanos y

compuestos que contienen cloro a la atmósfera aumenta la absorción y la emisión de radiaciones infrarrojas. Si la pérdida de calor de la tierra se dificulta, la temperatura del planeta y el clima son afectados. En combinación con NO<sub>x</sub>, en presencia de luz solar y bajo oxidación fotoquímica, los VOC's originan el "smog" fotoquímico, que es peligroso para el medioambiente [Khan, F. I. et al. (2000); Chang, C. et al. (2006); Wu, Z. Y. et al. (2008); Ni, J. et al. (2012); [www.estrucplan.com.ar](http://www.estrucplan.com.ar)].

### **3.1.2. Monóxido de carbono (CO)**

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 [Chen, B. et al. (2004); Gidhagen, L. et al. (2009) [www.sma.df.gob.mx/simat/pnco.htm](http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnco.htm)] y su concentración en el aire representa el 75% de los contaminantes emitidos a la atmósfera.

Su importancia radica en los daños que puede causar a la salud humana por exposición durante períodos prolongados a concentraciones elevadas de éste contaminante, 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 indica 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 "Ley de Gestión Integral de Residuos Industriales y de Actividades de Servicios", Ley N° 25.675 "Ley General del Ambiente" y la Ley N° 24.449 "Ley de Tránsito" que establecen el valor límite de contaminantes emitidos para todo tipo de vehículos. Asimismo, a partir de septiembre de 2009 entró en vigencia la norma EURO 5 dictada por la Unión Europea y que progresivamente se traslada a las nuestras. En este marco el desarrollo tecnológico juega un papel central para armonizar las exigencias del crecimiento económico con la preservación del medio ambiente [Arnby, K. et al. (2005) y Banús, E. D. (2009)].

### **3.2. Tecnologías para mejorar la calidad del aire**

Existen diferentes alternativas para atacar el problema de la contaminación y básicamente se pueden dividir en dos grandes grupos [Khan, F. I. y Ghoshal, A. Kr. (2000)]:

- (i) Modificando equipos, procesos y/o materias primas.
- (ii) Mediante técnicas de control.

En el primer grupo el control de las emisiones se desarrolla modificando el proceso, los equipos o la materia prima utilizada. Si bien las medidas adoptadas en este grupo son más efectivas y eficientes, su aplicación es limitada y generalmente no es posible cambiar los procesos, los equipos o la tecnología.

En el segundo grupo las técnicas se pueden dividir básicamente en dos: *destrucción* y *recuperación*. Dentro de las técnicas de destrucción cabe mencionar: oxidación térmica, biofiltración y una técnica que se aplica en esta tesis que es la oxidación catalítica. Dentro de las técnicas de recuperación se pueden mencionar: absorción, adsorción, separación por membranas, condensación, etc.

#### **3.2.1. Oxidación catalítica**

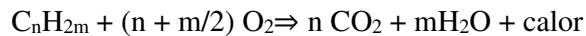
La oxidación catalítica es un proceso destructivo similar a la oxidación térmica pero tiene lugar a más baja temperatura debido a la presencia de un catalizador. La temperatura habitual de funcionamiento está comprendida entre 250 a 400 °C. Así pues, los sistemas de oxidación catalítica tienen un menor consumo energético que los de oxidación térmica ya que la reacción de oxidación se realiza a más baja temperatura, existiendo además un menor riesgo de formación de subproductos indeseables de oxidación (como CO, NOx y dioxinas).

En contrapartida, los catalizadores con el tiempo van perdiendo su eficacia y deben ser repuestos cada 2 - 5 años, lo que supone un costo de gestión del catalizador agotado como residuo y además un costo de adquisición del nuevo catalizador. Cabe señalar que actualmente esta tecnología es una de las más aplicadas junto con los sistemas de oxidación térmica regenerativa [Amin, A. M. et al. (2011); Tanaka, K. et al (2013); [www.sta-at.com/STA/oxidacion\\_catalica.asp](http://www.sta-at.com/STA/oxidacion_catalica.asp)].

##### **3.2.1.1. Oxidación catalítica de VOC's**

Varios tipos de catalizadores han sido utilizados exitosamente para la oxidación de VOC's de diferentes fuentes, los catalizadores más modernos proveen alta eficiencia

de combustión y son muy durables. La oxidación de los hidrocarburos que constituyen los VOC's se resume en la siguiente ecuación:



En el caso de los compuestos clorados constituyentes de los VOC's su combustión implicaría la formación de CO<sub>x</sub>, HCl y trazas de compuestos clorados [Blanch-Raga, N. et al. (2013)]. Diferentes tipos de industrias utilizan sistemas de oxidación catalítica para el control de VOC's y algunos ejemplos se pueden observar en industrias relacionadas al procesamiento y fritura de alimentos, secado de tabaco, impresión de maderas y aglomerados, manufactura de productos químicos orgánicos, decoración e impresión de metales, recubrimiento de bobinas, impresión de papeles y recubrimientos plásticos, curtiembres, etc. [Cybulski, A. y Moulijn, J. A. (2006)]. Los catalizadores empleados para este tipo de procesos deben ser formulados y los sistemas deben diseñarse según aplicaciones específicas para desarrollar una efectividad óptima. En la Tabla I.4 se muestra la temperatura de operación para diferentes tipos de compuestos volátiles a oxidar la cual puede variar considerablemente. Los metales activos comúnmente utilizados para la eliminación oxidativa de VOC's son Pt y Pd. En aplicaciones que involucren además la remoción de NO<sub>x</sub> y CO, como en gases de escape de motores y turbinas, se puede incorporar Rh a la formulación del catalizador.

**Tabla I.4.** Temperatura de operación para oxidación catalítica de VOC's [Cybulski, A. y Moulijn, J. A. (2006)].

Contaminante	Temperatura de operación (°C)
Formaldehído	100 - 150
Monóxido de carbono	250
Estireno	350
Solventes de pinturas	350
Fenol/Formaldehído	400
Fenol/Cresol	400
Acetato de etilo	350 - 400

### 3.2.1.2. Oxidación catalítica de monóxido de carbono (CO)

La oxidación de CO ha sido muy estudiada a partir de la década del 70, debido a dos razones fundamentales: la necesidad de mejorar los balances energéticos en plantas



petroquímicas y las legislaciones cada vez más estrictas en cuestiones medioambientales.

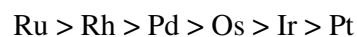
En el aspecto energético un ejemplo claro es el del craqueo catalítico, en el cual se recupera un 60% de la energía térmica liberada de la combustión del carbón generado para mantener el balance térmico de la unidad completa y evitar el uso de combustible [Miró, E. E. (1985)].

En cuanto a la contaminación ambiental, uno de los sistemas donde más se aplica la oxidación catalítica de CO es para el tratamiento de los gases de escape de los vehículos, donde las reacciones que se producen en la combustión de hidrocarburos se resumen a continuación:

- 1)  $2\text{HC} + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $2\text{HC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3/2\text{H}_2$
- 4)  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$

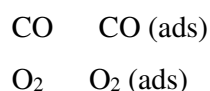
Por lo tanto se necesita que en la formulación el catalizador sea activo, durable y que maximice la conversión del HC y del CO, lo que significa minimizar las reacciones 1) y 2) [Cybulski, A. y Moulijn, J. A. (2006)].

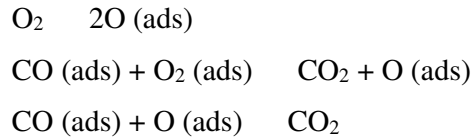
Una gran cantidad de compuestos sólidos poseen actividad catalítica para la oxidación de CO, sin embargo es reconocido que la actividad de los metales nobles es mucho mayor que la del resto de los catalizadores existentes. Normalmente son soportados para su mejor rendimiento en materiales cerámicos, por ejemplo sílice o alúmina, o bien intercambiados en zeolitas. A igualdad de dispersión, cualquiera sea el soporte, la actividad intrínseca de los metales nobles presenta la siguiente secuencia:



Sin embargo, el campo de uso se limita básicamente a Pd y Pt, ya que los restantes son poco utilizados por problemas de volatilización y fácil oxidación (tal es el caso del Ru) y sobre todo debido a que la disponibilidad de Pt y Pd es mayor que para los restantes.

El mecanismo de reacción en estos metales se estructura a través de combinaciones de los siguientes pasos elementales, donde la preponderancia de los distintos pasos es función de la temperatura y concentración de los reactivos, siendo la etapa determinante del proceso la reacción superficial [Miró, E. E. (1985)].





En los últimos años la investigación se ha direccionado al estudio de catalizadores que preserven la actividad de los metales nobles, por ejemplo a través de la incorporación de pequeñas cantidades de óxido de cerio [Kamiuchi, N. et al. (2013)].

### 3.2.2. Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. El adsorbente dispone de poros (nano, micro, meso o macroporos) donde hay centros activos, los cuales permiten que se instalen moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de un gas en contacto con su superficie. La adsorción es un proceso exotérmico y se produce por lo tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado. La naturaleza del enlace depende de las especies implicadas; se denomina fisisorción cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil y quimisorción cuando las interacciones poseen mayor fuerza. La cantidad de especies adsorbidas depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la superficie del material y la especie adsorbible. Parida et al. definen al término de adsorción como el cambio en la concentración de un componente en la capa superficial del adsorbente, y consideran que los aspectos más importantes en los fenómenos de adsorción son: (i) características de la interface, (ii) isothermas de adsorción, (iii) termodinámica de la adsorción y (iv) las interacciones adsorbato-adsorbente [Parida, S. K. et al. (2006)].

Para estos procesos, resultan de interés materiales que poseen una elevada superficie, como por ejemplo sólidos microporosos (zeolitas) o materiales mesoporosos o sólidos que combinan en su estructura micro, meso y macroporosidad, como carbón activado [Choudhary, V. R. et al. (2000) y (2001); Elangovan, S. P. et al (2005) y Parida, S. K. et al. (2006)]. Además de los nombrados anteriormente, en la bibliografía se puede encontrar una gran cantidad de materiales usados en procesos de adsorción como son resinas, carbonatos, alúminas, arenas, etc. [Nunes, C. D. et al. (2007) y Carmody, O. et al. (2007)]. Los materiales sólidos empleados como adsorbentes pueden ser productos naturales o sintéticos [Kwon, C. W. et al. (2008) y Matsumoto, H. et al. (2009)]. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Los adsorbentes naturales (arcillas,

zeolitas) tienen elevadas superficies específicas, los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1000 y 1500 m<sup>2</sup>/g [Czaplewski, K. F. et al. (2002); Nunes, C. D. et al. (2007)].

Otras características importantes que debe reunir un buen adsorbente son las siguientes:

- Alta capacidad de adsorción.
- Propiedades físicas y tamaño de partícula adecuados para garantizar la necesaria resistencia mecánica y facilidad de manejo, produciendo la menor pérdida de carga posible tanto en lechos fijos como en los móviles o fluidizados.
- Bajo costo, tanto de la materia prima como del proceso de fabricación.
- Fácil regeneración; por desorción, especialmente en el caso de los procesos continuos.

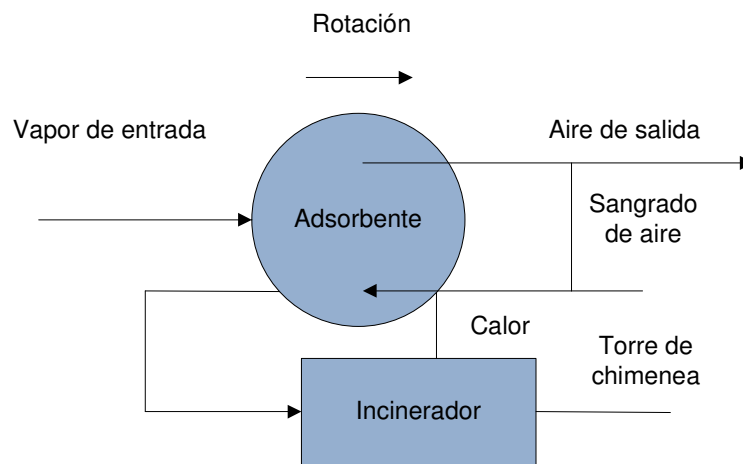
### **3.2.2.1. Sistemas de adsorción de VOC's**

Se podría generalizar que la función de todos los sistemas de adsorción es la captura de VOC's a partir de una corriente diluida, su concentración en el adsorbente y su liberación controlada para su destrucción o reutilización.

Los sistemas de adsorción también pueden ser considerados como separadores del flujo de VOC's y del flujo de aire de un proceso. La concentración de los VOC's es la clave para determinar cuándo y cómo se va a utilizar un sistema de adsorción. El mismo se vuelve poco eficiente cuando la concentración a la entrada disminuye tanto que el gas no será adsorbido efectivamente. Por lo tanto, para tratar corrientes gaseosas provenientes de cualquier proceso que genere emisiones de VOC's en concentraciones bajas (del orden de las 20 ppm), a flujos de aire relativamente altos (mayores de 150 m<sup>3</sup>/min), se debe considerar la concentración de la corriente de emisión antes del tratamiento de adsorción final. Típicamente el control de emisiones reduce las concentraciones desde un rango entre 2000 y 400 partes por millón (ppm) hasta menos de 50 ppm.

Cuando la superficie ha adsorbido en toda su capacidad, los compuestos orgánicos volátiles son desorbidos como parte de la regeneración del adsorbente. Esta liberación de VOC's puede realizarse por calentamiento y permite obtener una corriente de salida concentrada, posibilitando de este modo, elegir la variable que sea económicamente más viable para su disposición final, como por ejemplo la destrucción por incineración o la recuperación por membrana o por condensador. En este sentido,

además del control de emisión, un sistema de adsorción hace posible el reaprovechamiento de estos compuestos. La recuperación de VOC's reutilizable puede contrarrestar significativamente el costo de controlar los compuestos químicos liberados al ambiente. [EPA (1999); Kolaczowski, S. (2006); Matsumoto, H. et al. (2009); Ni, J. Q. et al. (2012) y Blanch-Raga, N. et al. (2013)].



**Figura I.18.** Sistema de adsorción, concentración e incineración de VOC's [EPA (1999)].

En la Figura I.18 se presenta a modo de ejemplo el diagrama de flujo de un sistema de concentración de compuestos orgánicos volátiles con un incinerador a la salida de los mismos, en el cual la incineración puede realizarse mediante una combustión catalítica como se expuso anteriormente (3.2.1.1.).

## 4. Objetivos

Los sistemas catalíticos estructurados son ampliamente utilizados en numerosos procesos y especialmente en el área de la catálisis ambiental esta demanda es creciente, donde se requieren sistemas cada vez más eficientes, versátiles y económicos. Por lo que el desarrollo de catalizadores estructurados novedosos es un área de gran interés científico tecnológico a nivel mundial.

En este marco el objetivo de esta tesis se centra en el desarrollo de catalizadores estructurados versátiles, aplicables a diferentes reactores y configuraciones de interés en catálisis ambiental. Se estudia la preparación de sistemas tanto rígidos como flexibles a los cuales se les adicionan como elementos catalíticos zeolitas.

El desarrollo de los sistemas estructurados implica en primera instancia el estudio de las condiciones óptimas de síntesis de las zeolitas en polvo. Se plantea por un lado el desarrollo de cubrimientos de zeolita sobre las paredes de monolitos cerámicos mediante la técnica de síntesis hidrotérmica directa o asistida por siembra. Esto lleva asociado la caracterización fisicoquímica y morfológica de los depósitos y/o cubrimientos. El empleo de estas técnicas de caracterización y la interpretación de los resultados obtenidos se aplican para seguir las modificaciones introducidas en las preparaciones de modo de lograr las mejores formulaciones en cuanto a homogeneidad de cubrimiento, ganancia de zeolita y estabilidad de la película generada.

Por otro lado el desarrollo de catalizadores estructurados flexibles es un área novedosa. Se plantea el desarrollo de papeles catalíticos mediante la técnica de fabricación de papel. Para obtener sistemas aplicables a elevada temperatura se propone la incorporación de fibras cerámicas y se plantea como objetivo importante el estudio del agregado de elementos ligantes durante la etapa de fabricación de los papeles cerámicos para que otorguen flexibilidad a los sistemas desarrollados luego de la etapa de calcinación. Son numerosas las variables a tener en cuenta para el desarrollo de estas estructuras y su estudio y optimización serán claves en este trabajo de tesis. La incorporación de zeolita se estudiará tanto durante la preparación de los papeles como sobre los papeles ya conformados.

Los sistemas preparados seleccionados, tanto rígidos como flexibles, se probarán como catalizadores en reacciones de interés ambiental (oxidación de CO y adsorción de tolueno).

## 5. Bibliografía

- Amin, A. M., E. Croiset, W. Epling, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (4) (2011) 2904-2935.
- Aoki, K., V. A. Tuan, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Microp. Mesop. Mat.* 39 (2000) 485.
- Arnby, K., J. Assihs, P. Carlsson, A. Palmqvist, M. Skoglundh, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 176-185.
- Ávila, P., M. Montes, E.E. Miró. *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11.
- Azambre, B., O. Heintz, A. Krzton, J. Zawadzki, J. V. Weber. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 55 (2000) 105-117.
- Balzhinimaev, B. S., E. A. Paukshtis, S. V. Vanag, A. P. Suknev, A. N. Zagoruiko. *Catal. Today.* 151 (2010) 195-199.
- Ban, H., J. Gui, X. Zhang, M. Dai, L. Song, Z. Sun, L. Rees, *Termochim. Acta* 439 (2005), 121-126.
- Banús, E. D., M. A. Ulla, M. V. Galván, M. A. Zanuttini, V. G. Milt, E. E. Miró, *Catal. Commun.* 12 (1) (2010) 46-49.
- Banús, E. D., M. A. Ulla, E. E. Miró, V. G. Milt, *Applied Catalysis A: General* 379 (2010) 95-104.
- Banús, E. D., M. A. Ulla, E. E. Miró, V. G. Milt, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 9-16.
- Banús, E. D., Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (2009).
- Basaldella, E. I., A. Kikot, C. E. Quincoces, M. G. Gonzalez. *Mater. Lett.* 51 (2001) 289.
- Blanch-Raga, N., M. D. Soriano, A. E. Palomares, P. Concepción, J. Martínez-Triguero, J. M. López-Nieto, *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131 (2013) 36-43
- Bortolozzi, J. P., E. D. Banús, V. G. Milt, L. B. Gutierrez, M. A. Ulla, *Applied Surface Science* 257 (2010) 495-502.
- Bosko, M. L., F. Ojeda, E. A. Lombardo, L. M. Cornaglia, *Journal of Membrane Science* 331 (2009) 57-65.
- Bosko, M. L., J. F. Múnera, E. A. Lombardo, L. M. Cornaglia, *Journal of Membrane Science* 364 (2010) 17-26.

- Breck D.W. "Zeolite molecular sieves". Wiley, New York, 1974.
- Caro, J., M. Noack, P. Kolsch, R. Schafer, *Microp. Mesop. Mat.* 38 (2000) 3.
- Carmody, O., R. Frost, Y. Xi, S. Kokot, *J. Colloid Interface Sci.* 305 (2007) 17-24.
- Chang, C., K. Lin, *Resources, Conservation and Recycling* 46 (2006) 321-334.
- Chen, B., C. Hong, H. Kan, *Toxicology* 198 (1-3) (2004) 291-300.
- Choudhary, V.R., K.R. Srinivasan, *J. Catal.* 102 (1986) 289-298
- Choudhary, V.R., K.R. Srinivasan, *J. Catal.* 102 (1986) 316-327
- Choudhary, V.R., K.R. Srinivasan, *J. Catal.* 102 (1986) 328-337.
- Cybulski, A. y Moulijn, J. A. "Structured Catalysts and Reactors". 2° Edición. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Ratón (2006).
- Coronas, J., J.L. Falconer, R.D. Noble, *AIChE J.* 43 (1997) 1797.
- Coronas, J., J. Santamaría, *Catal. Today* 51 (1999a) 377.
- Coronas, J., J. Santamaría, *Sep. Purif. Meth.* 28 (1999b) 127.
- Coronas, J., J. Santamaría, *Topic on Catalysis* 29 (2004a) 29.
- Coronas, J., J. Santamaría, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004b) 4879.
- Cundy, C.S. and Cox, P.A. *Micro. Mesop. Mat.* 82 (1-2) (2005) 1-78.
- Cybulski, A., J. Moulijn en "Structured catalysts and reactors" Marcel Dekker, In. (1998).
- Czaplewski, K.F., T.L. Reitz, Y.J. Kim, R.Q. Snurr, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56, (2002), 55-64.
- Elangovan, S.P., M. Ogura, Y. Zhang, N. Chino, T. Okubo, *Appl. Catal. B* 57 (2005), 31-36.
- EPA, Informe técnico. "Seleccionando un sistema de adsorción para COV: ¿carbón, zeolita o polímeros?" (1999).
- Faisal I. Khan and Alope Kr. Ghoshal, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13 (2000) 527-545.
- Fukahori, S, H. Koga, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki and H. Wariishi, *Appl. Catal. A* 310 (2006) 138-144.
- Fukahori, S., Y. Iguchi, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, H. Wariishi. *Chemosphere* 66 (2007) 2136-2141.
- Fukahori, S., H. Koga, T. Kitaoka, M. Nakamura, H. Wariishi, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1661-1670.

- Gidhagen, L., H. Johansson, G. Omstedt, *Atmospheric Environment* 43 (5) (2009) 1029-1036.
- Groppi, G., G. Bozzano, M. Dente, *Chem. Eng. Sci.* 65 (1) (2010) 392-397.
- Hu, Z., S. Dong, J. Hu, B. Lu, *Ceramics International* 39 (2013) 2147-2152.
- Ichiura, H., Y. Kubota, Zonghua Wu, H. Tanaka. *J. Mat. Sci.* 36 (2001) 913-917.
- Ichiura, H., T. Kitaoka, H. Tanaka. *Chemosphere.* 50 (2003a) 79-83.
- Ichiura, H., M. Nozaki, T. Kitaoka, H. Tanaka. *Advances in Environmental Research.* 7 (2003b) 975-979.
- Iguchi, Y., H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka. *Chemosphere* 53 (2003) 1193-1199.
- Ishihara, H., H. Koga, T. Kitaoka, H. Wariishi, A. Tomoda, R. Suzuki. *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 208-213.
- Kapteijn, F., T.A. Nijhuis, J.J. Heiszwolf, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 66 (2001) 133.
- Kamiuchi, N., M. Haneda, M. Ozawa, *Catalysis Today* 201 (2013) 79-84.
- Koga, H., S. Fukahori, T. Kiyooka, A. Tomoda, R. Suzuki and H. Wariishi, *Appl. Catal. A* 309 (2006), 263-269.
- Koga, H., S. Fukahori, T. Kitaoka, M. Nakamura and H. Wariishi, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 408-415.
- Koga, H., H. Ishihara, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki and H. Wariishi, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4151-4157.
- Kolaczowski, S. "Structured Catalysts and Reactors".Capitulo V. 2º Edición. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Ratón, (2006)
- Kwong, C. W., Christopher Y. H. Chao, K. S. Hui, M. P. Wan, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 2300-2311.
- Kwon, H. J., Y. Kim, I. Nam, S. M. Jung, J. Lee. *Top. Catal.* 53 (7-10) (2010) 439-446.
- Liebau, F. *Microporous and Mesoporous Materials.* 58 (1) (2003) 15-72.
- MacLeary, E. E., J. C. Jansen, F. Kapteijn. *Microp. Mesop. Mat.* 90 (2006) 198.
- Madhusoodana, C. D., R. N. Das, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada. *Microp. Mesop. Mater.* 56 (2001) 249.
- Mao, J., M. Deng, Q. Xue, L. Chen, Y. Lu. *Catal. Comm.* 10 (2009) 1376-1379
- Matatov-Meytal, Yu., M. Sheintuch. *Appl. Catal. A* 231 (1-2) (2002) 1-16.
- Matsumoto, H., M. Shimizu, H. Sato, *Building and Environment* 44 (2009) 1371-1377.
- Meille, V. *Appl. Catal. A* 315 (2006) 1.



- Mintova, S., V. Valtchev. *Zeolites*. 16 (1996) 31-34.
- Miró, E. E. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (1985).
- Ni, J., W. P. Robarge, C. Xiao, A. J. Heber, *Chemosphere* 89 (2012) 769-788.
- Nijhuis, T. A., A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn. *Catal. Rev.* 43 (2001) 345.
- Niwa, M., N. Katada, K. Okumura “Characterization and Design of Zeolite Catalysts”. Springer, Berlin, 2010.
- Nikolajsen, K., L. Kiwi-Minsker, A. Renken. *Chemical Engineering Research and Design*. 84 (7) (2006) 562-568.
- Nunes, C.D., J. Pires, A. P. Carvalho, M. J. Caldherda, P. Ferreira, *Micro. Mesop. Mater.* 111, (2007), 612-619.
- Parida, S. K., *Advances in Colloid and Interface Science* 121, (2006), 77-110.
- Pelton, R., X. Geng, M. Brook. *Advances in Colloid and Interface Science* 127 (2006) 43-53.
- Punde, S. S., B. J. Tatarchuk, *Applied Catalysis A: General* 441-442 (2012) 54-64
- Purnama, H., T. Ressler, R. E. Jentoft, H. Soerijanto, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Applied Catalysis A: General* 259 (2004) 83-94.
- Seijger, G. B. F., O. L. Oudshoorn, W. E. J. van Kooten, J. C. Jansen, H. van Bekkum, C. M. van den Bleek, H. P. A. Calis, *Microp. Mesop. Mat.* 39 (2000) 195.
- Seijger, G. B. F., O.L. Oudshoorn, A. Boekhorst, H. van Bekkum, C. M. van den Bleek, H. P. A. Calis. *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 849.
- Stankiewicz, A. *Chem. Eng. Scie.* 56 (2001) 399.
- Sterte, J., J. Hedlund, D. Creaser, O. Öhrman, W. Zheng, M. Lassinantti, Q. Li, F. Jareman. *Catal. Today*. 69 (2001) 323.
- Stöcker, M. *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (2005) 257-292.
- Tang, Y., L. Chen, M. Wang, J. Li, Y. Lu. *Particuology*. 8 (2010) 225-230.
- Tanaka, K., H. He, *Catalysis Today* 201 (2013) 2-6.
- Ulla, M. A., R. Mallada, J. Coronas, L. Gutiérrez, E. E. Miró, J. Santamaría. *App. Catal. A*. 253 (2003) 257.
- Urbiztondo, M. A., E. Valera, T. Trifonov, R. Alcubilla, S. Irusta, M. P. Pina, A. Rodríguez, J. Santamaría- J. *Catal.* 250 (1) (2007) 190-194.
- Vu, D., M. Marquez, G. Larsen. *Microporous and Mesoporous Materials* 55 (2002) 93-101.

- Wagberg, L., Hagglund, R. Langmuir. 17 (4) 1096-1103.
- Wu, Z. Y., H. J. Wang, L. L. Ma, J. Xue, J. H. Zhu, Microporous and Mesoporous Materials 109 (2008) 436-444.
- [www.cambio-climatico.com](http://www.cambio-climatico.com)
- [www.estrucplan.com.ar](http://www.estrucplan.com.ar)
- [www.sma.df.gob.mx/simat/pnco.htm](http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnco.htm)
- [www.sta-at.com/STA/oxidacion\\_catalica.asp](http://www.sta-at.com/STA/oxidacion_catalica.asp)
- Yuranov, I., L. Kiwi-Minsker, A. Renken. Appl. Catal. B 43 (3) (2003) 217-227.
- Zamaro, J. M., M. A. Ulla, E. E. Miró. Appl. Catal. A: General 314 (2006) 101-113.
- Zhao, K., K. Li, Y. Wang, Composites: Part B 45 (2013) 1538-1586.
- Zhong, L., C. Lee, F. Haghghat, Journal of Hazardous Materials 243 (2012) 340-349.

## **CAPÍTULO II: Experimental**

- 1. Materiales**
- 2. Técnicas Utilizadas**
- 3. Aplicaciones**
- 4. Bibliografía**

# Experimental

En este capítulo se describen los distintos procedimientos de obtención de materiales y las diferentes técnicas de caracterización aplicadas a los sistemas preparados. También se detalla la metodología empleada para distintas aplicaciones de las estructuras desarrolladas.

## 1. Materiales

### 1.1. *Materiales zeolíticos*

Las zeolitas sintetizadas y utilizadas en esta tesis son estructuras del tipo Faujasita/FAU (zeolita mineral natural): zeolita Y (NaY) y zeolita X (Na-KX) y del tipo Linde A/LTA. A diferencia de los aluminosilicatos naturales, los sintéticos se designan mediante letras. Este tipo de zeolitas sintéticas son adecuadas para realizar investigaciones debido a la pureza y reproducibilidad en la composición con que pueden prepararse las mismas, ya que en determinados procesos, impurezas tales como hierro, comúnmente encontradas en minerales, pueden provocar notables diferencias en aplicaciones tales como catálisis heterogénea [Breck, D. W. (1974)].

#### 1.1.1. Método de Síntesis

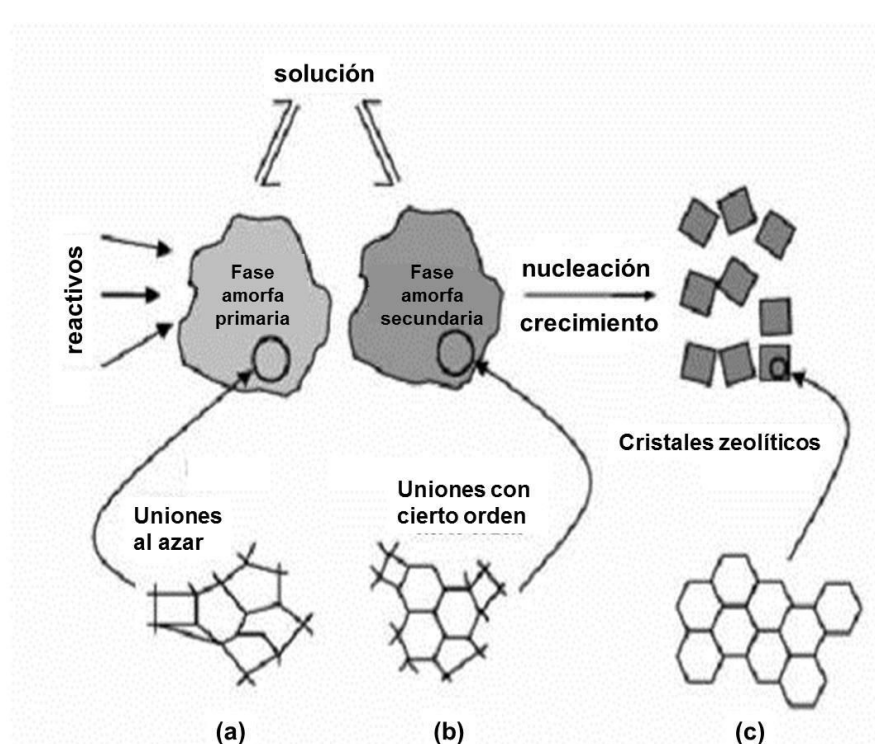
En general, la producción de zeolitas sintéticas se realiza vía síntesis hidrotérmica. Este procedimiento involucra el mezclado intenso de la solución precursora, la cual contiene las fuentes de Al y Si, generalmente en un medio fuertemente básico, su posterior colocación en un autoclave y el calentamiento a la temperatura elegida para la síntesis. Al finalizar la misma se obtienen los cristales de zeolita por filtrado de la suspensión con un posterior lavado y secado.

El mecanismo de síntesis involucra tres etapas distintivas: el período de inducción, la nucleación y el crecimiento del cristal. Estas etapas son una suma de eventos en cadena (Figura II.1):

- Período de inducción: comienza al mezclar los reactantes, se genera un sistema no homogéneo (fase amorfa primaria), para luego generar un precursor semi-organizado, donde existen islas con algún orden (fase amorfa secundaria).

- Se propaga la nucleación al establecerse una cantidad suficiente de partículas conteniendo fase amorfa secundaria. El desarrollo de los cristales (“zeolitización”) se inicia en estos núcleos con la intervención de cationes de la solución que favorecen la arquitectura del conjunto.

- El crecimiento del cristal ocurre a través de procesos de polimerización y despolimerización de los enlaces Si-O, Al-O-Si y Al-O, donde los OH actúan como catalizador y participan tanto la fase líquida como la fase sólida en formación, donde esta última juega un rol predominante [Cundy, C. y P. A. Cox (2005)].



**Figura II.1.** Evolución hacia el sistema ordenado zeolítico: (a) fase amorfa primaria, (b) fase amorfa secundaria, y (c) cristales [Cundy, C. y P. A. Cox, (2005)].

### 1.1.2. Preparación de zeolitas tipo faujasita en polvo

El procedimiento utilizado para obtener zeolitas en polvo fue el de síntesis hidrotérmica directa (o crecimiento in situ), descrito en 1.1.1. Para realizar estas experiencias se fabricó un autoclave de acero inoxidable AISI 304 del tipo reactor Parr (Figura II.2). Dentro de este recipiente se colocó otro recipiente con cuerpo y tapa de teflón de 100 cm<sup>3</sup> de volumen interior (Figura II.3).

El gel de síntesis conteniendo las sales de Si, Al y Na en medio acuoso se colocó dentro del recipiente de teflón.



**Figura II.2.** Autoclave de acero inoxidable AISI 304 del tipo reactor Parr.



**Figura II.3.** Recipiente con cuerpo y tapa de teflón de 100 cm<sup>3</sup>.

Terminado el proceso de síntesis se retiró el autoclave de la estufa, se enfrió y se filtró al vacío el material obtenido. Posteriormente se lavó con agua desionizada y se secó el filtrado en estufa a 100 - 120 °C por 12 h.

#### **1.1.2.1. Preparación del gel y síntesis de zeolita NaY**

Se mezclaron 10,76 g de NaOH, 87,22 g de H<sub>2</sub>O, 4,41 g de Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y 48,49 g de Ludox (sílice coloidal, suspensión al 40 %p/p) respectivamente para obtener una mezcla con una relación molar 10SiO<sub>2</sub> - 0,83Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5Na<sub>2</sub>O - 200H<sub>2</sub>O, relación atómica Si/Al = 6. Esta mezcla, de aspecto lechoso, se agitó a temperatura ambiente durante 24 h para la maduración del gel [Clet, G. et al. (1999)]. La síntesis se realizó a 100 °C durante 24 h.

#### **1.1.2.2. Preparación del gel y síntesis de zeolita Na-KX**

Se adicionaron 16,14 g de NaOH, 6,62 g de KOH, 76,97 g de H<sub>2</sub>O, 0,77 g de Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y 4,43 g de Ludox (sílice coloidal, suspensión al 40%p/p) respectivamente para obtener una mezcla incolora con una relación molar 10SiO<sub>2</sub> - 1,6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 70Na<sub>2</sub>O - 20K<sub>2</sub>O - 1500H<sub>2</sub>O, relación atómica Si/Al = 3,125. Esta mezcla se agitó durante 30 minutos y luego se dejó en maduración dinámica (3 días de agitación). La síntesis se llevó a cabo en estufa a 80 °C durante 3 días [Candamano, S. et al. (2004)].

#### **1.1.3. Preparación de zeolitas tipo Linde A en polvo**

El procedimiento utilizado para obtener zeolitas Linde A en polvo fue el de síntesis hidrotérmica directa (o crecimiento in situ), descrito en 1.1.1. Se utilizaron los mismos equipos y procedimientos descritos en 1.1.2. para la síntesis de zeolitas tipo faujasita en polvo.

### 1.1.3.1. Preparación del gel y síntesis de zeolita Linde A

Para la obtención de zeolita tipo Linde A se utilizó un gel de composición  $2\text{SiO}_2 - 1\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Na}_2\text{O} - 120\text{H}_2\text{O}$  [Li, L. et al. (2005)], relación atómica  $\text{Si}/\text{Al} = 1$ , utilizando 4,2 g de ludox (sílice coloidal, suspensión al 40 %p/p), 2,24 g de NaOH, 27,72 g de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2,296 g de  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ . La solución precursora se agitó durante 3 h a temperatura ambiente (maduración del gel) y luego la síntesis hidrotérmica se llevó a cabo a 100 °C durante 4 h.

### 1.1.4. Incorporación de Pt (Pt-zeolitas)

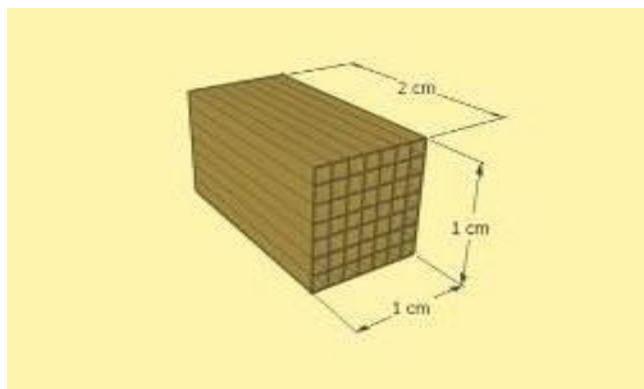
La incorporación de Pt a estos materiales se realizó por el método de intercambio iónico. En este caso se pesó la cantidad deseada de zeolita, se la llevó a un erlenmeyer con agua desionizada y  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (en la cantidad correspondiente al 1% de masa de zeolita) y se dejó 24 h en agitación. Seguidamente se filtró la solución y se secó en estufa a 100 - 120 °C. Al polvo obtenido se lo calcinó en flujo de aire (30 ml/min) a 300 °C durante 12 h.

## 1.2. Soportes

Los soportes utilizados en esta tesis fueron monolitos de cordierita comerciales (estructuras rígidas) y papeles celulósicos y cerámicos (estructuras flexibles), desarrollados en esta tesis a partir de fibras celulósicas y cerámicas.

### 1.2.1. Estructuras rígidas: Monolitos

Se utilizaron monolitos cerámicos de cordierita ( $2\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2$ ) tipo panal de abejas de 64 celdas por  $\text{cm}^2$  y 0,2 mm de espesor de pared, provistos por CORNING. La densidad de este sustrato fue 1554 Kg/m, la superficie geométrica 2710  $\text{m}^2/\text{m}$  y la porosidad estructural 74%. Las piezas se cortaron de forma rectangular, cuyas dimensiones promedio fueron: 1 cm x 1 cm x 2 cm de largo (Figura II.4).



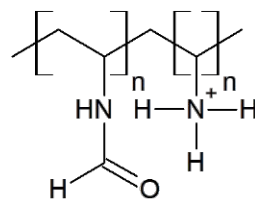
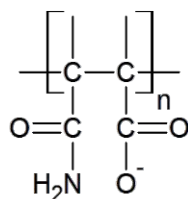
**Figura II.4.** Esquema de corte de un monolito.

Previo a la utilización de los mismos se realizó una limpieza en ácido clorhídrico. Para ello se trataron en ultrasonido los monolitos sumergidos en una solución de HCl 0,1N durante 20 minutos y posteriormente se sumergieron en agua y se sometieron a ultrasonido por igual tiempo. Luego se secaron en estufa a 100 -120 °C.

**1.2.2. Estructuras flexibles: Papeles celulósicos y cerámicos**

Para la obtención de este tipo de materiales, en todos los casos, se utilizó la técnica de fabricación de papel con un sistema de retención de dos polielectrolitos en el cual se emplearon polímeros catiónicos y aniónicos.

El polímero catiónico utilizado en las preparaciones fue Polivinilamina catiónica (PVAm), denominado comercialmente Luredur PR 8095 de la marca BASF, peso molecular  $4 \times 10^5$  g/mol y una densidad de carga de 4,5 meq/g (Figura II.5). El polímero aniónico fue la poliacrilamida aniónica (A-PAM) de la marca AQUATEC, peso molecular  $10^4$ - $10^5$  g/mol y una densidad de carga de 2,7 meq/g (Figura II.6).

**Figura II.5.** Fórmula estructural de la Polivinilamina catiónica (PVAm).**Figura II.6.** Fórmula estructural de la Poliacrilamida aniónica (A-PAM).**1.2.2.1. Fibras celulósicas**

Las fibras utilizadas en esta tesis son de coníferas (fibras largas) y su composición química es en general: 24 - 33% de lignina, 40 - 44% de celulosa, 25 - 30% de hemicelulosa y pequeñas cantidades de resinas y extractivos [Galván, M. V. (2011)]. Las mismas fueron obtenidas por repulpado de papel secante industrial. Su



largo promedio fue de 3 mm y poseen una forma de cinta, con un ancho medio de 30  $\mu\text{m}$ .

#### **1.2.2.2. Fibras cerámicas**

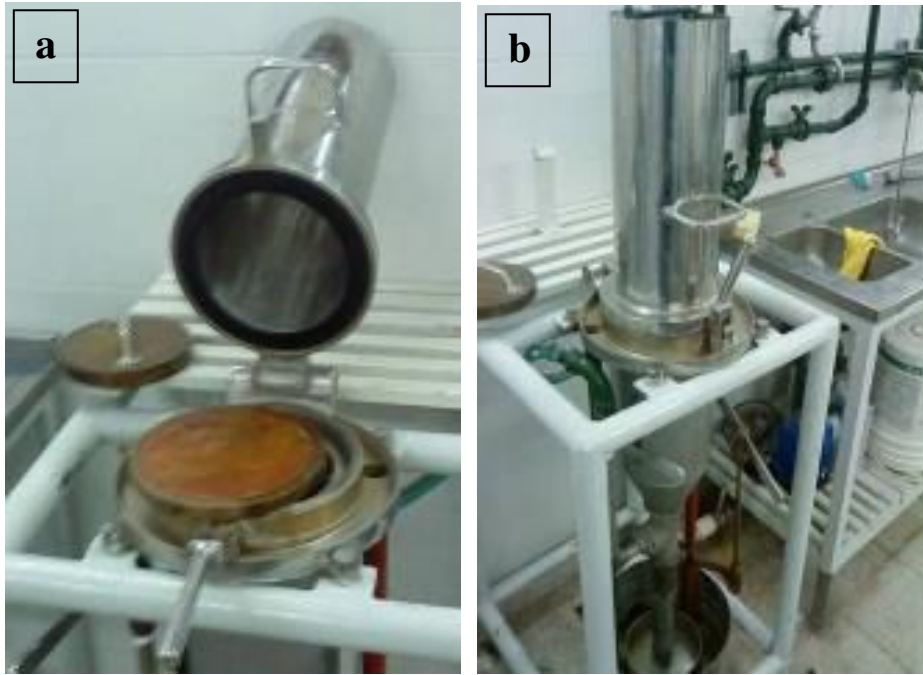
Para la producción de los papeles cerámicos y papeles cerámicos zeolíticos se utilizaron fibras cerámicas que se obtuvieron por elutriación de mantas refractarias (MANTA KAOWOOL HP1260 de la marca Carbo, San Luis). Las fibras son producidas a partir de sílice y alúmina de alto grado de pureza, con una composición química de aproximadamente 50% de  $\text{SiO}_2$ , 48%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 2% de impurezas, resultando fibras refractarias totalmente inorgánicas. Poseen excelente resistencia a los ataques químicos, exceptuando los ácidos fluorhídrico y fosfórico y los álcalis fuertes (ej.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ). El largo promedio de las fibras fue de 660  $\mu\text{m}$  y el diámetro promedio de 6  $\mu\text{m}$ .

El proceso de elutriación consistió en disgregar la manta en agua utilizando undesintegrador estándar marca Elmendorf, marca L&W (utilizada en la disgregación de pulpa celulósica). Posteriormente se trasvasó el contenido a un recipiente de 10 litros y se agitó manualmente. Las impurezas tienen una mayor velocidad de sedimentación por lo que rápidamente se depositaron en el fondo, lo que permitió la separación de la fracción superior del recipiente. Se repitió el procedimiento por lo menos una vez separando aproximadamente un 50% en peso del material aislante de origen.

#### **1.2.2.3. Descripción del proceso de obtención de papel**

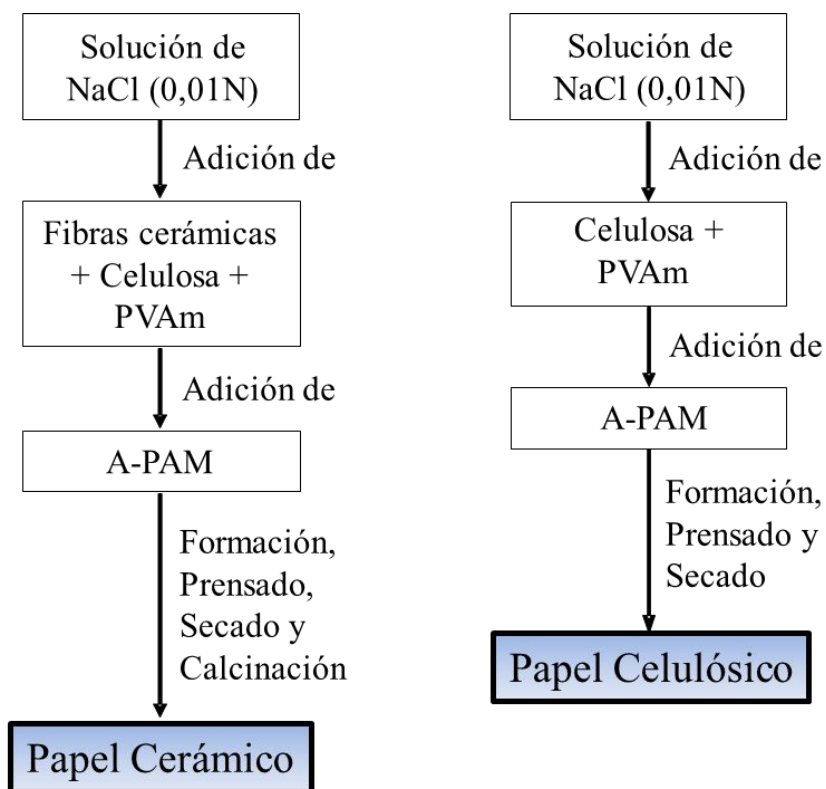
El procedimiento de obtención de los papeles incluyó las siguientes etapas:

- Preparación de la suspensión fibrosa: se adicionan los materiales en cantidades previamente calculadas y se mantiene en agitación durante 5 minutos.
- Formación: se lleva el preparado a la máquina formadora, que posee una malla ASTM N° 140 (Figura II.7.a y b) para la retención de los sólidos. Esta malla tiene una luz de 105  $\mu\text{m}$ .
- Prensado: Se realizó en dos etapas, una de 5 y la segunda de 2 minutos y se utilizó una prensa marca L&W. Se trabajó utilizando 375 kPa de presión, valor que duplica al utilizado en el método estándar.
- Secado: se realiza en un ambiente controlado a 23 °C - 50 %HR (humedad relativa).



**Figura II.7.a y b.** Imágenes de la máquina formadora utilizada en la fabricación de los papeles.

En la siguiente gráfica (Figura II.8) se resumen las etapas del proceso de obtención de los papeles.



**Figura II.8.** Esquema de preparación de los papeles desarrollados.

### **1.3. Incorporación de zeolitas a soportes estructurados rígidos**

Para la deposición de zeolita en monolitos se utilizó el método de síntesis hidrotérmica, ya sea directo o asistido por siembra de cristales de zeolita. En la síntesis asistida por siembra la única diferencia que se presenta frente al método de síntesis directa es el sembrado previo en las paredes del monolito, de semillas o microcristales de zeolita utilizando una suspensión coloidal de los mismos, siendo el objetivo primordial de este método mejorar la ganancia en masa de zeolita incorporada al soporte y la homogeneidad del crecimiento de la película.

En el caso de la deposición de zeolita NaY sobre monolitos de cordierita se utilizaron sendos métodos de síntesis hidrotérmica. La suspensión de microcristales para la siembra se preparó utilizando tanto zeolita NaY comercial marca Linde como zeolita NaY en polvo sintetizada según el método descrito anteriormente (1.1.2.). Luego se realizó su incorporación al monolito por sucesivas etapas de inmersión-secado.

Para la producción de zeolita Na-KX sobre monolitos de cordierita se empleó solo el método directo de síntesis hidrotérmica ya que la ganancia obtenida fue óptima.

Para la deposición de zeolita linde A sobre monolitos de cordierita se utilizaron los métodos de síntesis hidrotérmica directo y asistido por siembra. La suspensión de microcristales se preparó utilizando zeolita linde A en polvo sintetizada previamente según el método descrito en la sección (1.1.3.). Luego se realizó se incorporó al monolito por repetición de etapas de inmersión-secado y posteriormente el procedimiento fue similar al de síntesis directa.

#### **1.3.1. Preparación de la suspensión de siembra de zeolita NaY**

Se preparó una suspensión al 2% de cristales de zeolita NaY comercial marca LINDE o zeolita NaY sintetizada según el método descrito en 1.1.2.1., se agitó durante 3 h y se sumergió el monolito en este gel durante 30 segundos. Luego se dejó reposar en forma vertical durante 1 h aproximadamente, después se invirtió de posición y se repitió el mismo procedimiento.

#### **1.3.2. Zeolita NaY sobre monolitos**

Las condiciones de síntesis hidrotérmica elegidas para la obtención de cubrimientos de zeolita NaY sobre las paredes del monolito de cordierita fueron las mismas que las utilizadas para la preparación de la zeolita en polvo: relación atómica

$Si/Al = 6$  en el gel de síntesis, con 24 h de maduración en agitación a temperatura ambiente. La temperatura de síntesis fue  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el tiempo de síntesis 24 h.

### 1.3.3. Zeolita Na-KX sobre monolitos

Se utilizó el mismo gel descrito anteriormente (1.1.2.) en la obtención del polvo (relación atómica  $Si/Al = 3,125$ ) y las condiciones de obtención fueron: 3 días de agitación del gel de síntesis y 3 días de síntesis en autoclave a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . También se realizaron ensayos modificando alguna de las variables de la receta original, por ejemplo:

- Tiempo de maduración dinámica (agitación a temperatura ambiente) de 1 a 3 días.
- Tiempo de síntesis de 1 a 3 días.
- Relación  $K/(Na + K)$  en la composición del gel: 0; 0,11; 0,22 y 0,33.

### 1.3.4. Preparación de la suspensión de siembra de zeolita Linde A

Se preparó una suspensión al 2% de cristales de zeolita Linde A sintetizada en polvo, se reemplazó la agitación mecánica por ultrasonido durante 30 minutos, para mejorar la dispersión. Posteriormente se sumergió el monolito en esta suspensión durante 30 segundos y se dejó reposar en forma vertical durante 30 minutos, después se invirtió de posición y se repitió el mismo procedimiento.

### 1.3.5. Zeolita Linde A sobre monolitos

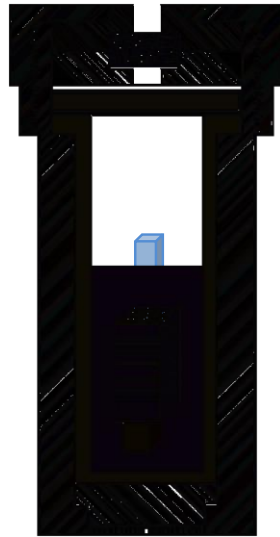
Se utilizó el gel descrito anteriormente (1.1.3.) en la obtención de la zeolita en polvo (relación atómica  $Si/Al = 1$ ) y las condiciones de síntesis fueron: 3 h de agitación a temperatura ambiente, la síntesis hidrotérmica se llevó a cabo a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 4 h.

### 1.3.6. Descripción del proceso

En todos los casos (deposición de zeolita NaY, Na-KX y linde A) el monolito se colocó en forma vertical atado a un soporte de teflón en el interior del autoclave junto con el gel de síntesis de forma tal que el mismo quede inmerso en el líquido (Figura II.9). Las caras externas del mismo se cubrieron con cinta de teflón de manera que la zeolita se produzca únicamente en las superficies internas del mismo.

Transcurrido el tratamiento de síntesis hidrotérmica se retiró el autoclave de la estufa y se enfrió bajo chorro de agua para detener el proceso de síntesis. Posteriormente se retiró el monolito del recipiente, se lavó con agua y se lo sometió durante 30 minutos a ultrasonido con agua para eliminar restos del material débilmente

adherido. El sólido remanente también se recuperó filtrando la solución a través de un embudo tipo Buchner y un kitasato.



**Figura II.9.** Modelo de autoclave utilizado en la síntesis hidrotérmica [Ulla, M. A. (2008)].

### **1.3.7. Adición de Pt a la zeolita incorporada a los monolitos**

La incorporación del metal activo Pt se realizó mediante el método de intercambio iónico, que consistió en sumergir el monolito (sobre el cual previamente se incorporó la zeolita correspondiente por el método de síntesis hidrotérmica) en una solución acuosa de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. La cantidad de la sal de Pt agregada ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ) se calculó para obtener una carga de Pt de 1 %p/p con respecto a la masa de zeolita. Posteriormente se secó a estufa a 100 - 120 °C [Breck, D. W. (1974); Dyer, A. (1998)].

## **1.4. Incorporación de zeolitas a estructuras flexibles**

Por otro lado, se incorporó zeolita a los papeles mediante dos métodos diferentes: durante la etapa de conformación del papel (Método de la Suspensión Fibrosa) o sobre el papel conformado (Método Spray).

### **1.4.1. Método de la Suspensión Fibrosa**

Primeramente se dispersó la zeolita a utilizar en agua y se llevó a ultrasonido durante 20 - 30 minutos, de esta manera el aporte de energía posibilitó la estabilización de la suspensión durante mayor cantidad de tiempo. Posteriormente se mezcló con los demás ingredientes y se realizó el papel de la manera explicada anteriormente (1.2.2.).

### 1.4.2. Método Spray

En este método la zeolita se agregó en forma posterior a la obtención y calcinación de la hoja de papel. Se preparó una suspensión de zeolita (20 %p/p) y se introdujo en la hoja mediante rociado spray, se dejó secar y se repitió de una a dos veces la operatoria. Por último se calcinó a 600 °C durante 2 h. Se ensayaron diferentes tipos de suspensiones utilizando alcohol o agua y se rociaron los papeles con diferentes cantidades de de esta suspensión.

### 1.4.3. Papeles celulósicos zeolíticos

Se obtuvieron papeles celulósicos resistentes a baja temperatura utilizando exclusivamente fibras celulósicas en la preparación, las que otorgan excelentes propiedades mecánicas, poseen bajo costo y son fácilmente disponibles.

Bajo agitación se dispersaron 3,5 g de fibras celulósicas en solución de 500 ml de NaCl 0,01N; 33 ml de solución de 1 g/l de PVAm y 3,5 g de zeolita NaY. La zeolita, previamente se dispersó en agua bajo ultrasonido durante 20 minutos. Por último se agregaron 21 ml de solución de 0,39 g/l A-PAM. De esta suspensión se formaron las hojas utilizando el método estándar SCAN de fabricación de papel, utilizando agua de 180 mS de conductividad y aplicando una presión de 375 kPa.

### 1.4.4. Papeles cerámicos zeolíticos

Para trabajar a altas temperaturas (entre 600 - 700 °C), se prepararon papeles cerámicos zeolíticos. En la obtención de los mismos se utilizaron los dos tipos de fibras descriptas antes: fibras cerámicas y fibras celulósicas obtenidas por repulpado de papel secante.

La zeolita utilizada fue NaY comercial marca Linde, relación Si/Al = 3,5. Se agregaron 3,5 g de zeolita (a partir de una suspensión de la misma, como se describió en 1.4.3.) a una solución de 500 ml de NaCl 0,01N. Bajo agitación suave se adicionaron 3,5 g de fibras cerámicas, 3,5 g de celulosa y 33 ml de solución 1 g/l del polímero PVAm. Luego de 3 minutos de agitación se agregaron 21 ml del polímero A-PAM (concentración 0,39 g/l). Con esta suspensión se formó una hoja mediante el método estándar SCAN utilizando agua de conductividad de 180 mS y aplicando 375 kPa de presión. La hoja húmeda se secó en atmósfera controlada (23 °C - 50 %HR) durante 24 h y finalmente se calcinó en aire a 600 °C - 2 h.

### 1.4.5. Papeles cerámicos zeolíticos con ligantes

Con el objetivo de lograr resistencia mecánicas de los papeles cerámicos se utilizaron cuatro tipos de boratos como ligantes:

- Ulexita anhidra [pentaborato de sodio y calcio -  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9$ ] comercial denominado Boroglas proporcionado por la empresa BORAX S.A. Este componente fue calcinado en planta a 900 °C.
- Colemanita [hexaborato de calcio pentahidratado -  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] comercial proporcionado por BORAX S.A.
- Nobleita [hexaborato de calcio tetra hidratado -  $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] sintetizada en base al trabajo de Erd et al. [Erd, R. C. et al.(1961)], utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bajo agitación durante 30 h a 48 °C, y tratamiento posterior a 68 °C durante 10 días. .
- Hidroboracita [hexaborato de calcio y magnesio trihidratado -  $\text{CaMg}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] comercial facilitada por la empresa BORAX S.A.

Bajo agitación suave, 5,0 g de fibras cerámicas, 0,75 g de fibras celulósicas, 1,56 g de ligante y 33 ml de solución de PVAm (1 g/l) se incorporaron a 500 ml de solución de NaCl (0,01N). Luego de 3 minutos de agitación, se agregaron 21 ml de solución del polímero A-PAM (0,39 g/l).

De esta suspensión se formó una hoja como se describió previamente. Las hojas se secaron a 23 °C - 50 %HR durante 24 h y finalmente se calcinaron en aire a diferentes temperaturas (600, 650, 700 y 750 °C) durante 2 h.

### 1.4.6. Incorporación de Pt a papeles cerámicos zeolíticos

La incorporación de Pt a estos materiales se realizó intercambiado previamente este metal a la zeolita en polvo mediante el método descrito anteriormente (1.1.2.), para luego incorporar la zeolita conteniendo Pt al papel mediante el método de la suspensión fibrosa.

## 2. Técnicas Utilizadas

Las muestras preparadas se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y análisis elemental de rayos X por sonda de electrones. Las propiedades texturales se determinaron a través de las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a -196 °C. Para evaluar la resistencia mecánica de los cubrimientos se caracterizaron los monolitos mediante test de adherencia.

Además, las muestras de papeles cerámicos y celulósicos se caracterizaron mediante ensayos físicos para evaluar sus propiedades mecánicas y para determinar la retención de sólidos se caracterizaron las muestras por análisis termogravimétricos y mediante flujo de aire pasante.

### **2.1. Difracción de rayos X (DRX)**

Esta técnica permite obtener información sobre las propiedades estructurales, la orientación y el tamaño de los cristales. Consiste en hacer incidir sobre una muestra un haz de rayos X colimado, el cual es difractado por las fases cristalinas en función de la distancia entre planos atómicos de la fase y el ángulo de difracción  $2\theta$ . En el caso más general los sólidos están constituidos por una fracción de material amorfa y otra parte cristalina ordenada en forma de cristales. Cuando los rayos X inciden sobre el sólido, la parte amorfa dispersa los rayos en forma incoherente, conduciendo a la aparición de un halo en el difractograma. Al atravesar la parte cristalina, los rayos X se difractan coherentemente de acuerdo a la ley de Bragg:

$$2d \cdot \sin \theta = N \cdot \lambda$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación monocromática utilizada,  $N$  el orden de difracción y  $\theta$  el ángulo de difracción. La intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia conduce a un patrón de difracción característico de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada.

Esta técnica se utilizó para determinar el grado de cristalinidad e identificación de especies cristalinas presentes en los materiales preparados en polvo y sobre soportes estructurados: monolitos y papeles. Los difractogramas se obtuvieron en un instrumento Shimadzu modelo XD-D1 equipado con un tubo de rayos X con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  y filtro de Ni, con una velocidad de barrido de 1 °/min de manera continua en rangos de 5 a 55° de  $2\theta$ . Cada uno de los difractogramas obtenidos fue comparado con patrones correspondientes.

El grado de cristalinidad se obtuvo con el software del equipo DRX “DP-D1 SYSTEM OPTION SOFTWARE FOR XD-D1”. El método de cálculo empleado está basado en las siguientes suposiciones:

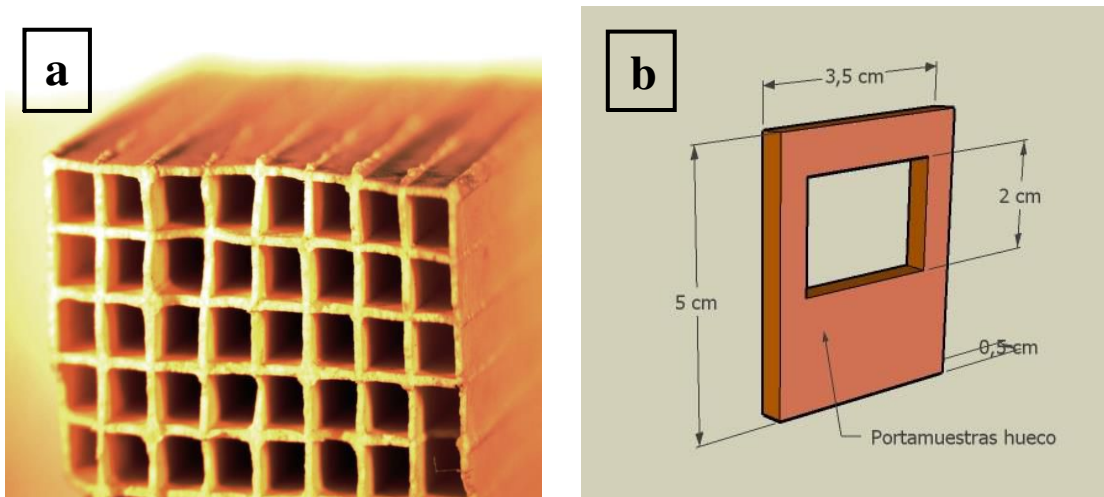
- El grado de cristalinidad se define como “la concentración de la porción cristalina existente en cierta muestra”.



- La muestra consiste en una porción cristalina y una porción amorfa. La difracción de rayos X de la primera produce picos cristalinos mientras que la difracción de rayos X de la segunda produce un halo amorfo.
- La intensidad de los rayos X difractados por una cantidad fija de sustancia se mantiene constante, ya sea cristalina o amorfa.

### 2.1.1. Preparación de las muestras

Los sólidos granulados se molieron en un mortero de ágata de manera de homogeneizar la estructura 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 monolitos se cortaron con cuidado retirando las rebabas (Figura II.10.a) y se colocaron directamente en el equipo. De la misma manera, 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 (Figura II.10.b).



**Figura II.10.a.** Fotografía en perspectiva del corte de un monolito de cordierita y **b.** Esquema del portamuestras hueco utilizado para sostener a las muestras estructuradas en el difractor de rayos X.

