



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

**Catalizadores de MnO_x soportados sobre monolitos
honeycomb obtenibles de materias primas de bajo costo para
la oxidación total de compuestos orgánicos volátiles**

Andrea Carolina De los Santos Araujo

Tesis de Doctorado

Presentada como uno de los requisitos para el título de

Doctora

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas

Noviembre 2023

**Catalizadores de MnOx soportados sobre monolitos *honeycomb*
obtenibles de materias primas de bajo costo para la oxidación total de
compuestos orgánicos volátiles**

Tribunal:

Dra. Andrea De León

Dr. Gustavo Sánchez

Dr. Mauricio Rodríguez

Dr. Jorge R. Castiglioni, Director

Dr. Hilario Vidal, Co-Director

A mi mamá y mi papá.

A Juan, Vale, Naia y Diego.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todos aquellos que de alguna forma aportaron para que esta tesis llegara a su culminación. Particularmente quisiera agradecer:

- A mi mamá Adelita y mi papá Alejandro, quienes me apoyaron desde pequeña a seguir mis sueños, muchas gracias por su apoyo y su amor.
- A mis hijos Juan y Valentina y mi hija del corazón Naiara, que transitaron conmigo todo este proceso, con comprensión y mucho amor. *“Esta es la mamá que les tocó”*
- A Diego, quien me acompañó, apoyó y me dio la fuerza para realizar esta tesis. *Caminemos Siempre Juntos....*
- A mi director de tesis Dr. Jorge Castiglioni, por haberme mostrado el mundo académico que quiero y por su confianza en mi trabajo.
- A mi co-director de tesis Dr. Hilario Vidal, por haberme abierto las puertas de su laboratorio, por su paciencia, sus enseñanzas y su confianza en mí.
- A mi co-director de tesis honorario Dr. José Manuel Gatica, por sus buenos aportes, y su paciencia.
- Al tribunal Dra. Andrea De León, Dr. Mauricio Rodríguez y Dr. Gustavo Sánchez, por su interés y haber aceptado participar en la evaluación de esta tesis.
- Al Dr. Leopoldo Suescun, por la colaboración en los análisis de difracción de rayos X, por sus palabras y sus consejos.
- Al Dr. Gustavo Cifredo, por la colaboración en los análisis de difracción de rayos X y Rietveld.
- A la Dra. María Del Pilar Yeste, por haberme acompañado en mis estancias en el laboratorio en la Universidad de Cádiz y por la colaboración en los análisis de fisorción de N₂ y TPR. Es un gran placer trabajar contigo.
- A la Lic. Magela Rodao por su colaboración en la realización del análisis MEB/EDS.
- Al Ing. Quím. Patrice Portugau por haber colaborado en el proceso de reciclado de los TWC y en los análisis de fisorción de N₂. Particularmente por su disposición a analizar cada resultado, su energía, su locura y su apoyo.
- A mis compañeros del área de Físicoquímica que me han apoyado durante estos años, a los que están y a los que volaron en busca de su destino. Particularmente quiero agradecer a Martín y Andrea.
- A Angie, Claudia, Eloísa, Jorge, Mauricio y Santiago. Gracias por su tiempo, por su contención y por las charlas colmadas de risas y delirios.

- A Nico y Nancy por su apoyo y por las largas charlas domingueras.
- A mis amigas y a Anita por caminar juntas en esta vida.
- A la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC), a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) y al Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA), por su colaboración en la financiación de las actividades realizadas.

**Catalizadores de MnOx soportados sobre monolitos *honeycomb*
obtenibles de materias primas de bajo costo para la oxidación total de
compuestos orgánicos volátiles**

Andrea Carolina De los Santos Araujo, Dra.

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

2023

DIRECTORES: Dr. Jorge R. Castiglioni¹, Dr. Hilario Vidal²

1- Área Físicoquímica, DETEMA, Facultad de Química. Universidad de la República. Uruguay

2- Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica e

IMEYMAT, Universidad de Cádiz. España

La contaminación atmosférica es una problemática real que ha acaparado la atención a nivel mundial desde hace décadas. Las naciones que están a la vanguardia de la investigación y el desarrollo industrial promueven encuentros para generar políticas ambientales de control de emisiones de contaminantes de origen antropogénico, particularmente de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estas políticas ambientales tienen un fuerte impacto en la pequeña industria, en la cual el pasaje a tecnologías más limpias implica una gran inversión económica. La aplicación de un proceso catalítico que oxide completamente a los COVs a un bajo costo energético es una solución atractiva para implementar en la pequeña industria. El diseño de catalizadores efectivos aplicados a este proceso es por tanto un desafío. Los catalizadores monolíticos tipo *honeycomb* presentan un diseño que favorece al buen contacto entre las especies activas y los contaminantes, es por esto por lo que han sido aplicados en variadas reacciones. En esta

tesis se planteó la preparación, caracterización y evaluación catalítica de catalizadores monolíticos *honeycomb* para ser aplicados en la oxidación de COVs a partir de tres materias primas de bajo costo económico e incorporándole MnOx como fase activa. Así mismo, se evaluó el efecto de la presencia de un recubrimiento sobre el soporte monolítico en la reactividad del catalizador.

Las materias primas usadas fueron una arcilla natural uruguaya (AN), una arcilla comercial de origen español (AC) y un residuo, este último originado por el recambio de los catalizadores de tres vías (TWC) gastados de los automóviles.

En una primera instancia se evaluó la viabilidad de la preparación de los soportes monolíticos a partir de las tres materias primas, como así también la de los monolitos recubiertos y al propio recubrimiento, este último preparado a partir del proceso de pilareado de la arcilla natural. En una segunda instancia se evaluó la incorporación de óxido de manganeso (MnOx) por impregnación a los soportes con y sin recubrimiento.

Se prepararon, caracterizaron y evaluaron catalíticamente tanto a los soportes como a los catalizadores monolíticos. A partir de las arcillas en polvo fue posible preparar monolitos *honeycomb* mediante el proceso de extrusión. Estos soportes fueron estables mecánicamente y se les pudo aplicar los procesos de recubrimiento con la arcilla natural modificada e incorporación de MnOx. Para la preparación de los soportes a base de arcilla natural fue necesario la incorporación de aditivos (10% glicerina y 1.6% de fosfato de aluminio). En cambio, los monolitos a partir de la arcilla comercial solo requirieron agua para poder ser extruidos. La arcilla natural presentó propiedades adecuadas para el proceso de pilareado, con el cual se recubrieron parte de los monolitos. El recubrimiento fue mediante el proceso de *washcoating*. Se evidenció la buena interacción soporte-recubrimiento. En el caso de la arcilla comercial se logró un recubrimiento uniforme, este permitió adquirir un porcentaje mayor de carga en comparación a los monolitos sin recubrir cuando fue aplicado un ciclo de impregnación de MnOx. Los monolitos provenientes del TWC agotado, que ya cuenta con una estructura *honeycomb*, fueron sometidos a un proceso de reciclado previo a la incorporación de MnOx. El recubrimiento presente en los monolitos de TWC originales se mantuvo luego del proceso de reciclado, no siendo este homogéneo en sentido longitudinal. Se identificaron las variables a tener en cuenta en la selección de las porciones a utilizar del monolito de TWC. Una vez reciclados estas secciones, se prepararon, caracterizaron y evaluaron catalíticamente dos catalizadores con uno y dos ciclos de impregnación de MnOx.

Para todos los catalizadores preparados se observó una interacción entre los soportes y el MnOx, originando diferentes fases. Es así como se encontraron las siguientes fases cristalinas de MnO₂, Mn₂O₃ y Mn₃O₄, esta última sobre el soporte del residuo de TWC reciclado con dos ciclos de impregnación. Así mismo, la presencia del recubrimiento generó una mejor dispersión del MnOx sobre la superficie del soporte, esto evidenciado en la comparación entre los catalizadores a base de arcilla con y sin recubrimiento. Los soportes preparados resultaron ser activos en la oxidación de las moléculas acetona y propano. Esta reactividad aumentó cuando fue depositado el MnOx. En las condiciones directas de medición de conversión en función de la temperatura los catalizadores más efectivos, preparados a partir de cada materia prima, fueron los recubiertos con arcilla pilareada con T₈₀ (temperatura para un 80% de conversión de COV) para acetona de 334 °C (soporte de AN), 280 °C (soporte de AC), mientras que la T₈₀ para el catalizador monolítico a partir del residuo de TWC reciclado fue de 240 °C, este con dos ciclos de incorporación de MnOx. Para propano las máximas conversiones alcanzadas por los catalizadores a 450 °C fueron 34% (soporte de AN), 60% (soporte de AC) y 85% (soporte de residuo de TWC reciclado), los dos últimos al doble del porcentaje de propano en la mezcla gaseosa reactiva. Al normalizar la conversión de acetona por la geometría del catalizador se determinó que el más reactivo fue el catalizador recubierto preparado con arcilla comercial y un ciclo de impregnación. Dada la complejidad de la muestra en el catalizador monolítico preparado a partir del residuo de TWC reciclado no fue posible normalizar la conversión en función de la masa de MnOx incorporada. A altas conversiones todos los catalizadores lograron selectividades hacia CO₂ y H₂O mayores al 90%.

El estudio llevado a cabo en esta tesis demostró el potencial del uso de materias primas de bajo costo como son las arcillas y el residuo de TWC para la fabricación de catalizadores monolíticos activos en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles.

**MnOx catalysts supported on *honeycomb* monoliths obtainable from
low-cost feedstocks for the total oxidation of volatile organic
compounds**

Andrea Carolina De los Santos Araujo, Dra.

Graduate Program in Chemistry, Facultad de Química

Universidad de la República

2023

DIRECTORS: Dr. Jorge R. Castiglioni¹, Dr. Hilario Vidal²

1- Área Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química. Universidad de la República. Uruguay

2- Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica e

IMEYMAT, Universidad de Cádiz. España

Atmospheric pollution is a real problem that has attracted worldwide attention for decades. Nations that are at the forefront of research and industrial development are promoting meetings to generate environmental policies to control emissions of pollutants of anthropogenic origin, particularly volatile organic compounds (VOCs). These environmental policies have a strong impact on small industry, in which the transition to cleaner technologies implies a large economic investment. The application of a catalytic process that completely oxidizes VOCs at a low energy cost is an attractive solution to implement in small industry. The design of effective catalysts applied to this process is therefore a challenge. Monolithic honeycomb catalysts have a design that favours good contact between the active species and the pollutants, which is why they have been applied in several reactions. In this thesis, the preparation, characterization, and catalytic evaluation of monolithic honeycomb catalysts to be applied in the oxidation of VOCs

from three low-cost raw materials and incorporating MnOx as active phase were proposed. The effect of the presence of a coating on the monolithic support on the reactivity of the catalyst was also evaluated.

The raw materials used were a natural Uruguayan clay (AN), a commercial clay of Spanish origin (AC) and a residue, the latter originating from the replacement of spent three-way catalysts (TWC) from automobiles.

In a first instance, the feasibility of the preparation of the monolithic supports from the three raw materials was evaluated, as well as that of the coated monoliths and the coating itself, the latter prepared from the natural clay piling process. In a second instance, the incorporation of manganese oxide (MnOx) by impregnation to the coated and uncoated supports was evaluated.

Both supports and monolithic catalysts were prepared, characterized and catalytically evaluated. From the powdered clays it was possible to prepare honeycomb monoliths by the extrusion process. These supports were mechanically stable, and it was possible to apply the coating processes with the modified natural clay and the incorporation of MnOx. For the preparation of the natural clay-based supports it was necessary to incorporate additives (10% glycerine and 1.6% aluminium phosphate). On the other hand, the monoliths from commercial clay only required water to be extruded. The natural clay presented adequate properties for the pillaring process, with which part of the monoliths were coated. The coating was done by the washcoating process. The good support-coating interaction was evidenced. In the case of the commercial clay, a uniform coating was achieved, which allowed acquiring a higher percentage of load compared to the uncoated monoliths when an impregnation cycle was applied. The monoliths from the depleted TWC monolith, which already has a honeycomb structure, were subjected to a recycling process prior to the incorporation of MnOx. The coating present in the original TWC monoliths was maintained after the recycling process, but it was not homogeneous in the longitudinal direction. The variables to be considered for the selection of the portions of the TWC monolith to be used were identified. Once these sections were recycled, two catalysts with one and two cycles of MnOx impregnation were prepared, characterized, and catalytically evaluated.

For all the prepared catalysts an interaction between the supports and the MnOx was observed, originating different phases. Thus, some of the following crystalline phases of

MnO₂, Mn₂O₃ and Mn₃O₄ were found, the latter on the support of the recycled TWC residue with two impregnation cycles. Likewise, the presence of the coating generated a better dispersion of the MnO_x on the support surface, as evidenced by the comparison between the clay-based catalysts with and without coating. The prepared supports proved to be active in the oxidation of acetone and propane molecules, the former being more reactive. This reactivity increased when MnO_x was deposited. In the direct conditions of conversion measurement as a function of temperature the most effective catalysts, prepared from each raw material, were those coated with pillared clay with T₈₀ ((temperature for 80% conversion of VOCs) for acetone of 334 °C (AN support), 280 °C (AC support), while the T₈₀ for the monolithic catalyst from recycled TWC residue was 240 °C, this with two cycles of MnO_x incorporation. For propane the maximum conversions achieved at 450 °C were 34% (AN support), 60% (AC support) and 85% (recycled TWC residue support), the latter at twice the percentage of propane in the reactive gas mixture. Normalizing the acetone conversion by catalyst geometry determined that the most reactive was the coated catalyst prepared with commercial clay and an impregnation cycle. Given the complexity of the sample in the monolithic catalyst prepared from the recycled TWC residue it was not possible to normalize the conversion as a function of the mass of MnO_x incorporated. All catalysts achieved selectivity towards CO₂ and H₂O greater than 90%.

The study carried out in this thesis demonstrated the potential of using low-cost raw materials such as clays and TWC residue for the fabrication of monolithic catalysts active in the oxidation of volatile organic compounds.

| Índice | Pag. |
|---|-------------|
| Agradecimientos | vii |
| Resumen en español | ix |
| Resumen en inglés | xiii |
| Índice de tablas | xxi |
| Índice de figuras | xxiv |
| Lista de abreviaturas | xxx |
| Capítulo 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Contaminación..... | 1 |
| 1.2. Contaminación atmosférica..... | 6 |
| 1.3. Contaminación atmosférica generada por contaminantes orgánicos volátiles... | 10 |
| 1.3.1. Origen de COVs que se encuentran en la atmósfera..... | 11 |
| 1.3.2. Peligrosidad de los COVs..... | 11 |
| 1.3.3. Normativa internacional y nacional actual para la emisión de COVs... | 13 |
| 1.4. Tecnologías disponibles para la eliminación de COVs..... | 16 |
| 1.4.1. Procesos de recuperación de COVs..... | 17 |
| 1.4.2. Procesos de destrucción de COVs..... | 20 |
| 1.5. Combustión catalítica..... | 22 |
| 1.5.1. Principios de la combustión catalítica..... | 22 |
| 1.5.2. Catalizadores para la oxidación de COVs..... | 23 |
| 1.5.2.1. Principales características de los catalizadores aplicados a la oxidación de COVs..... | 23 |
| 1.5.3. Soportes catalíticos aplicados en la oxidación de COVs..... | 26 |
| 1.5.3.1. Soportes catalíticos en polvo..... | 26 |
| 1.5.3.2. Soportes estructurados: monolítico <i>honeycomb</i> | 28 |
| 1.6. Arcillas en catálisis heterogénea..... | 32 |
| 1.6.1. Arcillas como soportes catalíticos en polvo..... | 32 |
| 1.6.2. Arcillas como soportes catalíticos estructurados..... | 34 |
| 1.7. Catalizadores de automoción gastados..... | 38 |
| 1.7.1. Principales características de los catalizadores en automóviles..... | 38 |
| 1.8. Bibliografía..... | 40 |
| Objetivo General y Objetivos específicos | 47 |

| | |
|---|----|
| Capítulo 2. Métodos de caracterización | 51 |
| 2.1. Granulometría..... | 55 |
| 2.2. Medida de límites de Atterberg..... | 55 |
| 2.3. Análisis Térmicos..... | 56 |
| 2.4. Difracción de Rayos X..... | 57 |
| 2.5. Fisisorción de N ₂ | 59 |
| 2.6. Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente... | 60 |
| 2.7. Fluorescencia de Rayos X..... | 60 |
| 2.8. Microfluorescencia de Rayos X..... | 61 |
| 2.9. Microscopía Electrónica de Barrido con espectroscopio de energía dispersiva..... | 61 |
| 2.10. Microscopía electrónica HAADF con EELS..... | 62 |
| 2.11. Reducción Térmica Programada..... | 62 |
| 2.13. Bibliografía..... | 63 |
| Capítulo 3. Evaluación catalítica | 65 |
| 3.1. Reactores..... | 69 |
| 3.1.1. Reactor para catalizadores monolíticos..... | 69 |
| 3.1.2. Reactor para catalizadores en polvo..... | 70 |
| 3.2. Equipo de evaluación catalítica..... | 71 |
| 3.2.1. Acetona..... | 71 |
| 3.2.2. Propano..... | 72 |
| 3.3. Mecanismos de reacción para acetona y propano sobre MnO _x | 74 |
| 3.4. Bibliografía..... | 77 |
| Capítulo 4. Catalizadores a partir de arcilla natural | 79 |
| 4.1. Arcilla..... | 83 |
| 4.1.1. Principales características de las arcillas..... | 83 |
| 4.1.2. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas..... | 88 |
| 4.1.3. Arcillas pilareadas..... | 89 |
| 4.2. Material de partida: Arcilla natural..... | 92 |
| 4.2.1. Yacimiento de arcilla..... | 92 |
| 4.2.2. Tratamiento primario de la arcilla..... | 94 |
| 4.3. Método experimental: preparación de soportes basados en arcilla natural..... | 94 |
| 4.3.1. Preparación de arcilla pilareada a partir de arcilla natural..... | 94 |
| 4.3.2. Preparación de monolito <i>honeycomb</i> a partir de arcilla natural..... | 96 |

| | |
|--|------------|
| 4.3.2. Preparación de monolito <i>honeycomb</i> recubierto con arcilla natural pilareada..... | 97 |
| 4.4. Caracterización de soportes basados en arcilla natural..... | 99 |
| 4.4.1. Granulometría..... | 99 |
| 4.4.2. Características generales de los soportes monolitos <i>honeycomb</i> | 100 |
| 4.4.3. Termogravimetría..... | 105 |
| 4.4.4. Difracción de rayos X..... | 107 |
| 4.4.5. Fisisorción de N ₂ | 110 |
| 4.4.6. Microscopía electrónica de barrido..... | 113 |
| 4.4.7. Microfluorescencia de rayos X..... | 119 |
| 4.5. Catalizadores de MnOx sobre soportes de arcilla natural..... | 121 |
| 4.5.1. Catalizadores de MnOx sobre arcilla pilareada..... | 121 |
| 4.5.1.1. Preparación de catalizadores..... | 121 |
| 4.5.1.2. Caracterización..... | 122 |
| 4.5.1.3. Evaluación catalítica..... | 128 |
| 4.5.2. Catalizadores de MnOx sobre monolito <i>honeycomb</i> | 133 |
| 4.5.2.1. Preparación de catalizadores..... | 133 |
| 4.5.2.2. Caracterización..... | 133 |
| 4.5.2.3. Evaluación catalítica..... | 144 |
| 4.5.3. Catalizadores de MnOx sobre monolito recubierto con arcilla pilareada... | 147 |
| 4.5.3.1. Preparación de catalizadores..... | 148 |
| 4.5.3.2. Caracterización..... | 148 |
| 4.5.3.3. Evaluación catalítica..... | 155 |
| 4.6. Conclusiones parciales..... | 157 |
| 4.7. Bibliografía..... | 162 |
| Capítulo 5. Catalizadores a partir de arcilla comercial..... | 167 |
| 5.1. Antecedentes..... | 171 |
| 5.2. Material de partida: Arcilla comercial..... | 172 |
| 5.3. Catalizadores de MnOx soportados sobre monolitos de arcilla comercial..... | 172 |
| 5.3.1. Preparación..... | 173 |
| 5.3.1.1. Preparación monolito..... | 173 |
| 5.3.1.2. Preparación de monolito recubierto..... | 174 |
| 5.3.1.3. Preparación de catalizadores de MnOx sobre monolito recubierto con arcilla pilareada..... | 174 |

| | |
|---|------------|
| 5.3.2. Caracterización..... | 174 |
| 5.3.2.1. Caracterización de soporte monolítico recubierto..... | 175 |
| 5.3.2.2. Caracterización de catalizadores de MnOx sobre monolito recubierto con arcilla pilareada | 179 |
| 5.3.3. Evaluación catalítica..... | 185 |
| 5.4. Conclusiones parciales..... | 189 |
| 5.5. Bibliografía..... | 192 |
| Capítulo 6. Catalizadores a partir de catalizadores de automoción (TWC) gastados..... | 195 |
| 6.1. Material de partida: TWC gastado..... | 199 |
| 6.1.1. Origen del TWC gastado..... | 199 |
| 6.1.2. Caracterización..... | 200 |
| 6.1.3. Evaluación catalítica..... | 206 |
| 6.2. Reciclado del TWC gastado..... | 207 |
| 6.2.1. Tratamiento químico aplicado TWC gastado..... | 207 |
| 6.2.2. Caracterización..... | 207 |
| 6.2.3. Evaluación catalítica..... | 210 |
| 6.3. Catalizadores de MnOx soportados sobre TWC reciclados..... | 212 |
| 6.3.1. Preparación de catalizadores MnOx soportados..... | 213 |
| 6.3.2. Caracterización..... | 213 |
| 6.3.3. Evaluación catalítica..... | 217 |
| 6.4. Conclusiones parciales..... | 220 |
| 6.5. Bibliografía..... | 225 |
| Capítulo 7. Análisis comparativo y reflexiones finales..... | 227 |
| 7.1. Según metodología de preparación..... | 231 |
| 7.2. Según actividad catalítica..... | 233 |
| 7.3. Según el posible impacto ambiental..... | 236 |
| 7.4. Bibliografía..... | 239 |
| Conclusiones y perspectivas..... | 241 |
| Anexo. Publicaciones y Presentaciones..... | 247 |

Índice de Tablas

| Capítulo 1 | | Pág |
|-----------------------|---|-----|
| Tabla 1.1. | Contaminantes primarios generados de fuentes antropogénica..... | 9 |
| Tabla 1.2. | Efectos de los principales contaminantes primarios atmosféricos..... | 9 |
| Tabla 1.3. | Efectos en la salud humana generados por COVs..... | 13 |
| Tabla 1.4. | Principales catalizadores monolíticos en la combustión catalítica de COVs. GHSV: flujo volumétrico. T ₅₀ y T ₉₀ corresponden a las temperaturas de conversión de COVs de 50% y 90% respectivamente..... | 32 |
| Tabla 1.5. | Principales catalizadores basados en PILC en la descomposición catalítica de COVs..... | 35 |
| Capítulo 2 | | |
| Tabla 4.1. | Clasificación de familia de los filosilicatos según la Asociación Internacional Para el Estudio de las Arcillas (AIPEA)..... | 87 |
| Tabla 4.2. | Composición química medida por FRX de arcilla natural..... | 93 |
| Tabla 4.3. | Resultados obtenidos mediante granulometría de la arcilla natural y la arcilla pilareada..... | 99 |
| Tabla 4.4. | Clasificación de suelos según SUCS..... | 101 |
| Tabla 4.5. | LL y IP para mezclas de AN con diferentes proporciones de aditivos..... | 102 |
| Tabla 4.6. | Porcentaje másico de PILC incorporada a MU mediante diferentes ciclos de washcoating..... | 104 |
| Tabla 4.7. | % de Adherencia de PILC..... | 105 |
| Tabla 4.8. | Fases identificadas en los difractogramas de rayos X mediante el análisis de Rietveld (Numeradas por orden de intensidad, siendo 1 el de mayor intensidad y 6 el de menor intensidad) | 109 |
| Tabla 4.9. | Propiedades texturales de los soportes preparados a partir de arcilla natural..... | 112 |
| Tabla 4.10. a. | Composición elemental por EDS de arcilla natural..... | 113 |
| Tabla 4.10. b. | Composición elemental por EDS de AN a diferentes magnificaciones..... | 113 |
| Tabla 4.11. | Composición química por EDS de la arcilla natural y la arcilla pilareada..... | 116 |
| Tabla 4.12. | % pérdida de masa teórica según fase de MnOx formado y % de pérdida de masa experimental obtenida del termograma de la Fig. 4.27..... | 123 |
| Tabla 4.13. | Propiedades texturales de catalizadores soportados sobre PILC2..... | 128 |
| Tabla 4.14. | Temperatura de conversión de acetona a 20, 50 y 80%, para MnPx..... | 129 |
| Tabla 4.15. | Temperatura de conversión de propano a 20, 50 y 80% para MnPx..... | 131 |

| | | |
|-----------------------|---|-----|
| Tabla 4.16. a. | Relación pérdida de masa teo/pérdida de masa exp obtenida por TGA en función de diferentes porcentajes de fase activa para Mn/MU..... | 133 |
| Tabla 4.16. b. | Relación pérdida de masa teo/pérdida de masa exp obtenida por TGA en función de diferentes porcentajes de fase activa para Mn ₂ /MU..... | 135 |
| Tabla 4.17. | Fases identificadas en los difractogramas de rayos X mediante el análisis de Rietveld (Numeradas por orden de intensidad, siendo 1 el de mayor intensidad y 6 el de menor intensidad) | 137 |
| Tabla 4.18. | Carga en manganeso (FRX) y propiedades texturales (fisisorción de N ₂) de los catalizadores estudiados..... | 139 |
| Tabla 4.19. | Composición por EDS de superficie de canal de Mn/MU..... | 141 |
| Tabla 4.20. | Composición química por EDS en la superficie de canal de Mn ₂ /MU..... | 142 |
| Tabla 4.21. | Porcentaje atómico de Mn en función de la distancia para tres zonas de la muestra..... | 143 |
| Tabla 4.22. | Porcentaje atómico de Mn en función de la distancia para tres zonas de la muestra..... | 143 |
| Tabla 4.23. | Temperatura de conversión de acetona a 20, 50 y 80%..... | 145 |
| Tabla 4.24. | Relación pérdida de masa teo/pérdida de masa exp obtenida por TGA en función de diferentes porcentajes de fase activa para Mn ₂ /MU..... | 149 |
| Tabla 4.25. | Fases identificadas en los difractogramas de rayos X mediante el análisis de Rietveld (Numeradas por orden de intensidad, siendo 1 el de mayor intensidad y 6 el de menor intensidad) Mn/PILC/MU, PILC/MU y MU..... | 150 |
| Tabla 4.26. | Determinación química por EDS en Mn/PILC/MU..... | 153 |
| Tabla 4.27. | Porcentaje atómico de Mn en función de la distancia para tres zonas de la muestra..... | 154 |
| Tabla 4.28. | Composición química determinada por μ FRX..... | 155 |
| Tabla 4.29. | Datos de actividad catalítica en la oxidación de acetona..... | 156 |
| Capítulo 5 | | |
| Tabla 5.1. | Propiedades texturales de las muestras..... | 177 |
| Tabla 5.2. | Resultados del análisis textural por fisisorción de N ₂ | 181 |
| Capítulo 6 | | |
| Tabla 6.1. | Análisis elemental de diferentes secciones de monolito M..... | 201 |
| Tabla 6.2. | Análisis elemental de diferentes secciones de monolito MR..... | 208 |
| Tabla 6.3. | Principales resultados en el estudio de oxidación de acetona..... | 211 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Tabla 6.4. | Propiedades texturales de Mn/MR, Mn ₂ /MR..... | 216 |
| Tabla 6.3. | Temperatura de conversión de acetona a 20, 50 y 80% de Mn/MR y Mn ₂ /MR.... | 219 |

Índice de Figuras

Capítulo 1

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 1.1. Principales contaminantes naturales presentes en la atmósfera y su origen..... | 7 |
| Figura 1.2. Fuentes de contaminantes antropogénicos..... | 8 |
| Figura 1.3. Se muestran imágenes de fuentes de contaminación de COVs en Uruguay..... | 15 |
| Figura 1.4. Procesos aplicados a mitigar la emisión de COVs..... | 17 |
| Figura 1.5. Procesos de combustión térmica según los límites de inflamabilidad..... | 20 |
| Figura 1.6. Esquema de variables que influyen en el proceso de catálisis heterogénea..... | 22 |
| Figura 1.7. Tipos de soportes catalíticos estructurados..... | 29 |
| Figura 1.8. Secciones externas de monolitos..... | 29 |
| Figura 1.9. Diferentes formas de canal de monolitos..... | 30 |
| Figura 1.10. Métodos de incorporación de fase activa a soportes monolíticos..... | 31 |
| Figura 1.11. Estudio de PILCs en procesos catalíticos heterogéneos..... | 33 |

Capítulo 2

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Difracción de rayos X..... | 58 |
|---|----|

Capítulo 3

| | |
|--|----|
| Figura 3.1. Esquema de reactor para catalizador monolítico (a) y catalizador en polvo (b)... | 70 |
| Figura 3.2. Esquema de equipo catalítico para la combustión de acetona con un catalizador monolítico..... | 72 |
| Figura 3.3. Esquema de equipo catalítico para la combustión de propano con un catalizador monolítico..... | 73 |
| Figura 3.4. Modelos de mecanismos: Mars-van-Krevelen (a), de Langmuir–Hinshelwood (b) y de Eley–Rideal (c)..... | 75 |

