



Encuentro
de JÓVENES
INVESTIGADORES

PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE COBALTO Y CERIO MEDIANTE SPRAY-PRECIPITACIÓN Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA PARA LA OXIDACIÓN DE HOLLÍN DIÉSEL

Labath, José Francisco

Instituto de Investigaciones en catálisis y Petroquímica (INCAPE-UNL-CONICET)

Director/a: Godoy, María Laura

Área: Ingeniería

Palabras claves: Síntesis de partículas mixtas Co,Ce, hollín diésel, método spray-precipitación.

INTRODUCCIÓN

Los motores diésel se han destacado por su alto rendimiento, pero presentan el inconveniente de emitir algunos peligrosos contaminantes como el material particulado (MP). Este hollín proviene de la combustión incompleta del combustible y es motivo de preocupación mundial, ya que afecta a la salud humana, al medio ambiente y aporta negativamente al cambio climático. Por ello, se han impuesto límites restrictivos a las emisiones de gases de escape de los vehículos diésel con el fin de mejorar la calidad del aire. Las soluciones comerciales actuales combinan diferentes operaciones realizadas en distintos compartimentos, lo que aumenta el tamaño y el costo de esta tecnología de postratamiento. Además, estos equipos en su mayoría emplean metales nobles lo que encarece aún más su costo. En consecuencia, existe un gran interés por enfoques novedosos en los que intervengan elementos abundantes o desechados, de gran eficacia y estabilidad, combinados con una tecnología de bajo costo. Los filtros catalíticos de partículas diésel (CDPFs) han demostrado ser eficaces para reducir el MP en los vehículos con motores diésel. Para reducir los costos de producción de los catalizadores CDPFs, se sintetizaron partículas de óxidos mixtos de Ce y Co mediante la precipitación de microgotas de una solución precursora de nitrato de Ce y Co generadas mediante un nebulizador en un agente precipitante. Las partículas sintetizadas se caracterizaron y evaluaron para la

Título del proyecto: Desarrollo de cartuchos catalíticos y adsorbentes para la eliminación de contaminantes del aire generados por actividades industriales.

Instrumento: PICT-2019-00976

Año de la convocatoria: 2019 Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: Milt, Viviana Guadalupe

combustión de hollín diésel. Esto es un paso previo para la obtención de partículas de óxido de cobalto a partir de soluciones provenientes del lixiviado del reciclado de baterías agotadas.

OBJETIVOS

- Desarrollar partículas de óxidos mixtos de Ce y Co a partir de la co-precipitación en una solución concentrada de NaOH mediante un método de rociado que permite regular el tamaño de las partículas obtenidas.
- Caracterizar y evaluar la actividad catalítica de los óxidos en la combustión de hollín.

METODOLOGÍA



Figura 1. Esquema del equipo utilizado para la generación de microgotas.

Las partículas mixtas de CeO_2 y Co_3O_4 fueron obtenidas mediante la precipitación de una solución de concentración 0,5 de mol/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en proporciones molares de Ce:Co de 1:1 y 1:9, utilizando una solución de NaOH 1N como agente precipitante (llamadas Co50Ce50 y Co90Ce10 respectivamente). Además, se sintetizaron las partículas de los óxidos simples para determinar la existencia de algún tipo de sinergia entre los óxidos de Ce y Co, pero en el caso de las partículas de Ce, se utilizó NH_4OH (28-30%) como agente precipitante. La solución precursora (simple o mixta) se colocó en la cámara de un nebulizador de uso continuo y se dispersó en forma de gotas dentro de la solución precipitante agitada vigorosamente (**Figura 1**). La suspensión resultante se filtró y se lavó seis veces con agua desionizada y una con etanol. Luego se secó en estufa a 70 °C durante 24 h. Finalmente, la muestra se calcinó a 600 °C por 2 h. Además, en el caso de la síntesis de micropartículas de Ce fue necesario utilizar baño termostatzado a 25

°C debido a la endotermia del proceso.