## 2.2. Microscopía óptica

Se realizaron observaciones para determinar la calidad de los cubrimientos depositados sobre monolitos, la erosión luego del test de adherencia y luego del test catalítico. También se analizaron muestras de papel para observar las partículas de zeolita incorporadas, las fibras y la homogeneidad del papel. Se usó un

estereomicroscopio Leica Stereozoom 2000 con cámara digital de captura de imágenes acoplada.

### **2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido se basa en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie de la muestra a analizar. La imagen producida permite determinar la morfología de la muestra y examina la estructura tridimensional y la textura de las superficies porosas. La interacción entre estos electrones y el sólido genera diversas señales que proporcionan diferentes informaciones acerca del material analizado. En un microscopio de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie de la muestra. Las lentes de SEM no son parte del sistema de formación de imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son, precisamente las dos grandes ventajas del microscopio de barrido; el rango de ampliación y la profundidad del campo de la imagen. La profundidad del campo es lo que permite que las imágenes de SEM puedan enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. La profundidad del campo depende de la convergencia del haz de electrones, el cual viene definido por el diámetro de la apertura de la lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura. La señal procedente del detector de electrones secundarios se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz sobre la muestra, formándose así la imagen.

Fundamentalmente, un microscopio electrónico difiere de uno óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas reemplazan a las ópticas. Esto mejora mucho la resolución, ya que la misma es proporcional a la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación incidente, de acuerdo con Heidenreich [Heidenreich, R. D. (1964)]:

$$X = 0,6 \cdot Cs^{0,25} \cdot \lambda^{0,75}$$

Donde X es la resolución (el mínimo tamaño que se puede distinguir en el microscopio) y Cs la aberración esférica del rayo incidente. La relación ilustra la ventaja de utilizar el bombardeo electrónico ( $\lambda = 0,5$  a  $10 \text{ \AA}$ ) en lugar de la luz ( $\lambda = 4000$  a  $7000 \text{ \AA}$ ).

La magnificación de un equipo SEM puede ser de 500000 aumentos (con una resolución del orden de los nanómetros), aunque en la práctica se logra 100000 aumentos, y los aparatos menos sofisticados no superan los 30000 aumentos. La resolución final es de alrededor de 5 nm lo cual es suficiente para realizar un análisis cualitativo de la estructura y como la profundidad del campo es alta, se pueden obtener imágenes nítidas de superficies rugosas.

Esta técnica fue utilizada para examinar la morfología de los materiales utilizados. En algunos casos se utilizó un instrumento JEOL JSM-35C disponible en el Centro Científico Tecnológico de Santa Fe y en algunas micrografías se utilizó un microscopio electrónico de barrido con cañón de electrones por emisión de campo, marca ZEISS modelo SUPRA 40 disponible en el Centro de Microscopías Avanzadas de la UBA que posee un detector de la marca Oxford Instruments acoplado para los análisis por EDX.

### **2.3.1. Preparación de las muestras**

Los monolitos se cortaron en cubos de aproximadamente 5 mm de lado y fueron pegados a un portamuestras en forma transversal y longitudinal. Las muestras se recubrieron con oro por sputtering, ya que las mismas no son conductoras.

### **2.4. Microanálisis elemental de rayos X por sonda de electrones (EPMA)**

Esta técnica fue utilizada para determinar en forma semi-cuantitativa la relación entre los elementos presentes en los diferentes sistemas preparados. Las medidas de microanálisis de rayos X por sonda de electrones (EPMA) se realizaron con el mismo equipo que el utilizado para obtener las micrografías, el cual está equipado con un sistema disperso en energía, EDAX, que permite realizar análisis químico elemental por rayos X. Esta técnica permite detectar solo aquellos elementos cuyo número atómico este comprendido entre 11 (sodio) y 92 (uranio) inclusive. El software del sistema EDAX, permitió el cálculo semicuantitativo de la composición elemental. La metodología analítica consideró como cien por ciento al total de los elementos detectados.

El equipo utilizado en el Centro de Microscopías Avanzadas de la UBA fue un FEG-SEM marca Zeiss, modelo SUPRA 40 con detector EDS marca Oxford Instruments. La fuente de electrones es FEG (Field Emitter Gun).

### 2.4.1. Preparación de las muestras

A los efectos de ser analizada por esta técnica las muestras evaluadas por EDX se cubrieron previamente con grafito por sputtering, lo cual evita posibles interferencias en las señales, logrando también una mayor sensibilidad de la técnica.

Las muestras analizadas mediante EDS en el Centro de Microscopías Avanzadas de Buenos Aires se cubrieron con una capa de 15 nm de oro, el cual se depositó por sputtering.

### 2.5. Análisis textural

Las medidas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C dan información sobre el área (externa e interna) y la estructura porosa de los sólidos. Se trata de una adsorción física donde las moléculas de gas se unen a la superficie del sólido por medio de interacciones débiles (fuerzas de van der Waals) mediante un proceso exotérmico en el que los calores liberados,  $\Delta H_{ads}$  (aprox. 20 - 40 KJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. Las curvas de la cantidad de gas adsorbido a una temperatura constante para distintas presiones relativas de gas se conocen como isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>.

El equipo empleado fue un Sortómetro Quantachrome, Nova 1000. El análisis se realizó sobre una determinada cantidad de material, la cual se colocó en un bulbo y se conectó al puerto de desgasificación. El proceso de desgasificación fue necesario para eliminar cualquier impureza adsorbida y consistió en calentar la muestra a 10 °C/min hasta 350 °C y desgasificarla por 2 h a esta temperatura. Después se colocó en el puerto de análisis y finalizada la medición se calculó el peso exacto de la muestra. El análisis realizado permitió determinar las áreas correspondientes a los microporos y a los mesoporos (si es el caso) del material, suministrando para ello pequeñas cantidades de N<sub>2</sub> desde una presión relativa de 0,01 hasta llegar a la saturación de la muestra. Entre cada presión relativa se deja durante un determinado tiempo hasta alcanzar el equilibrio.

Los datos obtenidos a partir de las muestras preparadas se emplearon para realizar el análisis BET [Brunauer, S. et al. (1938)] para calcular el área específica. La determinación del área superficial de los catalizadores preparados se realizó empleando la siguiente ecuación:

$$A_s = (V_m/22414) \cdot N_A \cdot \sigma$$

donde  $A_s$  es el área superficial,  $V_m$  el volumen de monocapa del gas adsorbido,  $N_A$  el número de Avogadro y  $\sigma$  corresponde al diámetro cinético de una molécula de nitrógeno (0,162 nm).

## **2.6. Técnica para determinar retención de zeolita en los sistemas estructurados**

Uno de los propósitos fundamentales en la preparación de los sistemas estructurados empleados (monolitos o papeles) es lograr incorporar las partículas adsorbentes o catalíticas en la matriz y mantenerlas fuertemente ligadas. Debido a las disimilitudes de estos sistemas, presentadas en propiedades como forma, flexibilidad, resistencia, etc., se plantearon diferentes estrategias para evaluar la retención de zeolita.

### **2.6.1. Zeolita depositada sobre monolitos: Test de adherencia**

La adherencia de los cubrimientos zeolíticos se evaluó usando una variante del método utilizado por Boix [Boix, A. et al. (2003)] el cual consiste en medir las diferencias de pérdidas de peso causadas por la exposición al ultrasonido durante 1 h en acetona. En este caso, luego de la síntesis hidrotérmica y tratamiento en ultrasonido por 1 minuto en agua, los monolitos se secaron durante 12 h a 100 - 120 °C, luego de lo cual se registró el peso. Posteriormente se repitió la misma operación luego de someter la muestra a un tratamiento en baño ultrasónico durante 30 minutos, con el objetivo de eliminar cubrimientos mal adheridos a las paredes del sustrato, se secó y pesó nuevamente. De acuerdo a datos de literatura [Valentini, M. et al. (2001) y Boix, A. V. et al. (2003)], una pérdida de peso entre 0% y 10% es considerada un indicador de un cubrimiento estable. El equipo utilizado fue un lavador ultrasónico Testlab tb04.

### **2.6.2. Zeolita incorporada a papeles: Resistencia al flujo pasante**

De igual manera que en los monolitos, se debe constatar que las partículas incorporadas al papel permanezcan adheridas al mismo con el uso. Con este fin se desarrolló un test de adherencia en el cual se colocaron 10 discos de papel de aproximadamente 2 cm de diámetro apilados uno encima de otro conformando un “cartucho” que se colocó en un reactor de acero inoxidable de 28 mm de diámetro y 163,2 mm de largo que se muestra en la Figura II.11.



**Figura II.11.** Imagen del reactor de acero inoxidable utilizado.

Al cartucho formado se le hizo pasar una corriente de aire promedio de 3,7 l/min durante dos horas. La adherencia de las partículas se obtuvo mediante diferencia de peso del cartucho preparado antes y después del pasaje del flujo de aire. Mediante esta prueba la pérdida de material zeolítico implicaría que el mismo ha sido arrastrado por la corriente de gas.

## **2.7. Análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico es una de las técnicas mediante la cual se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura [Faraldos, M. y C. Goberna (2002)]. El método termogravimétrico dinámico 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. Para esta técnica existen diversos factores que afectan la naturaleza, precisión y optimización de las medidas. A continuación se detallan algunos de ellos:

- \* Velocidad de calentamiento de la muestra.
- \* Atmósfera en la que se realiza el análisis.
- \* Geometría del horno y del portamuestras.
- \* Sensibilidad del equipo.
- \* Composición del portamuestras.

Los dos primeros factores son optimizados de acuerdo al experimento, y los tres últimos son suministrados por el fabricante.

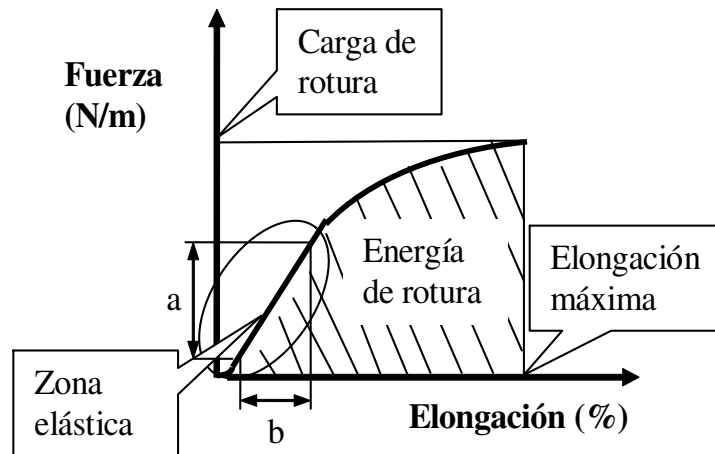
En este trabajo de tesis fue empleada esta técnica de análisis con el fin de analizar la formación de especies de carbono en los papeles luego de haberlos sometidos a diferentes ciclos de adsorción y desorción de tolueno. También se utilizó para evaluar el comportamiento de los ligantes y los diferentes materiales utilizados a la temperatura de trabajo.

La termobalanza es el instrumento que permite la medida continua del peso de la muestra en función de la temperatura. Los termogramas se obtuvieron mediante el uso de un sistema de análisis térmico Mettler Toledo Star, con modulo TGA/SDTA 851.

Las medidas se llevaron a cabo en una atmósfera circulante de 80 cm<sup>3</sup>/min de aire grado industrial. En todos los experimentos se usan aproximadamente 10 mg de muestra colocados dentro de un crisol de alúmina de 70  $\mu$ l. El rango de temperatura de análisis fue desde la temperatura ambiente hasta los 900 – 1000 °C, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

## ***2.8. Resistencia a la tracción de papeles***

Es la fuerza a la tracción requerida para producir una rotura en una tira de papel o cartulina medida en las direcciones de máquina (MD) y transversal (CD). Se expresa en fuerza por unidad de ancho (kN/m). Resulta un indicador de la resistencia en los papeles producidos. Los detalles experimentales se explican en las normas TAPPI T 494 e ISO 1924-2 que están estandarizadas para papeles celulósicos y fueron adaptadas en esta tesis para su aplicación en papeles cerámicos. Antes de comenzar con las pruebas de resistencia se calculó el gramaje (Masa del papel/Sección del papel) y se midió el espesor del papel utilizando un equipo Precision Micrometer Model N° 46-63, parámetros fundamentales para la determinación del índice de tracción y el módulo elástico o módulo de Young, que se explicarán con mayor detalle en el Capítulo V. Posteriormente se cortó el papel en probetas cuyas dimensiones fueron de 15 mm de ancho y 50 mm de largo y se procedió a evaluarlos. El equipo utilizado para estos ensayos fue un INSTRON 3344 Universal Tester empleando una celda de carga de 10 N de carga máxima. En un ensayo de tracción, el papel presenta el comportamiento indicado en la gráfica (Figura II.12): una zona elástica y una zona no elástica. La resistencia a la tracción y la elongación son los valores máximos alcanzados en el ensayo.



**Figura II.12.** Gráfica tensión – estiramiento en el ensayo a la tracción.

Puede determinarse así la rigidez a la tracción como el cociente entre carga y elongación en la zona elástica de la curva (cociente  $a/b$  en la Figura II.12).

## 2.9. Determinación de porosidad de papeles

La porosidad se evalúa midiendo la permeabilidad al aire. Los ensayos usuales se basan en la determinación de la resistencia al paso de aire bajo una cierta presión. Se usa para esto el equipo Gurley (ISO 5636-5 y TAPPI T 460) (Figura II.13).

De acuerdo con ISO 5636-1, los resultados se expresan como permeabilidad ( $\mu\text{m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) y se calcula según:  $P = 135,5 / t$  (s).

Donde  $P$  es la porosidad del papel y  $t$  es el tiempo que tarda en pasar el caudal de aire a través de la sección de papel.

De acuerdo a la norma TAPPI T460 los resultados también pueden reportarse como *segundos Gurley* cuando se informan los segundos por 100 ml de desplazamiento de aire a través de una superficie de  $6,45 \text{ cm}^2$  de papel.





**Figura II.13.** Equipo Gurley utilizado para medición de porosidad de papeles.

### **3. Aplicaciones**

#### **3.1. Oxidación catalítica de CO**

En la Figura II.15 se muestra un esquema del equipo para la evaluación del comportamiento catalítico frente a la reacción de oxidación de CO. Este equipo está diseñado para poder trabajar de dos formas: en condiciones isotérmicas o con un programa de temperatura. Además es posible elegir entre dos corrientes de alimentación al reactor: una de H<sub>2</sub> para realizar reducciones como pretratamiento de las muestras y otra compuesta por CO, O<sub>2</sub> y He. Esta selección se realiza con una de las válvulas de seis vías identificada como V6-1.

El reactor es un tubo de cuarzo de aproximadamente 40 cm de largo y 6 mm de diámetro interno (para trabajar con catalizadores en polvo) y de 20 mm de diámetro interno (para trabajar con catalizadores estructurados). La temperatura y la rampa de calentamiento se obtienen con un horno eléctrico equipado con un controlador y programador de temperatura que usa una termocupla tipo K, colocada a la altura del lecho del catalizador en estudio.

### 3.1.1. Tratamiento previo del catalizador

Previo al test, los catalizadores en polvo o estructurados se calcinaron a 300 °C en flujo de aire durante 12 h (calentando a 5 °C/min) para eliminar NH<sub>3</sub> [Visser, T. et al. (2005)], luego se barrió todo el aire del sistema con flujo de He durante 45 min. y posteriormente se redujo en una corriente de 40 ml/min (H<sub>2</sub>:He, 50:50) por 2 h, tras lo cual se enfrió hasta los 50 °C en corriente de He.

Luego se realizó un pretratamiento del catalizador desde los 50 °C hasta los 130 °C, temperatura que se mantiene por 2 horas, en la corriente de reacción, tras lo cual se enfrió nuevamente en corriente de He, seguido de esto se comenzó con las medidas de actividad.

### 3.1.2. Condiciones experimentales

Los catalizadores se colocaron en la zona central del tubo de cuarzo (reactor) según Figura II.15 sobre un lecho de lana de cuarzo. En el caso de los catalizadores monolíticos se colocó lana de cuarzo alrededor de la pieza del monolito (Figura II.14) para forzar el flujo gaseoso a través de los canales del mismo.

Condiciones en el cromatógrafo para analizar los gases de reacción:

Detector: Filamento de Tungsteno - Renio (100 Ω a temperatura ambiente).

Corriente: 100 mA.

Temperatura de la columna: 45 °C

Temperatura del inyector: 50 °C

Temperatura de la TCD: 50 °C

Tipo de Columna: Empacada, de acero inoxidable.

Relleno de la columna: Zeolita A.

Carrier: Helio 5.0

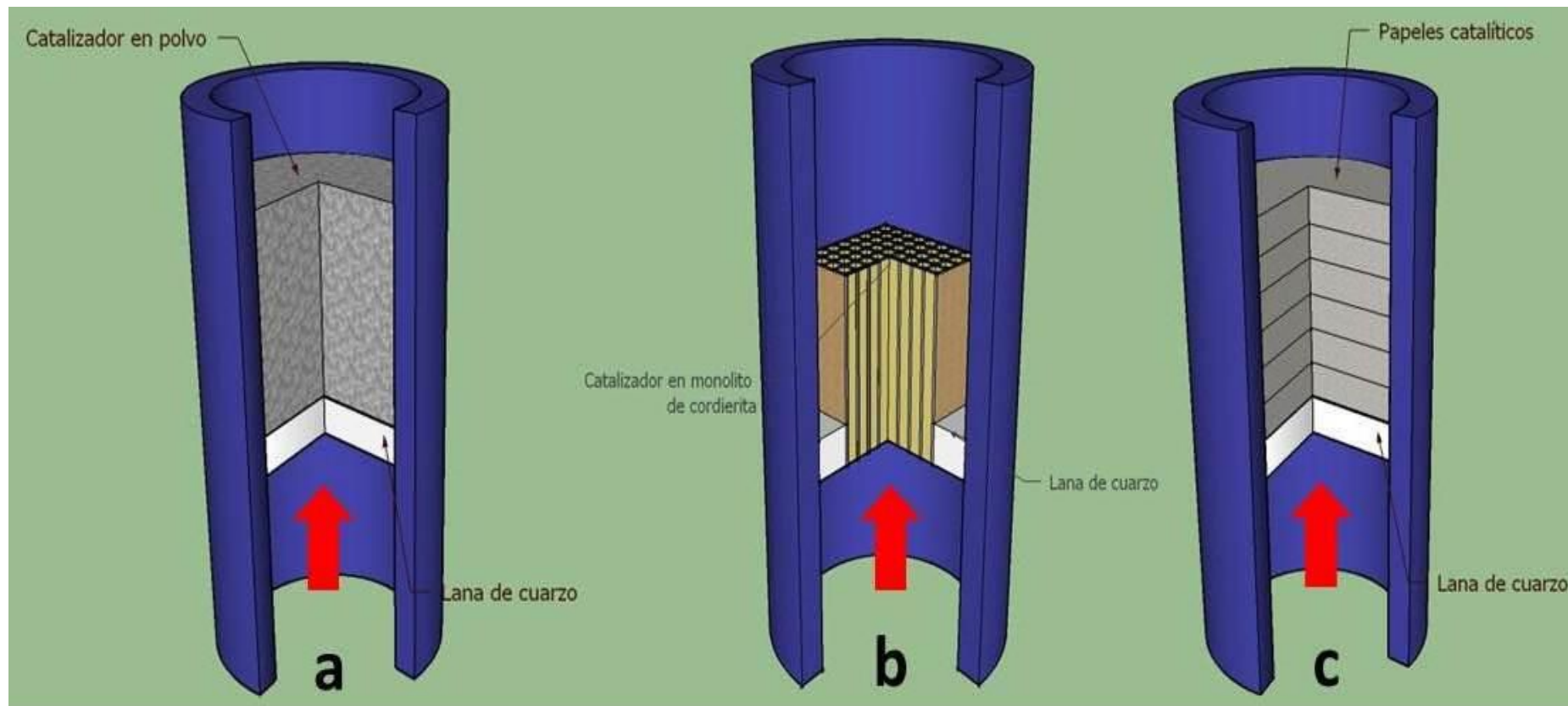
Caudal Total: dependió de la masa del catalizador y se calculó con el W/F, que es la relación entre la masa del catalizador Pt-Zeolita (W) y el flujo total de reactivos (F). La relación W/F se mantuvo en 2,5.

Equipo Utilizado: El cromatógrafo gaseoso fue un Shimadzu GC-2014 y todos los gases de calidad 5.0.

Los mass flow controllers (controladores de flujo másico), marca MKS.

La reacción de oxidación de CO se realizó en el sistema de flujo continuo mostrado en la Figura II.15 y la composición de la corriente reactante fue 0,5% de CO y 10% de O<sub>2</sub>, completando el balance con He. Se desarrolló a presión atmosférica a

temperaturas entre 50 y 260 °C [Knapp, C. et al. (1999)] y se siguió la evolución de la reacción a través de la concentración de CO.



**Figura II.14.** Esquema de disposición de los distintos sistemas catalíticos en el reactor tubular de cuarzo, **a.** catalizador en polvo, **b.** catalizador estructurado rígido (monolito de cordierita) y **c.** catalizador estructurado flexible (papel catalítico)

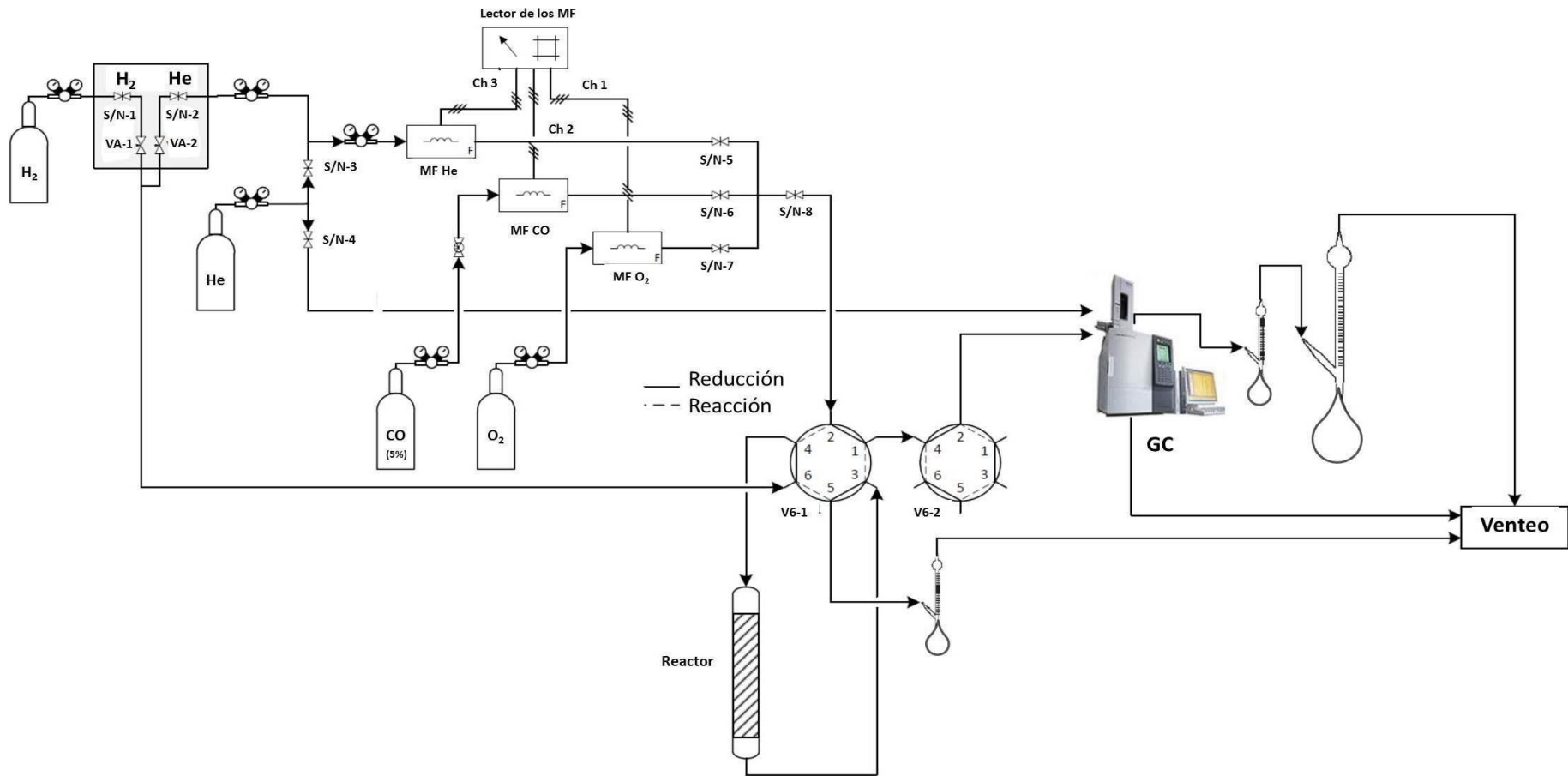
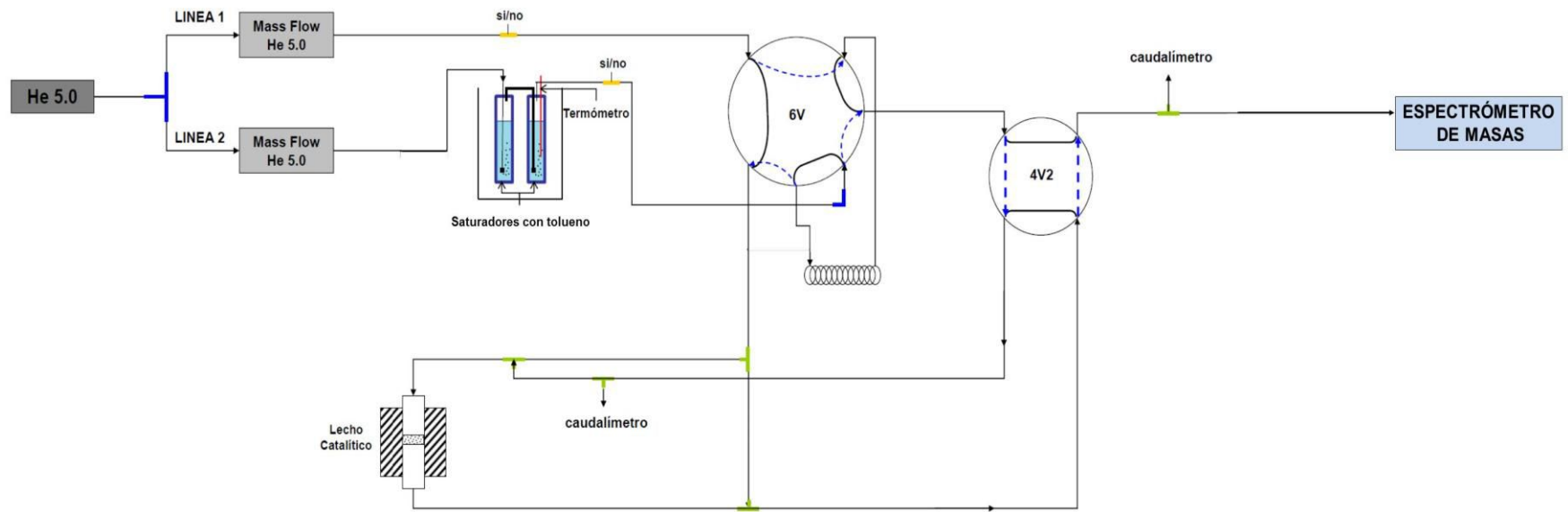


Figura II.15. Equipo de oxidación de CO utilizado.

### **3.2. Método dinámico de adsorción y desorción de tolueno**

Las medidas de adsorción se llevaron a cabo en un sistema de flujo dinámico esquematizado en la Figura II.16. La entrada del sistema está conectada a un tubo de He (5.0 AGA), el mismo asegura un corriente de He con una concentración de CO<sub>2</sub> < 1 ppm, de agua < 3 ppm y de hidrocarburos (exceptuando el metano) < 0,003 ppm. Esta entrada de He se divide en dos líneas (1 y 2) cuyos caudales son controlados por controladores máxicos (marca Aalborg). La línea 2 de He o línea de bajo caudal (caudal máximo: 20 ml/min) está conectado a dos saturadores que contienen tolueno a temperatura y presión controladas con un baño termostático y un controlador de presión (Brooks 5866). El He de esta línea se satura de tolueno a su paso por los saturadores y se mezcla a la salida con la corriente de He limpio que circula por la línea 1 o línea de alto caudal (Caudal máximo: 100 ml/min) que lo diluye hasta la concentración deseada.

La corriente de He con tolueno resultante se hace pasar por un reactor de cuarzo de 7 mm de diámetro donde se emplaza un lecho fijo de material adsorbente. La válvula de 4 vías en el sistema permite el pasaje de la corriente gaseosa por la muestra de acuerdo a la experiencia.



**Figura II.16.** Representación del sistema de flujo para la medición de la capacidad de adsorción [Aspromonte, S. (2012)].

El sistema de detección está formado por un espectrómetro de masas Thermostar Balzers. La espectrometría de masas es una técnica complementaria que permite seguir en continuo las señales de relación masa/carga correspondientes a las masas características de diferentes compuestos, seleccionadas previamente. En este trabajo de tesis se ha empleado en algunas pruebas de adsorción para seguir las señales de compuestos involucrados en el proceso de desorción de tolueno: tolueno (con m/e de 91 y 77) y productos de degradación de este (principalmente CO<sub>2</sub> con m/e de 44 y H<sub>2</sub>O con m/e de 18 y 16).

### **3.2.1. Determinación de las curvas de quiebre**

Las curvas de ruptura se obtuvieron usando el sistema de flujo continuo descrito anteriormente (Figura II.16). Como molécula prueba y representativa de los hidrocarburos aromáticos, se usó el tolueno diluido en He. La concentración de tolueno se obtuvo por el pasaje del gas de arrastre (He) por dos saturadores conectados en serie que contienen tolueno a temperatura controlada con un baño termostático. En todos los experimentos se usaron concentraciones de 8000 ppm de tolueno. Esta corriente se hizo pasar a través del reactor de cuarzo conteniendo la muestra de aproximadamente 60 mg de muestra. El control de la temperatura del lecho catalítico se realizó mediante un horno eléctrico. La salida se conectó al espectrómetro de masas cuadrupolo Thermostar GSD 300T Prisma Baltzers, el cual registra la concentración de tolueno a través de las masas mencionadas anteriormente.

La adsorción del tolueno sobre los diferentes catalizadores se estudió en forma isotérmica a 50 °C o 100 °C.

### **3.2.2. Desorción a temperatura programada**

Luego de llegar al equilibrio de adsorción entre la fase gas del hidrocarburo y la superficie del sólido se realizó un barrido con He durante 15 minutos para eliminar el excedente de tolueno no quimisorbido, para luego realizar la desorción a temperatura programada (TPD) usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura de adsorción (50 °C o 100 °C) hasta 550 °C.



## 4. Bibliografía

- Aspromonte, S. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (2012).
- Boix, A. V., J. M. Zamaro, E. A. Lombardo, E. E. Miró, Appl. Catal. B 46 (2003) 121-132.
- Breck, D. W. "Zeolite molecular sieves". Wiley, New York, 1974.
- Brunauer, S., P. Emmett, E. Teller, JACS 60 (1938) 309.
- Candamano, S., P. Frontera, F. Crea, R. Aiello, Top. Catal. 30-31 (2004) 369.
- Clet, G., J. C. Jansen and H. van Bekkum, Chem. Mater. 11 (1999) 1696-1702.
- Cundy, C., P.A. Cox, Micro. Mesop. Mater. 82 (2005) 1.
- Dyer, A. Micro. Mesop. Mater. 22 (1998) 543-545.
- Erd, R. C., J. F. McAllister, A. C. Vlisidis. The American Mineralogist 46 (1961) 560-571.
- Faraldos, M. y C. Goberna, "Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales". Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002.
- Galván, M. V. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (2011).
- Harkins, W. D., G. Jura, JACS 66 (1944) 1366.
- Heidenreich, R. D., "Fundamentals of transmission electron microscopy". Volumen 13. Interscience Publishers, New York, 1964.
- Knapp, C., A. Obuchi, J. O. Uchisawa, S. Kushiya, P. Avila, Micro. Mesop. Mater. 31 (1999) 23-31.
- Li, L., B. Xue, J. Chen, N. Guan, F. Zhang, D. Liu, H. Feng. Applied Catalysis A: General 292 (2005) 312 - 321.
- Valentini, M., G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, Catal. Today 69 (2001) 307-314.
- Visser, T., T. A. Nijhuis, A. M. J. van der Eerden, Y. Ji, Y. Ikeda, M. Lepage, B. M. Weckhuysen, Stud. Surf. Sci. Catal. 158 (2005) 1239-1246.
- Ulla, M. A. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza (2008).

## **CAPÍTULO III: Incorporación de Zeolitas a Estructuras Rígidas (Monolitos)**

- 1. Introducción**
- 2. Zeolita NaY sobre Monolitos**
- 3. Zeolita Na-KX sobre Monolitos**
- 4. Zeolita Linde A sobre Monolitos**
- 5. Conclusiones del Capítulo**
- 6. Bibliografía**

# Incorporación de Zeolitas a Estructuras Rígidas (Monolitos)

## 1. Introducción

### 1.1. *Sustratos cerámicos tipo monolitos*

El sustrato que se utiliza generalmente en sistemas catalíticos es el monolito cerámico tipo panal de abejas. Este tipo de monolito usualmente está realizado por un arreglo de canales paralelos, con material catalítico depositado en las paredes de los canales. Este tipo de estructura provee un sustrato con alta área superficial y baja caída de presión. Los materiales cerámicos utilizados en este tipo de sustratos generalmente son cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), capaces de soportar temperaturas de hasta  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Los sustratos más avanzados se realizan de materiales como carburo de silicio, nitruro de silicio y titanato de aluminio y resisten temperaturas aun mayores a las anteriores, llegando a soportar hasta  $1600 - 1800\text{ }^\circ\text{C}$ . La principal desventaja de los monolitos cerámicos es su relativa baja resistencia al shock térmico, muchos cerámicos se fracturan durante una caída rápida de la temperatura, generalmente cuando se utilizan en gases de turbinas. Se han desarrollado compuestos con alta resistencia al shock térmico que consisten en una matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas o plaquetas en el interior de la matriz. Las fibras pueden salir de la matriz durante la fractura para resistir la propagación de la grieta [Ertl, G. et al. (1999)].

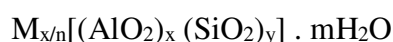
### 1.2. *Desarrollo de cubrimientos zeolíticos*

El interés en incorporar zeolitas a las estructuras monolíticas se debe a su reconocida actividad y estabilidad como catalizadores y absorbentes en un amplio número de procesos. De acuerdo con la descripción de Derouane, las zeolitas son la contraparte inorgánica de las enzimas [Derouane, E. G. (1998)]. Las características de esta familia de materiales son: alta superficie específica, sistema de poros bien definidos, estructuras con diferente relación Si/Al y capacidad de intercambio catiónico [Breck, D.W. (1974)] que permiten un diseño más controlado del catalizador.

Como se explicó en el Capítulo I, las estructuras zeolíticas consisten en la combinación de tetraedros de  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  que originan una estructura tridimensional con carga negativa debido a la diferencia en el estado de oxidación de los iones Si y Al.

Dichas cargas se localizan en los átomos de oxígeno próximos al Al y se compensan con un catión que en general es  $\text{Na}^+$ , el cual está presente en la solución de síntesis. Asimismo, presentan sistemas de microcanales bien definidos de diámetros entre 2 y 12 Å. La distribución y tamaño de dichos microcanales depende del tipo de zeolita.

La fórmula química general de la celda unidad de las estructuras zeolíticas se puede escribir:



Donde M representa el catión de compensación de valencia n, m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y indica el número de tetraedros.

Dentro de las propiedades de estos aluminosilicatos, cabe destacar la estabilidad térmica, que va desde 200 a 1000 °C, su capacidad de intercambio iónico y la superficie específica (300 - 1000 m<sup>2</sup>/g). En general, la producción de zeolitas sintéticas se realiza vía síntesis hidrotérmica tal como se detalló en el Capítulo II.

El objetivo central de este capítulo es la incorporación a soportes monolíticos de materiales adsorbentes o catalíticos como lo son las zeolitas, paso previo a esto se buscó la optimización en la formulación y condiciones de síntesis hidrotérmica. Posteriormente se adaptaron esos parámetros a la síntesis de zeolitas tipo faujasitas y linde A sobre las paredes de los monolitos, prestándose especial atención a variables como ganancia en peso de material depositado, homogeneidad en el cubrimiento y pureza de las fases. También se estudió el efecto de agregar un catión extra a la estructura zeolítica y su influencia en la formación de fases. Las técnicas de caracterización fisicoquímica fueron: DRX, SEM, EDX, microscopía óptica y determinándose también la retención de zeolita sobre el soporte estructurado.

Los estudios realizados y que corresponden a este capítulo se describirán según las estructuras zeolíticas obtenidas. En cada una de ellas se presentará un resumen de los aspectos experimentales, los objetivos particulares y el análisis y discusión de los resultados.

## **2. Zeolita NaY sobre Monolitos**

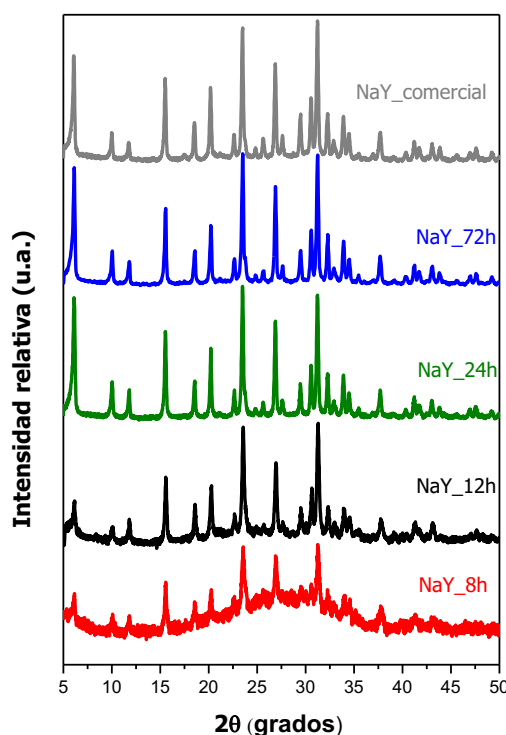
### **2.1. Zeolita NaY en polvo**

Previo a la obtención de cubrimientos de zeolita sobre las paredes del monolito, tal como se explicó en el Capítulo II, se sintetizó la zeolita NaY en polvo variando los

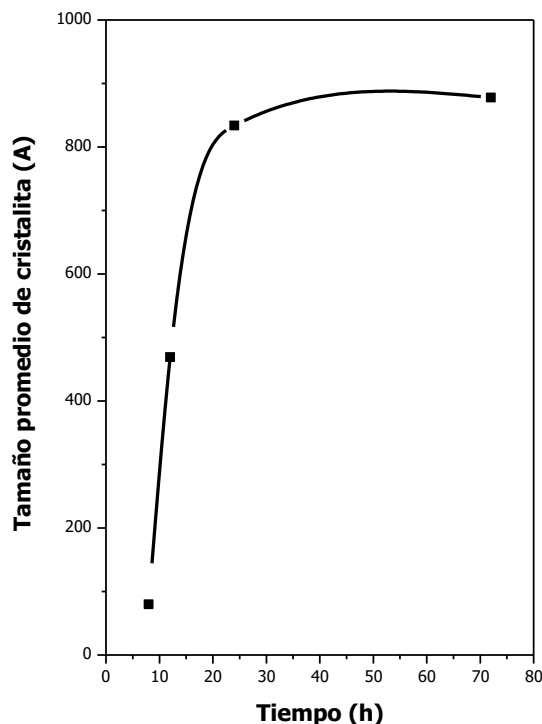
tiempos de síntesis hidrotérmica: 8, 12, 24 y 72 h, con el fin de estudiar esta variable y su efecto sobre las características cristalinas de la zeolita. La composición molar del gel utilizado fue:  $10\text{SiO}_2 - 0,83\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{Na}_2\text{O} - 200\text{H}_2\text{O}$  y la síntesis se llevó a cabo a  $100^\circ\text{C}$ , condiciones elegidas en base a bibliografía de referencia [Breck, D. W (1974); Clet, G. et al. (1999); Li, L et al (2005) y Sebastián, V. (2008)].

Los difractogramas de rayos X obtenidos se presentan en la Figura III.1, donde se incluyó para su comparación el difractograma de la zeolita NaY comercial marca Linde, pudiéndose observar que a mayores tiempos de síntesis el grado de cristalinidad es mayor, no observándose cambios a partir de las 24 h.

Con el equipo de DRX se calculó el tamaño promedio de las cristalitas y se graficó en función del tiempo de síntesis, pudiéndose apreciar que a mayor tiempo de síntesis, mayor es el tamaño de las cristalitas, haciéndose asintótico por encima de las 24 h. Para cálculos de tamaño de cristalita se utilizó Si en polvo como patrón y se consideraron los 5 picos más intensos de cada muestra para obtener los valores promedios de tamaño de cristal graficados en la Figura III.2.



**Figura III.1.** Influencia del tiempo de síntesis sobre la cristalinidad de la zeolita NaY en polvo. Composición molar del gel de síntesis:  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,5$ ;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$ .



**Figura III.2.** Tamaño promedio de cristalita en función del tiempo de síntesis de la zeolita NaY en polvo.

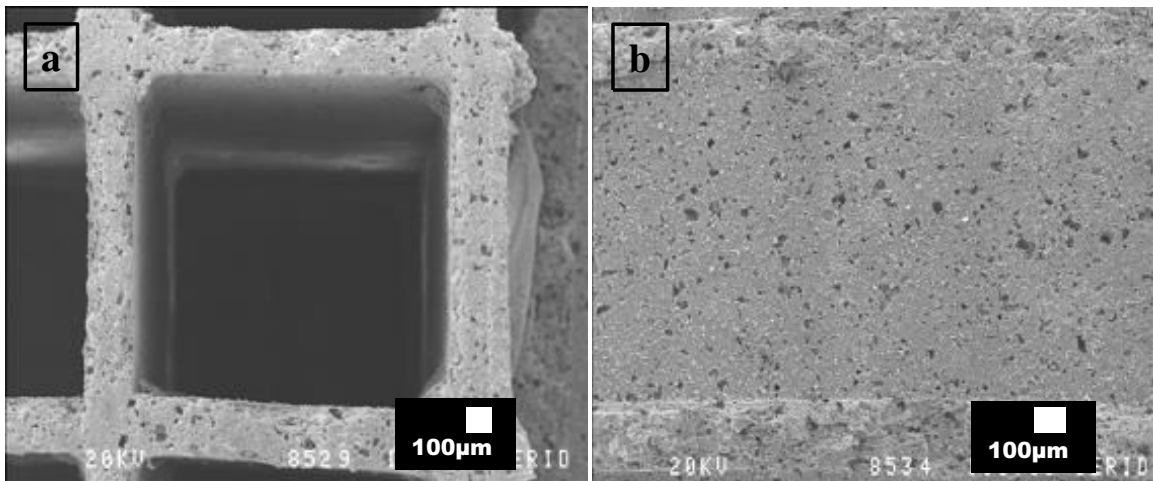
Se estudió el efecto del tiempo de maduración dinámica del gel de síntesis sobre la cristalinidad de la zeolita en polvo, para lo cual se prepararon dos soluciones con relación molar Si/Al = 6 de igual manera que las muestras anteriores y se dejaron madurar en forma dinámica durante 1 y 5 días, respectivamente. Las síntesis se realizaron a 100 °C durante 24 h. No se observaron cambios en los patrones de difracción de rayos X de las dos muestras, por lo cual se adoptó como tiempo de maduración dinámica del gel para las síntesis hidrotérmicas 1 día.

## **2.2. Síntesis sobre monolitos de cordierita**

### **2.2.1. Caracterización de los monolitos**

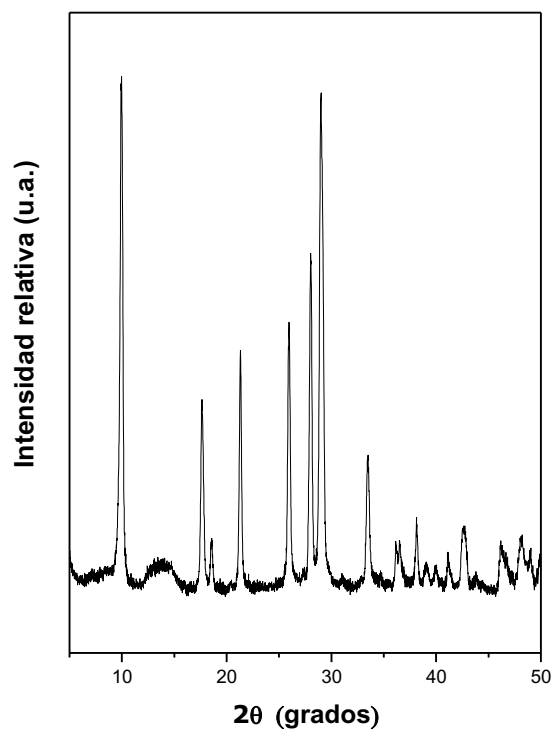
Tal como se describió en el capítulo anterior se utilizó un sustrato monolítico de cordierita ( $2\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2$ ) tipo panal de abejas (Corning), con 400 canales por pulgada cuadrada, siendo el valor promedio de espesor de las paredes de 0,174 mm y el de la abertura de los canales de 1,09 mm. La densidad de este sustrato fue  $1554 \text{ Kg/m}^3$ , la superficie geométrica  $2710 \text{ m}^2/\text{m}^3$  y la porosidad estructural 74%. Mediante microscopía SEM se pudo determinar que las paredes del soporte contienen una

cantidad importante de macroporos distribuidos al azar (Figura III.3.a y b) con tamaños que pueden llegar hasta los 15  $\mu\text{m}$ .



**Figura III.3.** Imágenes SEM del monolito de cordierita. **a.** Vista transversal. **b.** Vista longitudinal de la superficie de un canal del monolito.

Se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X de la cordierita (Figura III.4), desde  $2\theta = 5^\circ$  hasta  $2\theta = 50^\circ$  a una velocidad de barrido de  $1^\circ/\text{min}$ , los cuales se utilizaron para cotejar las muestras de zeolita sobre cordierita.

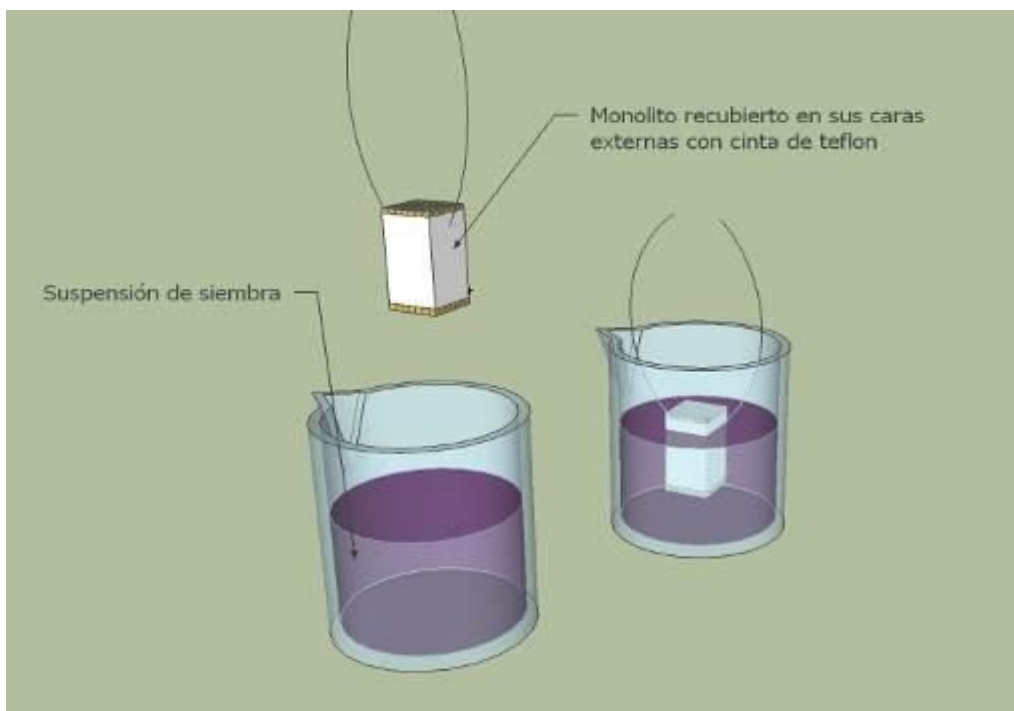


**Figura III.4.** Difractograma de la cordierita.

El análisis de composición realizado por SEM-EDX en diferentes trozos de este monolito comercial mostró que contiene una relación molar Si/Al = 2,5, siendo este valor mayor al correspondiente a la fórmula atómica de la cordierita (Si/Al = 1,25).

### 2.2.2. Preparación de la suspensión y siembra de cristales

Se preparó una suspensión al 2 %p/p de cristales de zeolita NaY comercial marca LINDE, de tamaño 0,5 - 0,85  $\mu\text{m}$  en promedio (determinado mediante imágenes SEM utilizando el programa ImageJ), que se agitó durante 3 h. Luego se sumergió el monolito en esta suspensión durante 30 segundos, posteriormente se dejó secar al aire a temperatura ambiente en forma vertical durante 1 h aproximadamente, después se invirtió de posición y se repitió el mismo procedimiento.



**Figura III.5.** Siembra de cristales de zeolita sobre monolitos. Los monolitos fueron recubiertos en sus caras externas con cinta de teflón ya que en reacción el flujo de aire atraviesa la superficie interna del monolito.

### 2.2.3. Optimización de las condiciones de síntesis

Inicialmente se intentó sintetizar zeolita NaY sobre cordierita sin utilizar cristales de siembra, pero los resultados de ganancia en peso de los monolitos fueron



bajos, <1 %p/p, por tal motivo se recurrió a la utilización del método de síntesis hidrotérmica asistido por siembra.

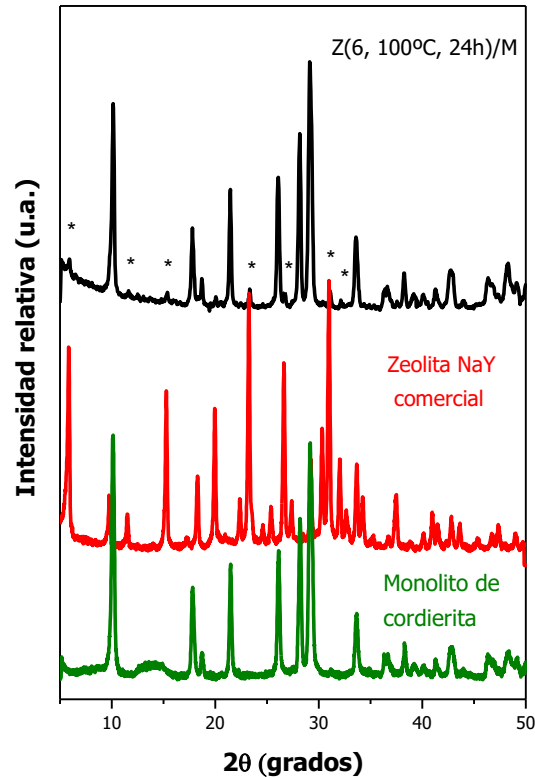
Para la generación de películas de zeolita sobre el monolito previamente sembrado con cristales de zeolita (según 2.2.2) se trabajó con un gel de composición molar  $10\text{SiO}_2 - 0,83\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{Na}_2\text{O} - 200\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Si}/\text{Al} = 6$ ), de aspecto lechoso, el cual se agitó durante 24 h a temperatura ambiente previo a la síntesis hidrotérmica, llevando a cabo la misma a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [Clet, G. et al. (1999)]. Este gel se denominó Gel 1 (Tabla III.1).

**Tabla III.1.** Composición del gel 1 ensayado en la síntesis hidrotérmica.

Componentes Gel 1	Cantidad (g)
Agua	21,8
Ludox (Si coloidal al 40 %p/p)	12,1
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	1,1
NaOH	2,7
Relación molar Si/Al = 6,0	

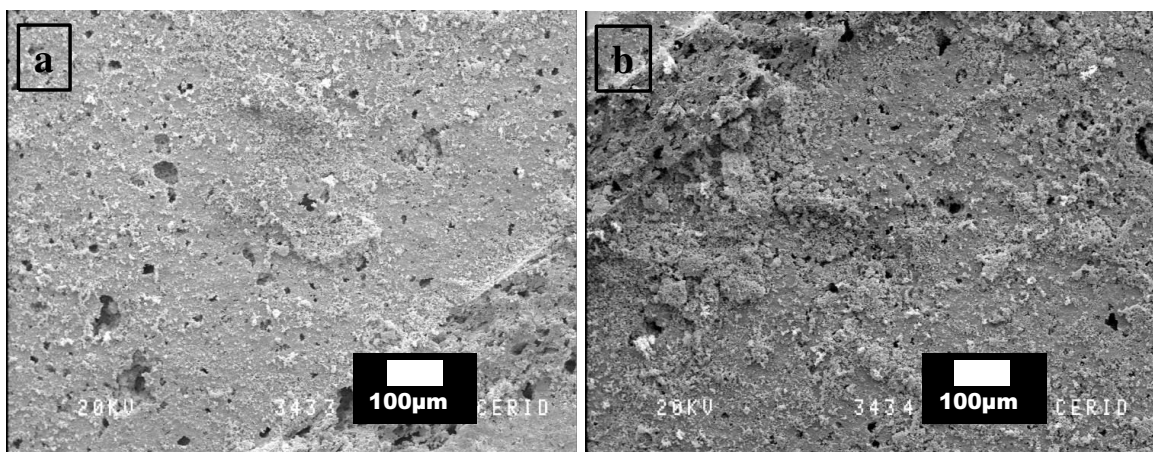
El difractograma de rayos X del cubrimiento de zeolita NaY producido sobre las paredes del monolito se muestra en la Figura III.6. Los asteriscos marcados en la gráfica corresponden a la zeolita NaY que se depositó y coinciden con el patrón de la zeolita NaY comercial. La muestra de NaY depositada sobre las paredes del monolito de cordierita se denominó Z(6,  $100^\circ\text{C}$ , 24h)/M, indicando cada término lo siguiente: Zeolita (relación Si/Al del gel, temperatura de síntesis, tiempo de síntesis)/Soporte monolítico. Esta nomenclatura se utilizará en los diferentes sistemas de zeolita NaY analizados en el Capítulo.

Si bien las intensidades relativas observadas para la zeolita NaY en el cubrimiento son bajas, debe tenerse en cuenta que el porcentaje en peso promedio ganado durante la síntesis fue 3,5 %p/p (como se verá más adelante en la Tabla III.2). El resto de las señales del difractograma de la muestra Z(6,  $100^\circ\text{C}$ , 24h)/M corresponden al sustrato (cordierita), indicando que no hay modificación de esta estructura durante la síntesis.



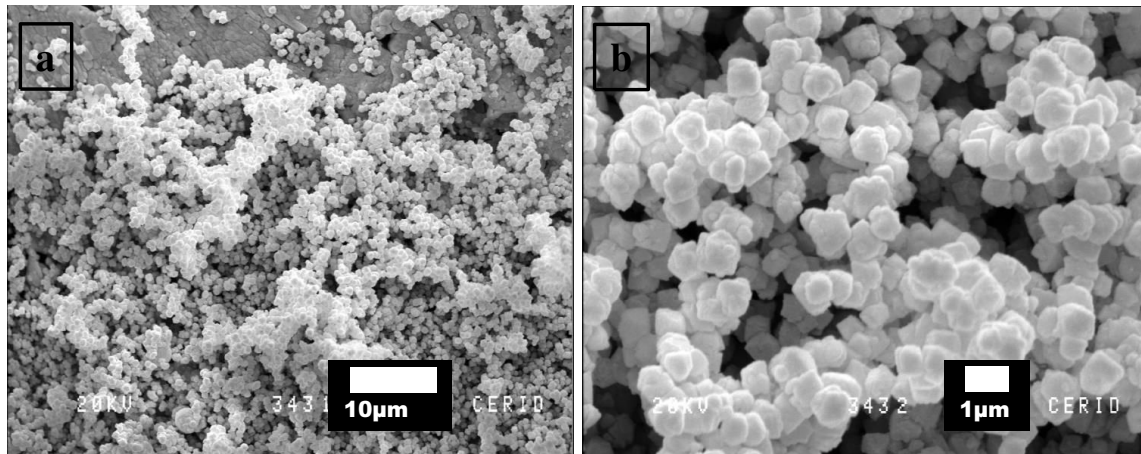
**Figura III.6.** Z(6, 100°C, 24h)/M sintetizada sobre monolito de cordierita con siembra. Relaciones molares: Si/Al = 6; Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 0,5; SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 12 y H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 40.

Los cubrimientos de zeolita NaY sobre cordierita fueron observados mediante la técnica de SEM. La morfología de los cristales es consistente con la correspondiente a la faujasita [Clet, G. et al. (2000)], pudiéndose destacar un crecimiento heterogéneo, con acumulaciones de cristales de zeolita en forma azarosa sobre la superficie del soporte (Figura III.7.a y b).



**Figura III.7.a y b.** Síntesis de NaY sobre monolitos de cordierita, Z(6, 100°C, 24h)/M. Imágenes tomadas en diferentes zonas de la cara interna del monolito vista de frente.

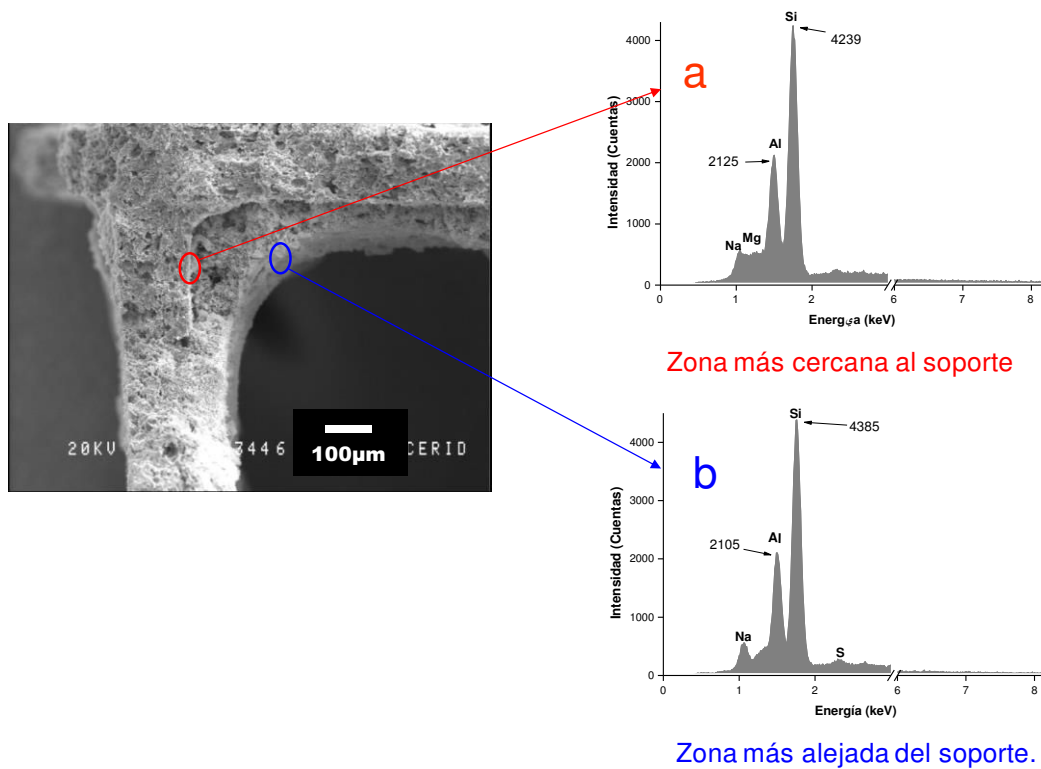
Se observa además que los cristales característicos de la zeolita NaY son de un tamaño aproximado de  $0,7 \mu\text{m}$  (obtenido mediante la utilización del programa ImageJ) y se evidencia un intercrecimiento de los mismos (Figura III.8.a y b).



**Figura III.8.a y b.** Imágenes de cristales de zeolita NaY sobre las paredes del monolito de cordierita de la muestra Z(6, 100°C, 24h)/M.

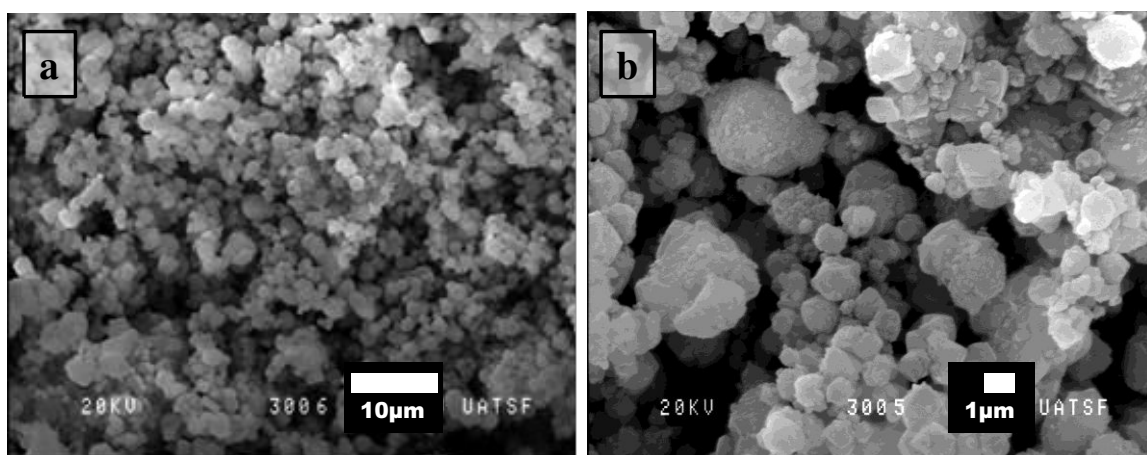
Se realizó un microanálisis elemental del cubrimiento en dos zonas, una cercana al soporte y otra lo más alejada posible del mismo tal como se muestra en la Figura III.9. Los elementos químicos identificados en las muestras fueron Si, Al, Na, Mg e impurezas de S, Cl, Ti y Fe, que son frecuentes en los monolitos empleados. La relación Si/Al atómica varió entre 2,7 y 2,9 dependiendo la zona analizada. El Mg que se puede observar en la Figura III.9.a corresponde también a la cordierita, se debe notar que no existe migración del Mg a través de la zeolita, ya que en la zona más alejada del cubrimiento no se detectó su presencia.