Capítulo 4

| | |
|--|----|
| Figura 4.1. Clasificación de Strunz para los silicatos polimerizados..... | 84 |
| Figura 4.2. Estructura capa tetraédrica en filosilicatos..... | 85 |
| Figura 4.3. Estructura capa octaédrica en filosilicatos..... | 85 |
| Figura 4.4. Estructura TO (a) y TOT (b) en filosilicatos..... | 86 |
| Figura 4.5. Estructura laminar de un filosilicato..... | 87 |
| Figura 4.6. Etapas en el proceso de pilareado de una arcilla..... | 90 |

| | | |
|---------------------|--|-----|
| Figura 4.7. | Ubicación espacial de yacimiento de arcilla natural en Bañado de Medina (Uruguay). | 92 |
| Figura 4.8. | Diagrama de preparación de arcilla natural pilareada (PILC)..... | 95 |
| Figura 4.9. | Etapas en la preparación de monolitos honeycomb de arcilla natural..... | 97 |
| Figura 4.10. | Esquema de preparación de monolito de arcilla natural recubierto con arcilla natural pilareada (PILC/MU) | 98 |
| Figura 4.11. | Carta de plasticidad de suelos [33]..... | 100 |
| Figura 4.12. | a) Soporte MU, b) y c) Soporte PILC/MU..... | 103 |
| Figura 4.13. | a) PILC/MU b) PILC/MU _{ciclo2} y c) PILC/MU _{ciclo3} | 104 |
| Figura 4.14. | Resultados de Análisis Termogravimétrico en corriente de aire (50 mL/min), con cápsula de platino. a) precursor de MU, calentamiento a 1 °C/min hasta 900 °C, b) precursor de MU, calentamiento a 2 °C/min hasta 450 °C, permaneciendo 2 h a 450 °C, c) precursor de MU calcinando a hasta 900°C, d) precursor de MU calcinado hasta 450 °C por 2 h..... | 106 |
| Figura 4.15. | Termograma de MU y precursor de PILC/MU..... | 107 |
| Figura 4.16. | Conjunto de espectros de rayos X simulados de los minerales utilizados en el ajuste de Rietveld de la arcilla natural..... | 108 |
| Figura 4.17. | Difractogramas de Rayos X de los soportes obtenidos a partir de la arcilla natural..... | 109 |
| Figura 4.18. | Fisisorción de N ₂ de las muestras AN y MU..... | 111 |
| Figura 4.19. | Isotermas de fisisorción de N ₂ de PILC, PILC* y PILC/MU..... | 111 |
| Figura 4.20. | Distribución de poro. a) AN y MU. b) PILC, PILC* (residuo de <i>washcoating</i>) y PILC/MU..... | 112 |
| Figura 4.21. | Imágenes MEB de AN a diferentes magnificaciones. a) x107, b) x1018 y c) x1525..... | 113 |
| Figura 4.22. | Micrografías MEB de MU..... | 114 |
| Figura 4.23. | Micrografías MEB de MU a), b), d) y e) y PILC f) y g) | 115 |
| Figura 4.24. | Micrografías MEB de PILC/MU..... | 116 |
| Figura 4.25. | Microfluorescencia de Rayos X de arcilla natural y el monolito MU..... | 117 |
| Figura 4.26. | Microfluorescencia de RX de PILC/MU, con detección de Al, Ca y P..... | 117 |
| Figura 4.27. | Termograma de nitrato de manganeso, de temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de 5°C/min..... | 122 |
| Figura 4.28. | Termograma de precursores de MnP5 y MnP20 a) y del soporte PILC2 b) ambos evaluados de T ambiente hasta 900°C a una velocidad de 5°C/min..... | 124 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.29. Difractograma de rayos X del soporte PILC2 y PILC2calcificada (PILC2cal), los catalizadores soportados (MnP5, MnP20) y el catalizador másico (MnOx)..... | 125 |
| Figura 4.30. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de las muestras PILC2 y PILC2calcificada (PILC2cal), los catalizadores soportados (MnP5, MnP20) | 127 |
| Figura 4.31. Curvas de light-off para acetona de los catalizadores soportados (MnP5, MnP20), del catalizador másico (MnOx) y del propio soporte (PILC2) | 128 |
| Figura 4.32. Curvas de light-off para propano de los catalizadores soportados (MnP5, MnP20), del catalizador másico (MnOx) y del propio soporte (PILC2) | 130 |
| Figura 4.33. Termograma de precursor de MnOx con programa de calcinación 450 °C, velocidad 2°/min, 2hs isoterma a 450 °C..... | 131 |
| Figura 4.34. Termograma de precursor de Mn/MU y Mn2/MU, con programa de calcinación 450 °C, 2 h. Calentamiento 2 °C/min hasta 450 °C y luego 2 h a esa temperatura..... | 133 |
| Figura 4.35. Difractograma de rayos X de Mn/MU y Mn2/MU..... | 137 |
| Figura 4.36. Forma de cristal de Mn ₂ O ₃ en a) Mn/MU y b) Mn2/MU..... | 137 |
| Figura 4.37. Isotermas de N ₂ para Mn/MU y Mn2MU..... | 138 |
| Figura 4.38. Distribución de poro de las muestras Mn/Mu y Mn2/MU..... | 139 |
| Figura 4.39. Imágenes MEB de Mn/MU. a) - d) Superficie de cara interna del canal. e) y f) interior de pared de monolito..... | 140 |
| Figura 4.40. Imágenes MEB de Mn2/MU. a) - d) Superficie de cara interna del canal. e) y f) interior de pared de monolito..... | 141 |
| Figura 4.41. Determinación de composición por EDS de superficie de canal de Mn/MU..... | 141 |
| Figura 4.42. Micrografía de superficie de Mn2/MU a). Ampliación de zona b) | 142 |
| Figura 4.43. Mapeo de Mn sobre nuestra Mn/MU a). Cuantificación de Mn en función de la distancia b-d) | 143 |
| Figura 4.44. Mapeo de Mn sobre nuestra Mn2/MU a). Cuantificación de Mn en función de la distancia b-d) | 143 |
| Figura 4.45. Microfluorescencia de RX para las muestras Mn/MU y Mn2/MU..... | 144 |
| Figura 4.46. Curvas de light-off para la oxidación de acetona sobre Mn/MU y Mn2/MU..... | 145 |
| Figura 4.47. Curvas de light-off para la oxidación de propano sobre Mn/MU y Mn2/MU..... | 146 |
| Figura 4.48. Esquema de preparación de Mn/PILC/MU..... | 148 |
| Figura 4.49. Termograma de precursor de Mn/PILC/MU con programa de calcinación..... | 149 |
| Figura 4.50. Resultados de análisis Rietveld de Mn/PILC/MU..... | 151 |
| Figura 4.51. Cristal de Mn ₂ O ₃ en Mn/PILC/MU determinado por Rietveld..... | 151 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.52. Isotermas de adsorción desorción de N ₂ de las muestras PILC/MU y Mn/PILC/MU..... | 152 |
| Figura 4.53. Distribución de tamaño de poros según el estudio de fisisorción de N ₂ de las muestras PILC/MU y Mn/PILC/MU..... | 152 |
| Figura 4.54. Micrografías de la superficie de los canales de Mn/PILC/MU..... | 154 |
| Figura 4.55. Mapeo de Mn sobre Mn/PILC/MU mediante EDS..... | 154 |
| Figura 4.56. Microfluorescencia de RX de la muestra Mn/PILC/MU..... | 155 |
| Figura 4.57. Conversión de acetona en función de la temperatura para Mn/PILC/MU, PILC/MU y MU..... | 156 |
| Figura 4.58. Conversión de propano en función de la temperatura para Mn/PILC/MU, PILC/MU y MU..... | 157 |
| Figura 4.59. Conversión en función de la temperatura..... | 158 |
| Figura 4.60. Conversión de acetona normalizada en función de la temperatura..... | 159 |
| Figura 4.61. Conversión de acetona normalizada en función de la temperatura. GHSV para MnP20 6590 h ⁻¹ , Mn/PILC/MU, 9696 h ⁻¹ | 160 |
| Capítulo 5 | |
| Figura 5.1. Imagen de monolitos honeycomb de arcilla comercial..... | 173 |
| Figura 5.2. Termograma de precursor PILC/ARGI, ARGI cal y ARGI 2cal..... | 176 |
| Figura 5.3. a) Difractograma de rayos X para las muestras ARGI, PILC/ARGI y PILC*. b) Diagramas DRX de ARGI y PILC/ARGI en función del espaciado interplanar.... | 176 |
| Figura 5.4. Isotermas de fisisorción de N ₂ de ARGI y PILC/ARGI..... | 177 |
| Figura 5.5. Distribución de tamaño de poros de ARGI y PILC/ARGI..... | 178 |
| Figura 5.6. Micrografías de ARGI (a) y PILC/ARGI (b - d) | 178 |
| Figura 5.7. Diagramas de rayos X de los monolitos estudiados..... | 180 |
| Figura 5.8. Isoterma de fisisorción de N ₂ de Mn/PILC/ARGI..... | 180 |
| Figura 5.9. Distribución de tamaño de poros de Mn/PILC/ARGI y Mn/PILC/ARGI..... | 181 |
| Figura 5.10. Imágenes MEB obtenidas para trozos de pared externa de los monolitos Mn/PILC/ARGI (a y b). Mapeo EDS de Mn(amarillo) y Si (violeta) de Mn/PILC/ARGI (c) y Mn/ARGI (d)..... | 182 |
| Figura 5.11. Imágenes HAADF de las muestras conteniendo manganeso y espectro EELS de la muestra Mn/ARGI..... | 184 |
| Figura 5.12. Señales de consumo de H ₂ y producción de agua registradas durante los experimentos de TPR..... | 185 |

| | | |
|---------------------|--|-----|
| Figura 5.13. | Actividad catalítica en la oxidación de la acetona para el sistema ARG1..... | 186 |
| Figura 5.14. | Actividad catalítica en la oxidación de la acetona (1200 ppm y 2400 ppm) para el sistema ARG1 | 186 |
| Figura 5.15. | Actividad catalítica en la descomposición de propano para el sistema ARG1..... | 187 |
| Figura 5.16. | Conversión en función de la temperatura para dos concentraciones de propano, 0.5% y 1.0%..... | 187 |
| Figura 5.17. | Actividad catalítica en función del tiempo evaluado a 450 °C para los catalizadores conteniendo manganeso..... | 188 |
| Figura 5.18. | Conversión normalizada (acetona 1200 ppm y propano 1%) por gramo de manganeso incorporado, evaluado para Mn/ARG1 y Mn/PILC/ARG1..... | 190 |
| Capítulo 6 | | |
| Figura 6.1. | Caras laterales de catalizador monolítico gastado de automóvil. a) cara más próxima al motor. b) cara más alejada del motor..... | 200 |
| Figura 6.2. | Esquema de obtención de muestras M ₁ y M ₂ | 201 |
| Figura 6.3. | Composición química de diferentes zonas en la sección M ₁ | 202 |
| Figura 6.4. | Composición química de diferentes zonas en la sección M ₂ | 203 |
| Figura 6.5. | Imágenes MEB de las muestras M ₁ y M ₂ del TWC gastado..... | 204 |
| Figura 6.6. | Difractogramas de rayos X de las muestras M ₁ y M ₂ del TWC gastado..... | 205 |
| Figura 6.7. | Curvas de light-off en la oxidación de acetona de las muestras M1 y M2 del TWC gastado..... | 206 |
| Figura 6.8. | Imágenes MEB de MR ₁ (a) y MR ₂ (b)..... | 208 |
| Figura 6.9. | Imágenes MEB con determinación por EDS de la composición química de MR ₁ (a) y MR ₂ (b)..... | 209 |
| Figura 6.10. | Difractogramas de rayos X de MR ₁ y MR ₂ | 210 |
| Figura 6.11. | Curvas de light-off de MR ₁ y MR ₂ en la oxidación de acetona..... | 211 |
| Figura 6.12. | Análisis termogravimétrico de los precursores de Mn/MR, Mn ₂ /MR y MnOx..... | 214 |
| Figura 6.13. | Difractogramas de rayos X de Mn/MR y Mn ₂ /MR..... | 215 |
| Figura 6.14. | Isotermas de adsorción/ desorción de N ₂ de MR, Mn/MR y Mn ₂ /MR..... | 216 |
| Figura 6.15. | Mapeo EDS de Mn sobre muestras Mn/MR y Mn ₂ /MR..... | 217 |
| Figura 6.16. | Curvas de light-off de Mn/MR y Mn ₂ /MR en la oxidación de acetona..... | 218 |
| Figura 6.17. | Curvas de light-off de Mn/MR y Mn ₂ /MR en la oxidación de propano..... | 220 |
| Figura 6.18. | Conversión normalizada de acetona y propano por gramo de fase activa para Mn/MR y Mn ₂ /MR..... | 224 |

Capítulo 7

Figura 7.1. Conversión de acetona (C) y Conversión de acetona normalizada (CN) por GHSV en función de la temperatura para los catalizadores Mn/PILC/MU (GHSV 4868 h⁻¹), Mn/PILC/ARGI (GHSV 4675 h⁻¹) y Mn₂/MR (GHSV 6944 h⁻¹).....

235

Lista de abreviaturas

A continuación, se listan las abreviaturas más utilizadas en la Tesis

| | |
|-----------------------------|---|
| μ FRX | Microfluorescencia de Rayos X. |
| AC | Arcilla comercial. |
| AN | Arcilla natural. |
| COVs | Compuestos orgánicos volátiles. |
| d ₀₀₁ | Espaciado basal de la arcilla. |
| DRX | Difracción de rayos X. |
| EDS | Espectroscopía de Energía Dispersiva. |
| FRX | Fluorescencia de Rayos X. |
| GHSV | Velocidad espacial horaria. |
| ICP | Espectrometría de misión atómica de Plasma Acoplado Inductivamente. |
| IP | Índice de Plasticidad. |
| LL | Límite Líquido. |
| LP | Límite Plástico. |
| MEB | Microscopia Electrónica de Barrido. |
| PILC | Arcilla pilareada. |
| PVA | Alcohol polivinílico. |
| TGA | Análisis termogravimétrico. |
| TPR | Reducción Térmica Programada. |
| TWC | Catalizador de tres vías. |
| Soportes catalíticos | |
| MU | Monolito a partir de AN. |
| PILC | Arcilla pilareada para recubrir a los monolitos. |

| | |
|----------------------|---|
| PILC2 | Arcilla pilareada para catalizadores empacados. |
| PILC/MU | Monolito de AN recubierto con PILC. |
| PILC* | Residuo de <i>washcoating</i> . |
| ARGI | Monolito a partir de AC. |
| PILC/ARGI | Monolito de AC recubierto con PILC. |
| M ₁ | TWC gastado cercano a la salida de gases del motor. |
| M ₂ | TWC gastado a 2cm de la salida de gases del motor. |
| MR ₁ | TWC gastado reciclado cercano a la salida de gases del motor. |
| MR ₂ | TWC gastado reciclado a 2cm de la salida de gases del motor. |
| Catalizadores | |
| Mn/MU | Monolito MU con un ciclo de impregnación de MnOx. |
| Mn2/MU | Monolito MU con dos ciclos de impregnación de MnOx. |
| MnP5 | PILC2 con 5 % de MnOx. |
| MnP20 | PILC2 con 20% de MnOx. |
| Mn/PILC/MU | Monolito con un ciclo de impregnación de MnOx. |
| Mn/ARGI | Monolito ARGI con un ciclo de impregnación de MnOx. |
| Mn/PILC/ARGI | Monolito ARGI recubierto con un ciclo de impregnación de MnOx. |
| Mn/MR | Monolito de TWC reciclado con un ciclo de impregnación de MnOx. |
| Mn2/MR | Monolito de TWC reciclado con dos ciclos de impregnación de MnOx. |

Capítulo 1

Introducción

La principal problemática que se quiso abordar en esta tesis está relacionada con la contaminación atmosférica y cómo desde los procesos catalíticos se pueden dar elementos que aporten a la mitigación de esta compleja problemática. Es por esto por lo que en este capítulo se brindará inicialmente una introducción para comprender qué es la contaminación atmosférica, cuáles son los principales contaminantes de la atmósfera y cuáles son los procesos aplicados para tratarlos. En una segunda instancia se explicará los principales aspectos de los procesos de oxidación catalítica y los principales catalizadores aplicados en estos. Por último, se hará una breve descripción de las generalidades de las materias primas a emplear para la preparación de los catalizadores evaluados en esta tesis.



1. Introducción

1.1. Contaminación

La contaminación ambiental es una problemática actual que se originó desde que el hombre existe en la tierra y se intensificó a partir de la revolución industrial, como consecuencia del aprovechamiento de los recursos naturales y de la tecnificación de los procesos. El adelanto industrial, el crecimiento demográfico y los nuevos métodos de agricultura generaban gran cantidad de sustancias químicas que eran vertidas al suelo, el agua y el aire de forma continua. Previo a la revolución industrial la generación de posibles residuos era asimilada por los seres vivos y el ambiente abiótico, los cuales transformaban y eliminaban estos residuos logrando un equilibrio ecológico. Cuando la humanidad comenzó a urbanizar a la sociedad, esta generó un incremento del vertido de estos residuos, que junto a otros factores de gran importancia como la deforestación, la erosión, el empleo de fuentes de energía no renovables, la síntesis de nuevos productos y subproductos de carácter muy poco biodegradable y la desertificación de los suelos, generó un desequilibrio ambiental, dando así una acumulación de desechos químicos en el medioambiente, esta acumulación se conoce como contaminación [1]. En la era del hombre industrial se creía que la contaminación era un mal necesario para el progreso económico, teniendo una actitud de superioridad y de dominio sobre la naturaleza. Como consecuencia de la evolución de este comportamiento, sin conciencia ambiental, se originaron problemas de contaminación de carácter global, afectando a todo el planeta, generando así una crisis ambiental o ecológica, con efectos negativos que aún no solo persisten, sino que no se tiene una perspectiva de que puedan ser eliminados del medio ambiente [2]. Estos efectos negativos generados por la contaminación ambiental han impulsado a la búsqueda de soluciones que minimicen el impacto de esta problemática que afecta al mundo entero y es por esto por lo que, en la era del hombre tecnológico, las naciones, junto a la comunidad científica y la sociedad en general están abocadas a abordar esta problemática con conciencia ambiental.

Los contaminantes ambientales existentes son muy variados, como así también el efecto que pueden generar. Es así como actualmente se pueden clasificar en base a diferentes propiedades o a su origen, en función de esto último se definen a los contaminantes como primarios o secundarios [3].

La contaminación del ambiente se encuentra condicionada por el grado de durabilidad que pueden presentar los contaminantes en la atmósfera. De esta forma, podemos encontrar a contaminantes primarios, que son sintetizados y no forman parte de un proceso metabólico natural, por tanto, no se biodegradan o el proceso de degradación es lento. Estos son sustancias que permanecen mucho tiempo en el ambiente y son los principales causantes de la formación de contaminantes secundarios, los cuales se producen por diversos procesos en la atmósfera [4]. La acumulación de estas sustancias nocivas puede darse en los medios acuáticos, en el suelo o en la atmósfera, originando tipos diferentes de contaminación, siendo de interés para el desarrollo de esta tesis la contaminación atmosférica.

1.2. Contaminación atmosférica

La humanidad creó la primera fuente de contaminación atmosférica significativa cuando descubrió el fuego siendo el humo y el hollín los contaminantes emergentes que aún en la actualidad son un problema de gran importancia. En las cavernas se observaba una capa negra de hollín que también provocaba daños en la salud de sus habitantes. A medida que la urbanización progresaba en China, la cuenca del Mediterráneo y el noroeste de África desde el año 1000 d.C., cada vez más personas empezaron a vivir en un entorno lleno de humo y hollín. Por otro lado, el olor a desechos orgánicos domésticos en descomposición, carne en descomposición, así como de excrementos humanos, fueron otros de los contaminantes presentes en las primeras ciudades. La contaminación atmosférica urbana dependía del tamaño del asentamiento en cuestión, la zona del asentamiento y la naturaleza de la actividad industrial, especialmente el uso de combustibles convencionales [5].

A partir de la revolución industrial donde la fuente de energía era el carbón se comenzó a verter grandes cantidades de contaminantes a la atmósfera. Los efectos de estos sobre la salud humana, las plantas, las viviendas y la visibilidad ya comenzaban a evidenciarse por el siglo XVII en Londres. Es así como fue en esta ciudad donde surgió el término “London Smog” o “Smog reductor”, Smog proviene de Smoke (humo) y fog (niebla). Este se caracterizaba por tener un alto contenido de SO₂, material particulado, nieblas densas y concentración de contaminantes. Mientras tanto en el año 1944 en Los Angeles surge el término “Smog fotoquímico” o “Smog oxidante” que se caracterizaba

por tener una alta concentración de sustancias oxidantes como el ozono. El efecto de la contaminación se observó en las plantaciones y se determinó que era causado por la exposición de estas al ozono formado en las reacciones de compuestos orgánicos y óxidos de nitrógeno presentes en el aire en presencia de la luz solar [5].

En 1972 es definida la contaminación del aire o atmosférica en la ley 38/1972 (España) de Protección del Medio Ambiente Atmosférico en vigor, la cual establece que es *“La presencia en el aire de materias o formas de energía que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza”*. Cabe destacar que el origen de este tipo de contaminación es debido al vertido de la actividad antrópica y natural [6].

En este marco, la definición de contaminantes atmosféricos comprende también, a compuestos que están presentes en la atmósfera como son NO_x, SO_x y CO, los cuales se transforman en contaminantes por presentar una elevada concentración en el aire. A estos se les debe adicionar los que son de origen natural o antropogénico. En la Fig. 1.1 se presenta una clasificación de los principales contaminantes naturales en la atmósfera y su origen [1, 2, 6].

Los contaminantes atmosféricos de origen antropogénico se deben a la actividad humana, fundamentalmente por el transporte, procesos de combustión y la actividad industrial. La comunidad europea en el año 1985 inició un programa de Coordinación de

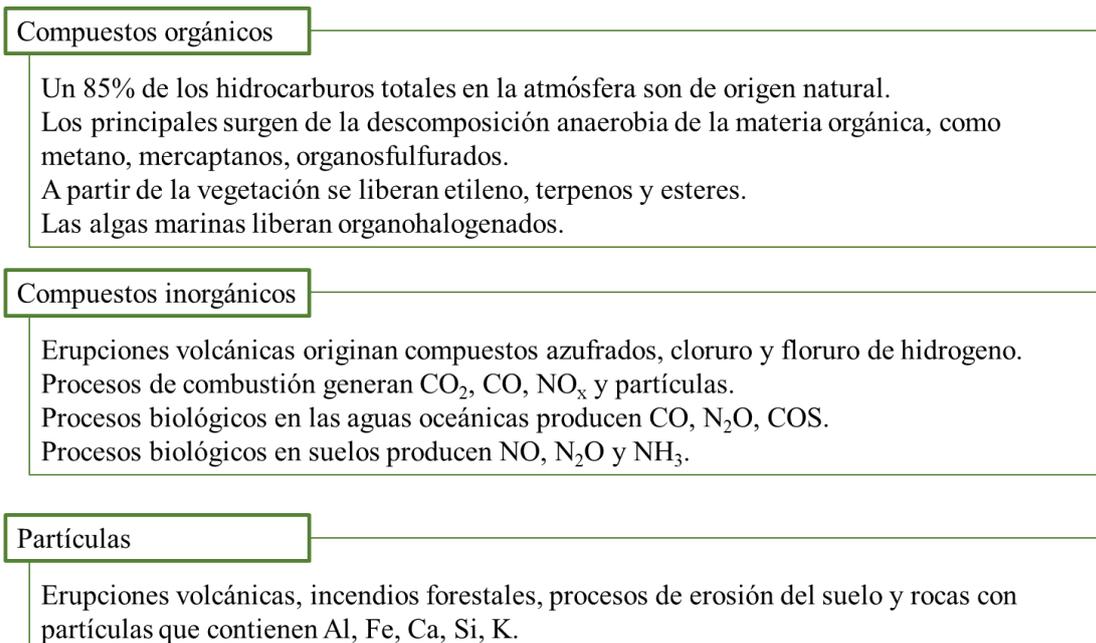


Figura 1.1. Principales contaminantes naturales presentes en la atmósfera y su origen.

la Información Sobre el Medio Ambiente (CORINE), donde se realizó un inventario de las actividades potencialmente contaminantes, que a su vez se pueden dividir en cuatro categorías contemplando si la fuente del contaminante es móvil o fija. Estas categorías se muestran en la Fig. 1.2 [7]:

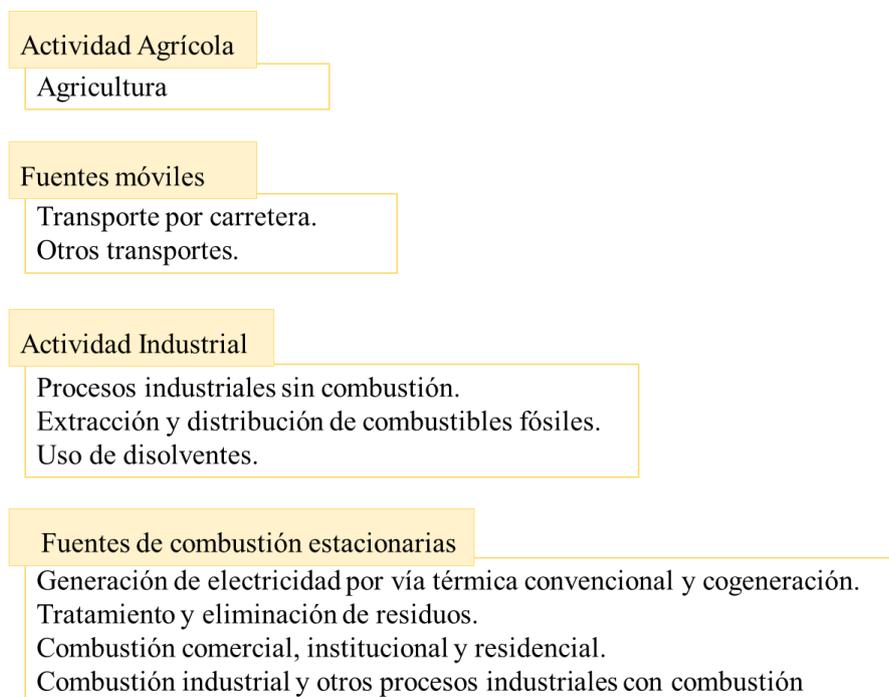


Figura 1.2. Fuentes de contaminantes antropogénicos.

Los contaminantes primarios generados de estas fuentes se presentan en la Tabla 1.1[8]. Se destaca que los procesos que más aportan en la contaminación son la combustión incompleta y el uso de disolventes en procesos industriales donde no se da la combustión. Las fuentes estacionarias generan una contaminación localizada donde no hay un sumidero natural para el que pueda depurarse, también se tiene una fuerte dependencia con la climatología ya que puede difundir a hacia otras zonas donde puede afectar la flora y la fauna y originar contaminantes secundarios.

Los principales efectos en el medio ambiente y la salud humana que pueden generar estos contaminantes exceptuando los compuestos orgánicos volátiles (que se trataran en la siguiente sección) se muestran en la Tabla 1.2 [8].

Tabla 1.1. Contaminantes primarios generados de fuentes antropogénicas.

| Contaminante | Fuente | Formación |
|----------------------------|---|---|
| CO | Reacción de oxidación atmosférica del metano. Transporte por carretera. Plantas de combustión, tratamiento y distribución de combustibles fósiles o refinerías de petróleo. | Combustión incompleta de compuestos que contiene carbono. Disociación de CO ₂ a altas temperaturas. |
| NO _x | Actividad agrícola. Transporte. | Combustión de N ₂ y NO. |
| SO ₂ | Plantas termoeléctricas de producción de energía. Focos industriales de combustión calefacción doméstica. | Combustión de sustancias que contengan azufre. |
| Compuesto orgánico volátil | Plantas de combustión comercial y residencial. Procesos industriales sin combustión Transporte. | Combustión incompleta. Uso de disolventes en instalaciones industriales. |
| Partículas | Procesos de combustión. Industria cementera. Actividades en cantera. Actividades mineras. Industria siderúrgica. | Trituración y pulverización de materiales sólidos (Polvos). Condensación de vapor de agua sobre partículas suspendidas en el aire. Condensación de vapores producidos en procesos industriales. Partículas originadas en procesos de combustión (cenizas). |
| CO ₂ | Generación de electricidad vía térmica. Plantas de combustión industrial Procesos de producción. | Combustión de compuestos orgánicos. |

Tabla 1.2. Efectos de los principales contaminantes primarios atmosféricos.

| Contaminante | Efecto |
|-----------------|---|
| CO | Perjudicial en animales con sistemas respiratorios en lo que se utiliza hemoglobina como transportador de O ₂ . |
| NO _x | Irritación ocular y respiratoria en animales. Formación de smog fotoquímico. Lluvia ácida. Destrucción de capa de ozono. |
| SO ₂ | Lluvia ácida. Lesiones crónicas en plantas. Irritación de ojos y vías respiratorias. |
| Partículas | Disminución de visibilidad. Afectan el desarrollo de las plantas. Afectación del sistema respiratorio. |
| CO ₂ | Efecto invernadero. |

Se pueden distinguir efectos globales y puntuales. Cuando la contaminación atmosférica es a escala regional o global los efectos de la lluvia ácida, la destrucción de la capa de ozono y el efecto invernadero son los más destacables. Mientras que a una escala local los efectos son puntuales sobre la salud animal y vegetal.

Dentro del grupo de contaminantes atmosféricos se encuentran los compuestos orgánicos volátiles que son un grupo heterogéneo de moléculas que conforman uno de los tipos de contaminantes más perjudiciales del medio ambiente y serán presentados a continuación.

1.3. Contaminación atmosférica generada por compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs o VOCs por sus siglas en inglés) son contaminantes primarios presentes en la atmósfera. Están clasificados como los principales contribuyentes a la contaminación atmosférica de forma indirecta como precursores de ozono/smog y directamente por ser sustancias tóxicas para el medio ambiente [9, 10].

La Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA por su sigla en inglés) define a los COVs como [11].

“Compuestos orgánicos volátiles (COVs) significa cualquier compuesto de carbono, excluyendo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carburos o carbonatos metálicos y carbonato de amonio, que participa en reacciones fotoquímicas atmosféricas.”

Mientras que la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA) define a los COVs como [12]:

“Compuestos químicos orgánicos que en condiciones normales son gaseosos o pueden vaporizarse y pasar a la atmósfera. Los COVs incluyen compuestos tales como metano, benceno, xileno, propano y butano. El metano se emite principalmente a partir de la agricultura (de rumiantes y cultivos), mientras que los COVs distintos del metano (o COVDM) se emiten principalmente a partir del transporte, los procesos industriales y el uso de disolventes orgánicos.”

En el ámbito científico se complementa mediante [13]:

“Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son compuestos orgánicos con puntos de ebullición en el rango de 50 °C y 260 °C, una presión atmosférica de 101,325 Pa...”

1.3.1. Origen de COVs que se encuentran en la atmósfera

A partir de las definiciones expuestas se establece que el grupo de moléculas que conforman los COVs es muy variado, es así como si bien la EPA tiene indexado a 69 tipos de compuestos diferentes [14] existen más de 300 tipos de COVs. Los más comunes son del grupo de los alcanos, alcoholes, cetonas, aldehídos, aromáticos y halogenados. Los COVs pueden dividirse en cinco categorías: hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, halogenados, compuestos orgánicos oxigenados y compuestos orgánicos que contienen S, N [15, 16].

Los COVs se emiten en forma de gases procedentes de fuentes biogénicas y antropogénicas diversas, como los gases de escape de los vehículos y las emisiones de la industria petroquímica [17]. La fabricación de materiales de construcción, la metalurgia y la industria química son grandes consumidores de energía térmica con altos consumos de combustibles fósiles lo que hace aumentar las concentraciones antropogénicas de COVs en la atmosfera [18]. Además, se pueden originar en disolventes utilizados para pinturas, adhesivos, cosméticos, revestimientos, plásticos, muebles, productos en aerosol, perfumes, pesticidas, retardantes de llama, productos de limpieza, procesos industriales, humo de tabaco, cocina y otras fuentes [19].

Esta clasificación muestra la gran variedad de moléculas que conforman este grupo, pero lo que tienen en común y los caracteriza es su alta volatilidad, su persistencia en el ambiente, la gran capacidad de difusión y la facilidad de formar contaminantes secundarios.

1.3.2. Peligrosidad de los COVs

En comparación con otros contaminantes atmosféricos comunes (como SO₂, NO_x, material particulado), los COVs tienen mayores efectos adversos tanto sobre el medio ambiente como sobre la salud humana [20].

Los COVs participan en la formación de ozono troposférico, lo que provoca diversos problemas medioambientales, como el smog fotoquímico, los aerosoles

secundarios y el calentamiento global. El ozono troposférico se forma a partir de una serie de reacciones complejas en donde se da la oxidación de COV y CO en presencia de NOx y luz solar para formar O₃ [21]. El efecto del O₃ sobre plantas es la necrosis de sus hojas y la disminución del crecimiento, en el ser humano se manifiesta por irritación en los ojos, dolor de cabeza, tos, irritación del aparato respiratorio y dolor de garganta. Pero el mayor efecto que tiene el O₃ es la formación del smog fotoquímico [22]. Así mismo, la formación de ozono troposférico junto al CO₂, el metano y los clorofluorocarburos origina el calentamiento global que genera efectos en el entorno natural. Por tanto, la emisión de COVs a la atmósfera también está favorecida con esta problemática que nos afecta [23].

El alcance y la naturaleza del efecto sobre la salud humana y animal dependerán de muchos factores, como el nivel de exposición, la forma en que entran en contacto y el tiempo de exposición. En la Tabla 1.3 se muestran las principales afecciones en la salud generadas por la exposición a diferentes COVs [24].

La exposición a benceno, tolueno, etilbenceno y xileno puede provocar diversos efectos sobre la salud, tales como la irritación conjuntival, molestias en nariz y la afectación del sistema respiratorio y garganta, reacción alérgica cutánea, disnea disminución de los niveles séricos de colinesterasa, náuseas, emesis, epistaxis y fatiga [25]. Los efectos sobre la salud de la exposición a estos compuestos son más pronunciados en personas con problemas de salud [26].

Varias especies de COVs, como el benceno, el etilbenceno, el 1,3-butadieno, los halocarbonos (p. ej., el tetracloruro de carbono, el 1,3-butadieno, el tetracloruro de carbono, 1,4-diclorobenceno) y COVs oxigenados (p. ej., formaldehído) han sido clasificados como carcinógenos y sustancias tóxicas por organismos canadienses, estadounidenses e internacionales.

Los hidrocarburos aromáticos halogenados en baja concentración causan daños crónicos en los sistemas respiratorio, endocrino y nervioso del ser humano, cuyos principales focos son el pulmón, la sangre (leucemia y linfoma no Hodgkin), el hígado, el riñón y el tracto biliar, que especialmente afecta a los operarios [26].

Estudios realizados en diferentes ciudades en Canadá muestran que si bien los niveles de exposición estaban por debajo del valor establecido por EPA los riesgos de contraer cáncer a lo largo de la vida por exposición inhalatoria a COVs cancerígenos pueden ser muy preocupantes para los residentes de estas ciudades [27].

Tabla 1.3. Efectos en la salud humana generados por COVs.

| COV | Efecto en la salud |
|---------------------------------------|---|
| Alcoholes | Irritación de garganta y dificultad para respirar. Irritación ocular. Depresión del sistema nervioso central. |
| Aldehídos | Irritación de garganta, ojos y piel. Tumores nasales. |
| Alquenos | Potencialmente cancerígeno y afecta negativamente al olor y sabor del agua potable. |
| Compuestos aromáticos | Carcinógeno. Dañan la capa de ozono. Producen smog fotoquímico y plantean riesgos mutagénicos. |
| Halogenados | Fuerte bioacumulación potencial. Toxicidad aguda. Destrucción del ozono. |
| Cetonas | Irritación de ojos, nariz y garganta. Depresión del sistema nervioso central. Dolor de cabeza y náuseas. |
| Hidrocarburos aromáticos policíclicos | Carcinógeno. |

1.3.3. Normativa internacional y nacional actual para la emisión de COVs

La humanidad poco a poco fue tomando conciencia del efecto que tenían los contaminantes sobre el medioambiente y la salud tanto animal como humana. En los años 60 la opinión pública comenzó a manifestarse sobre esta problemática y en el año 1962 se publicó el libro *Primavera silenciosa* (Silent Spring) de Rachel Carson donde se exponía el efecto negativo de los plaguicidas sobre las aves y el ambiente. Este movimiento logró que se realizara la primera *Cumbre para la Tierra* la cual fue una conferencia de la Organización de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente en el año 1972 (Estocolmo). En esta cumbre se confeccionó la declaración de Estocolmo que estableció la creación del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente

(PNUMA) y una serie de principios en los que se reconoció el derecho a un ambiente sano. En este se enunciaban los principios para la conservación y mejora del medio ambiente y un plan de acción que contenía recomendaciones para la acción medioambiental internacional [28].

Pasaron 20 años para celebrar la segunda *Cumbre de la Tierra*. En ésta se estableció entre otros puntos el *Programa 21*, el cual era un programa de acción que pedía nuevas estrategias para invertir en el futuro, para lograr un desarrollo sostenible general en el siglo XXI. Sus recomendaciones iban desde nuevos métodos de educación hasta nuevas formas de preservar los recursos naturales y nuevas formas de participar en una economía sostenible [29]. El *Programa 21* estaba destinado a reflejar un consenso internacional para apoyar y complementar las estrategias y planes nacionales para el desarrollo sostenible. Se exhortó a todos los Estados a participar en la mejora, protección y mejor gestión de los ecosistemas y buscar un futuro más próspero para todos. A partir de esta conferencia se realizaron de forma periódica encuentros mundiales en donde se establecían diferentes objetivos medioambientales para cumplirse en determinado lapso [30].

