

SINTESIS DE MICRO Y NANO FIBRAS CERÁMICAS CATALITICAS PARA APLICACIONES AMBIENTALES

Stegmayer María Ángeles

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET)

Área: Ingeniería

Sub-Área: Materiales

Grupo: Y

Palabras clave: fibras cerámicas, CeO₂, hollín Diesel.

INTRODUCCIÓN

Los efectos en la salud causados por los escapes de motores diesel son bien conocidos. Los principales componentes tóxicos de estas emisiones son el material particulado (hollín) y los óxidos de nitrógeno. Hasta la fecha, la mejor solución consiste en la combinación de un filtro (Diesel Particulate Filter, DPF) y catalizadores; el primero retiene las partículas, y los catalizadores las queman a temperaturas moderadas (350-400°C), y a su vez eliminan los óxidos de nitrógeno. La combustión continua de las partículas depositadas en el filtro es necesaria para evitar la obstrucción del mismo [Fino y colaboradores, 2012].

Una gran variedad de catalizadores han sido estudiados para las reacciones mencionadas arriba, entre ellos los óxidos de cerio, bario y cobalto. El sistema mixto Co/CeO₂ ha sido reportado como muy eficiente para la combustión de las partículas de hollín, y recientemente se ha reportado que cuando el óxido de cerio se halla bajo la forma de micro-fibras, su eficiencia mejora notablemente [Fino y col., 2012].

La síntesis de micro y nano-fibras se puede realizar por diversas rutas. Una de ellas es la conocida como electrospinning [Santamaría y colaboradores, 2015]. Básicamente consiste en la aplicación de alta tensión a una solución polimérica (en el caso de fibras de óxido de cerio se utiliza una solución del polímero y una sal de cerio), de modo de deformar y atraer el fluido desde una boquilla o inyector hacia una superficie colectora. En su camino al colector se evapora el solvente y se depositan nanofibras sólidas. Otra técnica, más sencilla, es la síntesis hidrotermal, a partir de una solución de nitrato de cerio, ácido cítrico e hidróxido de sodio, en el seno de la cual progresivamente se van formando haces de fibras [Ge et al., 2015].

OBJETIVOS

Este trabajo se enmarca en un proyecto más amplio, cuyo objetivo general se basa en el concepto de intensificación de procesos utilizando fibras de diferentes materiales y morfologías para el desarrollo de estructuras catalíticas. Se busca así optimizar tecnologías de eliminación de contaminantes ambientales e incrementar la eficiencia de procesos productivos. En el caso particular de este trabajo, se busca desarrollar nuevos métodos para la síntesis de estructuras fibrosas mixtas compuestas de óxidos de cobalto y cerio, para aplicarlas en la reacción de oxidación del hollín proveniente de motores diesel. A tal fin se han empleado los métodos de electrospinning y síntesis hidrotermal. El primero de ellos se llevó a cabo en el Instituto de Nanociencias de la Universidad de Zaragoza, utilizando la experiencia desarrollada en este Instituto [Santamaría y colaboradores, 2015]. Otro objetivo específico es optimizar la eficiencia estas estructuras catalíticas para la reacción en estudio, lo cual se intenta lograr

mediante la aplicación de técnicas de caracterización y la evaluación de la actividad catalítica en un reactor de laboratorio.

METODOLOGÍA

Preparación de las fibras catalíticas. Con el objetivo de obtener estructuras fibrosas se realizaron dos estrategias de síntesis. La primera consiste en utilizar el método de precipitación/maduración [Yu et al., 2009], el cual utiliza una solución 0,1 M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Además se preparó una solución de 0,3 M de NaOH y 0,375 M de ácido cítrico (relación molar $\text{NaOH}/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 0,8$). Estas soluciones son vertidas en un vaso de precipitados cuya mezcla resultante es trasvasada aun núcleo de teflón colocado en autoclave a 90°C durante distintos tiempos de maduración (6 horas, 12 horas, y 24 horas, siendo llamadas *Ce6*, *Ce12* y *Ce24*, respectivamente). Luego los precipitados formados se filtraron y lavaron con agua destilada para ser secados y calcinados utilizando una rampa de temperatura de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C , temperatura en la cual se mantuvo durante 2 horas. Además se preparó otra muestra en la cual se realizó el mismo procedimiento detallado anteriormente excepto que en la solución de inicio se adicionó una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, utilizando un tiempo de síntesis de 6 horas, de modo de obtener una muestra 38% molar de Co (*Ce-38-Co*) y otra equimolar de Co-Ce (*1:1Ce-Co*).