La relación Si/Al atómica obtenida para el cubrimiento de zeolita sobre el monolito siempre fue inferior al valor correspondiente al gel de síntesis usado (relación Si/Al atómica = 6), lo que es consistente con el trabajo de Lechert [Lechert, H. (2000)], donde se demuestra que la relación  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{gel}}$  y el exceso de álcali que contiene el gel de síntesis determinan la relación Si/Al de la zeolita obtenida, siendo esta última siempre menor a la relación  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{gel}}$ .



**Figura III.9.** Microanálisis elemental del cubrimiento zeolítico. **a.** Zona más cercana al soporte. **b.** Zona más alejada al soporte.

A modo de comparar el material depositado con la referencia, la zeolita NaY comercial utilizada en la siembra, se tomaron micrografías de la misma en polvo (Figura III.10.a y b) y se determinó por EDX para la misma una relación Si/Al = 3,5.



**Figura III.10.a y b.** Micrografías SEM de zeolita NaY comercial marca Linde.

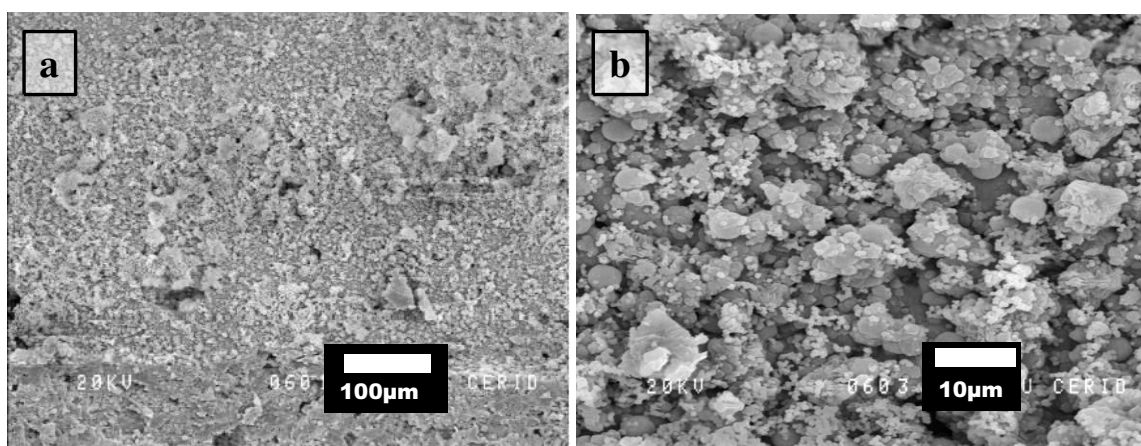
Mediante este método de síntesis solamente se logró incorporar al monolito de cordierita 3,5 %p/p de zeolita NaY, como fuera mencionado anteriormente. Para

mejorar la ganancia de zeolita en el monolito se recurrió a repetir el método sobre la misma cubierta desarrollada [Sebastián, V. et al. (2008)]. La Tabla III.2 muestra el notable incremento en peso de 8 muestras a las que se realizaron síntesis dobles, que se pueden corroborar en las imágenes SEM de la Figura III.11.a y b.

**Tabla III.2.** Porcentajes de ganancia en peso de zeolita NaY sobre monolitos sometidos a doble síntesis.

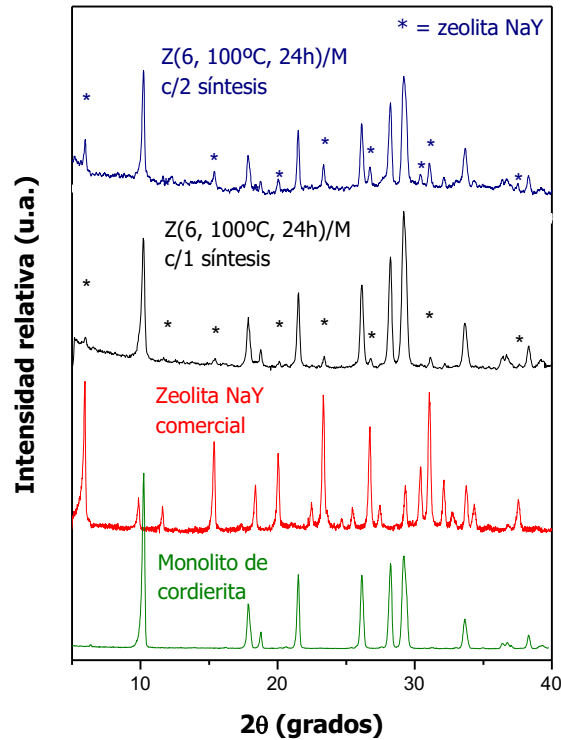
MUESTRA	GANANCIA %p/p (1 <sup>ra</sup> SÍNTESIS)*	GANANCIA %p/p (2 <sup>da</sup> SÍNTESIS)*
M1	2,5	11,3
M2	1,8	12,9
M3	2,0	14,0
M4	2,8	15,3
M5	7,3	23,2
M6	3,6	16,7
M7	3,0	15,7
M8	4,9	20,4
<b>PROMEDIO</b>	<b>3,5</b>	<b>16,2</b>
<b>DESVIACIÓN ESTÁNDAR</b>	<b>1,8</b>	<b>3,9</b>

\* La ganancia se calculó de la siguiente manera (Masa final-Masa de monolito)\*100/Masa de monolito.



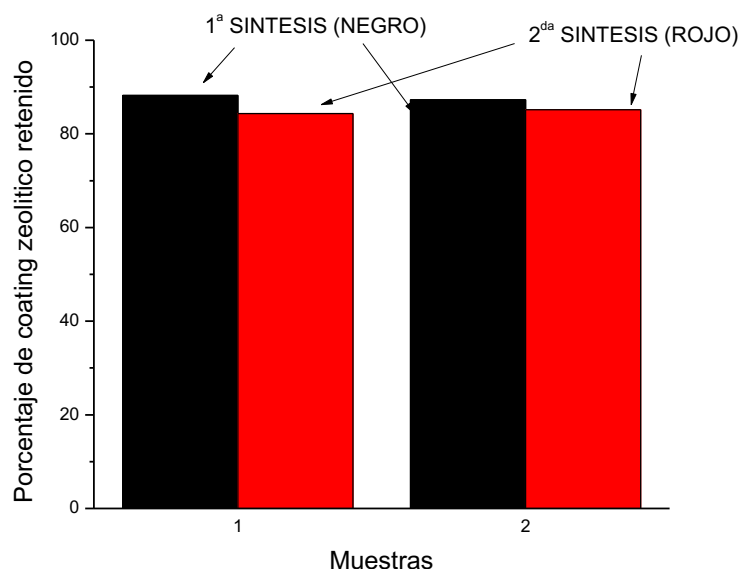
**Figura III.11.a y b.** Micrografías SEM del cubrimiento de zeolita luego de la doble síntesis de la muestra Z(6, 100°C, 24h)/M. Vista longitudinal.

Mediante la técnica de DRX se comprobó efectivamente que tras sucesivas síntesis el material que se sintetizó fue zeolita NaY (Figura III.12).



**Figura III.12.** Patrones de DRX de muestras con una y dos síntesis de zeolita NaY sobre cordierita. Los asteriscos marcados corresponden a la zeolita que se sintetizó.

Se evaluó la adherencia de los cubrimientos comparando la masa total de zeolita sobre los monolitos de cordierita antes y después del tratamiento en ultrasonido durante 30 minutos en agua. En la Figura III.13 se presentan los porcentajes en peso de zeolita en dos muestras a las que se les realizó síntesis doble que quedan retenidos luego de cada baño ultrasónico, donde se desprende del recubrimiento el material zeolítico débilmente adherido. Los porcentajes de retención de cubrimiento se encuentran entre 85 - 90%, lo cual es consistente con valores reportados para sistemas similares [Stefanescu, A. et al. (2007)].



**Figura III.13.** Porcentaje de cubrimiento retenido en el monolito luego del tratamiento ultrasónico de 30 minutos.

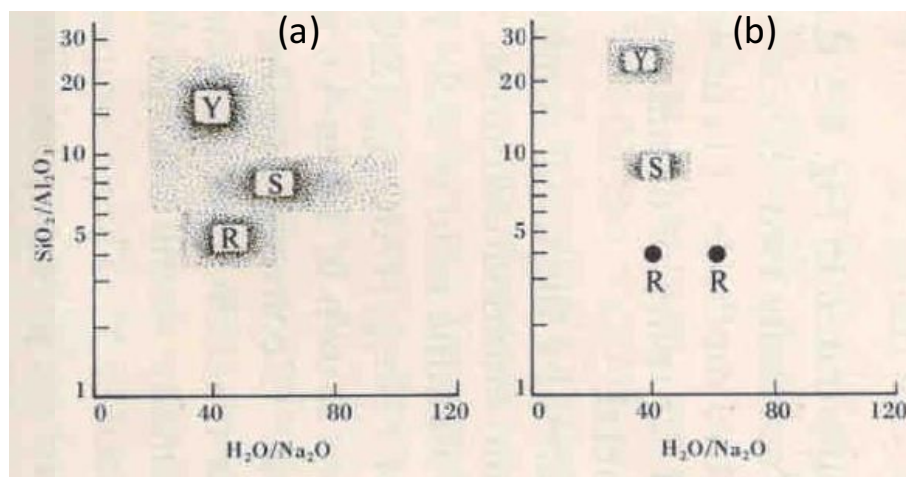
### 2.2.3.1. Modificación del gel y la temperatura de síntesis

Sobre la base de las condiciones de síntesis planteadas inicialmente y de acuerdo a los resultados obtenidos se realizaron modificaciones con el objetivo primordial de obtener zeolita NaY pura y una deposición homogénea y suficiente para cubrir las paredes del monolito.

En la Figura III.14 se puede notar la fuerte dependencia que existe entre la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del sistema y la temperatura de síntesis en la formación de estructuras zeolíticas, ya que con un mismo gel se pueden obtener diferentes zeolitas dependiendo de la temperatura de síntesis elegida [Breck, D. W. (1974)]. Teniendo en cuenta esto y el objetivo a perseguir se modificaron las condiciones de las síntesis hidrotérmicas. Se empleó un gel también de aspecto lechoso, con una relación molar  $25\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 12,5\text{Na}_2\text{O} - 500\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Si}/\text{Al} = 12,5$ ) y se llevó a cabo la síntesis a  $130^\circ\text{C} - 24 \text{ h}$ .

La composición de este gel, que se denominó Gel 2, se detalla en la Tabla III.3.





**Figura III.14.** Composiciones típicas de geles para síntesis de zeolitas tipo faujasita en un sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Las letras se refieren a la zeolita formada en el área mostrada (relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar = 0,41 - 0,6 para la síntesis de zeolita Y): (a) temperatura de síntesis = 100 °C y (b) temperatura de síntesis = 120 - 150 °C [Breck, D. W. (1974)].

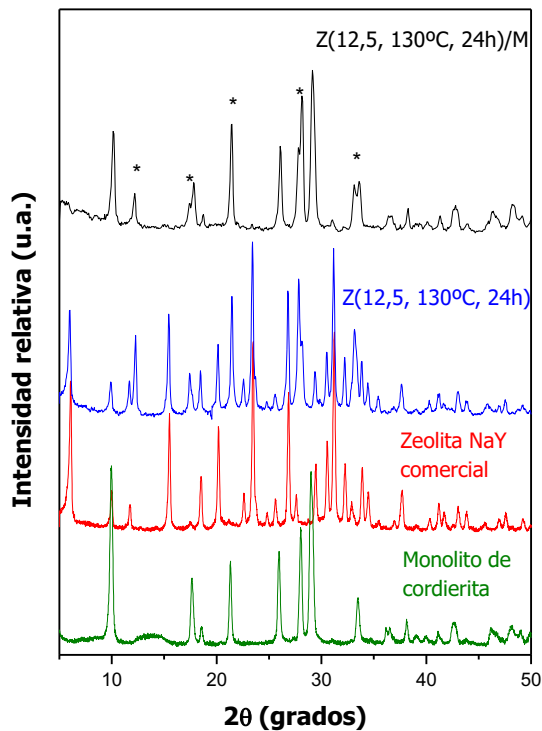
**Tabla III.3.** Composición del gel 2 ensayado en la síntesis hidrotérmica.

Componentes Gel 2	Cantidad (g)
Agua	22,7
Ludox (Si coloidal al 40 %p/p)	12,6
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	3,1
NaOH	0,6
Relación molar Si/Al = 12,5	

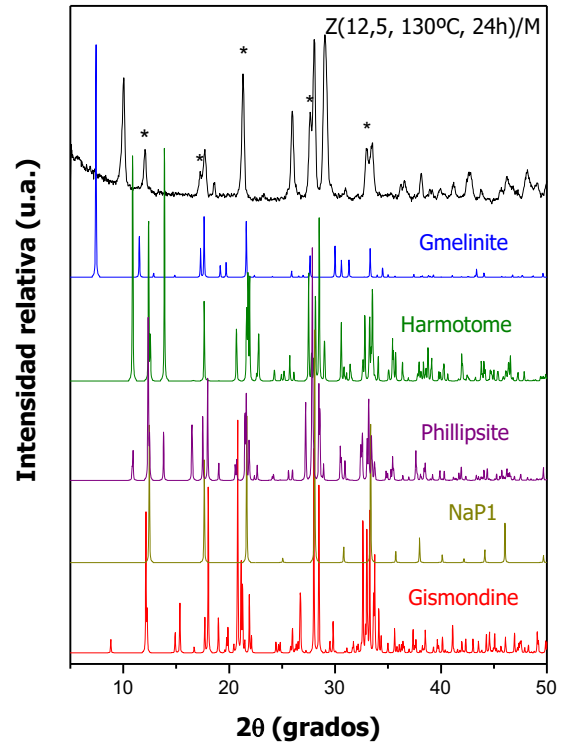
En la Figura III.15 se observan los resultados de difracción de rayos X tanto de la zeolita depositada sobre el monolito, Z(12,5, 130°C, 24h)/M, como de la zeolita generada y que no se adhirió al soporte (zeolita en polvo Z(12,5, 130°C, 24h)) durante la síntesis hidrotérmica. En los patrones del monolito se marcaron con asteriscos los picos no identificados, los cuales no pertenecen ni a la zeolita NaY ni a la cordierita, picos que también están presentes en el patrón de difracción de la porción másica generada por síntesis hidrotérmica en el volumen de la solución. Se realizó una búsqueda bibliográfica exhaustiva para reconocer la fase extra generada [Treacy, M. M. J. et al. (2001) y Baerlocher, Ch. et al. (2001)], donde en la Figura III.16 se presentan los patrones DRX de diferentes estructuras zeolíticas que podrían asociarse a esos picos de difracción no identificados. La nueva fase encontrada tanto en el monolito como en el



polvo residual del autoclave podría relacionarse con la Phillipsita [Kiyozumi, Y. et al. (2008)].

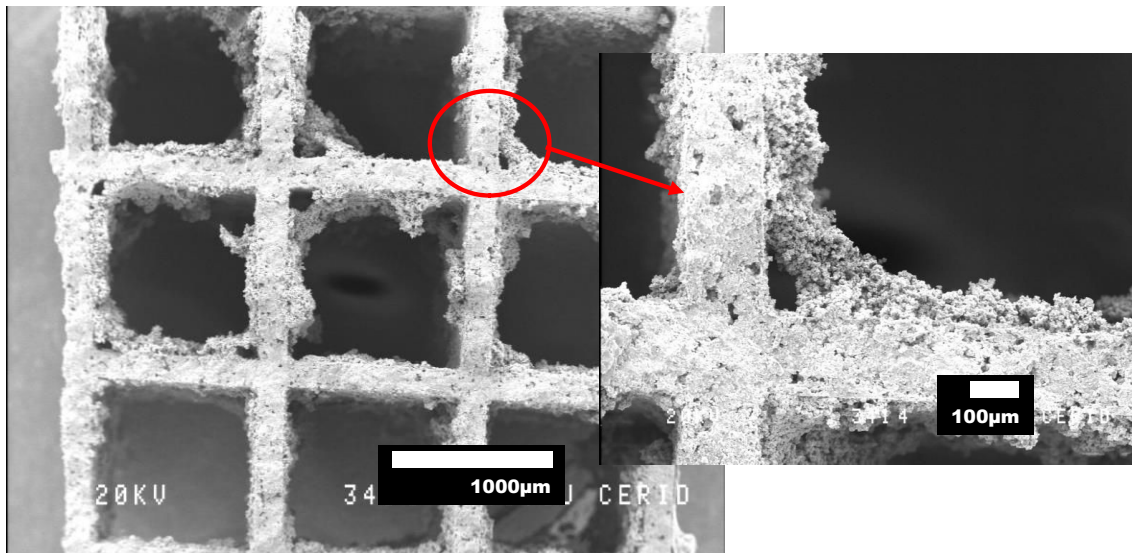


**Figura III.15.** Difractogramas de rayos X de las muestras Z(12,5, 130°C, 24h)/M y Z(12,5, 130°C, 24h).



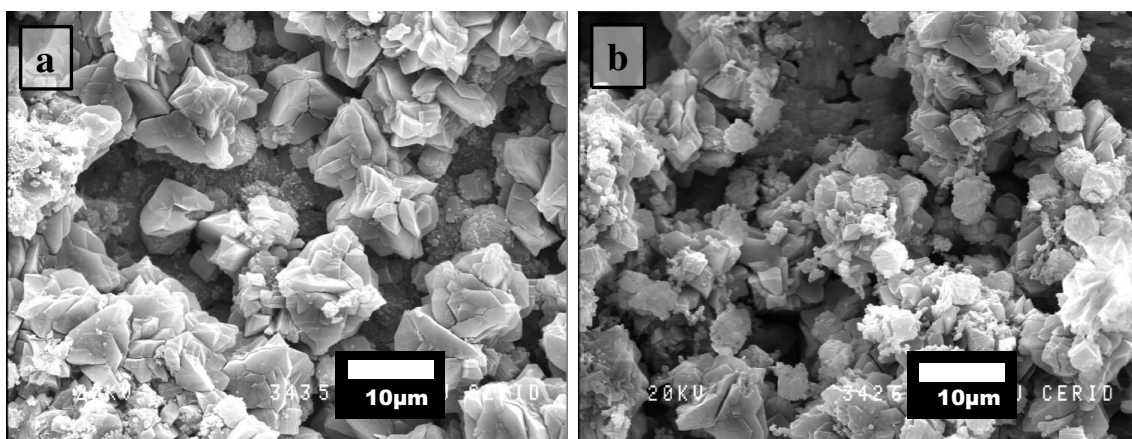
**Figura III.16.** Patrones de referencia de distintos tipos de zeolita. Comparación con la zeolita desarrollada sobre el monolito, muestra Z(12,5, 130°C, 24h)/M (Figura III.15).

Trabajando con una relación Si/Al = 12,5 a 130 °C - 24 h se puede observar que el cubrimiento obtenido fue de mayor cantidad, con un porcentaje de ganancia en peso de alrededor de 35% (Figura III.17) Además, este cubrimiento demostró ser estable luego de tratamiento en ultrasonido en agua durante 30 minutos.



**Figura III.17.** Imágenes SEM del cubrimiento obtenido de la muestra Z(12,5, 130°C, 24h)/M. Vista transversal del monolito.

Observando en detalle la capa depositada mediante microscopía SEM se pueden diferenciar dos tipos de configuraciones de aglomerados desarrollados al azar sobre la superficie de la cordierita, lo que está en concordancia con los resultados obtenidos por la técnica de DRX (Figura III.18.a y b).



**Figura III.18.a y b.** Micrografías SEM del cubrimiento sobre la cordierita. Gel de síntesis de relación Si/Al = 12,5, síntesis a 130 °C - 24 h.

Se realizó un microanálisis elemental del cubrimiento que se formó utilizando el “Gel 2”, los elementos químicos identificados en las muestras fueron Si, Al, Na, Mg e impurezas de S, Cl, Ti y Fe, que son frecuentes en los monolitos empleados. La relación Si/Al atómica varió entre 3,1 y 3,6, y en particular, las formaciones tipo “rosetas” (Fig. III.18.a) la relación Si/Al obtenida fue 3,1.

La relación Si/Al atómica obtenida para el cubrimiento de zeolita sobre el monolito, al igual que con en el Gel 1, siempre fue inferior al valor correspondiente al gel de síntesis usado (relación Si/Al atómica = 12,5). También se observó migración del Mg correspondiente al soporte hacia la zeolita en la interfase soporte-zeolita.

#### **2.2.4. Condiciones óptimas encontradas para la síntesis de zeolita NaY sobre monolitos de cordierita**

A partir de los resultados obtenidos, las condiciones de síntesis hidrotérmica elegidas para la obtención de cubrimientos de zeolita NaY sobre las paredes del monolito de cordierita fueron: relación atómica Si/Al = 6 en el gel de síntesis, temperatura de síntesis 100 °C y tiempo de síntesis 24 h. Utilizando siembra de cristales de zeolita al 2%p/p y doble síntesis se logra incorporar aproximadamente 16 %p/p de zeolita NaY.

### **3. Zeolita Na-KX sobre Monolitos**

#### **3.1. Incorporación de K a los aluminosilicatos**

El uso de dos cationes diferentes tales como Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> en los geles de aluminosilicatos tiene un profundo efecto sobre la zeolita desarrollada y la mayoría de los trabajos experimentales de zeolitas en sistemas alcalinos mixtos se han desarrollado a bajas temperaturas (~100°C) [Breck, D. W. (1974)]. A partir de estas mezclas de Na-K cristalizan nuevas zeolitas. Estas zeolitas sintéticas fueron designadas por Breck como D (tipo CHA), T (tipo OFF-ERI) y ZK-19 (tipo PHI), aunque muchas especies no zeolíticas también se forman en estos sistemas. Geles que normalmente producen zeolitas A y X en sistemas con un único catión Na<sup>+</sup> resultan en la formación de zeolita F (tipo EDI) y P (tipo PHI o GIS) respectivamente cuando también K<sup>+</sup> está presente y aún el agregado de pequeñas cantidades de K produce una mezcla de zeolitas. Composiciones que producen zeolita Y cuando solo se incorpora Na<sup>+</sup> cristalizan a zeolita P o zeolita D (tipo CHA) cuando además se agrega K<sup>+</sup>. En este sentido, aún pequeñas cantidades de K en el gel inhiben la formación de zeolita Y. Proyecciones realizadas por Breck [Breck, D. W. (1974)] de las composiciones del gel anhidro en términos de Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y SiO<sub>2</sub> demuestran (i) que las zeolitas Y y L se forman de geles con alto contenido de silicio, (ii) que se puede formar la zeolita L en presencia de cantidades considerables de Na<sub>2</sub>O en la mezcla de reacción y (iii) que la zeolita P

también se forma sobre un amplio rango de composiciones de geles de mezcla, mientras que las zeolitas D y T se forman en un rango limitado de estos sistemas.

Yong Sig Ko y colaboradores estudiaron la influencia de la relación  $(K_2O + Na_2O)/SiO_2$  en la obtención de zeolita L y concluyeron que la velocidad de cristalización se incrementa con el aumento de la relación  $(K_2O + Na_2O)/SiO_2$ . Sin embargo a relaciones mayores a 0,37 el grado de cristalización de la zeolita L disminuye tanto como se sigue incrementando la relación. Esto indica que la policondensación de iones hidroxialuminato y silicato es restringida por el exceso de alcalinidad. Estos resultados sugieren la existencia de un óptimo de alcalinidad para la nucleación en la síntesis de zeolita L. Según micrografías SEM la morfología resulta sensible a la relación  $(K_2O + Na_2O)/SiO_2$  de la mezcla de síntesis, acompañada también por un decrecimiento en el tamaño de cristal con el aumento de la relación. También, estudiando la relación  $Na_2O/(K_2O + Na_2O)$ , se observa que el incremento del contenido de K de los cristales de zeolita L es acompañado por un incremento del contenido de aluminio, lo que sugiere que los iones  $K^+$  podrían regular la concentración inicial de aluminio en la mezcla de síntesis [Yong Sig Ko et al. (2004)].

M. A. Cambor y J. Pérez-Pariente estudiaron el efecto de los cationes  $Na^+$  y  $K^+$  en la obtención de zeolita Beta y concluyeron que la velocidad de cristalización y el tamaño de cristal de la misma dependen de la cantidad total de álcali contenido y de la fracción molar de cada catión ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) y que las cantidades relativas de cada uno influyen en la cinética de cristalización mediante el control del nivel de aluminio. A su vez, encontraron que la variación de la relación  $K/(K + Na)$  tiene poca influencia en la morfología de la zeolita [Cambor, M. A. et al. (1991)].

M. Sathupunya y colaboradores utilizaron KOH en reemplazo del NaOH como agente hidrolítico junto a alumatrane y silatrane para obtener nuevos aluminosilicatos denominados PCC-ZM-1. Variando la relación molar  $K_2O/SiO_2$  y manteniendo la relación molar Si/Al fija se obtuvieron diferentes morfologías de cristales, aun cuando los difractogramas de rayos X de los productos cristalinos obtenidos fueran los mismos. El incremento de la relación molar  $K_2O/SiO_2$  condujo a partículas de menor tamaño y con una morfología más empaquetada [Sathupunya, M. et al. (2004)].

Stephen Wilson postuló que la estructura de red de la zeolita es determinada por uno o a lo sumo dos cationes dependiendo del tipo y tamaño. Cationes adicionales afectan las propiedades de la zeolita pero tienen un mínimo o no tienen influencia en la topología de la estructura. La siguiente tabla delinea las relaciones entre las unidades de

construcción (building units) y los cationes en las estructuras de las zeolitas tipo FAU [Wilson, S. T. (2001)].

**Tabla III.4.** Relación entre la unidad estructural formada y los cationes presentes [Wilson, S. T. (2001)].

Unidad estructural	Tipo de estructura que contiene esa unidad	Catión específico para ese tipo de estructura
Sodalita	LTA, FAU	Na
D6R	FAU, KFI, CHA, GME, ERI/OFF, LTL	Na, K, Sr, Ba

Basaldella et al. estudiaron los sistemas Na/K y concluyeron que reemplazando en bajas cantidades el Na<sup>+</sup> por K<sup>+</sup> se conduce a la co-cristalización de las zeolitas A y LSX y a niveles intermedios de reemplazo, se obtiene la zeolita LSX pura. También observaron que cuando se incrementa la concentración del catión K<sup>+</sup> se obtienen partículas más grandes, con bordes más redondeados [Basaldella, E. I. et al. (1995)].

### **3.2. Síntesis sobre monolitos de cordierita**

#### **3.2.1. Preparación de los monolitos**

Los monolitos utilizados fueron de cordierita y se acondicionaron tal como se describió en el capítulo anterior.

#### **3.2.2. Preparación de los geles de síntesis**

Se desarrollaron una serie de experiencias usando diferentes relaciones K<sub>2</sub>O/ (K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O). Se partió de la mezcla original 10SiO<sub>2</sub> - 1,6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - xNa<sub>2</sub>O - zK<sub>2</sub>O - 1500H<sub>2</sub>O de relación Si/Al = 3,125, donde x + z = 90 (x = 70, z = 20). En estas pruebas se prepararon distintos geles variando los parámetros x y z pero siempre respetando la relación **x + z = 90**, con el objetivo de observar la influencia del agregado de K a la mezcla de síntesis como reemplazo del catión Na. Se trabajó con 4 series de geles y las cantidades se detallan en la Tabla III.5:

- a) **x = 70, z = 20.** Mezcla original desarrollada por Candamano et al. [Candamano, S. et al. (2004)].
- b) **x = 60, z = 30.** Mayor contenido de K con respecto al gel original.
- c) **x = 80, z = 10.** Menor contenido de K con respecto al gel original.

d)  $x = 90, z = 0$ . Sin K, manteniendo la relación atómica Si/Al.

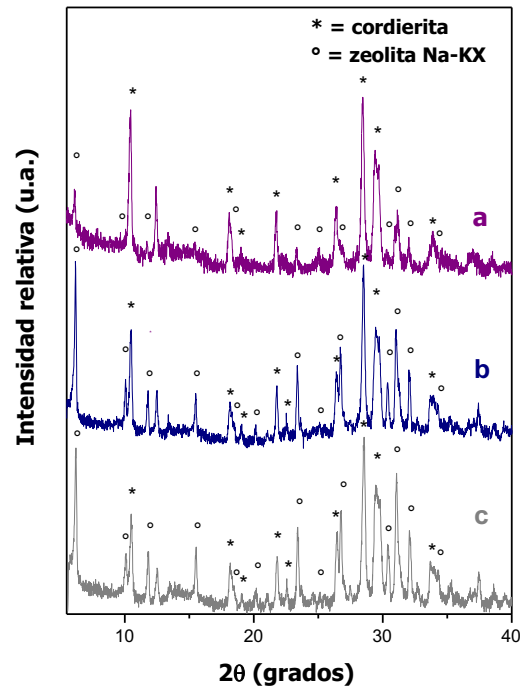
**Tabla III.5.** Geles ensayados con diferentes cantidades de K (composición molar  $10\text{SiO}_2 - 1,6\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Na}_2\text{O} - z\text{K}_2\text{O} - 1500\text{H}_2\text{O}$ , relación molar Si/Al = 3,125,  $x + z = 90$ ).

Componentes	Geles			
	$x = 70, z = 20$	$x = 60, z = 30$	$x = 80, z = 10$	$x = 90, z = 0$
Agua (g)	77,0	82,7	78,4	97,4
Suspensión de Si 40 % p/p (g)	4,4	4,8	4,5	5,6
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (g)	0,8	0,8	0,8	1,0
NaOH (g)	16,1	14,8	18,8	26,4
KOH (g)	6,6	10,7	3,4	-

Los geles preparados (Tabla III.5) se agitaron durante 30 minutos y luego se dejaron en maduración dinámica a diferentes tiempos: 0; 1 y 3 días de agitación a temperatura ambiente. Para estos tipos de mezcla se utilizó únicamente síntesis hidrotérmica directa a 80 °C y los tiempos de síntesis se fueron variando de 1 a 3 días [Candamano, S. et al. (2004)]. Cabe resaltar que en todos los casos se mantuvo la relación Si/Al = 3,125.

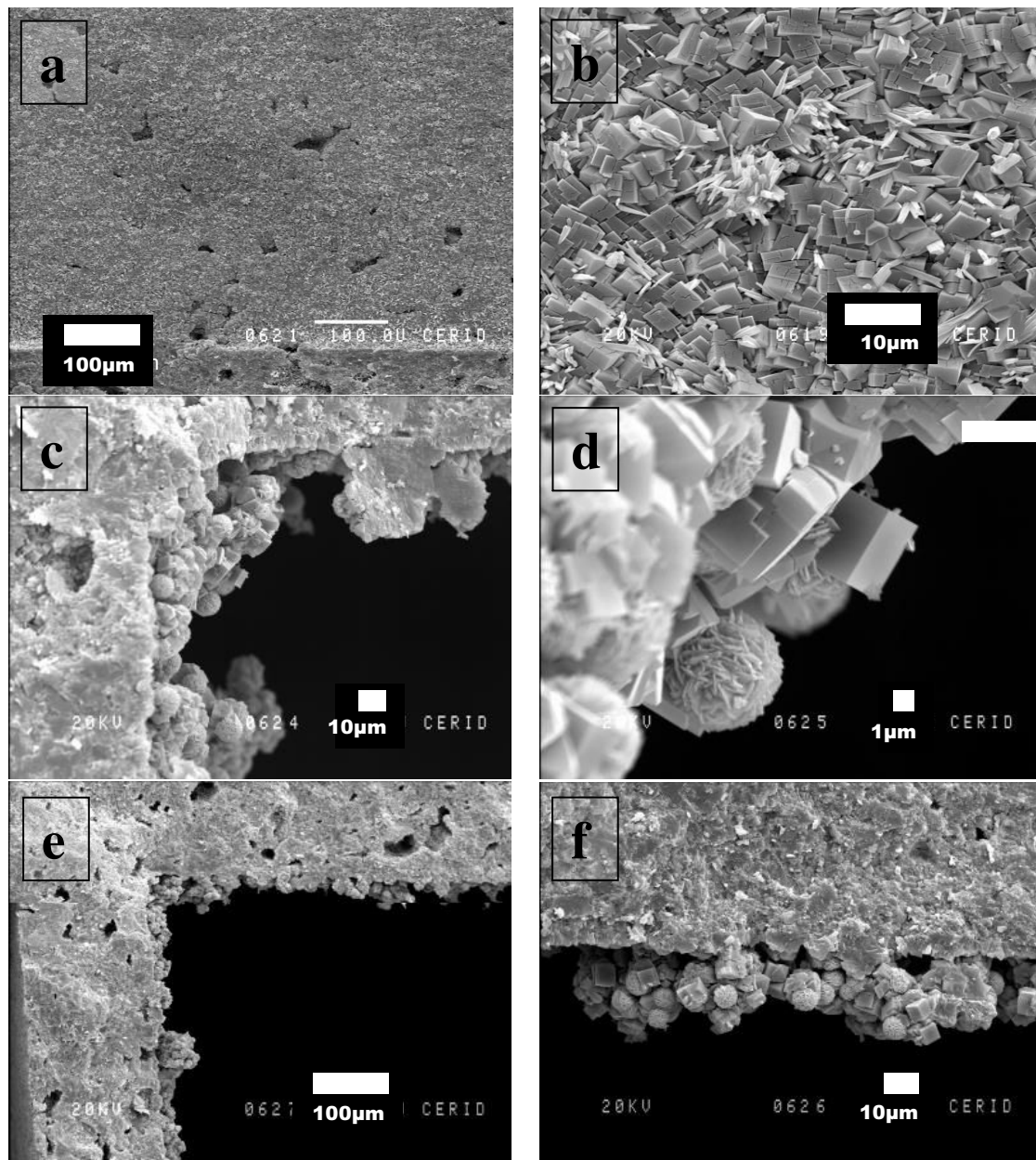
### 3.2.3. Cubrimientos zeolíticos obtenidos

Partiendo de geles de composición  $x = 70, y = 20$  se hizo el análisis por DRX de los cubrimientos obtenidos y se comprobó la formación de la cubierta de zeolita buscada sobre la cordierita, con señales muy intensas. La nomenclatura utilizada para estas muestras es: Z(70-20, 0d, 3d)/M, Z(70-20, 1d, 3d)/M y Z(70-20, 3d, 3d)/M, indicando Zeolita (relación Na-K, tiempo de agitación, tiempo de síntesis)/Monolito de cordierita.



**Figura III.19.** Síntesis de zeolita Na-KX sobre cordierita - comparación de las estructuras obtenidas con distintos tiempos de maduración del gel de síntesis muestras Z(70-20, X, 3d)/M, **a.** sin agitación, **b.** con 1 día de agitación y **c.** con 3 días de agitación

Como se aprecia en la Figura III.20 la cobertura de las paredes del monolito fue total observándose tres tipos de morfologías. En la Figura III.20.b se observan poliedros de base rectangular de distintos tamaños (de longitud de lado 3,6  $\mu\text{m}$  promedio) y bastones en ciertas zonas. En las Figuras III.20.c, d, e y f se observa también una conformación esférica tipo “ovillo”. Si bien se presentan zonas con grandes acumulaciones de material, la estructura resultó resistente a la aplicación de ultrasonido en el ensayo de estabilidad del cubrimiento zeolítico (como se verá más adelante).

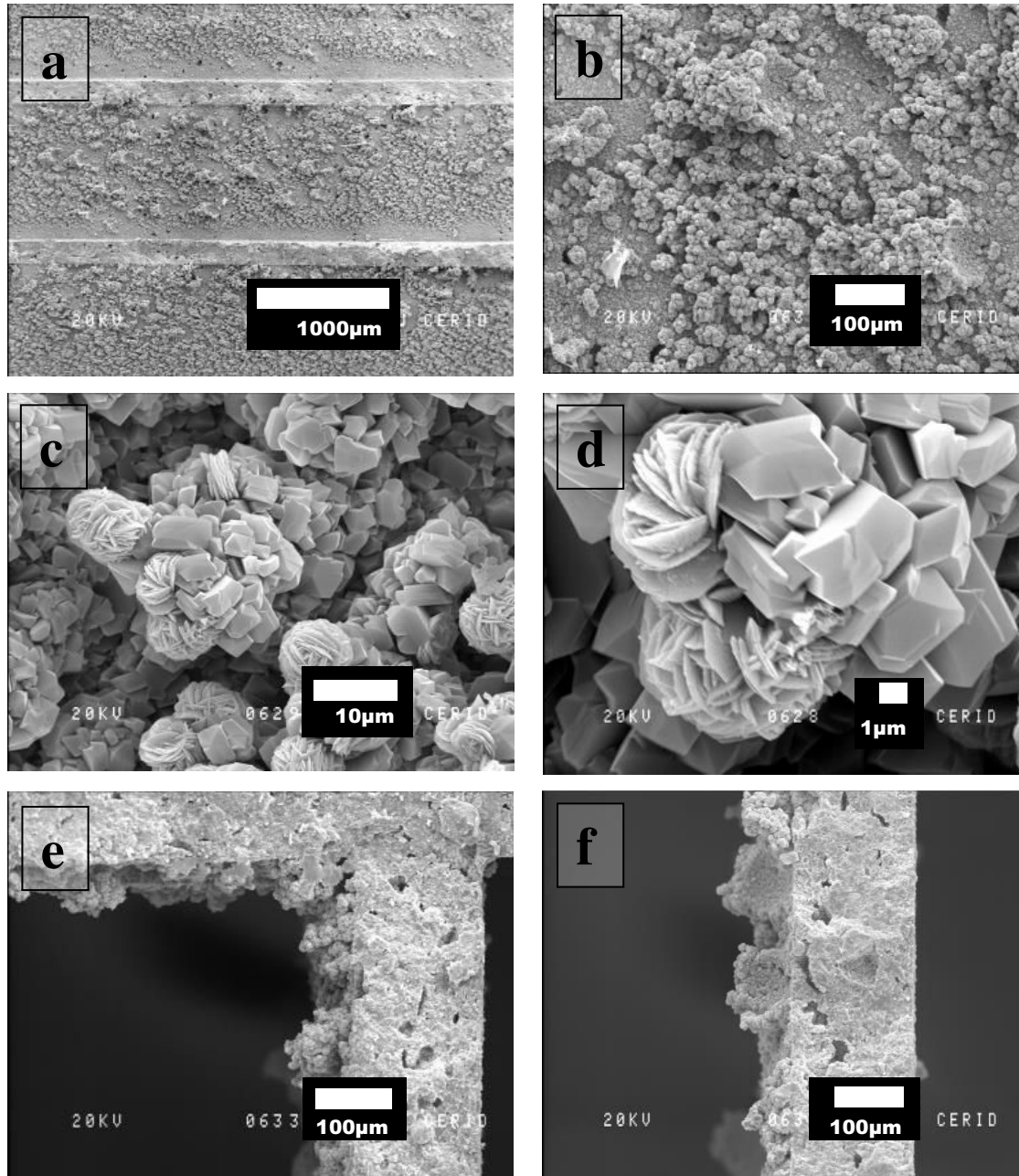


**Figura III.20.** Imágenes SEM del cubrimiento de zeolita sobre las paredes del monolito a diferentes aumentos de la muestra sin maduración dinámica y 3 días de síntesis, Z(70-20, 0d, 3d)/M. **a y b.** Vista longitudinal. **c, d, e y f.** Vista transversal.

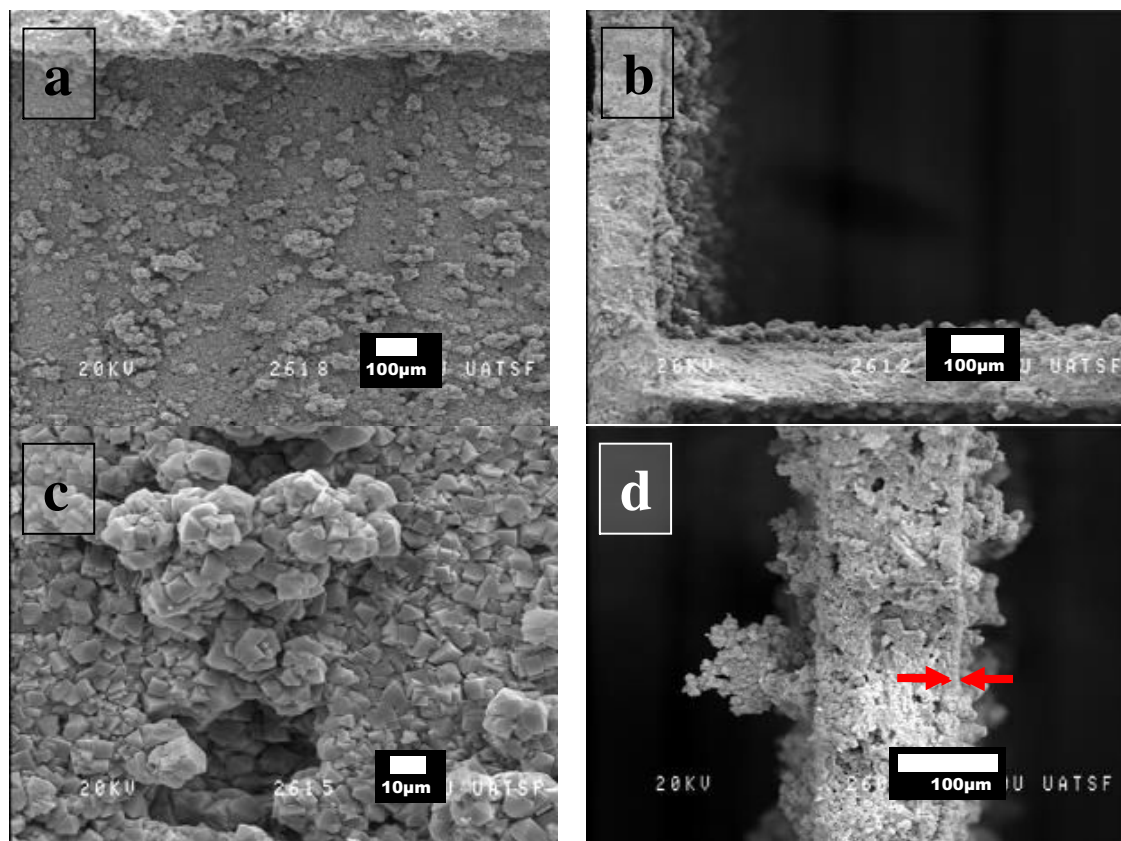
Con un día de maduración dinámica del gel de síntesis se pueden apreciar características similares a las anteriormente descritas para geles sin maduración (Figura III.21). No obstante, comparando las Figuras III.20 y 21 se observa un ligero cambio morfológico al aumentar el tiempo de maduración del gel de síntesis, ya que los poliedros tienden a deformarse y sus bordes a redondearse. Basaldela et al. [Basaldela, E. I. et al. (1995)] encontraron una situación similar al aumentar el contenido de K en el gel de síntesis. Al aumentar el tiempo de maduración del gel de síntesis se favorece el



reemplazo de Na por K en la estructura zeolítica, con el consiguiente cambio morfológico. Con tres días de maduración del gel (Figura III.22) la cubierta desarrollada presenta un aspecto uniforme y homogéneo aunque también existen intercrecimientos que varían entre los 30 - 50 micrones de espesor, lo cual se relaciona directamente con la alta ganancia en peso obtenida. El tamaño de los cristales poliédricos ronda los 5,5 micrones, el cual se incrementa con el tiempo de maduración del gel de síntesis. En la Figura III.22.c se puede resaltar la magnitud del crecimiento de forma tal que alcanza a desarrollarse hasta en el interior de los poros. En la Figura III.22.d se remarca la fina y uniforme cubierta de aproximadamente 5 micrones sobre la pared del monolito (flechas rojas).



**Figura III.21.** Imágenes SEM del cubrimiento de zeolita Na-KX sobre las paredes del monolito a diferentes aumentos de la muestra con 1 día de maduración dinámica y 3 días de síntesis, Z(70-20, 1d, 3d)/M. **a - d.** Vistas longitudinales. **e y f.** Vistas transversales.



**Figura III.22.** Zeolita Na-KX sobre cordierita de la muestra con 3 días de maduración y 3 días de síntesis, Z(70-20, 3d, 3d)/M. **a y c.** Vistas longitudinales de un canal. **b y d.** Vistas de perfil.

Con el objetivo de obtener zeolita X como única fase, con mayor pureza, se varió la cantidad de K agregada, preparando para ello una serie de muestras de diferente composición en Na y K (con distintas relaciones x e y de acuerdo a lo presentado en la Tabla III.5), manteniendo la relación molar Si/Al constante. Se variaron tanto el tiempo de maduración dinámica del gel de síntesis como el tiempo de síntesis, manteniendo la temperatura de síntesis fija e igual a 80 °C.

**Tabla III.6.** Grilla de trabajo para la síntesis de zeolita Na-KX sobre las paredes de monolitos de cordierita manteniendo la temperatura de síntesis fija e igual a 80 °C y la relación atómica Si/Al = 3,125.

Relación Na/K	Días de agitación	Días de síntesis
x = 90, z = 0	0	1
	0	2
	0	3

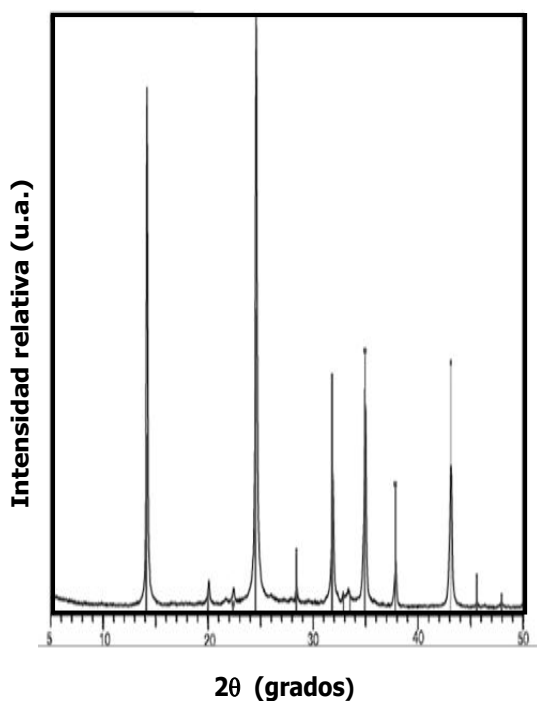
Continuación Tabla III.6

Relación Na/K	Días de agitación	Días de síntesis
	1	1
	1	2
	1	3
	3	1
	3	2
	3	3
<b>x = 80, z = 10</b>	0	1
	0	2
	0	3
	1	1
	1	2
	1	3
	3	1
	3	2
	3	3
<b>x = 70, z = 20</b>	0	1
	0	2
	0	3
	1	1
	1	2
	1	3
	3	1
	3	2
	3	3
<b>x = 60, z = 30</b>	0	1
	0	2
	0	3
	1	1
	1	2
	1	3
	3	1

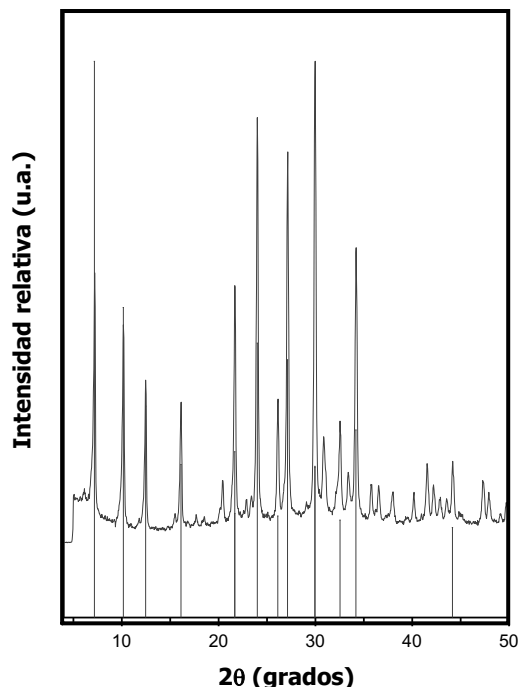
Continuación Tabla III.6

Relación Na/K	Días de agitación	Días de síntesis
	3	2
	3	3

De acuerdo a la Tabla III.6, las celdas marcadas con color gris indican que en esas condiciones lo que se obtiene no es zeolita Na-KX o se encuentra en muy baja proporción. Las celdas en blanco indican que en esas condiciones se obtiene preferencialmente la zeolita Na-KX pero mezclada con otras fases que se pueden atribuir a la zeolita A y/o Hidroxil-Sodalita, lo que es coincidente con sistemas similares preparados por Basaldella [Basaldella, E. I. et al. (1995)]. A modo informativo se muestran en las Figuras III.23 y III.24 los patrones de difracción de la Hidroxil sodalita y de la zeolita A que aparecen en muchas de las muestras analizadas.



**Figura III.23.** Difractograma de cristales Hidroxil-Sodalita obtenida mediante síntesis hidrotérmica [Khajavi, S. et al. (2010)] utilizando gel de síntesis de composición  $5\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{Na}_2\text{O} - 1005\text{H}_2\text{O}$ , temperatura  $140\text{ }^\circ\text{C}$  y tiempo de síntesis - 3,5 h.

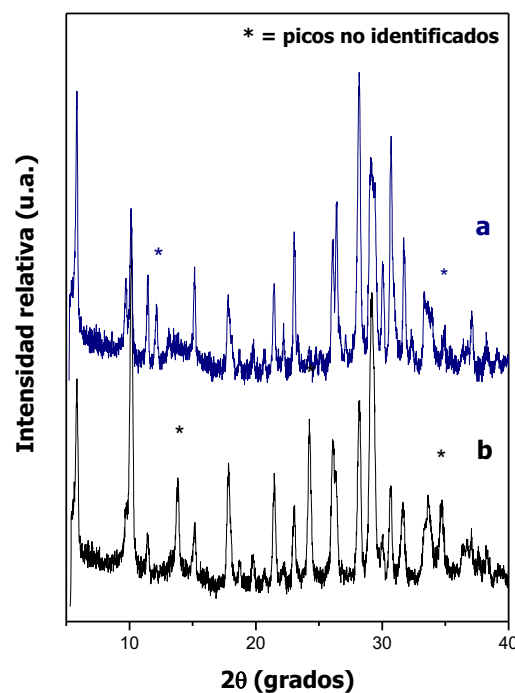


**Figura III.24.** Difractograma de zeolita Linde A sintetizada a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  - 4 h utilizando un gel de composición  $2\text{SiO}_2 - 1\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Na}_2\text{O} - 120\text{H}_2\text{O}$  con 3 h de agitación.

Como puede observarse en la Tabla III.6, existe una relación K/Na que optimiza el desarrollo de la zeolita Na-KX. Para contenidos intermedios de K se favorece la formación de la zeolita [Basaldella, E. I. et al. (1995)] pero se ve fuertemente influenciada por el tiempo de agitación y de síntesis. Por lo cual, para garantizar la homogeneidad de los procesos de agitación y síntesis se decidió trabajar con el gel que se utilizó inicialmente empleando 3 días de agitación y 3 días de síntesis utilizando un gel con composición  $x = 70$  y  $=20$  [Candamano, S. et al. (2004)].

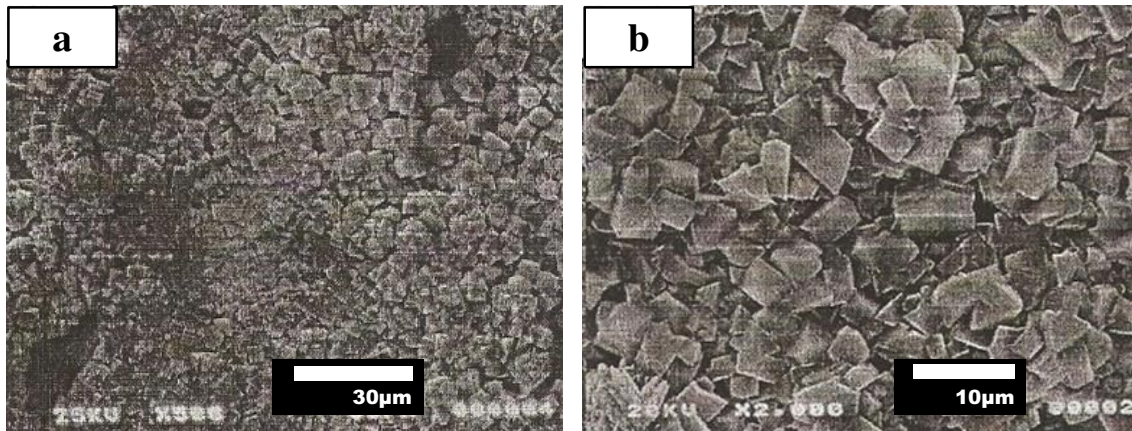
Para analizar la contribución del catión  $K^+$  sobre la estructura zeolítica desarrollada se compararon dos muestras de zeolita sobre monolitos, la muestra **a** correspondiente a Z(70-20, 3d, 3d)/M y la muestra **b** correspondiente a Z(90-0, 3d, 3d)/M, la cual no contiene K en su composición.

En la Figura III.25 se presentan los patrones DRX de las muestras estudiadas, las diferencias más notorias se observan en algunos picos marcados por un asterisco \*. Las demás señales corresponden a la cordierita y a la zeolita X. Según Robson et al. las fases que compiten con este tipo de zeolita son SOD (Sodalita) cuando el gel está muy concentrado y zeolita P cuando los tiempos de maduración y/o cristalización son muy extensos [Robson, H. et al. (2001)].



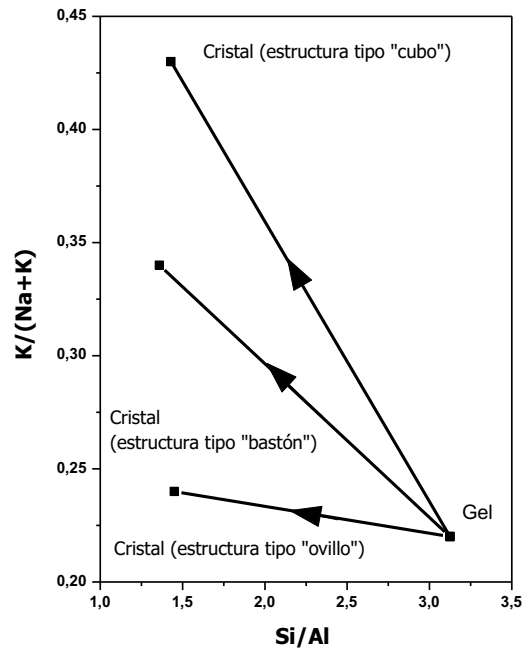
**Figura III.25.** Patrones de difracción de rayos X de los cubrimientos obtenidos sobre cordierita. Relación molar Si/Al = 3,125 y temperatura de síntesis a 80 °C. **a.** Z(70-20, 3d, 3d)/M. **b.** Z(90-0, 3d, 3d)/M.

La morfología asociada a este tipo de zeolita sobre la cordierita se muestra en la Figura III.26, en la cual se puede notar un cubrimiento total y homogéneo de la superficie con cristales tipo cúbicos [Candamano, S. et al. (2004)].



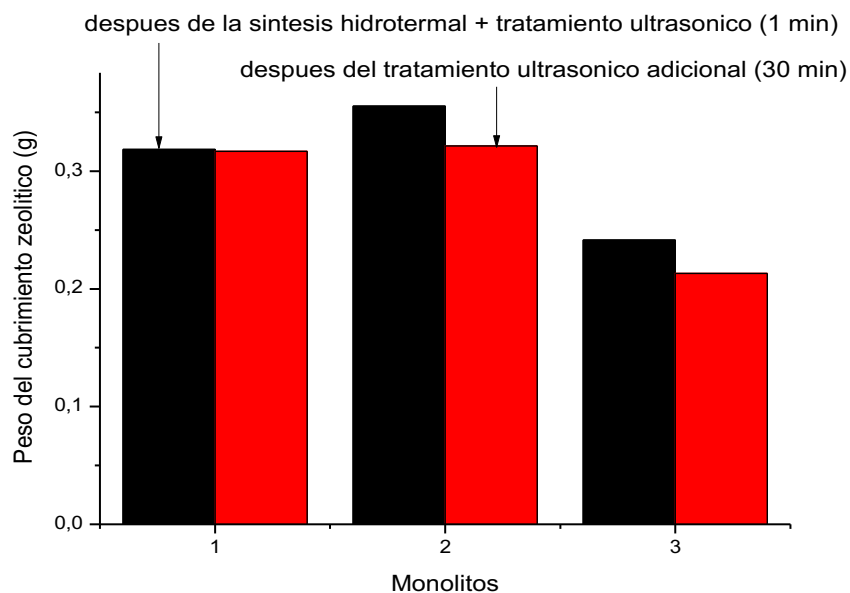
**Figura III.26.a y b.** Zeolita Na-KX sobre cordierita [Candamano, S. et al. (2004)].

A los cristales de zeolita Na-KX sintetizada con 3 días de maduración y 3 de síntesis a 80 °C se les realizó microanálisis químico elemental y la relación atómica Si/Al promedio obtenida de los cristales fue de 1,35. Un análisis de la relación Si/Al indicó que, de igual manera que con la zeolita NaY, hubo un descenso de la cantidad de Si del gel de síntesis con respecto a los cristales, por el contrario para la relación K/(K+Na) se registró un aumento en la cantidad de K total presente en los cristales. Un comportamiento similar fue observado por Breck [Breck, D. W. (1974)] en síntesis de zeolita L. Como puede observarse en la Figura III.27 existe una fuerte influencia del K en la morfología final obtenida, comprobándose que a cantidades decrecientes de K en la composición final del cristal se obtuvieron diferentes morfologías: cubos, bastones y ovillos (Ver Fig. III.22).



**Figura III.27.** Relaciones atómicas Si/Al vs K/(K+Na) de los cristales y el gel de síntesis.

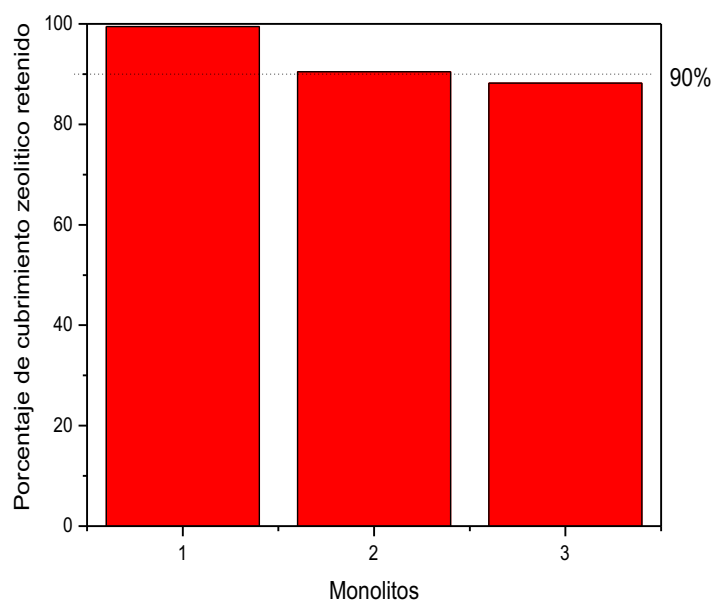
En la Figura III.28 se compara la masa de zeolita Na-KX ganada sobre el monolito antes y después del tratamiento intenso en ultrasonido durante 30 minutos. En las tres muestras de zeolita/cordierita la mayor pérdida de peso se ubica alrededor de 0,035 g (muestra 2) y está asociada a una segregación del cubrimiento debida al desprendimiento de agregados cristalinos.





**Figura III.28.** Test de adherencia. Peso del cubrimiento zeolítico de tres muestras Z(70-20, 3d, 3d)/M después de la síntesis (negro) y luego del tratamiento ultrasónico (rojo).

La Figura III.29 muestra el porcentaje de cubrimiento retenido luego del test y como se puede observar, el mismo se encuentra entre 0 y 10% aproximadamente, lo cual está dentro de los límites aceptables para considerarse un buen cubrimiento [Boix, A. et al. (2003) y Stefanescu, A. et al. (2007)]. El porcentaje de ganancia en peso obtenido con respecto al monolito varía alrededor de 28%, el cual fue calculado considerando la masa del monolito de cordierita más la zeolita depositada con respecto a la masa del monolito sin cubrimiento (Tabla III.7).



**Figura III.29.** Porcentaje de cubrimiento de zeolita Na-KX retenido en el monolito luego del tratamiento ultrasónico de 30 minutos.

**Tabla III.7.** Porcentaje de ganancia en peso obtenido de 10 muestras de zeolita Na-KX sobre cordierita, Z(70-20, 3d, 3d)/M.

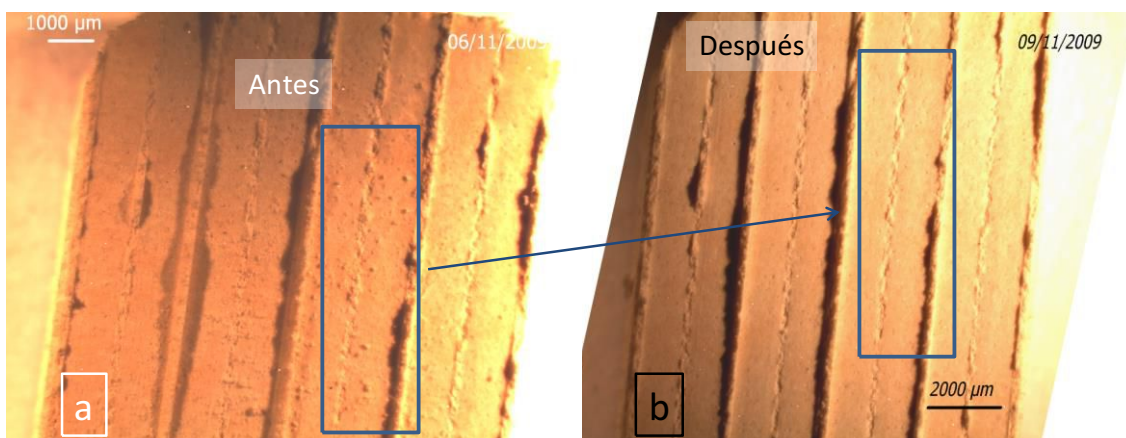
MUESTRA	GANANCIA (%p/p)*
M1	33,8
M2	26,6
M3	33,6
M4	31,5
M5	27,4
M6	29,1
M7	21,0

Continuación Tabla III.7

MUESTRA	GANANCIA (%p/p)*
M8	19,5
M9	30,3
M10	27,8
<b>PROMEDIO</b>	28,0
<b>DESVIACIÓN ESTÁNDAR</b>	4,8

\* La ganancia se calculó de la siguiente manera (Masa final-Masa de monolito)\*100/Masa de monolito.