A inicios de este siglo se estima que en Estados Unidos un 70% de las emisiones atmosféricas correspondieron a componentes del tipo COV, de los cuales 47% tuvieron origen de sectores industriales y 3% de la combustión de combustibles. A esto se adicionan varios miles de toneladas de COVs que se emiten en los países industrializados europeos y asiáticos. Los organismos de regulación ambiental a nivel mundial han propuesto diversos límites en las emisiones de COVs estableciendo normas cada vez más estrictas en el corto y mediano plazo [31]. En este contexto en las últimas tres décadas se han desarrollado diversas tecnologías para la remediación de la contaminación medioambiental y particularmente atmosférica, para poder cumplir con los objetivos medioambientales propuestos, que se establecieron para el año 2030 [32].

Uruguay es un país en desarrollo que se ha comprometido a tratar los problemas medioambientales. En el año 1989, el Gobierno del Uruguay y el Banco Interamericano de Desarrollo, firmaron un acuerdo de cooperación técnica para financiar un estudio ambiental a nivel nacional, con la finalidad de incorporar la dimensión ambiental en los planes y proyectos de desarrollo gubernamentales. En este informe se planteaba que los principales problemas que presentaba Uruguay eran por la existencia de plantas industriales y talleres localizados en la ciudad de Montevideo y en zonas vecinas. Dentro del área metropolitana se destacan por las emisiones de químicos tóxicos y material en

partículas la industria petrolera, las plantas termoeléctricas, industrias químicas, de pinturas y talleres de reciclado de baterías. La contaminación se relaciona con la dispersión de hidrocarburos, dióxido de azufre, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, plomo y material en partículas (polvo). Los vehículos automotores no representan por ahora una fuente peligrosa de contaminación global. Sin embargo, ésta se agrava en las áreas céntricas de Montevideo, por la congestión del tráfico, y el volumen del transporte público urbano. En la Figura 1.3 se muestran imágenes de fuentes de contaminación de COVs en Uruguay.



Figura 1.3. Imágenes de fuentes de contaminación de COVs en Uruguay.

Desde ese tiempo a la actualidad se han implementado cambios para mejorar la problemática ambiental presente en Uruguay, es así como hoy en día contamos con El Ministerio de Ambiente en Uruguay que regula las normas ambientales correspondientes. Previamente a su creación se contaba con organismos ambientales como el Instituto Nacional para la Preservación del Medio Ambiente (INPMA) por Ley N° 14.053 del 30 de diciembre de 1971, y el primer ministerio encargado de la temática fue el Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente (MVOTMA), creado por Ley N° 16.112, de 30 de mayo de 1990, del cual se transfirieron las competencias ambientales por ley al Ministerio de Ambiente [33].

Actualmente y ya desde hace unos años en Uruguay se realiza el monitoreo de los gases SO_2 , NO_x , CO , Polvo y CO_2 en diferentes puntos del país con informes publicados y de acceso libre [34]. Además, se cuenta con una Unidad de ozono la cual se desarrolló

en el marco del Programa Nacional de Reducción Gradual del Consumo de las Sustancias Agotadoras de la Capa de Ozono (SAO), mediante el cual Uruguay pretende cumplir con las obligaciones planteadas en el Protocolo de Montreal (PM). Actualmente Uruguay se encuentra en la “segunda etapa” del PM, en la cual se están eliminando los compuestos hidroclorofluorocarbonos (HCFC), sustancias que se han utilizado como alternativas en la primera etapa del PM (hasta el año 2010), pero que aún tienen cierto potencial de agotamiento del ozono, y a su vez un importante potencial de calentamiento atmosférico. Los países en desarrollo como Uruguay deben para el periodo 2020-2025 disminuir el consumo en un 35% de estos en relación con el consumo del valor promedio de los años 2009-2010 [35].

En el marco del desarrollo de políticas ambientales en Uruguay se establece que es requerimiento previo al inicio de una actividad industrial o comercial tener una aprobación medioambiental, la cual está regida por diversas normas. En octubre del año 2022 el ministerio estableció un listado de metodologías de referencia para ensayos en emisiones de fuentes fijas. En este documento se establece que los COVs deben seguir la norma EPA 18 [36].

Uno de los grandes avances que dio Uruguay en temas ambientales fue el pasaje a una matriz energética renovable, el cambio se inició en el 2007 y ha evolucionado desde el 0% de aporte de la energía eólica y solar en el 2005 al 33.6% a eólica, el 6% a biomasa, el 2.8% a energía fotovoltaica y el 2% a térmica y 55.6% a energía hidráulica en el 2019 [37]. Este cambio contribuye a que no se liberen contaminantes al medio ambiente y además brinda réditos económicos y mayor bienestar a la ciudadanía, pero aun necesitamos continuar trabajando para poder controlar y mitigar los COVs presentes en la atmósfera generados por las restantes fuentes fijas y móviles que tenemos en la actualidad.

1.4. Tecnologías disponibles para la eliminación de COVs

La gran variedad de composición y propiedades naturales de los COVs emitidos por diferentes fuentes antropogénicas dificulta el tratamiento de estos, y aunque se han dedicado numerosos estudios al desarrollo de tecnologías de control de COVs, siguen existiendo limitaciones prácticas que se atribuyen a las complicadas características de este tipo de emisiones. Propiedades tales como la concentración de COV, la composición, la

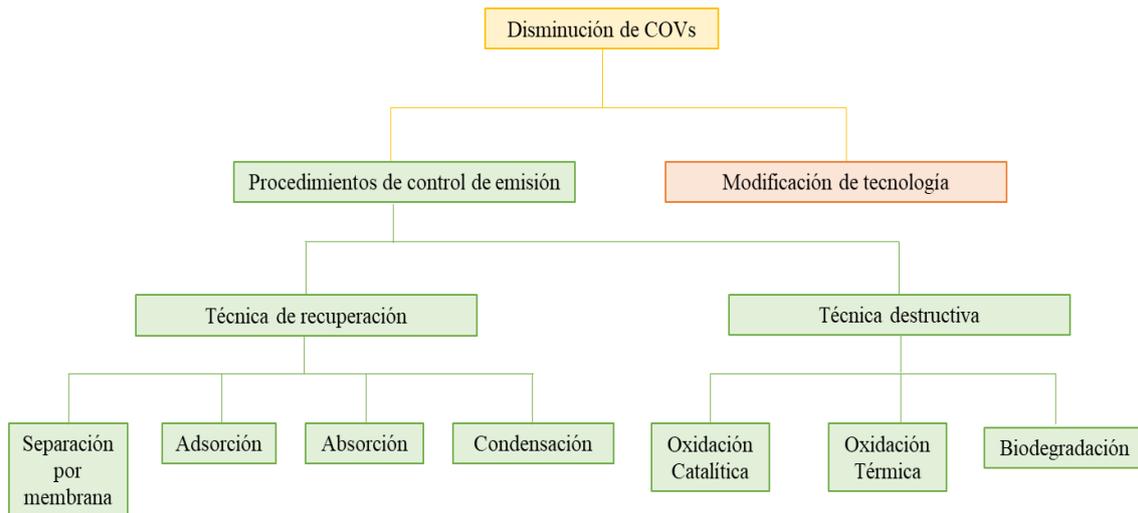


Figura 1.4. Procesos aplicados a mitigar la emisión de COVs.

temperatura, la presión, la humedad y la suspensión sólida deben tenerse en cuenta para seleccionar el proceso adecuado [38]. En la Fig. 1.4 se muestran los tratamientos actuales aplicados al control de las emisiones de COVs.

Medidas preventivas de emisión de COVs se han aplicado mediante el cambio por tecnologías más limpias que sustituyan COVs por otras sustancias menos nocivas como en pinturas al agua y el cambio del uso de gasolina por gas, como así también la mejora en el control de fugas de COVs en almacenamiento o transporte. En numerosos casos no es posible realizar cambios a tecnologías más limpias por lo que la aplicación de procesos de control de emisión de COVs una vez generados es primordial.

A continuación, se presentan los procedimientos de control de emisiones aplicados a COVs. Los cuales se pueden clasificar en procesos donde se recupera el COV y procesos donde el COV es destruido.

1.4.1. Procesos de recuperación de COVs

Separación por membrana

El tratamiento de COVs mediante el uso de membrana se basa en la separación de ciertos compuestos denominados permeados con la retención de otros componentes que se denominan residuos. Los COVs atraviesan la membrana, concentrándose en el permeado, dejando como residuo el aire purificado, disminuyendo la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera. En el tratamiento de COVs por esta metodología

se utilizan membranas orgánicas densas las cuales pueden ser mixtas. Estas constan de depositar sobre una membrana inorgánica de alta porosidad una capa fina y selectiva de una membrana orgánica [31].

Los procesos a base de membrana ofrecen varias ventajas. Por un lado, es posible recuperar ciertos compuestos con un alto grado de pureza, contrariamente a los procesos de adsorción o absorción donde los residuos son transferidos a una fase ya sea gaseosa o líquida. Además, su costo energético es bajo y se consideran “procesos limpios”. Las desventajas son los altos costos de implementación y la fragilidad que presentan las membranas al deterioro, lo cual incrementa su costo operativo [39].

Adsorción.

La adsorción de COVs sobre un adsorbente adecuado está considerada como una de las tecnologías de recuperación de contaminantes más prometedoras debido a sus características de bajo costo, versatilidad, alta tasa de eliminación (95%, sin contaminación secundaria), alta eficiencia de purificación, funcionamiento cómodo y control automático.

El proceso consiste en adsorber sobre un sólido el contaminante que se encuentra en fase gaseosa. Por tanto, los factores determinantes para una buena remoción son lo relacionado al adsorbente (grupo Funcional, porosidad y área superficial), al adsorbato (estructura molecular, polaridad) y las condiciones experimentales (temperatura Humedad y flujo) [40, 41].

Los adsorbentes son diversos materiales porosos que pueden ser el carbón activado, el biocarbón, la fibra de carbón activo, el grafeno, los nanotubos de carbono, la zeolitas, las arcillas, la sílice y los polímeros orgánicos. Cabe destacar que el carbón activado, la zeolita y el polímero orgánico son tres de los adsorbentes más utilizados para la adsorción de COVs [42].

Los adsorbentes más usados también presentan desventajas, el carbón activado es propenso a la combustión espontánea o al colapso de la estructura porosa cuando se tratan gases de escape a altas temperaturas. Las zeolitas están muy limitadas en las aplicaciones industriales debido a su débil capacidad de adsorción. Aunque se han realizado grandes progresos en el estudio de los materiales de adsorción de COVs es necesario continuar desarrollando sólidos para que puedan tratarse mezclas complejas y disminuir el efecto

de la humedad inevitable, que conduce a una adsorción competitiva con los COVs y una disminución drástica de la capacidad de adsorción [43].

Absorción

El proceso de absorción implica el pasaje del contaminante en fase gas a una fase líquida. Las ventajas de este procedimiento son su simplicidad, alta eficiencia, bajo costo de operación y capacidad para regenerar el absorbente. Para lograr una alta eficiencia de absorción y, al mismo tiempo, no generar un contaminante adicional es esencial seleccionar el absorbente adecuado. Los absorbentes comercialmente disponibles y ampliamente utilizados son el agua, el silicio, los minerales, los aceites vegetales y de petróleo, los polietilenglicoles, las aminas y otros disolventes orgánicos tradicionales. Estos absorbentes en su mayoría presentan la desventaja de su baja capacidad de sorción de COVs (principalmente los hidrófobos), la degradación de los disolventes, la regeneración mediante procesos con elevados requisitos energéticos y la corrosión de los equipos de instalación [44].

Una de las desventajas que presenta este procedimiento es que para la recuperación o destrucción del contaminante es necesario acoplar otra operación unitaria. Por ejemplo, es posible eliminar COVs mediante un proceso de oxidación fotocatalítica lo que implica la absorción de COV de la fase gaseosa a la fase líquida y la reacción química para convertir los COVs en dióxido de carbono y agua mediante la oxidación de los contaminantes con los radicales OH. En este caso la tasa de absorción es proporcional a la diferencia entre la concentración en la interfaz gas-líquido y la concentración global en el líquido [45].

Condensación

La recuperación de COVs mediante un proceso de condensación tradicional consiste en un sistema que suele darse en un ciclo de refrigeración y de compresión en cascada. Debido a las limitaciones del propio sistema, la temperatura mínima de refrigeración del ciclo de refrigeración por compresión en cascada no suele ser inferior a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aplicaciones industriales. Si bien este proceso es muy atractivo por su sencillez, sumado a la menor cantidad de equipos necesarios, al amplio campo de aplicación y la recuperación de COVs de corrientes gaseosas en estado líquido, se encarece por la necesidad de acoplar otros procesos como el de adsorción o la separación por membrana,

aumentando así el coste del proceso global [46]. Como solución se ha propuesto un método de condensación criogénica [47].

Los métodos de recuperación de COVs son empleados en general cuando la concentración de COVs es elevada ya que es una forma de recuperar al disolvente orgánico. En cambio, cuando la concentración del contaminante en la mezcla gaseosa es baja se recurre a los métodos de destrucción [48].

1.4.2. Procesos de destrucción de COVs

Los procesos de destrucción de COVs implican la descomposición de la molécula para obtener CO₂ y H₂O.

Oxidación térmica.

La combustión térmica es el proceso mediante el cual se da la oxidación del COV en presencia de O₂ con liberación de calor. Es un proceso aplicado también a concentraciones elevadas de hidrocarburos ya que puede eliminarlos en tiempos muy cortos. Si la combustión es completa se genera CO₂ y H₂O, pero presenta varios inconvenientes si la combustión es incompleta donde puede producir compuestos cuya toxicidad sea superior a la del producto de origen, como pueden ser dioxinas, CO y NOx. También tiene como desventaja el requerir altas temperaturas con un elevado costo energético. En la Fig. 1.5 se muestran dos procesos de combustión térmica los cuales dependen de los límites de inflamabilidad inferior y superior (LII y LIS, respectivamente) que tengan los COVs a tratar.

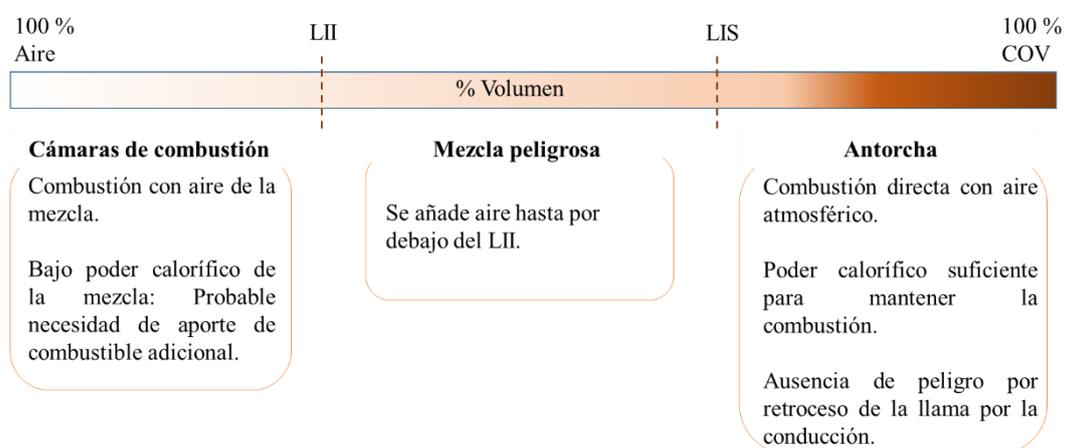


Figura 1.5. Procesos de combustión térmica según los límites de inflamabilidad.

La combustión por antorcha es un proceso capaz de una destrucción casi completa (> 98%) en la que si se tiene un adecuado diseño puede minimizar los efectos adversos como el ruido, humo, radiación térmica, luz, SO_x, NO_x y CO [49].

En el proceso en que se utilizan cámaras de combustión se puede utilizar el calor derivado de la corriente de escape para precalentar la corriente de gas entrante antes de entrar en la zona de combustión. Pueden ser sistemas regenerativos y recuperativos. Los sistemas regenerativos utilizan lechos cerámicos para capturar el calor de los gases que salen de la zona de combustión, mientras que los recuperativos recapturan la energía térmica con un simple intercambiador de calor metálico [50].

Los avances en los procesos de combustión térmica modernos los hace más rentables porque mejoran la eficiencia de la destrucción de COVs y disminuyen significativamente el costo.

Biodegradación.

La biodegradación es un proceso por el cual microorganismos realizan la transformación o eliminación de COVs. Ocurre mediante biofiltración y biorreacción, la corriente de gas contaminado pasa a través de un medio poroso, donde los microorganismos absorben y biodegradan los contaminantes. En general, los biofiltros se utilizan para controlar las emisiones de gases procedentes de diversas operaciones como de compostaje, plantas de transformación de subproductos animales, producción de adhesivos, procesamiento de alimentos y tabaco, entre otras, tratando una amplia variedad de COVs. Este proceso tiene la ventaja de ser ecológico, seguro para el medio ambiente y económico [51]. Las desventajas que presenta este proceso son la saturación del medio debido a las partículas de biomasa, el deterioro del medio filtrante, la menor eficiencia de tratamiento a altas concentraciones de contaminantes y la dificultad en el control de la humedad y pH [52].

Oxidación catalítica.

El proceso de combustión catalítica para el tratamiento de COVs reúne las mejores ventajas de varios de los procesos antes mencionados. En él se da la combustión del contaminante en presencia de un catalizador obteniendo como productos CO₂ y H₂O. La comunidad científica se ha visto abocada a lo largo de los años al desarrollo de catalizadores que dieran solución a problemas de contaminación muy complejos, pero

aún queda el desafío de seleccionar y optimizar catalizadores para lograr una alta eficiencia en la eliminación de COVs de forma selectiva, a bajas temperaturas y bajo costo para numerosas fuentes de contaminación [53].

A continuación, se describen los principales conceptos del proceso de combustión catalítica.

1.5. Combustión catalítica

1.5.1. Principios de la combustión catalítica

Un catalizador es una especie que participa en una reacción química aumentando la velocidad de reacción, mediante un mecanismo alternativo por el que los reactivos se convierten en los productos con la particularidad de que el catalizador se regenera [54].

Aproximadamente un 80% de los procesos industriales ocurren mediante un proceso catalítico heterogéneo y un 90% de los mismos se dan en sistemas en los que el catalizador es sólido. Los procesos de combustión catalítica de COVs se dan mediante un proceso de catálisis heterogénea en donde la fase reactiva es gaseosa y el catalizador es sólido [55]. Sobre los poros de un sólido se encuentra el sitio activo en donde se dará la adsorción de la especie reactiva que evolucionará como producto desorbiéndose y difundiendo al seno de la fase gaseosa.

En los procesos que están involucrados las reacciones catalizadas de forma heterogénea es necesario tener en cuenta aspectos que involucran a las propiedades químicas, físicas y catalíticas de los catalizadores [55]. En la siguiente figura (Fig. 1.6) se muestra un esquema con estos aspectos.



Figura 1.6. Esquema de variables que influyen en el proceso de catálisis heterogénea.

1.5.2. Catalizadores para la oxidación de COVs

Numerosas revisiones se han realizado sobre el uso de catalizadores en la descomposición catalítica de COVs [6, 12, 13, 16, 50, 56-61]. En estas publicaciones, se evidencia que la variedad de COVs, junto a las posibles mezclas de estos, hace que no exista aún un catalizador ideal para poder eliminar indistintamente a cualquier COV. Es por esto por lo que es posible clasificar a los catalizadores según el COV a eliminar o por la naturaleza de la especie activa que conforma al mismo [6, 13].

1.5.2.1. Principales características de los catalizadores aplicados a la oxidación de COVs

A continuación, se mencionarán los principales catalizadores aplicados en la oxidación de COVs según la especie que conforma la fase activa, de esta forma se tienen tres grandes grupos:

- Catalizadores basados en metales nobles
- Catalizadores basados en óxidos metálicos
- Catalizadores mixtos

Catalizadores basados en metales nobles.

Los metales nobles utilizados en la combustión catalítica de COVs son principalmente Pt, Pd, Rh y Au [55]. Estas especies activas se caracterizan por tener una alta actividad catalítica y elevada selectividad a baja temperatura, son inertes frente a ácidos y a procesos de oxidación. La elevada actividad de estas especies se debe a que se favorece la ruptura de los enlaces C-C y C-H de los COVs a temperaturas relativamente bajas (~150 °C), esto está relacionado con orbitales electrónicos d incompletos en los metales nobles que favorecen la formación de especies intermedias reactivas [62].

Los catalizadores que contienen Pt son los que presentan una menor temperatura de operación en comparación con los otros metales nobles, en general se encuentran soportados sobre un sólido que permite generar una buena dispersión de este, así como también genera una sinergia entre el sistema metal-soporte. Se utilizan soportes inorgánicos como alúmina u otros óxidos metálicos para depositarlo [53, 63].

Los catalizadores que contienen Pd son los más empleados en el tratamiento de

COVs debido a que son menos costosos y sufren un menor efecto de envenenamiento [62].

Como desventaja los metales nobles presentan un alto costo, lo que hace que en muchos procesos industriales su incorporación no sea viable. A esto se adiciona su desactivación debido a la formación de residuos carbonosos que surgen de reacciones secundarias donde se forma CO, su baja resistencia al envenenamiento por heteroátomos y una baja estabilidad térmica [12, 64].

Catalizadores basados en óxidos metálicos.

Los catalizadores basados en óxidos metálicos son una alternativa interesante debido a su alta actividad catalítica, bajo costo, gran resistencia al envenenamiento y una buena capacidad de generar diferentes tamaños y formas de partículas [6].

Los óxidos metálicos utilizados como catalizadores en la oxidación de COVs son principalmente derivados de elementos de los grupos III-B a II-B de la tabla periódica, por ejemplo, Ti, Cu, Mn, Ce, Co, etc. La alta actividad para los óxidos metálicos está dada por la multivalencia, lo que permite una alta movilidad del O₂ quimisorbido [53].

Co₃O₄ es uno de los óxidos metálicos que se ha usado en una amplia cantidad de reacciones. Su actividad está asociada a la presencia de oxígeno móvil en el interior de su estructura de tipo espinela. Si bien presenta una alta actividad esta está condicionada al método de síntesis que determinará entre otras propiedades su área superficial. El Co₃O₄ presenta una alta actividad para la oxidación total de tolueno y propano [65, 66].

Los óxidos de titanio (TiO₂) son especialmente utilizados en la oxidación fotocatalítica de COVs, son de bajo costo, baja toxicidad y son especialmente utilizados para descontaminar ambientes interiores [67].

Los catalizadores basados en cerio presentan un alto grado de vacancias de oxígeno junto a una elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno dado por los estados de oxidación Ce³⁺ y Ce⁴⁺, lo que le otorgan una alta actividad catalítica en la oxidación de diferentes COVs (metano, CO, metanol y propano) actualmente se están aplicando a COVs clorados [68, 69].

Los MnOx se encuentran entre los mejores catalizadores activos de bajo costo para la oxidación de variados COVs. Dentro de sus cualidades están la alta eficiencia en

la oxidación originada por su buena capacidad redox y se adiciona su baja toxicidad [6]. La capacidad catalítica de los óxidos de manganeso depende principalmente de la estructura del catalizador, los métodos de preparación, el área superficial, la naturaleza del material de soporte (en el caso que forme parte del catalizador) y el estado de oxidación del manganeso. Los principales óxidos de manganeso presentes en los procesos catalíticos son Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 y MnO . Los métodos de preparación de MnO_x son muy variados encontrándose la precipitación, el proceso hidrotérmico, la precipitación con reflujo, métodos sol-gel y los procesos con microondas [70].

MnO_2 fue evaluado en la descomposición de metanol y propanol, con temperaturas menores de 300 °C para conversión del 100% [71]. MnO_2 y Mn_2O_3 fueron evaluados en la descomposición de acetona llegando a un 100% de conversión a los 352 °C y 377 °C, respectivamente [72]. A 275 °C un catalizador de MnO_x convirtió un 90% de hexano [73]. Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y MnO_2 fueron evaluados en la descomposición de tolueno, logrando temperaturas de 90% de conversión de 270 °C, 295 °C y 375 °C, respectivamente [74]. La oxidación de un 80% de propano se logra a temperaturas de 317 °C para Mn_3O_4 y 337 °C para Mn_2O_3 [75].

Catalizadores mixtos

Si bien los óxidos de metales presentan una alta actividad catalítica, estas no alcanzan a las obtenidas a partir de los catalizadores basados en metales nobles. La generación de óxidos mixtos de metales no nobles genera un efecto positivo en la capacidad catalítica. Algunos ejemplos de estos son $CuO-CeO_2$ en la descomposición de benceno [76] y sistemas basados en $Mn_2O_3-Fe_2O_3$ que fueron estudiados en la oxidación de propano, propeno, etanol, tolueno y etilacetato, demostrando que el Mn podía influir en el Fe_2O_3 logrando resultados mejores que para los óxidos individuales [77].

Los óxidos mixtos tienen la capacidad de tener una mayor movilidad superficial del oxígeno y/o de las especies activadas, así como del transporte de electrones a través de la red por los múltiples niveles energéticos de los metales en comparación con los óxidos de un único metal. El cambio en la reducibilidad de uno de los óxidos generado por el segundo es otro de los puntos que influyen en la mejora de la actividad catalítica de los óxidos mixtos [6].

Otro tipo de óxidos mixtos son las perovskitas, de fórmula general ABO_3 (A: en general puede ser un alcalino, un alcalinotérreo o una tierra rara; B: un metal de transición). Tienen la particularidad de que B es el componente activo y la presencia de A otorga estabilidad a la red. El intercambio parcial de A o B con otros iones heterovalentes puede cambiar las propiedades catalíticas debido a la formación de vacancias de oxígeno que favorecen los ciclos redox, necesarios para la oxidación y regeneración del catalizador [78-81].

Los metales nobles, los óxidos de metales no nobles y las variadas mezclas de estos pueden incrementar su actividad catalítica mediante la dispersión de estas en un soporte adecuado. Es por esto por lo que a continuación se describirán los soportes catalíticos aplicados en los procesos de oxidación de COVs.

1.5.3. Soportes catalíticos aplicados en la oxidación de COVs

Los soportes a menudo denominados soportes catalíticos, pueden participar en el proceso directa o indirectamente. Los soportes pueden ser inertes cuya principal función es la de otorgar una superficie adecuada, en las que características como la porosidad, la estabilidad química y térmica y la resistencia mecánica son fundamentales. Es posible también, que los soportes catalíticos aporten sitios activos diferentes a los que aporte la fase activa, volviéndolo reactivo y por tanto logrando una mayor actividad catalítica. Existen interacciones soporte-fase activa que generan una sinergia aun mayor que el caso previo mediante la cual se logra que la reacción se de a una menor temperatura. Otro aspecto relevante es que los soportes pueden favorecer la adsorción de COVs y O_2 , lo cual incrementa la actividad catalítica [82].

Soportes en polvo y estructurados y combinación de ambos se han desarrollado para la eliminación de COVs con resultados increíbles que han dado solución a importantes problemas ambientales. La versatilidad de posibilidades hace que hoy en día exista una amplia cantidad de soportes catalíticos desarrollados para la industria y otros en vías de desarrollo que aún se encuentran en los laboratorios de investigación.

A continuación, se realizará una breve descripción de los principales soportes catalíticos en polvo y estructurados aplicados en la oxidación catalítica de COVs.

1.5.3.1. Soportes catalíticos en polvo

Los soportes catalíticos en polvo más utilizados en la industria son óxidos de metales de transición, alúmina, zeolitas y arcillas.

Los metales nobles en general son depositados sobre óxidos de metales de transición, alúmina y zeolita. Un ejemplo de esto son los catalizadores de Au depositados sobre óxidos de cerio para la oxidación de propano y tolueno. Para este caso se observó que el CeO_2 brindó una superficie donde se dio una buena dispersión del Au pero también aportó su actividad intrínseca [83].

Otros óxidos metálicos usados como soportes son los óxidos de hierro con los cuales se observó que cuando se colocaba una fase activa formada por metales del grupo IB se debilitaba el enlace Fe-O aumentando el aporte reactivo del mismo a la combustión catalítica de metanol, 2-propanol y tolueno [84]. Catalizadores de VO_x sobre TiO_2 fueron evaluados en la oxidación catalítica de COVs clorados con bajas temperaturas de conversión [85]. Soportes de ZrO_2 son empleados debido a su elevada conductividad iónica y a la presencia de vacancias de oxígeno, mejoran la actividad catalítica del Pt soportado como fase activa para la oxidación total de hidrocarburos [86].

La alúmina (Al_2O_3) se utiliza ampliamente como soporte catalítico debido a que es inerte químicamente y presenta excelentes propiedades texturales, gran superficie y una estrecha distribución del tamaño de los poros [87]. Es uno de soportes catalíticos más empleados a nivel industrial. Este puede ser modificado y generar un cambio en la interacción con la fase activa como sucede cuando se soporta MnO_x sobre alúmina y una alúmina tratada con HNO_3 , que hace que el Mn sea menos reducible [88].

Las zeolitas son sólidos con tamaños de poro que suelen oscilar entre 0.4 y 1.2 nm. Presentan muy buenas propiedades texturales, con alta capacidad de adsorción y canales uniformes, cuentan con una elevada estabilidad térmica e hidrotermal. Como desventaja son mucho más costosos que las alúminas [86]. Catalizadores de Pt sobre zeolitas son aplicados para la oxidación catalítica de propano, etileno, benceno, tolueno y formaldehído. Mientras que fases activas como Co_3O_4 , Pd, Cu, sobre zeolitas son usados en la oxidación catalítica de xileno y etilacetato [86].

Las arcillas son usadas ampliamente para la preparación de catalizadores soportados. Estas son sólidos con elevada área superficial, estables químicamente y de muy bajo costo lo que las hace sumamente interesantes para aplicaciones industriales. En

esta tesis se utilizará como materia prima dos arcillas, por lo que se dedicará una sección específica (Capítulo 1. sección 1.6) en este capítulo a describir a las arcillas en la catálisis heterogénea.

Los soportes en polvo presentan algunas desventajas como la pérdida de carga del gas que atraviesa el lecho catalítico, hasta llegar a que se genere un tapón y no permita el flujo de mezcla reactiva. Por otro lado, se puede generar una distribución no uniforme del catalizador dentro del reactor, con zonas más empacadas las cuales en general están en el centro y zonas más sueltas sobre las paredes del reactor. Esto hace que los tiempos de residencia en el lecho no sean homogéneos con zonas de flujo preferenciales. Como solución a estos problemas surgen los soportes estructurados que se describen a continuación.

1.5.3.2. Soportes estructurados: monolítico *honeycomb*

Los soportes estructurados surgen en la década de los 60 y son considerados uno de los elementos innovadores más importantes en la catálisis heterogénea ya que dan solución a problemas que presentaban los soportes empacados, y son aplicados principalmente en procesos de tratamiento de contaminantes ambientales, como son:

- Eliminación de contaminantes (HC, CO y NO_x) en gases de escape de automóviles (motores de gasolina).
- Eliminación de óxidos de nitrógeno con amoníaco en grandes calderas e instalaciones industriales.
- Combustión catalítica de COVs y monóxido de carbono.
- Eliminación de NO_x en condiciones oxidantes.
- Depuración de aguas. Reactores de tres fases.

Son sólidos que tienen la particularidad de tener una geometría abierta uniforme, ya sea como poros o canales, en donde se minimiza la pérdida de carga del gas. Esto permite el pasaje de elevados caudales de efluente, mejora la interacción entre la fase activa y la mezcla reactiva, y pueden incorporarse a fuentes de emisión de contaminantes móviles y estacionarias.

Hay variados tipos de soportes estructurados como espumas, mallas y monolitos. En la Fig. 1.7 se muestran los tipos más comunes de soportes estructurados. Los soportes

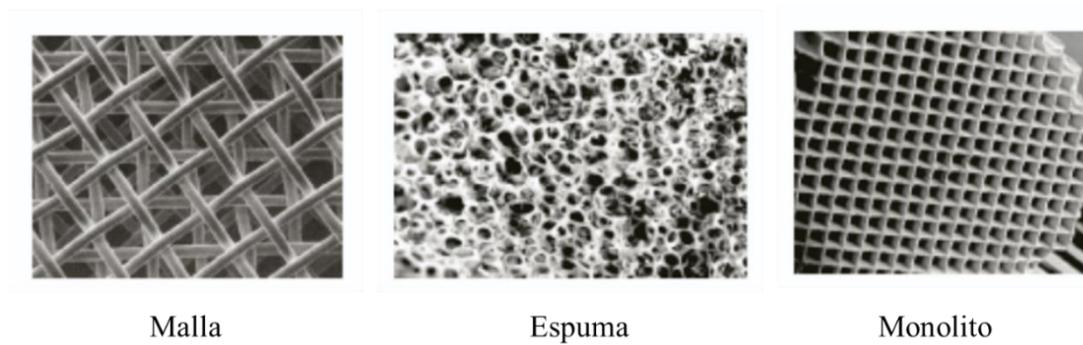


Figura 1.7. Tipos de soportes catalíticos estructurados.

monolíticos son muy efectivos ya que están conformados por estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos. Comúnmente se denominan monolitos “*honeycomb*” debido a la similitud a la estructura del panal de abeja [89].

La forma externa de los monolitos puede ser de sección circular, cuadrada o elipsoidal (Fig.1.8). Dependiendo del proceso en el que se quiera aplicar así será la forma externa. Por ejemplo, si es necesario un volumen pequeño, con una sola unidad de monolito será suficiente y esta puede ser elipsoidal o circular, pero si es necesario tratar grandes efluentes de industrias de gran porte se realizará un empaquetamiento de monolitos de sección cuadrada.

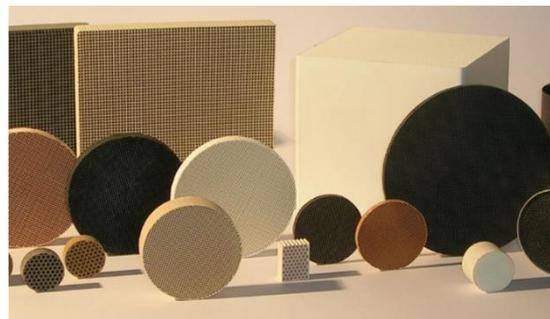


Figura 1.8. Secciones externas de monolitos.