La morfología de las muestras sintetizadas se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las partículas también se analizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD) para determinar la formación de los diferentes óxidos cristalinos, y esos estudios se complementaron con Espectroscopia Raman (LRS). Las evaluaciones catalíticas se llevaron a cabo incorporando hollín diésel a las partículas sintetizadas (relación 1/20 hollín/catalizador) mediante impregnación húmeda utilizando n-hexano. El reactor se alimentó con 20 mL/min de una mezcla compuesta de NO (0,1%) y O_2 (18%), balance en He, 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes TEM de los óxidos simples se muestran en la **Figura 2**. En el caso de la muestra Ce (**Fig. 2a**), se observaron nanopartículas cúbicas con bordes redondeados, 8nm de tamaño promedio. La **Fig. 2b** muestra que las partículas de Co, tienen forma de

bastones alargados, con bordes redondeados y otras, forma esférica, de tamaño promedio de 37 nm.

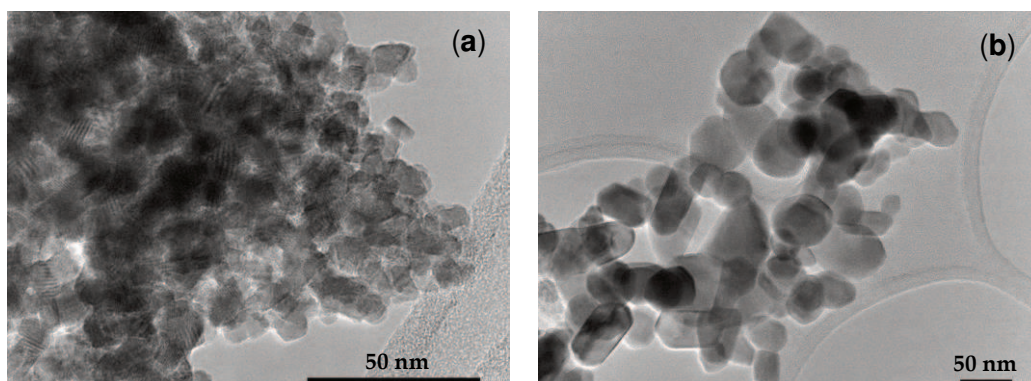


Figura 2. Imágenes TEM de las partículas sintetizadas de (a) CeO_2 y (b) Co_3O_4 .

Los patrones de difracción de rayos X (**Fig. 3a**) de las muestras preparadas de Ce, Co y de las partículas mixtas indicaron la presencia de las fases de fluorita cúbica de ceria y espinela cúbica Co_3O_4 . En ningún caso se observaron señales correspondientes al NaOH, o especies asociadas a este, lo que indica la eficiencia del proceso de lavado. Los resultados de la caracterización estructural de los catalizadores por espectroscopia Raman se muestran en la **Fig. 3b**. En el espectro correspondiente a las partículas de Ce se puede observar una señal a 465 cm^{-1} correspondiente al modo F_{2g} de la estructura tipo fluorita de CeO_2 . Para los catalizadores con Co se observan claramente señales a 198 (modo E_g), 528 (F_{2g}), 621 (F_{2g}) y 697 cm^{-1} (modo A_{1g}), atribuidas a la espinela de Co_3O_4 . Estos resultados están en acuerdo con la caracterización mediante DRX.