En la Figura III.30.a se puede observar frente al microscopio óptico una cara longitudinal de la parte central del monolito. En ella se distinguen los canales del mismo, donde cada borde es la proyección de la pared en el eje z. Si bien el cubrimiento es bueno y la pérdida de material está dentro de los valores previstos, se alcanza a apreciar que, luego de la síntesis, la superficie es rugosa con gran cantidad de agrupaciones de cristales, que luego del tratamiento con ultrasonido se van eliminando para obtener una superficie más lisa y homogénea, como se muestra en la Fig. III.30.b.

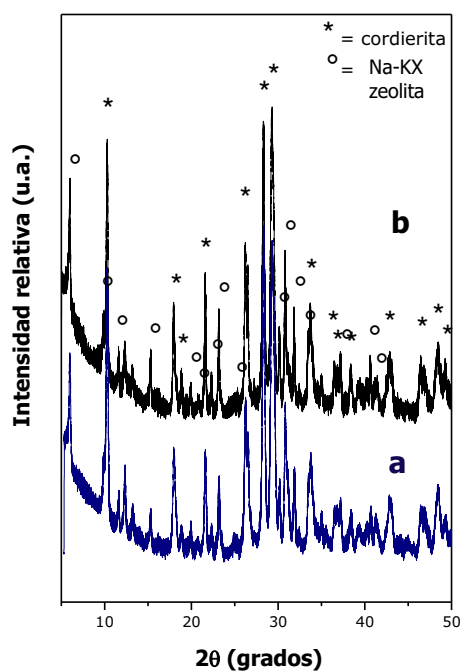


**Figura III.30.a.** Vista longitudinal de los canales del monolito luego de la síntesis de zeolita Na-KX y antes del tratamiento en ultrasonido. Muestra Z(70-20, 3d, 3d)/M.

**Figura III.30.b.** Vista longitudinal de los canales del monolito después del tratamiento con ultrasonido durante 30 minutos. Muestra Z(70-20, 3d, 3d)/M.

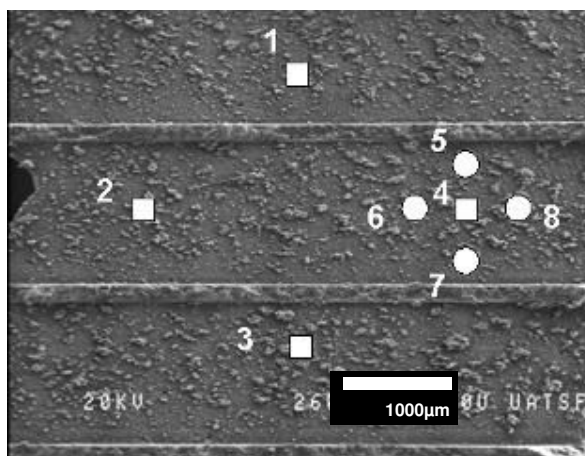
### 3.2.4. Cubrimientos zeolíticos con incorporación de Pt

Los patrones DRX de 2 muestras: Z(70-20, 3d, 3d)/M y Pt(70-20, 3d, 3d)/M, que es la zeolita Na-KX sobre cordierita con Pt soportado, se muestran en la Figura III.31. Está claro que las dos muestras presentan los picos de difracción asignados al sustrato, cordierita y al soporte zeolítico. La ausencia de picos de difracción asociados al Pt metálico ( $Pt^0$ :  $2\Theta = 40,25^\circ$  y  $46,81^\circ$ ) sus óxidos ( $PtO_2$ :  $2\Theta = 27,95^\circ$  y  $PtO$ :  $2\Theta = 33,9^\circ$ ) confirma que las partículas de Pt deben existir en pequeños tamaños y dispersas sobre el soporte zeolítico [Casapu, M. et al (2007)].



**Figura III.31.** Patrones de difracción de rayos X de **a.** Z(70-20, 3d, 3d)/M y **b.** Pt(70-20, 3d, 3d)/M.

Se realizó microanálisis químico elemental con el objetivo de observar homogeneidad en la composición química del cubrimiento se tomaron puntos en distintos canales del monolito (cuadrados) y sobre los alrededores de un punto (círculos) (Figura III.32).



**Figura III.32.** Vista longitudinal del monolito donde se destacan los puntos en que se analizó la composición por EDX.

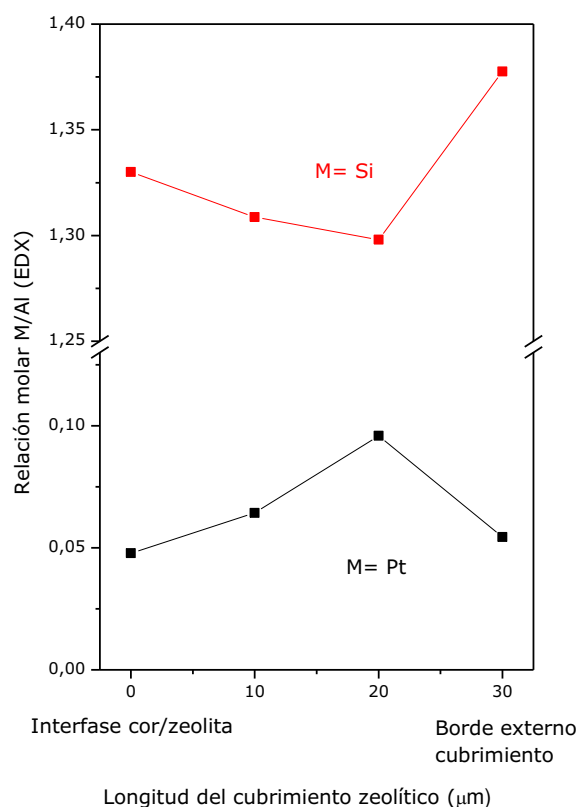
En la Tabla III.8 se detalla la composición química del recubrimiento, pudiéndose confirmar con la relación Si/Al la presencia de la zeolita Na-KX. El Pt se encuentra heterogéneamente distribuido en la superficie, se observan mayores cantidades del metal en zonas de grandes acumulaciones de cristales zeolíticos.

**Tabla III.8.** Composición química del crecimiento obtenida mediante EDX de las zonas marcadas en la muestra Pt(70-20, 3d, 3d)/M (Figura III.32).

Muestra	Si/Al (mol/mol)	Pt/Al*10 <sup>2</sup> (mol/mol)
Punto 1	1,36	4,77
Punto 2	1,36	5,25
Punto 3	1,38	3,23
Punto 4	1,34	2,23
Punto 5	1,18	1,92
Punto 6	1,41	0,46
Punto 7	1,38	1,38
Punto 8	1,41	0,46
<b>PROMEDIO</b>	1,35	2,47
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	0,08	1,82

También se adquirieron datos en el espesor del cubrimiento, para lo cual se realizó EDX tomando puntos cada 10 micrones desde la interfase cordierita/zeolita hasta llegar a la superficie del cubrimiento. Como muestra la Figura III.33, la relación Si/Al se mantiene constante en todo el espesor del cubrimiento zeolítico. De la misma manera se puede realizar la comparación con la relación Pt/Al ya que la misma se mantiene constante en toda la capa lo que indica una distribución homogénea del metal

en todo el espesor e implica que en el proceso de intercambio el catión tuvo acceso a todo el cubrimiento.



**Figura III.33.** Variación de las relaciones Si/Al y Pt/Al en función de la longitud del cubrimiento zeolítico sobre la muestra Pt(70-20, 3d, 3d)/M.

## 4. Zeolita Linde A sobre Monolitos

### 4.1 Acondicionamiento del soporte y preparación del gel de síntesis

Se realizó el mismo pretratamiento de los monolitos que se utilizaron en otras síntesis, tal como se describió en el capítulo II.

Para la obtención de zeolita Linde A se utilizó un gel de composición  $2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Na}_2\text{O} - 120\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Si}/\text{Al} = 1$ ) [Li, L. et al. (2005)]. La solución precursora se agitó durante 3 h a temperatura ambiente, luego la síntesis hidrotérmica se llevó a cabo a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h. La nomenclatura utilizada para las muestras de zeolita Linde A en polvo y sobre el monolito de cordierita fue Z(Linde A) y Z(Linde A)/M respectivamente.

#### 4.2. Preparación de la suspensión de siembra

Inicialmente se intentó sintetizar zeolita Linde A sobre cordierita sin utilizar siembra pero los resultados de ganancia de los monolitos fueron muy bajos, por tal motivo se recurrió a la utilización del método hidrotérmico asistido con cristales de zeolita Linde A.

La suspensión se realizó utilizando cristales de zeolita Linde A al 2 %p/p utilizando agua como fase dispersante según se explicó en el capítulo II.

#### 4.3. Obtención de cubrimientos de zeolita Linde A sobre monolitos

En pos de lograr un buen cubrimiento de los monolitos de cordierita con zeolita Linde A se realizaron varias síntesis y luego de cada síntesis hidrotérmica se determinó la ganancia en peso de zeolita Linde A sobre cada monolito de cordierita. Debido a la baja cantidad en masa de zeolita incorporada en el monolito luego de una síntesis hidrotérmica se intentó mejorar la carga con una segunda síntesis. La Tabla III.9 muestra el notable incremento en peso de las muestras luego de dos síntesis.

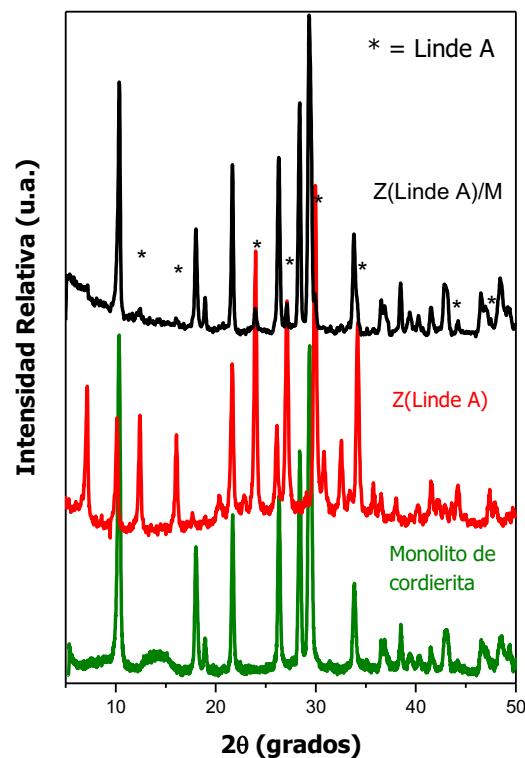
**Tabla III.9.** Porcentajes de ganancia en peso de los monolitos sometidos a doble síntesis de Z(Linde A)/M.

MUESTRA	GANANCIA %p/p (1 <sup>ra</sup> SÍNTESIS)*	GANANCIA %p/p (2 <sup>da</sup> SÍNTESIS)*
M1	0,5	20,5
M2	1,1	14,0
M3	2,0	11,2
M4	1,5	12,9
<b>PROMEDIO</b>	<b>1,3</b>	<b>14,7</b>
<b>DESVIACIÓN ESTÁNDAR</b>	<b>0,6</b>	<b>4,1</b>

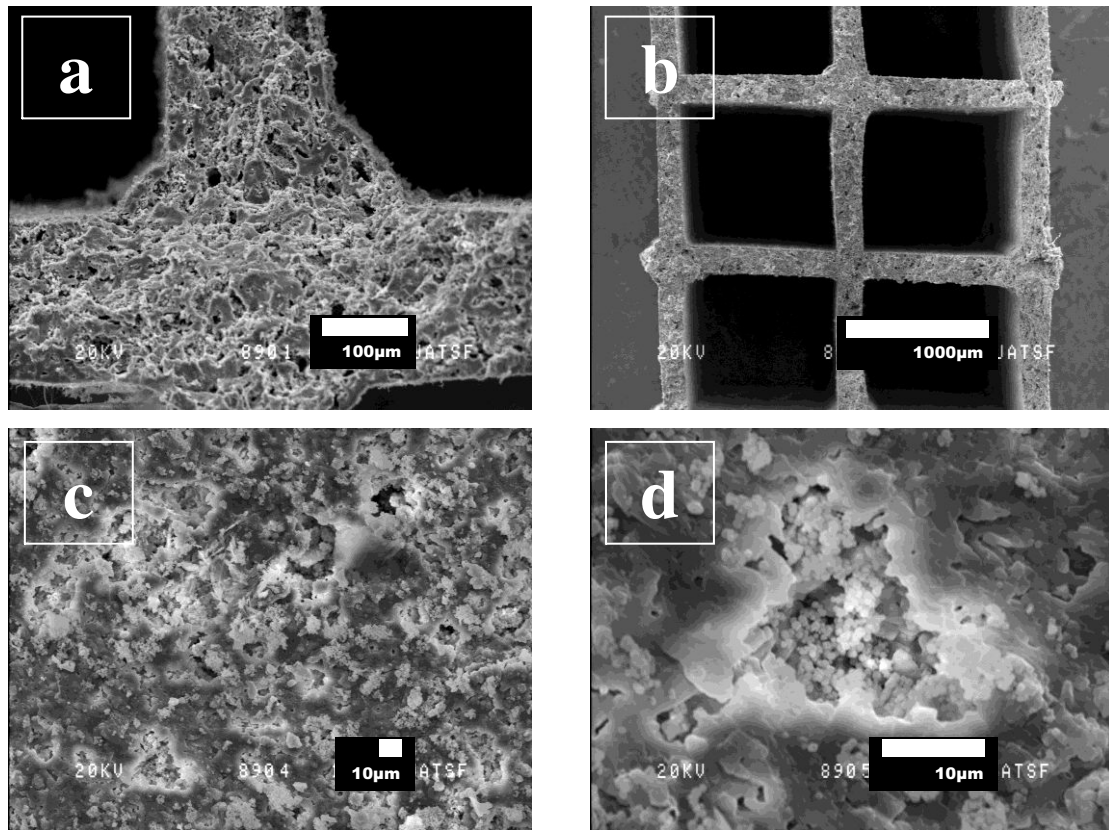
\* La ganancia se calculó de la siguiente manera (Masa final-Masa de monolito)\*100/Masa de monolito.

Mediante la técnica de DRX se caracterizó al monolito con cubrimientos de zeolita Linde A (Figura III.34). Los asteriscos marcados en la gráfica pertenecen a la zeolita que se logró depositar y que coinciden con el patrón de Linde A teórica [Treacy, M. M. J. et al. (2001)]. Si bien las intensidades observadas para el cubrimiento de la zeolita sintetizado son bajas, debe tenerse en cuenta que el porcentaje en peso ganado durante la doble síntesis fue de 13,4 %p/p en promedio.

En la Figura III.35 se exhiben las imágenes SEM de Z(Linde A)/M, en las Figuras III.35.a y b se observan las vistas transversales de los monolitos donde se observa poca cantidad de material de depositado. En la Figuras III.35.c se puede apreciar la zeolita depositada aleatoriamente sobre toda la superficie con cristales esféricos de tamaño menor al micrón. También se distingue la presencia de una fase distinta con forma de espinas, que se mezclan con las pequeñas esferas de zeolita Linde A. En la Figura III.35.d se destaca la deposición de cristales en el interior de los macroporos de la cordierita, lo cual explica la baja intensidad relativa de las señales en los difractogramas de zeolita Linde A en el cubrimiento depositado sobre cordierita.



**Figura III.34.** Zeolita Linde A sintetizada sobre monolito de cordierita, mediante doble síntesis hidrotérmica con siembra a 100 °C - 4 h.  $\text{Si/Al} = 1$   $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2 = 1,5$ ;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  y  $\text{H}_2\text{O/Na}_2\text{O} = 40$ .



**Figura III.35.** Micrografías SEM de Z(Linde A)/M con doble síntesis. **a y b.** Vistas transversales. **c y d.** Vistas longitudinales.

## 5. Conclusiones del Capítulo

- Se lograron obtener cubrimientos estables de zeolita NaY sobre monolitos de cordierita donde la ganancia en peso obtenida fue de alrededor del 3,5 %p/p, trabajando a 100 °C durante 24 h con relación molar Si/Al = 6, utilizando ludox como fuente de silicio y aluminato de sodio como fuente de aluminio. Mediante doble síntesis se logró un aumento de la ganancia en peso a valores aproximados al 16 %p/p. Se comprobó la existencia de una fuerte dependencia de la temperatura de síntesis y la composición del gel sobre la estructura desarrollada.

- Mediante síntesis hidrotérmica se lograron obtener cubrimientos estables y uniformes de zeolita Na-KX tipo faujasita sobre las paredes de monolitos de cordierita, donde la ganancia en peso fue alrededor del 28 %p/p, trabajando en condiciones de síntesis de 80 °C - 72 h con relación Si/Al = 3,125. La incorporación de un nuevo catión a la estructura cambia notablemente el comportamiento esperado en la síntesis haciéndolo más sensible a las diferentes variables como tiempo de maduración



dinámica, tiempo de síntesis, temperatura de síntesis y relación K/Na en la formulación. Esta sensibilidad se traduce en la aparición de nuevas morfologías y nuevas estructuras que podrían relacionarse con la Sodalita y la Linde A.

- Se desarrollaron cubrimientos de zeolita Linde A sobre monolitos de cordierita trabajando a 100 °C con un gel de síntesis de relación molar Si/Al = 1, utilizando ludox como fuente de silicio y aluminato de sodio como fuente de aluminio. Mediante doble síntesis se logró llegar a una ganancia de zeolita aceptable de aproximadamente 15 %p/p. Se obtuvieron cubrimientos zeolíticos delgados, observándose el crecimiento de zeolita Linde A dentro de los macroporos del soporte.

## 6. Bibliografía

- Basaldella, E. I. and J. C. Tara, *Zeolites* 15 (1995) 243-246.
- Baerlocher, Ch., W. M. Meier, D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types".  
ELSEVIER, 2001.
- Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves". Wiley, New York, 1974.
- Camblor, M. A. and J. Pérez-Pariente, *Zeolites* 11 (1991) 202-210.
- Candamano, S., P. Frontera, F. Crea, R. Aiello, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 369.
- Casapu, M., J. Grunwaldt, M. Maciejewski, A. Baiker, S. Eckhoff, U. Göbel, M.  
Wittrock. *J. Catal.* 251 (2007) 28-38.
- Clet, G., J. C. Jansen and H. van Bekkum, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1696-1702.
- Clet, G., J. Peters, H. Van Bekkum, *Langmuir* 16 (2000) 3993-4000.
- Derouane, E. G., *J. Molecular Catal. A.* 134 (1998) 29.
- Ertl, G., H. Knozinger, J. Weitkamp, "Environmental Catalysis". Wiley, 1999.
- Khajavi, S., S. Sartipi, J. Gascon, J. C. Jansen, F. Kapteijn, *Micro. Mesop. Mater.* 132  
(2010) 510-517.
- Kiyozumi, Y., Y. Remoto, T. Nishide, T. Nagase, Y. Hasegawa, F. Mizukami, *Micro.  
Mesop. Mater.* 116 (2008) 485-490.
- Lechert, H., *Micro. Mesop. Mater.* 40 (2000) 181-196.
- Li, L., B. Xue, J. Chen, N. Guan, F. Zhang, D. Liu, H. Feng, *Applied Catalysis A:  
General* 292 (2005) 312-321
- Robson; H. and K. P. Lillerud, "Verified Syntheses of Zeolitic Materials" Published  
on behalf of the the Synthesis Commission of the International Zeolite Association 2001  
2nd Revised Edition.
- Sathupunya, M., E. Gulari, A. Jamieson, S. Wongkasemjit, *Micro. Mesop. Mater.* 69  
(2004) 157-164.
- Sebastián, V., O. De la Iglesia, R. Mallada, L. Casado, G. Kolb, V. Hessel, J.  
Santamaría, *Micro. Mesop Mater.* 115 (1-2) (2008) 147-155.
- Stefanescu, A., A.C. van Veen, C. Mirodatos, J.C. Beziat, E. Duval-Brunel, *Catal.  
Today* 125 (2007) 16-23.
- Treacy, M. M. J. and J. B. Higgins, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns  
for Zeolites". ELSEVIER, 2001.
- Yong Sig Ko, Wha Seung Ahn, *Powder Technol.* 145 (2004) 10-19.
- Wilson, S. T., *Verified Synthesis of Zeolitic Materials* (2001) 27-31.

# **CAPÍTULO IV: Incorporación de Zeolitas Tipo Faujasita a Estructuras Flexibles**

- 1. Introducción**
- 2. Experimental**
- 3. Resultados y Discusión**
- 4. Conclusiones del Capítulo**
- 5. Bibliografía**

# Incorporación de Zeolitas Tipo Faujasita a Estructuras Flexibles

## 1. Introducción

Los catalizadores estructurados soportados sobre sustratos rígidos se comercializan con diversos fines (por ejemplo, en los convertidores catalíticos de automóviles nafteros). No obstante, aparece como muy interesante el empleo de sustratos flexibles que permitan que el catalizador estructurado se adapte a cualquier geometría proporcionando así un sistema mucho más versátil [Balzhinimaev, B. S. et al. (2010)]. En este sentido, se ha reportado la deposición de zeolitas sobre una matriz orgánica abundante, económica y flexible, como es la celulosa [Mintova, S. et al. (1996)], material con el que se pueden preparar filtros del tipo papel o cartón de zeolita/celulosa [Vu, D. et al. (2002)].

### 1.1. Papeles catalíticos

La deposición de catalizadores o de elementos de interés sobre un lecho de fibras que luego puede ser producido mediante la técnica de fabricación de papel conduce a un papel celulósico catalítico/funcional que presenta amplias posibilidades de aplicación práctica del catalizador o elemento en cuestión. La estructura tipo papel, con espacios tipo poros interconectados por la red de la fibra, provee un entorno de reacción favorable que favorece la difusión gaseosa a través del lecho catalítico [Koga, H. et al. (2010)]. El empleo solamente de fibras celulósicas para la deposición del catalizador o elemento de interés conduce luego a la obtención de papeles celulósicos, aplicables a baja temperatura, mientras que si se emplean fibras cerámicas junto con las fibras celulósicas en la pasta de preparación del papel, luego de la calcinación del sistema (y por ende luego del quemado de la fibra celulósica) se pueden obtener papeles cerámicos, resistentes a elevada temperatura. De modo que el campo de aplicación que se puede lograr variando los catalizadores o elementos usados y las fibras cerámicas es muy amplio y va desde el terreno de la medicina (materiales antibacteriales médicos, control de la placa dental) al terreno de las fragancias (papel acondicionador), desodorizantes, filtros (para purificación de aire, purificación de agua, filtros de cigarrillos), almohadillas absorbentes (pañuelos descartables sanitarios, paños para

incontinencias), paños absorbentes de agua antimicrobianos para alimentos, etc. [Vu, D. et al. (2002) y Ngo, Y. H. et al. (2011)].

La utilización de papeles catalíticos en forma de hojas y lechos es muy amplia, reportándose su empleo en diferentes procesos: producción de H<sub>2</sub> por reformado de metanol (con agregado de Cu/ZnO) [Fukahori, S. et al. (2010)], eliminación de hollín (agregando óxidos de cobalto, potasio y/o bario) [Banús, E. et al. (2010)], reducción selectiva de NO<sub>x</sub> mediante al agregado de metales activos como el Pt [Ishihara, H. et al. (2010)], fotocatalisis mediante el agregado de TiO<sub>2</sub> [Pelton, R. et al. (2006)], adsorción de VOCs agregando zeolitas o materiales adsorbentes a la estructura [Cecchini, J. P. et al. (2010)] y control microbiano a través de la conformación de papeles antimicrobianos-bactericidas, con la incorporación de nanopartículas de Ag [Ngo, Y. H. et al. (2011)].

A su vez, el uso de fibras conductoras del calor es adecuado para procesos altamente exotérmicos, por ejemplo el empleo de fibras de SiC en la composición de papeles catalíticos favorece la transferencia de calor dentro del papel catalítico en la reacción de reformado de metanol con vapor (MSR) [Fukahori, S. et al. (2006)].

Mediante el agregado de zeolitas, en esta tesis se prepararon papeles celulósicos zeolíticos, los cuales se ensayaron para la adsorción de tolueno como molécula representativa de VOCs. Estos sistemas tendrían una aplicación potencial para la fabricación de filtros purificadores de aire.

Por otro lado, mediante el agregado de zeolitas y fibras cerámicas se prepararon papeles cerámicos catalíticos, resistentes a elevada temperatura. Algunas estructuras seleccionadas se ensayaron para la oxidación de CO y como adsorbentes de tolueno. La diversidad de composiciones que pueden desarrollarse abre un abanico muy grande de posibilidades de uso.

En esta tesis se puso especial énfasis en el desarrollo de estas estructuras, fundamentalmente desde el punto de vista de las propiedades mecánicas obtenidas, esenciales para cualquier aplicación práctica de estos sistemas estructurados flexibles

## ***1.2. Variables en la técnica de fabricación de papel***

El procedimiento general de fabricación de papel se lleva a cabo en un sistema acuoso, donde una suspensión de fibras bien agitada drena a través de una malla o tamiz, por acción de la gravedad al comienzo y luego por efecto del vacío producido por la columna de agua, en el cual se forma una mata de fibras entrecruzadas al azar. El

agua luego es removida de la mata fibrosa mediante dos etapas de prensado de 5 y 2 minutos y posteriormente una etapa de secado en condiciones controladas (23 °C - 50 %HR) para producir el papel.

Muchas son las variables que intervienen en este proceso. Considerando las fibras, materia prima esencial en la fabricación de papel, los papeles se pueden realizar a partir de fibras orgánicas como pulpa de celulosa o algodón, mientras que para algunas aplicaciones también son utilizadas fibras inorgánicas, tales como fibras cerámicas y fibras de vidrio. En este Capítulo se describirá en detalle la preparación de papeles sustituyendo parcialmente fibras celulósicas por fibras cerámicas.

Existen numerosas variables que influyen en el proceso de fabricación y por consiguiente en la calidad de los papeles obtenidos, por ejemplo se pueden mencionar: pH, apertura de la malla, tiempo de residencia en la formadora, orden de agregado de los reactivos, longitud de las fibras, etc.

Los aditivos tales como carbonato de calcio, arcillas, talco e hidróxido de aluminio son utilizados con varios propósitos durante el desarrollo del proceso. En este trabajo de tesis, se agregaron como aditivos zeolita, boratos de calcio y sodio. Estas partículas inorgánicas, de algunos micrómetros de diámetro son más pequeñas que el tamaño de la abertura de la malla utilizada en el proceso de fabricación de papel (ca. 100  $\mu\text{m}$ ), por lo que muchas de estas partículas inevitablemente pasan a través del tamiz y no son retenidas por la mata fibrosa [Koga, H. y T. Kitaoka (2010)]. Tanto el tipo de aditivo utilizado como el tamaño de partícula del mismo son otras variables que intervienen en el proceso de obtención del papel.

Dentro de todas estas variables, la retención de los elementos añadidos durante la formación del papel, por su importancia, se desarrolla en detalle.

### **1.2.1. Retención**

Un hecho fundamental a tener en cuenta en el proceso de fabricación de papel es la retención, que en forma general se puede definir como la proporción de componentes en una mezcla que se puede encontrar en una etapa posterior del proceso. Es sumamente importante en una máquina papelera ya que reduce la cantidad agregada de material en cuestión en el papel final elaborado. La mayor cantidad de variables que afectan a la misma se encuentran determinadas por la estructura de la máquina papelera, de la cual muchas veces, la gran mayoría, no puede modificarse. Entre las variables mencionadas anteriormente que afectan la retención se pueden citar el tamaño de las fibras, la

cantidad de finos agregados y el gramaje del papel, que cuanto menor es produce también retenciones más bajas debido a que la capa de fibra filtrante es menor y mayor es la velocidad de drenaje en la máquina formadora de papel.

La retención se produce básicamente a través de dos mecanismos:

- Filtración o retención mecánica, por medio de la cual las partículas de tamaño mayor a la abertura de la malla no la atraviesan y son por lo tanto retenidas y
- Floculación o aglomeración, donde se induce la interacción fisicoquímica entre las superficies de las partículas mediante el agregado de floculantes.

Se puede mejorar mediante el agregado de agentes de retención, los cuales pueden pertenecer a alguno de los siguientes tipos:

- Electrolitos simples e hidrolizables,
- Sistemas de polímeros simples de un componente y
- Sistema dual de polímeros.

En sistemas multi-componente se pueden desarrollar efectos sinérgicos usando la combinación de agentes de retención. Los sistemas más comunes son de dos componentes que forman un complejo más o menos fuerte, en la fase líquida o en la superficie de las partículas. Estos grupos también son llamados complejos floculantes y se pueden dividir en dos categorías:

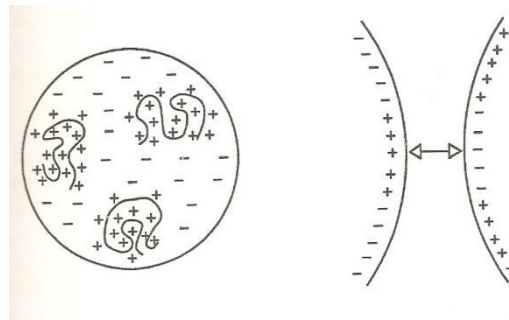
- Basados en interacciones electrostáticas
- Basados en interacciones no-iónicas

### **1.2.2. Formación de complejos floculantes basados en interacciones electrostáticas**

Si bien los polímeros tienen efectos estabilizadores cuando la fracción de superficie cubierta es grande, pequeñas adiciones de polímeros a menudo conducen a la floculación. Se sugieren varios mecanismos de floculación cuando se utiliza un solo polielectrolito:

- 1- Mecanismo de neutralización de cargas basados en fuerzas atractivas tipo Van der Waals. Cuando se neutralizan las cargas superficiales de las partículas por el cambio de pH o por el agregado de un polímero de carga opuesta en la solución, o cuando el rango de repulsión electrostática se ve disminuido por el agregado de altas cantidades de sal, las fuerzas atractivas tipo Van de Waals dominan las interacciones y las partículas floculan.

2- Interacciones entre diferentes regiones cargadas en las partículas durante la adsorción. Ej: polímero catiónico en partículas aniónicas, “*patching*” (Figura IV.1).

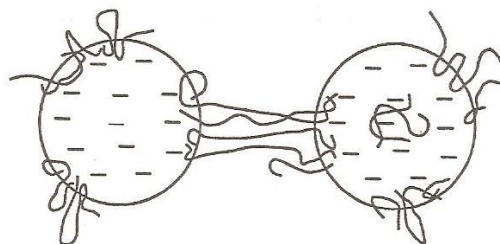


**Figura IV.1.** Floculación mediante “*patching*” [Dan Eklund y Tom Lindström (1991)].

A diferencia de una neutralización, esta teoría se basa en la formación de sitios catiónicos o “islas” con alta densidad de carga en la superficie de las fibras/partículas. Ocurre una neutralización parcial de cargas por lo que este mecanismo está cercanamente relacionado con la neutralización y resulta difícil de distinguir uno de otro. El grado de atracción depende de la densidad de cargas del polímero y del grado de superficie cubierta.

Si bien la aglomeración ocurre a pH cercanos al punto isoelectrico, para que la floculación tenga lugar no necesariamente debe ser cero el potencial zeta. Este mecanismo se observa generalmente en polímeros de cadena corta (de bajo o medio peso molecular) con alta densidad de carga. Los “*flocs*” formados mediante este mecanismo son densos y se rompen fácilmente bajo fuerzas de cizalladura.

3- El polímero funciona como un puente conector entre las partículas (“*bridging*”).



**Figura IV.2.** Floculación mediante “*bridging*” [Dan Eklund y Tom Lindström (1991)].



Es esencial para obtener el “*bridging*” la formación de bucles y cruces y también la conformación que adopta el polielectrolito en la superficie de la partícula. Es evidente que este caso se observa cuando los polímeros son largos (elevado peso molecular). Los “*flocs*” formados mediante este mecanismo son más sueltos que los formados por neutralización y resisten bien las fuerzas de cizalladura.

### 1.2.3. Factores que intervienen en la floculación

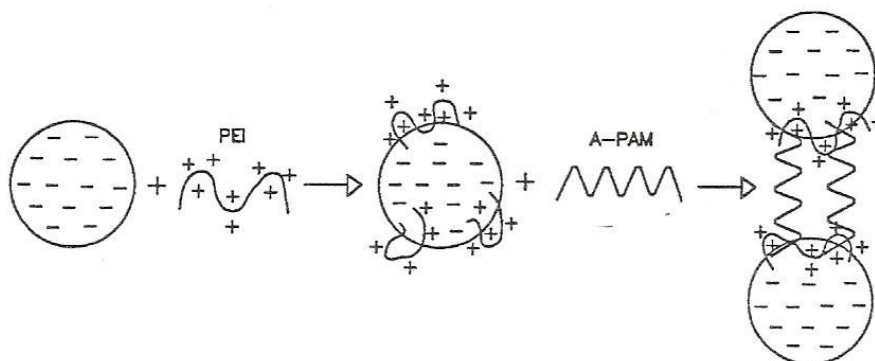
Existen muchos factores que intervienen en la floculación:

- El grado de derivación de los polímeros (lineales o tridimensionales), generalmente se ve en polímeros de alto peso molecular.
- El peso molecular, ya que un polímero de baja masa molecular, además de adsorberse en la superficie de las fibras, puede acceder y adsorberse en los poros interiores ya sea de fibras como de cualquier otro material microporoso, como por ejemplo zeolitas [Galván, M. V. (2012)].
- La fuerza iónica, que afecta las posibilidades de adsorción del polielectrolito.
- Otro factor importante es el procedimiento de mezcla durante la floculación, especialmente si existen otras sustancias además de los polímeros que se pueden adsorber en las partículas.
- El efecto de la densidad de carga del polímero de floculación es fundamental. Eklund y Lindström demostraron que existe una densidad de carga óptima para un polielectrolito catiónico con la cual se obtiene una máxima adsorción [Dan Eklund y Tom Lindström (1991)]. Una alta densidad de carga tiende a producir una adsorción en una conformación delgada mientras que polielectrolitos de baja densidad de carga se adsorben en configuraciones más sueltas formando una capa gruesa que contiene bucles y colas.

### 1.2.4. Combinación de mecanismos de floculación simultáneamente

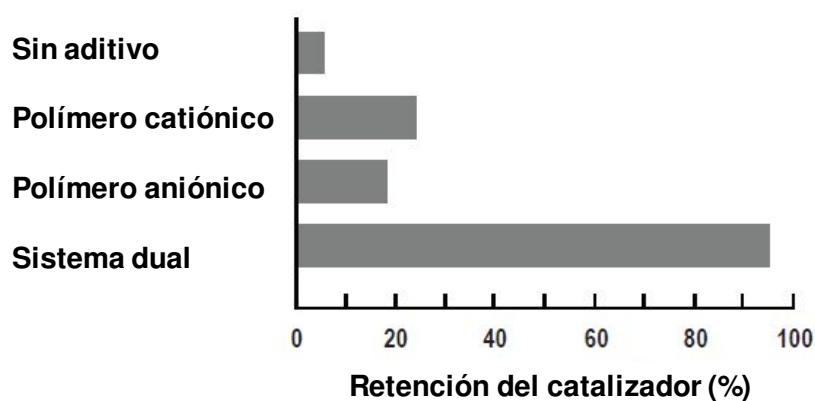
En un sistema dual de polímeros con cargas diferentes pueden ocurrir distintos tipos de mecanismos de floculación (descritos en 1.2.2) dependiendo de las características de los polielectrolitos utilizados. Un ejemplo en el cual se producen es el del uso del PEI (polietilenoimina), un polielectrolito de cadena corta y alta carga y el APAM (poliacrilamida aniónica) de cadena larga y carga media: al comienzo se forma un primer “*floc*” mediante el mecanismo de “*patching*” y posteriormente se unen esos primeros “*flocs*” mediante “*bridging*” (Figura IV.3). Este sistema provee el mayor grado de floculación y mayor tamaño promedio del “*floc*”.

Si la mayoría del polielectrolito catiónico está aún en solución cuando se agrega el aniónico, se producen enlaces cruzados formando una red tridimensional, en la cual el material dispersado puede ser ocluido (“*crosslinking*”) [Dan Eklund y Tom Lindström (1991)].



**Figura IV.3.** Combinación de polielectrolitos de diferente carga. El primer *floc* es formado con la ayuda del “*patching*”, después se unen estos flocs mediante el “*bridging*” [Dan Eklund y Tom Lindström (1991)].

En la Figura IV.4 se muestra la mejora en la retención de un catalizador en polvo (superior al 95%) al emplear un sistema de retención dual de polímeros, en comparación con los valores obtenidos usando solamente un polímero o en ausencia de polímeros.



**Figura IV.4.** Retención de un catalizador en polvo usando distintos sistemas de polímeros [Fukahori, et al. (2006)].

Un sistema de polielectrolito-micropartículas se desvía levemente del sistema dual, en este caso uno de los polielectrolitos es reemplazado por micropartículas, generalmente cargadas negativamente, como sílice coloidal, alúmina o montmorillonita.

El rol de las mismas es proveer uniones entre las capas de polímeros adsorbidas. Se sugiere la formación de una estructura de cadenas cortas no ramificadas tipo “collar de perlas”. La densidad de cargas de estas micropartículas determinan la cantidad necesaria a agregar para obtener una máxima retención (mayor densidad de carga menor cantidad agregada). Este sistema difiere del mecanismo dual en la habilidad de reflocular el “*floc*” luego de la rotura del mismo. El grado de floculación es similar al sistema dual [Salmi, J. (2009)].

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, en esta tesis se trabajó con un sistema dual de polielectrolitos, empleando un polímero catiónico de alto peso molecular y carga media-alta (polivinilamina catiónica, PVAm,  $PM = 4 \cdot 10^5$  g/mol, densidad de carga 4,5 meq/g) y un polímero aniónico de peso molecular medio con carga media (poliacrilamida aniónica, A-PAM,  $PM = 10^4 - 10^5$  g/mol, densidad de carga 2,7 meq/g). El agregado del PVAm en exceso puede relacionarse con una situación más cercana al “*bridging*” que al “*patching*” haciendo de nexo entre las partículas negativas, donde se logran los primeros “*flocs*”. El agregado de una alícuota de polielectrolito negativo de cadena larga contribuye a la retención mediante “*crosslinking*” (formación de una red tridimensional entre el polímero aniónico y el catiónico en suspensión, no adsorbido, y las “colas” o restos del polímero catiónico que quedan libres sin adsorberse). Esto también depende del tiempo de floculación, mayores tiempos permiten un mejor acomodamiento de cargas y mayor adsorción del polímero sobre las partículas y por consiguiente menor cantidad de restos o “colas” en solución.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparación de papeles celulósicos o cerámicos

Los papeles celulósicos y cerámicos con y sin el agregado de zeolita se prepararon siguiendo el mismo procedimiento de acuerdo a lo establecido en el Capítulo II. En la Figura IV.5 se observa el esquema de preparación de los mismos.

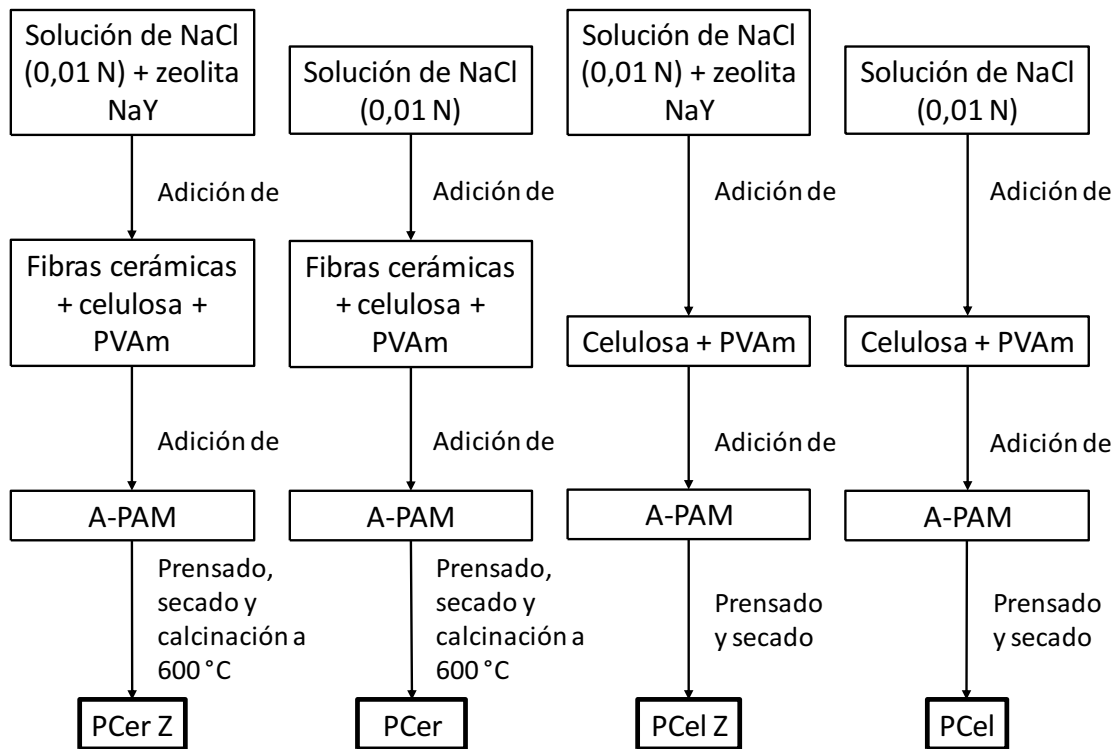


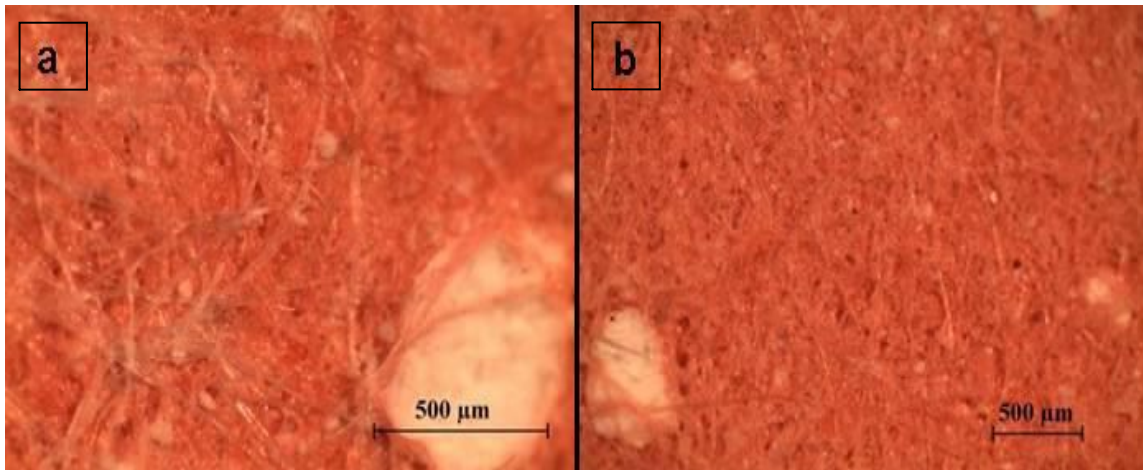
Figura IV.5. Esquema de preparación de papeles celulósicos y cerámicos.

## 2.2. Incorporación de zeolita NaY

El agregado de zeolita en la mezcla de preparación (suspensión acuosa de fibras) debe realizarse cuidadosamente, ya que de otro modo se observan defectos de calidad en la hoja de papel formada, como puede verse en la Figura IV.6. En dicha figura se observa una fotografía en microscopio del papel, donde claramente se aprecian grandes cristales de zeolita de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$  (partículas blancas), formando aglomeraciones que fácilmente se pueden desprender de la hoja.

Para evitar la formación de aglomeraciones de zeolita en el papel y lograr que la misma se halle uniformemente distribuida en toda la hoja se aplicó ultrasonido a la solución de NaCl 0,01N conteniendo la zeolita durante 30 minutos para poder dispersar esta última. En primera instancia este procedimiento parecería una contradicción ya que en pasos posteriores, con el agregado de los polímeros, se busca que flocule todo el material adicionado, zeolitas inclusive. Sin embargo, lo que se desea es que las zeolitas se retengan con las fibras mediante los polielectrolitos a través de un proceso de floculación y no que formen agrupaciones tan grandes que se retengan en forma mecánica. De esta forma se puede asegurar que la zeolita dispersada se distribuirá más uniformemente sobre las fibras. En la Figura IV.6 se muestra un caso de fabricación de papel en el cual no se realizó una dispersión del material zeolítico, por lo que la

retención de la misma es mecánica. Como se mencionara previamente, se puede apreciar que los agregados zeolíticos son de un tamaño aproximado a los  $500\ \mu\text{m}$ , quedando retenidos tanto en la mata fibrosa como en la malla de la máquina formadora, ya que su tamaño es mayor al de la abertura de la malla ( $100\ \mu\text{m}$ ).

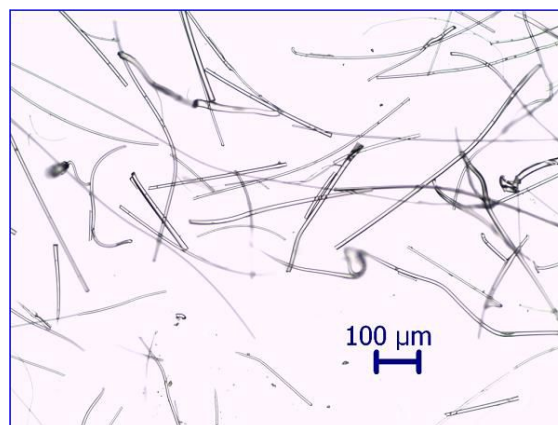


**Figura IV.6.a y b.** Papel celulósico con agregado de zeolita NaY comercial sin dispersar en diferentes magnificaciones. Se agregó colorante rojo congo para poder apreciar el efecto.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Caracterización de las fibras cerámicas

Mediante microscopía óptica se determinó el tamaño de las mismas: longitud promedio =  $659,3\ \mu\text{m}$  ( $\pm 541\ \mu\text{m}$ ) y diámetro promedio =  $6,3\ \mu\text{m}$  ( $\pm 2,5\ \mu\text{m}$ ). Los valores de desviación estándar tanto de la longitud como del diámetro de las fibras indican la inhomogeneidad en tamaño de las fibras cerámicas comerciales.



**Figura IV.7.** Fotografía de las fibras cerámicas en el microscopio óptico.

Se analizaron mediante EDX las fibras comerciales, constituidas nominalmente por 48 %p/p de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 50 %p/p de SiO<sub>2</sub>. La composición obtenida mediante EDX fue 39% Al y 60% de Si (36 %p/p de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 64 %p/p de SiO<sub>2</sub>) detectándose también Ca, Ti y Fe en bajas proporciones. Cabe aclarar que EDX es una técnica semicuantitativa, y considerando el error que se obtiene al cuantificar mediante esta técnica (que puede ser próximo al 20%) los valores obtenidos son acordes a los reportados por el proveedor.

### 3.2. Ensayos Mecánicos

La celulosa puede ser considerada un alcohol polivalente, conteniendo tres grupos OH libres en cada unidad estructural, que tienen la capacidad de formar enlaces hidrógeno interfibra o con alguno de los agregados, lo que se refleja como la fuerza del papel. Con el fin de estudiar el efecto de remplazar las fibras celulósicas por fibras cerámicas y la influencia de la zeolita en la calidad del papel, se desarrollaron pruebas de resistencia al flujo de aire o porosidad y resistencia a la tracción en los papeles sin calcinar. Como es esperable el papel celulósico es mucho más resistente al flujo de aire que el papel cerámico (aproximadamente 10 veces) y más fuerte (aproximadamente 3 veces más resistente si se comparan los papeles PCel y PCer\* de la Tabla IV.1). Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los valores tabulados se detallan más adelante en el Capítulo V.

**Tabla IV.1.** Ensayos Mecánicos

MUESTRA	RESISTENCIA AL FLUJO DE AIRE (s/100 ml o sGurley)	ÍNDICE DE TRACCIÓN (N.m/g)
PCel	19,1	38,5
PCel Z	15,7	10,7
PCer*	1,9	13,5
PCer Z*	0,8	3,9

\* Sin calcinar.

Tal como se ha reportado las fibras cerámicas no tienen la habilidad de formar enlaces interfibras, por lo tanto no contribuyen a la fuerza del papel o a la resistencia al aire (Tabla IV.1) [Iguchi, Y. et al. (2003)].

La adición de zeolita NaY a los papeles reduce la resistencia al flujo de aire, teniendo un impacto muy significativo en el PCer Z\*, ya que en este caso la

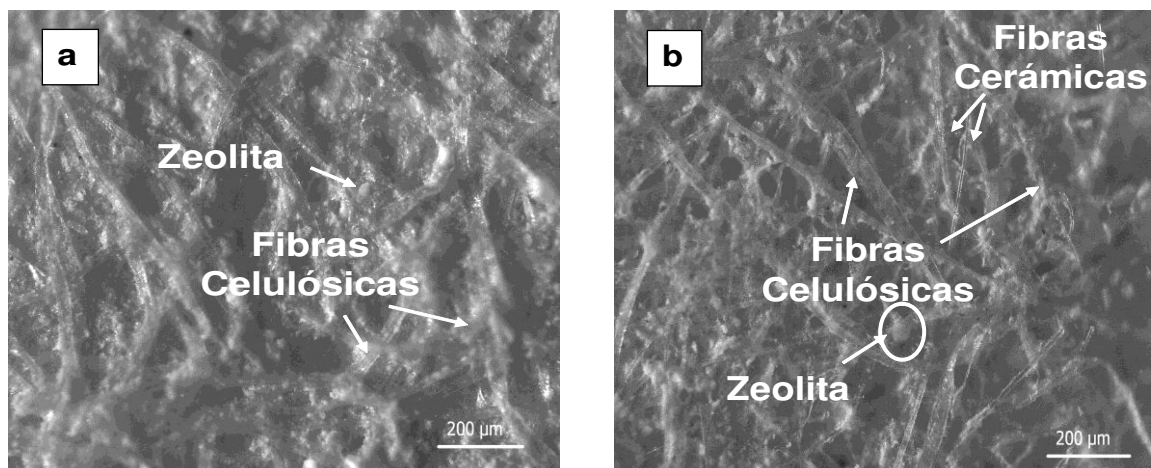
disminución fue de un 58%, mientras que si se comparan PCell con PCell Z, la resistencia al flujo de aire solo disminuyó un 18%.

También se observó una disminución significativa en los valores de resistencia a la tracción con la incorporación de zeolita a los papeles: los papeles con zeolita presentan aproximadamente un 70% menos de resistencia a la tracción comparados con los que no contienen zeolita. Este efecto puede ser debido a la influencia de la zeolita en la estructura que reduciría el área de contacto entre las fibras provocando una estructura más abierta y a su vez menos resistente. Sin embargo, las partículas de zeolita no inhiben el contacto fibra-fibra de la celulosa, por sus características morfológicas.

Por otro lado, el papel cerámico luego de calcinarse a 600 °C por 2 h perdió resistencia mecánica en su totalidad, no pudiéndose realizar con el mismo los ensayos mecánicos correspondientes. Es por ello que los valores reportados en la Tabla IV son referidos a los papeles cerámicos sin calcinar

### 3.3. Morfología de los papeles

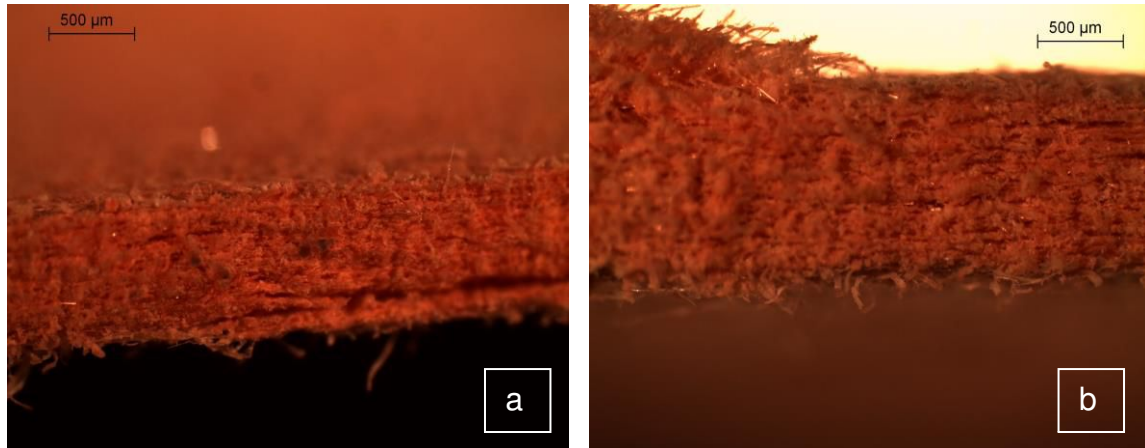
En la Figura IV.8.a se puede observar una muestra de PCell Z vista al microscopio óptico. Las fibras observadas corresponden a la celulosa y las partículas brillantes (de aproximadamente 20 µm de diámetro), distribuidas a lo largo de toda la superficie, corresponden a la zeolita NaY (indicada por círculos), partículas que fueron insertadas y retenidas en la matriz fibrosa por efecto de los polielectrolitos.



**Figura IV.8.** Microscopía óptica de papeles. **a.** PCell Z. **b.** PCer Z\*.

La Figura IV.8.b muestra la imagen del PCer Z\* al microscopio óptico, donde se puede destacar la combinación de las fibras cerámicas y las celulósicas (indicadas por flechas) y las partículas de zeolita. Las fibras celulósicas y cerámicas aparecen

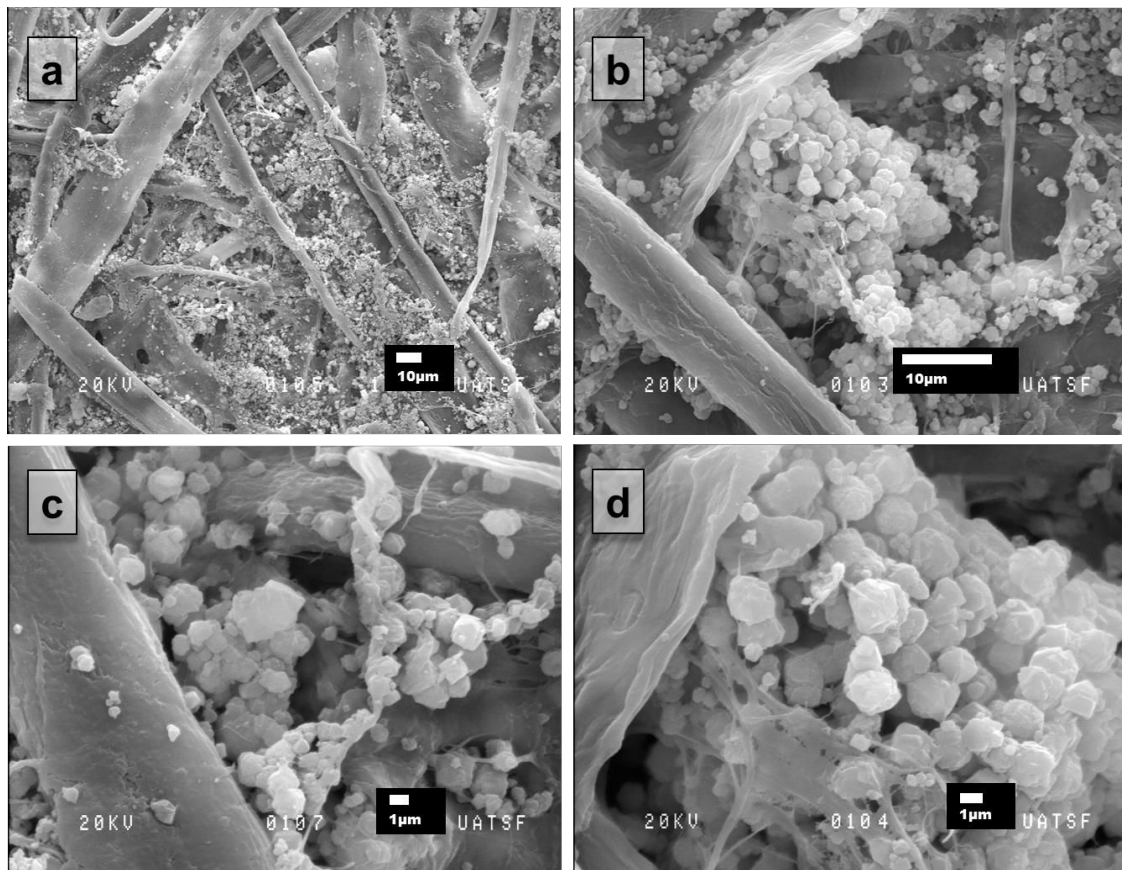
formando una estructura de red característica y las partículas de zeolita se encuentran distribuidas homogéneamente en la hoja e incorporadas en todo su espesor (Figura IV.9).



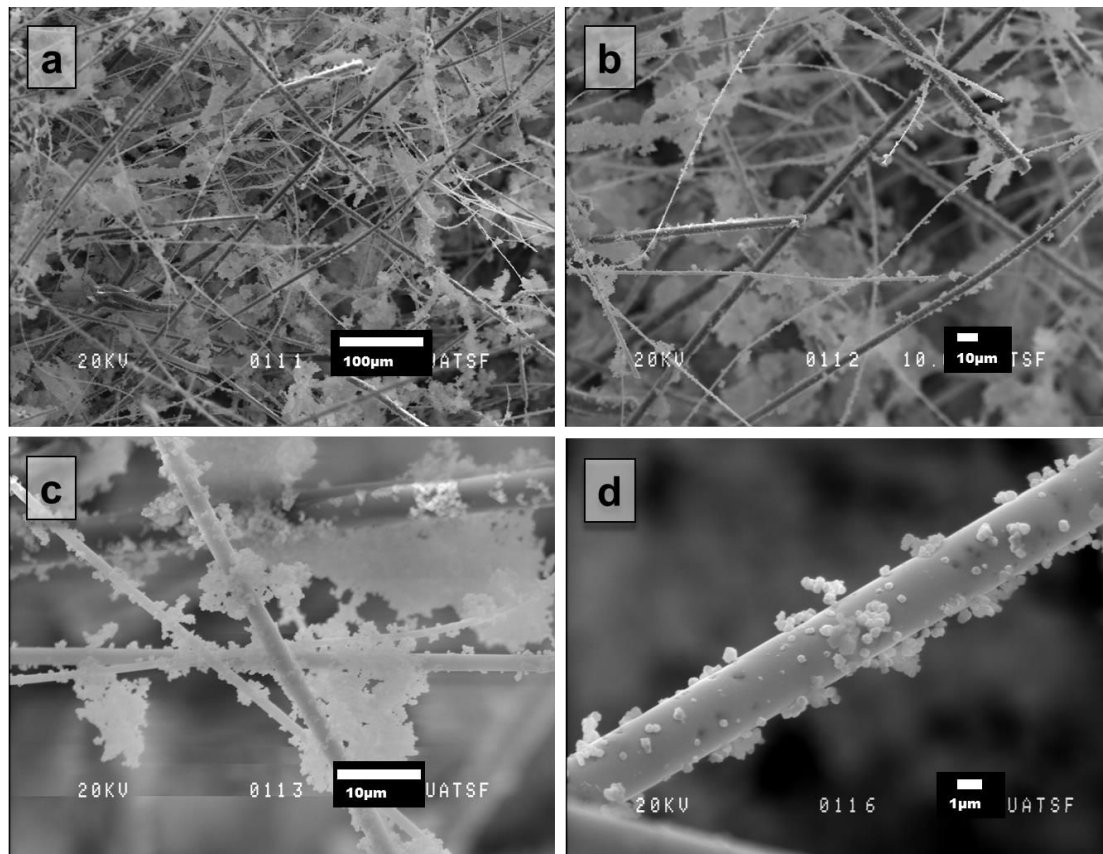
**Figura IV.9.** Vistas de perfil al microscopio óptico, **a.** P Cel Z y **b.** P Cer Z\*.

Con el objetivo de examinar la morfología en detalle y estudiar el efecto de la calcinación de los papeles cerámicos en la estructura, se desarrollaron estudios mediante SEM. La Figura IV.10 muestra imágenes obtenidas de P Cel Z, donde se puede apreciar la matriz celulósica y los clusters de zeolita (Fig. IV.10.a). Una vista más detallada (Fig. IV.10.b) muestra los agregados de cristales de zeolita unidos por el efecto de los polímeros. En la Fig. IV.10.c-d se observan los cristales de zeolita con bordes redondeados y tamaño de alrededor de 0,5 - 2 µm. La Figura IV.11 muestra las imágenes SEM obtenidas de P Cer Z (luego de la calcinación a 600 °C por 2 h). Una vista general (Fig. IV.11.a) muestra la matriz formada por las fibras cerámicas de diferentes diámetros. Luego de la calcinación se obtiene una estructura abierta (como también lo indican los valores de resistencia al flujo de aire de la Tabla IV.1), donde las agrupaciones de zeolita aparecen unidas a las fibras cerámicas (Fig. IV.11.b). La Figura IV.11.c-d muestra que los cristales de zeolita son más pequeños que aquellos presentados en los papeles celulósicos (P Cel Z).





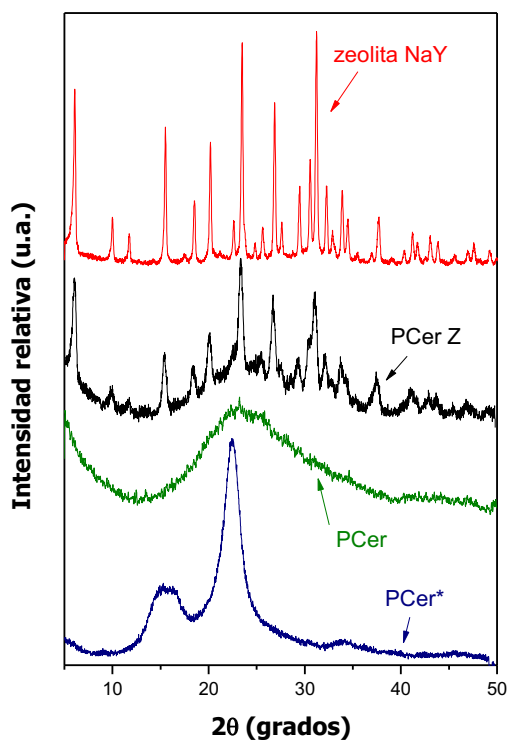
**Figura IV.10.a.** Vista general de PCel Z. **b, c y d.** Vista en detalle de agrupaciones de zeolitas.