Los canales pueden ser de forma cuadrada, elipsoidal o triangular. Se caracteriza el sistema mediante la densidad de canales. Generalmente el material con el que se prepara los monolitos determina la geometría de los canales. Las densidades de celda pueden encontrarse entre $1-100 \text{ celdas.cm}^{-2}$. La selección de la densidad de canales dependerá de la mezcla reactiva y del lugar donde se coloque. Para mezclas con material particulado una alta densidad de celdas puede generar el taponamiento de los canales,

mientras que si es necesario tratar un caudal elevado en una fuente móvil lo más adecuado es una alta densidad de canales. Se debe tener en cuenta también la influencia de la forma del canal sobre los fenómenos de transporte de materia y calor que puede afectar a la conversión. En la Fig. 1.9 se muestran las diferentes formas de los canales que pueden adoptar los monolitos.

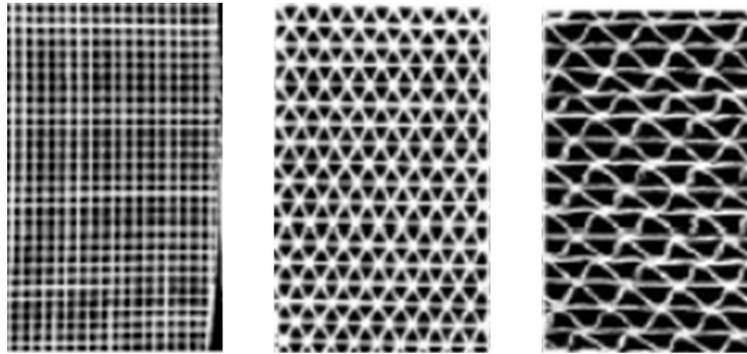


Figura 1.9. Diferentes formas de canales en los monolitos.

Los monolitos pueden ser metálicos o cerámicos. Los monolitos metálicos en general pueden ser de aleaciones férricas que contienen aluminio (FeCrAlloy) o acero inoxidable. Las metodologías de preparación son por plgado de láminas metálicas en las que se enrollan estas (lisas y corrugadas de forma alternativa) o por impresión 3D. Los monolitos metálicos presentan como ventaja una buena transferencia térmica y la posibilidad de tener una elevada densidad de canales, esto último es debido a que se puede lograr espesores de pared de canales más pequeños. La desventaja que presentan es la dificultad para adherir una fase sobre las paredes de los canales. Para lograr buenas deposiciones es necesario generar una rugosidad en la superficie [90].

La obtención de monolitos metálicos mediante la tecnología de impresión 3D es una metodología muy novedosa que ha adquirido protagonismo en el último tiempo por su gran potencial [91].

Los monolitos cerámicos son preparados mediante extrusión de una pasta que puede ser de cordierita, alúmina, sílice, arcilla o mineral arcilloso, carbón u otro material que sea extrudable. En general se usa cordierita la cual es una cerámica sintética que presenta muy buenas propiedades como son una alta resistencia térmica mayor a 1000 °C y una alta resistencia mecánica.

La fase activa puede formar parte de la estructura intrínseca del monolito o puede

depositarse en las paredes de los canales de este. En el primer caso, la fase activa debería incorporarse al material previo al moldeado. De esta forma se prepara una pasta en la que se coloque la materia prima principal con la que se formará el monolito, aditivos si fuera necesario para favorecer la extrusión y la fase activa, construyendo así un monolito integral.

Por otro lado, la fase activa puede incorporarse sobre las paredes de los canales ya sea directamente o soportada sobre un sólido de alta superficie que se incorpora a su vez a las paredes de los canales. En el primer caso, una de las metodologías aplicadas es la impregnación del soporte con una solución de la especie activa. Cuando la especie activa está en suspensión se aplica la metodología por “washcoating”, que implica la formación de un lodo en el cual se sumerge al monolito. Si se recubre las paredes con un sólido de alta superficie esto debe realizarse por *washcoating*, metodología que puede usarse en monolitos metálicos o cerámicos. En el esquema de la Fig. 1.10 se muestran los procesos de preparación de catalizadores monolíticos mencionados [92-100]. De esta forma podemos clasificar a los catalizadores monolíticos en tres grupos según su método de preparación: catalizadores recubiertos, impregnados e integrales. En la Tabla 1.4 se muestran los principales monolitos aplicados a la descomposición de COVs.

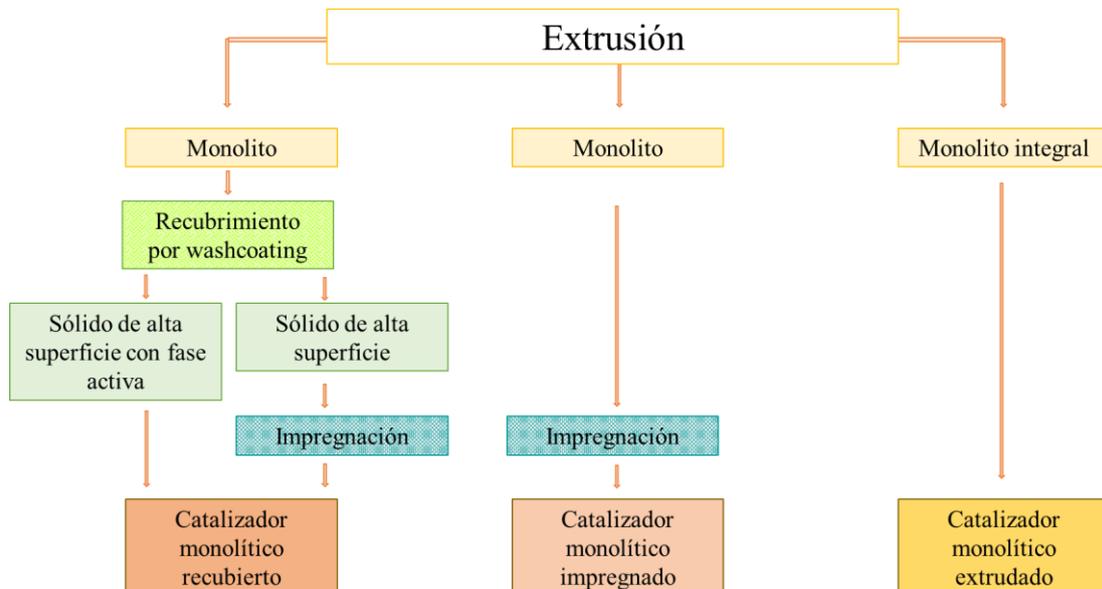


Figura 1.10. Métodos de incorporación de fase activa a soportes monolíticos.

Tabla 1.4. Principales catalizadores monolíticos en la combustión catalítica de COVs. T₅₀ y T₉₀ corresponden a las temperaturas de conversión de COVs de 50 y 90% respectivamente.

| Material de monolito | Fase activa | Método de incorporación fase activa | GHSV* (h ⁻¹) | COV | T ₅₀ (°C) | T ₉₀ (°C) | Ref |
|----------------------|--|-------------------------------------|--------------------------|-------------|----------------------|----------------------|-----|
| Metálico FeCrAlloy® | MnO _x | Washcoating | | Etilacetato | 155 | 255 | 92 |
| Cordierita | | | | | 154 | 175 | |
| Cordierita | MnCeCu _{0.4} | Washcoating | 10000 | o-Xileno | 250 | 275 | 93 |
| Cordierita | CoCu | Washcoating | 45000 | Tolueno | 200 | 210 | 94 |
| Cordierita | MnO _x | Impregnación | 12000 | Etanol | 250 | 285 | 95 |
| | CeO ₂ | Impregnación | | | 250 | 350 | |
| | MnCe | Impregnación | | | 185 | 215 | |
| Arcilla | - | - | 2300 | CO | 295 | 316 | 96 |
| | | - | | Acetileno | 299 | 337 | |
| | | - | | Acetona | 228 | 279 | |
| | | - | | Xileno | 321 | 386 | |
| Cordierita | Co _{0.67} Mn _{0.33} O _x | Impregnación | 45000 | Tolueno | 204 | 217 | 97 |
| Metálico | Pt/Al ₂ O ₃ | Impregnación | 3680 | Tolueno | 170 | 190 | 98 |
| Cordierita | Co/La-CeO ₂ | Washcoating | | Tolueno | 229 | 258 | 99 |
| | | Washcoating | | Etilacetato | 193 | 217 | |
| Metálico FeCrAlloy® | MnO _x /Al ₂ O ₃ | Washcoating | 10000 | Etanol | 191 | 214 | 100 |
| | | | | Etilacetato | 233 | 262 | |
| | | | | Tolueno | 318 | 335 | |

*GHSV gas-hourly space velocity/ velocidad espacial horaria de la mezcla reactiva.

La preparación de catalizadores monolíticos es una alternativa muy prometedora para ser aplicada en la oxidación catalítica de COVs. En esta tesis se buscó preparar catalizadores monolíticos a partir de materias primas basadas en arcillas y un residuo generado por el recambio de catalizadores de autos. Es por esto por lo que a continuación se presentan las generalidades de las arcillas aplicadas a catálisis heterogénea y los catalizadores usados en automóviles a gasolina.

1.6. Arcillas en catálisis heterogénea

1.6.1. Arcillas como soportes catalíticos en polvo

Las arcillas han sido ampliamente usadas en catálisis heterogénea.

Particularmente la posibilidad de aplicarles un proceso para poder aumentar su área específica ha sido de gran importancia para la mejora de su desempeño. Uno de estos procesos implica la incorporación de pilares entre las láminas que conforman la estructura principal de las arcillas. Este proceso de pilareado forma las arcillas pilareadas (PILCs) y esto es posible gracias a sus interesantes propiedades las cuales se detallarán en el capítulo 4.

En las últimas cuatro décadas se ha desarrollado el uso de PILCs en diferentes procesos químicos y medioambientales. Recientemente Macias-Quiroga *et al.* [101] realizaron un análisis bibliométrico sobre las tendencias de la investigación sobre PILCs utilizadas como catalizadores en procesos químicos y medioambientales. En la Fig. 1.11 se muestran los principales resultados.

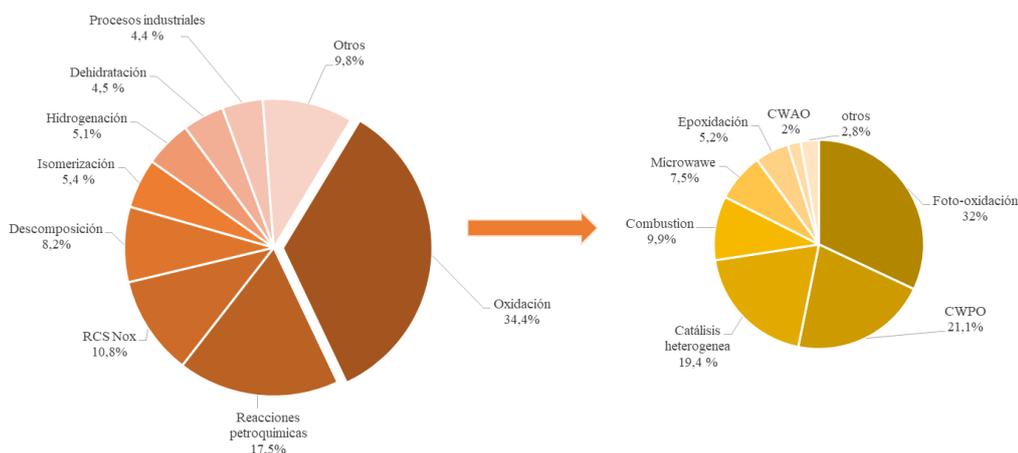


Figura 1.11. Estudio de PILCs en procesos catalíticos heterogéneos

Los procesos de oxidación catalítica, las reacciones en la industria petroquímica y los procesos catalíticos de reducción selectiva (RCS) de NOx son las tres aplicaciones en las que más se destaca el uso de PILCs. Si bien en un comienzo el uso de las PILCs estaba enfocado en la industria petroquímica, desde el 2000 se las comenzó a aplicar en procesos medioambientales, especialmente en el tratamiento de contaminantes líquidos o gaseosos mediante procesos de oxidación y procesos avanzados de oxidación.

Particularmente las PILCs han sido aplicadas en procesos de oxidación catalítica de COVs ya sea como catalizadores o como soporte formando parte de un catalizador. La fase activa que usualmente se incorpora es un metal de transición el cual se coloca sobre la PILC por impregnación a humedad incipiente o por precipitación. Catalizadores

soportados sobre PILC con especies de cobre, cerio, platino, paladio y hierro entre otras fueron ampliamente estudiados [102].

En la Tabla 1.5 se presentan las publicaciones más relevantes en las que se han ensayado PILCs como catalizadores o como soportes catalíticos en la descomposición de diferentes COVs. Las arcillas pilareadas con óxido de aluminio (Al-PILC) son las más reportadas formando parte de un catalizador, logrando muy buenos resultados en la descomposición de variados COVs. La reactividad de la PILC depende del COV que se quiera oxidar y se observa que la aplicación de las Al-PILC sin fase activa presenta una reactividad media [72], sin alcanzar un 50% de conversión para moléculas como el cloruro de metileno [103].

Arcillas pilareadas con óxidos diferentes al Al_2O_3 fueron reportadas con buenos resultados en la oxidación de diferentes COVs [72, 104]. La incorporación de pilares de diferentes metales puede aumentar la actividad catalítica ya sea por un aumento del área efectiva, por la modificación de la acidez superficial o por la formación de nuevos centros de oxidación. Es así como Zuo *et al.* [105] demostraron que la incorporación de pilares mixtos a una montmorillonita modificaba su porosidad aumentando así su actividad catalítica en la descomposición de acetona, benceno y etilbenceno cuando le colocaban paladio como fase activa. Pilares mixtos principalmente con cromo generan un aumento en la reactividad hacia la oxidación total de COVs principalmente clorados.

La incorporación de una fase activa a la Al-PILC permite aumentar la reactividad de las PILCs en la descomposición de COVs [106, 108]. Gandía *et al.* [109] publicaron el primer trabajo de óxidos de manganeso sobre PILCs (Al-PILC y Zr-PILC). Demostraron que la incorporación de MnO_x sobre la arcilla pilareadas genera una pérdida en las propiedades texturales originales de la PILC, lo que implica que se da una muy buena dispersión del MnO_x sobre la superficie. También demostraron que se da una débil interacción entre el óxido de manganeso y el soporte.

1.6.2. Arcillas como soportes catalíticos estructurados

Las diferentes propiedades fisicoquímicas que presentan las arcillas les permite lograr una gran versatilidad de formas estructuradas las cuales se pueden clasificar en: espumas, aerosoles y monolitos.

Tabla 1.5. Principales catalizadores basados en PILC en la descomposición catalítica de COVs.

| PILC | Área sup. (m ² g ⁻¹) | Fase activa | GHSV (h ⁻¹) | COV | T ₅₀ (°C) | T ₉₀ (°C) | Ref |
|-----------|---|--|-------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----|
| Al-PILC | 250 | - | 6000 | Tolueno | 510 | 650 | 103 |
| | | | | Clorobenceno | 550 | 660 | |
| Fe-PILC | 170 | - | 6000 | Tolueno | 295 | 400 | |
| | | | | Clorobenceno | 290 | 350 | |
| Al-PILC | 388.5 | - | 12000 | Cloruro de metileno | - | - | 110 |
| AlFe-PILC | 349.3 | - | | | - | - | |
| AlRu-PILC | 407.9 | - | | | - | 380 | |
| AlCr-PILC | 350.2 | - | | | - | 300 | |
| Al-PILC | 242.5 | Pd | 20000 | Benceno | 265 | 300 | 111 |
| | | PdO/CeO ₂ | | | 215 | 240 | |
| Al-PILC | 212 | Pd | 20000 | Benceno | 295 | 340 | 112 |
| AlCe-PILC | 263 | | | | 205 | 245 | |
| Al-PILC | 212 | Pd (1%) | 20000 | Propeno | 225 | 250 | 106 |
| | | Pt (1%) | | | 310 | 350 | |
| | | Pd (1%) | | Clorobenceno | 384 | - | |
| | | Pt (1%) | | | 338 | - | |
| | | Pd | - | 425 | 540 | | |
| Al-PILC | 200 | Pt (2.3%) | 34000 | Acetona | 257 | 297 | 113 |
| | | | | Metilacetilacetona | 245 | 282 | |
| Al-PILC | 212 | CeO ₂ (6%p/p, Pd (0,2 %p/p | 20000 | Benceno | 255 | 280 | 114 |
| Al-PILC | 217 | Cr ₂ O ₃ CeO ₂ (Cr/Ce = 6:1, 8 %p/p | 20000 | N-Butilamina | 240 | 290 | 115 |
| Ti-PILC | 207 | | | | 175 | 235 | |
| Zr-PILC | 167 | | | | 210 | 255 | |
| Al-PILC | 202.8 | Pd 0,2 %p/p | 20000 | Benceno | 265 | 315 | 105 |
| AlCe-PILC | 366.4 | | | | 199 | 235 | |
| Al-PILC | 202.8 | | | Acetona | 210 | 250 | |
| AlCe-PILC | 366.4 | | | | 190 | 225 | |
| Al-PILC | 202.8 | | | Etilbenceno | 230 | 240 | |
| AlCe-PILC | 366.4 | | | | 160 | 180 | |
| Al-PILC, | 380 | MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ (10%p/p) | 34000 | Acetona | 325 | 342 | 72 |
| Zr-PILC | 299 | | | | 310 | 329 | |
| Al-PILC | 242 | MnO _x /CeO ₂ | 30000 | Benceno | 370 | 375 | 116 |
| AlFe-PILC | 317 | MnO ₂ | | | 265 | 310 | |
| | | MnO _x , CeO ₂ | | | 198 | 230 | |
| Ti-PILC | 230 | Fe ₂ O ₃ | 60000 | Tolueno | 315 | 347 | 107 |
| Ti-PILC | 224 | Cr | 20000 | Clorobenceno | 300 | 345 | 108 |
| | | CrCe (6:1) | | | 175 | 200 | |

Las espumas (Foams en inglés) son un tipo de estructura tridimensional formada por celdas conectadas entre sí, son sólidos muy porosos y de muy baja densidad, poseen un 80% - 90% de espacio libre. La síntesis consta de una primera etapa en la que se recubre una esponja polimérica orgánica con arcilla y aditivos, luego de retirar el exceso se la aplica un proceso térmico que en primera instancia quema al aire el material orgánico y luego a mayores temperaturas genera la sinterización de partículas que formarán el cuerpo cerámico.

Este procedimiento genera un material con una alta versatilidad de formas y de porosidad la cual puede ser controlada y adaptada a las necesidades de la aplicación en la que se quiera aplicar. Como desventaja estos materiales presentan una alta fragilidad.

Los aerogeles de arcillas son una novedosa forma de síntesis de materiales estructurados en la que luego de un intercambio catiónico se obtiene así un gel que mediante el secado de este donde se da la evacuación del disolvente en condiciones supercríticas o liofilización. Este paso implica la sustitución del disolvente del gel por aire, manteniendo la estructura porosa del gel. Si no se realiza este proceso de liofilización y se realiza por simple secado del disolvente se produce el colapso de los poros y se obtiene un material con una porosidad muy inferior a la del aerogel. Las ventajas que presentan estos materiales son la porosidad muy elevada, baja densidad y conductividad térmica.

Las propiedades plásticas presentes en las arcillas les permiten que se pueda generar una pasta que puede ser extrudable y formar un monolito luego del proceso térmico. Estos pueden ser de diferentes geometrías según el requerimiento de la aplicación donde sea usado. La variabilidad estructural de las arcillas incluso para las que tienen la misma estructura general hace que en algunos casos no sea necesario colocar aditivos para poder generar una pasta extrudable. Los monolitos preparados a base de arcilla presentan principalmente una geometría tipo *honeycomb*.

En general los monolitos basados en arcillas utilizan clorita, illita, caolinita y con mayor frecuencia montmorillonita.

Monolitos de arcilla rica en montmorillonita de origen español fueron sintetizados utilizando agua únicamente como componente adicional. Las características de los monolitos elaborados fueron: sección circular (tipo panal, diámetro 1.4 cm), densidad de

celda 50 celdas cm^{-2} y 0,33 cm de espesor de pared. y 5 cm para la longitud. Estos fueron aplicados efectivamente en la adsorción de CO_2 [117].

Chafik. *et al.* [118] prepararon monolitos basados en arcilla (illita-esmectita) de origen natural procedente del norte de Marruecos utilizando como aditivo únicamente agua y fueron aplicados en proceso de adsorción y de oxidación catalítica de COVs, demostrando la reactividad en la oxidación de diferentes COVs. Con valores de 90% de conversión de tolueno a 369 °C y a 444 °C de clorobenceno siendo más bajos que los reportados para la arcilla en polvo pilareada (Al-PILC).

Colman-Lerner. *et al.* [119] prepararon catalizadores monolíticos recubiertos con platino y manganeso a partir de una bentonita del norte de la Patagonia (Argentina). En este caso para lograr la plasticidad adecuada para la extrusión fue necesario incorporar una arcilla comercial y $\text{Al}(\text{OH})_3$. Las temperaturas de 90% conversión de tolueno y etanol fueron 389 °C y 294 °C para el catalizador recubierto con manganeso, mientras que para el monolito recubierto con platino las T_{90} en tolueno fue de 349 °C y para etanol de 278 °C.

Catalizadores monolíticos basados en arcilla recubiertos con Pt, Pd, Fe y Cu fueron aplicados en la oxidación catalítica de tolueno y acetato de etilo. Los monolitos fueron preparados a partir de una arcilla compuesta por vermiculita, clorita, cuarzo, muscovita y plagiocasa, y se le adicionó alúmina y agua para lograr la plasticidad adecuada. Se le incorporó las especies activas por inmersión del monolito en las diferentes soluciones de sales de metales como Pt, Pd, Fe y Cu. Con estos catalizadores los mejores resultados lo lograron los catalizadores que contenían Pt y Fe (relación nominal 1:1) con una T_{90} de tolueno de 120 °C y el catalizador que contenía Pd con una T_{90} de acetato de etilo de 120 °C [120].

Monolitos metálicos recubiertos con arcilla también han demostrado ser efectivos como soporte en reacciones de oxidación catalítica. Un monolito de acero inoxidable fue recubierto con una bentonita colombiana pilareada con óxido de aluminio y óxido de hierro, se le incorporó adicionalmente oro como especie activa [121].

Las arcillas aplicadas en la preparación de catalizadores monolíticos propuestas en esta tesis son de origen uruguayo y español. Ambas arcillas son de bajo costo (0.5 dólares por Kg de arcilla) por lo que las hace muy atractivas para el desarrollo de catalizadores

para ser aplicados en la remediación ambiental. Las características particulares de cada arcilla se expondrán en los capítulos 4 y 5.

1.7. Catalizadores de automoción gastados

1.7.1. Principales características de los catalizadores en automóviles

Los catalizadores presentes en los automóviles surgieron en la década del setenta como solución para la descontaminación de los gases que emitían los automóviles, de esta forma fueron incorporados como un elemento esencial de los mismos. Es por esto por lo que hoy en día todos los automóviles contienen un catalizador monolítico. Este catalizador está conformado en general por un soporte monolítico cerámico (cordierita) o metálico el cual está recubierto por un sólido de elevada área específica como es la alúmina y sobre esta se incorporan las especies activas (Pd, Pt, Rh) y óxidos metálicos para estabilizar al catalizador (La, Ba, Si, Zn entre otros) [122].

La principal función de estos catalizadores es tratar a los subproductos derivados de la combustión de la gasolina. En un motor de un vehículo a gasolina se generan idealmente CO_2 , H_2O , N_2 y O_2 . Pero se pueden generar subproductos como CO, NO_x , e hidrocarburos (HC), los cuales son liberados a la atmósfera. Por tanto, se emplea a la salida del motor un catalizador, mediante el cual son tratados los subproductos y posteriormente son liberados a la atmósfera. En este catalizador se tratarán tres moléculas de forma simultánea NO_x pasando a N_2 y CO e HC pasando a CO_2 y H_2O . Es por esto por lo que recibe el nombre de catalizador de tres vías (TWC por sus siglas en inglés) [123].

La actividad catalítica de los TWCs va disminuyendo a medida que va operando el catalizador, esto se debe a las severas condiciones de operación y a la naturaleza del combustible que determina el envenenamiento de la superficie por la presencia de C, P, Zn, Ca, Fe, S, entre otros [124].

Pueden presentar una desactivación térmica, como consecuencia del efecto de la temperatura sobre los metales, generando cambios cristalográficos y por tanto, la pérdida de actividad catalítica [125]. Cuando el catalizador se ha agotado (generalmente luego de los 100.000 km) es necesario realizar su recambio por uno nuevo. Hoy en día no existe a

nivel mundial una industria de regeneración de estos catalizadores para volver a incorporarlos a los automóviles, ya que su regeneración no alcanza la actividad catalítica del catalizador fresco [126, 127]. Como consecuencia de esto se tiene un catalizador monolítico agotado que es considerado en nuestro país un residuo el cual puede ser una fuente potencial de metales nobles (Pd, Pt y Rh). Para la obtención de dichos metales se debe someter al residuo a procedimientos hidrometalúrgicos, que utilizan agentes altamente agresivos y corrosivos produciendo grandes cantidades de residuos sólidos y líquidos [128].

Actualmente en Uruguay no existe una normativa en la que se especifique cómo tratar a los TWCs gastados. Los talleres de recambio de caños de escape en Montevideo venden estos residuos a una empresa encargada del reciclado de metales, la cual los compra a un bajo costo y los exporta como fuente de metales nobles. Cabe destacar que estos son solo un porcentaje de los residuos generados, habiendo un gran porcentaje que no entra dentro de este proceso de tratamiento, generando así una fuente de contaminación al ser descartados como residuos comerciales comunes.

Una posible solución a la acumulación de los catalizadores de automóviles agotados es mediante su reciclado para ser aplicado en otro proceso de interés ambiental como es la eliminación de COVs generados en la industria. Para esto es necesario incorporar una especie de alta actividad a bajas temperaturas y que sea estable, características que se reflejaran en la economía del proceso, con la adicional ventaja del posible efecto positivo de la posible presencia de metales residuales en el soporte tratado.

1.8. Bibliografía

1. Maroto, J. P. (1971). La contaminación ambiental y sus problemas. Real Academia Nac. Medicina.
2. Spedding, D. J. (1981). Contaminación atmosférica. Reverte.
3. Jiménez Ballesta, R. (2017). Introducción a la contaminación de suelos. Ediciones Mundi-Prensa.
4. Ballester, F. (2005). Contaminación atmosférica, cambio climático y salud. *Revista Española de salud pública*, 79, 159-175.
5. Ataz, E. M., & de Mera Morales, Y. D. (2004). Contaminación atmosférica (Vol. 45). Univ de Castilla La Mancha.
6. Aránguez, E., Ordóñez, J. M., Serrano, J., Aragonés, N., Fernández-Patier, R., Gandarillas, A., & Galán, I. (1999). Contaminantes atmosféricos y su vigilancia. *Revista española de salud pública*, 73(2), 123-132.
7. <https://land.copernicus.eu/en/products/corine-land-cover>
8. Ballester Díez, F., Tenías, J. M., & Pérez-Hoyos, S. (1999). Efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud: una introducción. *Revista Española de Salud Pública*, 73(2), 109-121.
9. Kamal, M. S., Razzak, S. A., & Hossain, M. M. (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review. *Atmospheric Environment*, 140, 117-134.
10. Li, W. B., Wang, J. X., & Gong, H. (2009). Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 148(1-2), 81-87.
11. <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/what-definition-voc>
12. <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/other-eea-terms/volatile-organic-compound>
13. Fu, K., Su, Y., Zheng, Y., Han, R., & Liu, Q. (2022). Novel monolithic catalysts for VOCs removal: A review on preparation, carrier and energy supply. *Chemosphere*, 136256.
14. <https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/complete-list-voc-exemption-rules>
15. Yang, C., Miao, G., Pi, Y., Xia, Q., Wu, J., Li, Z., & Xiao, J. (2019). Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 370, 1128-1153.
16. Guo, Y., Wen, M., Li, G., & An, T. (2021). Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 281, 119447.
17. Han, D., Gao, S., Fu, Q., Cheng, J., Chen, X., Xu, H., ... & Ma, Y. (2018). Do volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industries affect regional PM_{2.5}. *Atmospheric Research*, 209, 123-130.
18. Wang, Y., Ding, L., Shi, Q., Liu, S., Qian, L., Yu, Z., ... & Xu, C. C. (2022). Volatile organic compounds (VOC) emissions control in iron ore sintering process: Recent progress and future development. *Chemical Engineering Journal*, 448, 137601.
19. Epping, R., & Koch, M. (2023). On-Site Detection of Volatile Organic Compounds (VOCs). *Molecules*, 28(4), 1598.
20. Huang, X., Tang, M., Li, H., Wang, L., & Lu, S. (2023). Adsorption of multicomponent VOCs on various biomass-derived hierarchical porous carbon: A study on adsorption mechanism and competitive effect. *Chemosphere*, 313, 137513.
21. <https://www.eea.europa.eu/es/publications/92-828-3351-8/page005.html>
22. Alfayate Blanco, J González Delgado, M, Orozco Barrenetxea, Carmen Pérez Serrano, Antonio Rrodriguez Vidal. (2004). Contaminación ambiental. Una visión desde la química. Ediciones Paraninfo, sa.

23. Kamal, M. S., Razzak, S. A., & Hossain, M. M. (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review. *Atmospheric Environment*, 140, 117-134.
24. Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., & Li, Y. (2017). Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 102-123.
25. Khajeh Hoseini, L., Jalilzadeh Yengejeh, R., Mohammadi Rouzbehani, M., & Sabzalipour, S. (2022). Health risk assessment of volatile organic compounds (VOCs) in a refinery in the southwest of Iran using SQRA method. *Frontiers in Public Health*, 10, 978354.
26. Odekanle, E. L., Olubiyo, F. W., Sonibare, O. O., Ogunlaja, O. M., Aremu, C. O., Ojediran, J. O., & Fakinle, B. S. (2022). Health impact assessment of volatile organic compounds (VOCs) emission from the combustion of agricultural wastes. *Cogent Engineering*, 9(1), 2143049.
27. Xiong, Y., Bari, M. A., Xing, Z., & Du, K. (2020). Ambient volatile organic compounds (VOCs) in two coastal cities in western Canada: Spatiotemporal variation, source apportionment, and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 706, 135970.
28. <https://www.un.org/es/conferences/environment/stockholm1972>
29. <https://www.un.org/es/conferences/environment/rio1992>
30. <https://www.un.org/es/conferences/environment>
31. Rebollar-Pérez, G., Carretier, E., & Moulin, P. (2010). Aplicaciones de la permeación de vapor: el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico. *Revista mexicana de ingeniería química*, 9(1), 67-77.
32. Lee, B. X., Kjaerulf, F., Turner, S., Cohen, L., Donnelly, P. D., Muggah, R., ... & Gilligan, J. (2016). Transforming our world: implementing the 2030 agenda through sustainable development goal indicators. *Journal of Public Health Policy*, 37, 13-31.
33. <https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/institucional/creacion-evolucion-historica>
34. <https://catalogodatos.gub.uy/dataset>
35. <https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/politicas-y-gestion/unidad-ozono>
36. https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-06/documents/method_18_0.pdf
37. <https://www.caf.com/es/actualidad/noticias/2021/07/uruguay-lider-en-el-uso-de-fuentes-renovables-en-america-latina/>
38. Yang, C., Miao, G., Pi, Y., Xia, Q., Wu, J., Li, Z., & Xiao, J. (2019). Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 370, 1128-1153.
39. Rebollar-Pérez, G., Carretier, E., & Moulin, P. (2010). Aplicaciones de la permeación de vapor: el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico. *Revista mexicana de ingeniería química*, 9(1), 67-77.
40. Zhang, P. (2022). The Adsorption of VOCs by Honeycomb Ceramics Loaded with Molecular Sieves. *Journal of Chemistry*, 2022.
41. Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., & Li, Y. (2017). Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 102-123.
42. Ma, X., Hou, Y., Yang, L., & Lv, H. (2021). Adsorption behaviors of VOCs under coal-combustion flue gas environment using activated carbon injection coupled with bag filtering system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627, 127158.
43. Li, X., Zhang, L., Yang, Z., Wang, P., Yan, Y., & Ran, J. (2020). Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. *Separation and Purification Technology*, 235, 116213.
44. Makoś-Chełstowska, P. (2023). VOCs absorption from gas streams using deep eutectic solvents—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 448, 130957.