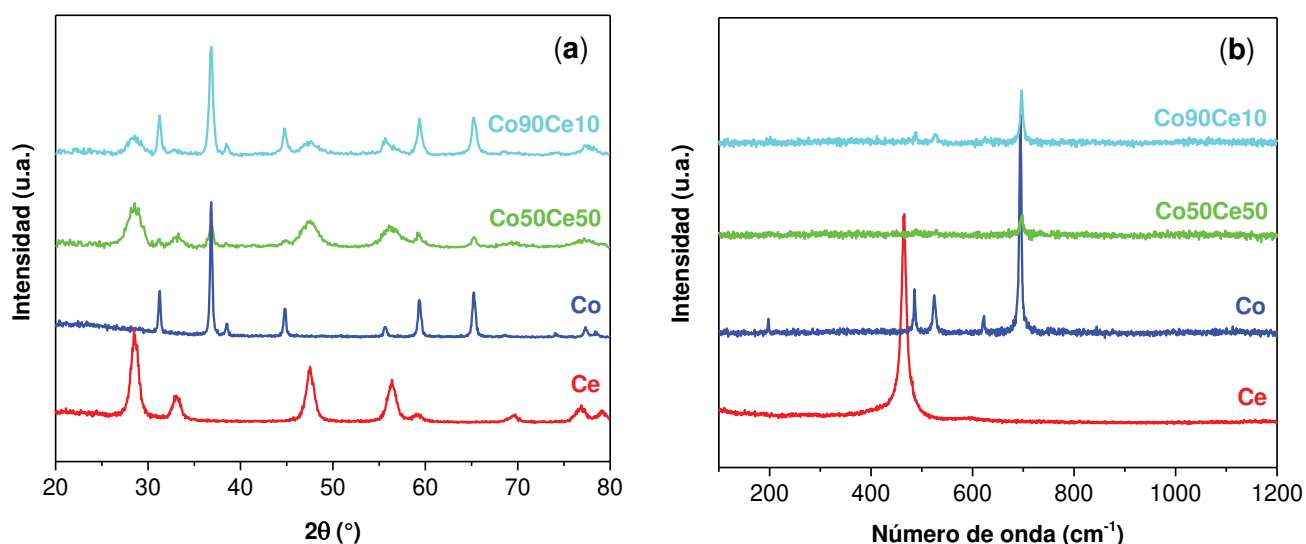


Figura 3. (a) Difractogramas y (b) espectros Raman de las diferentes muestras sintetizadas.

La **Figura 4** muestra la comparación de la actividad catalítica de las diferentes partículas

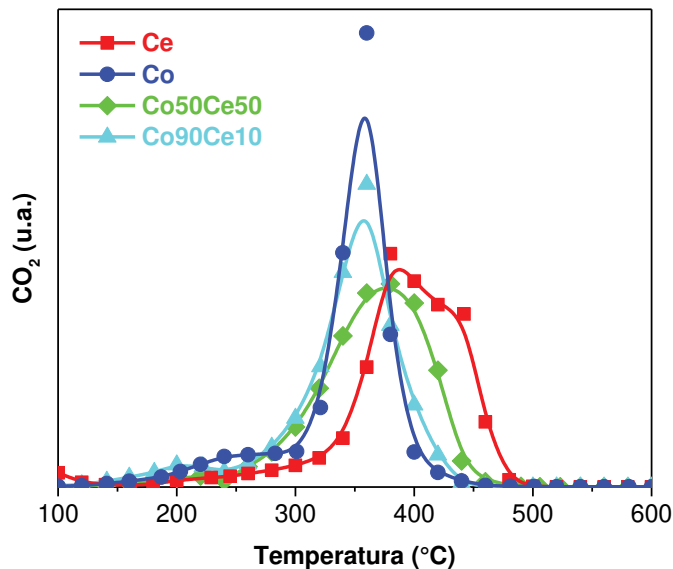


Figura 4. Actividad catalítica de las partículas de óxidos simples y mixtos sintetizadas.

las partículas mixtas, el catalizador Co50Ce50 exhibe un pico ancho con una $T_M=376$ °C y Co90Ce10 a 358 °C, este último coincide con el máximo correspondiente a las partículas de Co.

sintetizadas. La muestra de Ce presenta un pico ancho, resultante de dos contribuciones, una debida al contacto íntimo hollín-catalizador y otra, a mayor temperatura, al contacto débil hollín-catalizador. La deconvolución de esta curva (no mostrada) indica valores de T_M (temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín) de 387 °C para el contacto íntimo y $T_M=430$ °C para el contacto débil. En el caso de las partículas de Co la curva es más angosta que en el caso anterior, probablemente debido a un mejor contacto generado entre las partículas de hollín y los bastones de Co_3O_4 , donde $T_M=358$ °C. Para

CONCLUSIONES

Se obtuvieron partículas de óxidos mixtos de CeO_2 y Co_3O_4 mediante el método de spray-precipitación empleando un nebulizador, método controlado y de bajo costo. Los difractogramas de rayos X indican que las partículas mixtas están constituidas por una mezcla de óxidos de cobalto y de cerio. Las partículas mixtas no mejoran la actividad catalítica para la combustión de hollín de las partículas simples de Co_3O_4 , observándose el mejor comportamiento para el sistema Co90Ce10. Para interpretar este comportamiento se requieren más resultados de caracterización, que se encuentran en proceso.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Godoy, M.L., Banús, E.D., Bon, M., Miró, E.E., Milt, V.G., 2023. Synthesis of Co,Ce Oxide Nanoparticles Using an Aerosol Method and their Deposition on Different Structured Substrates for Catalytic Removal of Diesel Particulate Matter. *Catalysts*, 13, 660.