**Figura IV.11.** Micrografías SEM de los papeles cerámicos conteniendo zeolita, luego de la calcinación a 600 °C por 2 h. **a y b.** Vista general de PCer Z. **c y d.** Vista en detalle de la zeolita sobre las fibras.

### 3.4. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X del papel cerámico (PCer) antes y después de la calcinación y del correspondiente conteniendo zeolita luego de la calcinación (PCer Z) se muestran en la Figura IV.12, donde también se incluye para su comparación el difractograma de la zeolita NaY en polvo incorporada. Los picos anchos observados a 15,7° y 22,5° para PCer antes de la calcinación corresponden a la celulosa [Vu, D. et al. (2002)] y aunque este papel contenga fibras cerámicas, se pueden observar picos de difracción correspondientes ni a SiO<sub>2</sub> ni a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, las señales de celulosa aparecen sobre un halo amorfo, el cual se puede ver más claramente cuando el PCer\* es calcinado hasta los 600 °C (perfil de PCer). Como se observa, la celulosa se destruye completamente después de la calcinación a 600 °C durante 2 h (PCer). La calcinación no destruye la estructura de la zeolita, lo que se aprecia al comparar los difractogramas de PCer Z y el correspondiente a la zeolita NaY en polvo (Fig. IV.12).

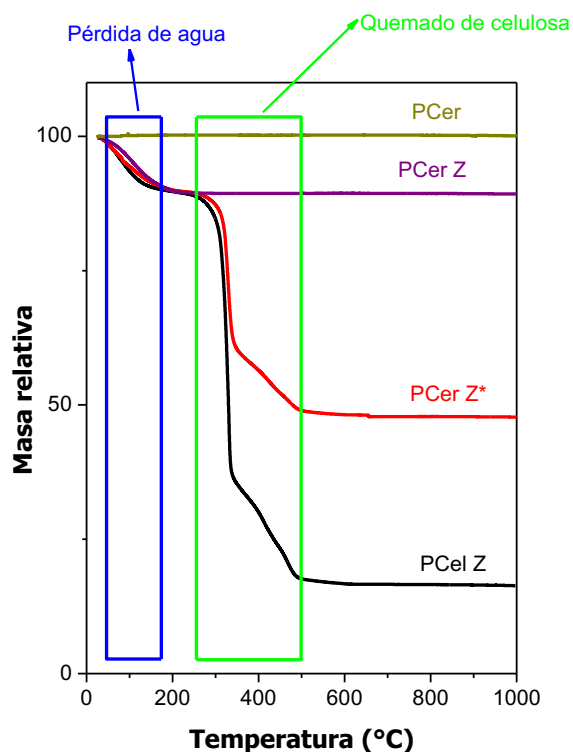


**Figura IV.12.** Patrones de difracción de rayos X de los papeles cerámicos antes y después de calcinarlos. Comparación con el correspondiente a la zeolita NaY en polvo sin calcinar.

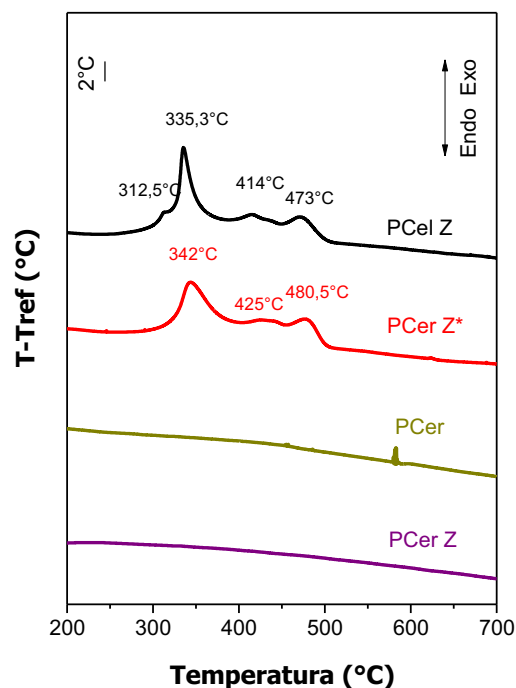
### 3.5. Estudios Térmicos

Los termogramas de los papeles sin calcinar presentan dos procesos de pérdida de peso (Figura IV.13): el primero causado por la eliminación de agua ( $T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y el otro debido a la destrucción de la celulosa. Como es de esperar, PCer no muestra cambios significativos en el peso (ya que previamente fue calcinado a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y la pérdida de peso observada en la muestra PCer Z a baja temperatura se atribuye al agua adsorbida por la zeolita. La mayor pérdida de peso observada en la muestra PCel Z comparada con el papel PCer Z\* se debe a la mayor proporción de celulosa contenida en la muestra.

La retención de materiales inorgánicos fue estimada comparando los contenidos de cenizas de las hojas después del calentamiento de las mismas hasta  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  con los pesos secos. La retención de materiales inorgánicos (fibras cerámicas + zeolita + cenizas) en PCer Z\* fue alrededor de 92% y se incrementó a 97% para el PCel Z (retención de zeolita + cenizas), resultados que concuerdan con similares publicaciones [Ichiura, H. et al. (2001)].



**Figura IV.13.** Comportamiento térmico (TGA) de los papeles cerámicos y celulósicos.



**Figura IV.14.** Perfiles SDTA de los papeles cerámicos y celulósicos.

La Figura IV.14 muestra los perfiles del análisis térmico diferencial (SDTA) correspondientes a los termogramas de la Figura IV.14. Los picos entre 300 °C y 350 °C están relacionados a la carbonización y oxidación de los productos de la descomposición térmica de la celulosa mientras que los picos entre 415 y 480 °C se pueden atribuir a la lenta oxidación del carbón [Soares, S. et al. (1995)].

### 3.6. Cuantificación de la zeolita

Se estimó el contenido de zeolita en los papeles celulósicos (PCel Z) mediante los valores de área específica superficial BET (Tabla IV.2) y considerando las siguientes ecuaciones, tal como se sugiere por Vu et al.:  $S_{BET, PCel Z} = S_{BET, ZEOLITA} * X_{ZEOLITA} + S_{BET, PCel} * (1 - X_{ZEOLITA})$ , donde  $S_{BET, PCel}$  corresponde al área específica superficial BET de los papeles celulósicos, constituidos principalmente por fibras celulósicas y  $X_{ZEOLITA}$  es la fracción en peso de la zeolita. De forma similar se estimó el contenido de zeolita de los papeles cerámicos PCer Z mediante la siguiente ecuación:  $S_{BET, PCer Z} = S_{BET, ZEOLITA} * X_{ZEOLITA} + S_{BET, PCer} * (1 - X_{ZEOLITA})$ , donde  $S_{BET, PCer}$  corresponde al área específica superficial de las fibras cerámicas que constituyen el principal componente de los papeles cerámicos calcinados sin zeolita. Así, el contenido

de zeolita determinado para el PCel Z fue de 28 %p/p y el correspondiente para el PCer Z fue de 31 %p/p.

Considerando que la carga nominal de zeolita de los papeles durante la preparación es 33 %p/p para PCel Z y 50 %p/p para PCer Z (calcinado a 600 °C), y observando los resultados de la Tabla IV.2, se puede afirmar que la retención de zeolita fue mayor para los papeles celulósicos, lo cual era esperable ya que las fibras celulósicas favorecen la retención de partículas debido a su morfología y a los grupos funcionales que poseen.

Para el caso de los papeles cerámicos, este tipo de preparación resulta poco conveniente en cuanto a la eficiencia en la retención de zeolita, lo que puede atribuirse en parte a la pérdida de la estructura del papel luego de la calcinación y a la falta de un material que asegure el mantenimiento de la conformación inicial.

**Tabla IV.2.** Cuantificación de zeolita en papeles mediante BET

Muestra	Área Específica Superficial BET, $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Contenido de Zeolita, $X_{ZEOLITA}$ (%)
PCel	1	-
PCel Z	193	28
PCer Z	235	31
Fibras Cerámicas	20	-
Zeolita NaY (comercial)	700	100

## 4. Conclusiones del Capítulo

- Se prepararon papeles celulósicos en los cuales se retuvo zeolita NaY mediante el agregado de un polímero catiónico y uno aniónico. La zeolita incorporada resultó homogéneamente distribuida y las propiedades mecánicas de los papeles fueron aceptables, lo que los hace interesantes para su uso a temperaturas relativamente bajas.

- Se obtuvieron papeles cerámicos mediante la combinación de fibras celulósicas y fibras cerámicas a los que se les incorporaron partículas de zeolita. Las propiedades mecánicas de los mismos sufrieron una caída considerable luego de la

calcinación, lo que sugiere la utilización de un material que actúe como ligante de las fibras.

## 5. Bibliografía

- Balzhinimaev, B. S., E. A. Paukshtis, S. V. Vanag, A. P. Suknev, and A. N. Zagoruiko, *Catalysis Today* 151.1-2 (2010) 195-199.
- Banús, E. D., M. A. Ulla, M. V. Galván, M. A. Zanuttini, V. G. Milt, E. E. Miró, *Catal. Commun.* 12 (2010) 46-49.
- Cecchini, J. P., R. M. Serra, C. M. Barrientos, M. A. Ulla, M. V. Galván, V. G. Milt, *Micro. Mesop. Mater.* 145 (2010) 51-58.
- Eklund, D. y T. Lindström (1991), "PAPER CHEMISTRY AN INTRODUCTION" (DT PAPER SCIENCE PUBLICATIONS, GRANKULLA FINLANDIA - 1991) y Zeta Inc.
- Fukahori, S., H. Koga, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, *Appl. Catal. A: General* 310 (2006) 138-144.
- Fukahori, S., T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, *Appl. Catal. A: General* 300 (2006) 155-161.
- Galván, M. V., Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (2012).
- Ichiura, H., Y. Kubota, Z. Wu, H. Tanaka, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4921-4926.
- Iguchi, Y., H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere* 53 (2003) 1193-1199.
- Ishihara, H., H. Koga, T. Kitaoka, H. Wariishi, A. Tomoda, R. Suzuki, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 208-213.
- Koga, H., H. Ishihara, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, *J. Mat. Sci* 45 (15) (2010) 4151-4157.
- Matatov-Meytal, Yu, M. Sheintuch, *Applied Catalysis A: General* 231 (2002) 1-16.
- Mintova, S., V. Valtchev, *Zeolites* 16 (1996) 31.
- Ngo, Y. H., D. Li, G. P. Simon, G. Garnier, *Advances in Colloid and Interface Science* 163 (2011) 23-38.
- Pelton, R., X. Geng, M. Brook, *Advances in Colloid and Interface Science* 127 (2006) 43-53.
- SCAN Standard Methods SCAN-C 26:76 and SCAN-M 5:76.
- Salmi, J. Tesis Doctoral. Helsinki University of Technology (2009).
- Soares, S., G. Camino, S. Levchik, *Polym. Degrad. Stab.* 49 (1995) 275-283.
- Vu, D., M. Marquez, G. Larsen, *Micro. Mesop. Mater.* 55 (2002) 93-101.

- Koga, H. y T. Kitaoka, Capitulo 14: “On-paper Synthesis of Silver Nanoparticles for Antibacterial Applications” en “Silver Nanoparticles”. InTech, Japan, 2010.



# **CAPÍTULO V: Optimización de las Propiedades Mecánicas de las Estructuras Cerámicas Flexibles**

- 1. Introducción**
- 2. Experimental**
- 3. Incorporación de Ligantes a las Estructuras  
Cerámicas Flexibles**
- 4. Optimización de las Propiedades Mecánicas  
Variando la Cantidad y Granulometría de los Boratos  
Agregados**
- 5. Mejoras en la Retención**
- 6. Conclusiones del Capítulo**
- 7. Bibliografía**

# Optimización de las Propiedades Mecánicas de las Estructuras Cerámicas Flexibles

## 1. Introducción

Los materiales de fibra cerámica en forma de lanas, mantas o papeles, en general son utilizados como aislantes térmicos y las fibras que los constituyen pueden ser fibras minerales, fibras de vidrio o fibras de sílice-alúmina, por ejemplo, y pueden ser tanto amorfas como cristalinas. Dentro de estas configuraciones, el papel cerámico es una estructura flexible pero a la vez consolidada que tiene como principal ventaja la de poder acomodarse de acuerdo a diferentes geometrías y formas de cartuchos, carcasas, reactores, etc. La producción comercial de este tipo de estructuras incluye el agregado de adhesivos para desarrollar la resistencia mecánica necesaria para su manipulación luego de una calcinación a elevada temperatura. Este adhesivo debe permitir que se conserven las características de resistencia, alta flexibilidad, distribución del tamaño de poro deseado y propiedades térmicas de este tipo de estructuras.

Los papeles cerámicos también pueden ser la base estructural de lechos catalíticos. El agregado de partículas de catalizador o de materiales adsorbentes puede realizarse luego de la obtención de la estructura o bien estas partículas pueden ser inmovilizadas en la matriz fibrosa si son agregadas durante la etapa de preparación. En todos estos casos, el uso de un ligante cerámico en lugar de un adhesivo orgánico es más conveniente. Después de la calcinación, el papel puede adquirir tanto propiedades mecánicas permanentes como una estructura porosa estable adecuadas para aplicaciones a elevada temperatura con flujo de gases.

El tipo y la cantidad de ligante cerámico deben seleccionarse y adecuarse con el objeto de obtener una estructura fuerte pero a la vez flexible. El ligante debe cumplir con tres características:

- Ser insoluble en agua si las preparaciones son llevadas a cabo en medio acuoso.
- Ser estable y no reaccionar con las fibras o con las partículas activas agregadas en el grado de que afecte la integridad mecánica de las fibras o las propiedades químicas de las partículas activas.
- Requerir un tratamiento térmico para desarrollar la acción ligante que no afecte sustancialmente a las partículas activas.

Se reportó el uso de sol de alúmina como ligante para mejorar la resistencia mecánica de papeles cerámicos luego de la calcinación [Iguchi, Y. et al. (2003)]. Sin embargo, los efectos de las variables de preparación y de la adición de partículas catalíticas/adsorbentes sobre las propiedades mecánicas son escasamente analizados o bien directamente no son considerados [Ichiura, H. et al (2001)].

Durante este trabajo de tesis se encontró que algunos compuestos del tipo boratos pueden ser adecuados como ligantes cerámicos para lechos fibrosos estructurados. Se analizó el efecto de la temperatura de calcinación sobre la resistencia mecánica y la rigidez de los papeles cerámicos para cuatro tipos de boratos utilizando las fibras cerámicas de alúmina y sílice y el procedimiento de fabricación de papel, que involucra el empleo de un sistema dual de polielectrolitos, como se describió en el Capítulo IV. Además del efecto de la temperatura de calcinación, también se estudió la incidencia del tamaño de las partículas de borato en la resistencia mecánica de los papeles, analizando la cantidad óptima de borato a incorporar en la estructura.

Elegidas las condiciones óptimas de tipo de borato a agregar, cantidad y granulometría, se prepararon papeles cerámicos con borato como elemento ligante y zeolitas (NaY o Pt-NaY) como elementos catalíticos. Se analizó el efecto del agregado de la faujasita en las propiedades mecánicas de los papeles.

Se analizó la retención de los elementos incorporados durante la preparación y las estructuras preparadas se caracterizaron por TGA, SDTA y DRX, analizando la morfología por SEM.

## **2. Experimental**

### ***2.1. Utilización de boratos como ligantes***

A pesar de haber sido identificados más de 150 minerales de boro, solo alrededor de una docena de ellos se comercializan. Los compuestos minerales con mayor importancia comercial son Borax [ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ], Colemanita [ $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], Ulexita [ $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ], Kernita [ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] e Hidroboracita [ $\text{CaMg}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] [Celik, M. et al. (1995)]. La mayoría de los minerales de boro se encuentra en forma hidratada.

Las principales utilidades de los boratos se hallan en la industria del vidrio y su uso se extiende desde la fabricación de fibra de vidrio hasta la obtención de vidrio borosilicato. En la industria cerámica se usan en la fabricación de vidriados para pavimento, revestimientos cerámicos y en la formulación de fritas cerámicas. También

se emplean en la fabricación de detergentes, estabilizantes de enzimas, en el campo de la agricultura, en la fabricación de fundentes metalúrgicos y como retardantes de la combustión [Flores, H. R. (2004) y Gazulla, M. F. et al. (2005)].

El principio de acción de estos componentes es similar al de los vidrios y se basa en que al ser calentados ocurre un proceso endotérmico reversible de transición vítrea. Esto significa que cerca de su  $T_g$  (temperatura de transformación, aproximadamente igual a  $2/3$  del punto de fusión), la estructura de los boratos se vuelve flexible sin llegar a fundirse y puede transformarse en una estructura líquida como la de los vidrios [Waclawska, I. (1995)].

Como mencionó en el Capítulo II, se utilizaron cuatro tipos de boratos como ligantes en la preparación de papeles cerámicos con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de los mismos.

a) Ulexita anhidra (penta borato de sodio y calcio -  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9$ ) comercial (Boroglas - BORAX).

b) Colemanita (hexa borato de calcio penta hidratado -  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) comercial (BORAX).

c) Nobleita (hexa borato de calcio tetra hidratado -  $\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sintetizada según bibliografía [Erd, R. C. et al.(1961)].

d) 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 (BORAX).

Cabe destacar que la ulexita anhidra, la colemanita y la hidroboracita utilizadas en esta tesis fueron extraídas de minerales naturales de cantera de nuestro país y provistas por la empresa BORAX ARGENTINA S.A.

## **2.2. Preparación de papeles cerámicos con ligantes**

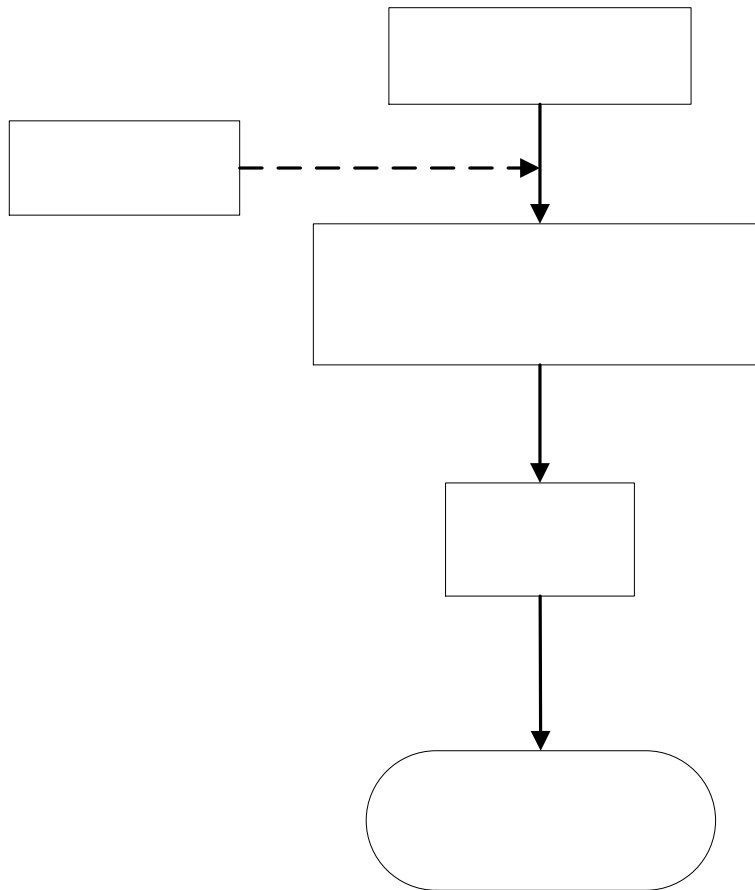
Los papeles cerámicos se prepararon de acuerdo a lo establecido en el Capítulo II (Figura V.1), donde la formulación fue modificada con respecto a la de los papeles cerámicos sin ligantes ya que inicialmente se utilizó un alto contenido de celulosa en la fabricación. La misma es considerada una fuente generadora de poros ya que luego de la calcinación se elimina completamente quedando en su lugar los espacios vacíos y de esta manera se genera una estructura más porosa, aunque a la vez más débil. La idea de obtener estructuras más resistentes y manipulables obligó a la incorporación de menores cantidades de celulosa, cuidadosamente dispersa, y como se mencionara anteriormente a la utilización de los boratos.

Los papeles preparados se calcinaron en aire a 4 temperaturas diferentes (600, 650, 700 y 750 °C) durante 2 h. Los papeles formados con ulexita anhidra como ligante se denominaron PCerU y se indicó la temperatura de calcinación a continuación, por ejemplo PCerU600 es el papel cerámico preparado con ulexita anhidra calcinado a 600 °C. Cuando se utilizó colemanita como ligante los papeles se denominaron: PCerC600, PCerC650, PCerC700 y PCerC750 y cuando el ligante fue nobleita se denominaron: PCerN600, PCerN650, PCerN700 y PCerN750. Finalmente, los papeles hechos con hidroboracita se denominaron: PCerH600, PCerH650, PCerH700 y PCerH750. En todos los casos el gramaje aproximado fue 250 (g/m<sup>2</sup>) y la densidad varió entre 0,21 y 0,32 g/cm<sup>3</sup>.

### ***2.3. Preparación de papeles cerámicos zeolíticos con ligantes***

#### **2.3.1. Incorporación de zeolita en la preparación**

Siguiendo el mismo procedimiento que se llevó a cabo en la preparación de los papeles sin zeolita, los papeles zeolíticos fueron preparados agregando zeolita NaY en diferentes cantidades: 1,0 g (10,5 %p/p); 2,0 g (19 %p/p) y 4,0 g (32 %p/p) al comienzo del proceso (Figura V.1). Inicialmente se tamizó la zeolita en malla N° 80 mesh (177 µm) y se dispersó en agua de conductividad 180 mS/cm en baño de ultrasonido durante 30 min. A los papeles con zeolita se los denominó de la misma manera pero agregando Z(X) a la correspondiente sigla, donde X es el porcentaje en peso de zeolita en el papel final calcinado. Por ejemplo se denomina PCerZ(X)U650 al papel cerámico con ulexita calcinado a 650 °C con el agregado de zeolita, siendo X el porcentaje en peso de zeolita. También se prepararon papeles cerámicos con zeolita NaY conteniendo Pt, para ello inicialmente se realizó el intercambio de zeolita NaY con Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para obtener el 1 %p/p de Pt intercambiado, tal como se describió detalladamente en el Capítulo II. A los papeles producidos con Pt-NaY zeolita se los denominó de la misma manera pero reemplazando Z(X) por Pt por ejemplo se denominó PCerPtU650 al papel cerámico preparado con ulexita calcinado a 650 °C con Pt-NaYzeolita.



**Figura V.1.** Esquema del procedimiento de preparación de papeles cerámicos con borato y zeolita NaY.

### 2.3.2. Incorporación de zeolita luego de la preparación

Considerando, como se verá más adelante la merma en las propiedades mecánicas de los papeles cuando se agregan componentes como zeolitas en la etapa de formación (Ver ítem 3.3.2.), se fabricaron papeles cerámicos mediante el mismo método utilizado anteriormente pero realizando el agregado de zeolita luego de constituido el mismo.

#### 2.3.2.1. Método utilizando spray

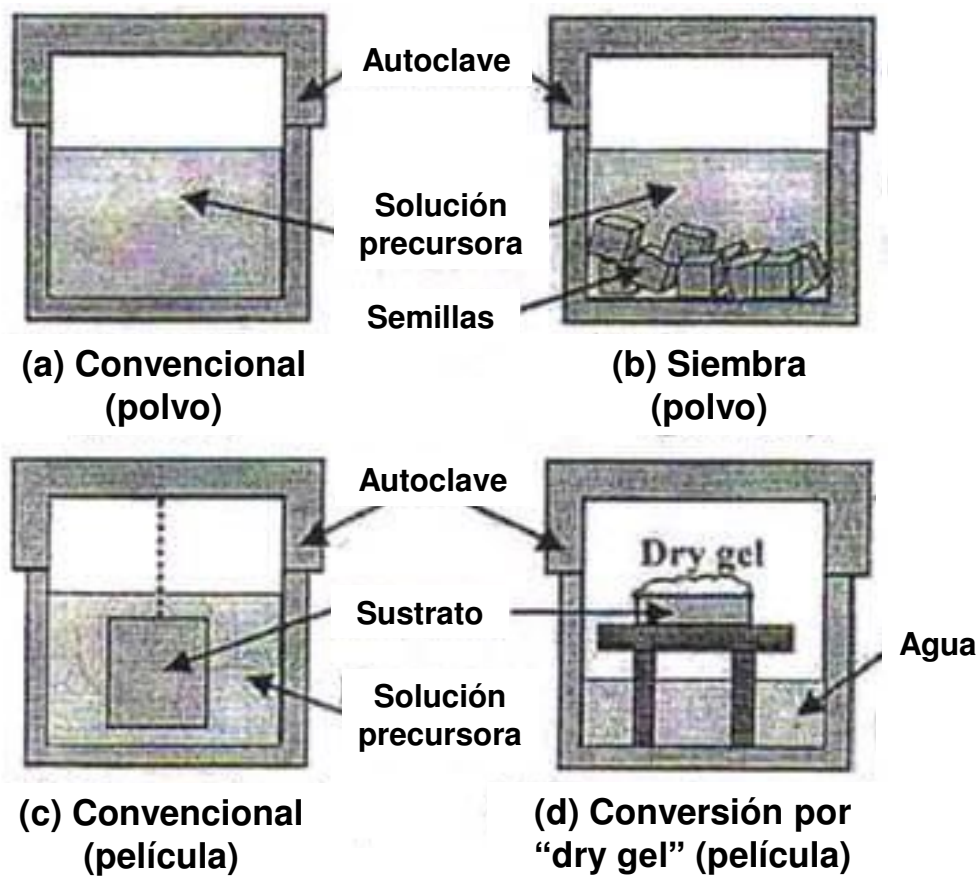
Se prepararon suspensiones de zeolita NaY utilizando como medio dispersivo diferentes solventes: alcohol-PVAm, alcohol, agua-PVAm y agua y se incorporaron al papel calcinado mediante rociado en sucesivas etapas de rociado-secado (1 a 3). Por último se calcinó nuevamente a 600 °C - 2 h con la finalidad de lograr una mayor adhesión.

### 2.3.2.2. Método utilizando la técnica Dry Gel

El método de síntesis por dry gel es similar al método de síntesis hidrotermal convencional con una variante: en el método dry gel se coloca agua en vez de solución precursora en el vaso de teflón y el sustrato no entra en contacto con el líquido, solo tiene solución precursora.

El método de deposición por dry gel presenta ventajas [Madhusoodana, C. D. et al. (2001)] frente al método convencional in situ: mayor adherencia entre la película zeolítica y el sustrato, debido a que la reacción química ocurre durante la síntesis hidrotérmica y mínimo contacto del sustrato con el solvente ( $H_2O$ ). En este trabajo de tesis se intentó aplicar esta técnica para mejorar la adherencia de la zeolita a las fibras cerámicas que conforman el papel.

Se realizaron síntesis hidrotermales sobre papeles cerámicos calcinados y sin calcinar por el método dry gel y se trabajó usando como sustrato tanto papeles cerámicos como papeles formados únicamente por fibras celulósicas. El método constó de varias etapas: primero se realizaron inmersiones (5) del sustrato en el gel precursor de zeolita NaY, con relación Si/Al = 6, donde luego de cada inmersión se dejó escurrir el sustrato previo a volverlo a colocar en el gel. Terminado este procedimiento se colocó el sustrato sobre un soporte en el interior de un vaso de teflón con una capa de agua desionizada de aproximadamente 3 cm de altura, sin estar en contacto con el sustrato, luego se colocó el vaso en el cuerpo de acero inoxidable y se llevó a estufa durante 24 h a 100 °C. El objetivo es que el vapor de agua producido junto con el gel precursor formen la zeolita sobre el sustrato (papel cerámico). En la Figura V.2.d se esquematiza el dispositivo utilizado.



**Figura V.2.** Alternativas de síntesis hidrotérmica. **a** y **c**. Convencional para polvos y películas respectivamente, **b**. Con siembra y **c**. Dry gel. [Asakura, H. et al. (2006)].

### 3. Incorporación de Ligantes a las Estructuras Cerámicas Flexibles

#### 3.1. Caracterización de los ligantes

##### 3.1.1. DRX

En la Tabla V.1 se muestran las intensidades relativas de las principales señales de difracción de la nobleita sintetizada en esta tesis en comparación con aquellas obtenidas para la muestra sintetizada por Erd [Erd, R. C. et al. (1961)] y para la nobleita natural obtenida del Valle de la Muerte (E.E.U.U.).

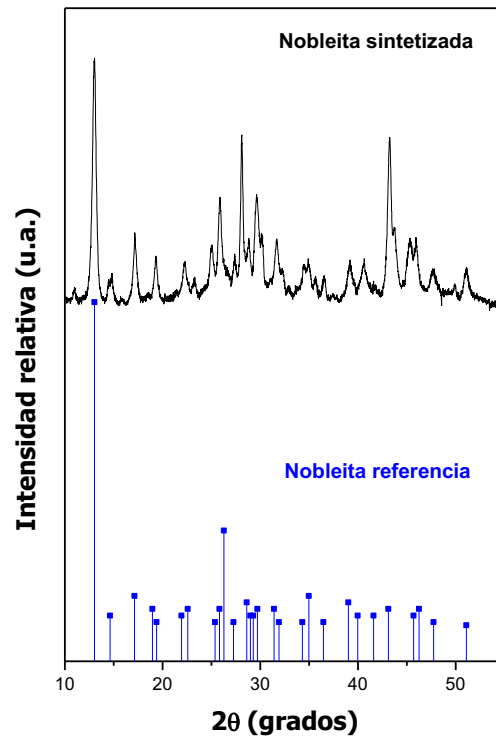
En las Figuras V.4, 5, 6 y 7 se muestran los patrones de difracción de las distintas muestras de borato utilizadas para preparar los papeles, que se comparan con los patrones teóricos obtenidos de la base de datos del equipo utilizado. Se debe aclarar que muchos de los boratos analizados en esta tesis al ser naturales vienen acompañados de impurezas, que pueden deberse a carbonatos u óxidos de calcio, sodio y magnesio, de



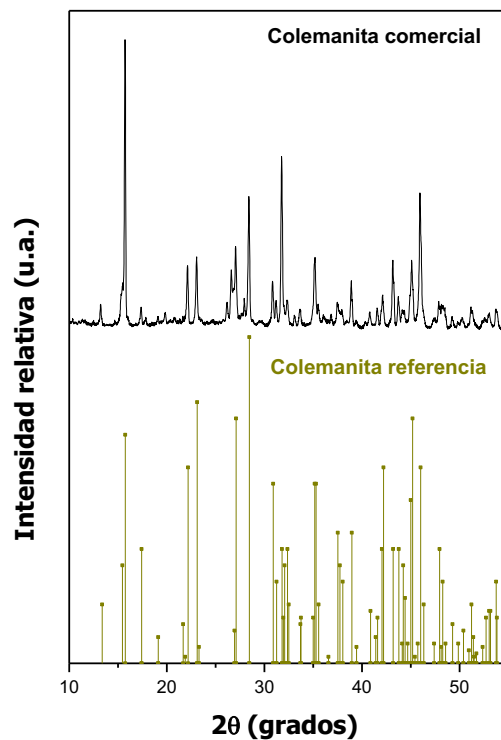
allí es que se observan difracciones extras a los respectivos boratos que se asocian a compuestos como: Aragonita [JCPDS-ICDD 75-2230, 41-1475]. Calcita [JCPDS-ICDD 17-0763, 29-0305], Dolomita [JCPDS-ICDD 75-1762, 36-426] y Natrón [JCPDS-ICDD 15-800] entre otros. Para el caso de la ulexita anhidra el tratamiento térmico recibido provocó la pérdida de su estructura cristalina (Figura V.6). Cabe aclarar que en este trabajo de tesis se dispuso de ulexita natural (sin calcinar) al final del desarrollo de la misma, razón por la cual a las estructuras cerámicas se incorporó ulexita anhidra. Por ello algunos resultados de preparaciones usando ulexita natural se presentan en el ANEXO I.

**Tabla V.1.** Parámetros de difracción de distintas muestras de nobleita.

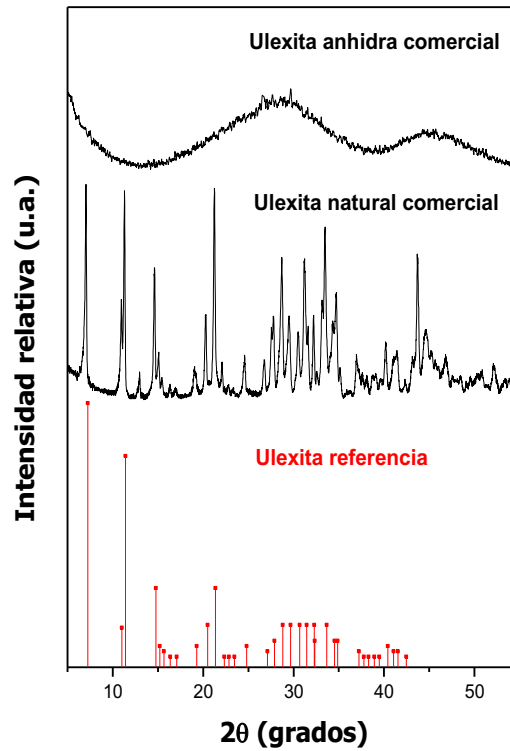
<b>Nobleita natural</b> (del Norte de la mina De Bely, Valle de la Muerte, E.E.U.U.)			<b>Nobleita sintetizada por Erd</b> [Erd, R. C. et al. (1961)]		<b>Nobleita preparada en esta tesis</b>	
hkl	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
201	6,79	100	6,78	100	6,87	100
211	5,18	9	5,18	20	5,2	26
202	4,68	5	4,67	9	4,62	18
310	3,94	5	3,93	8	3,99	16
112	3,51	1	3,51	2	3,55	23
220	3,45	5	3,45	22	3,44	43
402	3,39	31	3,39	12	3,39	14
203	3,27	2	3,27	4	3,25	16
410	3,12	7	3,11	12	3,17	69
321	3,08	4	3,08	10	3,09	23
222	3,05	3	3,05	10	3,01	41
113	3,01	5	3,00	14	2,96	25
401	2,85	5	2,85	15	2,82	24
031	2,57	9	2,57	13	2,57	15
n/d	2,12	2	2,10	23	2,09	69
n/d	2,02	2	1,99	12	1,97	28



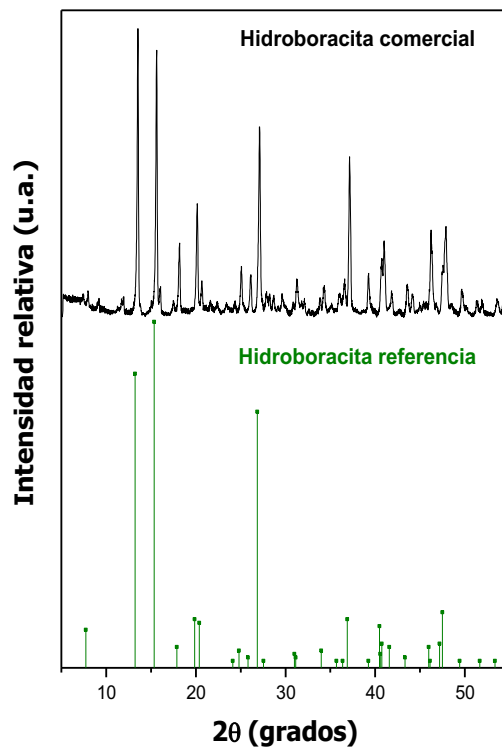
**Figura V.4.** Patrones DRX de la nobleita sintetizada comparada con la nobleita natural de referencia [JCPDS-ICDD 13-243].



**Figura V.5.** Patrones DRX de colemanita comercial marca BORAX, obtenida en canteras del norte de Argentina comparada con la colemanita de referencia proveniente de E.E.U.U. [JCPDS-ICDD 73-0410].



**Figura V.6.** Patrones DRX de ulexita natural comercial ( $B_5O_9NaCa \cdot 8H_2O$ ), ulexita anhidra comercial ( $B_5O_9NaCa$ ), ambas facilitadas por la empresa BORAX, y ulexita de referencia [JCPDS-ICDD 12-419].

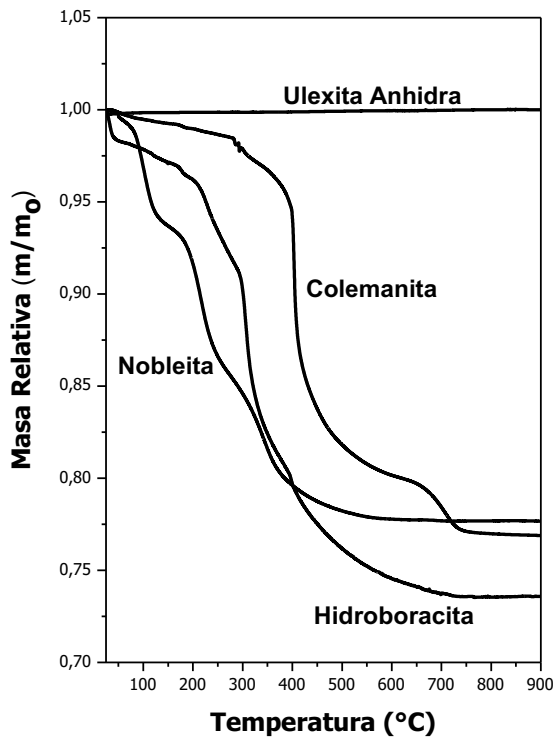


**Figura V.7.** Patrones DRX de la hidroboracita comercial marca BORAX e hidroboracita de referencia [JCPDS-ICDD 35-0646].

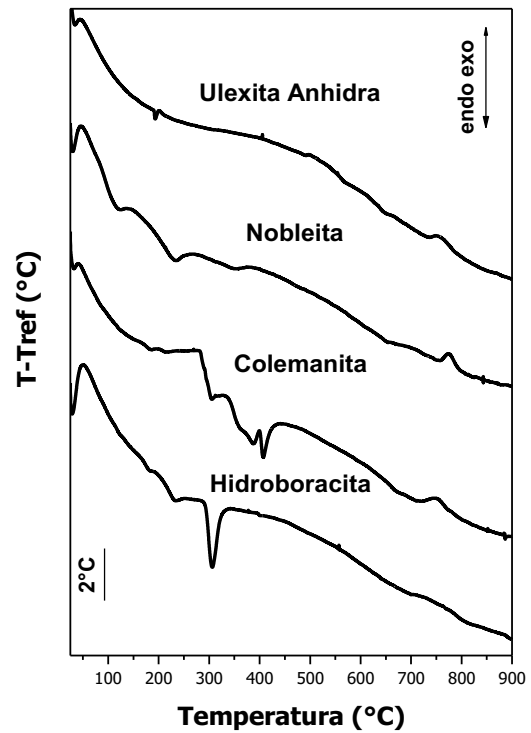
### 3.1.2. Análisis térmico

Con el objetivo de estudiar el efecto de los boratos sobre la matriz fibrosa se realizaron análisis térmicos de los compuestos individuales. En los boratos estudiados la pérdida de agua de constitución depende de la naturaleza de los mismos. Para el caso de la nobleita la pérdida se produce a temperaturas inferiores a 450 °C (Figura V.8.a), mientras que en el caso de la colemanita la pérdida es más abrupta entre 400 y 550 °C aproximadamente, observándose también caídas de peso a temperaturas mayores en el intervalo de los 650 - 750 °C, que podrían ser atribuidas a impurezas de carbonatos. Estos carbonatos, dependiendo del origen de los yacimientos, acompañan a la colemanita en menor proporción y pueden ser: Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), Aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) y Dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) [Gazulla, M. et al. (2005)]. La hidroboracita por su parte es el borato que presenta mayor pérdida de masa en un intervalo amplio de temperatura entre 200 - 700 °C. Según lo reportado en bibliografía hasta los 230 °C se pierde un 2% de su peso, otro 10% se libera entre 230 y 300 °C y un 13% más entre los 300 y 550 °C [Flores, H. R. (2004)], resultados similares a los mostrados en la Figura V.8.a.

Los procesos térmicos que sufren los boratos son de tres tipos: deshidrataciones, cristalizaciones y fusiones. Como puede observarse en el análisis SDTA de la Figura V.8.b ninguno de los cuatro boratos utilizados funde a las temperaturas de calcinación de los papeles, los mismos funden a temperaturas superiores a los 1050 °C. El proceso que se lleva a cabo durante el calentamiento es un fenómeno de relajación denominado transición vítrea, que ocurre a temperaturas cercanas a los  $2/3$  de la temperatura de fusión. Hasta la temperatura de transición vítrea los boratos se comportan como cuerpos rígidos y quebradizos pero por encima de esta temperatura se adjudican propiedades viscoelásticas [Wadowska, I. (1995)]. Los picos endotérmicos observados corresponden a deshidrataciones, que se producen a temperaturas más bajas para la nobleita que para la hidroboracita y la colemanita, mientras que en el caso de la ulexita no se observan cambios de masa en el TGA debido a que se trabajó con la misma en su forma deshidratada. Otro proceso que se puede apreciar es el de recristalización, observado en procesos exotérmicos en torno a los 750 °C para los cuatro tipos de boratos utilizados.

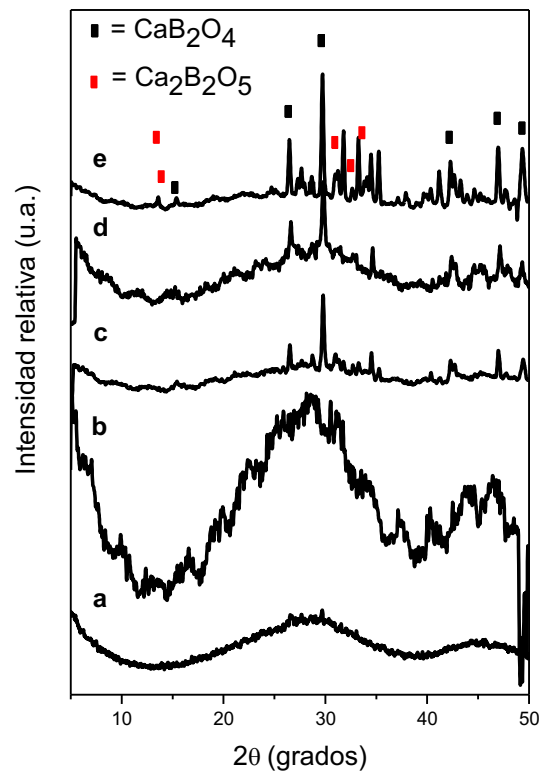


**Figura V.8.a.** Comportamiento térmico (TGA) de los boratos usados, donde  $m/m_0$  es la masa relativa (masa a una temperatura  $T$ ,  $m$ , dividida por la masa inicial,  $m_0$ ).



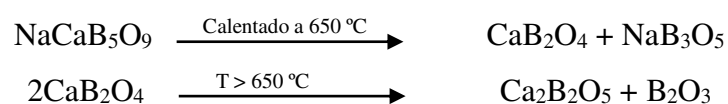
**Figura V.8.b.** Análisis térmico diferencial (SDTA) de las muestras. ( $T - T_{ref}$ ) es la diferencia entre la temperatura real y la temperatura de referencia.

En la Figura V.9 se observan los patrones de DRX de la ulexita anhidra comercial (provista, previamente tratada a 900  $^{\circ}\text{C}$ ) y calcinada a diferentes temperaturas durante 2 h, en el mismo se puede observar el fenómeno de recristalización que ocurre paulatinamente pudiéndose apreciar la aparición de nuevas especies cristalinas de boratos como  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  [JCPDS-ICDD 76-747] y  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  [JCPDS-ICDD 15-0533].



**Figura V.9.** Patrones DRX de la ulexita anhidra. **a.** Comercial, **b.** Calcinada a 600 °C - 2 h, **c.** Calcinada a 650 °C - 2 h, **d.** Calcinada a 700 °C - 2 h y **e.** Calcinada a 750 °C - 2 h. Los picos marcados son las especies de boro identificadas:  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  [JCPDS-ICDD 15-0533] y  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  [JCPDS-ICDD 76-747].

Estas fases observadas por DRX inducen a proponer que la ulexita anhidra si bien no pierde masa al ser calentada hasta 900 °C, sufre procesos de transformación según:



Estas transiciones que sufre la ulexita anhidra justifican que no se observe pérdida de masa ( $\Delta m = 0$ ) en las experiencias termogravimétricas (Figura V.8.a). Si bien por difracción de rayos X (Figura V.9) solo pudieron identificarse señales correspondientes a  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , no se descarta la presencia de las especies  $\text{B}_2\text{O}_3$  [JCPDS-ICDD 60-297, 60634] y  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  [JCPDS-ICDD 21-1106], ya que sus señales de difracción podrían estar solapadas a las correspondientes a los compuestos  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  o bien podrían ser débiles.

## 3.2. Papeles cerámicos con ligantes

### 3.2.1. Ensayos mecánicos

La Figura V.10 muestra una de las curvas típicas que arroja el equipo INSTRON 3344 Universal Tester de la cual se obtienen dos parámetros: Índice de tensión o tracción (obtenido a partir de la carga o tensión máxima de rotura) y Módulo elástico (obtenido a partir de la pendiente).

La carga o tensión máxima de rotura es la carga máxima que soporta el material antes de romperse, la cual va a depender del gramaje del mismo. Para ello lo que mejor representa la resistencia es el índice de tracción (IT) (Ecuación 1), de manera que se pueden comparar papeles diferentes independientemente del gramaje de cada uno puesto que se divide por esta cantidad para calcularlo:

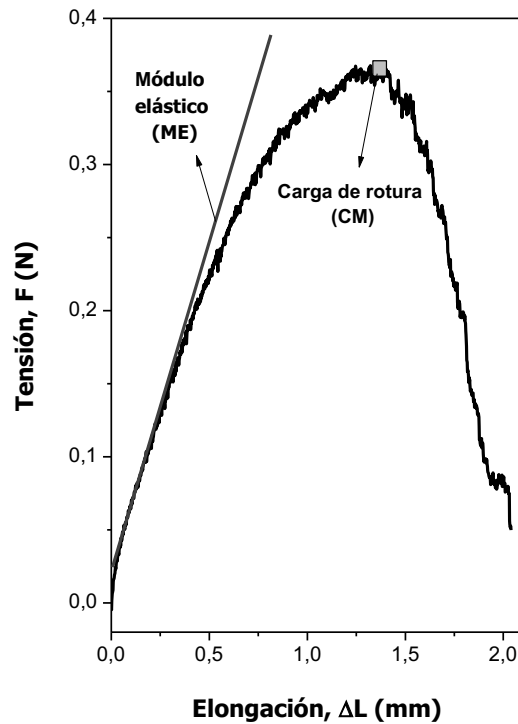
$$IT(Nm/g) = \frac{CM(N)}{G(g/m^2) * W(m)} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde G representa el gramaje (masa por unidad de superficie,  $g/m^2$ ), W es el ancho de probeta (m) y CM es la carga máxima de rotura o tensión máxima de rotura (N). Cabe aclarar que si bien se obtiene el valor de carga de rotura como el máximo de la curva, los papeles cerámicos no sufren un corte limpio con el aumento de la tensión (como ocurre en el caso de papeles celulósicos) sino que al aumentar la tensión la estructura se va desgarrando, lo que conduce a la porción de la curva decreciente a partir de la carga máxima de rotura.

El Módulo elástico se obtiene a partir de la curva de Carga (o tensión) vs Elongación utilizándose la parte lineal de la misma (zona elástica), como se muestra en la Figura V.10 y usando la Ecuación 2. La misma relaciona la presión ejercida sobre la probeta con el estiramiento lineal de la misma, donde F es la tensión o carga, S es la sección del papel calculada como el ancho de probeta multiplicado por el espesor,  $\Delta L$  es la elongación y L es la distancia entre mordazas.

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

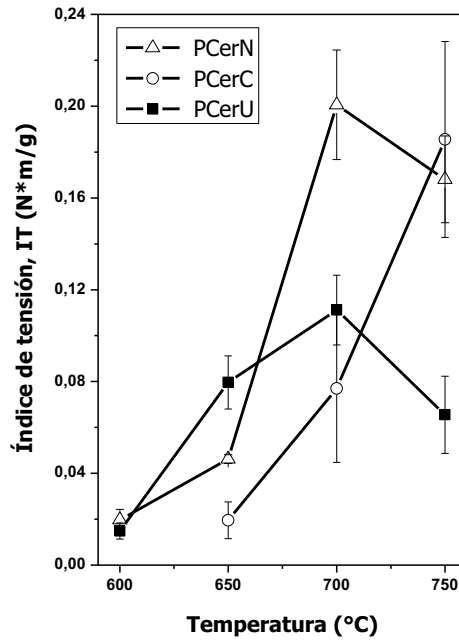
El módulo elástico da una idea de la rigidez del material, cuanto más alto sea su módulo más rígido o menos flexible será el material. Cabe destacar que una alta resistencia a la tensión y alta elasticidad (módulo elástico bajo) son las características deseadas de un papel cerámico.



**Figura V.10.** Curva típica de tensión vs elongación.

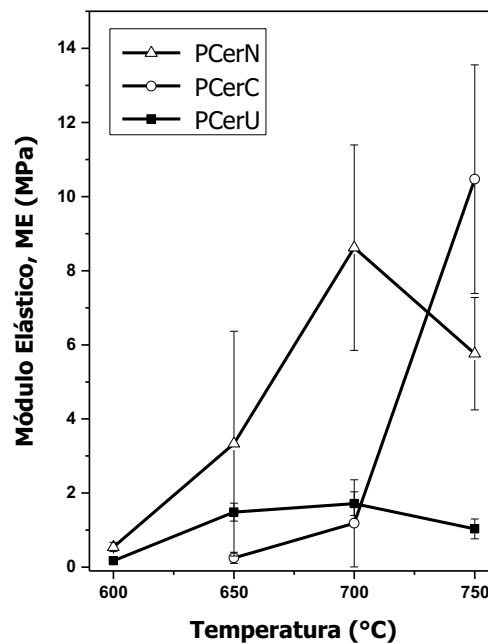
En la Figura V.11 se detallan los índices de tensión o tracción promedio obtenidos para los papeles con diferentes boratos calcinados a 600, 650, 700 y 750 °C. Este promedio se calculó considerando por lo menos 5 valores correspondientes a distintos ensayos. Como puede verse los mejores resultados se obtienen calcinando a 700 °C los papeles con nobleita, donde la curva presenta un máximo de resistencia y a 750 °C para los papeles con colemanita. Para el caso de los papeles preparados con la ulexita anhidra también se presenta un máximo a 700 °C. La utilización de colemanita a temperaturas bajas de calcinación tiene un efecto negativo en la formación, a punto tal que no se han podido ensayar mecánicamente las muestras calcinadas a 600 °C. Las barras de error indican inhomogeneidad en el espesor y/o gramaje de los papeles preparados, aunque también pueden estar asociadas a que durante el test y al llegar a la carga máxima de rotura no se produce un corte neto, sino que ocurre un desprendimiento gradual de fibras.





**Figura V.11.** Índice de tensión vs temperatura de calcinación de los diferentes papeles.

En la Figura V.12 se observan los módulos elásticos obtenidos para estos papeles; que calcinados a 700 y 750 °C presentan los valores más altos de módulo elástico (mayor rigidez) para la nobleita y la colemanita, mientras que lo contrario ocurre cuando se utiliza ulexita, donde se presentan valores bajos (menor rigidez) y similares en todo el rango de temperatura analizado.



**Figura V.12.** Influencia del borato agregado y de la temperatura de calcinación en el módulo elástico de diferentes papeles cerámicos.

También se ensayó un único papel con hidroboracita como ligante, utilizando 2 g y calcinando el papel a 700 °C por 2 h. El índice de tracción (IT) promedio fue 0,0443 N.m/g y su módulo elástico 2,73 MPa. No se continuó con su uso para posteriores preparaciones por su baja resistencia.

### 3.2.2. Morfología

Con el objetivo de analizar el comportamiento del ligante en la matriz cerámica se tomaron micrográficas SEM de los distintos papeles que fueron calcinados a 600, 650, 700 y 750 °C durante 2 h. El papel que contiene ulexita (PCerU) calcinado a 600 °C (Figura V.13) muestra que las partículas de ulexita unen a las fibras cerámicas, pronunciándose ese efecto con el aumento de la temperatura de calcinación. Los efectos benéficos de utilizar ulexita se pueden ver claramente, donde grupos de fibras cerámicas aparecen unidas por partículas de ulexita. Tal como se reporta [Flores, H. R. et al (2007)], luego de la calcinación a temperaturas mayores a 600 °C, las partículas de ulexita comienzan a aglomerarse débilmente manteniendo su individualidad. Incrementando la temperatura, las uniones se hacen más fuertes, la ulexita toma la forma de un “sinter” y mejorando así las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos.

La calcinación a 600 °C del papel que contiene colemanita como ligante (PCerC) causa la deposición de esta sobre las fibras cerámicas sin sinterizar, no proporcionando beneficio alguno en cuanto a las propiedades mecánicas. Tampoco se observan diferencias al calcinar a 650 y 700 °C, y recién a los 750 °C la colemanita se agrupa y adhiere a las fibras pero manteniendo su individualidad sin poder formar un sinterizado (Figura V.14). Esto puede asociarse con la rápida pérdida de agua observada en los experimentos de TGA, lo que hace que la matriz de cristales de colemanita crezca rápido debido a tensiones desiguales. Correspondientemente, las imágenes de SEM muestran a partículas de colemanita con huecos, causados por el proceso rápido de deshidratación. Además, estas tensiones provocan fracturas y fragmentaciones en los cristales de borato. La porosidad de la estructura de la partícula de borato también se incrementa con la temperatura de calcinación [Celik, M. S. et al. (1995)].

El papel que contiene nobleita (PCerN) calcinado a 600 °C presenta un comportamiento similar al papel con colemanita calcinado a 600 - 650 °C, en cual las partículas se depositan en las fibras sin ningún efecto de sinterizado pero con una mayor

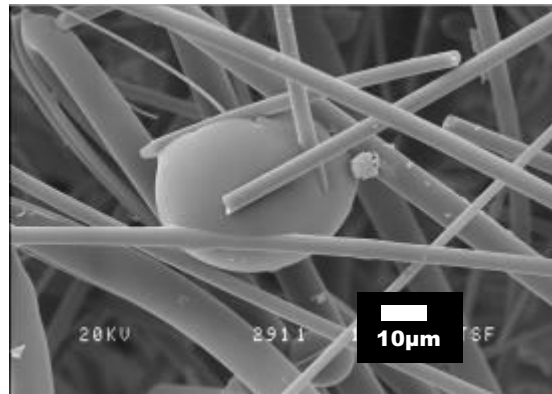
distribución sobre las mismas. La calcinación a 750 °C logra formar un sinterizado similar al papel con ulexita calcinado a 750 °C (Figura V.15). Esto podría ser atribuido al hecho de que se necesitan temperaturas mayores para fundir los boratos de calcio: la temperatura de fusión de los boratos sódicos se da alrededor de 875 °C mientras que para los boratos cálcicos ocurre alrededor de 1050 °C [Gazulla, M. F. et al. (2005)]. Probablemente calcinaciones a mayores temperaturas resulten en mejores propiedades mecánicas.

En el papel que contiene hidroboracita calcinado a temperaturas de 600 - 650 °C no se logra sinterizar la hidroboracita. Recién a partir de los 700 °C se observa la sinterización del material ligante, con la consiguiente agrupación de fibras, como se observa en la Figura V.16. Sin embargo como se mencionó anteriormente la resistencia a la tracción no fue satisfactoria, lo cual podría atribuirse a la baja granulometría del borato (sólido muy pulverulento) lo que podría generar problemas de retención durante la preparación.

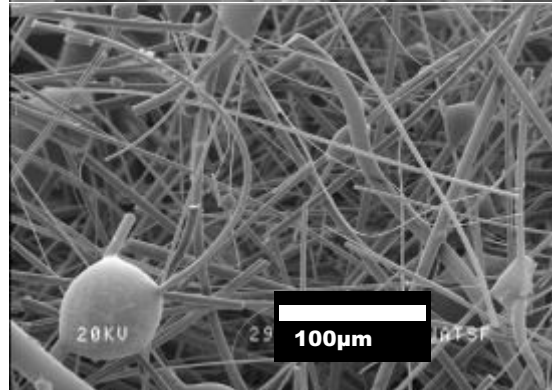
De todos estos compuestos de boratos se eligió a la ulexita anhidra para continuar con las preparaciones de papeles cerámicos y la temperatura de calcinación se selecciona en función del catalizador a agregar.

## PCerU

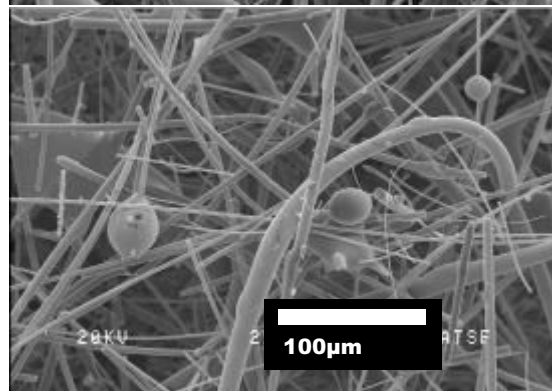
600 °C



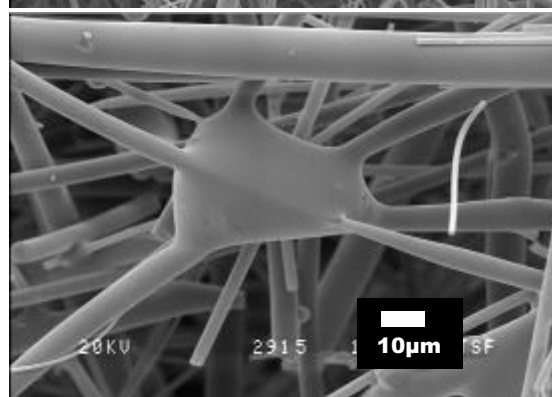
650 °C



700 °C



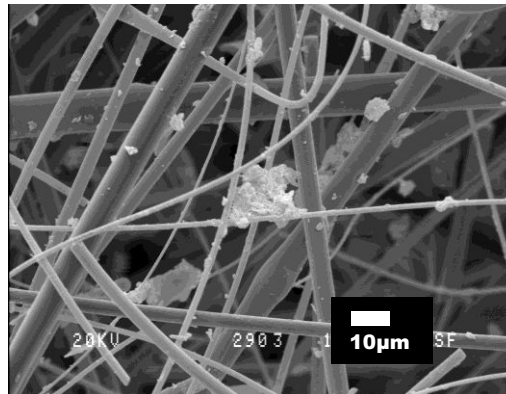
750 °C



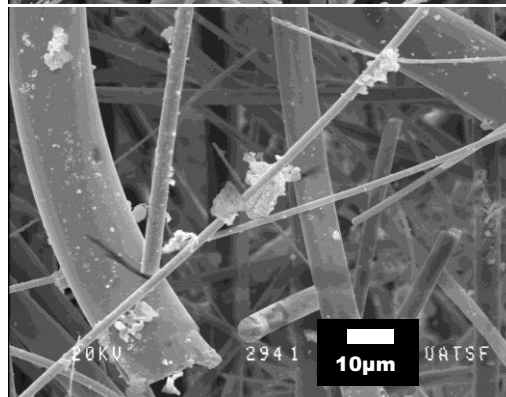
**Figura V.13.** Micrografías SEM de papeles cerámicos con ulexita anhidra como ligante (PCerU) calcinados a 600, 650, 700 y 750 °C durante 2 h.

### PCerC

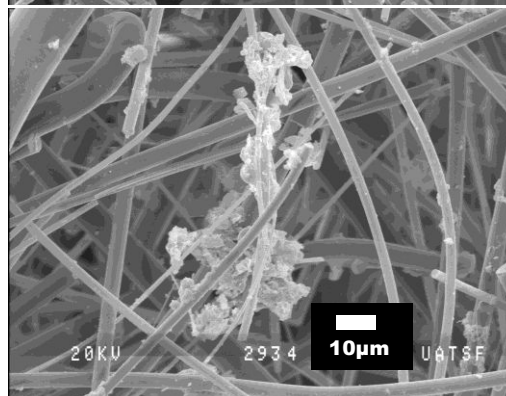
600 °C



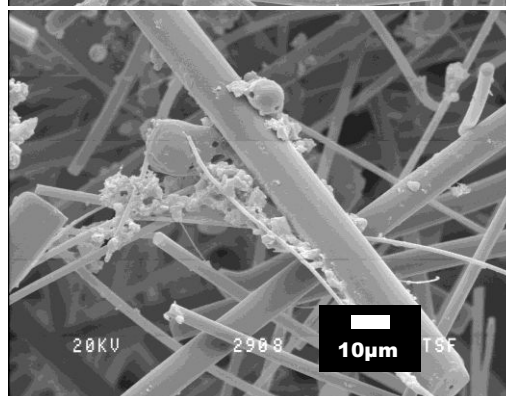
650 °C



700 °C



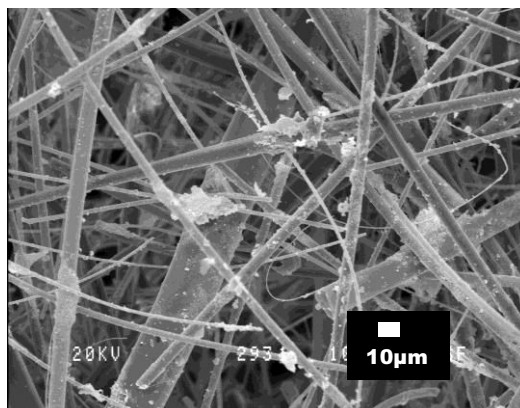
750 °C



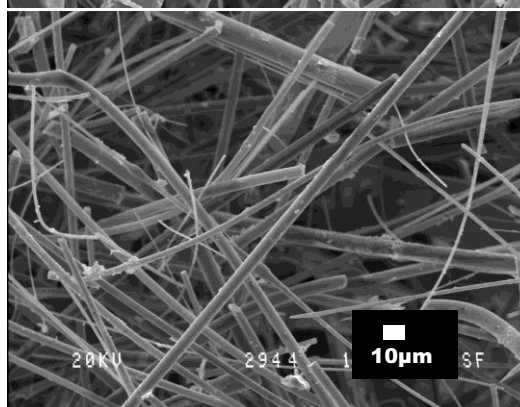
**Figura V.14.** Micrografías SEM de papeles cerámicos con colemanita como ligante (PCerC) calcinados a 600, 650, 700 y 750 °C.