45. Tokumura, M., Nakajima, R., Znad, H. T., & Kawase, Y. (2008). Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas-liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, 73(5), 768-775.
46. Li, X., Ma, J., & Ling, X. (2020). Design and dynamic behaviour investigation of a novel VOC recovery system based on a deep condensation process. *Cryogenics*, 107, 103060.
47. Rinner, M., Kind, M., & Schlünder, E. U. (2002). Separated solvent recovery from waste gas with cryo-condensation. *Separation and Purification Technology*, 29(2), 95-104.
48. Fu, K., Su, Y., Zheng, Y., Han, R., & Liu, Q. (2022). Novel monolithic catalysts for VOCs removal: A review on preparation, carrier and energy supply. *Chemosphere*, 136256.
49. <https://www3.epa.gov/ttnatc1/cica/files/cs3-2ch1-s.pdf>.
50. Choi, B. S., & Yi, J. (2000). Simulation and optimization on the regenerative thermal oxidation of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 76(2), 103-114.
51. Malakar, S., Saha, P. D., Baskaran, D., & Rajamanickam, R. (2017). Comparative study of biofiltration process for treatment of VOCs emission from petroleum refinery wastewater— A review. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 441-461.
52. Irbez, R. Tesis Doctoral. (2016). Degradación fotoquímica de compuestos tóxicos en fluidos alimentarios. Universidad de Lérida. España.
53. Zhang, Z., Jiang, Z., & Shangguan, W. (2016). Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. *Catalysis Today*, 264, 270-278.
54. Engel, T., & Reid, P. J. (2007). *Introducción a la fisicoquímica: Termodinámica*. Pearson Educación.
55. Izquierdo, J. F., & Torres, J. F. I. (2004). *Cinética de las reacciones químicas (Vol. 16)*. Edicions Universitat Barcelona.
56. Chu, S., Wang, E., Feng, F., Zhang, C., Jiang, J., Zhang, Q., ... & Han, D. (2022). A Review of Noble Metal Catalysts for Catalytic Removal of VOCs. *Catalysts*, 12(12), 1543.
57. Zhao, R., Wang, H., Zhao, D., Liu, R., Liu, S., Fu, J., ... & Ding, H. (2022). Review on catalytic oxidation of VOCs at ambient temperature. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(22), 13739.
58. Lin, F., Zhang, Z., Li, N., Yan, B., He, C., Hao, Z., & Chen, G. (2021). How to achieve complete elimination of Cl-VOCs: A critical review on byproducts formation and inhibition strategies during catalytic oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126534.
59. Wang, Q., Yeung, K. L., & Bañares, M. A. (2020). Ceria and its related materials for VOC catalytic combustion: A review. *Catalysis Today*, 356, 141-154.
60. Wang, Q., Yeung, K. L., & Bañares, M. A. (2020). Ceria and its related materials for VOC catalytic combustion: A review. *Catalysis Today*, 356, 141-154.
61. Zang, M., Zhao, C., Wang, Y., & Chen, S. (2019). A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 23(6), 645-654.
62. Gil, S., Garcia-Vargas, J. M., Liotta, L. F., Pantaleo, G., Ousmane, M., Retailleau, L., & Giroir-Fendler, A. (2015). Catalytic oxidation of propene over Pd catalysts supported on CeO₂, TiO₂, Al₂O₃ and M/Al₂O₃ oxides (M= Ce, Ti, Fe, Mn). *Catalysts*, 5(2), 671-689.
63. Joung, H. J., Kim, J. H., Oh, J. S., You, D. W., Park, H. O., & Jung, K. W. (2014). Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported platinum nanoparticles. *Applied Surface Science*, 290, 267-273.
64. Song, S., Zhang, S., Zhang, X., Verma, P., & Wen, M. (2020). Advances in catalytic oxidation of volatile organic compounds over Pd-supported catalysts: Recent trends and challenges. *Frontiers in Materials*, 7, 595667.

65. Dissanayake, S., Wasalathanthri, N., Amin, A. S., He, J., Poges, S., Rathnayake, D., & Suib, S. L. (2020). Mesoporous Co_3O_4 catalysts for VOC elimination: Oxidation of 2-propanol. *Applied Catalysis A: General*, 590, 117366.
66. Zhu, W., Wang, X. B., Li, C., Chen, X., Li, W. Y., Liu, Z., & Liang, C. (2022). Defect engineering over Co_3O_4 catalyst for surface lattice oxygen activation and boosted propane total oxidation. *Journal of Catalysis*, 413, 150-162.
67. Salama, K. F., & Zafar, M. (2022). Purification of ambient air by novel green plant with titanium dioxide nanoparticles. *International Journal of Preventive Medicine*, 13.
68. Gómez, D. M., Gatica, J. M., Hernández-Garrido, J. C., Cifredo, G. A., Montes, M., Sanz, O., ... & Vidal, H. (2014). A novel CoOx/La -modified- CeO_2 formulation for powdered and washcoated onto cordierite honeycomb catalysts with application in VOCs oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 425-434.
69. Yejun, G. U. A. N., & Can, L. I. (2007). Effect of CeO_2 redox behavior on the catalytic activity of a VOx/CeO_2 catalyst for chlorobenzene oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, 28(5), 392-394.
70. Bastos, S. S. T., Órfão, J. J. M., Freitas, M. M. A., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2009). Manganese oxide catalysts synthesized by exotemplating for the total oxidation of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93(1-2), 30-37.
71. Parida, K. M., & Samal, A. (1999). Catalytic combustion of volatile organic compounds on Indian Ocean manganese nodules. *Applied Catalysis A: General*, 182(2), 249-256.
72. Gandía, L. M., Vicente, M. A., & Gil, A. (2002). Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina-and zirconia-pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38(4), 295-307.
73. Picasso, G., Cruz, R., & Kou, M. D. R. S. (2015). Preparation by co-precipitation of Ce–Mn based catalysts for combustion of n-hexane. *Materials Research Bulletin*, 70, 621-632.
74. Kim, S. C., & Shim, W. G. (2010). Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(3-4), 180-185.
75. Baldi, M., Escribano, V. S., Amores, J. M. G., Milella, F., & Busca, G. (1998). Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17(3), L175-L182.
76. Durán, F. G., Barbero, B. P., Cadús, L. E., Rojas, C., Centeno, M. A., & Odriozola, J. A. (2009). Manganese and iron oxides as combustion catalysts of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1-2), 194-201.
77. Hu, C., Zhu, Q., Jiang, Z., Zhang, Y., & Wang, Y. (2008). Preparation and formation mechanism of mesoporous CuO-CeO_2 mixed oxides with excellent catalytic performance for removal of VOCs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113(1-3), 427-434.
78. Stege, W. P., Cadús, L. E., & Barbero, B. P. (2011). $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites as catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. *Catalysis Today*, 172(1), 53-57.
79. Rezlescu, N., Rezlescu, E., Popa, P. D., Doroftei, C., & Ignat, M. (2016). Partial substitution of manganese with cerium in SrMnO_3 nano-perovskite catalyst. Effect of the modification on the catalytic combustion of dilute acetone. *Materials Chemistry and Physics*, 182, 332-337.
80. Pecchi, G., Reyes, P., Zamora, R., Cadus, L. E., & Fierro, J. L. G. (2008). Surface properties and performance for VOCs combustion of $\text{LaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ perovskite oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(4), 905-912.
81. Suárez-Vázquez, S. I., Gil, S., García-Vargas, J. M., Cruz-López, A., & Giroir-Fendler, A. (2018). Catalytic oxidation of toluene by $\text{SrTi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B= Cu and Mn) with dendritic

- morphology synthesized by one pot hydrothermal route. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 201-208.
82. He, J., Zheng, F., Zhou, Y., Li, X., Wang, Y., Xiao, J., ... & Lu, J. (2022). Catalytic oxidation of VOCs over 3D@ 2D Pd/CoMn₂O₄ nanosheets supported on hollow Al₂O₃ microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 613, 155-167.
 83. Erkey, C., & Türk, M. (2021). Support materials. In *Supercritical Fluid Science and Technology* (Vol. 8, pp. 19-30). Elsevier.
 84. Scirè, S., Minicò, S., Crisafulli, C., & Galvagno, S. (2001). Catalytic combustion of volatile organic compounds over group IB metal catalysts on Fe₂O₃. *Catalysis Communications*, 2(6-7), 229-232.
 85. Wu, M., Ung, K. C., Dai, Q., & Wang, X. (2012). Catalytic combustion of chlorinated VOCs over VO_x/TiO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 18, 72-75.
 86. Kondratowicz, T., Drozdek, M., Michalik, M., Gac, W., Gajewska, M., & Kuśtrowski, P. (2020). Catalytic activity of Pt species variously dispersed on hollow ZrO₂ spheres in combustion of volatile organic compounds. *Applied Surface Science*, 513, 145788.
 87. Agüero, F. N., Scian, A., Barbero, B. P., & Cadús, L. E. (2009). Influence of the support treatment on the behavior of MnO_x/Al₂O₃ catalysts used in VOC combustion. *Catalysis Letters*, 128, 268-280.
 88. Sedjame, H. J., Fontaine, C., Lafaye, G., & Barbier Jr, J. (2014). On the promoting effect of the addition of ceria to platinum based alumina catalysts for VOCs oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 233-242.
 89. Gatica, J. M., & Vidal, H. (2010). Non-cordierite clay-based structured materials for environmental applications. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 9-18.
 90. Agüero, F. N., Barbero, B. P., Almeida, L. C., Montes, M., & Cadús, L. E. (2011). MnO_x supported on metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 218-223.
 91. Agüeniou, F., Vidal, H., de Dios López, J., Hernández-Garrido, J. C., Cauqui, M. A., Botana, F. J., ... & Gatica, J. M. (2021). 3D-printing of metallic honeycomb monoliths as a doorway to a new generation of catalytic devices: the Ni-based catalysts in methane dry reforming showcase. *Catalysis Communications*, 148, 106181.
 92. Agüero, F. N., Barbero, B. P., Sanz, O., Echave Lozano, F. J., Montes, M., & Cadús, L. E. (2010). Influence of the support on MnO_x metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(4), 1663-1668.
 93. Zhang, X., & Wu, D. (2016). Ceramic monolith supported Mn–Ce–M ternary mixed-oxide (M= Cu, Ni or Co) catalyst for VOCs catalytic oxidation. *Ceramics International*, 42(15), 16563-16570.
 94. Liang, H., Zhao, H., Ren, Y., Wang, H., & Qu, Z. (2022). Cu-doped Co₃O₄ spinel on cordierite monolithic for catalytic oxidation of VOCs. *Chemical Physics Impact*, 5, 100115.
 95. Zhang, F., Zhang, H., & Wu, D. (2023). Performance of an Aliovalent-Doping MnCeO_x/Cordierite Monolithic Catalyst Derived from MOFs for o-Xylene Oxidation. *Catalysis Letters*, 1-14.
 96. Assebban, M., El Kasmi, A., Harti, S., & Chafik, T. (2015). Intrinsic catalytic properties of extruded clay honeycomb monolith toward complete oxidation of air pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 590-597.
 97. Zhao, H., Wang, H., & Qu, Z. (2022). Synergistic effects in Mn-Co mixed oxide supported on cordierite honeycomb for catalytic deep oxidation of VOCs. *Journal of Environmental Sciences*, 112, 231-243.

98. Burgos, N., Paulis, M., Antxustegi, M. M., & Montes, M. (2002). Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38(4), 251-258.
99. Hernández-Garrido, J. C., Gómez, D. M., Calvino, J. J., Vidala, H., Sanz, O., & Gatica, J. M. (2016). Catalizadores de Co₃O₄/La-CeO₂ soportados mediante washcoating sobre monolitos honeycomb de tipo cerámico y metálico: estudio comparativo del comportamiento catalítico y la estructura superficial. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
100. Barbero, B. P., Costa-Almeida, L., Sanz, O., Morales, M. R., Cadus, L. E., & Montes, M. (2008). Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 139(2), 430-435.
101. Macías-Quiroga, I. F., Rengifo-Herrera, J. A., Arredondo-López, S. M., Marín-Flórez, A., & Sanabria-González, N. R. (2022). Research trends on pillared interlayered clays (PILCs) used as catalysts in environmental and chemical processes: bibliometric analysis. *The Scientific World Journal*, 2022.
102. Gil, A., Gandía, L. M., & Vicente, M. A. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews*, 42(1-2), 145-212.
103. Li, D., Li, C., & Suzuki, K. (2013). Catalytic oxidation of VOCs over Al-and Fe-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 77, 56-60.
104. Storaro, L., Ganzerla, R., Lenarda, M., & Zanoni, R. (1995). Vapour phase deep oxidation of chlorinated hydrocarbons catalyzed by pillared bentonites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 97(3), 139-143.
105. Zuo, S., Liu, F., Zhou, R., & Qi, C. (2012). Adsorption/desorption and catalytic oxidation of VOCs on montmorillonite and pillared clays. *Catalysis Communications*, 22, 1-5.
106. Aznárez, A., Delaigle, R., Eloy, P., Gaigneaux, E. M., Korili, S. A., & Gil, A. (2015). Catalysts based on pillared clays for the oxidation of chlorobenzene. *Catalysis Today*, 246, 15-27.
107. Liang, X., Qi, F., Liu, P., Wei, G., Su, X., Ma, L., ... & Zhu, R. (2016). Performance of Ti-pillared montmorillonite supported Fe catalysts for toluene oxidation: The effect of Fe on catalytic activity. *Applied Clay Science*, 132, 96-104.
108. Zuo, S., Ding, M., Tong, J., Feng, L., & Qi, C. (2015). Study on the preparation and characterization of a titanium-pillared clay-supported CrCe catalyst and its application to the degradation of a low concentration of chlorobenzene. *Applied Clay Science*, 105, 118-123.
109. Gandía, L. M., Vicente, M. A., & Gil, A. (2000). Preparation and characterization of manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays. *Applied Catalysis A: General*, 196(2), 281-292.
110. Storaro, L., Ganzerla, R., Lenarda, M., & Zanoni, R. (1995). Vapour phase deep oxidation of chlorinated hydrocarbons catalyzed by pillared bentonites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 97(3), 139-143.
111. Zuo, S., Huang, Q., & Zhou, R. (2008). Al/Ce pillared clays with high surface area and large pore: Synthesis, characterization and supported palladium catalysts for deep oxidation of benzene. *Catalysis Today*, 139(1-2), 88-93.
112. Shufeng, Z. U. O., Renxian, Z., & Chenze, Q. I. (2011). Synthesis and characterization of aluminum and Al/REE pillared clays and supported palladium catalysts for benzene oxidation. *Journal of Rare Earths*, 29(1), 52-57.
113. Gil, A., Vicente, M. A., Lambert, J. F., & Grandia, L. M. (2001). Platinum catalysts supported on Al-pillared clays: Application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethyl-ketone. *Catalysis Today*, 68(1-3), 41-51.

114. Zuo, S., & Zhou, R. (2008). Influence of synthesis condition on pore structure of Al pillared clays and supported Pd catalysts for deep oxidation of benzene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113(1-3), 472-480.
115. Huang, Q., Zuo, S., & Zhou, R. (2010). Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported CrCe catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 327-334.
116. Zuo, S., Yang, P., & Wang, X. (2017). Efficient and environmentally friendly synthesis of AlFe-PILC-supported MnCe catalysts for benzene combustion. *ACS omega*, 2(8), 5179-5186.
117. Yeste, M. P., Gatica, J. M., Ahrouch, M., & Vidal, H. (2017). Clay honeycomb monoliths as low cost CO₂ adsorbents. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 415-423.
118. Chafik, T., Harti, S., Cifredo, G., Gatica, J. M., & Vidal, H. (2009). Easy extrusion of honeycomb-shaped monoliths using Moroccan natural clays and investigation of their dynamic adsorptive behavior towards VOCs. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 87-95.
119. Colman-Lerner, J. E., Peluso, M. A., Sambeth, J. E., & Thomas, H. J. (2013). Volatile organic compound removal over bentonite-supported Pt, Mn and Pt/Mn monolithic catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 108(2), 443-458.
120. M. Rosa-Brussin, J. Pena, C. Rosa-Brussin, I. Castro, H. Rojas, A. Torres. Volatile organic compounds oxidation with catalytic monoliths of Pt and Pd promoted with Fe and Cu. *Ciencia (Maracaibo, Venezuela)*, 11 (4) (2003), pp. 294-302
121. Dominguez, M. I., Sanabria, N., Hernandez, W. Y., Moreno, S., Molina, R., Odriozola, J. A., & Centeno, M. A. (2009). Deposition of Al-Fe pillared bentonites and gold supported Al-Fe pillared bentonites on metallic monoliths for catalytic oxidation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 364(1-2), 166-173.
122. Guillén Hurtado, N., Rico Pérez, V., Garcia-Garcia, A., Lozano-Castello, D., & Bueno López, A. (2012). Three-way catalysts: past, present and future. *Dyna*. 2012, 79(Ed. Especial): 114-121
123. Islam, K. N., Hildenbrand, J., & Hossain, M. M. (2018). Life cycle impacts of three-way ceramic honeycomb catalytic converter in terms of disability adjusted life year. *Journal of Cleaner Production*, 182, 600-615.
124. Koltsakis, G. C., & Stamatelos, A. M. (1997). Catalytic automotive exhaust aftertreatment. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23(1), 1-39.
125. Montanaro, L., Pagliolico, S., & Negro, A. (1993). Durability of cordierite honeycomb structure for automotive emissions control. *Thermochimica acta*, 227, 27-33.
126. Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 17-60.
127. Christou, S. Y., & Efstathiou, A. M. (2007). Efficient in-situ regeneration method of the catalytic activity of aged TWC. *Topics in Catalysis*, 42, 415-419.
128. Compagnone, M., González-Cortés, J. J., del Pilar Yeste, M., Cantero, D., & Ramírez, M. (2023). Bioleaching of the α -alumina layer of spent three-way catalysts as a pretreatment for the recovery of platinum group metals. *Journal of Environmental Management*, 345, 11882

Objetivos

A partir del marco teórico expuesto en el capítulo 1, nos planteamos en esta tesis doctoral los siguientes objetivos:

Objetivo general

Emplear una arcilla natural, una arcilla comercial y un residuo como materias primas de bajo costo para la preparación de catalizadores monolíticos de MnOx aplicados en la oxidación catalítica de acetona y propano.

Objetivos específicos

- *Preparar y caracterizar soportes monolíticos viables a partir de una arcilla natural, una arcilla comercial y un catalizador de automación gastado.*
- *Preparar y caracterizar catalizadores soportados de MnOx activos en la combustión total de acetona y propano.*
- *Realizar una comparación de los catalizadores preparados destacando las ventajas y desventajas de las diferentes metodologías de preparación y de las características fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores.*

Capítulo 2

Métodos de caracterización

El material de partida y los catalizadores preparados en esta tesis fueron caracterizados por diversas técnicas, mediante las cuales se buscó conocer las características de las materias primas y cómo estas se modificaron cuando fueron preparados los soportes catalíticos y los catalizadores soportados. Cada técnica fue aplicada para poder identificar un aspecto particular de cada muestra para así poder vincular estos resultados con los cambios observados y la respuesta catalítica de los catalizadores.

Por lo anterior en este capítulo se describirán los métodos de caracterización utilizados para comprender la razón por la cual fueron aplicados, también se expondrá una breve descripción de la técnica y las condiciones de medida y los equipos empleados.



2. Métodos de caracterización

2.1. Granulometría

La granulometría es una técnica que determina la distribución del diámetro de las partículas de una muestra. En particular para determinar este parámetro se empleó el método por difracción láser. Esta técnica utiliza la predicción del comportamiento de las partículas sobre la dispersión de luz. Las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que es dependiente de su tamaño. El conjunto de dispersiones se puede aproximar a las dispersiones individuales de cada partícula. Es así como se puede tener un perfil de tamaños de partícula de la muestra [1].

Esta técnica fue empleada para poder caracterizar las materias primas en polvo, ya que el tamaño de partícula es una variable que puede afectar el proceso de extrusión y washcoating.

Condiciones experimentales.

En todos los casos se preparó la muestra con 125 ml de agua destilada y se colocó en ultrasonido durante cinco minutos. Posteriormente se colocó en el equipo Mastersizer 2000. La masa de muestra a colocar varió en función del porcentaje de obscuración en el equipo, parámetro que tiene que estar comprendido entre un 10% y un 15%.

2.2. Medida de límites de Atterberg

Los procesos de preparación de monolitos honeycomb implican la preparación de una pasta que será extruida en una extrusora y posteriormente mediante un tratamiento térmico se obtendrá un monolito. Para que esto sea posible la pasta debe presentar ciertas condiciones de plasticidad. Es por esto por lo que se determinaron los límites de Atterberg: Límite líquido (LL), límite plástico (LP) y límite de retracción (LR).

La técnica de determinación de los límites de Atterberg fue desarrollada entre 1911 y 1922 y completada más adelante por Casagrande. Esta técnica plantea que al secar una pasta constituida con arcilla y agua pasar del estado líquido al estado plástico y posteriormente al estado sólido. Por tanto, es posible identificar cuáles son los límites en los que pasa de un estado al siguiente, estos son el límite líquido y el límite plástico [2].

Limite liquido es el límite en el que se pasa del estado líquido al estado plástico. Se mide como la cantidad de agua que la pasta contiene en el momento en el que las interrelaciones entre sus partículas se hacen evidentes [3].

El límite plástico es el punto en el que la pasta pasa del estado plástico al estado semi-sólido. Se mide como la cantidad de agua que tiene la pasta en el momento en el que pierde la plasticidad y deja de ser moldeable [3].

Así mismo, Atterberg definió un tercer limite, el límite de retracción (LR). Este límite indica cuándo las pérdidas de agua no afectan a las dimensiones de la muestra sólida. Por tanto, mide el contenido de agua cuando la muestra alcanza el estado en el que cesa la disminución del volumen en el proceso de secado [2].

Casagrande determinó una relación entre el LL, el LP y el LR, la cual se muestra en la siguiente ecuación:

$$LR = \frac{(2.5)(LL) + (45)(LP)}{LL - LP + 45} \quad (\text{Eq. 1})$$

La diferencia entre el LL y el LP se denomina índice de plasticidad (IP). Este es un indicador del margen de humedades en que es trabajable una arcilla. Se establece que una arcilla es más “plástica” que otra, si la primera tiene un IP mayor. A partir del IP y del LL es que Casagrande construyó el diagrama donde es posible clasificar a la pasta estudiada y evaluar de esta forma si es posible ser extruida.

Condiciones experimentales.

- El límite líquido se determinó siguiendo la norma ASTM D4318-10.
- El límite plástico se determinó mediante la obtención del límite de retracción y del límite líquido según la ecuación 1.
- El límite de retracción se determinó siguiendo la norma ASTM D-427.

2.3. Análisis térmico

El análisis térmico constituye un grupo de técnicas en las que una propiedad de la muestra es monitoreada en función del tiempo y/o de la temperatura, mientras la temperatura de la muestra cambia en forma programada, en una atmósfera determinada.

Los métodos más utilizados son el análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG). Esto permiten determinar la variación de masa en función de la temperatura en condiciones controladas de atmósfera y temperatura [4, 5].

Esta técnica permitió determinar a cuáles temperaturas se daban las descomposiciones, si las hubiera, de los componentes de las mezclas, como así también de la fase activa incorporada a los soportes monolíticos. Mediante su análisis se han identificado posibles temperaturas de calcinación en las etapas que así lo requirieran.

Condiciones experimentales.

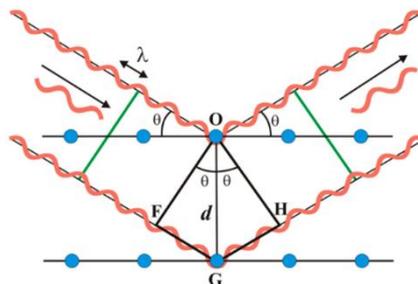
Se realizaron en un equipo Shimadzu TGA-50, usando una masa de 15 mg y una cápsula de platino. La atmósfera fue para todos los casos de aire, con un flujo de 50 ml/min. Las temperaturas finales como así también las rampas de calentamiento fueron variadas. Para los ensayos exploratorios la temperatura final estaba entre 850 °C y 900 °C, con rampas entre 1 °C/min y 5 °C/min. Además, se realizaron ensayos con iguales condiciones de temperatura final y velocidad a las aplicadas en los procesos de calcinación.

2.4. Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de rayos-X permite identificar la composición de fases de una muestra cristalina. Cuando un haz de rayos X atraviesa un cristal, interacciona con los electrones del átomo o los iones del cristal produciéndose una dispersión del haz. Esta dispersión puede ser analizada para obtener datos sobre los planos de átomos o iones que se forman como consecuencia del carácter repetitivo de la estructura del cristal. A partir del diagrama de difracción de rayos X se puede identificar las fases cristalinas de la muestra en base a la posición de los picos y de la intensidad de estos. La posición de los picos característicos se mide en valores de 2θ [6].

La muestra cristalina se encuentra constituida por una serie de planos paralelos separados por una distancia d , cada plano reflejará especularmente una fracción del haz incidente, siendo el ángulo de incidencia del haz igual al ángulo de reflexión. Si las reflexiones de los distintos planos interfieren constructivamente aparecen haces difractados, cumpliéndose que la distancia entre los planos se relaciona con la longitud

de onda (λ) de los rayos X y el ángulo de incidencia del haz refractado (θ) mediante la ley de Bragg (Eq.2) [7]. En la Fig. 2.1 se muestra un esquema del proceso de difracción.



$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 2})$$

Figura 2.1. Difracción de rayos X

Es posible hacer un refinamiento del difractograma mediante Rietveld. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la celda unidad, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.) [8].

Mediante esta técnica se buscó identificar las fases presentes en los materiales de partida, como así también identificar las fases de MnOx y sus características particulares en los catalizadores soportados. Así mismo, mediante esta técnica se pudo evaluar cómo se modificaban estructuralmente las materias primas en el transcurso del proceso de preparación de los catalizadores.

Condiciones experimentales.

Los difractogramas se registraron en un equipo RIGAKU-Ultima IV; se operó en geometría de Bragg-Brentano con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), con un rango de barrido de 2 a 60 ° a razón de paso de 0.02 °, voltaje de la fuente 40 kV y corriente 30 mA.

El refinamiento por Rietveld de las muestras fue realizado en el laboratorio de cristalografía en Cádiz mediante el programa Fullprof.

2.5. Fisisorción de N₂

El análisis de la adsorción de nitrógeno sobre la superficie de un sólido permite obtener información acerca de la superficie específica del sólido como así también del volumen y distribución del tamaño de microporos y mesoporos. El estudio de la adsorción de N₂ sobre la superficie del sólido implica la medición de la cantidad de gas adsorbido en función de la presión del gas (P) en equilibrio con el sólido a una determinada temperatura (T). La representación gráfica de la cantidad adsorbida de gas en función de P a T constante se denomina isoterma de adsorción. Por lo general en la isoterma de adsorción la cantidad de gas adsorbido se representa como la masa de gas adsorbido o su volumen equivalente en condiciones estándar de presión y temperatura ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 273 \text{ K}$), mientras que la presión de equilibrio se representa como la presión relativa $P_r = P/P_0$ siendo P_0 la presión de saturación para una temperatura dada. La estructura interna del sólido determina la forma de la isoterma de adsorción, por lo que su interpretación es de gran importancia para la caracterización del material [9].

A partir de diferentes modelos es posible determinar los parámetros texturales de las muestras analizadas. La superficie específica del sólido se puede determinar por el modelo BET desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller [10]. La distribución del tamaño de microporos y mesoporos se puede determinar por los métodos matemáticos como el método Dubinin aplicado a muestras microporosas y el método BJH desarrollado por Barrett-Joyner-Halenda, aplicado a muestras mesoporosas en rango de 2 a 50 nm con geometría cilíndrica [11, 12].

Condiciones experimentales.

Las isotermas de fisisorción de N₂ a -196 °C se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP2020. Para este análisis las muestras se pre-evacuaron a 150 °C durante 2 h. El área superficial específica se determinó por el método BET. El volumen total de poros (V_p) se calculó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas de 0.99. La distribución de tamaño de poros y el diámetro medio de poro se determinaron por el método BJH a partir de la rama de desorción de las isotermas [11].

2.6. Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente

La espectrometría es una técnica mediante la cual se obtiene información cualitativa y cuantitativa de una muestra. Particularmente la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP) se basa en atomizar la muestra mediante una fuente de plasma, los componentes de la muestra por tanto se convierten en iones elementales en estado gaseoso, que luego son separados según la relación masa-carga. Posteriormente se pueden cuantificar los iones separados y así tener una medida cuantitativa de los componentes de la muestra. En esta técnica se utiliza un plasma de argón. Se define plasma a una mezcla gaseosa conductora de la electricidad, por tanto, una vez que se han formado los iones de argón en un plasma, son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustenta el plasma indefinidamente [4].

Por medio de esta técnica analítica se determinó la cantidad de manganeso incorporadas a los catalizadores.

Condiciones experimentales.

El contenido metálico de los catalizadores soportados se estimó usando un espectrómetro de masas NexION (Perkin.Elmer) o un instrumento IRIS Intrepid Thermo. Las muestras entregadas para su análisis se obtuvieron mediante la molienda de diferentes partes del catalizador.

2.7. Fluorescencia de Rayos X

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica mediante la cual se obtiene la información sobre la composición cualitativa y cuantitativa del contenido de una muestra a partir de la emisión de la fluorescencia como consecuencia de la absorción de la radiación electromagnética de la muestra [4].

Por medio de esta técnica analítica se determinó la cantidad de manganeso incorporada a los catalizadores.

Condiciones experimentales

El contenido metálico se determinó usando un sistema con detección de área (CCD) con difractómetro de tres círculos SMART APEX de Bruker, equipado con sistema

criostático Kryoflex. Las muestras entregadas para su análisis se obtuvieron mediante la molienda de diferentes partes del catalizador.

2.8. Microfluorescencia de Rayos X

La Microfluorescencia de Rayos X (μ FRX) es una técnica no destructiva de análisis elemental que permite el examen de áreas de muestra muy pequeñas y localizadas. De esta forma se pueden realizar mapeos composicionales de pequeñas regiones de las muestras. La diferencia con la Fluorescencia de Rayos-X mencionada previamente, es que la μ FRX enfoca el haz de excitación de rayos X en un pequeño punto en la superficie de la muestra [13].

Condiciones experimentales

El estudio μ -XRF se llevó a cabo utilizando un instrumento Bruker M4 Tornado. Las muestras analizadas fueron partes enteras de los catalizadores monolíticos.

2.9. Microscopía Electrónica de Barrido con espectroscopio de energía dispersiva

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se utiliza para la observación y análisis de la superficie del catalizador, suministrando información de relieve y textura. Con este estudio se pretende obtener información de las características morfológicas de los sólidos. Es posible, además, mediante el uso de una sonda de espectroscopía de emisión de rayos X (EDS) analizar la composición elemental en un volumen del sólido próximo a su superficie.

Mediante esta técnica se pudo observar la presencia de fallas estructurales en los monolitos, las paredes de estos, la presencia y características de los recubrimientos y si hubo afectación de estos. También se pudo realizar mapeos de distribución de MnOx sobre los diferentes soportes.

Condiciones experimentales

Las microfotografías digitales de los catalizadores frescos se realizaron a 20 kV en un equipo JEOL JS M-5900LV. La composición elemental de zonas seleccionadas de

las muestras fue determinada por medio de una sonda de Espectrometría de Energía Dispersiva (NORAN Instruments EDS-vantaje probe).

2.10. Microscopía electrónica HAADF con EELS

Mediante la microscopía electrónica de transmisión con detector de amplio rango (High Angle Annular Dark Field, HAADF) se obtuvieron imágenes de las muestras. La detección de los componentes de la muestra se realizó mediante espectroscopía de pérdida de energía de electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS). Esta técnica permite analizar propiedades como: espesor, composición química, estados de oxidación y de valencia. Así mismo, puede identificar claramente elementos ligeros que no se pueden determinar por medio de la espectroscopía EDS [14].

Condiciones experimentales

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010F, equipado con un FEG, funcionando a 200 kV y con una resolución estructural de 0,19 nm, para registrar imágenes HAADF y datos EELS. Tanto las imágenes como los espectros se procesaron con el software Digital Micrograph. Para estos estudios se utilizaron muestras en polvo obtenidas de la trituración de pequeños trozos de los monolitos

2.11. Reducción Térmica Programada

La reducción térmica programada (TPR por sus siglas en inglés Temperature Programmed Reduction) es una técnica en la que se analiza la reducción de un sólido mediante la oxidación de un gas reductor en función de la temperatura. Este último normalmente es hidrógeno diluido en un gas inerte. La detección de la cantidad de hidrógeno consumido puede ser por medio de distintos tipos de detectores, pero generalmente se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD) [14].

Mediante esta técnica se pueden identificar las fases del metal y las interacciones de éste con el soporte, como así también determinar la reducibilidad y la temperatura de reducción del catalizador.

Condiciones experimentales

Los experimentos de reducción térmica programada (TPR) se llevaron a cabo usando para el análisis un espectrómetro de masas Thermostar QMS 200 (Pfeiffer), empleando un flujo de 60 ml/min de H₂ (5%)/Ar, sobre trozos de monolitos molidos (50 mg) y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.12. Bibliografía

1. Horvath, H. (2009). Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11), 787-799.
2. Gippini E. Pastas cerámicas. (1979). Editorial Sociedad Española de Cerámica. España
3. Sanz Llano, J. J. Mecánica de suelos. (1975). Editorial Técnicos Asociados. España.
4. Skoog, D. A. Principios de análisis Instrumental. 6 ta Edición. Editorial Cengage Learning. 2008.
5. Grekov, D., Montavon, G., Robinet, J. C., & Grambow, B. (2019). Smectite fraction assessment in complex natural clay rocks from interlayer water content determined by thermogravimetric and thermoporometry analysis. *Journal of colloid and interface science*, 555, 157-165.
6. Hernandez, H. F. C., Yepes, P. N. M., & Sanchez, H. A. V. (2006). Fundamentos de cristalografía. Editorial ELIZCOM SAS.
7. Velandia C., F., & Hurtado M., M. F. (2018). Difracción de rayos X: un mundo de aplicaciones por descubrir. *Ingeciencia*, 2(2), 67–75.
8. Sakata, M. T., & Cooper, M. J. (1979). An analysis of the Rietveld refinement method. *Journal of Applied Crystallography*, 12(6), 554-563.
9. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Rouquerol, F., Sing, K. (1998). Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Reino Unido: Elsevier Science.
10. Anderson, R. B. (1946). Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation1. *Journal of the American Chemical Society*, 68(4), 686-691.
11. Tvardovskii, A. V. (1992). A possible unified description of ad-and absorption phenomena. The Dubinin-Radushkevich equation and its physical justification. *Journal of engineering physics and thermophysics*, 63, 929-934.
12. Villarroel-Rocha, J., Barrera, D., & Sapag, K. (2014). Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, 68-78.
13. Pérez, C. A. (2004). Análisis por microfluorescencia de rayos-x con radiación sincrotrón utilizando óptica capilar: principios, desarrollos y aplicaciones. Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Córdoba.
14. Hofer, F., Schmidt, F. P., Grogger, W., & Kothleitner, G. (2016). Fundamentals of electron energy-loss spectroscopy. In *IOP conference series: Materials science and engineering* (Vol. 109, No. 1, p. 012007). IOP Publishing.
15. Monti, D. A., & Baiker, A. (1983). Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. *Journal of Catalysis*, 83(2), 323-335.