La segunda estrategia consistió en sintetizar las fibras por electrospinning, utilizando un equipo 2.2.D-500 YFlow electrospinner. La mezcla sal-polímero utilizada estaba compuesta de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y poli vinilpirrolidona (PVP). Para esto se disuelve 0,29 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en una mezcla de etanol (10 ml)-agua (2 ml) bajo agitación magnética por 15 minutos y luego se adiciona 1 g de PVP para después mantener bajo agitación magnética toda la noche. La solución resultante de Ce / PVP viscosa se cargó en una jeringa que se conecta con la parte interior de la aguja coaxial, y el etanol se utilizó como solución externa. La punta de la jeringa se colocó a 25 cm de la placa colectora. Los caudales en las bombas se fijaron en 1 ml / h para la solución interna y 0,2 ml / h para la solución externa. Un voltaje de 2 kV se conectó a la placa colectora y un voltaje positivo se conectó a la aguja metálica. Las fibras generadas se calcinaron a 550°C durante 6 h con una rampa de calentamiento de $0,5^\circ\text{C} / \text{min}$ (*Muestra Ce-spinning*). Además, estas fibras se usaron como soporte para la impregnación húmeda de cobalto, de modo de obtener una muestra con 12% en peso de Co (*Muestra Ce-spinn-Co*). Para ello se preparó una disolución acuosa del precursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y posteriormente se añadió el soporte de fibras CeO_2 . La suspensión se llevó a sequedad en una placa calefactora a $100\text{-}120^\circ\text{C}$ bajo agitación magnética. El sólido resultante se secó a 120°C durante 24 horas y a continuación se calcinó con una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, en aire a 600°C durante 2 horas.

Caracterización de los catalizadores. El microscopio electrónico óptico de barrido (SEM) se utilizó para analizar la morfología y tamaño de las estructuras sintetizadas. También se utilizó el equipo FRX para determinar composiciones elementales y un equipo de Difracción de rayos X (XRD) para determinar estructuras cristalinas.

Test de actividad catalítica. Las partículas de hollín se produjeron por la combustión de diesel comercial (YPF, Argentina) en un recipiente de vidrio. Se recogieron estas partículas de las paredes del vaso para luego ser secadas en estufa a 120°C por 24 horas. Con el fin de producir suspensiones homogéneas, las partículas de hollín se dispersaron en n-hexano usando baño ultrasónico. Para realizar un “contacto débil” hollín-catalizador se introdujo cada muestra en la suspensión de hollín en n-hexano de modo que la relación hollín-catalizador sea 1:20. Luego esta mezcla se colocó en placa calefactora hasta llegar a sequedad.

La actividad catalítica para la combustión de hollín se estudió por oxidación a temperatura programada (TPO). Las mezclas hollín/catalizador se calentaron a

5°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C en O₂ (18%) + NO (0,1%) diluido en He (flujo total 20 ml / min). Los gases se analizaron con un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 (con detector TCD). De esa manera se obtuvo la concentración de CO₂ en el gas de salida en función de la temperatura. La temperatura correspondiente al máximo de concentración de CO₂ (TM) corresponde a la máxima velocidad de combustión y representa un índice de la actividad catalítica: cuanto menor es el valor de TM, mayor será la misma.

RESULTADOS

Efecto del tiempo de maduración en síntesis hidrotérmal. En la Fig. 1 a y b se muestran imágenes SEM de Ce6 y Ce12. En ella se puede observar la estructura morfológica de los precipitados obtenidos a distintos tiempos de maduración. Cuando el tiempo fue de 6 horas se observó la formación de esferas huecas. En cambio las muestras Ce12 y Ce24 presentaron la morfología esperada de fibras.