## PCerN

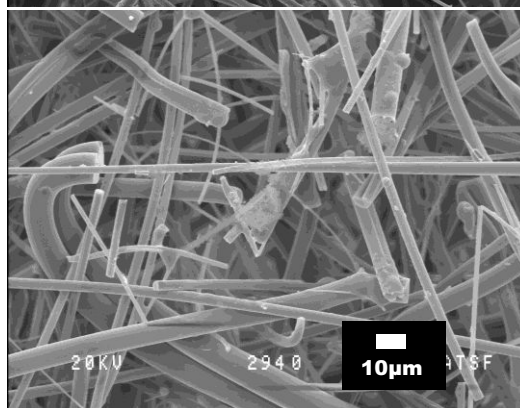
600 °C



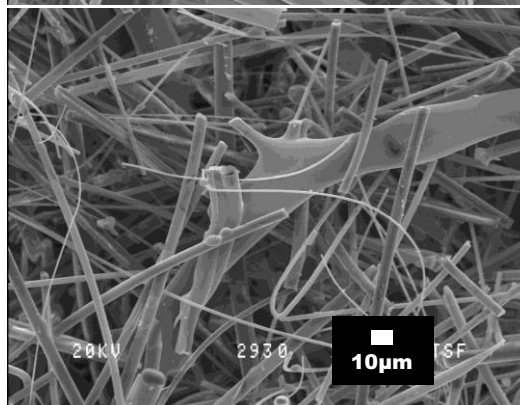
650 °C



700 °C



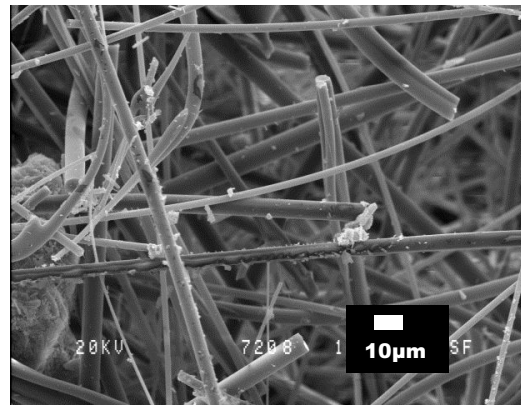
750 °C



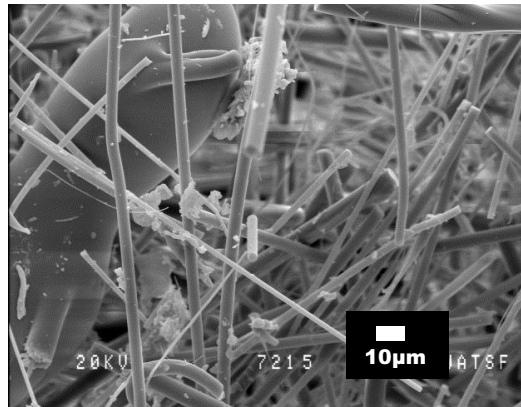
**Figura V.15.** Micrografías SEM de los papeles cerámicos con nobleita como ligante (PCerN) calcinados a 600, 650, 700 y 750 °C.

### PCerH

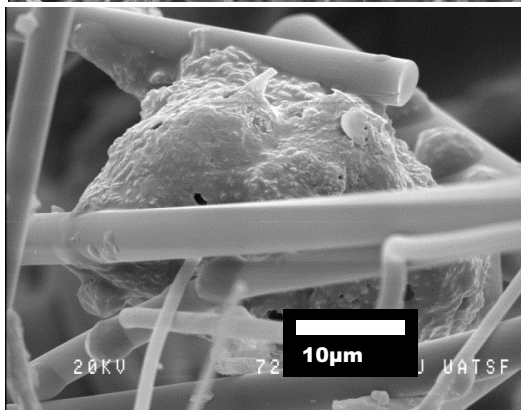
600°C



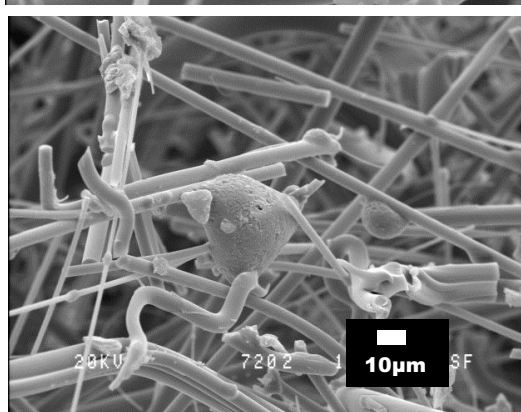
650°C



700°C



750°C



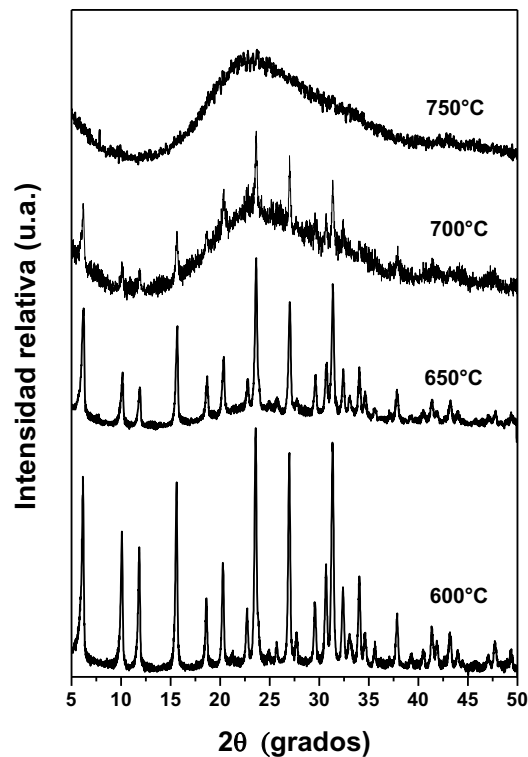
**Figura V.16.** Micrografías SEM de papeles cerámicos con hidroboracita como ligante (PCerH) calcinados a 600, 650, 700 y 750 °C.

### 3.3. Papeles cerámicos zeolíticos con ligantes

#### 3.3.1. Efecto de la temperatura de calcinación en la estructura zeolítica

La Figura V.17 muestra los patrones de DRX de la zeolita NaY en polvo sintetizada calcinada a diferentes temperaturas (600, 650, 700 y 750 °C) durante 2 h. Luego de la calcinación a 600 °C la zeolita presenta picos de difracción que no difieren de la muestra fresca (no se muestra), la cristalinidad es parcialmente reducida luego de la calcinación a 650 °C. Con el aumento de la temperatura los picos de difracción comienzan a decrecer rápidamente y a 750 °C solo se observa un halo amorfo en la región  $2\theta$  de 15° a 40°, correspondiente al colapso de la estructura zeolítica.

El cálculo de los porcentajes de cristalinidad dio como resultado: 83,2; 71,4; 41,4 y 37,9%, respectivamente, valores decrecientes con el aumento de la temperatura de calcinación, desde 600 a 750 °C. Con estos resultados se acota la temperatura de calcinación de los papeles cerámicos zeolíticos, la cual no debe superar los 650 °C en los papeles que tengan zeolita incorporada.



**Figura V.17.** Patrones de difracción de rayos X de zeolita NaY en polvo calcinada a diferentes temperaturas.



### 3.3.2. Incorporación de zeolita en la preparación

#### 3.3.2.1. Cuantificación de la zeolita

El contenido de zeolita en los papeles cerámicos zeolíticos fue estimado mediante mediciones de área específica superficial BET (mostradas en la Tabla V.2) y considerando la ecuación 3, sugerida por Vu et al. (2002), de igual modo a la cuantificación de zeolita en los papeles cerámicos con zeolita preparados sin adición de ligante (Capítulo IV):

$$S_{\text{BET,PCerZ(x)U650}} = S_{\text{BET,ZEOLITA}} * X_{\text{ZEOLITA}} + S_{\text{BET,PCerU650}} * (1 - X_{\text{ZEOLITA}}) \quad \text{Ecuación 3}$$

donde  $S_{\text{BET,PCerU650}}$  corresponde al área específica superficial de la fibra cerámica, la cual constituye el componente principal de los papeles cerámicos sin zeolita y  $X_{\text{ZEOLITA}}$  es la fracción en peso de zeolita.

Como se esperaba, el incremento de la cantidad de zeolita adicionada durante la preparación se vio reflejado en el incremento de la cantidad de la misma en los papeles zeolíticos (Tabla V.2), a pesar del error intrínseco de la técnica de BET.

Con el propósito de analizar el efecto de la adición de borato sobre los microporos de faujasita y corroborar de esta manera que no afectó el área específica superficial de la zeolita, se preparó una mezcla mecánica de zeolita NaY y ulexita anhidra (en proporción másica 90 - 10, respectivamente). El área específica superficial de la mezcla luego de una calcinación a 650 °C durante 2 h fue la misma que la del polvo de faujasita calcinado en iguales condiciones. Esto significaría que los resultados de la cuantificación de zeolita en papeles cerámicos serían confiables.

Como puede notarse en la Tabla V.2 los contenidos de zeolita de los papeles obtenidos mediante la técnica BET son notablemente inferiores a los agregados previamente durante la preparación. Debe considerarse que la cuantificación de zeolita mediante BET solo considera la zeolita expuesta, capaz de adsorber  $\text{N}_2(\text{g})$ . Mediante microscopía SEM se observó que la zeolita incorporada en los papeles cerámicos no solo queda expuesta sino también cubierta por borato sinterizado (estas gráficas se muestran más adelante cuando se describe la morfología en el punto 5.3.2.4). En este último caso, la zeolita cubierta por borato no sería cuantificada por BET. Pero además, esta zeolita tampoco estaría disponible como elemento catalítico o de absorción. La

última columna de la Tabla V.2 cuantifica este porcentaje de zeolita disponible o accesible para reacción.

**Tabla V.2.** Cuantificación de la zeolita mediante BET.

Muestra	Área específica superficial BET ( $S_{BET}$ , $m^2/g$ )	Contenido de zeolita por BET ( %p/p)*	Contenido de zeolita agregado (%p/p)	Zeolita disponible (%)
PCerU650	14	0	0	-
PCerZ(1,2)U650	18,6	1,2	10,5	11,4
PCerZ(5,7)U650	36,4	5,7	19,0	30,0
PCerZ(8,4)U650	47,2	8,4	32,0	26,3
Zeolita NaY (650 °C - 2 h)	407	100	-	
Zeolita NaY + 10 %p/p de ulexita anhidra (650 °C - 2 h)	396	90,0	-	

\* %p/p zeolita calculado como  $100 \cdot X_{ZEOLITA}$ , obteniendo  $X_{ZEOLITA}$  de la Ecuación 3.

Los valores que aparecen en la última columna corresponden al porcentaje de dividir la segunda por la tercera columna de la Tabla V.2 y que se calcularon según:

$$\%_{zeolita \text{ disponible}} = \frac{\text{Contenido de zeolita por BET (\%p/p)}}{\left[ \frac{g_{zeolita \text{ preparación}}}{(g_{zeolita} + g_{borato} + g_{f.cerámicas}) \text{ preparación}} \right]}$$

Debe además considerarse que una parte de la zeolita incorporada en la preparación se pierde con el agua de preparación en la etapa de formación, más adelante se analizará este punto.

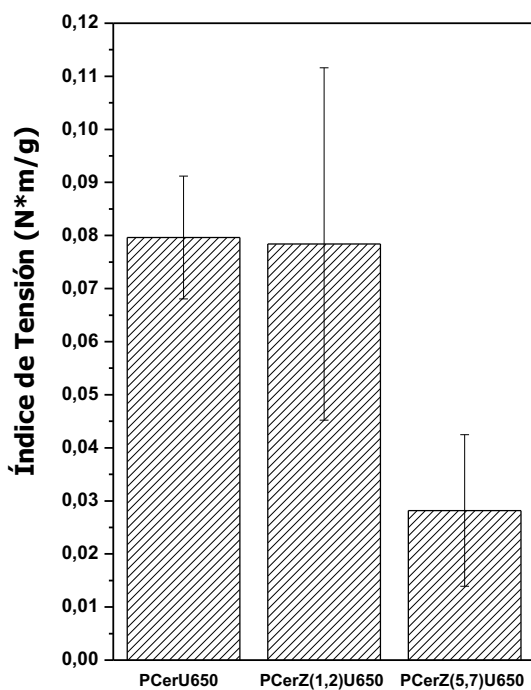
### 3.3.2.2. Efecto de la adición de zeolita en las propiedades mecánicas

Para la preparación de papeles cerámicos con zeolita la temperatura de calcinación debió limitarse a la más baja posible con el propósito de preservar las propiedades intrínsecas de la zeolita NaY (cristalinidad, volumen de poro, etc.). Como se discutió anteriormente, el valor de 650 °C puede ser considerado una temperatura de calcinación aceptable considerando la incorporación de la zeolita NaY a los papeles

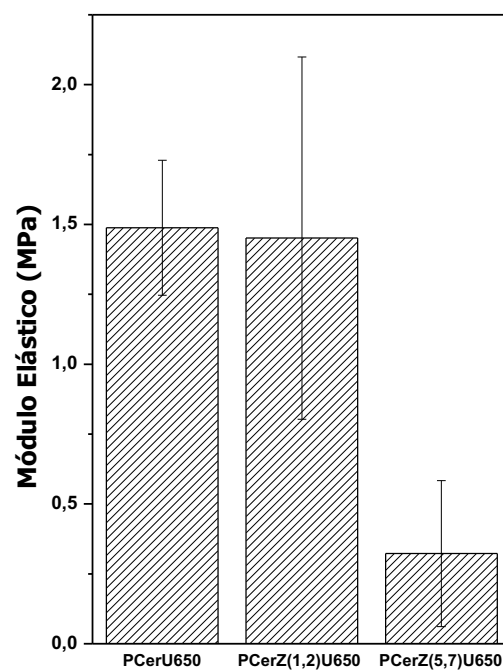
cerámicos. Para esta temperatura de calcinación, las Figs. V.18 y V.19 muestran buenas propiedades mecánicas para PCerU. Por esta razón, la adición de zeolita fue analizada en la formulación de papel basada en el empleo de ulexita como ligante y calcinada a 650 °C.

La Figura V.18 muestra comparativamente la fuerza de tensión de los papeles cerámicos con diferentes contenidos de zeolita NaY. Como era de esperar, la resistencia a la tracción del papel es afectada por la presencia de la zeolita. El valor de IT es reducido en un 64% cuando se incorporó 5,7 %p/p de zeolita en el papel cerámico.

Sin embargo, la adición de 1g de zeolita [PCerZ(1,2)U650] no afecta la resistencia del papel. La Figura V.19 muestra el efecto del agregado de zeolita en el módulo elástico específico y el resultado es similar al de IT, pero más pronunciado en el caso del papel que contiene 5,7 %p/p de zeolita NaY [PCerZ(5,7)U650]. Por otra parte el papel que contiene 8,4 %p/p de zeolita [PCerZ(8,4)U650] no pudo ser ensayado ya que perdió notablemente la resistencia mecánica siendo dificultosa su manipulación. La resistencia del papel y la carga de zeolita, el papel PCerZ(1,2)U650 resultó fácil de manejar, permitiendo ser doblado y enrollado sin romperse, lo cual resalta su potencial aplicación.



**Figura V.18.** Índice de tensión de los papeles con y sin zeolita.



**Figura V.19.** Módulo elástico de los papeles con zeolita.

### 3.3.2.3. Estudios térmicos de los papeles

Los termogramas de los papeles con zeolita preparados presentan dos procesos de pérdida de peso (Figura V.20): el primero es causado por la eliminación de agua y el segundo debido al quemado de la celulosa. El análisis SDTA (Figura V.21) para PCerU (es similar para los otros papeles, no se muestran todos) presenta dos picos: uno a 341 °C relacionado con la carbonización y oxidación térmica de la celulosa y un segundo pico a 469 °C, atribuido a la oxidación del carbón.

La destrucción de la matriz zeolítica a temperaturas superiores a 750 °C, detectadas por DRX, no fueron evidenciadas en las curvas de TGA y SDTA.

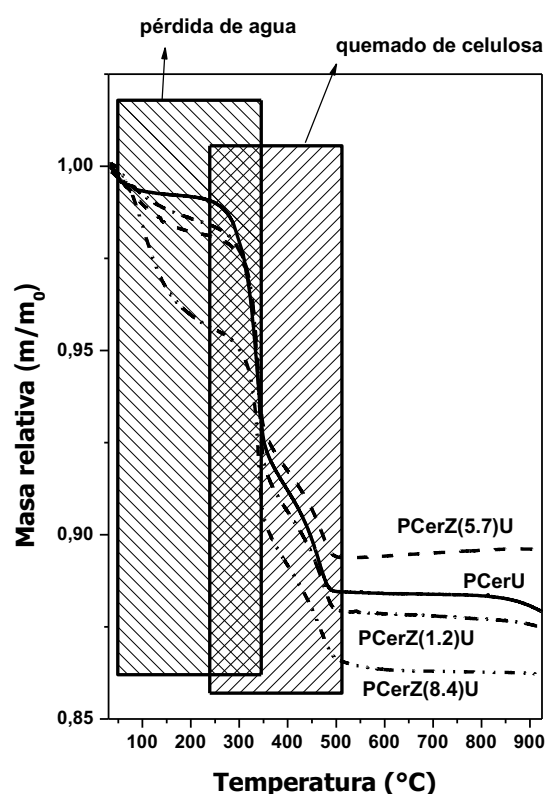


Figura V.20. TGA de los papeles cerámicos con zeolita sin calcinar.

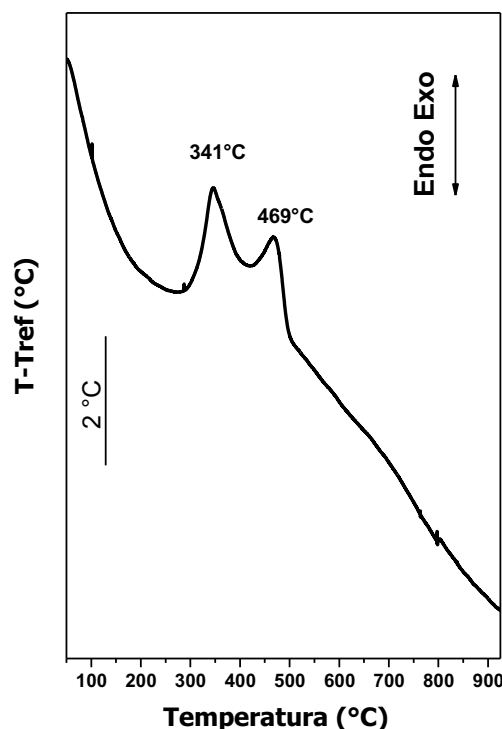
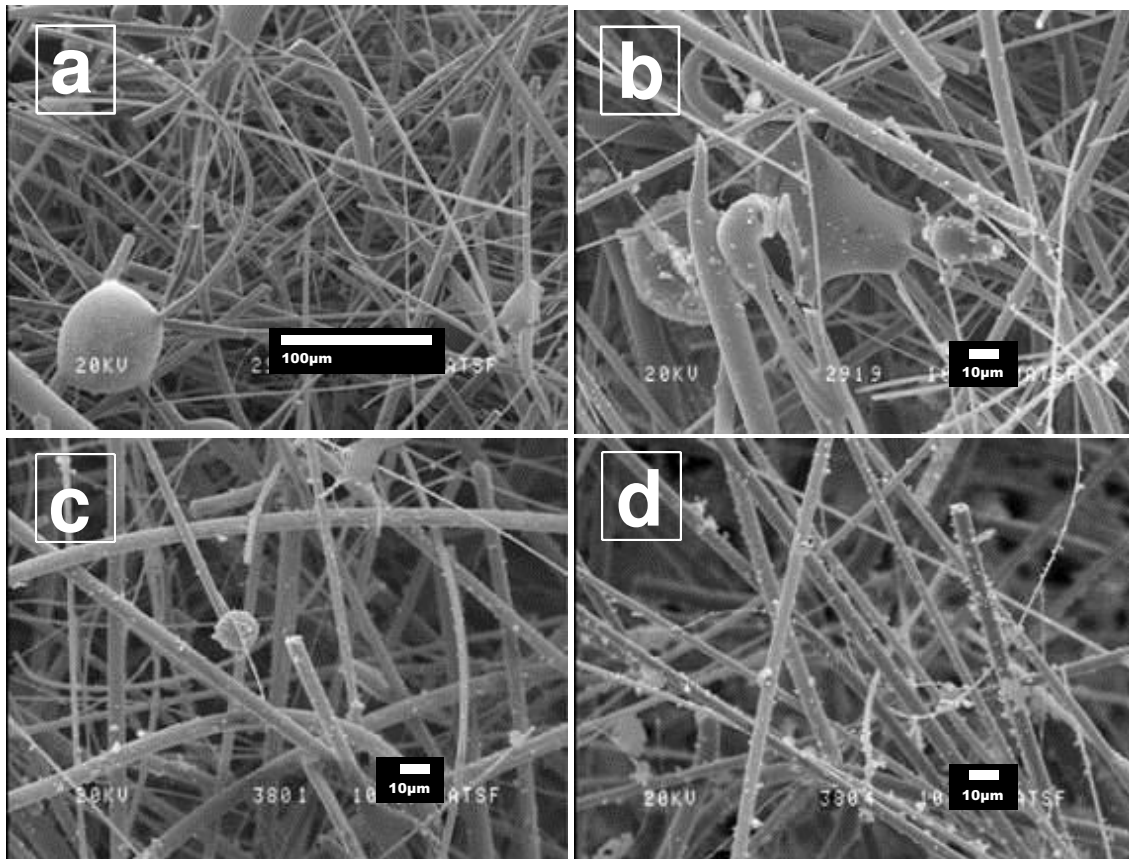


Figura V.21. SDTA del PCerU en corriente de aire.

### 3.3.2.4. Morfología

Se realizaron ensayos de microscopía electrónica de barrido de las muestras con zeolita calcinadas a una temperatura tal que se preserve tanto la estructura de la faujasita como las propiedades mecánicas del papel. Por ello se analizaron las muestras calcinadas a 650 °C - 2 h. En la Figura V.22 se muestran los papeles con distinta proporción de zeolita en su formulación: 1,2; 5,7 y 8,4 %p/p de zeolita (Fig. V.22.b, c y

d, respectivamente) y el papel sin zeolita (Fig. V.22.a). Como puede verse la zeolita se adhiere tanto a las fibras como al material ligante.

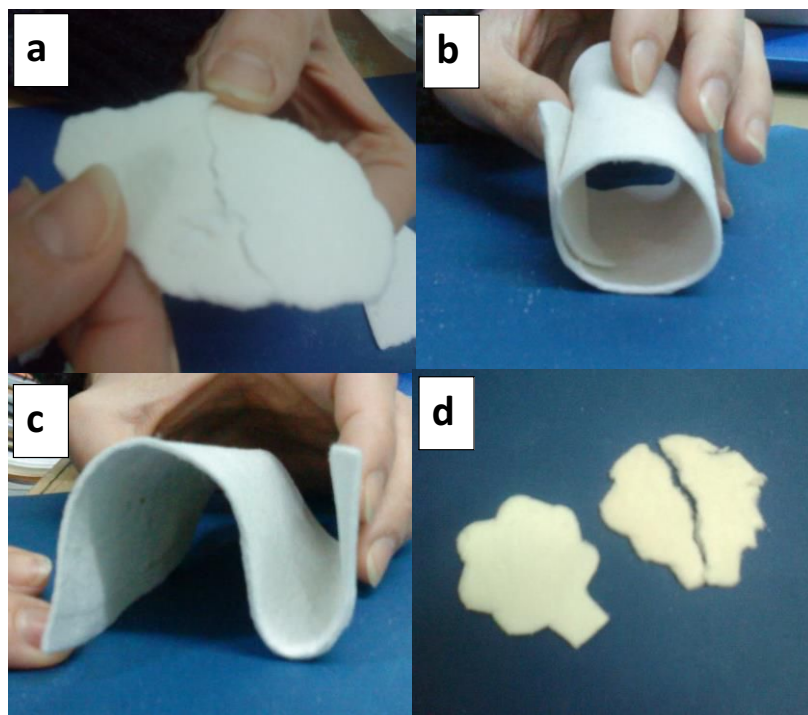


**Figura V.22.** Micrografías SEM de papeles cerámicos zeolíticos con ulexita anhidra como ligante. Efecto de la cantidad de zeolita agregada en la morfología de los papeles. **a.** PCerU650, **b.** PCerZ(1,2)U650, **c.** PCerZ(5,7)U650 y **d.** PCerZ(8,4)U650.

Para comparar la fácil manipulación de los papeles cuando se añaden compuestos de borato con los preparados sin la adición de aglutinante, la Figura V.23 muestra cómo los papeles formados empleando boratos en su preparación pueden ser fácilmente doblados y cortados. Pueden observarse los bordes suaves del árbol cortado del papel cerámico preparado con un aglomerante en comparación con el corte del papel cerámico sin boratos.

No resulta sencillo comparar las propiedades mecánicas de las estructuras cerámicas flexibles desarrolladas en este trabajo de tesis con datos reportados de la bibliografía. No obstante, considerando una manta comercial constituida por fibras de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CeraTex® 3170 Ceramic Fiber Paper) de la que se reportan los datos de densidad ( $0,16 \text{ g/cm}^3$ ) y fuerza de tracción ( $172370 \text{ N/m}^2$ ) es posible calcular el índice

de tensión: 1,1 N.m/g. Si bien este valor es mayor al que presentan los papeles cerámicos aquí desarrollados (que varía aproximadamente entre 0,1 y 0,2 N.m/g), como se muestra en la Fig. V.23 los papeles cerámicos preparados son fáciles de manipular y flexibles, de modo tal que se pueden plegar y enroscar. Más aún debe tenerse presente que la manta cerámica comercial citada más arriba emplea en su preparación suspensiones coloidales de  $Al_2O_3$ , mientras que en los papeles aquí desarrollados se usan como ligantes compuestos minerales provenientes de una cantera del norte argentino, que son económicos y de los que fácilmente se puede disponer.



**Figura V.23.** Mejora en la flexibilidad de los papeles mediante el agregado de compuestos de borato. **a.** Papel cerámico preparado sin la adición de borato, **b** y **c.** Papeles cerámicos preparados con agregado de boratos (PCerU650) y **d.** “Árboles” cortados del papel cerámico con (izquierda) y sin (derecha) boratos.

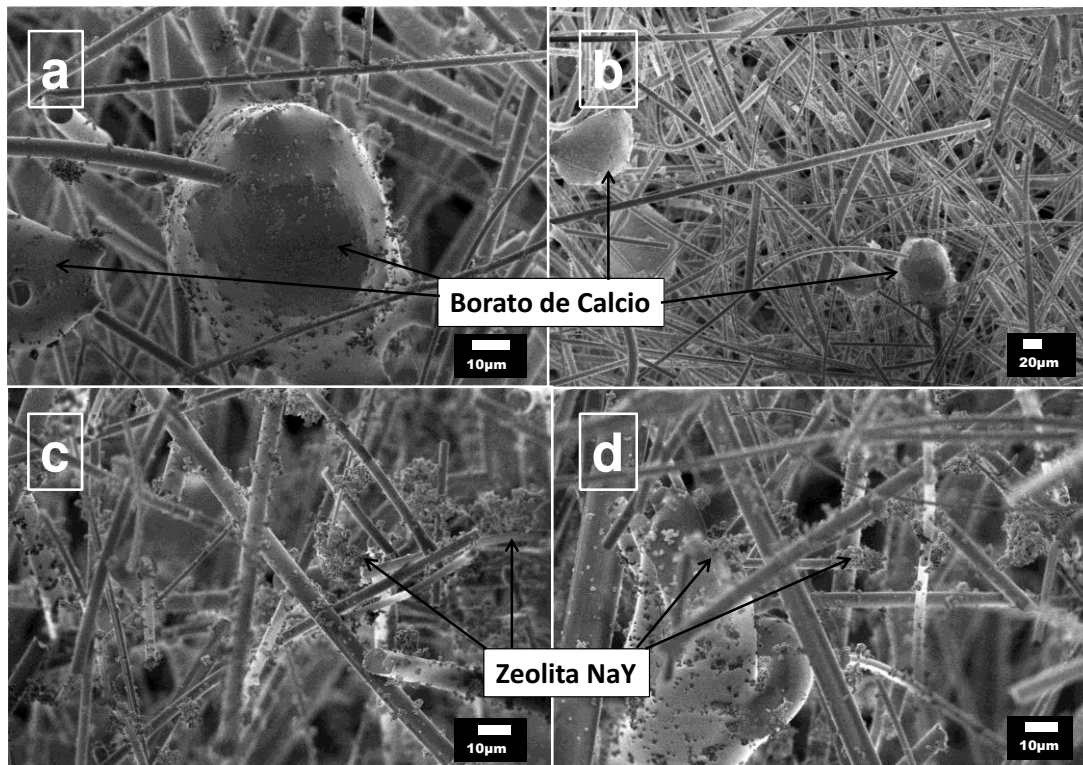
Para tener una mejor apreciación de las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos se presentan a continuación los valores típicos que se obtienen para papeles celulósicos, reportados en bibliografía. Para papeles de diario o impresión de baja calidad se reporta un IT de 20 a 40 N.m/g con un ME de 1200 MPa [Scott, W. E. (1989)] mientras que para papel higiénico (4 calidades diferentes) los valores de IT se ubican entre 6,0 y 7,0 N.m/g [Otero D’Almeida, M. L. y M. A. Zanuttini (2012)].

Si bien las propiedades mecánicas de los papeles celulósicos son muy superiores a las propiedades de los papeles cerámicos, debido a la alta resistencia de la celulosa, a lo largo de este trabajo de tesis se logró conformar una estructura a partir de fibras cerámicas que permite una fácil manipulación (Figura V.23).

### **3.3.3. Incorporación de zeolita luego de la preparación del papel cerámico**

#### **3.3.3.1. Método Spray**

Como puede observarse en las imágenes de la Figura V.24 las partículas de zeolita, cuyo tamaño está en el orden de los 500 nm, se distribuyen a través de toda la estructura. La forma de distribución es abundante y heterogénea ya que existen zonas de aglomeración de partículas y zonas en las cuales no se verifica su presencia. Las partículas más grandes ( $>10 \mu\text{m}$ ) son atribuidas al ligante, que al comenzar a sinterizarse con la temperatura actúa como nexo entre las fibras. Las fibras que se observan son fibras cerámicas (como en todas las micrografías de papeles cerámicos calcinados) debido a que las fibras celulósicas no se encuentran en la estructura ya que al calcinar estos papeles se elimina todo tipo de materia orgánica. Mediante la técnica SEM no se observaron diferencias en la utilización de diferentes solventes y es tema a profundizar en futuras investigaciones.



**Figura V.24.** **a** y **b**. Micrografías SEM de papeles cerámicos a los que se les incorporó zeolita NaY por el Método Spray. Detalle de partículas de borato de calcio distribuidas en la estructura. **c** y **d**. Zeolita NaY en el papel distribuidas en las partículas de borato y en las fibras cerámicas.

Por el método de spray se logra incorporar zeolita a la matriz de la manta cerámica en forma abundante (Figura V.24) y de alguna manera limitar el tamaño de partícula que se incorpora a la estructura, no obstante la técnica presenta su mayor inconveniente en la reproducibilidad. La cantidad de zeolita que se incorpora puede variar mucho aun cuando se haya realizado el mismo procedimiento, por lo cual es conveniente el empleo de una técnica más efectiva y reproducible. Mediante DRX no se observa la presencia de zeolita.

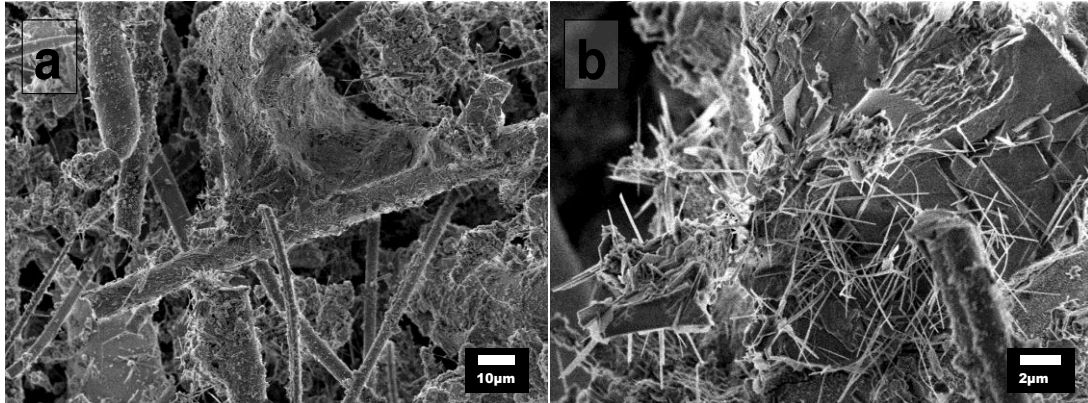
### 3.3.3.2. Método Dry Gel

Se ensayó este método tanto sobre papeles cerámicos como sobre papeles celulósicos. Luego de sumergir los papeles en el gel precursor, los mismos resultaron atacados por la alcalinidad de esa solución siendo el papel celulósico más resistente que el cerámico. Luego de la síntesis se retiraron los mismos, se lavaron y secaron. El papel cerámico resultó completamente disgregado perdiendo su cohesión, lo que se atribuyó a la alta alcalinidad del gel precursor que provocó un ataque sobre las fibras cerámicas. En las Figuras V.25 y V.26 se muestran imágenes SEM de estos papeles luego de la

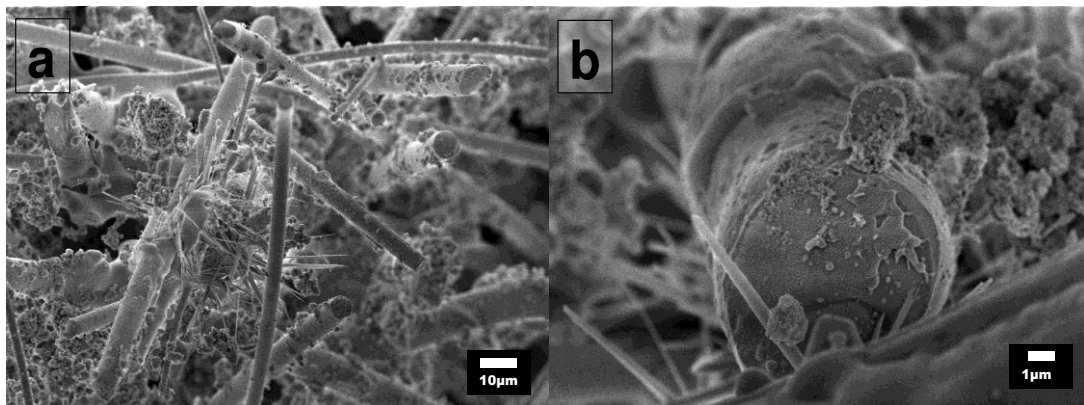


síntesis dry gel, donde si bien se observa que existe un desarrollo de zeolita sobre el mismo, también se pueden ver nuevas estructuras tipo “espinas”, atribuidas al ataque por excesiva alcalinidad.

Por otro lado el papel celulósico se endureció y oscureció, el crecimiento de zeolita sobre el mismo fue muy heterogéneo y débil (no se muestra), y la calidad del papel resultante resultó muy comprometida.



**Figura V.25.a y b.** Síntesis dry gel de papel cerámico sin calcinar.



**Figura V.26.a y b.** Síntesis dry gel de papel cerámico calcinado.

Por el método de dry gel los resultados no fueron los esperados y se descarta el uso de esta técnica en estas condiciones de preparación. La alta alcalinidad ataca las fibras cerámicas y celulósicas, provocando la aparición de nuevas estructuras morfológicas, como se observa en las Figuras V.25 y V.26.

## 4. Optimización de las Propiedades Mecánicas Variando la Cantidad y Granulometría de los Boratos Agregados

### 4.1. Variación de la granulometría de la ulexita incorporada

Se tomaron micrografías de papeles preparados con ulexita anhidra sin calcinar y como se muestra en la Figura V.27, se puede apreciar la presencia de celulosa, necesaria en la etapa de formación del papel y también partículas de borato de diferentes tamaños y fibras cerámicas sobre las mismas, lo que sugiere la posibilidad de estudiar el efecto del tamaño de partícula del ligante en la preparación con el objetivo de optimizar propiedades mecánicas.

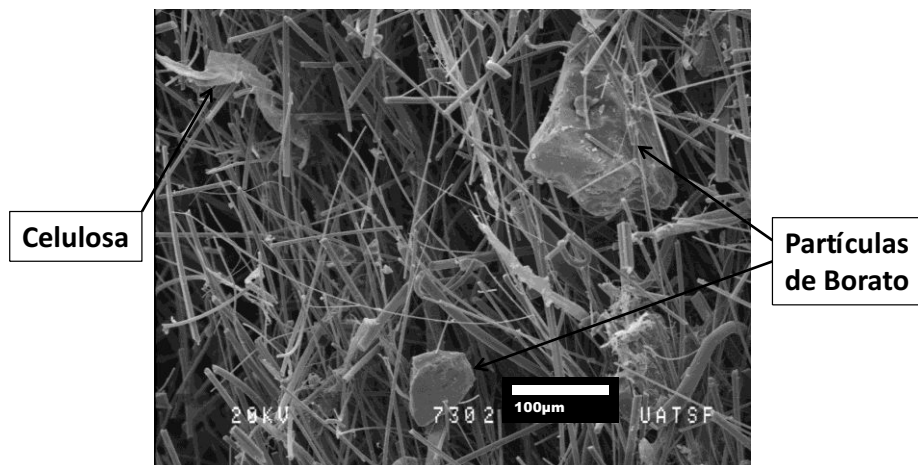


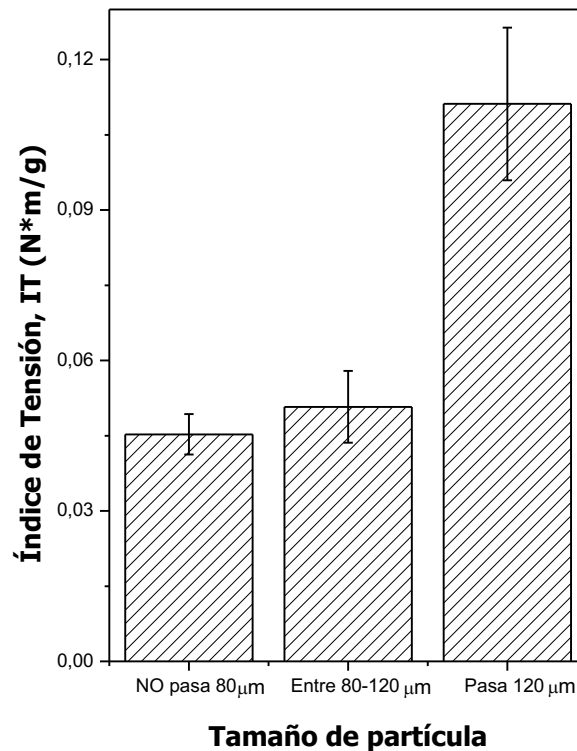
Figura V.27. Papel cerámico con ulexita sin calcinar.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la granulometría del ligante en las propiedades mecánicas se realizaron papeles cerámicos utilizando 1,55 g de ulexita anhidra ( $B_5O_9NaCa$ ) comercial en diferentes granulometrías:

- Partículas retenidas por tamiz de 80 mesh ( $>177 \mu m$ )
- Partículas entre 80 - 120 mesh (entre  $177 - 125 \mu m$ )
- Partículas que pasan tamiz de 120 mesh ( $<125 \mu m$ )

Una vez conformados los papeles agregando este ligante en la misma cantidad pero con diferente granulometría, los papeles se calcinaron a  $700 \text{ }^\circ\text{C} - 2 \text{ h}$ , temperatura a la cual se obtuvieron las mejores propiedades mecánicas utilizando ulexita. La tendencia que puede apreciarse en los resultados de la Figura V.28 indicaría que la disminución del tamaño de partícula tiene un efecto creciente en la resistencia mecánica de los papeles, que se traduce a través de un aumento paulatino en su índice de tracción. No

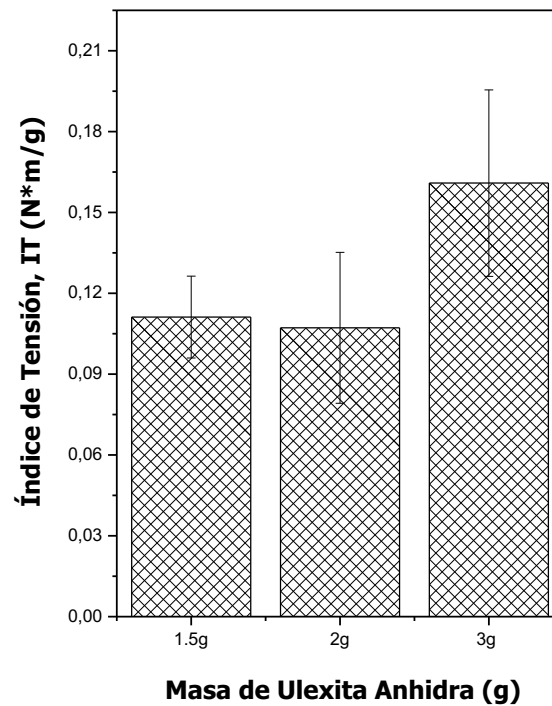
obstante esta mejora en las propiedades mecánicas, la disminución del tamaño de partícula de la ulexita más allá de 125  $\mu\text{m}$  no mejora los papeles cerámicos obtenidos puesto que partículas muy pequeñas de borato conducen a un incremento marcado en la viscosidad de la suspensión fibrosa, que no permiten la preparación del papel.



**Figura V.28.** Índice de tensión de papeles cerámicos calcinados a 700 °C - 2 h vs tamaño de las partículas de ulexita anhidra.

#### **4.2. Variación de la cantidad de ulexita agregada**

Se estudió el efecto de la cantidad de borato agregada en la formulación. Para ello se realizaron papeles con diferentes cantidades de ulexita anhidra (de tamaño <125  $\mu\text{m}$ ): 1,55; 2; 3 y 4 g, que representan respectivamente: 20,5; 25; 33,3 y 40 %p de la masa agregada en la preparación. Posteriormente, los mismos se calcinaron a 700 °C - 2 h y se realizaron los ensayos mecánicos. En la Figura V.29 se pueden observar las diferencias de los distintos papeles, aumentando la resistencia con la cantidad de borato agregado, llegándose a un punto máximo del índice de tracción para la preparación con 3 g, aunque con una variabilidad grande, que en ocasiones puede asemejarse al índice de tensión del papel fabricado con 2 g de borato. Con 4 g de ulexita los papeles presentaron un aspecto muy frágil y quebradizo lo que imposibilitó todo tipo de análisis.



**Figura V.29.** Índice de tensión de papeles cerámicos calcinados a 700 °C - 2 h vs masa de ulexita anhidra agregada.

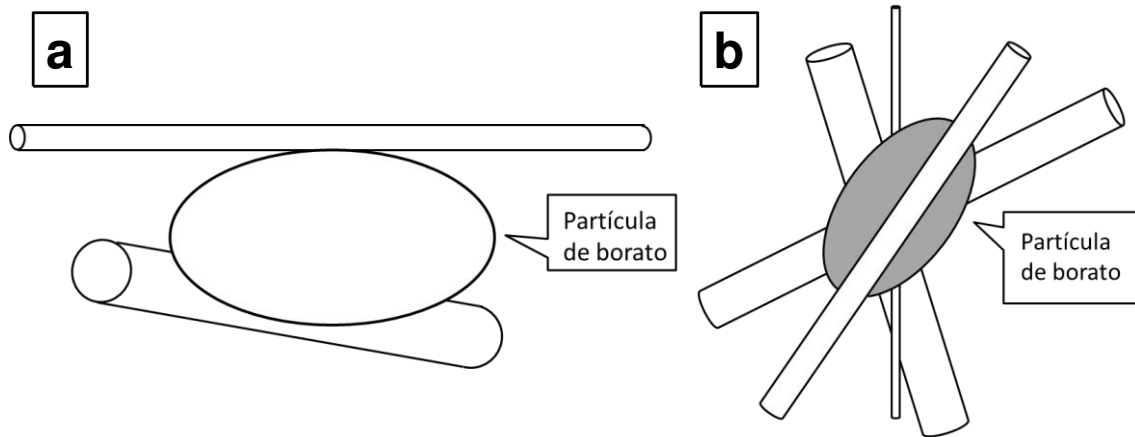
Como corolario de estas experiencias se puede observar que entre 1,55 y 3 g se encuentra la cantidad óptima de ulexita a agregar en la preparación y que a medida que se aumenta la cantidad de borato, los papeles se tornan más quebradizos y poco manipulables.

### **4.3. Mecanismos posibles de acción de los boratos**

Según los ensayos mecánicos y las fotos de microscopía electrónica de papeles con diferentes boratos podría pensarse que ocurren los siguientes mecanismos:

#### **4.3.1. Creación de puntos de unión**

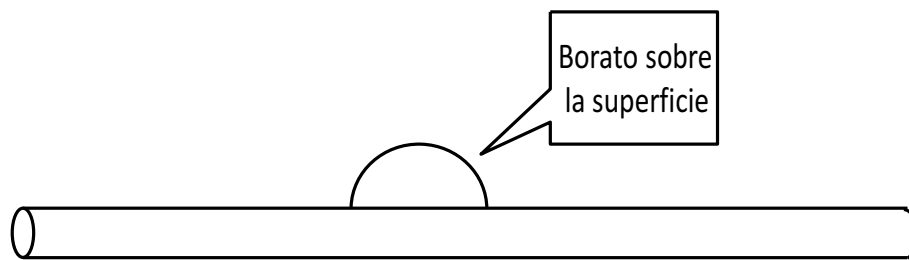
Partículas grandes de borato (tamaño aproximado entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ , mayor que el diámetro de las fibras) pueden soldarse a dos o más fibras haciendo de puntos de unión (Figura V.30.a y b). Esto es solo posible con las partículas grandes que presenta la ulexita y ocurre al calcinar el papel cerámico con el ligante a elevada temperatura, etapa durante la cual las partes de borato tienden a ablandarse.



**Figura V.30.** Esquema del mecanismo de creación de puntos de unión entre las fibras por las partículas de borato grandes. **a.** Unión de dos fibras y **b.** Unión de varias fibras.

#### 4.3.2. Creación de rugosidad en las fibras

Partículas de borato chicas (tamaño aproximado entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ , de diámetro similar al de las fibras) pueden sinterizarse, pegándose sobre las fibras. Esto puede dificultar el desprendimiento de las fibras y puede dar resistencia a la tensión en el lecho. Para este tamaño de partícula de borato el mecanismo de creación de puntos de unión no puede establecerse porque la partícula es muy pequeña (Fig.V.31).



**Figura V.31.** Esquema del mecanismo de acción de las partículas de borato pequeñas.

#### 4.3.3. Mecanismos de acción conjunta

Si se toma la fracción de ulexita que pasa 120 mesh, se pueden tener ambos mecanismos (creación de puntos de unión para partículas más grandes y aumento de rugosidad de las fibras cerámicas para partículas más chicas). Las partículas pequeñas tendrían el inconveniente de que podrían agruparse y sinterizar en agregados. Sin embargo, en las fotos (Figura V.13) estos agregados no alcanzan los tamaños de las partículas de ulexita anhidra molida.

## 5. Mejoras en la Retención – Papeles con Doble Gramaje

Con respecto a la pérdida de material cabe aclarar que existe una pérdida inherente a la técnica en la malla de la máquina formadora, que puede verse acentuado con el uso de agregados de partículas de mayor tamaño, por lo que, y en concordancia con el punto anterior, resulta indispensable utilizar partículas de baja granulometría. En la Figura V.32 se muestra como queda la malla luego de retirarse el papel de la misma cuando no se realiza el tamizado adecuado. En mayor o menor medida siempre queda algo de material retenido en el tamiz. Este mismo problema se suscita también en el papel secante y en las láminas de chapa empleados durante el retiro de la hoja de la máquina formadora y en la etapa de prensado, respectivamente.

Otro factor que incide en la retención es el tiempo de drenaje, determinado por el tipo de máquina formadora empleada. Altas velocidades reducen la retención [Eklund, D. y T. Lindström (1991)], bajas velocidades la mejoran pero también podrían conducir a una estratificación indeseada de los agregados y a una distribución heterogénea del material.



**Figura V.32.** Foto de la malla de la máquina formadora luego de retirar el papel cerámico con zeolita sin controlar el tamaño de partícula de borato agregada.

Se debe tener en cuenta que el proceso de retención comienza con la formación de una primera “mata” de grandes fibras capturadas por la malla las cuales a su vez van capturando progresivamente las fibras más pequeñas y los finos, mientras que al mismo tiempo se van ocluyendo los poros provocando en su conjunto el aumento del espesor

de la mata. Consecuentemente se puede decir que a mayor gramaje, mayor retención [Eklund, D. y T. Lindström (1991)].

### **5.1. Preparación de los papeles con doble gramaje**

Con la idea de mejorar la retención mecánica de agregados (ver Tabla V.2) se prepararon 3 papeles utilizando el doble de carga (doble gramaje,  $\approx 550 \text{ g/m}^2$ ), que se denominaron:

- **PCerU650D**
- **PCerZU650D**; utilizando 1 g de zeolita
- **PCerPtU650D**; utilizando 1 g de zeolita intercambiada al 1% con Pt.

Bajo agitación suave se utilizaron: 10,0 g de fibras cerámicas, 1,5 g de fibras celulósicas, 3,12 g de ligante ulexita y 66 ml de solución de PVAm (1 g/l), que se incorporaron a 1000 ml de solución de NaCl (0,01N). En el caso de los papeles con zeolita y zeolita intercambiada con Pt, se incorporó 1 g de la misma (masa húmeda) previa dispersión en ultrasonido durante 30 minutos. Luego de 3 minutos de agitación, se agregaron 42 ml de solución del polímero A-PAM (0,39 g/l).

Las hojas se secaron como todas las otras y finalmente se calcinaron en aire a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

### **5.2. Retención de sólidos inorgánicos**

La retención fue estimada a partir del contenido de cenizas de las hojas, determinado por pesada luego de ser calcinadas a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  - 2 h y considerando la masa total seca de los sólidos inorgánicos agregados en la preparación (fibras cerámicas, borato y zeolita) (Tabla V.3).

**Tabla V.3.** Determinación de las cantidades presentes en cada etapa del proceso.

<b>Muestra</b>	<b>Masa de componentes inorgánicos agregados</b>	<b>Masa de componentes inorgánicos retenida (masa de la hoja calcinada, g)</b>	<b>Porcentaje de sólidos inorgánicos retenidos</b>
PCerU650D	13,12	11,93*	91
PCerZU650D	13,89	11,26	81
PCerPtU650D	13,89	11,88	85,5

\* Valores promedio correspondiente a tres preparaciones.

Para calcular la retención de sólidos inorgánicos se realizó lo siguiente:

$$\% \text{ Sólidos Inorgánicos Retenidos} = \frac{\text{Masa inorgánicos retenidos (g)}}{\text{Masa inorgánicos agregados (g)}} * 100$$

Como se muestra en la Tabla V.3 existe un alto porcentaje de retención y el mismo es mayor para papeles sin zeolita (91 %), mientras que para los papeles con zeolita y Pt-zeolita el porcentaje de retención se encuentra entre 81 y 85,5%. Estos resultados son similares a los encontrados en bibliografía [Ichiura, H. et al. (2001)].

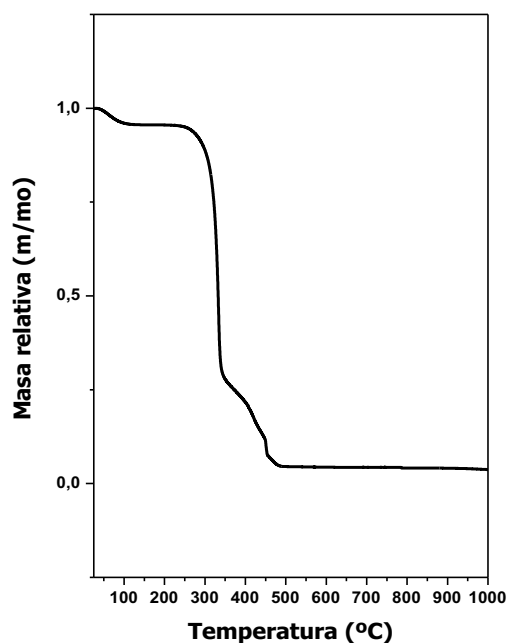
### **5.3. Pérdida por efluentes**

Modificando la granulometría de la ulexita agregada y minimizando el efecto indeseado mostrado en la Figura V.32 se evaluó la cantidad de finos no retenidos mediante un método indirecto, empírico, que consistió en tomar una muestra del efluente de la máquina papelera, filtrar (para realizar esta etapa se utilizaron filtros de fibra de vidrio), secar, pesar y por último referir al volumen total. Con ese valor se estimó un porcentaje aproximado de pérdida de material que no alcanza a ser retenido y se elimina con el agua de preparación. Incluye a todo material que no fue retenido durante la formación de la hoja, cuyo tamaño de partícula es inferior a la abertura de la malla de la máquina formadora, y/o que no fue recubierto por los polielectrolitos. Es decir, el porcentaje de materiales eliminado en efluentes es todo material que no fue retenido ni por el filtro ni por la acción de los polielectrolitos.

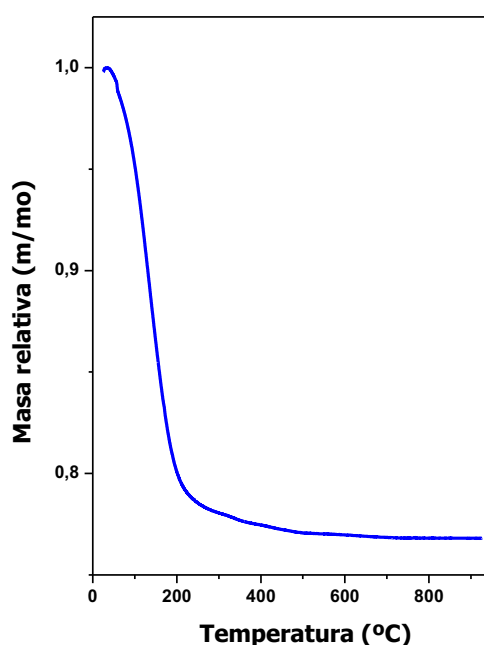
$$\% \text{ Pérdidas efluente} = (\text{Masa}_{\text{filtro + efluente}} - \text{Masa}_{\text{filtro}}) * \left( \frac{\text{Volumen}_{\text{total}}}{\text{Volumen}_{\text{filtrado}}} \right) * 100$$

Mediante los ensayos de TGA se determinaron los porcentajes de humedad (Figuras V.33 y V.34), el borato es anhidro (Figura V.8) y de igual manera las fibras cerámicas.





**Figura V.33.** TGA de las fibras celulósicas, pulpa kraft de pino reciclada.



**Figura V.34.** TGA de la zeolita NaY utilizada en las preparaciones.

Inicialmente el estudio comenzó a realizarse con los papeles de bajo gramaje y posteriormente se extendió a los papeles de doble gramaje (Tabla V.4).

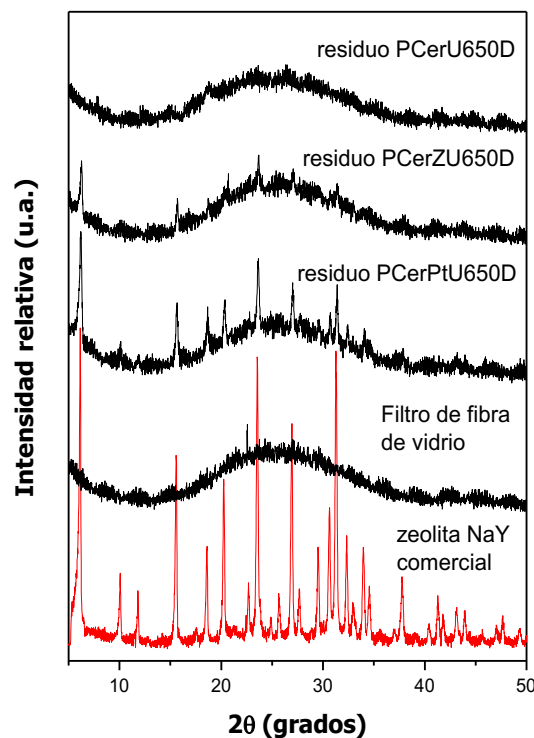
**Tabla V.4.** Porcentaje estimado de material que se pierde en el efluente en la preparación de papeles utilizando distintos boratos, con y sin zeolita y papeles con doble gramaje.

Preparación de	Masa seca total agregada en la preparación de los papeles (Mt, g)*	Masa seca total eliminada en efluentes (g)	% de material eliminado en efluentes
PCerU650	8,04	0,051	0,6
PCerC650	8,04	0,102	1,3
PCerN650	8,04	0,017	0,2
PCerZU650**	9,58	0,914	9,5
PCerZC650**	9,58	0,417	4,4
PCerZN650**	9,58	0,757	7,9
PCerU650D	15,21	0,063	0,4
PCerZU650D	15,98	0,112	0,7
PCerPtU650D	15,98	0,175	1,1

$$* Mt = M_{zeolita} * X_{zeolita} + M_{NaCl} * X_{NaCl} + (V_{APAM}/1000) * \delta_{APAM} + (V_{PVam}/1000) * \delta_{PVam} + M_{celulosa} * X_{celulosa} + M_{cerámica} * X_{cerámica} + M_{borato} * X_{borato}$$

\*\* La cantidad de zeolita agregada en la preparación de estos papeles fue 1,54 g de zeolita (seca previamente).

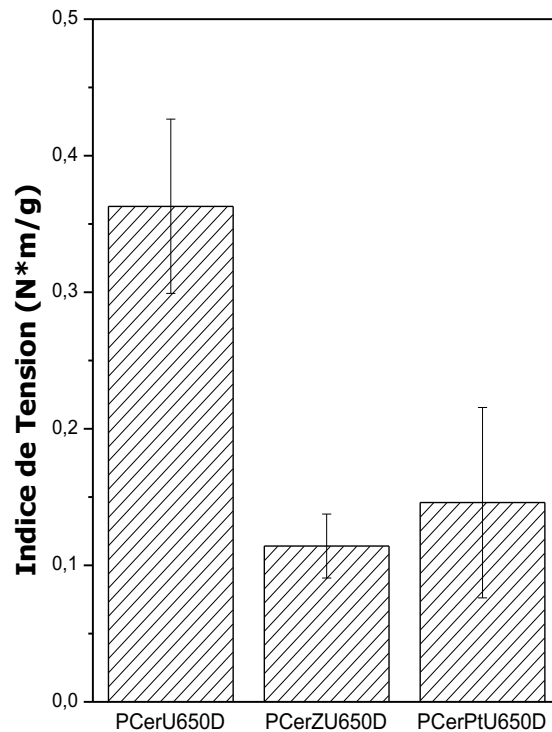
De los resultados de la Tabla V.4 se puede afirmar que la pérdida de material en su mayoría se debe a zeolita. El incremento del gramaje en los papeles genera una mejoría notable en la contención de los componentes. Para chequear esto se analizó por difracción de rayos X el material filtrado depositado sobre el filtro de fibra de vidrio. Como se puede notar en la Figura V.35, la pérdida por efluentes corresponde en su mayor parte a zeolita. Si se compara el difractograma del residuo obtenido por filtración y secado luego de la preparación del papel con zeolita (PCerZU650D) con el difractograma del residuo correspondiente a la preparación del papel con Pt-zeolita (PCerPtU650D) se observa que el porcentaje de pérdidas varía de preparación en preparación.



**Figura V.35.** DRX de los materiales filtrados luego de cada preparación. Estas muestras se analizaron directamente colocando el filtro en el lugar en donde se coloca el portamuestras del difractómetro.

### 5.4. Propiedades mecánicas

Como se puede apreciar en la Figura V.36 los papeles con zeolita y Pt-zeolita disminuyen marcadamente su resistencia. La diferencia que puede observarse entre los papeles con zeolita (PCerZU650D) y los papeles con Pt-zeolita (PCerPtU650D) no es significativa y puede atribuirse al error intrínseco de la técnica que proporciona resultados bastante variables (la línea en las barras corresponde a la desviación estándar).



**Figura V.36.** Índice de tracción de los papeles con el doble de carga.

Relacionando estos resultados con los obtenidos anteriormente con papeles de carga simple se puede apreciar el incremento en la resistencia (utilizando valores promedio) calculado de la siguiente manera:

$$(IT_{PCerU650D} - IT_{PCerU650}) * 100 / IT_{PCerU650} = 218 \%$$

De la misma forma se calculó el aumento en el índice de tensión en los papeles con zeolita, tomando para ello un rango de valores promedio de PCerZU650D y PCerPtU650D, que se compararon con el correspondiente a PCerZU650. El aumento observado fue entre 45 - 86 % en promedio.

Se realizaron los cálculos del módulo elástico correspondiente a estos papeles (Tabla V.5). En comparación con papeles de menor gramaje, aproximadamente la mitad

(Ver ítem 3.2.1.), se notó un incremento en uno y dos órdenes de magnitud en los valores del módulo elástico, a la par del aumento en la resistencia a la tracción al ensayar los papeles de doble gramaje.