Capítulo 3

Evaluación catalítica

Los catalizadores preparados en esta tesis se obtuvieron mediante la incorporación de manganeso bajo la forma de óxido, usando en todos los casos el mismo precursor. Así mismo, los catalizadores fueron evaluados en la oxidación de dos COVs de diferente reactividad, acetona y propano. Dado que este aspecto es transversal para todos los catalizadores es que se optó por realizar un capítulo independiente, donde se explicarán los aspectos relevantes de la evaluación catalítica. Es por esto por lo que en este capítulo se describirán las condiciones experimentales para determinar la reactividad catalítica junto a los esquemas de los reactores usados y las reacciones y mecanismos de oxidación de las moléculas modelo cuando son utilizados catalizadores basados en óxidos de manganeso.



3. Evaluación catalítica

Las moléculas modelo de compuestos orgánicos volátiles (COVs) fueron seleccionadas en función de su representatividad como así también de su reactividad. Por esto se usó acetona como un ejemplo de una molécula oxigenada y propano como ejemplo de una molécula alifática. El proceso de oxidación catalítica de COVs implica la reacción de la molécula reactiva con oxígeno en presencia de un catalizador, donde la molécula orgánica se oxida y el oxígeno gaseoso se reduce [1]. Las reacciones de oxidación de acetona (C₃H₆O) y propano (C₃H₈) son las siguientes:



Es necesario por tanto alimentar el reactor catalítico con una mezcla de la molécula reactiva en estado gaseoso y O₂. El gas carrier usado fue argón y los flujos finales fueron tales que garantizaran una determinada concentración de especie reactiva. Se ensayaron catalizadores monolíticos y en polvo. Estos últimos corresponden al recubrimiento aplicado a los monolitos al cual se le incorporó MnOx. Previo a su incorporación al monolito se les realizó un estudio de su actividad catalítica. Esto implica que fue necesario utilizar dos tipos de reactores.

3.1. Reactores

Al contar con muestras monolíticas y en polvo es que, si bien se utilizaron los mismos flujos para ambos catalizadores, el lecho catalítico dentro del reactor fue diferente, identificando a reactores para lecho en polvo y monolíticos. A continuación, se realiza una descripción de los reactores, uno para catalizadores monolíticos y otro para los catalizadores en polvo.

3.1.1. Reactor para catalizadores monolíticos

El reactor catalítico (Fig. 3.1.a) consta de un tubo en U de vidrio con diferentes diámetros internos. En el extremo derecho el diámetro interno es de 3.0 cm y es donde se

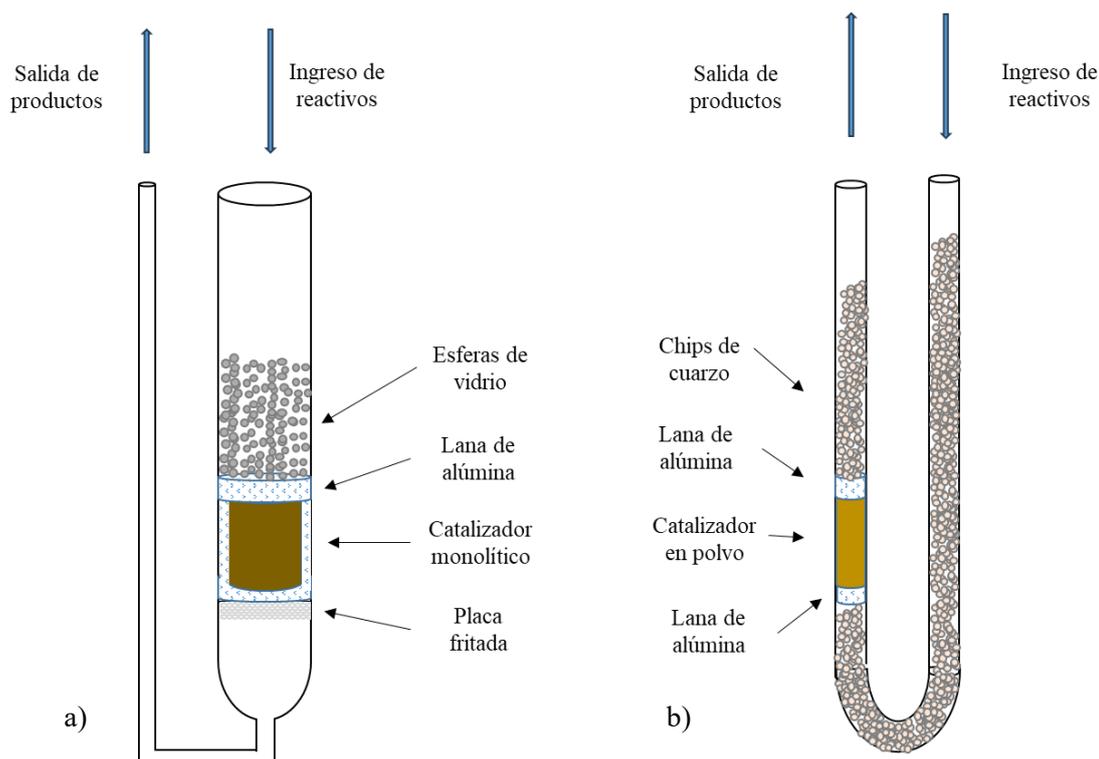


Figura 3.1. Esquema de reactor para catalizador monolítico (a) y catalizador en polvo (b)

encuentra el lecho catalítico. En el extremo izquierdo el tubo presenta un diámetro interno de 0.5 cm. El lecho catalítico se encuentra en la zona inferior y consta de una placa de vidrio Pyrex fritada sobre la cual se coloca el catalizador monolítico. Para evitar caminos preferenciales de la mezcla de reacción se coloca lana de alúmina en los espacios libres que quedan alrededor del monolito y en el extremo superior del catalizador. Sobre esta capa de lana de alúmina se colocan esferas de vidrio para garantizar la mezcla de los gases de reacción que ingresan por la parte superior del reactor. Por lo que la mezcla de reacción ingresa por el tubo del extremo derecho, es mezclada por las esferas de vidrio, luego pasa por el catalizador, los productos de reacción salen del lecho catalítico y continúan su recorrido por el extremo izquierdo y luego ingresan a la cañería externa del reactor.

3.1.2. Reactor para catalizadores en polvo

El reactor para las muestras en polvo (Fig.3.1.b) es en forma de U de vidrio de diámetro externo 8.0 mm y espesor de pared de 1.0 mm aproximadamente. El volumen libre dentro del reactor (precatalítico y postcatalítico) fue completado con “chips” de cuarzo con la finalidad de minimizar la actividad catalítica del propio reactor y las

reacciones en fase homogénea, frente a la reacción en estudio. En estas condiciones, la actividad del reactor sin catalizador es prácticamente despreciable.

Las dimensiones de ambos reactores son tales que se colocan en el mismo espacio dentro del horno de evaluación catalítica. A continuación, se abordará la descripción del equipo de evaluación catalítica y las condiciones de catálisis según el COV utilizado.

3.2. Equipo de evaluación catalítica

Las moléculas modelo fueron acetona y propano, ambas con diferentes propiedades fisicoquímicas y diferentes aplicaciones. La selección de estas moléculas se basó en la reactividad relativa hacia la oxidación y en el uso industrial. La acetona es una molécula orgánica oxigenada, de reactividad elevada en el proceso de oxidación. Usualmente es empleada en procesos industriales como disolvente de uso común. El propano es un hidrocarburo alifático de menor reactividad que la acetona en el proceso de oxidación. Usualmente el propano es empleado en la industria de la incineración y la refrigeración.

A temperatura y presión ambiente la acetona es líquida mientras que el propano es gaseoso. Esta diferencia genera que en el equipo de evaluación catalítica se tenga un sistema tal que permita que la incorporación del flujo reactivo al reactor sea gaseosa. Es por esto por lo que se describirá el equipo de evaluación catalítica para cada una de las moléculas.

3.2.1. Acetona

Se pueden identificar tres zonas en el equipo de determinación catalítica (Fig. 3.2). Una zona donde se da la preparación de la mezcla reactiva Ar/O₂/Acetona con un exceso del 10% de O₂. Dado que la acetona es líquida a temperatura y presión ambiente fue necesario saturar una corriente de O₂ con acetona para que pueda ingresar esta al reactor en estado gaseoso. Se hace pasar un flujo de 3,43 ml.min⁻¹ de O₂ por un saturador que contiene acetona líquida. Este proceso se hace en un baño a 0 °C, para tener las condiciones de saturación de la corriente de O₂. La mezcla es luego diluida en una corriente de Ar de 120 ml.min⁻¹. La mezcla de reacción contiene aproximadamente 1200 ppm de acetona. Previo al ingreso al reactor se encuentra una septa de toma de muestra para cuantificar la cantidad de acetona y O₂ que ingresaran al reactor. La siguiente zona

está constituida por el horno tubular dentro del cual está ubicado el reactor catalítico. La mezcla de reacción ingresa por el extremo derecho del tubo en U pasa por el lecho catalítico donde se da la reacción de oxidación de acetona y los productos de reacción salen por el extremo izquierdo del reactor. El producto de reacción pasa por una tercera zona donde se encuentra la septa de toma de muestra de productos para su cuantificación. El equipo cuenta con una zona de bypass que permite la estabilización de la mezcla reactiva sin pasar por el reactor. La cuantificación de reactivos y productos de la reacción fue realizada por cromatografía gaseosa en un equipo Shimadzu GC 2014, usando una columna HAYESEP R 60/80 mesh (diámetro 1/8 mm SS y longitud 4.5 m) y detectores FID y TCD en serie. La reactividad se determinó a presión atmosférica, entre 150 °C y 450 °C, con etapas de calentamiento de 50 °C.

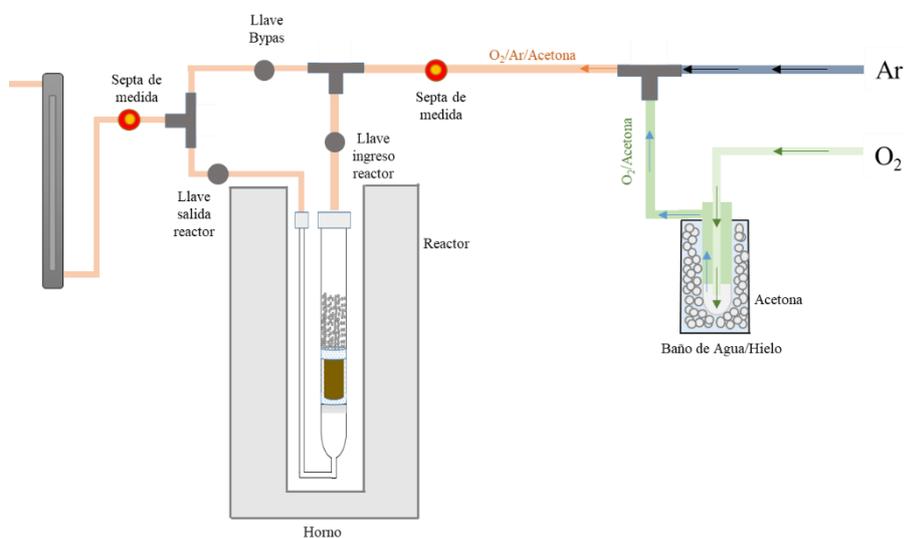


Figura 3.2. Esquema de equipo catalítico para la combustión de acetona con un catalizador monolítico.

3.2.2. Propano

El propano al encontrarse en estado gaseoso a temperatura y presión ambiente puede ser suministrado directamente del cilindro. En la Fig. 3.3 se muestra un esquema del equipo de evaluación catalítica para propano. La única diferencia con el equipo para acetona es en la zona de mezclado de reactivos, donde el propano ingresa directamente del cilindro mediante un controlador de flujo másico. La reactividad se determinó a presión atmosférica, entre 200 °C y 450 °C, con una mezcla de reacción Ar/O₂/Propano, 79.7%/19.8%/0.5% respectivamente con un flujo total de 167 ml/min.

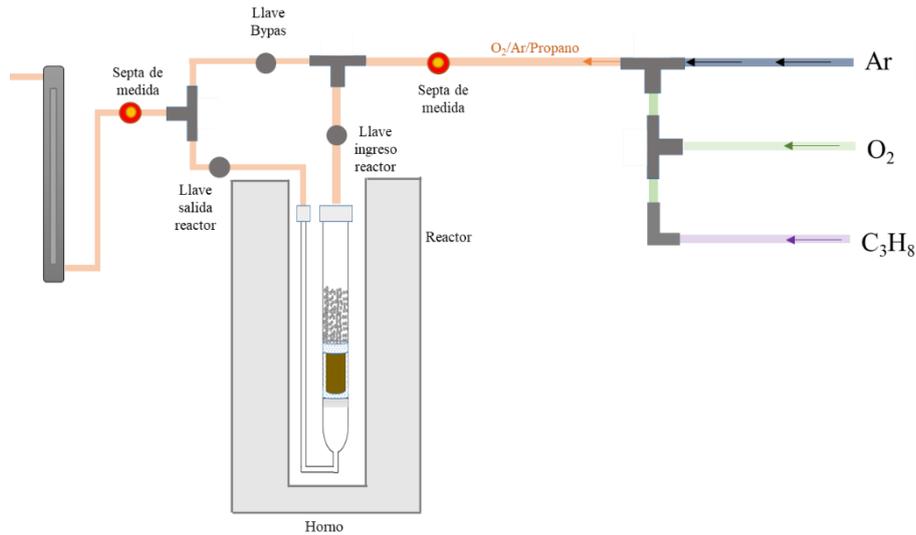


Figura 3.3. Esquema de equipo catalítico para la combustión de propano con un catalizador monolítico.

Mediante estos equipos de evaluación catalítica es posible medir la composición de la mezcla de entrada y la de salida del reactor y así determinar cuánto es convertido de la mezcla en productos. Es así como se calculó la conversión de la molécula modelo mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{([M]_0 - [M]_f)}{[M]_0} \times 100 \quad (\text{Eq.3})$$

Siendo $[M]_0$ la concentración inicial y $[M]_f$ la concentración final de la molécula modelo analizada.

Así mismo, la selectividad hacia CO_2 se determinó como:

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{experimental}}}{[\text{CO}_2]_{\text{teórico}}} \times 100 \quad (\text{Eq.4})$$

El $[\text{CO}_2]_{\text{experimental}}$ se mide directamente en el cromatógrafo de gases y $[\text{CO}_2]_{\text{teórico}}$ se determina a partir del cálculo de conversión total de $[M]_0$ a CO_2 a cada temperatura de

ensayo.

Dado que los catalizadores monolíticos presentaron diferentes tamaños de canal, se determinó la velocidad espacial horaria de la mezcla reactiva (GHSV por sus siglas en inglés: gas-hourly space velocity) que relaciona el caudal volumétrico en condiciones normales de los reactivos con el volumen del catalizador [2].

$$\text{GHSV} = \frac{\text{caudal volumétrico}}{\text{volumen del catalizador}} \quad (\text{Eq. 5})$$

3.3. Mecanismos de reacción para acetona y propano sobre MnOx

Otro aspecto relevante en el análisis en la oxidación de acetona y propano son los mecanismos por los cuales se dan las oxidaciones hacia los productos finales sobre los catalizadores. Este aspecto es necesario para comprender posteriormente los resultados catalíticos en los capítulos 4, 5 y 6. Por tanto a continuación se describirán los posibles mecanismos de oxidación de las moléculas problema sobre catalizadores basados en MnOx.

Los mecanismos de oxidación de COVs dependen de las propiedades de la molécula modelo, el tipo de molécula y las condiciones de reacción. Es por esto por lo que para cada proceso el mecanismo adecuado puede describirse en función de las características del catalizador. La oxidación de COVs sobre óxidos metálicos puede darse mediante tres mecanismos de reacción. Los mecanismos pueden ser de Mars-van-Krevelen (MVK), de Langmuir–Hinshelwood (L-H) y de Eley–Rideal (E-R)[3].

El mecanismo MVK (Fig.3.4.a), también conocido como mecanismo redox, consiste en varias etapas. En primer lugar, las moléculas de COV interactúan con el oxígeno de la red en la superficie del catalizador. Se produce la oxidación de la molécula de COV, formando así vacancias de oxígeno con centros metálicos reducidos en la superficie. Por último, se da la regeneración del centro reducido mediante la participación de oxígeno gaseoso. Es por esto por lo que la especie metálica presente en la red debe tener capacidad redox [4].

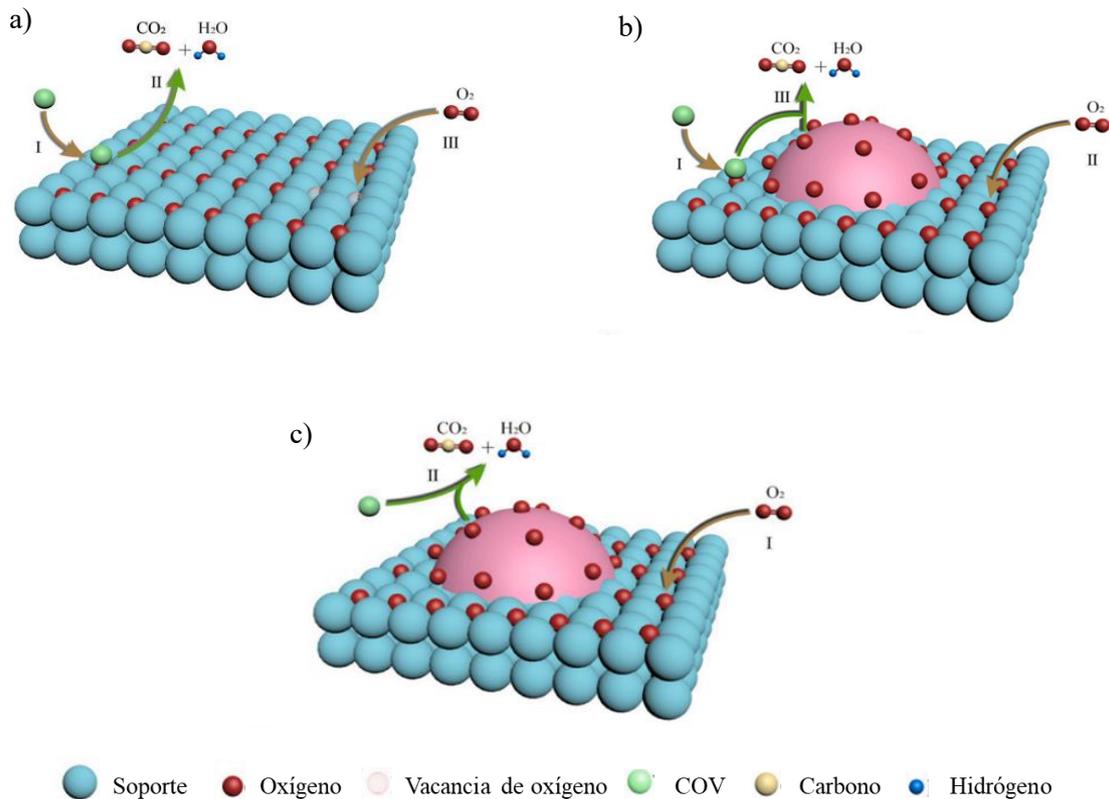


Figura 3.4. Modelos de mecanismos: Mars-van-Krevelen (a), de Langmuir–Hinshelwood (b) y de Eley–Rideal (c) [4].

En el mecanismo de L-H (Fig.3.4.b) la reacción se produce entre las moléculas de COVs adsorbidos y el oxígeno adsorbido. En el primero paso el O_2 se adsorbe y se descompone, luego las moléculas de COVs se adsorben sin disociarse. En el último paso el oxígeno dissociado reacciona con el COV adsorbido para dar CO_2 y H_2O [4, 5].

El mecanismo E-R (Fig.3.4.c) es similar al mecanismo L-H, excepto por el método de combinación entre las moléculas de oxígeno y contaminantes. Es decir, los COV se oxidan en fase gaseosa con átomos de oxígeno adsorbidos en la superficie del catalizador [4, 5].

La oxidación de acetona a CO_2 y H_2O con catalizadores de óxido de manganeso tiene lugar mediante un mecanismo de tipo MVK [6]. La efectividad del uso de catalizadores de óxido de manganeso radica en la capacidad redox del manganeso. Mediante este mecanismo la oxidación se produce a expensas de la presencia de oxígeno con carácter nucleófilo en el catalizador. El carácter nucleófilo del O^{2-} en el óxido de

manganeso aumenta considerablemente a medida que disminuye el estado de oxidación del metal debido al mayor carácter iónico del enlace metal-oxígeno, por lo que la reactividad creciente para los óxidos de manganeso es $\text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_3\text{O}_4$ [6-8].

Feng. *et al.* [9] propusieron que el mecanismo de oxidación de propano sobre catalizadores de MnO_2 inicialmente siga el modelo L-H. Las moléculas de oxígeno se activan cerca de las vacancias de oxígeno presentes en la superficie del catalizador, para producir especies de oxígeno superficial (O_{sup}). Debido a la electrofilia del O_{sup} , éste puede extraer un átomo de H del propano adsorbido para formar un grupo alquilo o reaccionar con un átomo de C para formar un grupo carbonilo/éster. Cuando el enlace H-O o C-O es atacado por O_{sup} , se fractura desencadenando un mecanismo de condensación. Por tanto, la oxidación del propano sobre MnO_2 puede dividirse en tres pasos. En primer lugar, el propano se adsorbe en el catalizador y, a continuación, sufre una oxidación catalítica para formar una molécula del grupo de las cetonas. La posterior descomposición de las especies que contienen grupos de acetona en especies de formiato o acetato evoluciona para llegar a los productos finales de oxidación CO_2 y H_2O . En el caso del propano los catalizadores basados en MnO_x tienen que presentar una elevada cantidad de vacancias para que se pueda adsorber el oxígeno, siendo este factor el más relevante para la activación de la reacción de oxidación.

3.4. Bibliografía

1. Kamal, M. S., Razzak, S. A., & Hossain, M. M. (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review. *Atmospheric Environment*, 140, 117-134.2
2. Rodriguez, M. L., Cadus, L. E., & Borio, D. O. (2016). VOCs abatement in adiabatic monolithic reactors: Heat effects, transport limitations and design considerations. *Chemical Engineering Journal*, 306, 86-98.
3. Guo, Y., Wen, M., Li, G., & An, T. (2021). Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 281, 119447.
4. Lu, T., Su, F., Zhao, Q., Li, J., Zhang, C., Zhang, R., & Liu, P. (2022). Catalytic oxidation of volatile organic compounds over manganese-based oxide catalysts: Performance, deactivation and future opportunities. *Separation and Purification Technology*, 121436.
5. Piumetti, M., Fino, D., & Russo, N. (2015). Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 277-287.
6. Lee, J. E., Ok, Y. S., Tsang, D. C., Song, J., Jung, S. C., & Park, Y. K. (2020). Recent advances in volatile organic compounds abatement by catalysis and catalytic hybrid processes: A critical review. *Science of the Total Environment*, 719, 137405.
7. Morales, M. R., Yeste, M. P., Vidal, H., Gatica, J. M., & Cadus, L. E. (2017). Insights on the combustion mechanism of ethanol and n-hexane in honeycomb monolithic type catalysts: Influence of the amount and nature of Mn-Cu mixed oxide. *Fuel*, 208, 637-646.
8. Zhou, L., Zhang, B., Li, Z., Zhang, X., Liu, R., & Yun, J. (2020). Amorphous-microcrystal combined manganese oxides for efficiently catalytic combustion of VOCs. *Molecular Catalysis*, 489, 110920.
9. Feng, C., Jiang, F., Xiong, G., Chen, C., Wang, Z., Pan, Y., ... & Liu, Y. (2023). Revelation of Mn^{4+} - O_{sur} - Mn^{3+} active site and combined Langmuir-Hinshelwood mechanism in propane total oxidation at low temperature over MnO_2 . *Chemical Engineering Journal*, 451, 13886

Capítulo 4

Catalizadores a partir de arcilla natural

En este capítulo se expondrá el desarrollo de catalizadores de MnOx sobre diferentes soportes obtenibles a partir de una arcilla natural uruguaya. Se buscó evaluar la versatilidad de esta arcilla para la preparación de catalizadores monolíticos con diferentes propiedades. Es así cómo se realizó un soporte en polvo, un soporte estructurado y una combinación de ambos de forma de generar una sinergia de sus propiedades. El soporte en polvo fue obtenido mediante la pilarización de la arcilla natural. El soporte estructurado se obtuvo mediante la extrusión de un material a base de arcilla natural, logrando soportes monolíticos tipo Honeycomb. Por último, se combinó el monolito con la arcilla pilareada logrando un monolito recubierto. Para cada tipo de soporte se le incorporó la fase activa seleccionada. Así mismo, se evaluó cuáles son las variables preparativas que podrían ser factores determinantes en la preparación de estos soportes catalíticos y catalizadores soportados.

Como se mencionó, el material de partida para el desarrollo de estos catalizadores fue una arcilla natural, a la cual se le aplicaran diferentes procesos de modificación para lograr los diferentes soportes, por tanto, fue necesario abordar en primera instancia los principios básicos de las arcillas. Esto permitió comprender cuales son las posibles modificaciones que se dieron en su estructura y por tanto en sus propiedades en el transcurso de la preparación de los catalizadores.



4. Catalizadores a partir de arcilla natural

4.1. Arcilla

La palabra arcilla proviene del latín “argilla” y ésta del griego “argos” o “argilos” que significa blanco debido a su color [1].

4.1.1. Principales características de las arcillas

Las arcillas son empleadas por el hombre desde la antigüedad para diversas funciones, es así como a lo largo del tiempo y según la disciplina su definición fue variando. Actualmente la Real Academia Española define a la arcilla como:

“Tierra finamente dividida, constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados, que procede de la descomposición de minerales de aluminio, blanca cuando es pura y con coloraciones diversas según las impurezas que contiene” [2].

La Sociedad de Minerales Arcillosos (The Clay Minerals Society) en su glosario editado en el 2020 define a la arcilla como:

“La arcilla es un material natural compuesto principalmente por minerales de grano fino, que suele ser plástico con un contenido de agua adecuado y que se endurece al secarse o cocerse. Aunque la arcilla suele contener filosilicatos, puede contener otros materiales que le confieren plasticidad y se endurecen al secarse o cocerse. Las fases asociadas en la arcilla pueden incluir materiales que no confieren plasticidad y materia orgánica. Diferentes disciplinas han definido de forma única el tamaño de las partículas de arcilla, y es por ello que en la definición se utiliza “de grano fino” en lugar de un valor preciso. Sin embargo, debido a estas variaciones de tamaño de una disciplina a otra, es importante que el tamaño de las partículas se especifique en el contexto de la aplicación” [3].

La fracción de arcilla puede estar formada predominantemente por minerales que son en su mayoría silicatos aluminicos hidratados (combinación de silicatos con hidróxidos de aluminio) con la presencia de iones Mg, Fe, K y Na entre otros [4].

Un silicato es un mineral constituido por silicio y oxígeno. La unidad básica del silicato es $[\text{SiO}_4]^{4-}$ con un catión de silicio (Si^{4+}) rodeado por cuatro aniones de oxígeno (O^{2-}) en una estructura tetraédrica. La unión de estos iones es de naturaleza covalente-iónica con predominio del carácter covalente. En la unidad tetraédrica cada oxígeno

satisface la mitad de sus requerimientos de valencia con el silicio al cual está unido, por lo que se genera un excedente de carga en la unidad tetraédrica. Este exceso de carga se satisface con la presencia de cationes (K, Ca, Al u otros) o de otro átomo de silicio perteneciente a una unidad tetraédrica adyacente. La polimerización de la unidad tetraédrica origina la diversidad de silicatos existentes, ya que estas unidades tetraédricas se pueden unir consigo mismas o con otros átomos o grupos. Actualmente se catalogan los silicatos basados en la clasificación de Strunz la cual realiza una clasificación según la composición química y la estructura cristalina que surge de la polimerización de las unidades tetraédricas [5]. Se pueden distinguir los siguientes grupos: Nesosilicatos (olivino, granate, zircón), Sorosilicatos (akermanitres), Ciclosilicatos (axinita, turmalina), Inosilicatos (piroxenos, anfíboles), Filosilicatos (bentonita, micas, arcilla) y Tectosilicatos (cuarzo, feldeplasto, zeolitas) [6]. En la Fig. 4.1 se muestra la clasificación de Strunz.

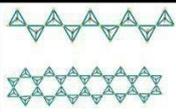
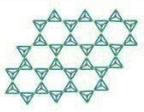
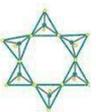
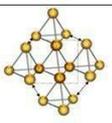
| | | | |
|---------------|---|---|---|
| Nesosilicato |  | Inosilicato de cadena simple Inosilicato de cadena doble |  |
| Sorosilicato |  | Filosilicato |  |
| Ciclosilicato |  | Tectosilicato |  |

Figura 4.1. Clasificación de Strunz para los silicatos polimerizados.

En los minerales arcillosos se da la combinación de láminas de silicato y láminas de hidróxido de aluminio (gibbsita) o hidróxido de magnesio (brucita) encontrándose dentro del grupo de los filossilicatos cuyo prefijo “Filo” significa hoja por lo que estos silicatos e hidróxidos forman laminas [7].

La lámina formada por silicatos es originada por una polimerización lateral de unidades tetraédricas que se unen mediante un enlace Si-O-Si. Tres de los cuatro oxígenos quedan involucrados en el enlace y se encuentran en el mismo plano, mientras que el cuarto oxígeno queda orientado hacia un lado con la particularidad que todos los oxígenos activos se orientan hacia el mismo lado del plano. La Fig. 4.2 muestra una representación

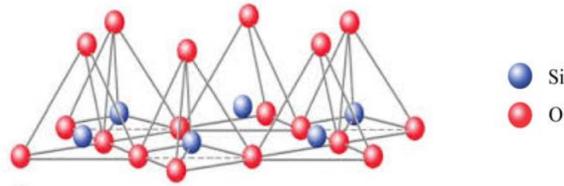


Figura 4.2. Estructura de la lámina tetraédrica en filosilicatos.

esquemática de la lámina tetraédrica. Esta polimerización implica que la carga del oxígeno activo deba ser balanceada mediante la interacción con la lámina generada por los hidróxidos de aluminio o magnesio [8].

Los hidróxidos de aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ y magnesio $[\text{Mg}(\text{OH})_3]$ forman láminas octaédricas. La unidad de polimerización es un octaedro formado por Al^{3+} o Mg^{2+} coordinados con 6 grupos OH^- . En la Fig. 4.3 se muestra un esquema de la lámina octaédrica [9].

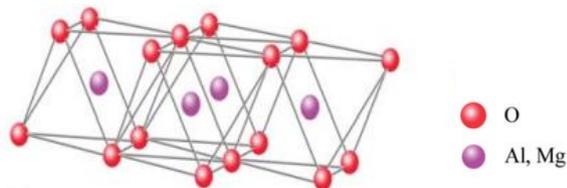


Figura 4.3. Estructura de la lámina octaédrica en filosilicatos.

La unión de la lámina tetraédrica y la lámina octaédrica se da entre los oxígenos no comunes a tetraedros vecinos de la lámina tetraédrica, los cuales forman parte de la lámina octaédrica, por tanto, se da la unión de las láminas mediante el enlace Si-O-catión octaédrico. En la Fig. 4.4.a) se presenta un esquema de la unión entre dichas capas.

La estructura de los filosilicatos por tanto involucra una serie de planos definidos por átomos. Se tiene un plano formado por átomos de oxígeno (plano basal), un segundo plano definido por los cationes coordinados tetraédricamente, y un tercer plano el cual es la unión de las láminas tetraédricas y octaédricas. Este plano está formado por el plano basal de la lámina octaédrica, el cual está constituido por los O apicales de la lámina tetraédrica y OH libres. Un cuarto plano formado por los cationes Al^{3+} y Mg^{2+} , dada la diferencia de carga de estos cationes su disposición en la red será distinta formando un plano dioctaédrico si el catión es Al^{3+} y trioctaédrico si el catión es Mg^{2+} . Por último, un

quinto plano que corresponde al plano superior de los octaedros. Una estructura de este tipo formada por una lámina tetraédrica (T) y una lámina octaédrica (O) se denomina T:O o 1:1. Si se añade una tercera lamina (tetraédrica) entonces la estructura tendría una configuración TOT o 2:1 (Fig. 4.4.b) [10].