Efecto de Co en la solución de inicio. La muestra Ce-38-Co presenta morfología fibrosa. A pesar de que a esta muestra se le añadió Co en la solución de inicio, cuando se le realizó el análisis FRX se obtuvo una concentración muy baja de este elemento, indicando que durante la cristalización de las fibras, el Co se mantuvo en la solución y no en el precipitado. Cuando se introdujo mayor porcentaje de Co en la solución de inicio (equimolar respecto al Ce) se encontró similar estructura fibrosa, y el Co tampoco se incorporó a las mismas. Resulta interesante en estos casos, el hecho de que a pesar del bajo tiempo de síntesis (6 horas), se formaron las fibras, cosa que no se había observado en la muestra Ce6. Esto sugiere que, a pesar de no incorporarse a la estructura, el Co favorece la cinética de la formación de la estructura fibrosa.

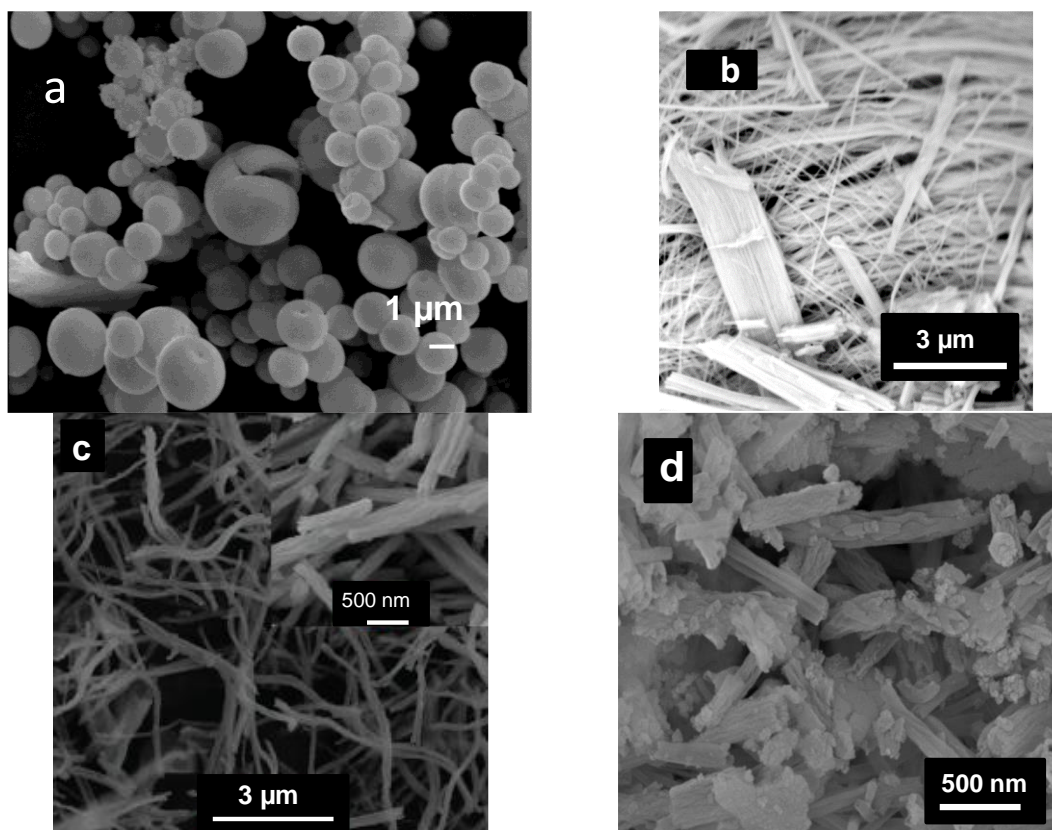


Figura 1: a) Imágenes SEM de Ce6, b) Ce12, c) Ce-spinning y d) Ce-spinn-Co.