**Tabla V.5.** Módulos Elásticos de los papeles con doble gramaje.

<b>Muestra</b>	<b>Módulo Elástico (MPa)</b>
PCerU650D	23,3
PCerZU650D	4,5
PCerPtU650D	8,5

También se midió la resistencia al flujo de aire de estos papeles mediante el método Gurley (TAPPI T 460 om - 02). Los valores obtenidos estuvieron en un rango de 0,55 - 0,7 segundos para un volumen de 300 ml, valores que están muy por debajo del rango recomendado por la norma (que varía entre 5 - 1800 segundos para un volumen de 100 ml de aire), lo cual es indicativo de la elevada porosidad de estos sistemas. 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 cm<sup>2</sup> a 3,14 cm<sup>2</sup> (radio de 1 cm) utilizando un volumen de 300 ml. En la Tabla V.6 se muestran los resultados de la experiencia.

**Tabla V.6.** Valores de permeabilidad - Método Gurley

<b>Muestra</b>	<b>Resistencia al Flujo de Aire (seg/100 ml)</b>
PCerU650D	0,75
PCerZU650D	0,83
PCerPtU650D	1,03

Se puede observar por un lado que no existen diferencias significativas en los valores obtenidos y también que los mismos resultan bajos si se comparan con un papel celulósico. En este sentido la resistencia al flujo de aire del papel celulósico preparado (PCel) presentado en el Capítulo IV fue 19,1 seg/100 ml. Este resultado es lógico considerando la estructura abierta que tienen los papeles cerámicos preparados, como

resultado de la destrucción de la fibra celulósica y posterior formación de espacios huecos entre las fibras cerámicas.

Esta elevada porosidad puede resultar ventajosa en muchas aplicaciones. Y aunque la resistencia mecánica y la porosidad son parámetros que se mueven en sentido inverso, la menor resistencia de estas estructuras se puede compensar con una disposición de las mismas entre mallas metálicas por ejemplo, que funcionarían como un “exoesqueleto”, aumentando la resistencia mecánica del sistema.

### ***5.5. Adherencia de las partículas de zeolita incorporadas al papel bajo flujo de aire***

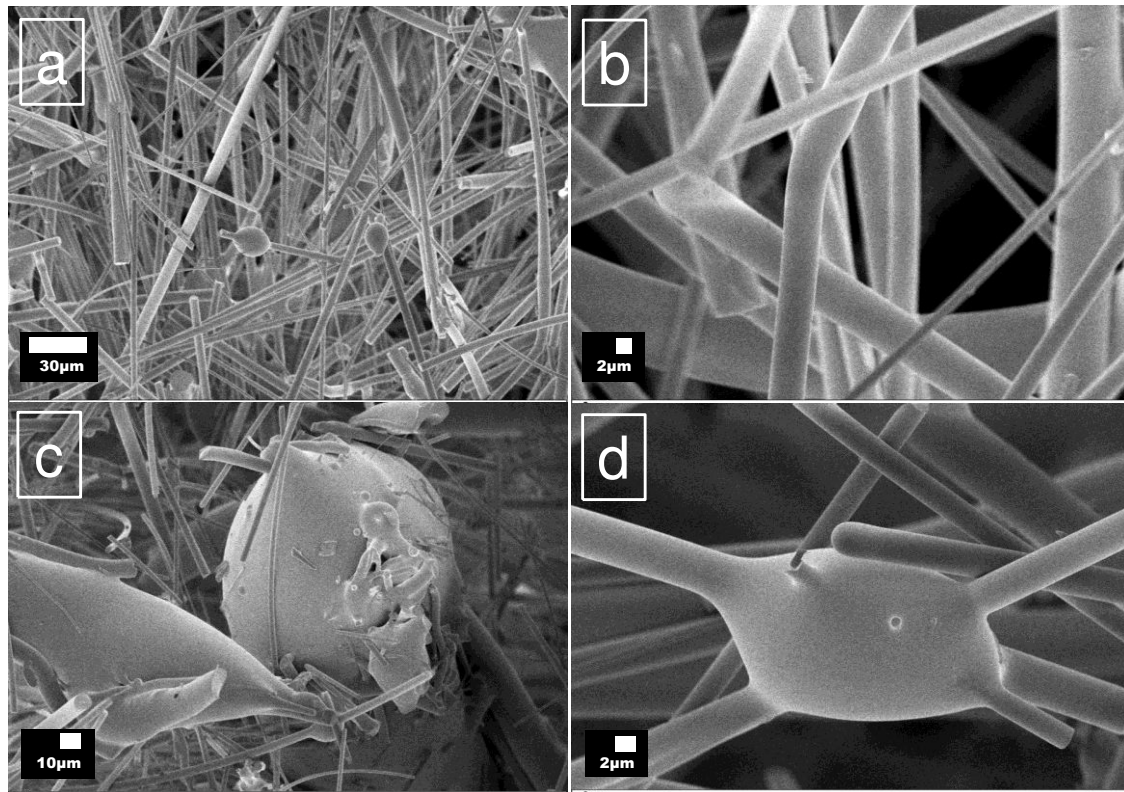
Como los papeles cerámicos resultaron ser muy permeables (inciso 5.4.) se evaluó la capacidad de retención de las partículas incorporadas a la estructura luego del pasaje de aire a través los mismos. Para ello se apilaron 10 discos de papel con zeolita PCerZU650D de 20 mm de diámetro en un reactor (tubo de cuarzo) y se hizo pasar a través de los mismos 3,7 l/min de aire durante 2 h. No se registró pérdida de masa.

No obstante, para evaluar la retención de zeolita al flujo pasante se realizaron ensayos BET de muestras de papel antes y después de esta experiencia. Estos análisis se realizaron apuntando a que una disminución en el área superficial estará directamente asociada a una pérdida de zeolita de la estructura. Sin embargo, los valores obtenidos no resultaron confiables (es por ello que no se reportan en esta tesis). Esto podría deberse a que para obtener resultados confiables sería necesario trabajar con mayor cantidad de papel y realizar isotermas de adsorción completas, registrando el volumen adsorbido de N<sub>2</sub> para pequeñas variaciones de presión entre 0,05 y 0,35 (P/P<sub>0</sub>). De acuerdo a experiencias previas se determinó que para obtener datos de BET confiables es necesario realizar las medidas en forma rigurosa en cuanto a homogeneidad, corte de muestras y colocación en el bulbo.

### ***5.6. Caracterización de los papeles de doble gramaje***

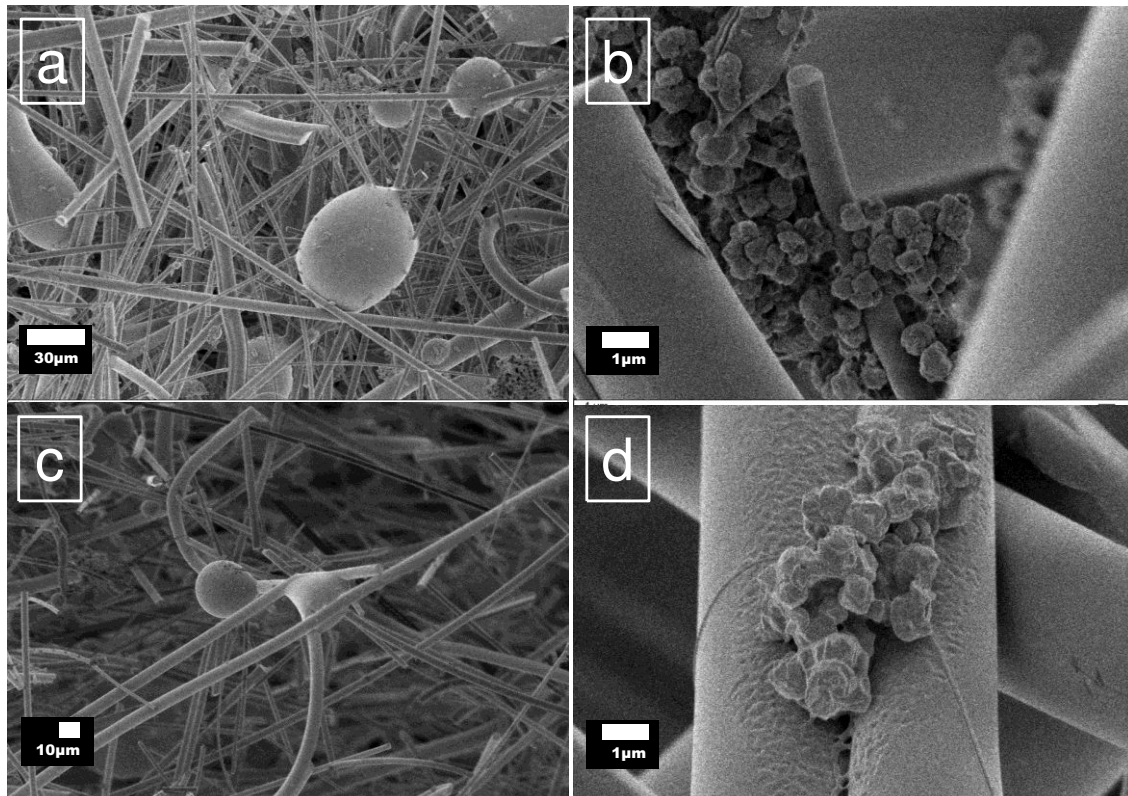
#### ***5.6.1. Morfología de los papeles***

Se realizaron observaciones de las estructuras mediante microscopía SEM. En la Fig. V.37.a y b se puede notar el entramado abierto de las fibras directamente relacionado a la alta permeabilidad (ítem 5.4.). En las Figuras V.37.c y d se observa la presencia de partículas de borato de tamaños muy disímiles, conectando grupos de fibras cerámicas.



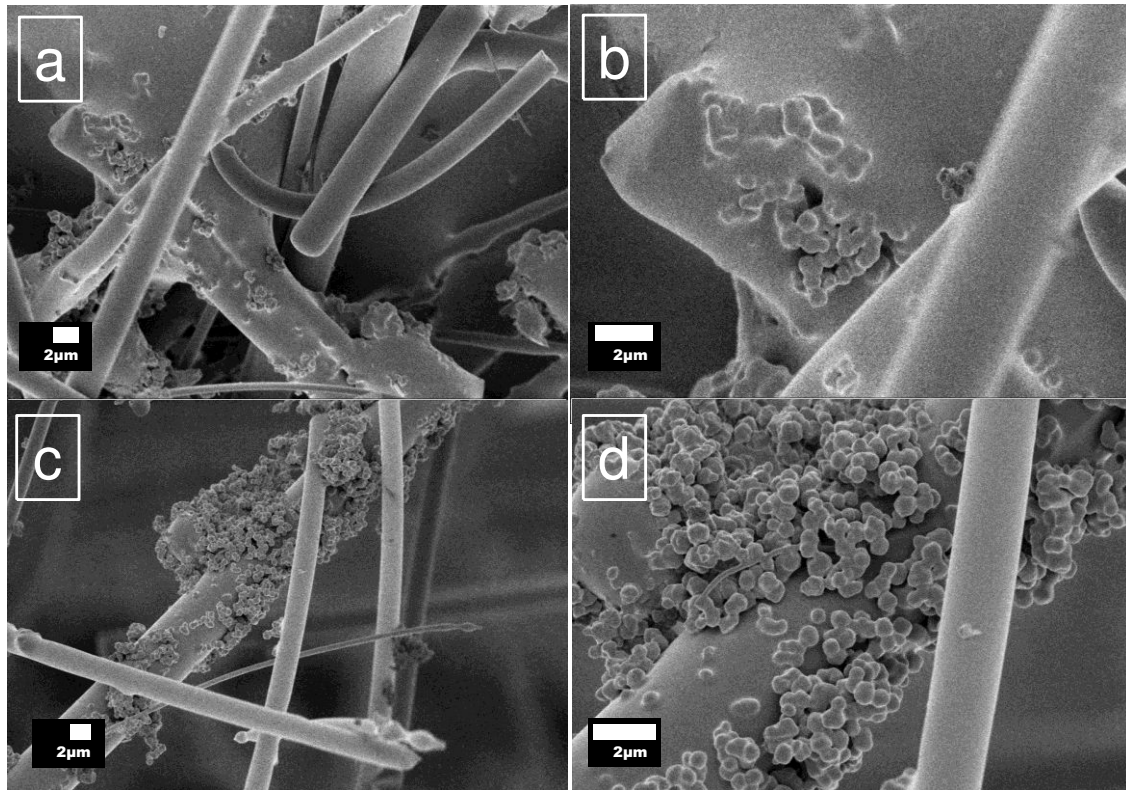
**Figura V.37.** Micrografías de PCerU650D. **a** y **b.** Vista frontal. **c** y **d.** Vista transversal.

En la Figura V.38.a y c se muestra una vista general del papel cerámico zeolítico (PCerZU650D), donde partículas grandes de borato actúan como puntos de unión de fibras. En la Figura V.38.b y d se observa la presencia de zeolita distribuida sobre y entre las fibras cerámicas. En la Fig. V.38.b se observa un aglomerado de cristales zeolíticos en torno a las fibras y en la Fig. V.38.d se muestra un agregado de partículas de zeolita cubierto por el ligante.



**Figura V.38.** Microscopía SEM de PCerZU650D. **a** y **b.** Vista frontal. **c** y **d.** Vista transversal.

El papel con Pt (PCerPtU650D) es analizado en la Figura V.39 y aunque las partículas de Pt no pueden ser identificadas mediante esta técnica, en las Figuras V.40.a y b se evidencia aún más lo notado en la Figura anterior (Fig. V.38.d): el ligante se ablanda y atrapa parte de las partículas de zeolita incorporadas a la estructura. Esto no es deseable considerando la funcionalidad de los papeles cerámicos catalíticos y disponibilidad o accesibilidad de la zeolita y es un punto a mejorar en el futuro. No obstante, como se observa en la Figura V.39.c y d, PCerPtU650D exhibe zonas de fibras rodeadas por agrupaciones de zeolita que no están cubiertas por borato.



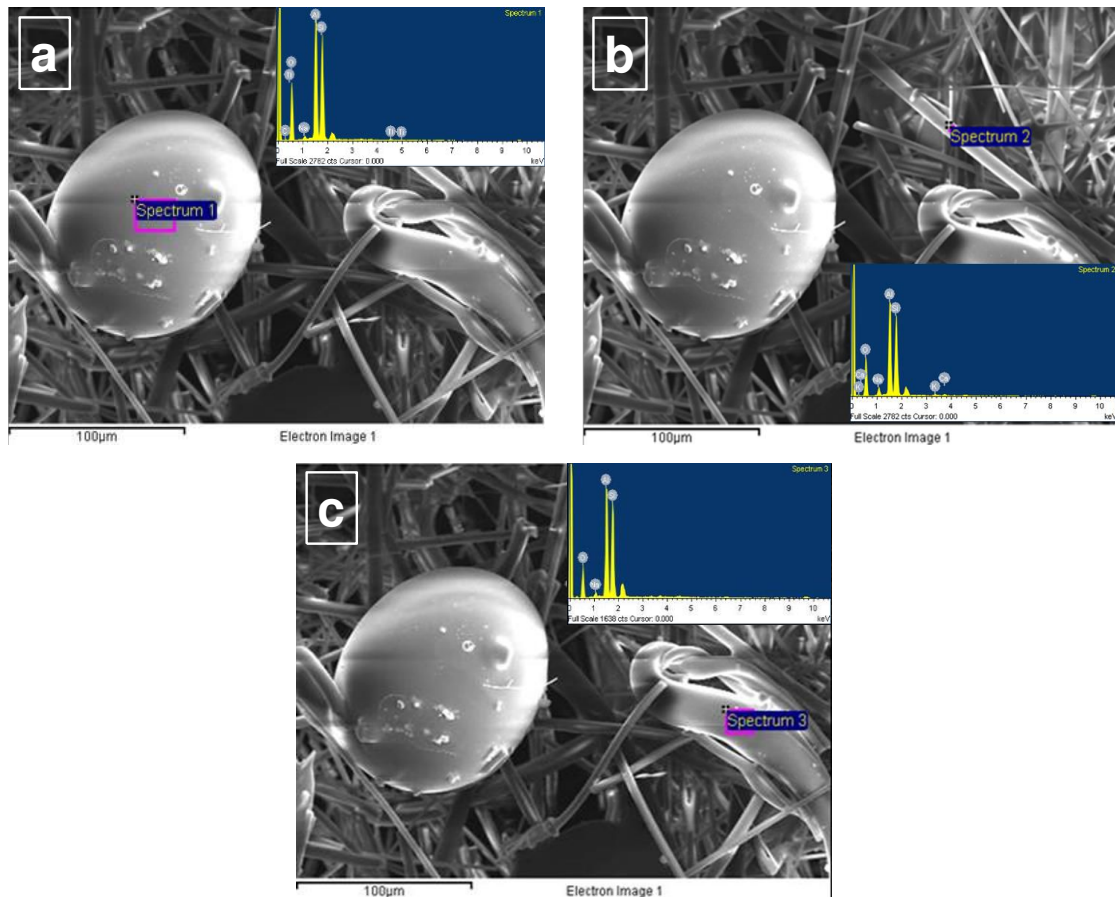
**Figura V.39.** Microscopía SEM de PCerPtU650D. **a y b.** Vista frontal. **c y d.** Vista transversal.

### 5.6.2. Microanálisis químico elemental de los papeles con borato

La presencia del Na en las partículas grandes (tamaño cercano a los 100  $\mu\text{m}$ ) encontradas mediante SEM es debida tanto al Na proveniente del borato de Ca y Na utilizado como ligante ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9$ ) como a la zeolita Y (que tiene como catión de compensación de cargas al Na). La presencia del boro no pudo ser determinada por las características del equipo utilizado. El Pt no fue detectado por el equipo debido a la baja cantidad añadida, ya que representa el 1% de la masa de zeolita agregada al papel.

En la Figura V.40 se observa una muestra de PCerU650D en la cual se analizaron por EDX dos regiones de la misma: una región involucra una partícula grande de borato (Fig. V.40.a), en la cual el Ca y el Na detectado fue en muy baja proporción (Tabla V.7), esto puede ser debido a la transformación de la ulexita en  $\text{B}_2\text{O}_3$  (inciso 3.1.2.) y otra región donde la mayoría son fibras cerámicas (Figura V.40.b y c) cuya relación Si/Al atómica se encuentra entre 1,13 y 1,21.



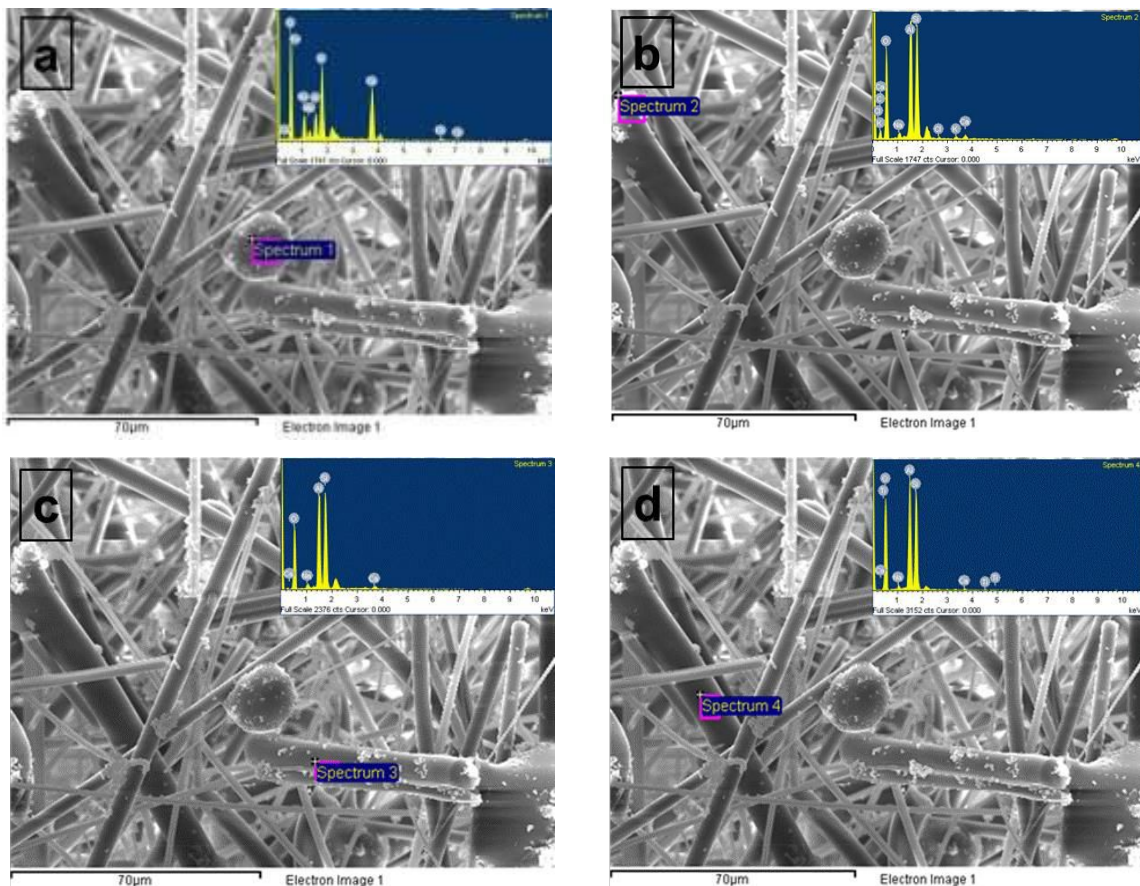


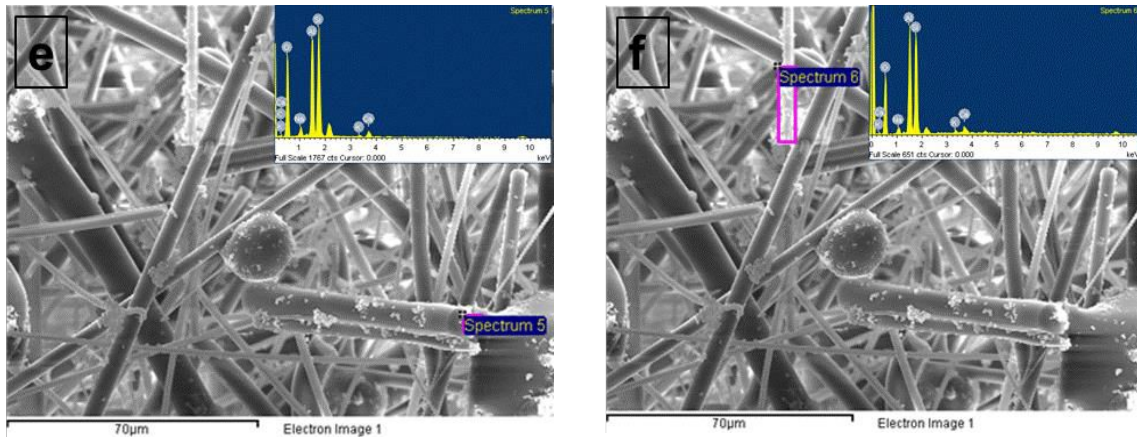
**Figura V.40.** Micrografías SEM obtenidas del microanálisis químico elemental realizado en los papeles cerámicos con borato (PCerU650D). En las mismas se muestra con un rectángulo la zona donde se tomó el espectro. **a.** Partícula de borato, **b** y **c.** Fibras cerámicas.

**Tabla V.7.** Resultados del EDX realizado sobre muestras de papel cerámico con borato (PCerU650D), mostradas en Fig. V.40.

Elemento	Muestra a (% p/p)	Muestra b (% p/p)	Muestra c (% p/p)
C	5,08	-	-
O	45,61	42,00	36,97
Na	0,94	3,26	1,66
Al	22,28	24,64	27,28
Si	25,63	28,87	34,09
Ti	0,47	-	-
K	-	28,87	-
Ca	-	0,62	-
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00
<b>Si/Al)<sub>%p/p</sub></b>	1,15	1,17	1,25
<b>Si/Al)<sub>atómico</sub></b>	1,11	1,13	1,21

En la Figura V.41. se puede observar una muestra de PCerZU650D analizada en distintos puntos: una partícula grande de borato con zeolita (Figura V.41.a), fibras cerámicas (Figuras V.41.b y d) y fibras cerámicas con zeolita (figuras V.41.c, e y f).





**Figura V.41.** Micrografías SEM obtenidas del microanálisis químico elemental realizado en los papeles cerámicos con borato y zeolita (PCerZU650D). En las mismas se muestra con un rectángulo la zona donde se tomó el espectro. **a.** Partícula de borato con zeolita, **b** y **d.** Fibras cerámicas, **c, e** y **f.** Fibras cerámicas con zeolita.

**Tabla V.8.** Resultados del EDX realizado sobre muestras de papel cerámico con borato y zeolita (PCerZU650D), mostradas en Fig. V.41.

Elemento	Muestra a (% p/p)	Muestra b (% p/p)	Muestra c (% p/p)	Muestra d (% p/p)	Muestra e (% p/p)	Muestra f (% p/p)
C		17,95			9,86	
O	62,59	48,80	50,19	55,45	51,27	47,65
Na	6,78	1,16	1,64	1,07	2,23	1,71
Al	3,96	14,05	20,26	19,96	14,80	21,57
Si	11,89	16,45	26,77	22,85	19,96	26,08
Ca	12,30	0,80	1,14	0,33	1,49	1,79
Fe	0,92					
Mg	1,56					
Cl		0,38				
K		0,42			0,37	1,19
Ti				0,33		
<b>Total</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
<b>Si/Al)<sub>%p/p</sub></b>	3,00	1,17	1,32	1,15	1,35	1,21
<b>Si/Al)<sub>at.</sub></b>	2,89	1,13	1,27	1,10	1,30	1,17

En la Tabla V.8 se puede notar un incremento en la relación Si/Al de las muestras c, e y f (correspondientes a fibras cerámicas con zeolita) con respecto a las muestras b y d (correspondientes a fibras cerámicas) debido al aporte de Si correspondiente a la zeolita NaY. La presencia del Ca pertenece al borato y los

elementos detectados como: Fe, Mg, Cl, K y Ti corresponden a impurezas y se encuentran en muy bajas proporciones.

## 6. Conclusiones del Capítulo

- Se incorporaron distintos compuestos de boro durante la etapa de preparación de los papeles cerámicos, los que luego de una etapa de calcinación mejoraron notoriamente las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos preparados.

- Se estudió la temperatura de calcinación como variable fundamental en pos de lograr las estructuras más flexibles y resistentes en el rango 600 - 750 °C y mediante ensayos mecánicos y microscopía SEM se intentó optimizar la preparación de los papeles apuntando a obtener el mejor efecto de sinterizado para lograr una buena unión de fibras. Las diferencias obtenidas entre los papeles preparados con los diferentes boratos pueden deberse a diferencias de tamaño, densidad y forma de la partícula que pueden afectar la calidad de la formación (filtración), la retención en la formación y luego la interacción con la fibra en la calcinación, que se relaciona directamente con la temperatura de sinterizado de los boratos.

- El agregado de boratos modificó las características fisicoquímicas de la suspensión fibrosa, influyendo en la retención de material particulado durante la preparación de los papeles, no obstante se debe tener presente que la cantidad de polielectrolitos agregada fue la misma. Esto será un punto a trabajar en más profundidad en el futuro.

- El sinterizado de los boratos mejoró notablemente las características de los papeles cerámicos zeolíticos aunque se debe considerar que provocó parcialmente el encapsulamiento de material zeolítico.

- Probablemente las partes de borato más grandes actúen como puntos de unión mientras que las partes más pequeñas, al sinterizarse tiendan a cubrir parcialmente fibras y partículas, ayudando a la consolidación de la estructura del papel cerámico pero provocando el encapsulamiento parcial del material zeolítico.

## 7. Bibliografía

- Asakura, H., C. D. Madhusoodana, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, J. Electroceram 17 (2006) 31-36.
- Banús, E. D., M. A. Ulla, M. V. Galván, M. A. Zanuttini, V. G. Milt, E. E. Miró, Catal. Commun. 12 (1) (2010) 46-49.
- Celik, M. S., F. Suner, Thermochemica Acta 245 (1995) 167-174.
- Eklund, D. y T. Lindström (1991), "Paper Chemistry An Introduction" (DT Paper Science Publications, Grankulla Finlandia - 1991) y Zeta Inc.
- Fukahori, S., H. Koga, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, Appl. Catal. A 310 (2006) 138-144.
- Erd, R. C., J. F. McAllister, A. C. Vlisidis, The American Mineralogist 46 (1961) 560-571.
- Flores, H. R., "El Beneficio de los Boratos". Crisol Ediciones (2004).
- Flores, H. R., S. K. Valdez, Thermochemica Acta 452 (2007) 49-52.
- Fukahori, S., Y. Iguchi, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, H. Wariishi, Chemosphere 66 (2007) 2136-2141.
- Gazulla, M. F., M. P. Gómez, M. Orduña, G. Silva, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44 (1) (2005) 21-31.
- Haukka, S., A. Kytökivi, E-L. Lakomaa, U. Lehtovirta, M. Lindblad, V. Lujala, T. Suntola, "Preparation of Catalysis VI. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", eds. G. Poncelet et al. (1995) Elsevier Science B. V.
- Ichiura, H., N. Okamura, T. Kitaoka, H. Tanaka, J. Mater. Sci. 36 (2001) 4921-4926.
- Ichiura, H., Y. Kubota, Z. Wu, H. Tanaka, J. Mater. Sci. 36 (2001) 913-917.
- Ichiura, H., T. Kitaoka, H. Tanaka, Chemosphere, 50 (2003a) 79-83.
- Ichiura, H., M. Nozaki, T. Kitaoka, H. Tanaka, Adv. Environ. Res. 7 (2003b) 975-979.
- Iguchi, Y., H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, Chemosphere 53 (2003) 1193-1199.
- Koga, H., S. Fukahori, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, Appl. Catal. A 309 (2) (2006) 263-269.
- Koga, H., S. Fukahori, T. Kitaoka, M. Nakamura, H. Wariishi, Chem. Eng. J. 139 (2) (2008) 408-415.
- Koga, H., Y. Umemura, H. Ishihara, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, Appl. Catal. B 90 (3-4) (2009) 699-704

- Koga, H., H. Ishihara, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, J. Mater Sci. 45 (15) (2010) 4151- 4157.
- Koga, H., T. Kitaoka, Chem. Eng. J. 168 (1) (2011) 420-425.
- Kwon, H. J., Y. Kim, I. Nam, S. M. Jung, J. Lee, Top. Catal. 53 (2010) 439-446.
- Madhusoodana, C. D., R. N. Das, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, Micro. Meso. Mater. 46 (2001) 249-255.
- Otero D'Almeida, M. L. y M. A. Zanuttini. (2012), "Control de Calidad de Papeles con Fibras Recicladas". Capítulo 7 (33 páginas) en: "Reciclado Celulósico". Editor Miguel Zanuttini, Red Iberoamericana de Revalorización del Reciclado Celulósico". ISBN: 978-987-33-3070-4.
- Scott, W. E. "Properties of Paper. An Introduction", Tappi Press, Inc. (1989).
- Waclawska, I., Thermochemica Acta 269/270 (1995) 457-464.

# **CAPÍTULO VI: Aplicaciones de los Sistemas Preparados**

- 1. Introducción**
- 2. Oxidación de CO**
- 3. Adsorción de Tolueno**
- 4. Conclusiones del Capítulo**
- 5. Bibliografía**

# Aplicaciones de los Sistemas Preparados

## 1. Introducción

La reacción de oxidación de CO a baja temperatura reviste un interés científico y tecnológico importante debido a que el CO es uno de los principales contaminantes atmosféricos y constituye el veneno principal de los electrodos de Pt en celdas de combustible, que requieren corrientes de H<sub>2</sub> libre de CO (< 10-50 ppm) [Milt, V. G. et al. (2013)]. Como se mencionara en el Capítulo I, los catalizadores de Pt son muy utilizados para este tipo de reacciones por su reconocida actividad.

El interés del empleo de catalizadores estructurados es creciente debido a las considerables ventajas del uso de los mismos en comparación con los catalizadores en polvo (mejor eficiencia energética, alta actividad en relación a la fase activa en polvo, condiciones de trabajo más seguras, etc.) [Ávila, P. et al. (2005); Domínguez, M. I. et al. (2007); Barbero, B. P. et al. (2008); Martínez, L. M. et al. (2009) y Almeida, L. C. et al. (2010)]. Se seleccionaron sistemas estructurados (rígidos y flexibles) a los cuales se les incorporó Pt-NaY zeolita que se ensayaron en la reacción de oxidación de CO.

Por otro lado, los materiales porosos de gran superficie específica como las zeolitas se emplean frecuentemente como adsorbentes de gases y olores en sistemas de purificación de aire [Chao, C. Y. H. et al. (2007); Shiraishi, F. et al. (2009) y Oliveira, M. L. M. et al. (2010)]. Choudhary et al. [Choudhary, V. R. et al. (1986a y b) y Ban, H. et al. (2005)] estudiaron las zeolitas para su empleo como catalizadores en diversos procesos comerciales, como son la conversión de hidrocarburos y la producción de olefinas, aromáticos y derivados del petróleo. Presentaron resultados de la capacidad de adsorción de benceno en dos tipos de zeolitas: HZSM5 y NaY, determinando que la estructura de los materiales adsorbentes posee una notable influencia en la capacidad de adsorción. Los autores de estos trabajos estudiaron la difusión intracrystalina de las moléculas, así como también la selectividad que poseen las zeolitas para adsorber y retener cierto tipo de hidrocarburos, observando que el tamaño de los mismos influye de forma directa en el tiempo que va a permanecer retenido en los canales zeolíticos.

Las zeolitas pertenecientes al grupo de las faujasitas, por su tamaño grande de canales, son candidatas ideales para ser usadas en procesos de adsorción. En este Capítulo se presentan y discuten resultados de adsorción de tolueno (elegido como

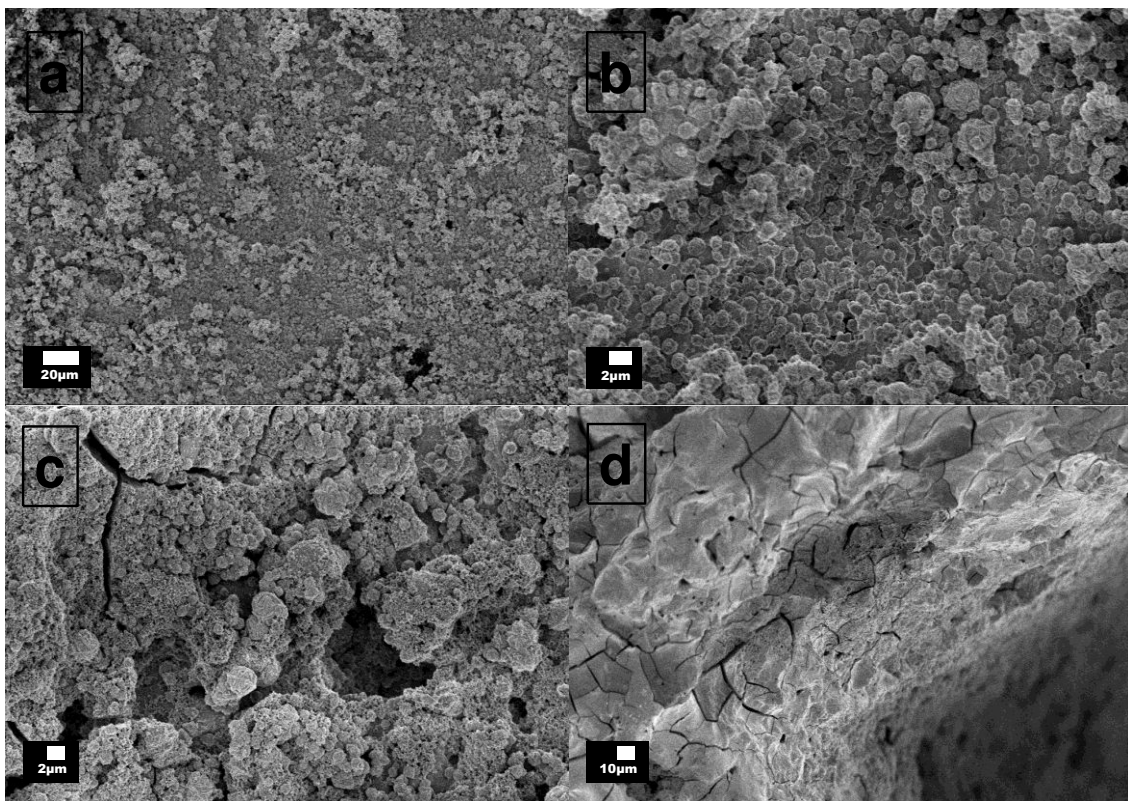


molécula representativa aromática presente en las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, VOC's). Para ello se utilizaron sistemas en los cuales la zeolita (NaY zeolita) se incorporó a papeles cerámicos y a monolitos de cordierita.

## 2. Oxidación de CO

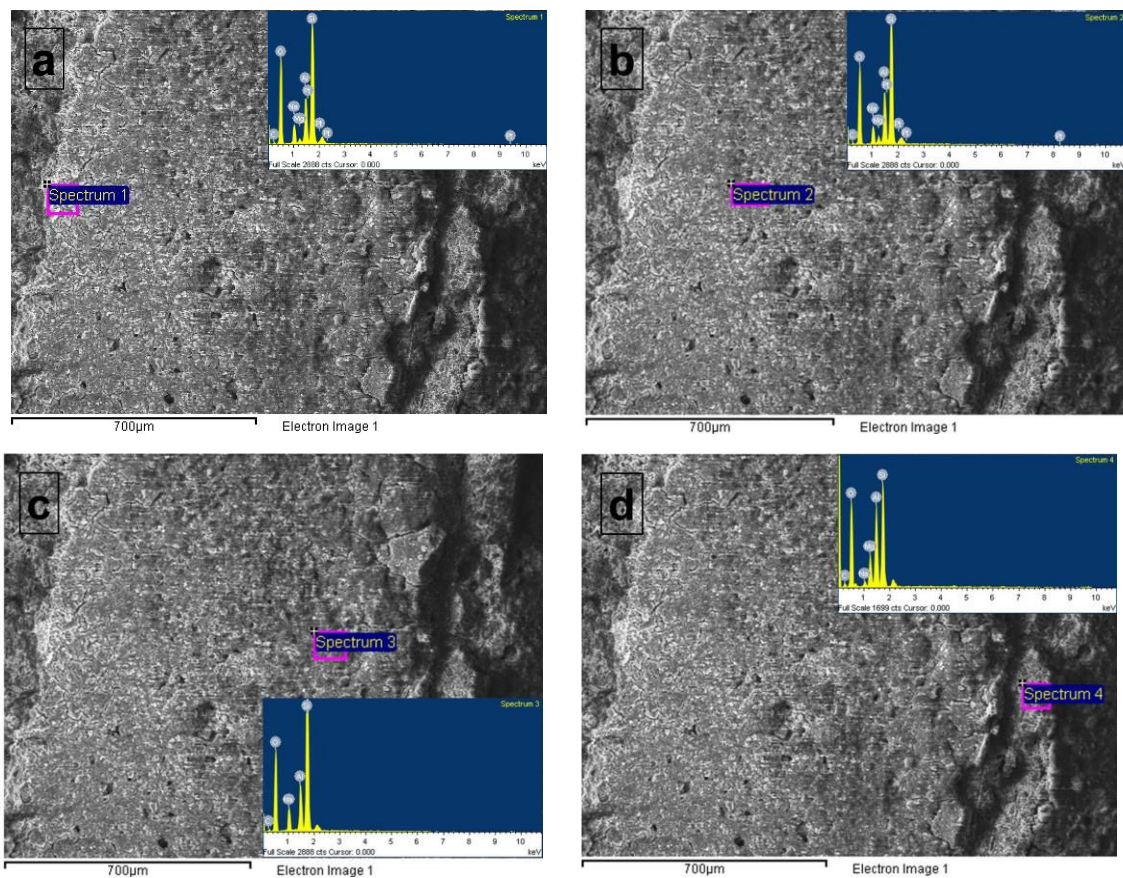
### 2.1. Pt en sistemas estructurados rígidos y flexibles

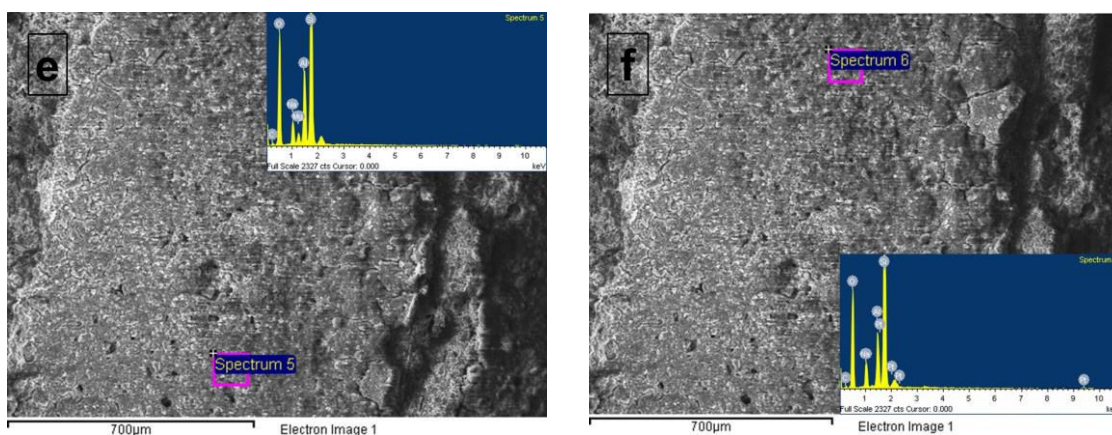
Se realizaron micrografías SEM de un trozo de monolito con cubrimiento de zeolita NaY, en el cual se intercambio 1% de Pt (Pt(6, 100°C, 24h)/M). La zeolita NaY se depositó en los canales del monolito en forma abundante y completa (Fig. VI.1.a y b) llegando tanto a cubrir parte de los poros de la cordierita como a formarse en el interior de los mismos (Fig. VI.1.c). En la Figura VI.1.d se observa una vista transversal de este monolito, la interfaz cordierita-zeolita resulta difusa no pudiéndose diferenciar con precisión..



**Figura VI.1.** Micrografías SEM de muestras de monolito de cordierita con Pt-NaY zeolita, Pt(6, 100°C, 24h)/M. **a.** Vista General, **b** y **c.** Vista frontal en detalle y **d.** Vista transversal.

Se realizó un microanálisis químico en las paredes de los canales centrales de la pieza de monolito Pt(6, 100°C, 24h)/M, en la Figura VI.2 se presenta la secuencia de análisis realizada en la que se tomaron diferentes puntos de un canal y se determinó su composición. La relación Si/Al fue entre 2,5 y 3,6 (sin contar la muestra d que corresponde a cordierita), esta variación depende de la cantidad de zeolita que se depositó en la zona analizada y el aporte de la cordierita ( $2\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2$ ) a esta relación. Por otro lado, el Pt se detectó en muy bajas proporciones y solo en algunas de las zonas analizadas (Tabla VI.1), esto es consecuencia a la baja cantidad de Pt incorporado. También se realizó EDX sobre el espesor de la capa de zeolita depositada, desde la interfaz cordierita zeolita hasta la zeolita superficial y no se encontró la presencia de Pt, en consistencia con lo observado en la pared del canal.



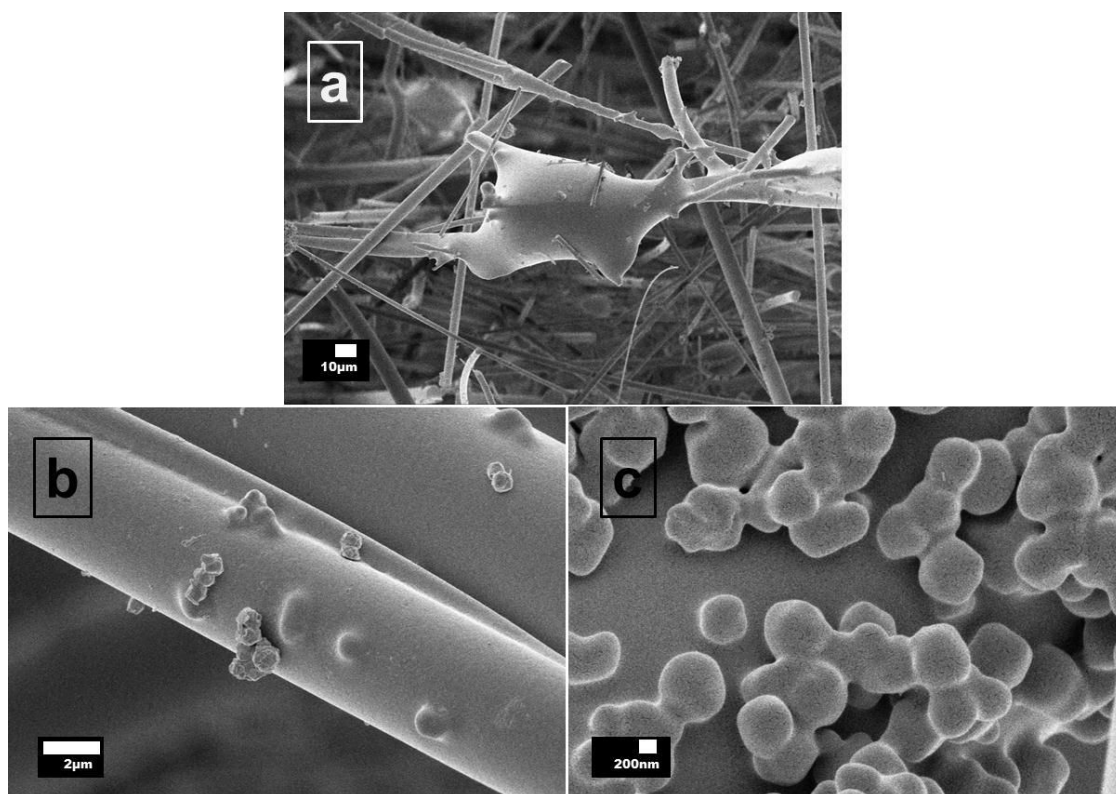


**Figura VI.2.** Micrografías SEM obtenidas del microanálisis químico elemental realizado en distintas zonas de un canal del monolito, muestra Pt(6, 100°C, 24h)/M, Vista Frontal. **a.** Zona cercana a la pared del monolito, **b, c, e y f.** Interior del canal y **d.** Cordierita.

**Tabla VI.1.** Resultados EDX de distintas zonas analizadas de un canal del monolito, muestra Pt(6, 100°C, 24h)/M (Figura VI.2).

Muestra	% Atómicos							
	O	Na	Mg	Al	Si	Pt	Si/Al) <sub>at.</sub>	Pt/Al) <sub>at.</sub>
<b>a</b>	62,81	4,72	0,75	5,99	17,5	0,23	2,92	0,04
<b>b</b>	60,66	4,28	1,2	6,76	18,2	0,22	2,69	0,03
<b>c</b>	60,41	5,2		5,48	19,57		3,57	
<b>d</b>	58,38	0,95	4,49	9,57	13,85		1,45	
<b>e</b>	60,72	3,98	1,37	7,11	17,81		2,50	
<b>f</b>	61,94	5,13		5,87	19,03	0,23	3,24	0,04

Al igual que con los sistemas rígidos se caracterizaron los sistemas flexibles con Pt incorporado. En la Figura VI.3 se observan imágenes SEM de un papel cerámico que contiene Pt-NaY y ulexita como ligante calcinado a 650 °C (PCerPtU650D). El borato se puede apreciar en forma de partículas grandes formando puntos de unión entre fibras (Fig. VI.3.a) y en forma de película recubriendo a las fibras y a la zeolita (Fig. VI.3.b y c).



**Figura VI.3.** Micrografías SEM de PCerPtU650D. **a.** Vista general, **b.** Detalle fibras cerámicas y **c.** Cristales de zeolita.

Mediante análisis EDX no se pudo comprobar la presencia de Pt, esto se debió a distintos factores: baja proporción de Pt agregado, pérdidas durante la fabricación del papel del material zeolítico y a la interacción del borato con la zeolita.

## **2.2. Actividad de los sistemas estructurados**

La oxidación catalítica de CO se llevó a cabo en un reactor de flujo convencional operado a presión atmosférica, como se describió en el Capítulo II. La composición gaseosa a la salida del reactor se monitoreó con un cromatógrafo de gases, siguiendo la evolución de la reacción mediante la medida de la concentración de CO en la mezcla. La composición de alimentación fue 0,5 % CO, 10 % O<sub>2</sub> (balance de He).

Una vez cargados en el sistema de reacción se realizó el siguiente pretratamiento a los catalizadores. Primero se efectuó un calentamiento en aire desde temperatura ambiente hasta 300 °C, calentando a 3 °C/min, y dejando a esta temperatura por 12 h. Luego se hizo pasar durante 45 minutos helio para barrer todo el aire del sistema y a continuación se realizó la reducción del Pt en una corriente de 40 ml/min de H<sub>2</sub> en He (H<sub>2</sub>:He, 50:50) por 2 h, tras lo cual se enfrió hasta 50 °C en corriente de He. Luego se realizó la activación del catalizador en condiciones de reacción. Para ello se calentó

desde 50°C hasta 130°C, temperatura que se mantuvo por 2 h, tras lo cual se enfrió nuevamente en corriente de He para comenzar con las medidas de actividad.

Durante el enfriamiento del reactor se analizó la corriente de gases de entrada determinándose así a través del área del pico de CO ( $A^{\circ}_{CO}$ ) la concentración inicial del mismo ( $C^{\circ}_{CO}$ ). Alcanzada la temperatura de 50 °C se hizo pasar la mezcla reaccionante por el reactor y se analizaron los gases a la salida del mismo a diferentes temperaturas ( $A_{CO}$ ). La conversión de CO se calculó según:

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

Los catalizadores seleccionados para tal fin fueron aquellos conteniendo Pt-NaY zeolita, ya sea depositada sobre monolitos de cordierita o incorporada a papeles cerámicos. También se evaluó la zeolita Pt-NaY sintetizada en polvo denominada Pt(6, 100°C, 24h). En todos los casos se trabajó combinando la cantidad de catalizador estructurado cargado y el caudal total alimentado al reactor de modo de mantener un valor de  $W/F = 2,5$ . El valor de  $W/F$  se calculó considerando la masa de Pt-NaY zeolita contenida en el catalizador estructurado ( $W$ , mg) dividida por el valor del caudal total ( $F$ , ml/min). La Figura VI.4 muestra el perfil de conversión de CO en un rango de temperatura de 50 - 300 °C para los diferentes sistemas estudiados.

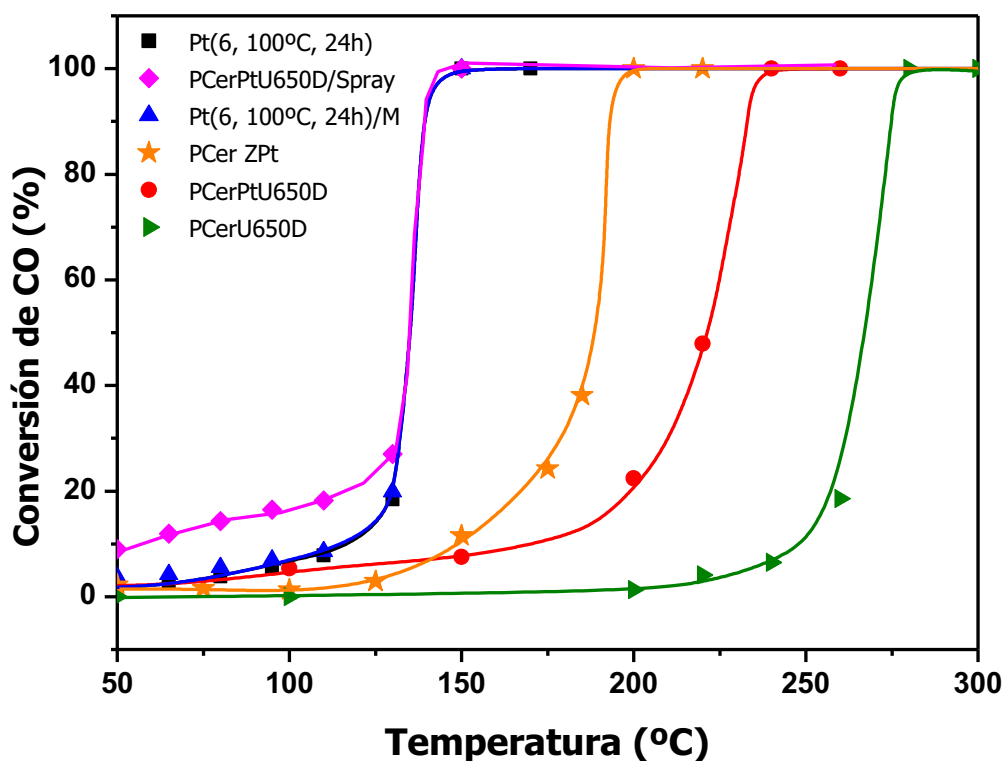
La zeolita Pt-Na Y en polvo, Pt(6, 100°C, 24h), muestra una curva de conversión de CO en función de la temperatura tipo sigmoidea, como es esperable para esta reacción, donde puede observarse que a 130 °C se dispara la reacción, alcanzándose el 100% de conversión de CO a 150 °C (Figura VI.4).

La actividad del sistema estructurado en el cual se incorpora la zeolita al monolito de cordierita, Pt(6, 100°C, 24h)/M, presenta un comportamiento totalmente análogo al presentado por la zeolita en polvo. Como se presentara en el Capítulo III, la zeolita Pt-NaY se deposita sobre el monolito de cordierita en forma de acumulaciones de cristales sobre la superficie del soporte (Figura VI.1), habiéndose obtenido para este sistema una ganancia en peso de aproximadamente un 16% luego de 2 síntesis hidrotérmicas. Esto significa que en estas condiciones el catalizador estructurado (monolítico) es tan activo como el catalizador en polvo, con las ventajas de aplicación prácticas que conlleva el primero.

Por otro lado, al evaluar el papel cerámico en el cual se incorporó este catalizador durante la conformación del papel (PCerPtU650D) se observó un corrimiento notable de la curva de conversión correspondiente a la derecha con respecto a la obtenida para Pt(6, 100°C, 24h). Esta notable inferior actividad podría estar



asociada al encapsulamiento parcial del material activo incorporado al papel catalítico durante la etapa de calcinación del mismo, en la que ocurre la sinterización del material ligante adicionado (ulexita), como se observa en la Fig. VI.3. Para dilucidar esto se preparó un papel cerámico catalítico incorporando durante la etapa de preparación la zeolita Pt-NaY, pero sin el agregado de boratos (ulexita), denominado PCer ZPt. Si bien esto va en detrimento de las propiedades mecánicas del papel, el papel así preparado permitió ser evaluado en el reactor. La actividad observada para este papel cerámico zeolítico sin ligante fue mayor a la que presentó el papel con ulexita (El perfil de conversión se desplazó hacia menores valores de temperatura). No obstante no se alcanzó la actividad lograda con la zeolita en polvo o incorporada al monolito. Cabe destacar, igualmente, que el papel cerámico (PCerU650D) sin el agregado de zeolita es menos activo que PCerPtU650D, por lo que PCerPtU650D contiene Pt-NaY zeolita accesible y por lo tanto activa como catalizador.



**Figura VI.4.** Oxidación de CO para catalizadores estructurados conteniendo Pt-NaY zeolita. Condiciones de evaluación: 0,5% CO, 10% O<sub>2</sub> (balance He). Caudal total dependiente de la masa de catalizador agregado respetando una relación, W/F = 2,5.

La actividad observada para PCerPtU650D y los resultados más arriba presentados indican que no solo se encapsula parte del material zeolítico en los papeles

preparados con boratos sino en que también se pierde parte del material activo durante la etapa de preparación. Esta posibilidad ya se ha discutido en el Capítulo V cuando se analizó la retención durante la preparación de los papeles cerámicos zeolíticos con ligantes, donde mayoritariamente las pérdidas son debidas a borato y a zeolita.

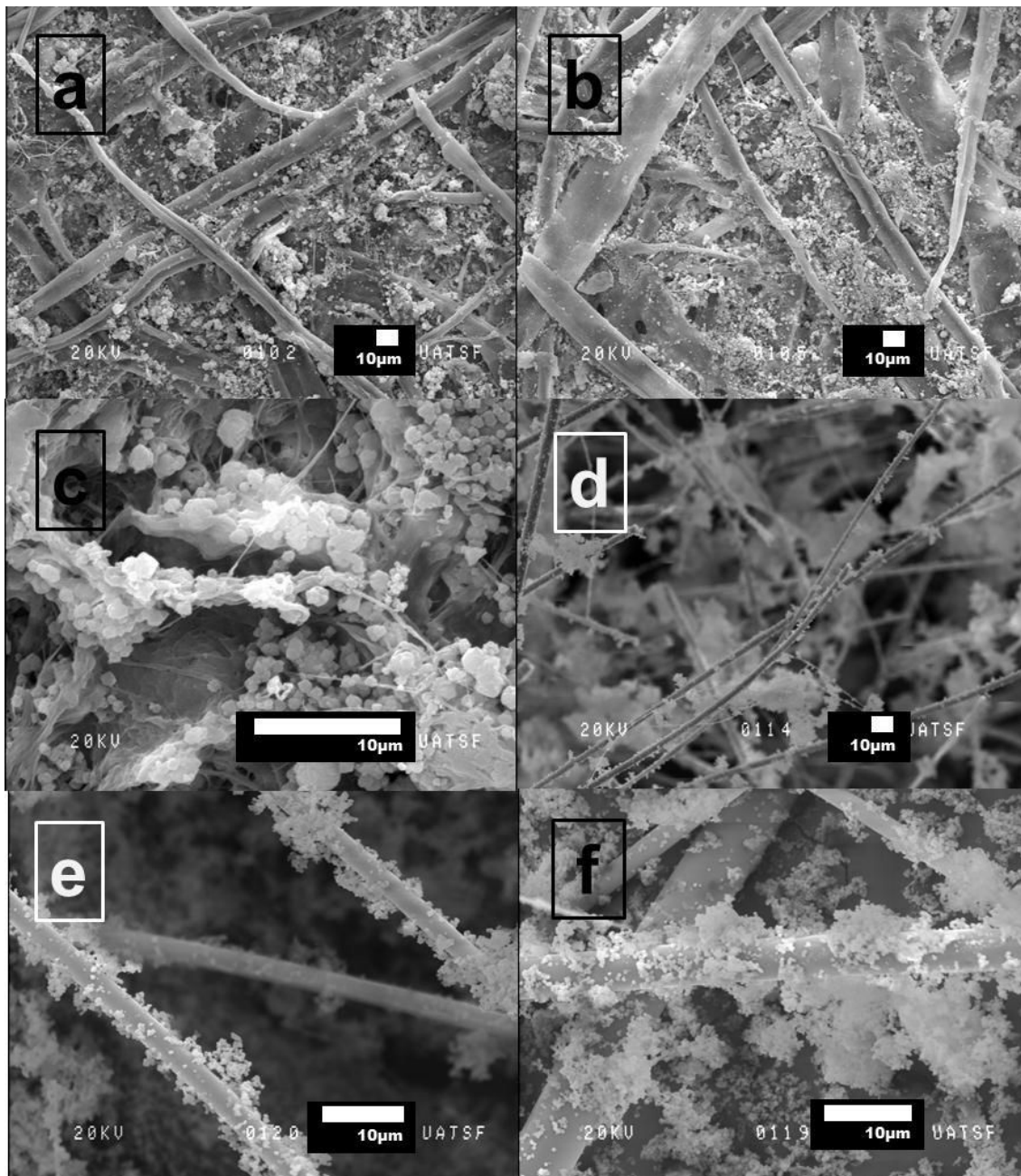
En vista de lo anterior se evaluó la actividad catalítica de papeles cerámicos a los cuales se les incorporó zeolita mediante rociado spray, de acuerdo a lo descrito en el Capítulo V. Como se puede observar en la Figura VI.4, el perfil de conversión correspondiente, denominada PCerPtU650D/Spray, es similar a la observada para la zeolita en polvo y para la zeolita depositada sobre monolitos de cordierita. Más aún, se observa actividad ya a temperatura ambiente, lo que es esperable para buenos catalizadores de oxidación de CO.

Por lo que se deja aquí planteado un camino a seguir, que es el de mejorar la forma de incorporación del material activo (zeolita) a los papeles cerámicos preparados mediante la incorporación de compuestos tipo borato como elementos ligantes. Durante este trabajo de tesis se realizaron varias preparaciones de papeles a los cuales se les incorporó la zeolita mediante el método spray, variando solvente, modo de rociado, concentración de la zeolita en la suspensión de rociado, etc. La curva mostrada para el papel en el cual se incorporó la zeolita al papel cerámico mediante rociado spray de la Figura VI.4 corresponde a una preparación en la que se usó un spray en medio acuoso de concentración 2 %p/v. Este será un punto clave en el cual se pretende avanzar en trabajos futuros.

### **3. Adsorción de Tolueno**

#### ***3.1. Papeles celulósicos y cerámicos para adsorción de tolueno – Características***

Para la adsorción de tolueno se utilizaron papeles celulósicos y cerámicos con el agregado de zeolita NaY comercial tal como se describió en el Capítulo IV. A modo de referencia en la Figura VI.5 se muestran microscopías SEM de los mismos.



**Figura VI.5.** Microscopías SEM de papeles celulósicos y cerámicos con zeolita. **a, b y c.** PCel Z. **d, e y f.** PCer Z.

En la Fig. VI.5.a, b y c se observan microscopías SEM de los papeles celulósicos con zeolita NaY comercial incorporada, se pueden notar las fibras de celulosa características para este tipo de papel. En la Fig. VI.5.c se muestra como las partículas de zeolita son retenidas por acción de los polielectrolitos agregados en la preparación.

La Fig. VI.5.d, muestra la estructura del papel cerámico zeolítico (PCer Z) que es más porosa debido a la eliminación de la celulosa luego de la calcinación. En la Fig. VI.5.e y f se observan las fibras cerámicas y la zeolita depositada sobre las mismas

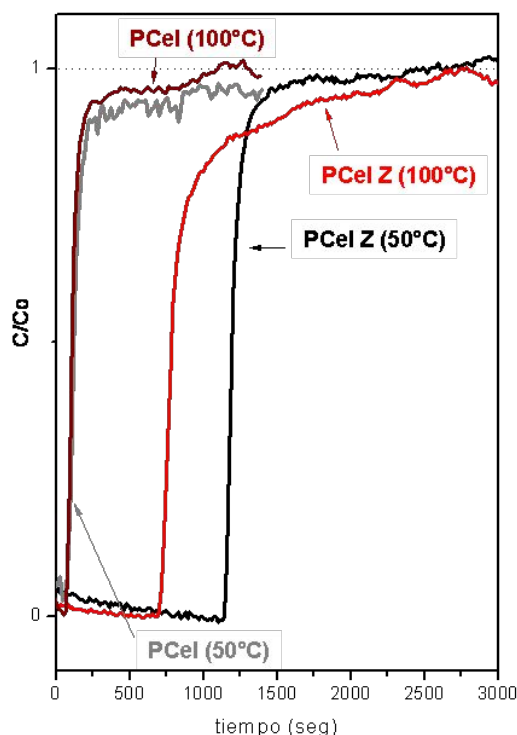


luego del tratamiento a 600 °C por 2 h. En el Capítulo IV se describen las características de los mismos con mayor profundidad.