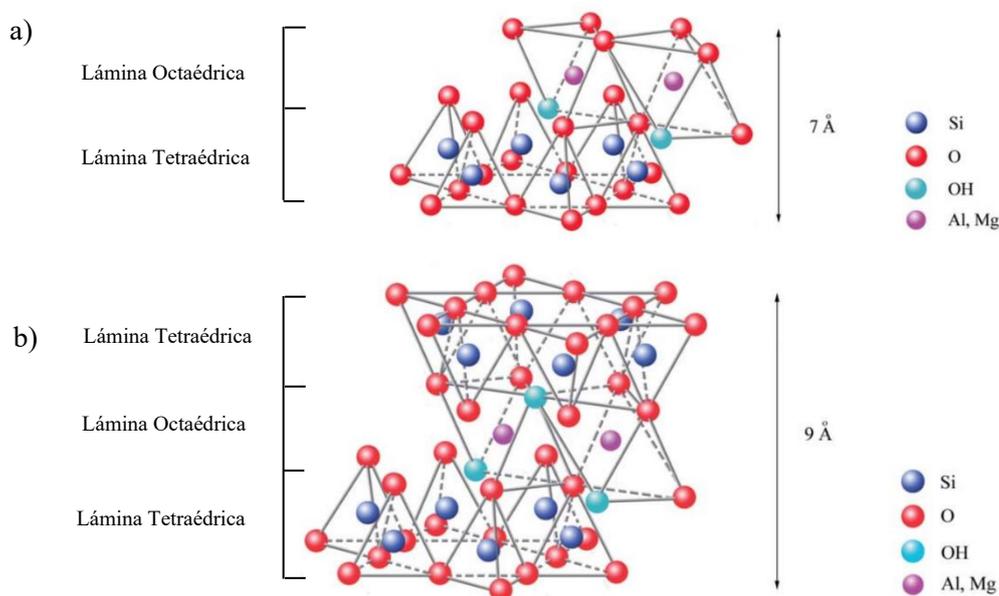


Figura 4.4. Estructuras TO (a) y TOT (b) en filosilicatos.

Para ambos tipos de estructuras (TO y TOT) se genera un espacio intercapa cuando se da el apilamiento de las capas sucesivas. Las propiedades de las arcillas se encuentran estrechamente ligadas a su estructura y a la posibilidad que se dé una sustitución isomórfica en la misma. La sustitución isomórfica consiste en intercambiar los cationes Si^{4+} y Al^{3+} por cationes de carga y tamaño semejante, sin que esto afecte de forma importante la estructura cristalina. En general el Si^{4+} de la capa tetraédrica se sustituye por Al^{3+} y el Al^{3+} o el Mg^{2+} de la capa octaédrica se sustituye por alguno de los siguientes cationes Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} o Cu^{2+} [11].

Como consecuencia de la sustitución de estos cationes por cationes de diferente carga es que se produce una carga neta en las láminas tetraédricas y octaédricas. En las láminas tetraédricas la sustitución isomórfica (Si^{4+} por Al^{3+}) genera un exceso de carga negativa, en las láminas octaédricas la sustitución isomórfica (Al^{3+} o Mg^{2+} por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} o Cu^{2+}) puede generar una carga neta negativa o positiva, siendo estas últimas muy poco frecuentes. En general se da la sustitución de cationes de mayor carga por uno de menor carga generando así una carga negativa neta en las partículas arcillosas.

En el espacio intercapa se puede albergar (Fig. 4.5) agua, agua y cationes solvatados, solo cationes o hidróxidos, como así también una lámina octaédrica continua de hidróxidos de Al-Mg-Fe, o puede encontrarse vacía [8, 12].

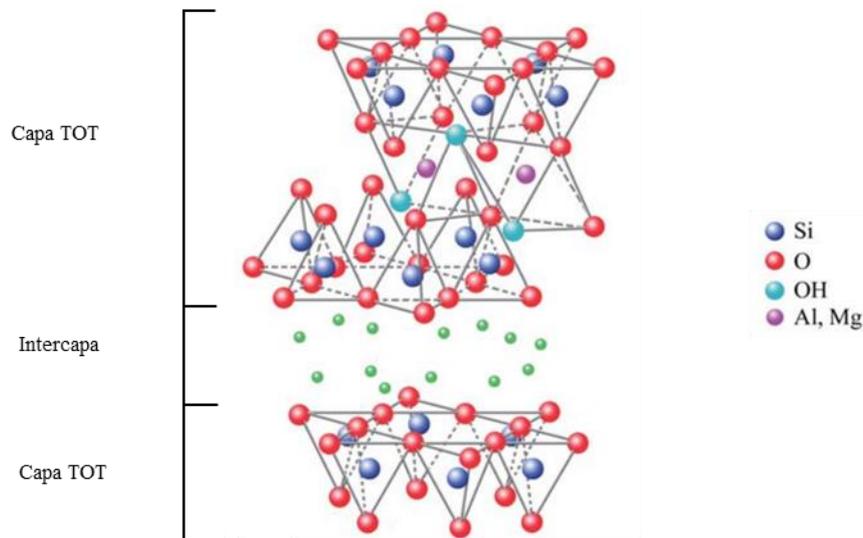


Figura 4.5. Estructura laminar de un filossilicato.

Según la especie presente en el espacio intercapa, se pueden clasificar a los filossilicatos con estructura tipo TOT en doce grupos que se presentan en la Tabla 4.1 [13].

Tabla 4.1. Clasificación de familia de los filossilicatos según la Asociación Internacional Para el Estudio de las Arcillas (AIPEA).

| Tipo de estructura | Composición de intercapa | Grupo | Subgrupo | Especie Principal |
|--------------------|--------------------------------|---------------|---------------|-------------------|
| TOT | Ausente o vacía | Pirofilita | Dioctaédrico | Pirofilita |
| | | Talco | Trioctaédrico | Talco |
| | Cationes o cationes hidratados | Esmécticas | Dioctaédrico | Montmorillonita |
| | | | Trioctaédrico | Saponita |
| | | Vermiculitas | Dioctaédrico | Vermiculita |
| | | | Trioctaédrico | Vermiculita |
| | | Micas | Dioctaédrico | Muscovita |
| | | | Trioctaédrico | Biotita |
| | Micas frágiles | Dioctaédrico | Margarita | |
| | | Trioctaédrico | Sybertita | |
| | Láminas de hidróxidos | Cloritas | Dioctaédrico | Sudoita |
| | | | Trioctaédrico | Pininita |

4.1.2. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas

Las propiedades de las arcillas dependen de su estructura y de su composición química. A continuación, se mencionarán las propiedades más importantes que presentan las arcillas.

Capacidad de intercambio catiónico

La cantidad de carga positiva que es aportada por los cationes presentes en la intercapa tiene la función de neutralizar la carga de las láminas. Es posible intercambiar dichos cationes por otras especies. A este proceso se le denomina intercambio catiónico (CIC, o CEC por sus siglas en inglés). De esta forma se puede estimar la carga laminar del mineral midiendo la CIC. La CIC se expresa, en general, en miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100g de arcilla (meq/100g). La determinación experimental de la CIC depende de los cationes que son realmente intercambiables en las condiciones de medida, estas condiciones pueden influir en el proceso de determinación. Esta propiedad es muy interesante cuando se quiere incorporar cationes específicos a los espacios intercapa [14].

Hidratación y/o Hinchamiento

El hinchamiento de una arcilla se da cuando hay un aumento del espaciado intercapa por el ingreso de moléculas de agua, dándose así la hidratación de la arcilla. Este proceso ocurre especialmente en las esmectitas. La capacidad de incorporación de agua depende del catión que se encuentre en esta zona y de la carga laminar. Cuantas más capas de agua se vayan intercalando mayor será la distancia entre láminas y mayor la fuerza de repulsión electrostática entre ellas, produciendo que la arcilla se hinche hasta separar por completo las láminas entre sí; este proceso dependerá de la relación que exista entre la fuerza de interacción entre las cargas de los cationes en las láminas y la energía de los cationes cuando absorban moléculas de agua [15].

Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales más importantes que presenta la arcilla son la estructura laminar y la elevada cristalinidad, pero la gran diversidad de estructuras que se pueden encontrar en las arcillas hace difícil su identificación y cuantificación [16].

Plasticidad

También denominada plasticidad intrínseca de la arcilla. Esta propiedad se da cuando las láminas de arcilla se deslizan unas sobre otras. Esto es debido a que el agua presente en el espacio interlaminar recubre las láminas lubricándolas. Generalmente las arcillas que poseen partículas más pequeñas y estructura imperfecta tienen mejores propiedades plásticas [17].

Esta propiedad permite la realización de materiales estructurados como monolitos con diferentes formas geométricas.

Propiedades texturales

Dada la estructura laminar de las arcillas, la superficie específica debida a los bordes es muy inferior a la de sus caras. Aunque el valor teórico de la superficie de estos materiales, teniendo en cuenta su densidad, el tamaño de las partículas y el número de láminas que forman los tactoides, es aproximadamente $800 \text{ m}^2/\text{g}$, los valores experimentales generalmente oscilan entre 30 y $80 \text{ m}^2/\text{g}$, debido a las diferentes formas de apilamiento de las láminas y al colapso parcial de la estructura laminar [18].

Es posible modificar la superficie específica de la arcilla mediante un proceso de intercalación/pilarización. En este proceso las especies que se intercalan pueden formar pilares dentro de la estructura de la arcilla. Este es muy aplicado en arcillas para la síntesis de catalizadores o de soportes catalíticos. En el capítulo 1 sección 1.6 muestran los principales catalizadores basados en arcillas pilareadas.

Las propiedades plásticas y texturales de las arcillas fueron de gran importancia en el desarrollo de catalizadores. Las primeras permitieron originar soportes monolíticos y las segundas, mediante su modificación, permitieron la síntesis de sólidos de alta superficie con los que se recubrirían los soportes monolíticos. Es por esto, por lo que a continuación se describirán brevemente los procesos de pilareado y extrusión de las arcillas (esto último en la sección 4.2).

4.1.3. Arcillas Pilareadas

El proceso de pilarización de las arcillas genera arcillas pilareadas denominadas PILCs por sus siglas en inglés (Pillared Interlayered Clays). Este proceso se basa en el

intercambio de cationes ubicados en el espacio interlaminar de las arcillas. En general se intercambian por policationes metálicos voluminosos que incrementan el espaciado basal de la arcilla. Luego mediante un tratamiento térmico controlado a temperaturas moderadas se genera la deshidratación y deshidroxilación del polication metálico generando un oxido metálico que constituye un pilar entre las láminas. La estabilidad térmica de estos pilares permite que la estructura de la arcilla pilareada no colapse [19].

El proceso global de pilareado de una arcilla consta de las etapas descritas en la Fig. 4.6. La síntesis del polication transcurre en una etapa previa. En esta, en general una sal metálica se agrega a NaOH o HCl según sea el catión del cual se coloque la sal mencionada, de esta forma se da una hidrólisis parcial junto a la polimerización del catión de la sal. En esta etapa condiciones de pH, temperatura y tiempo de envejecimiento son importantes para lograr un polication determinado [20].

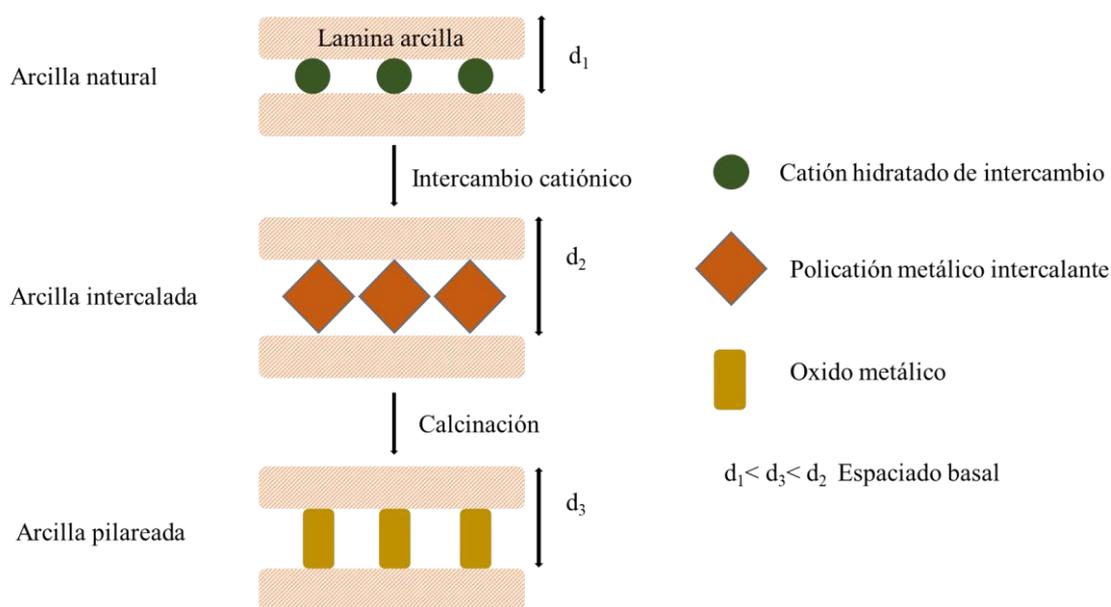


Figura. 4.6. Etapas en el proceso de pilareado de una arcilla.

De las etapas mencionadas para el proceso de pilareado se desprende que los factores que influyen en el resultado del proceso son: el tipo de arcilla, su composición química, el grado de sustitución isomórfica, la cantidad de cationes intercambiables e impurezas, el tiempo de contacto entre el polication y la arcilla hidratada, las condiciones de calcinación como así también inciden las condiciones de preparación de la solución con el polication intercalante y el elemento que forma el polication. Esto hace necesario

que se empleen especificaciones detalladas sobre el material de partida y las condiciones de preparación, para que el resultado sea reproducible.

La arcilla de partida es una variable determinante ya que debe tener las condiciones estructurales y químicas favorables para garantizar un efectivo intercambio catiónico. Se han reportado el uso de saponita, vermiculita, mica, laponita y montmorillonita, siendo esta última la que presenta mayor cantidad de reportes [21].

La selección del polication metálico de intercambio es otro factor importante ya que no solo va a determinar el espaciado basal y la posible modificación de la acidez de la arcilla, sino que también será el que le dé estabilidad a la estructura final de la PILC.

El procedimiento de pilareado tiene como consecuencia efectos en la acidez superficial, la porosidad y la estabilidad térmica. La acidez superficial se ve aumentada por el aumento de los sitios ácidos de Lewis por la presencia de los pilares de óxidos metálicos y tiene una dependencia con el tipo de óxido metálico que forma el pilar [22]. El pilareado origina un aumento de la porosidad ya que la generación de pilares entre las láminas de la arcilla forma dos tipos de poros. Uno debido al espacio interlaminar y otro generado por la distancia lateral creada por los espacios entre los pilares. Asimismo, se puede definir poros debido a las diferentes porciones de láminas de arcilla. Los poros generados pueden tener dimensiones moleculares y por tanto funcionar como una red porosa bidimensional. Por último, la estabilidad térmica garantiza que no colapse la estructura a temperatura por debajo de 773 K. A temperaturas mayores es posible que se dé la sinterización de los pilares y/o la deshidratación de las láminas. Estas mejoras le otorgan una gran versatilidad de posibles aplicaciones en diferentes procesos [23].

El polication $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ denominado polication Keggin- Al_{13} es el más empleado para el proceso de pilarización debido a que la química del aluminio y el proceso de polimerización son ampliamente comprendidos en comparación a otros cationes. En general a estas arcillas pilareadas se les denomina Al-PILCs. Se han reportado arcillas pilareadas con policationes formados de la hidrólisis de otros cationes metálicos como Zr^{4+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} o Ga^{3+} [24, 25].

Para aumentar la reactividad de la PILC se incorpora más de un tipo de pilares a la estructura de la arcilla, mediante la formación de un pilar mixto el cual parte de un polication mixto o mediante la incorporación de pilares independientes. Este proceso modifica la acidez y las propiedades textuales de las arcillas originales aumentando o

disminuyendo su reactividad según la naturaleza de la reacción a la cual está aplicada [26].

4.2. Material de partida: Arcilla natural

El material principal con el que se fabricaron los soportes catalíticos fue una arcilla natural. La selección de esta se basó en su composición química, su pureza y su procedencia, ya que es una arcilla obtenida de un yacimiento en Uruguay, con la visión en primera instancia de que pudiera ser comercializada como un producto nacional luego de su evaluación, dada su disponibilidad.

4.2.1. Yacimiento de arcilla

El yacimiento donde se obtuvo la arcilla utilizada durante el trabajo de tesis se encuentra situado en la localidad de Bañado de Medina, en la zona central del departamento de Cerro Largo, entre el río Tacuarí (al sur) y el arroyo Bañado de Medina



Figura 4.7. Ubicación espacial de yacimiento de arcilla natural en Bañado de Medina (Uruguay).

(al norte) en Uruguay. Las coordenadas de ubicación del yacimiento son: Latitud: -32.4031, Longitud: -54.3514 32° 24' 11" Sur, 54° 21' 5" Oeste (Fig.4.7).

En este yacimiento existen lentes de bentonita intercaladas en la parte superior de la formación Yaguari, de la edad Pérmica superior [27].

Se ha estudiado profundamente este yacimiento. El mineral arcilloso está formado mayoritariamente por una montmorillonita cálcica-magnésica de carga media-alta de elevada cristalinidad. La composición es homogénea en todo el perfil del yacimiento [27]. Las muestras tomadas de este yacimiento se denominarán en lo sucesivo como arcilla natural (AN). La composición química determinada por fluorescencia de Rayos X (FRX) de la AN se muestra en la Tabla 4.2 [28].

Tabla 4.2. Composición química medida por FRX de arcilla natural

| Elemento | Contenido |
|-----------------|-----------------------|
| Si | 31 ± 3 % |
| Al | 7.9 ± 0,8 % |
| Ca | 1.38 ± 0,05 % |
| K | 0.14 ± 0,05 % |
| Mg | < 2% |
| Fe | 1.1 ± 0,5 % |
| Mn | 1610 ± 100 ppm |
| Ti | 542 ± 35 ppm |
| Sr | 257 ± 8 ppm |
| Zn | 117 ± 5 ppm |
| Pb | 30 ± 3 ppm |
| Rb | 7 ± 1 ppm |
| Cu | 6.1 ± 0,5 ppm |
| Na | < Limite de detección |

4.2.2. Tratamiento primario de la arcilla

La AN obtenida directamente del yacimiento fue molida en molino de aspas Retsch SM100. La muestra molida fue tamizada y dividida en tres fracciones: Fracción P (< 300 μm), fracción M (entre 300 μm y 425 μm) y fracción G (entre 425 μm y 600 μm).

4.3. Método experimental: preparación de soportes basados en arcilla natural

En esta sección se describirán las diferentes metodologías de preparación de los soportes catalíticos. En primer lugar, se describirá la preparación de la arcilla pilareada, luego la preparación de los monolitos *honeycomb* y por último la preparación del monolito *honeycomb*, recubierto con la arcilla pilareada. En los tres procedimientos se utilizó la AN como componente principal.

4.3.1. Preparación de arcilla pilareada a partir de arcilla natural

El proceso general de incorporación de pilares a una arcilla se describió en la sección 4.1.2 de este capítulo. Particularmente, el procedimiento de pilarización de la AN constó de tres etapas, basadas en trabajos previos de nuestro grupo de investigación [28, 29]. Dichas etapas fueron: preparación del policatión de aluminio e hidratación de la AN, intercambio catiónico en la AN por el policatión de aluminio sintetizado y por último la formación de pilares de óxido de aluminio mediante tratamiento térmico.

A continuación, se detallarán cada una de las etapas y en la Fig. 4.8 se muestra un diagrama con dichas etapas:

Preparación de policatión de aluminio e hidratación de la AN.

El policatión de intercambio de fórmula $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}.12\text{H}_2\text{O}]^{+7}$, con estructura tipo Keggin, fue preparado mediante la hidrólisis básica controlada de una solución de AlCl_3 . Para esto, sobre una solución de AlCl_3 0.1 mol/L se incorporó mediante un lento goteo una solución de NaOH 0.1 mol/L en continua agitación, hasta alcanzar un pH=3.9. La relación molar OH/Al fue 2. Una vez incorporada toda la solución de NaOH se envejeció la mezcla por 1 h a 50 °C.

La AN de agregado de partícula correspondiente a la fracción G se suspendió en

agua en una relación de 10% p/p durante 24 h bajo agitación controlada, para favorecer la hidratación de esta.

Intercambio catiónico en la AN por el plicación de aluminio sintetizado.

La solución de plicación se agregó a velocidad controlada sobre la suspensión de la AN hasta alcanzar una relación de 5 mmol de Al/g de arcilla seca. El pH del medio se ajustó a 5.5 con NH_4OH y se envejeció 3 h a 80°C y posteriormente 16 h a temperatura ambiente. El sólido se filtró y lavó con agua desionizada a 80°C hasta alcanzar una conductividad de $20\ \mu\text{S}$ en el agua de lavado.

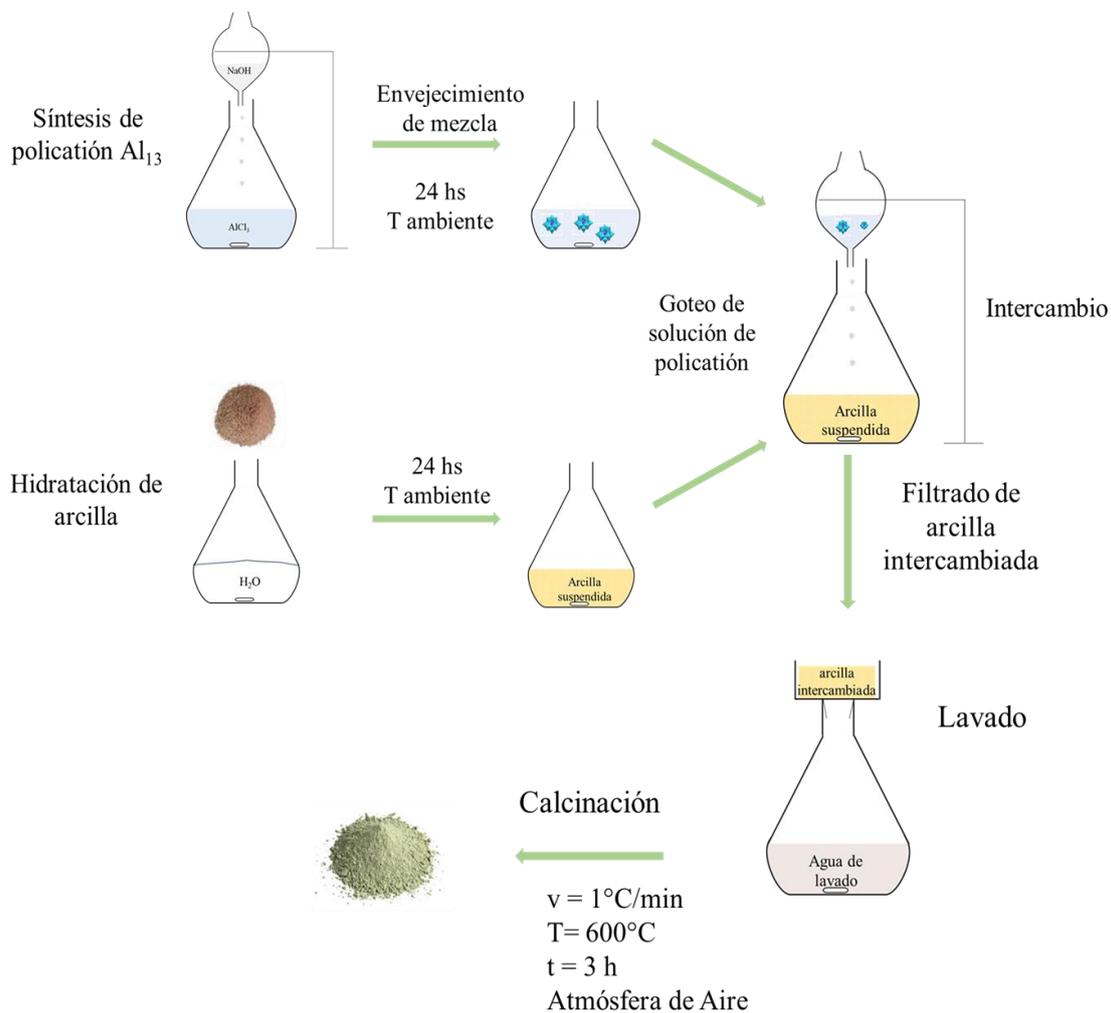


Figura. 4.8. Diagrama de preparación de arcilla natural pilareada (PILC).

Formación de pilares de óxido de aluminio mediante tratamiento térmico.

El sólido lavado y filtrado se secó en estufa a 100 °C durante 24 h. Posteriormente se calcinó en atmósfera estática de aire con un calentamiento de 1 °C/min hasta 600 °C, dejándolo por 3 h a esta temperatura. De esta forma se obtuvo la AN pilareada la cual se denominó PILC.

4.3.2. Preparación de monolito *honeycomb* a partir de arcilla natural

El proceso de preparación de monolito a partir de AN constó de cuatro etapas las cuales fueron: Preparación de la pasta a extruir, extrusión, secado del monolito húmedo y calcinación. Cada una de estas etapas presentó ciertas particularidades que se detallan a continuación.

Preparación de la pasta a extruir

La AN fue el componente principal de la pasta a extrudir. Previamente a la formación de la pasta, la AN fue molida. Para esto se tomó una muestra de tamaño de partícula < 300µm y se molió en un molino de bolas. Se tomó una porción de AN molida a la cual se le adicionó agua (0.5 ml/g de arcilla) y aditivos. Se optimizó la cantidad de aditivos a incorporar, colocándose glicerina 10% en peso y fosfato de aluminio en una relación 1.6 g/100 g de arcilla. La solución de fosfato de aluminio se preparó a partir de la disolución de fosfato de aluminio en ácido fosfórico (33 mg/ml). La pasta que contiene los aditivos se mezcló en un mortero hasta lograr homogeneidad.

Extrusión

Se utilizó una extrusora con pistón accionada por aire comprimido a una presión de 6 bares. La boquilla usada fue de sección externa circular y sección interna cuadrada, con una densidad de celdas de 64 celdas/cm². Se colocó la pasta dentro de la cavidad de alimentación y se procedió a la extrusión obteniendo los monolitos *honeycomb*.

*Secado y calcinación de los monolitos *honeycomb**

Se optimizó el proceso de secado de los monolitos el cual fue en estufa a 60 °C por 24 h. Posteriormente se calcinó a 450 °C por 2 h a una velocidad de calentamiento de 2 °/min. Los monolitos *honeycomb* obtenidos a partir de AN se denominaron MU.

En la Fig.4.9. se muestran fotografías de cada una de las etapas involucradas en la obtención de los MU.

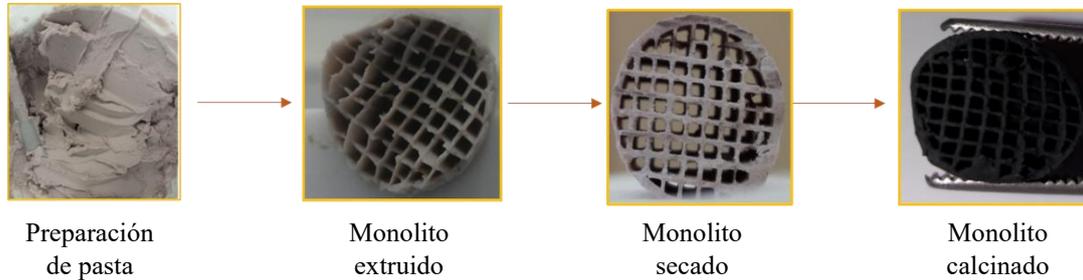


Figura 4.9. Etapas en la preparación de monolitos honeycomb de arcilla natural.

4.3.3. Preparación de monolito *honeycomb* recubierto con arcilla pilareada

Los monolitos MU fueron recubiertos por PILC. En este proceso la naturaleza de la PILC (al ser una arcilla) determina que se deba generar una suspensión de esta, en un medio adecuado, para que pueda entrar en contacto con el monolito y depositarse sobre este. Este procedimiento se denomina *washcoating*, se describe a continuación y en la Fig. 4.10 se muestra un esquema del procedimiento.

Washcoating

El proceso de *washcoating* es aplicado cuando el material con el cual se quiere recubrir a un sólido no es soluble, para esto es necesario realizar una suspensión estable del mismo. Esta suspensión se denomina lodo [30].

Se optimizó la mezcla de recubrimiento conteniendo la PILC para generar un buen depósito de esta sobre los monolitos MU. Para esto se colocó polivinilalcohol (PVA) en agua (51 g/L) a 100 °C por 24 h, luego se incorporó una suspensión de PILC en agua (1.6% en peso), a la cual previamente se le aplicó ultrasonido. La relación en peso PVA/PILC de la mezcla resultante fue 1:1. A la mezcla se le aplicó ultrasonido para favorecer el contacto por 1 min y posteriormente se dejó la mezcla en agitación por 24 h.

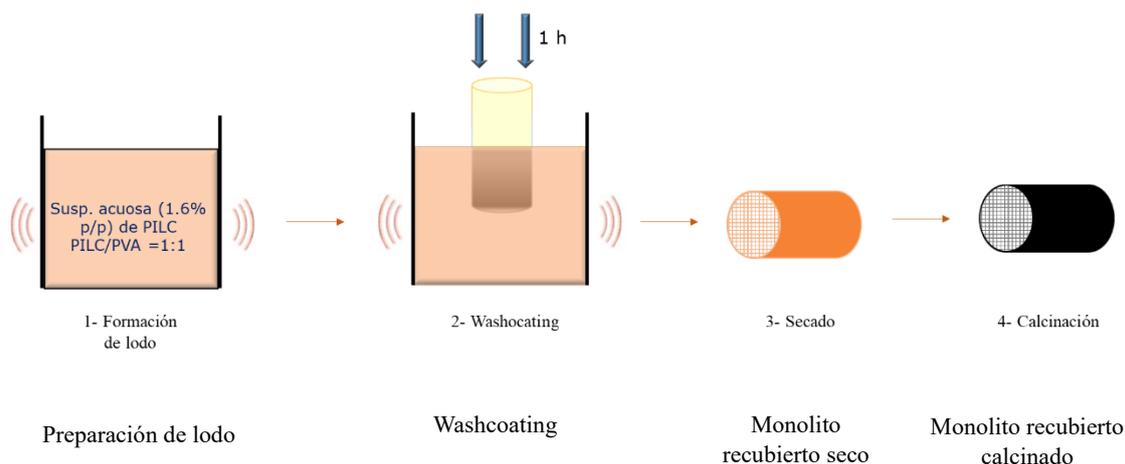


Figura 4.10. Esquema de preparación de monolito de arcilla natural recubierto con arcilla natural pilareada (PILC/MU).

El monolito MU se sumergió a velocidad controlada en la mezcla preparada de PVA y PILC. Se aplicó 1 min de ultrasonido para favorecer la salida de burbujas de aire retenidas en los canales y se lo dejó durante 30 min en agitación.

Se retiró el monolito MU conteniendo PILC y PVA del recipiente y por soplado se quitó el excedente de recubrimiento. Posteriormente se secó a 60 °C en estufa por 18 h y se calcinó a 450 °C por 2 h, a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. El monolito MU recubierto con PILC se denominó PILC/MU.

Para evaluar el efecto de ciclos consecutivos de washcoating en la cantidad de PILC incorporada a los monolitos MU, se realizaron ensayos de 1, 2 y 3 ciclos de washcoating – secado. Las condiciones experimentales de secado y calcinación como así también las características del lodo siempre fueron las mismas que las descritas previamente en esta sección.

Se tomaron 9 monolitos MU de 2 cm de largo cada uno y se les realizó un proceso de washcoating-secado. Posteriormente se separó 1/3 de estos monolitos MU y se calcinaron, obteniéndose PILC/MU. A los 2/3 monolitos restantes se le sometió a un nuevo ciclo de washcoating-secado. A 1/3 de estos se les calcinó, obteniéndose PILC/MU_{Ciclo2}. Por último, a los monolitos MU restantes se les aplicó un tercer ciclo de washcoating-secado con posterior calcinación, obteniéndose PILC/MU_{Ciclo3}. En todas las etapas los ensayos se realizaron por triplicado. La carga másica de PILC sobre el monolito

MU se determinó mediante la diferencia de peso antes y después del proceso de recubrimiento por washcoating.

4.4. Caracterización de soportes basados en arcilla natural

Los soportes PILC, MU y PILC/MU como la AN fueron caracterizados mediante diferentes técnicas. Para una mejor comprensión del efecto producido sobre la AN por la aplicación de los diferentes procedimientos, es que se analizaron por cada técnica las cuatro muestras y no de forma independiente.

4.4.1. Granulometría

Se determinó la granulometría de las muestras de AN y PILC. Como se explicó en la sección experimental, la muestra AN traída del yacimiento de arcilla se molió y tamizó, separándose en fracción P, fracción M y fracción G. Los monolitos MU se prepararon a partir de la fracción P de la AN, la cual fue molida nuevamente para disminuir el tamaño de partícula y favorecer el proceso de extrusión. Para la síntesis de PILC se utilizó la AN de la fracción G.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.3, indicando el diámetro promedio de las partículas (d_{50}) y el d_{10} el cual representa el diámetro de partícula tal que el 10% de la masa está compuesta de partículas con un diámetro menor a este valor.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos mediante granulometría de la arcilla natural y la arcilla pilareada

| Muestra | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) |
|---------------|----------------------------|----------------------------|
| AN fracción P | 1.8 | 7.9 |
| AN fracción M | 1.9 | 8.3 |
| AN fracción G | 5.1 | 139.5 |
| PILC | 3.1 | 18.2 |

La diferencia entre d_{10} y d_{50} para las fracciones ensayadas muestra que hay una distribución de tamaños de partícula.

Para la PILC se observa una disminución del d_{50} respecto a la AN, disminuyendo la variación de valores de d_{10} y d_{50} por lo que el proceso de pilareado uniformiza el tamaño de partícula. La uniformidad del tamaño de partícula es un factor importante que garantiza la efectividad de un buen recubrimiento. En general se realiza una molienda hasta llegar a un valor de d_{50} cercano a $2 \mu\text{m}$ [31]. En el caso de la PILC no es posible realizar este procedimiento previo al washcoating, ya que provocaría la disminución de su superficie por el colapso de los pilares. El alto valor relativo de d_{50} para PILC podría ser un factor negativo en el proceso de washcoating, ya que el proceso de recubrimiento se favorece con partículas de menor tamaño.