Deposición de Co en fibras CeO₂. En vista de los resultados anteriores, se decidió incorporar el cobalto luego de la síntesis de las fibras. En la **Fig. 1 c** se muestra una micrografía de las fibras sintetizadas por electrospinning que se usaron como soporte para la posterior impregnación húmeda con Co. En la **Fig 1 d** se observa cómo sobre las fibras se depositó el Co, presentándose como aglomerados.

Además se le realizó análisis XRD para determinar el estado de oxidación del cobalto, donde se evidencia que el Co se encuentra como óxido cobaltoso/cobáltico (Co₃O₄).

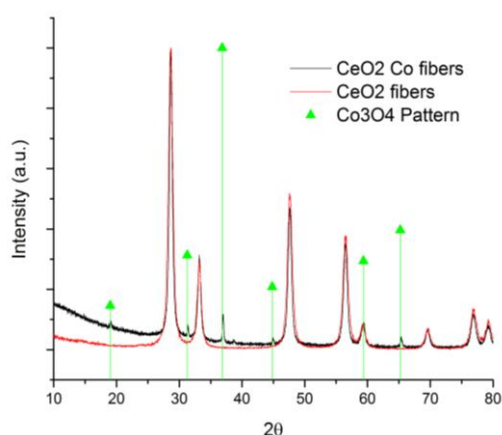


Figura 2: XRD de Ce-spinn-Co.

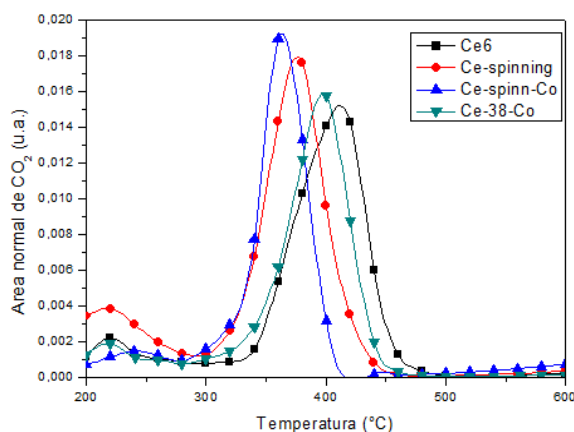


Figura 3: Actividad catalítica de las muestras Ce6, Ce-spinning, Ce-spinn-Co, Ce-38-Co (ensayos de TPO).

Actividad catalítica

En la **Fig. 3** se muestran los resultados de los experimentos de TPO, donde se observa que el orden de actividades es Ce-spinn-Co > Ce-spinning > Ce-38-Co > Ce6. Esto indica que la estructura fibrosa sin Co presenta mejor actividad que las esferas huecas, y a su vez que las fibras preparadas por el método electrospinning presenta mejor desempeño que aquellas preparadas por síntesis hidrotérmica. La incorporación de Co por impregnación húmeda mejora la actividad para la combustión de hollín.

CONCLUSIONES

Micro y nanofibras de ceria se pudieron sintetizar por distintos métodos: precipitación/maduración y electrospinning. Los diferentes tiempos de síntesis hidrotérmica llevaron a diferentes tipos de morfología: esferas y fibras. La impregnación de Co en fibras de ceria mejoró la actividad catalítica de combustión, siendo TM=360°C, lo que resulta la mejor actividad de todas las estructuras sintetizadas.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Ge X., Li Z., Yuan Q.,** 2015. 1D Ceria Nanomaterials: Versatile Synthesis and Bio-application. *Journal of materials science and technology*, 31, 645-654.
- Kumar P. A., Tanwar M. D., Russo N., Pirone R., Fino D.,** 2012. Synthesis and catalytic properties of CeO₂ and Co/CeO₂ nanofibres for diesel soot combustion. *Catalysis today*, 184, 279-287.
- Moreno I., Navascues N., Irusta S., Santamaria J.,** 2015. Electrospun Au/CeO₂ nanofibers: A highly accessible low-pressure drop catalyst for preferential CO oxidation. *Journal of catalysis*, 329, 479-489.
- Yu J., Wei W., Lin S., Sung J.,** 2009. Synthesis and characterization of cerium dioxide fibers. *Materials chemistry and physics*, 118,410-416.