### **3.2. Adsorción y desorción de tolueno sobre papeles celulósicos**

La medida de las curvas de ruptura, también llamadas curvas de quiebre es un método directo diseñado para determinar la capacidad de la adsorción de hidrocarburos. Las curvas fueron obtenidas en un sistema de flujo dinámico mostrado en el Capítulo II. La dinámica de la adsorción de tolueno fue evaluada en todos los sólidos a distintas concentraciones de adsorbato y a diferentes temperaturas del material adsorbente. Las curvas de ruptura aportan información acerca de la capacidad de adsorción a una determinada concentración del adsorbato y temperatura del material adsorbente. En general, a igual temperatura de adsorción, igual concentración del adsorbato y a la misma masa de adsorbente, el aumento del tiempo de saturación en las curvas de quiebre es proporcional al aumento de la capacidad de adsorción [Elangovan, S. P. et al. (2005)]. Una típica curva de quiebre muestra la evolución hacia la saturación de un material (adsorbente) con una corriente en fase gas (adsorbato), y se expresa como  $C/C_0$  en función del tiempo, donde  $C$  es la concentración de tolueno a la salida del lecho del material adsorbente y  $C_0$  corresponde a la concentración de tolueno a la entrada del material adsorbente.

Como se muestra en la Figura VI.6 los papeles celulósicos sin zeolita (PCel) exhiben un comportamiento similar en su capacidad de adsorción de tolueno (0,46  $\mu\text{mol}/\text{mg}$ ).



**Figura VI.6.** Curvas de quiebre correspondientes a la adsorción de tolueno a 50°C y 100°C sobre los papeles celulósicos con y sin zeolita.

Sin embargo, la adición de zeolita incrementa notablemente la capacidad de adsorción de los papeles celulósicos (la cantidad de tolueno adsorbida se incrementa de 0,46 a 7,25  $\mu\text{mol}/\text{mg}$  a 50 °C y de 5,53  $\mu\text{mol}/\text{mg}$  a 100°C (Tabla VI.2). El efecto puede estar asociado con la interacción preferencial del tolueno con los sitios de adsorción de la zeolita. También cuando comparamos la adsorción a 50 y a 100 °C se puede observar que la cantidad adsorbida de tolueno decrece con el aumento de la temperatura lo cual es un comportamiento típico de adsorciones exotérmicas reversibles [Olivera, M. L. M. et al (2009)]. La Figura VI.7.a y b muestra los perfiles de TPD de los papeles celulósicos luego de la adsorción a 50 °C y 100 °C respectivamente, donde la temperatura máxima de desorción (160 °C) fue elegida de manera que se preserve la estructura de la celulosa del papel.

De la Figura VI.7.a se observa que la desorción de tolueno comienza a 140 °C y la cantidad de hidrocarburo desorbido se incrementa hasta 160 °C. Luego de esto, el tolueno es gradualmente desorbido isotérmicamente a 160 °C hasta observar que la señal de tolueno en el espectrómetro de masas sea constante, este comportamiento se observa a los 10 min. de desorción isotérmica. Un comportamiento similar se observa luego de la adsorción a 100 °C (Figura VI.7.b), pero en este caso la desorción comienza

a 150 °C, la intensidad con que se resorbe el tolueno fue menor y se necesitaron 15 min. hasta observar la señal constante.

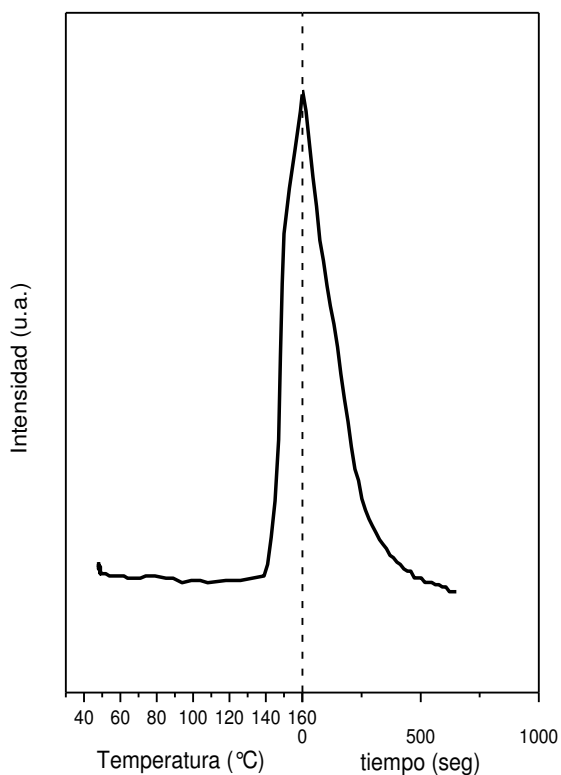
**Tabla VI.2.** Adsorción de tolueno en los papeles celulósicos zeolíticos (PCel Z).

Temperatura de adsorción de tolueno (°C)	Adsorción ( $\mu\text{mol}/\text{mg}$ de zeolita en la muestra <sup>a</sup> )	Desorción <sup>b</sup> ( $\mu\text{mol}/\text{mg}$ de zeolita en la muestra)	$\Phi^c$
50	7,25	3,05	0,42
100	5,53	0,55	0,1

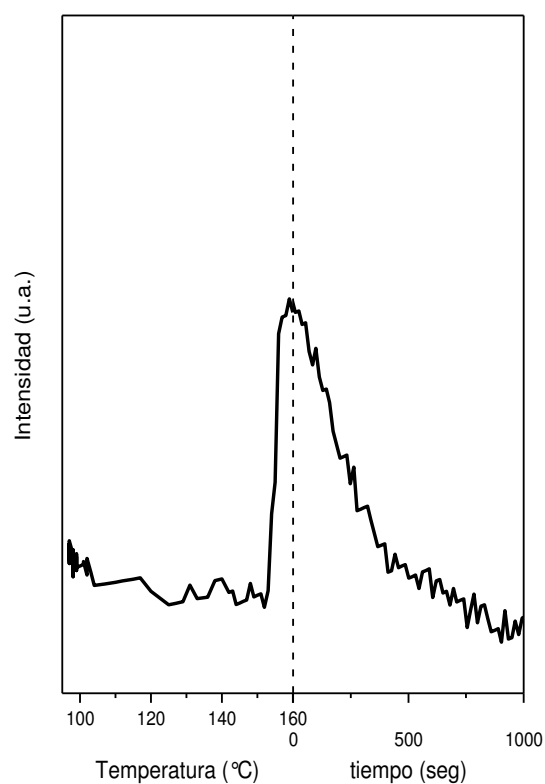
<sup>a</sup> El contenido de zeolita fue determinado mediante medidas de BET.

<sup>b</sup> Valores de desorción de la muestra calentada bajo corriente de He hasta 160 °C y manteniendo esta temperatura por 30 min.

<sup>c</sup> La retención de tolueno fue calculada como la relación entre la desorción y la adsorción.



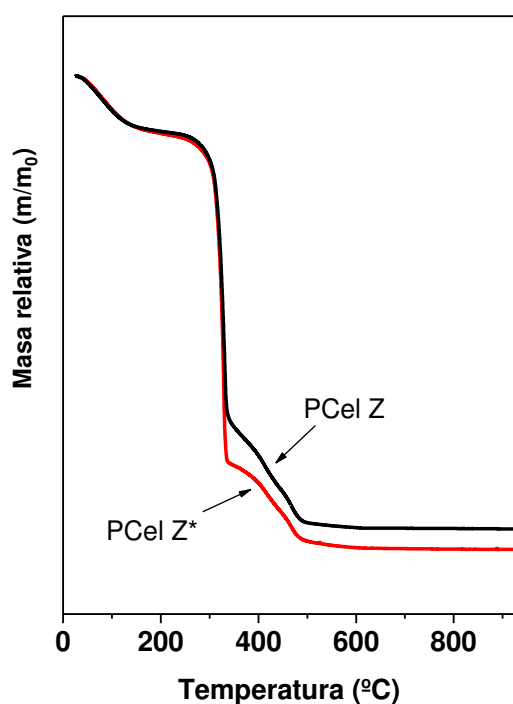
**Figura VI.7.a.** Perfil TPD del PCel Z luego de la adsorción de tolueno a 50 °C.



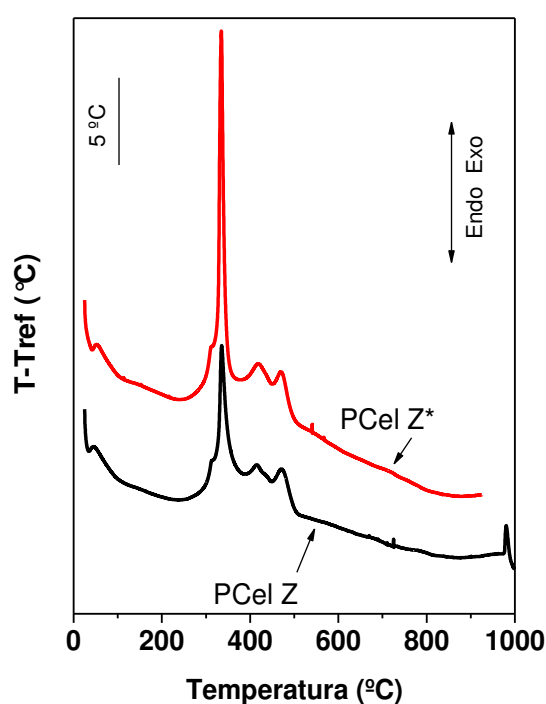
**Figura VI.7.b.** Perfil TPD del PCel Z luego de la adsorción de tolueno a 100 °C.

La cantidad de tolueno liberada fue menor que la adsorbida, lo que implica que el tratamiento hasta 160 °C no permitió la remoción total del tolueno. Con el fin de

comprobar que el tolueno no fue completamente liberado se desarrolló un experimento de TGA. El papel denominado PCell Z luego de la adsorción a 100 °C seguido por el tratamiento de desorción fue extraído del reactor, puesto en el equipo de TGA y calentado bajo corriente de aire hasta 950 °C, a este papel se lo denominó PCell Z\*. La pérdida de peso fue similar tanto para el PCell Z como para el PCell Z\* pero a altas temperaturas la pérdida de peso fue mayor para el PCell Z\*, de la misma forma el perfil de SDTA correspondiente al PCell Z\* exhibe una señal mayor a 335 °C, atribuida al quemado de la celulosa y del tolueno (Figura VI.8.a y b).



**Figura VI.8.a.** Papeles celulósicos zeolíticos antes y después de las experiencias de adsorción y desorción de tolueno: perfiles de TGA. PCell Z\* indica al papel celulósico zeolítico después del experimento.

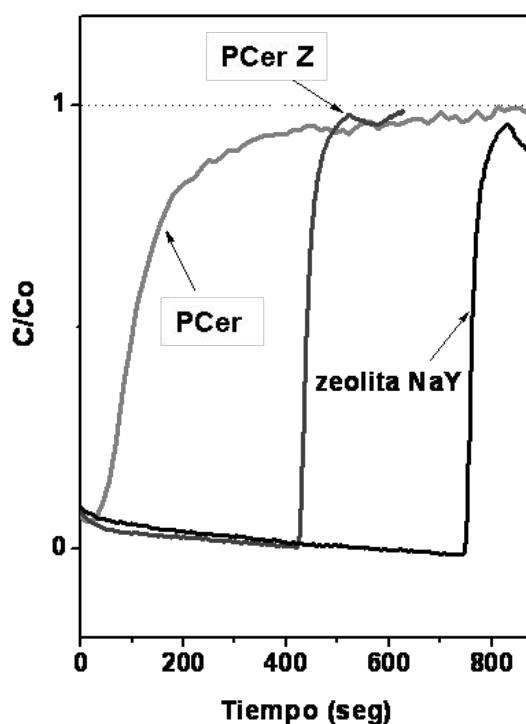


**Figura VI.8.b.** Papeles celulósicos zeolíticos antes y después de las experiencias de adsorción y desorción de tolueno: curvas de SDTA. PCell Z\* indica al papel celulósico zeolítico después del experimento.

### 3.3. Adsorción y desorción de tolueno sobre papeles cerámicos

La Figura VI.9 muestra las curvas de quiebre correspondientes a la adsorción de tolueno a 100 °C en los papeles cerámicos con y sin zeolita. También se incluye la curva de quiebre correspondiente al polvo de zeolita NaY, todas sus formas corresponden a la adsorción de materiales microporosos [Leofanti, G. et al. (1998)].

Como se observa en los papeles cerámicos (PCer) rápidamente saturan en corriente de tolueno. Además, el tiempo requerido para alcanzar la saturación del material con tolueno es mucho mayor para PCer Z que para PCer, lo cual está directamente relacionado con la alta capacidad de adsorción de la zeolita si la comparamos con la correspondiente curva del polvo de zeolita NaY comercial.



**Figura VI.9.** Curvas de adsorción de tolueno a 100 °C de los papeles cerámicos (PCer) y papeles cerámicos zeolíticos (PCer Z) materiales calcinados a 600 °C por 2 h y de la zeolita NaY en polvo comercial.

La Tabla VI.3 muestra la capacidad de adsorción de tolueno de la muestra PCer que se incrementa notablemente cuando se agrega zeolita (PCer Z), que es concordante con las curvas de quiebre mostradas en la Fig. VI.9. En el caso del polvo de zeolita NaY, la cantidad de tolueno adsorbido a 100 °C es 5,63  $\mu\text{mol}/\text{mg}$  de muestra, valores comparables a otros reportados para Na Mordenita [Serra, R. M. et al. (2011)]. Notar que los valores de adsorción de PCer Z es 6,09  $\mu\text{mol}/\text{mg}$  (expresado en términos de contenido de zeolita en la muestra, determinado por BET), comparable a los correspondientes al polvo de zeolita NaY, indicando que los papeles cerámicos constituyen una buena matriz para dispersar el material zeolítico. El papel PCer Z es eficiente como trampa de hidrocarburo.

**Tabla VI.3.** Adsorción y desorción de tolueno en muestras calcinadas.

MUESTRA	Adsorción <sup>a</sup> ( $\mu\text{mol}/\text{mg}$ de muestra)	Desorción <sup>b</sup> ( $\mu\text{mol}/\text{mg}$ de muestra)	$\Phi^c$
PCer	0,75	0	0
PCer Z	6,09 <sup>d</sup>	1,22 <sup>d</sup>	0,20
Zeolita NaY comercial	5,63	2,20	0,39

<sup>a</sup> Adsorción de tolueno llevada a 100 °C.

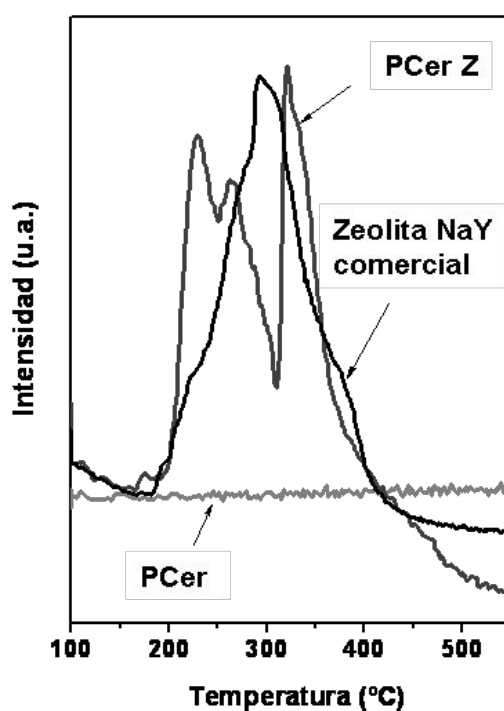
<sup>b</sup> Desorción luego del calentamiento hasta 550 °C hasta la remoción completa de tolueno.

<sup>c</sup> Capacidad de retención de tolueno alrededor de 100 °C calculada como la relación entre la desorción de tolueno y los correspondientes valores de adsorción (segunda y tercera columna). [Serra, R. M. et al. (2011)].

<sup>d</sup> En este caso, la adsorción es expresada en términos de contenido de zeolita en la muestra PCer Z, determinado por medidas BET.

La Figura VI.10 muestra los perfiles de TPD correspondientes a los papeles cerámicos y al polvo de zeolita NaY comercial luego de la adsorción a 100 °C. El perfil plano exhibido en el soporte cerámico (PCer) indica que el tolueno es principalmente fisisorbido en este material mientras que para el PCer Z el hidrocarburo se retiene hasta 420 °C. El perfil de TPD de PCer Z presenta tres picos bien definidos (a 228, 265 y 320 °C) lo cual probablemente indica la adsorción del hidrocarburo en sitios con diferentes energías de adsorción [Lliyas, et al. (2007)]. Si bien el perfil de TPD del polvo de zeolita NaY muestra solo un pico a 294 °C, este presenta tres hombros que pueden ser asociados con señales observadas para PCer Z. En ambos casos (PCer Z y zeolita NaY en polvo) el tolueno es retenido hasta 420 °C. Es importante remarcar que se obtuvieron los mismos perfiles de adsorción-desorción usando diferentes alícuotas de PCer Z. Por otra parte se repitieron 6 veces los ciclos de adsorción-desorción sobre la misma muestra y se obtuvieron curvas de quiebre y perfiles de TPD comparables. La retención de hidrocarburos a mayores temperaturas es importante para las aplicaciones de estos materiales. En este sentido, los factores  $\Phi$  (Tabla VI.3) indican que el 20% de tolueno es fuertemente retenido para el PCer Z (el 80% de tolueno adsorbido a 100 °C es liberado a baja temperatura, constituyendo tolueno fisisorbido) mientras que el 40% de tolueno adsorbido en el polvo de zeolita es fuertemente retenido. Cuando comparamos las capacidades de adsorción a 100 °C de los papeles cerámicos y los papeles celulósicos se puede notar que el valor correspondiente al papel cerámico (0,75

$\mu\text{mol}/\text{mg}$  de muestra) es mayor que el correspondiente al papel celulósico ( $0,46 \mu\text{mol}/\text{mg}$  de muestra). Sin embargo, la interacción del hidrocarburo con ambas estructuras es baja porque cuando se incrementa la temperatura el tolueno no permanece retenido. Por otro lado, la capacidad de adsorción de tolueno a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  de PCer Z (Tabla VI.3) es ligeramente mayor que la del PCel Z (Tabla VI.2). La calcinación del papel cerámico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  causa la destrucción de la celulosa con la correspondiente generación de huecos y una estructura más abierta. De este modo, la mayor capacidad de adsorción de tolueno los papeles cerámicos zeolíticos pueden estar relacionados a una mayor accesibilidad del hidrocarburo hacia los sitios de adsorción de la zeolita [Cecchini, J. P. et al. (2010)].



**Figura VI.10.** Curvas de desorción de tolueno en diferentes soportes calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  - 2h.

#### 4. Conclusiones del Capítulo

- La incorporación del metal activo a los cubrimientos de zeolita (NaY), sintetizados sobre las paredes de los canales de monolitos cerámicos, se realizó mediante el método de intercambio iónico, utilizándose una solución acuosa de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (1% p/p de Pt con respecto a la masa de zeolita). A través del análisis de EDX se confirmó la presencia de Pt en el cubrimiento aunque la distribución del

metal noble sobre la superficie no fue homogénea. No obstante, el sistema resultó activo para la oxidación de CO presentando el mismo perfil de conversión al obtenido para el catalizador en polvo, indicando que la mezcla reaccionante tuvo acceso a las partículas que conforman el cubrimiento.

- El agregado de zeolita a los papeles cerámicos desarrollados en esta tesis produjo catalizadores estructurados flexibles y activos para reacciones de interés ambiental.

- Los papeles cerámicos zeolíticos preparados con Pt-NaY zeolita mostraron menor actividad para la oxidación de CO que la zeolita en polvo cuando se prepararon agregando ulexita anhidra durante la conformación de los mismos. Esto se debió tanto a la pérdida de material activo durante la preparación como al encapsulamiento parcial del mismo durante la sinterización del ligante. Esto último pudo evitarse a través de la incorporación del material activo (Pt-NaY zeolita) mediante rociado spray sobre los papeles cerámicos preparados con ulexita como ligante ya conformados y calcinados. Así los papeles mostraron actividad para la oxidación de CO ya a temperatura ambiente y presentaron 100% de conversión de CO a 150 °C. El modo de incorporación del catalizador a los papeles será otro punto a mejorar en el futuro.

- Los papeles preparados conteniendo zeolita NaY resultaron activos como adsorbentes de tolueno, donde la capacidad de adsorción de los papeles cerámicos fue mayor. En el caso de los papeles celulósicos la cantidad de tolueno liberado fue menor que la cantidad adsorbida, lo que indica que el tratamiento a 160 °C no elimina completamente el hidrocarburo. Los perfiles de TPD mostraron que el tolueno es quimisorbido hasta los 420 °C en los papeles cerámicos zeolíticos. Esto pone de relieve las potenciales aplicaciones de estas estructuras como materiales adsorbentes para bajas y altas temperaturas.



## 5. Bibliografía

- Almeida, L. C., F. J. Echave, O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, M. Montes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 25-33.
- Arnby, K., J. Assiks, P. Carlsson, A. Palmqvist, M. Skoglundh, *J. Catal.* 233 (2005) 176-185.
- Ávila, P., M. Montes, E. Miró, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11-36.
- Barbero, B. P., L. Costa-Almeida, O. Sanz, M. R. Morales, L. E. Cadus, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 430-435.
- Boix, E. E. Miro, E. A. Lombardo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* 276 (2004) 197-205.
- Burch, R., P. K. Loader, F. J. Urbano, *Catal. Today* 27 (1996) 243-248
- Casapu, M., J. Grunwaldt, M. Maciejewski, A. Baiker, S. Eckhoff, U. Göbel, M. Wittrock, *J. Catal.* 251 (2007) 28-38.
- Cecchini, J. P., R. M. Serra, C. M. Barrientos, M. A. Ulla, M. V. Galván, V. G. Milt, *Microporous and Mesoporous Materials* 145 (2011) 51-58.
- Chao, C. Y. H., C. W. Kwong, K. S. Hui, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 118-127.
- Domínguez, M. I., M. Sánchez, M. A. Centeno, M. Montes, J. A. Odriozola, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 277 (1-2) (2007) 145-154.
- Elangovan, S. P., M. Ogura, Y. Zhang, N. Chino, T. Okubo, *Appl. Catal. B* 57, (2005), 31-36.
- Iliyas, A., M. H. Zahedi-Niaki, M. Eić, S. Kaliaguine, *Micro. Mesop. Mater.* 102 (2007) 171-177.
- Knapp, C., A. Obuchi, J. O. Uchisawa, S. Kushiya, P. Avila, *Micro. Mesop. Mater.* 31 (1999) 23-31.
- Leofanti, G., M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207.
- Martínez, L. M., M. I. Domínguez, N. Sanabria, W. Y. Hernández, S. Moreno, R. Molina, J. A. Odriozola, M. A. Centeno, *Appl. Catal. A* 364 (1-2) (2009) 166-173.
- Milt, V. G., S. Ivanova, O. Sanz, M. I. Domínguez, A. Corrales, J. A. Odriozola, M. A. Centeno, *Applied Surface Science*, en prensa.
- Olivera, M. L. M., A. A. L. Miranda, C. M. B. M. Barbosa, C. L. Cavalcante Jr., D. C. S. Azevedo, E. Rodriguez-Castellon, *Fuel* 88 (2009) 1885-1892.

- Serra, R. M., E. E. Miró, M. K. Sapag, A. V. Boix, *Micro. Mesop. Mater.* 138 (2011) 102-109.
- Shiraishi, F., T. Ishimatsu, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 2466-2472.
- Spretz, R., S. G. Marchetti, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, *J. Catal.* 194 (2000) 167-174
- Visser, T., T. A. Nijhuis, A. M. J. van der Eerden, Y. Ji, Y. Ikeda, M. Lepage, B. M. Weckhuysen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158 (2005) 1239-1246.

# **CAPÍTULO VII: Conclusiones y Actividades Futuras**

## **1. Conclusiones**

## **2. Actividades Futuras de Investigación**

# CAPÍTULO VII: Conclusiones y Actividades Futuras

## 1. Conclusiones

A lo largo del trabajo de esta tesis se trabajó en pos de conseguir el objetivo general propuesto para la misma, el cual consistió en el desarrollo de catalizadores estructurados novedosos, versátiles y aplicables a diferentes reactores y configuraciones de interés en catálisis ambiental. Se estudió la preparación de sistemas tanto rígidos como flexibles a los cuales se les adicionaron zeolitas como elementos catalíticos.

La temática aquí abordada reviste un gran interés científico tecnológico a nivel mundial puesto que los sistemas catalíticos estructurados son ampliamente utilizados en numerosos procesos y especialmente en el área de la catálisis ambiental esta demanda es creciente, donde se requieren sistemas cada vez más eficientes, versátiles y económicos.

El desarrollo de películas zeolíticas sobre monolitos (catalizadores estructurados rígidos) implicó en primera instancia el estudio de las condiciones óptimas de síntesis de las zeolitas en polvo. Las zeolitas sintetizadas fueron faujasitas (zeolitas Y y X) y Linde A. Se analizó el intercambio parcial de Na por K como catión de compensación de cargas y también se estudió la incorporación de Pt por intercambio iónico.

Se desarrollaron cubrimientos de las zeolitas previamente sintetizadas en polvo sobre las paredes de monolitos cerámicos de cordierita mediante la técnica de síntesis hidrotérmica directa o asistida por siembra. La caracterización fisicoquímica y morfológica de las películas generadas permitió la interpretación de los resultados obtenidos y se aplicó para seguir las modificaciones introducidas en las preparaciones con el fin de lograr las mejores formulaciones en cuanto a homogeneidad de cubrimiento, ganancia de zeolita y estabilidad del cubrimiento.

- Mediante síntesis hidrotérmica se lograron obtener cubrimientos homogéneos y estables de zeolita NaY sobre los monolitos donde la ganancia en peso obtenida fue de alrededor del 3,5 %p/p al realizar la síntesis a 100 °C durante 24 h y empleando un gel de síntesis con relación molar Si/Al = 6, utilizando Ludox como

fuelle de silicio y aluminato de sodio como fuente de aluminio. Mediante doble síntesis se alcanzó una ganancia de 16 %p/p. Se comprobó la existencia de una fuerte dependencia de la temperatura de síntesis y la composición del gel sobre la estructura desarrollada.

- Se obtuvieron cubrimientos estables y uniformes de zeolita Na-KX, donde la ganancia en peso fue cercana al 28 %p/p, llevando a cabo la síntesis a 80 °C durante 72 h y trabajando con una relación Si/Al = 3,125 en el gel de síntesis. Se encontró que la incorporación de un nuevo catión a la estructura (K) cambió notablemente el comportamiento esperado en la síntesis, haciéndolo más sensible a las diferentes variables como tiempo de maduración dinámica, tiempo de síntesis, temperatura de síntesis y relación K/Na en la formulación. Esta sensibilidad se tradujo en la aparición de nuevas morfologías y nuevas estructuras que podrían relacionarse con las zeolitas tipo Sodalita y Linde A.

- También se desarrollaron cubrimientos de zeolita Linde A sobre los monolitos trabajando a 100 °C con un gel de síntesis de relación molar Si/Al = 1, utilizando Ludox como fuente de silicio y aluminato de sodio como fuente de aluminio. Mediante doble síntesis se logró obtener una ganancia de zeolita cercana al 13 %p/p. Se obtuvieron cubrimientos zeolíticos delgados, observándose el crecimiento de zeolita Linde A dentro de los macroporos del monolito de cordierita.

Por otro lado se planteó dentro de los objetivos de este trabajo de tesis el desarrollo de catalizadores estructurados flexibles mediante la técnica de fabricación de papel estudiando el agregado de fibras cerámicas para obtener sistemas aplicables a elevada temperatura. Y se planteó como objetivo importante el estudio del agregado de elementos ligantes durante la etapa de fabricación de los papeles cerámicos que confieran flexibilidad a los sistemas desarrollados luego de la etapa de calcinación. Fueron numerosas las variables que se debieron considerar para el desarrollo de estas estructuras y su estudio y optimización fueron claves en este trabajo de tesis. La incorporación de zeolita se estudió tanto durante la preparación de los papeles como sobre los papeles ya conformados.

- Mediante la técnica de fabricación de papel y un sistema dual de polielectrolitos se prepararon papeles celulósicos en los cuales se retuvo zeolita NaY mediante el agregado de un polímero catiónico y uno aniónico. La zeolita incorporada resultó homogéneamente distribuida y las propiedades mecánicas de los papeles aceptables, lo que los hace interesantes para su uso a temperaturas relativamente bajas.
- Se obtuvieron papeles catalíticos mediante la combinación de fibras celulósicas y fibras cerámicas de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a los que se les incorporaron partículas de zeolita NaY. Luego de una etapa de calcinación a temperaturas superiores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  se eliminó la celulosa por calcinación, obteniéndose papeles cerámicos catalíticos. No obstante, las propiedades mecánicas de los mismos luego de la calcinación no resultaron buenas, siendo difícil la manipulación de estas estructuras, lo que sugirió la incorporación de un material que actúe como ligante de las fibras durante la conformación de los papeles cerámicos.
- Se incorporaron distintos compuestos de boro durante la etapa de preparación de los papeles cerámicos, los que luego de una etapa de calcinación mejoraron notoriamente las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos preparados a través de un proceso de sinterización del ligante. Cabe destacar que los compuestos adicionados fueron provenientes de una cantera del norte de nuestro país y por lo tanto constituyen una fuente económica y viable.
- Se estudió la temperatura de calcinación como variable fundamental en pos de lograr las estructuras más flexibles y resistentes en el rango de temperatura  $600\text{ - }750\text{ }^\circ\text{C}$  y a través de los resultados de los ensayos mecánicos y de microscopía SEM se optimizó la formulación de los papeles apuntando a obtener el mejor efecto de sinterizado para lograr una buena unión de fibras. Las diferencias obtenidas entre los papeles preparados con los diferentes boratos pueden deberse a diferencias de tamaño, densidad y forma de la partícula que pueden afectar la calidad de la formación (filtración), la retención en la formación y luego la interacción con la fibra en la calcinación, lo que se relaciona directamente con la temperatura de sinterizado de los boratos.

- El agregado de boratos modificó las características fisicoquímicas de la suspensión fibrosa, influyendo en la retención de material particulado durante la preparación de los papeles, si bien se debe tener presente que la cantidad de polielectrolitos agregada fue la misma ya sea cuando se trabajó sin o con el agregado de boratos. Esto será un punto a trabajar en más profundidad en el futuro.

- El sinterizado de los boratos mejoró notablemente las características mecánicas de los papeles cerámicos zeolíticos, aunque se debe considerar que también provocó el encapsulamiento parcial de material zeolítico. Probablemente las partículas de borato más grandes actúen como puntos de unión de las fibras cerámicas mientras que las partes más pequeñas, al sinterizarse, tiendan a cubrir parcialmente las fibras y partículas, ayudando a la consolidación de la estructura del papel cerámico pero provocando el encapsulamiento parcial del material zeolítico.

Como se planteara dentro de los objetivos de esta tesis, algunos sistemas preparados seleccionados, tanto rígidos como flexibles, se probaron como catalizadores en reacciones de interés ambiental. Una de las reacciones estudiadas fue la oxidación de CO.

- Para la reacción de oxidación estudiada se emplearon sistemas conteniendo zeolita intercambiada con Pt. La incorporación del metal activo, tanto para la zeolita en polvo como para la zeolita depositada como película sobre los monolitos de cordierita, se realizó mediante el método de intercambio iónico, utilizándose una solución acuosa de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (1 %p/p de Pt con respecto a la masa de zeolita). A través del análisis de EDX se confirmó la presencia de Pt en el cubrimiento aunque la distribución del metal noble sobre la superficie no fue homogénea. En el caso de los sistemas estructurados flexibles, la zeolita se agregó previamente intercambiada con Pt, ya sea durante la conformación de los papeles cerámicos o por rociado spray una vez conformados y calcinados los mismos.

- La zeolita intercambiada con Pt depositada como cubrimiento de los monolitos de cordierita resultó tan activa como la zeolita Pt-NaY en polvo para la reacción de oxidación de CO, mostrando una conversión total de monóxido de carbono

a 150 °C, lo que resalta la accesibilidad del material catalítico depositado sobre esta estructura.

- Los papeles cerámicos zeolíticos preparados con Pt-NaY zeolita mostraron menor actividad para la oxidación de CO que la zeolita en polvo cuando se prepararon agregando ulexita anhidra durante la conformación de los mismos. Esto se debió tanto a la pérdida de material activo durante la preparación como al encapsulamiento parcial del mismo durante la sinterización del ligante. Esto último pudo evitarse a través de la incorporación del material activo (Pt-NaY zeolita) mediante rociado spray sobre los papeles cerámicos preparados con ulexita como ligante ya conformados y calcinados. Así los papeles mostraron actividad para la oxidación de CO ya a temperatura ambiente y un comportamiento idéntico al de la zeolita en polvo. El modo de incorporación del catalizador a los papeles será otro punto a mejorar en el futuro.

Otra de las aplicaciones de interés ambiental de algunas de las estructuras desarrolladas en este trabajo de tesis fue la adsorción de tolueno (como representativo aromático presente en las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, VOC's).

- En vista de los resultados anteriores, papeles cerámicos catalíticos preparados sin adicionar ligantes y conteniendo zeolita NaY se evaluaron para la adsorción de tolueno. Los mismos resultaron activos donde la capacidad de adsorción de los papeles cerámicos fue mayor (adsorción a 100 °C igual a 6,09  $\mu\text{mol/mg}$  de zeolita en la muestra) que la correspondiente a los papeles celulósicos (adsorción a 100 °C igual a 5,53  $\mu\text{mol/mg}$  de zeolita en la muestra). En este último caso, la cantidad de tolueno liberado fue menor que la cantidad adsorbida, lo que indica que el tratamiento a 160 °C no elimina completamente el hidrocarburo. Los perfiles de TPD mostraron que el tolueno es quimisorbido hasta los 420 °C en los papeles cerámicos zeolíticos, lo que pone de relieve las potenciales aplicaciones de estas estructuras como materiales adsorbentes para bajas y altas temperaturas.



## 2. Actividades Futuras de Investigación

### 2.1. Soportes estructurados rígidos

- Se propone estudiar la viabilidad de otros métodos como “*washcoating*” o sol-gel para la incorporación de zeolita sobre monolitos con el objetivo de minimizar tiempos de síntesis y aumentar la ganancia de material.

### 2.2. Soportes estructurados flexibles

- Observando los resultados de los ensayos mecánicos sobre los papeles cerámicos en los que se obtiene una mejor performance de los mismos cuando se los calcina 700 °C, se podría estudiar con más detalle el efecto de la temperatura sobre las zeolitas y optimizar su rendimiento como por ejemplo mediante el intercambio de las mismas con un metal como lantano, ya que se ha reportado que el dopado de zeolitas con esta tierra rara incrementa su resistencia térmica.

- Se podría mejorar el comportamiento catalítico o adsorbente de los materiales mediante un arreglo configuracional diferente que permita el intercalado de diferentes soportes. Por ejemplo utilizar en los extremos de los monolitos papeles cerámicos que actúen como filtros. También resultará interesante la conformación de “catalizadores sándwich” mediante la disposición alternada de discos de papeles cerámicos catalíticos a los cuales se les hayan incorporado diferentes catalizadores o elementos activos, por ejemplo, adición de metales nobles.

- Mejorar las propiedades mecánicas de los papeles en cuanto a su resistencia y a su elasticidad con el objetivo de obtener mejores prestaciones, una de ellas podría ser la utilización de los papeles cerámicos para hacer estructuras monolíticas. Para ello es necesario arrollar en forma alternada una hoja de papel lisa y otra corrugada, lo que requiere una buena resistencia mecánica de los papeles a emplear. Esta mejora podría lograrse empleando ulexita natural (no anhidra), como se presenta en los anexos de esta tesis.

- Optimizar el método de incorporación de zeolita mediante spray, de manera de lograr mayor reproducibilidad en la incorporación. Esto permitiría lograr buenas propiedades mecánicas del soporte estructurado flexible calcinando a la

temperatura deseada, sin que esto vaya en detrimento de la estructura del catalizador incorporado.

- Con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas se puede estudiar la incorporación en la producción de papeles de material de relleno o “fillers”, por ejemplo caolín, arcillas, óxidos metálicos, etc.
- Determinar la cantidad óptima de cada uno de los materiales utilizados en la preparación mediante titulaciones polielectrolíticas utilizando medidas espectrofotométricas e isothermas de adsorción.
- Estudiar la funcionalización de las superficies de los papeles mediante la incorporación de nanopartículas de metales como Ag, Au, TiO<sub>2</sub>, y a su vez ensayar métodos alternativos de incorporación de estas partículas, como por ejemplo la técnica “*Layer by Layer*” (*LbL*).

# **ANEXOS**

- 1. ANEXO I: Optimización de las Propiedades Mecánicas de los Papeles por Adición de Ulexita Natural Como Ligante**
  
- 2. ANEXO II: Determinación de la Carga Presente en la Solución de Preparación del Papel Zeolita NaY sobre Monolitos**

## ANEXO I: Optimización de las Propiedades Mecánicas de los Papeles por Adición de Ulexita Natural Como Ligante

### 1. Elaboración de Papeles con Ulexita Natural (penta borato de sodio y calcio hidratado, (NaCaB5O9.8H2O))

Inicialmente se realizó una purificación de la muestra empleada ya que contenía un alto porcentaje de impurezas. Para ello se realizó un procedimiento que consistió en primer lugar en la eliminación por tamizado (Malla N° 80) del grueso de las impurezas y posteriormente se realizó una separación por elutriación. La separación por elutriación consistió en tomar una muestra tamizada a la cual se le realizó ultrasonido durante 15 minutos con el fin de obtener una suspensión homogénea, luego se dejó decantar 2 minutos y el sobrenadante se vertió en un vaso de precipitados, este proceso se repitió dos veces más y finalmente el sobrenadante se filtró y secó en estufa a 100 °C.

Para la preparación de estos papeles se utilizó el doble de gramaje, siguiendo el mismo procedimiento que se describió en el Capítulo II modificando la cantidad agregada de ulexita natural, teniendo en cuenta:

- Peso molecular de ulexita anhidra: 261,03 g/mol
- Peso molecular de ulexita natural: 404,95 g/mol

El peso de Ulexita natural a agregar se calculó de acuerdo a la cantidad de ulexita anhidra (3,12 g) incorporada en las otras formulaciones según:

$$g_{ulexita\ natural} = \frac{PM_{ulexita\ natural} \times g_{ulexita\ anhidra}}{PM_{ulexita\ anhidra}} =$$
$$= \frac{404,95\ g/mol \times 3,12\ g}{261,03\ g/mol} = 4,84\ g$$

Se comenzó realizando un papel con 4 g de Ulexita natural (PCerUNat700(4)) ya que con mayor cantidad se dificultaba el posterior drenaje en la formación. No obstante, en una segunda prueba se pesaron exactamente 4,84 g de ulexita natural purificada y secada y se elaboró otra hoja de papel (PCerUNat700(4,84)).

Posteriormente ambos se caracterizaron mediante ensayos mecánicos. Y uno de ellos, el primero se caracterizó mediante microscopía de barrido electrónico antes y después de su calcinación a 700°C, con el fin de observar el proceso de conformación de la estructura.

## 2. Resultados Obtenidos

### 2.1. Caracterización de Ulexita natural en polvo

En la Figura AI.1 se presentan micrografías SEM de partículas de ulexita natural purificada, se puede observar que las partículas son cristales con forma de bastones y que en general son menores a 125 µm. Existe entonces una notable diferencia de morfología con la ulexita anhidra que, siendo el mismo mineral, ha sido sometida a tratamiento térmico y al proceso de molienda.

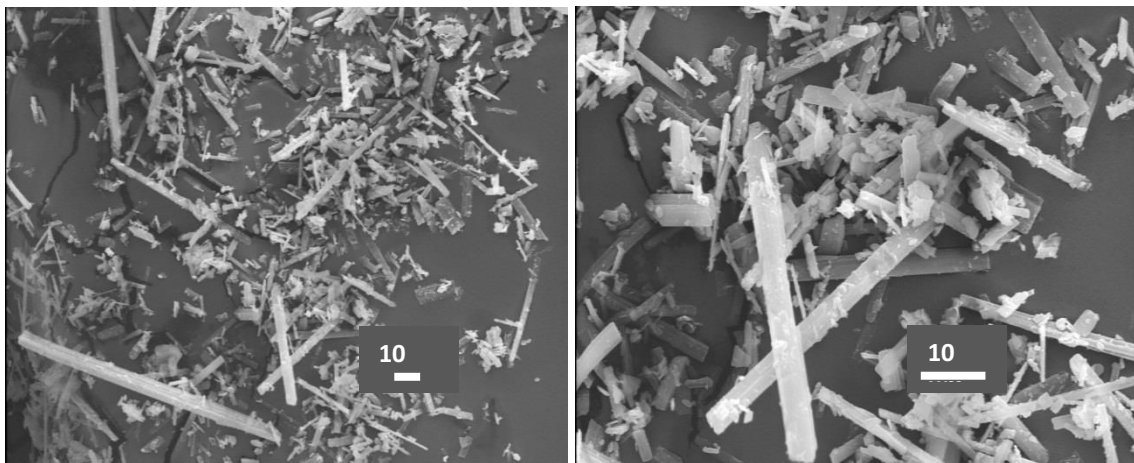


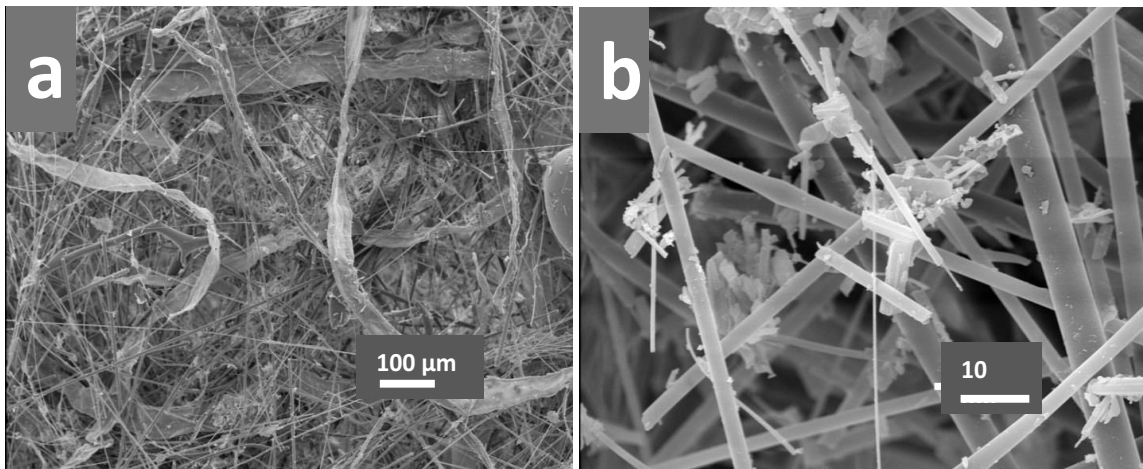
Figura AI.1. Micrografías SEM de ulexita natural purificada.

### 2.2. Caracterización de papeles

#### 2.2.1. Morfología

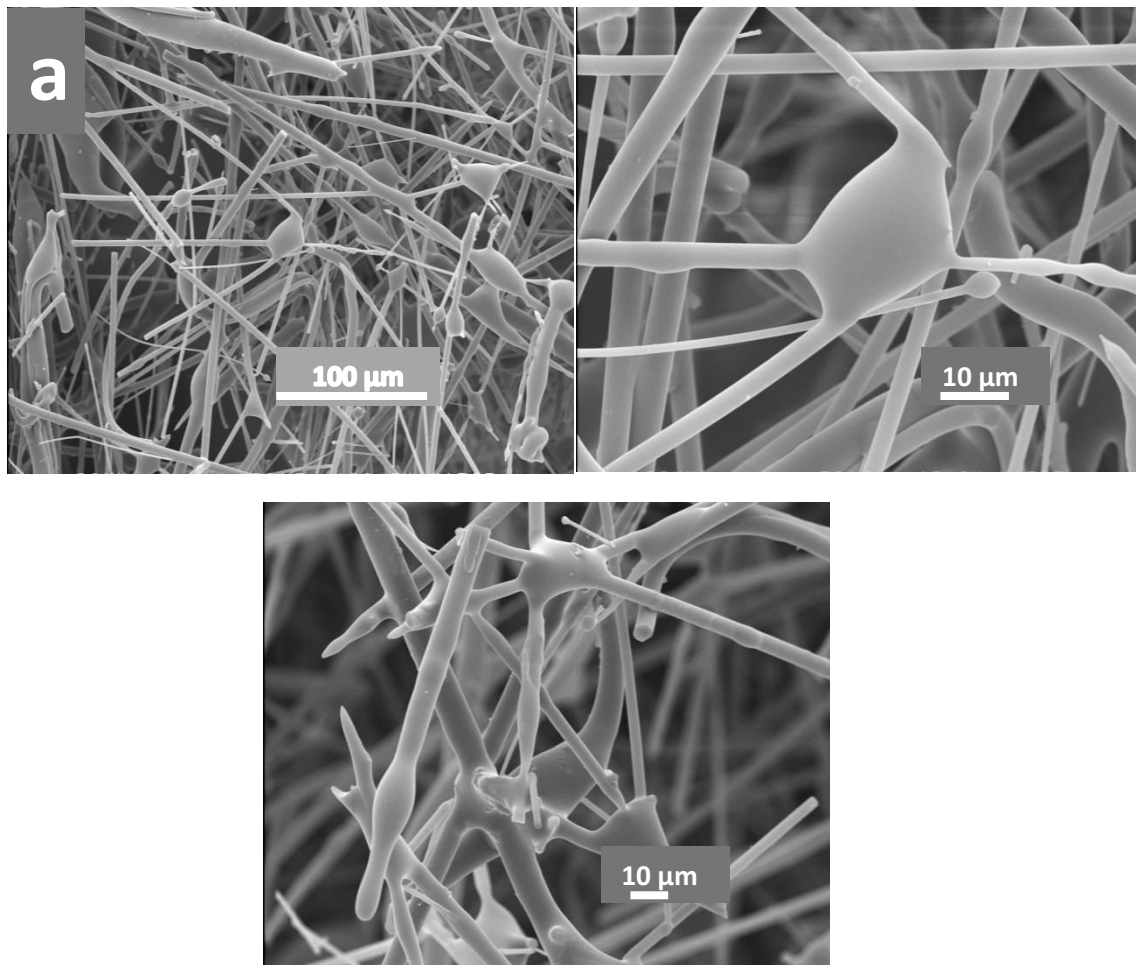
En la Figura AI.2 se observan micrografías SEM de PCerUNat(4) sin calcinar. Se puede notar la diferencia entre las fibras celulósicas (con forma de cinta y anchas) y las fibras cerámicas (con forma cilíndrica y de un diámetro muy inferior a las de celulosa) (Fig. AI.2). Debido a que las fibras de celulosa son largas en comparación con las cerámicas, se busca que formen una base sobre la cual se pueda conformar la estructura en húmedo. En la Figura AI.2.b, se puede apreciar como los bastones de Ulexita natural

se depositan sobre las fibras cerámicas.



**Figura AI.2.** Micrografías SEM de papeles cerámicos utilizando ulexita natural como ligante, PCerUNat(4) sin calcinar.

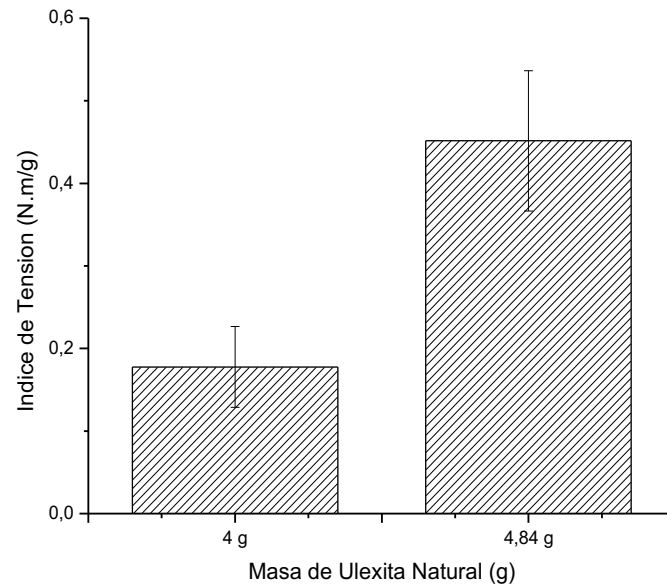
En la Figura AI.3 se observan micrografías SEM de una muestra de PCerUNat700(4), se puede notar una gran cantidad de puntos de unión de fibra lo que le confiere estabilidad a la estructura y flexibilidad. En las Figuras AI.b y c se muestra cómo una partícula de borato o un agregado de partículas una vez sinterizadas actúan uniendo las fibras.



**Figura AI.3.** Micrografías SEM de papeles cerámicos utilizando ulexita natural como ligante y calcinados a 700 °C por 2 h, PCerUNat700(4).

### 2.2.2. Ensayos mecánicos

En la Figura AI.4 se observa un aumento de la resistencia a la tracción con el agregado de una mayor cantidad de ligante, aproximadamente 0,2 N.m/g para papeles con 4 g de borato y 0,45 N.m/g para papeles con 4,84 g de borato agregado. se puede observar que el índice de tensión para papeles con ulexita natural es un 25% mayor que los correspondientes con ulexita anhidra.



**Figura AI.4.** Índice de tensión de papeles vs cantidad de ulexita natural.

### 3. Conclusiones Parciales

- Los papeles cerámicos que con ulexita natural como ligante incorporado presentan una notable mejora en su resistencia máxima a la rotura y su índice de tracción (IT), esto puede deberse a la mayor formación de puntos de unión durante el sinterizado y a la forma de los cristales (bastones) de la ulexita natural. Otro punto a tener en cuenta es su solubilidad, la ulexita natural es el borato menos soluble, por lo que la retención de material inorgánico será mayor al obtenido con ulexita anhidra.

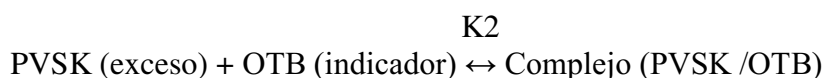
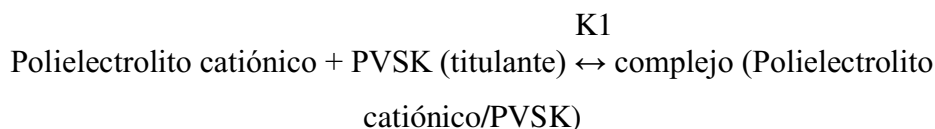


## ANEXO II: Determinación de la Carga Presente en la Solución de Preparación del Papel

Conociendo la densidad de carga de los polielectrolitos y el volumen agregado a la solución de preparación del papel se puede determinar si el sistema planteado alcanza la neutralidad realizando una titulación polielectrolítica sobre una muestra de la solución catiónica inicial y de una muestra de la solución luego de agregado el polielectrolito aniónico en el final de la preparación.

### 1. Titulación Polielectrolítica Utilizando Medidas Espectrofotométricas.

Para determinar las cargas presentes en la solución se utilizó la titulación polielectrolítica directa. Esta técnica está basada en la formación de complejos entre dos polielectrolitos de alta densidad de carga y opuesta, y es generalmente, aunque no siempre, estequiométrica o 1:1 [Terayama, H. (1952) y Eklund, D. and T. Lindström (1991)]. Consiste en agregar a las soluciones de polielectrolitos, un indicador catiónico y utilizar como titulante un polielectrolito aniónico de concentración conocida. Cuando hay un exceso del titulante, el indicador reacciona con éste y cambia su color. Los equilibrios durante la titulación son:



Dónde:

$K1 \gg K2$

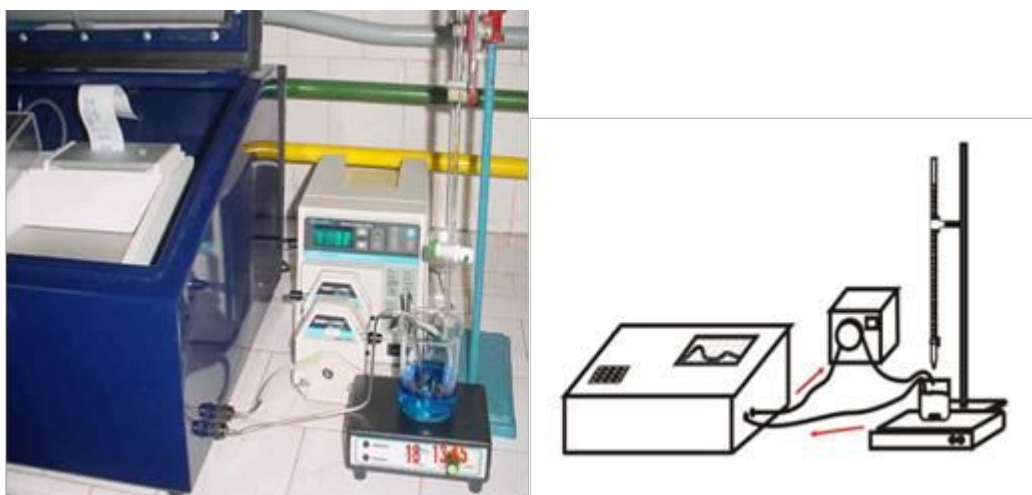
PVSK: polivinilsulfato de potasio

OTB: azul de *o*-toluidina

La detección visual del punto final de la titulación es dificultosa. Este cambio puede observarse mejor a través de medidas de absorbancia con determinaciones espectrofotométricas.

Las titulaciones polielectrolíticas espectrofotométricas se llevaron a cabo en un sistema como se muestra en la Figura AII.1. En un vaso de precipitado se colocó la muestra que se llevó a 100 ml con NaCl 0,01 N y 3 ml de solución de indicador: (OTB), suministrado por ICN Biomedical, con una concentración 1 mN en 0,1% de surfactante Tween 20. El surfactante cumple la función de evitar deposiciones del indicador sobre las superficies cuando se acompleja con el titulante. Cada 30 segundos y bajo agitación se agregó el titulante (PVSK) desde una microbureta. Usando una bomba peristáltica en un circuito cerrado, la muestra se forzó a pasar a través de una celda de flujo de cuarzo en el espectrofotómetro (CECIL 3055) donde se midió la absorbancia de la solución a 628 nm.

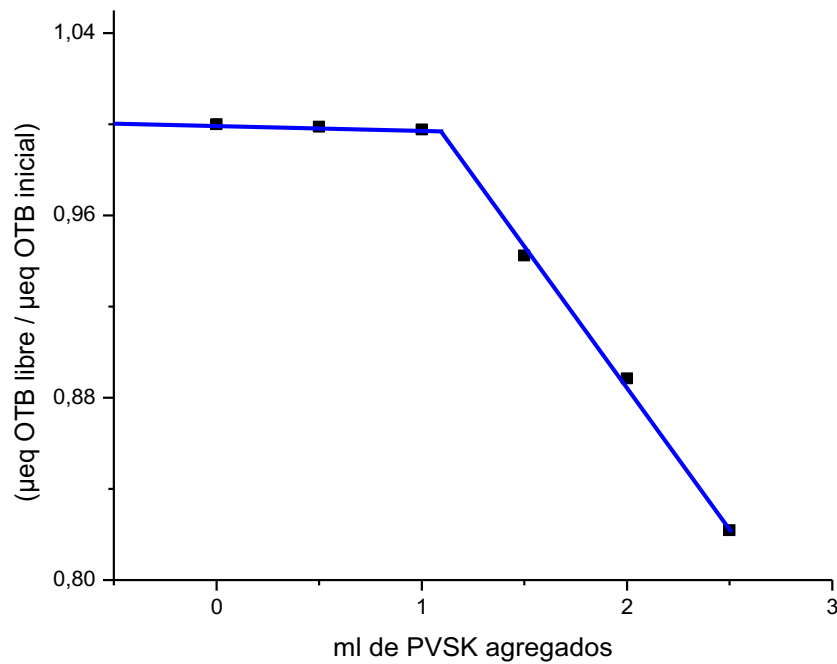
Con esta información se construyeron las curvas de titulación  $\mu\text{eq OTB libre}/\mu\text{eq OTB inicial vs. mL de PVSK agregados}$ . El punto de equivalencia se tomó en el inicio de la caída de la absorbancia. [Galván, M. V. et al. (2012)]



**Figura AII.1.** Foto y esquema del sistema utilizado para la titulación polielectrolítica espectrofotométricas. El líquido recircula en la celda de cuarzo del espectrofotómetro donde se mide la absorbancia de la solución a medida que el PVSK es agregado.

## 2. Resultados Obtenidos

Se tomó una muestra de la solución de 1000 ml NaCl + 66 ml de solución de PVAm (Luredur), se tituló con la solución de PVSK y se obtuvo el contenido ( $\mu\text{eq}$ ) de cargas polielectrolíticas positivas presentes en la solución.



**Figura AII.2.** Curva de titulaciones polielectrolíticas utilizando medidas espectrofotométricas luego de agregado el polielectrolito catiónico.

En la Figura AII.2 se puede observar que el punto de equivalencia se da para 1,09 ml de PVSK agregados, con éste dato se calculó el contenido (µeq) de cargas polielectrolíticas positivas contenidos en la solución original.

Volumen de muestra = 0,001 l

Volumen gastado de PVSK = 0,00109 l

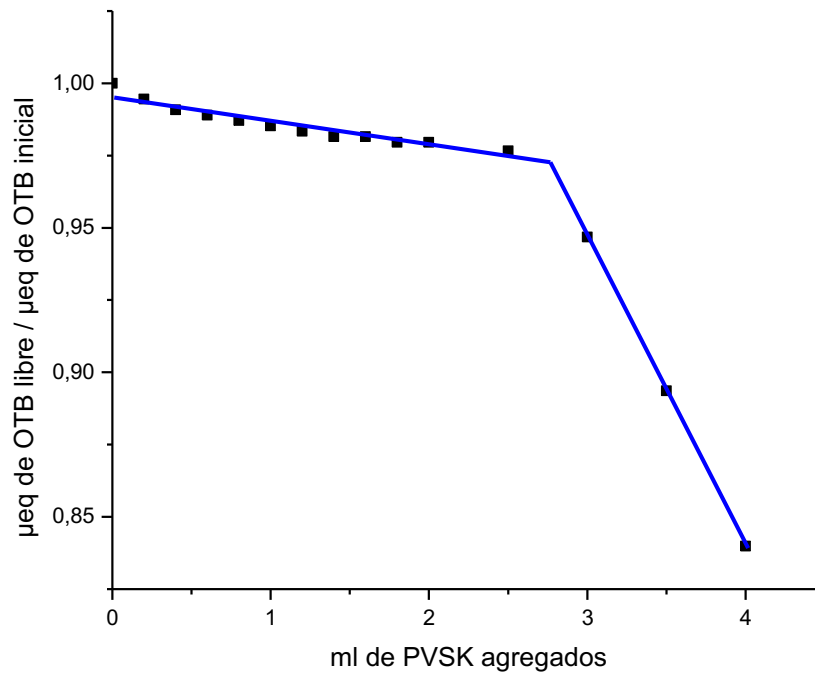
Normalidad del PVSK = 204,03 µeq/l

Volumen total de la solución = 1,066 l

$$\begin{aligned} \mu\text{eq de cargas positivas} &= \frac{V_{PVSK} \times N_{PVSK}}{V_{muestra}} \times V_{total\ de\ solución} \\ &= \frac{0,00109\text{l} \times 204,03\ \mu\text{eq}/\text{l}}{0,001\text{l}} \times 1,066\text{l} = 237,07\ \mu\text{eq} \end{aligned}$$

Entonces hay 237,07 µeq de cargas polielectrolíticas catiónicas en la solución al principio de la preparación. A continuación se agregaron 10 g de fibras cerámicas, 3,12 g de Ulexita anhidra, 1,5 g de fibras celulósicas disgregadas en 200 ml de agua desionizada y finalmente los 42 ml de la solución polielectrolito aniónico (A-PAM). Se

tomó una muestra se la filtró para eliminar los sólidos que pudieran interferir en la medida del espectrofotómetro y se tituló obteniéndose los siguientes resultados:



**Figura AII.3.** Curva de titulaciones polielectrolíticas utilizando medidas espectrofotométricas luego de agregado el polielectrolito aniónico.

En la Figura AII.3 se puede observar que el punto de equivalencia se da para 2,77 ml de PVSK agregados, con éste dato se calcularon los µeq de cargas positivas contenidos en la solución al final de la preparación.

Volumen de muestra = 0,00735 l

Volumen gastado de PVSK = 0,00277 l

Normalidad del PVSK = 204,03 µeq/l

Volumen total de la solución = 1,295 l

$$\begin{aligned} \mu\text{eq de cargas positivas} &= \frac{V_{PVSK} \times N_{PVSK}}{V_{muestra}} \times V_{total\ de\ solución} \\ &= \frac{0,00277\text{l} \times 204,03\ \mu\text{eq}/\text{l}}{0,00735\text{l}} \times 1,295\text{l} = 99,58\ \mu\text{eq} \end{aligned}$$

Se puede ver que la concentración de cargas catiónicas disminuyó desde 237,1 a 99,6 µeq por el agregado de las fibras, borato y el polielectrolito aniónico.

### **3. Conclusiones Parciales**

- El sistema es siempre catiónico aún después del agregado del polímero aniónico que cumple la función de consolidar los flóculos formado inicialmente por el polímero catiónico.

### **4. Bibliografía**

- Eklund, D., T. Lindström (1991), "PAPER CHEMISTRY AN INTRODUCTION" (DT PAPER SCIENCE PUBLICATIONS, GRANKULLA FINLANDIA - 1991) y Zeta Inc.
- Galván, M. V., Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (2012).
- Terayama, H., J. Polym. Sci. 8 (1952) 243-53.