En el caso de la AN usada para la preparación de los monolitos MU se puede considerar que el tamaño de partícula promedio fue inferior a $7.9 \mu\text{m}$. Esto favorece al aumento de la plasticidad de la AN [32].

4.4.2. Características generales de los soportes monolitos *Honeycomb*

Los monolitos MU fueron preparados a partir de una pasta cuyo componente principal fue AN. Previamente a la extrusión, se determinó para la AN los límites de Atterberg, los cuales indican el grado de plasticidad de la arcilla. Estos límites son: el límite líquido (LL), el límite plástico (LP) y el índice de plasticidad (IP) [32]. Los resultados obtenidos fueron 98%, 44% y 55%, respectivamente. Estos valores son coherentes con los reportados para arcillas en las que predomina la fase montmorillonita [33]. Mediante el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS) propuesto originalmente por A. Casagrande y actualizado por Bureau [32] junto a la carta de plasticidad de suelos es posible clasificar a la AN según el nivel de plasticidad que presente. Para comprender esta clasificación se presenta en la Tabla 4.4 la definición de suelos según SUCS.

A partir de la carta de plasticidad (Fig. 4.11) y los valores obtenidos para los límites de Atterberg, se clasifica a la AN en el límite entre las arcillas de alta plasticidad y los limos de alta plasticidad que están dentro del grupo de limos orgánicos y arcillas.

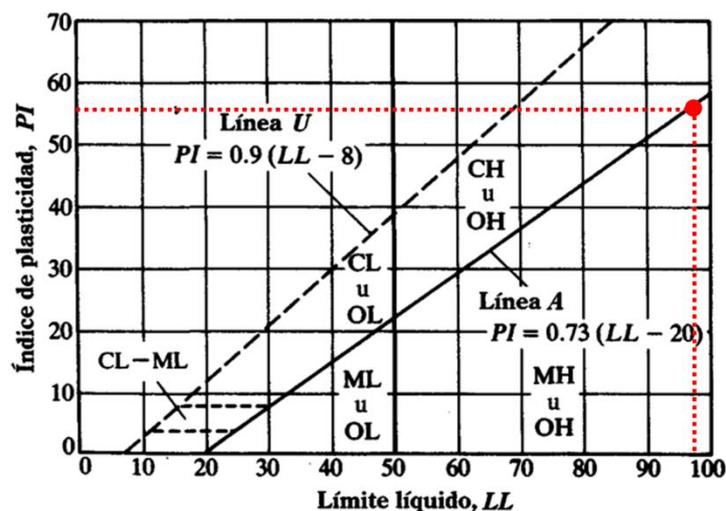
Tabla 4.4. Clasificación de suelos según SUCS

| Símbolo | G | S | M | C | O |
|-------------|-------|-------|------|---------|---------------------------|
| Descripción | Grava | Arena | Limo | Arcilla | Limos orgánicos y arcilla |

| Símbolo | H | L | W | P | Pt |
|-------------|------------------|------------------|----------------|---------------|------------------------------------|
| Descripción | Alta plasticidad | Baja plasticidad | Bien graduados | Mal graduados | Turba y suelos altamente orgánicos |

Las principales diferencias entre un limo y una arcilla son el tamaño de partícula y la estructura. Los tamaños de partícula para los limos se encuentran en el rango de 2 a 50 μm , mientras que el tamaño de partícula en las arcillas es $< 2 \mu\text{m}$ [32]. Los resultados son coherentes con los valores de tamaño de partícula determinados por granulometría.

La plasticidad en la arcilla se debe a que sus partículas sólidas se encuentran rodeadas por una fina película de agua, formando una cubierta viscosa. Esta cubierta permite el deslizamiento entre las partículas y la unión elástica de las mismas. Cuanto mayor sea la afinidad de las partículas sólidas con esta película líquida, mayor será la plasticidad que presente la arcilla [34]. Según los resultados obtenidos de LL, la AN admite una elevada cantidad de agua. Esto es coherente, ya que la fase mayoritaria es una montmorillonita cálcica, la cual tiene por su estructura, una elevada capacidad de

**Figura 4.11.** Carta de plasticidad de suelos [33].

hidratación. La alta plasticidad no garantiza que el proceso de moldeo por extrusión sea efectivo. Hay una dependencia entre la cantidad de agua presente en la arcilla y la presión a la cual será sometida para el moldeo. Cuanto mayor sea la presión de proceso menor deberá ser la cantidad de agua presente [34].

Según Casagrande y Atterberg la pasta para que sea extrudable deberá presentar un LL en el intervalo 40-60% y simultáneamente un índice de plasticidad (IP) entre el 10 y el 30% [35]. En nuestro caso, el LL y el IP de la AN resultaron ser elevados, por lo tanto, se incorporaron aditivos para disminuirlos.

En primera instancia se incorporó fosfato de aluminio en ácido fosfórico como aditivo, el cual actúa como dispersante evitando la aglomeración de partículas, dándole mayor homogeneidad a la mezcla. En el caso de las arcillas es posible la incorporación de este tipo de sales por la aceptación de los cationes proveniente del aditivo. Se probaron dos porcentajes máxicos de aditivo y se determinaron los LL e IP, valores que se muestran en la Tabla 4.5. Se observa que hay una disminución de estos cuando el contenido de fosfato de aluminio es de 1.6%, para valores mayores se observa que hay un leve aumento para el LL. Para lograr una disminución del LL se incorporó un defloculante, en este caso la glicerina fue el aditivo seleccionado. Este tiene incidencia sobre el LL ya que disminuye la proporción Agua/Arcilla [34, 35]. Se probaron varios porcentajes máxicos de glicerina (Tabla 4.5) logrando disminuir el LL y por tanto el IP.

Tabla 4.5. LL y IP para mezclas de AN con diferentes proporciones de aditivos.

| Pasta | Aditivo | LL | IP |
|--------------|--|-----------|-----------|
| 1 | - | 99 | 56 |
| 2 | Fosfato de Aluminio ^a 1.6 % | 96 | 42 |
| 3 | Fosfato de Aluminio ^a 2.6 % | 100 | 52 |
| 4 | Fosfato de Aluminio ^a 1.6 % + glicerina 2.7 % | 96 | 49 |
| 5 | Fosfato de Aluminio ^a 1.6 % + glicerina 4.7 % | 88 | 44 |
| 6 | Fosfato de Aluminio ^a 1.6 % + glicerina 10 % | 78 | 42 |

a. Fosfato de aluminio en ácido fosfórico.

Se logró una mezcla extrudable, la cual estaba constituida por AN, H₂O, glicerina 10% en masa, fosfato de aluminio 1.6 g/100g de AN. La mezcla presentó un LL de 78% y un IP de 42%. Los valores obtenidos son próximos a las condiciones de plasticidad ideales para realizar la extrusión de la pasta según la metodología de Casagrande.

Los monolitos honeycomb de AN obtenidos presentaron una coloración oscura, con un diámetro de 1.3 cm, una densidad de 58 celdas/cm², 0.33 mm de espesor de pared y un área frontal abierta del 72%. Los monolitos resultaron ser resistentes a la manipulación.

El proceso de secado debió ser optimizado debido al elevado porcentaje de agua presente en la pasta, reflejada en su LL. Las condiciones de secado fueron 60 °C por 24 h. Temperaturas más elevadas aceleraban el desprendimiento de agua, lo que provocaba un notorio deterioro de las paredes del monolito.

El soporte PILC/MU, presentó similares características geométricas que MU, no observándose ningún deterioro ni ruptura en los canales de este como consecuencia del proceso de washcoating.

En la Fig. 4.12 se muestran fotografías de los monolitos MU (4.12.a) y PILC/MU (4.12. b y c). Se observa la presencia del depósito de PILC sobre el monolito MU. La coloración del recubrimiento es clara al igual que la PILC previo a su incorporación. Es posible observar la dispersión de la PILC sobre las paredes de los canales (Fig. 4.12.c).

Los porcentajes de incorporación de PILC sobre MU luego de diferentes ciclos de washcoating se muestran en la Tabla 4.6. Se determinaron por diferencia en el peso previo y post proceso de washocating.

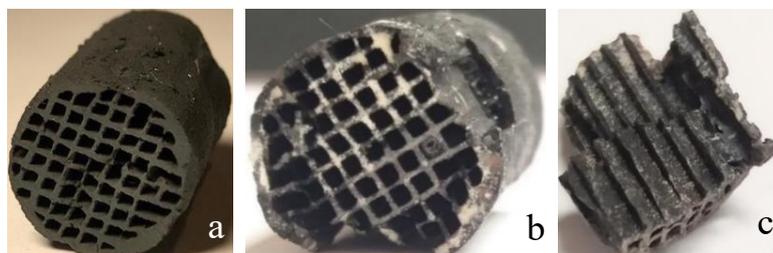


Figura 4.12. a) Soporte MU, b) y c) Soporte PILC/MU.

Tabla 4.6. Porcentaje másico de PILC incorporada a MU mediante diferentes ciclos de washcoating

| Soporte | % másico de PILC promedio |
|-----------------|---------------------------|
| PILC/MU | 3.3 |
| PILC/MU ciclo 2 | 4.0 |
| PILC/MU ciclo 3 | 4.3 |

Los resultados indican que, luego del tercer ciclo de washcoating, solo fue posible incorporar 1% más de PILC sobre el MU, con la desventaja de observar un deterioro en las paredes de las muestras PILC/MU_{ciclo3}. Por lo que la realización de dos y tres ciclos no favorecería en principio al recubrimiento de MU con PILC. Los recubrimientos para las muestras y el deterioro de su estructura se pueden observar en la Fig. 4.13.



Figura 4.13. a) PILC/MU b) PILC/MU_{ciclo2} y c) PILC/MU_{ciclo3}.

La estabilidad del revestimiento con PILC fue estimada mediante el porcentaje de adherencia de este sobre el monolito. En la Tabla 4.7 se muestran los resultados de porcentaje de adherencia para PILC/MU, PILC/MU ciclo₂ y PILC/MU ciclo₃. Cuando se realiza un solo ciclo de incorporación de PILC la adherencia fue del 95% según las pruebas realizadas. Este buen resultado podría estar relacionado con la afinidad química entre la fase depositada y el sustrato, demostrando así el acierto de seleccionar la misma arcilla para el pilareado y la extrusión. Para dos y tres ciclos se observa que hay un desprendimiento del recubrimiento, reflejado en la disminución de los valores de porcentaje de adherencia.

Tabla 4.7. % de Adherencia de PILC

| Soporte | % Adherencia |
|-----------------|--------------|
| PILC/MU | 95 |
| PILC/MU ciclo 2 | 70 |
| PILC/MU ciclo 3 | 64 |

4.4.3. Termogravimetría

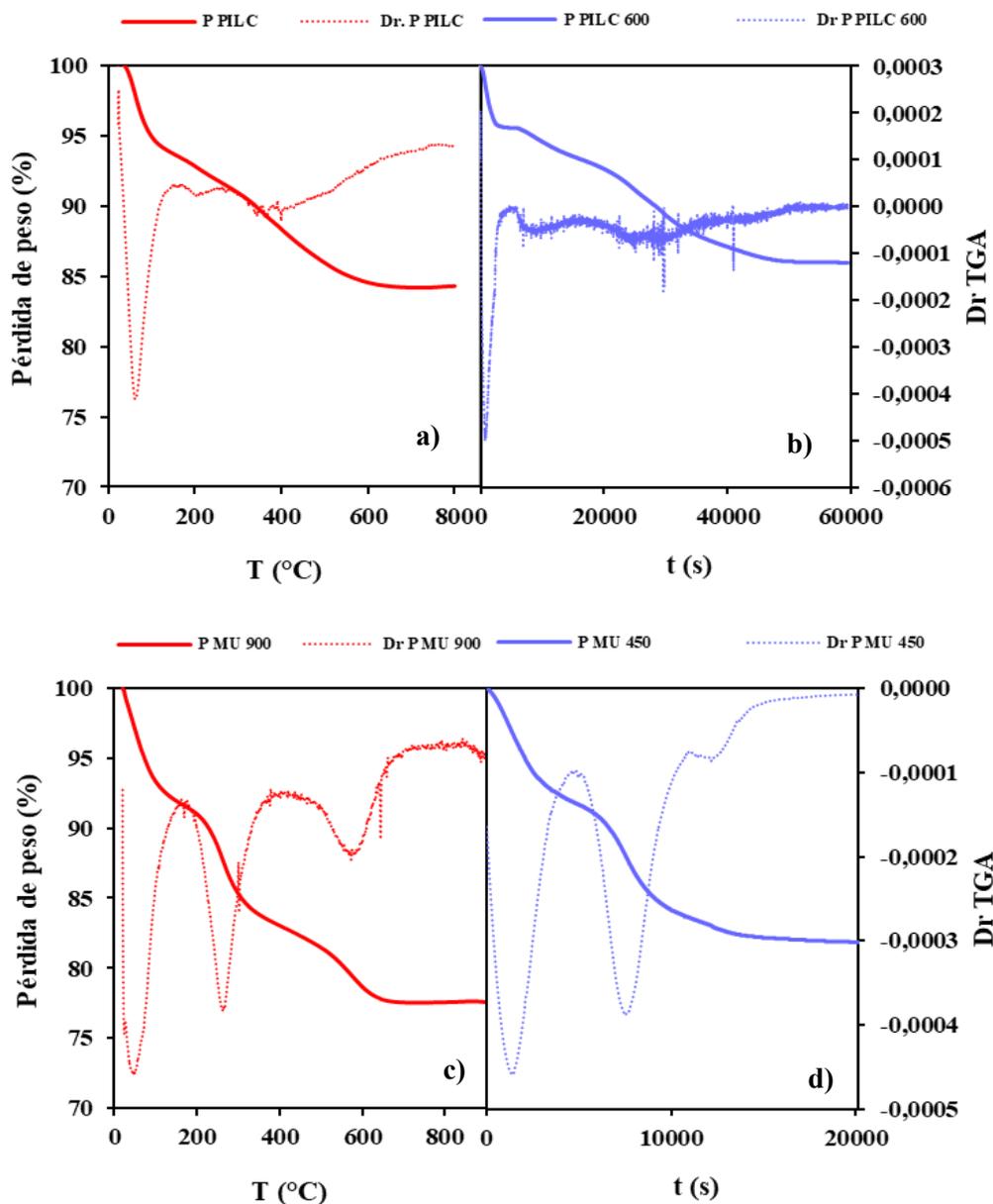
Se realizaron ensayos termogravimétricos a los precursores de PILC, MU y PILC/MU como así también al MU calcinado.

El análisis termogravimétrico del precursor de PILC (AN intercambiada) con un programa de calentamiento hasta 800 °C y con el programa de calcinación aplicado en la preparación de PILC se presenta en la Fig. 4.14. a y b, respectivamente.

En la Fig. 4.14 a para el precursor con un programa de calentamiento hasta 800 °C se observa una disminución de masa correspondiente a la pérdida de aguas de hidratación hasta los 150 °C. A partir de los 150 °C y hasta los 650 °C la muestra pierde masa de forma continua, lo que se debe a varios procesos como son la deshidroxilación del pilar (ente 500 °C y 600 °C) y la deshidroxilación de la propia montmorillonita (500 y 700 °C) [36]. En el termograma del precursor de la PILC aplicando el programa de calcinación (600 °C, velocidad de calentamiento 1 °C/min, isoterma 3 h a 600 °C), se observa el mismo perfil, con la particularidad que la masa permanece constante las 3 h que se encuentra en régimen isoterma a 600 °C.

Para evaluar la variación de masa con la temperatura del precursor de MU se realizó un análisis termogravimétrico hasta 900 °C, este se muestra en la Fig.4.14. c). Se observa una pérdida inicial de masa hasta los 150 °C debida a la presencia de agua adsorbida reversiblemente en la superficie. Luego se da una segunda pérdida de masa entre 200 °C y 400 °C de un 8% correspondiente a la descomposición de la glicerina incorporada como aditivo [37]. Entre 600 °C y 800 °C se observa una pérdida de masa de 5% correspondiente a la deshidroxilación de la montmorillonita [38].

El análisis termogravimétrico correspondiente al precursor de MU aplicando el programa de calentamiento hasta 450 °C y permaneciendo 2 h se presenta en la Fig. 4.14.d). Se observa la pérdida de agua de hidratación hasta los 150 °C y la pérdida de



b

masa (8%) debido a la descomposición de la glicerina a los 300 °C. Posteriormente la masa permanece prácticamente constante, con una variación menor al 1%. De esta forma, a esta temperatura de calcinación (450 °C) no se daría la deshidroxilación de la arcilla. No es esperable la volatilización del fosfato de aluminio el cual queda retenido en la estructura del monolito.

Para evaluar la pérdida de masa del precursor de PILC/MU se realizó previamente

el análisis termogravimétrico a MU una vez calcinado. En la Fig. 4.15 se muestra los resultados de los termogramas de MU y el precursor de PILC/MU. Al someter a MU a un nuevo ciclo de calcinación a 450 °C por 2 h presenta una pérdida de masa continua durante la calcinación, siendo inicialmente adjudicada a la pérdida de agua adsorbida y posteriormente a la descomposición de componentes residuales en la muestra (2% pérdida de masa). El análisis termogravimétrico realizado al precursor del monolito recubierto con PILC, presenta una pérdida de masa continúa siendo 2% más que la correspondiente a MU ya calcinado a partir de los 100 °C, esta diferencia es debida a la descomposición del PVA proveniente del proceso de *washcoating* que se da entre los 150 °C y 450 °C [39]. La pérdida de masa debida a la descomposición del PVA es coherente con la cantidad incorporada de PVA y PILC al monolito, considerando que la relación PVA/PILC fue de 1:1 en peso. A partir de la primera hora a 450 °C la masa permanece prácticamente constante (pérdida menor a 0,1%).

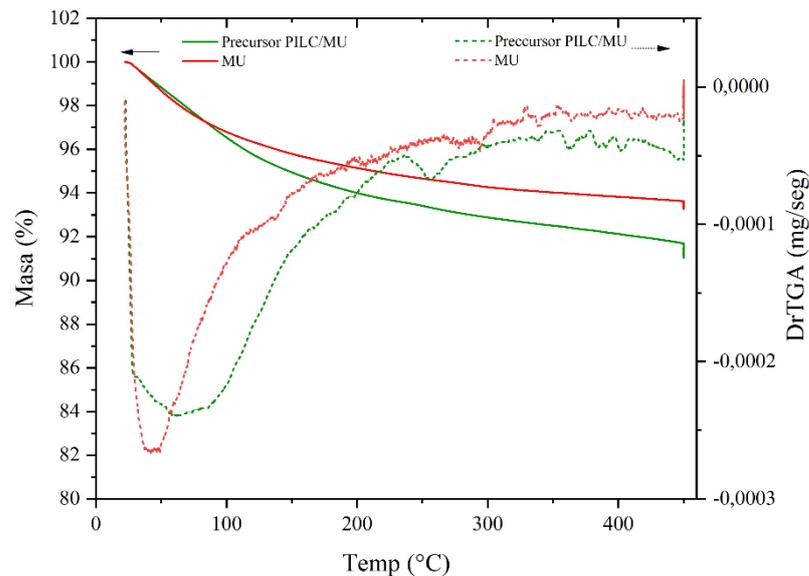


Figura 4.15. Termograma de MU y precursor de PILC/MU.

4.4.4. Difracción de rayos X

Mediante el análisis de difracción de rayos X realizado a AN se constató que la fase mayoritaria es montmorillonita con la presencia del pico correspondiente al espaciado basal d_{001} en 6° de 2θ [36].

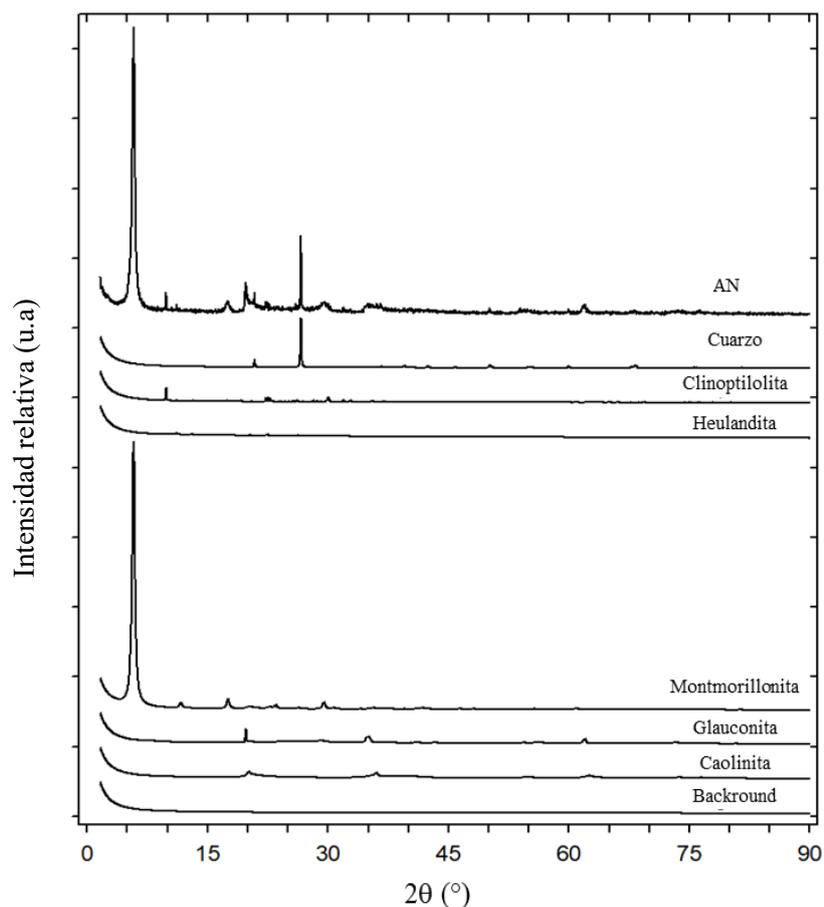


Figura 4.16. Conjunto de diagramas de rayos X de las fases cristalinas utilizadas para el refinamiento de Rietveld de la arcilla natural.

A partir del análisis Rietveld de la muestra AN (Fig. 4.16.) se observa que contiene en menor proporción cuarzo (PDF 01-0649), glauconita (COD 9013729), caolinita (PDF 01-0527), heulandita (PDF 89-8597) y clinoptilolita (PDF 89-7539). Estos datos concuerdan con lo reportado previamente para la arcilla proveniente del Bañado de Medina [8].

En la Fig.4.17 se muestran los difractogramas de PILC, MU, PILC/MU y PILC*. PILC* corresponde al residuo de washcoating sometido al mismo proceso de calcinación que PILC/MU. Al realizar el proceso de extrusión (MU) el pico del espaciado d_{001} correspondiente a la montmorillonita, disminuye notoriamente por lo que la estructura laminar original de la AN se ve modificada por el proceso de extrusión. Posiblemente la modificación de estos espacios interlaminares se dé por la interacción de la arcilla con el ácido fosfórico y el fosfato de aluminio, usados como aditivo en la extrusión [40].

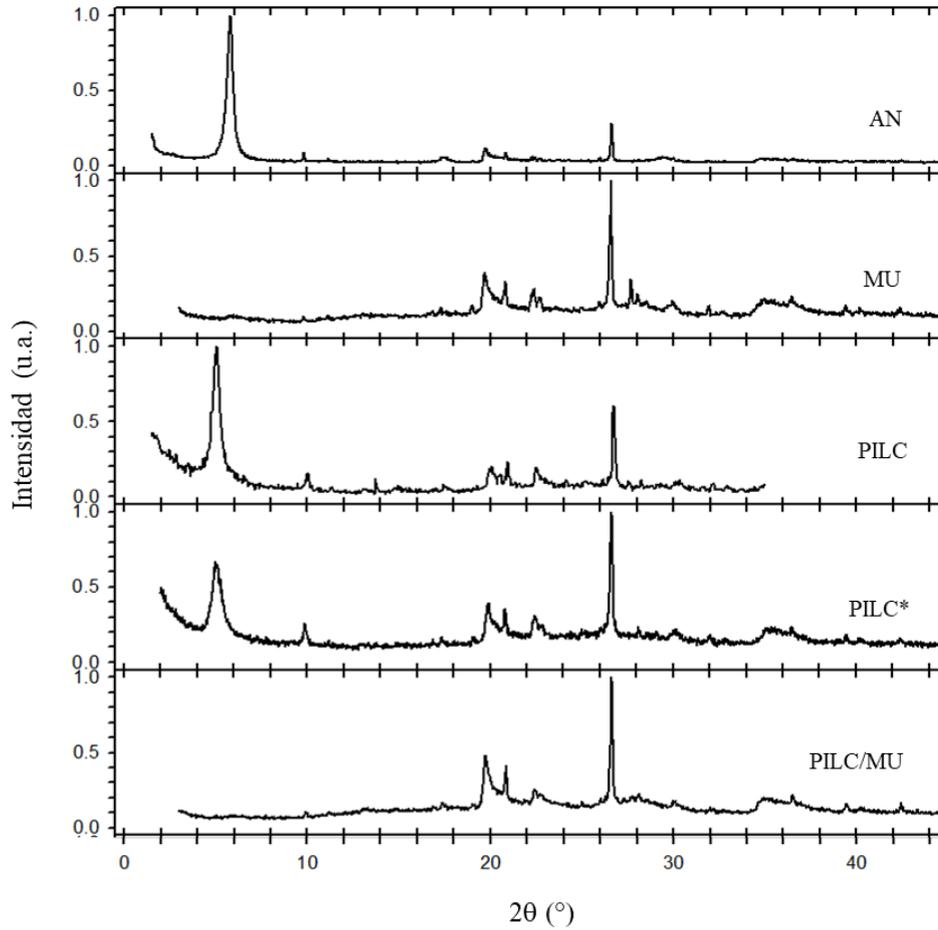


Figura 4.17. Difractogramas de Rayos X de los soportes obtenidos a partir de la arcilla natural.

Tabla 4.8. Fases identificadas en los difractogramas de rayos X mediante el análisis de Rietveld (Numeradas por orden de intensidad, siendo 1 el de mayor intensidad y 6 el de menor intensidad)

| Fase | AN | MU | PILC | PILC/MU | PILC* |
|--|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Montmorillonita (COD-9002779) | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Cuarzo (ICSD-63532) | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Clinoptilolita (ICSD-87847) | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| Glauconita (COD-9013719) | 4 | 5 = 6 | 3 | 3 | 3 |
| Caolinita (COD-1011945) | 5 | 5 = 6 | 5 | 5 | 5 |
| Heulandita (COD-2106947) | 6 | - | - | - | - |
| Anortita (COD-9001258) | residual | 4 pico amplio | 6 pico amplio | 6 pico amplio | 6 pico amplio |
| FePO ₄ (COD-1532906) | - | pico amplio | - | pico amplio | - |
| (Al,Fe) (H ₂ PO ₄) ₃ (COD-7221333) | - | pico amplio | - | pico amplio | - |

Asimismo, cuando se realiza el proceso de pilareado observamos en el difractograma de PILC la presencia del pico d_{001} correspondiente a la montmorillonita en valores de 2θ menores (5°) en comparación a la AN, lo que establece que el espaciado d_{001} fue mayor que en AN, esto indica que el proceso de pilareado fue efectivo. En efecto la AN presenta un espaciado d_{001} de $14,8 \text{ \AA}$ y la PILC presenta un espaciado d_{001} de $17,5 \text{ \AA}$, lo cual es coherente con los resultados obtenidos cuando se utiliza un polímero Al_{13} como agente pilareante en montmorillonitas [41].

El difractograma de rayos X correspondiente a PILC* no presenta una modificación de la posición del pico a 5° de 2θ por lo que el proceso de washcoating no afectaría el espaciado interlaminar de la arcilla pilareada, lo que se observa es que se pierde cristalinidad, con picos menos definidos, por lo que se podría dar un desorden de las capas de la PILC. El difractograma de PILC/MU no evidencia el pico correspondiente al d_{001} de la PILC, esto puede deberse al bajo porcentaje de PILC (3%) sobre MU.

En la Tabla 4.8 se presentan las fases identificadas en los difractogramas de rayos X de las muestras AN, MU, PILC, PILC/MU y PILC* mediante el análisis de Rietveld. Se indica mediante numeración la intensidad de la señal para cada fase detectada. Es así por ejemplo que para la muestra AN, la montmorillonita presenta el valor 1 dado que es la fase predominante en esta muestra. Se identificó la presencia de la montmorillonita en el difractograma de MU lo cual indica que las láminas TOT de la arcilla no fueron alteradas. La coloración oscura de MU puede deberse a la presencia de trazas de FePO_4 , el hierro posiblemente se encuentra inicialmente sustituyendo al Si^{+4} y Al^{+3} dentro de la estructura de los filosilicatos presentes principalmente en la glauconita y la caolinita. Los análisis de fluorescencia de rayos X realizados previamente de la AN indican que el porcentaje de hierro presente en la muestra es de $1.1 \pm 0.5\%$ (Tabla 4.2) [28]. La heulandita sólo se identificó en la AN, incluso por debajo de 125°C esta zeolita empieza a perder su estructura. Por el contrario, la estructura de la clinoptilolita se mantiene hasta los 700°C , y se puede encontrar en las otras muestras [42].

4.4.5. Fisisorción de N_2

Los ensayos de fisisorción de N_2 de AN y MU se presentan en la Fig. 4.18. La AN presenta una isoterma tipo II, característica de sólidos macroporosos con una elevada adsorción a presiones relativas cercanas a uno. La muestra MU presentan una isoterma

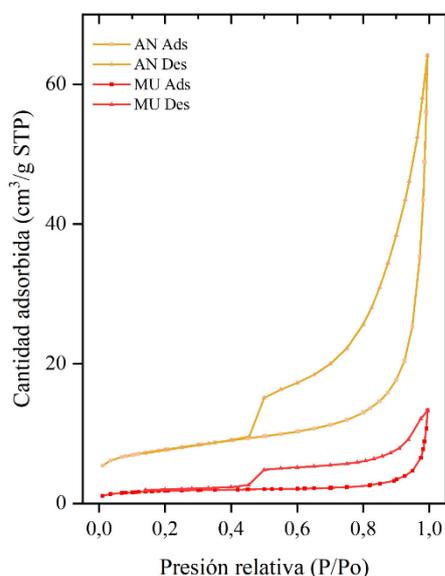


Figura 4.18. Fisisorción de N_2 de las muestras AN y MU.

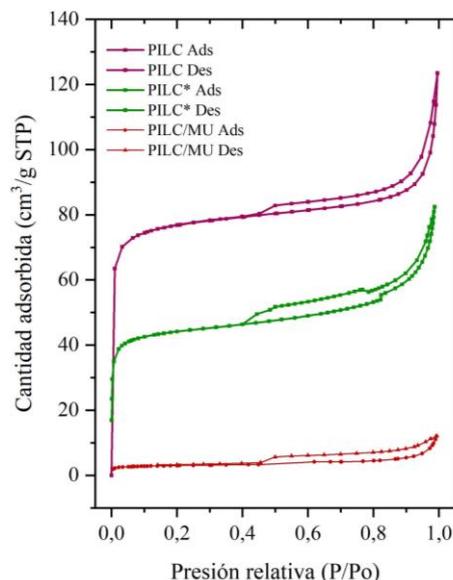


Figura 4.19. Isotermas de fisisorción de N_2 de PILC, PILC* y PILC/MU.

tipo II pero con valores de adsorción menores en comparación a la AN con una significativa disminución de la adsorción a bajas presiones relativas, lo cual indica que el proceso de extrusión afecta las propiedades de la AN, estos resultados son coherentes con lo visto por DRX en donde el espaciado d_{001} se ve afectado. Ambas presentan una histeresis H4.

En la Fig.4.19 se presentan las isotermas correspondientes a PILC y PILC* y PILC/MU. Son isotermas tipo II para PILC y PILC*, con una marcada diferencia en la cantidad adsorbida a presiones relativas bajas características de presencia de microporos. Esto indica que se dio un cambio en la porosidad de la PILC cuando fue incorporada a MU. Esto puede deberse a la interacción de la PILC con el PVA el cual puede introducirse entre las láminas de la arcilla y luego de descomponerse por el tratamiento térmico generando una ruptura parcial de la estructura de la PILC. Ambas muestras presentan un leve ciclo de histeresis tipo H4. En el caso de la muestra PILC/MU la isoterma muestra un perfil similar al que presentó MU, isoterma tipo II con muy baja adsorción a presiones bajas lo que indica la ausencia de microporos. Esto es concordante con la baja carga de PILC sobre el monolito MU.

En la Tabla 4.9 se muestran los resultados de las propiedades texturales para los soportes. Efectivamente hay una disminución del área específica BET cuando se realiza el proceso de extrusión del monolito, reflejado en una importante disminución del volumen de microporo y volumen total de poro en comparación con la AN. Por otro lado, el proceso de pilareado fue efectivo, alcanzando para la PILC un valor de área específica

Tabla 4.9. Propiedades texturales de los soportes preparados a partir de arcilla natural.

| Muestra | S_{BET}^2 (m ² /g) | $V_{micropore}^3$ (cm ³ /g) | V_{Total}^3 (cm ³ /g) |
|---------|------------------------------------|---|---------------------------------------|
| AN | 25 | 0.004 | 0.076 |
| MU | 6 | 0.001 | 0.021 |
| PILC | 235 | 0.097 | 0.167 |
| PILC* | 131 | 0.054 | 0.124 |
| PILC/MU | 10 | 0.003 | 0.018 |

BET de 235 m²/g, con un marcado aumento en el volumen de microporo.

Al realizar el proceso de washcoating, el área de la PILC se vio afectado con una disminución del volumen de microporo y el volumen total de poro. Esto es debido a la interacción de la PILC con el PVA. Sin embargo, esta modificación aun permitió que se diera un incremento a 10 m²/g del valor de área específica para el monolito MU.

La distribución de tamaño de poro (Fig. 4. 20. a) para la AN muestra la presencia de mesoporos y macroporos que luego del proceso de extrusión disminuyen

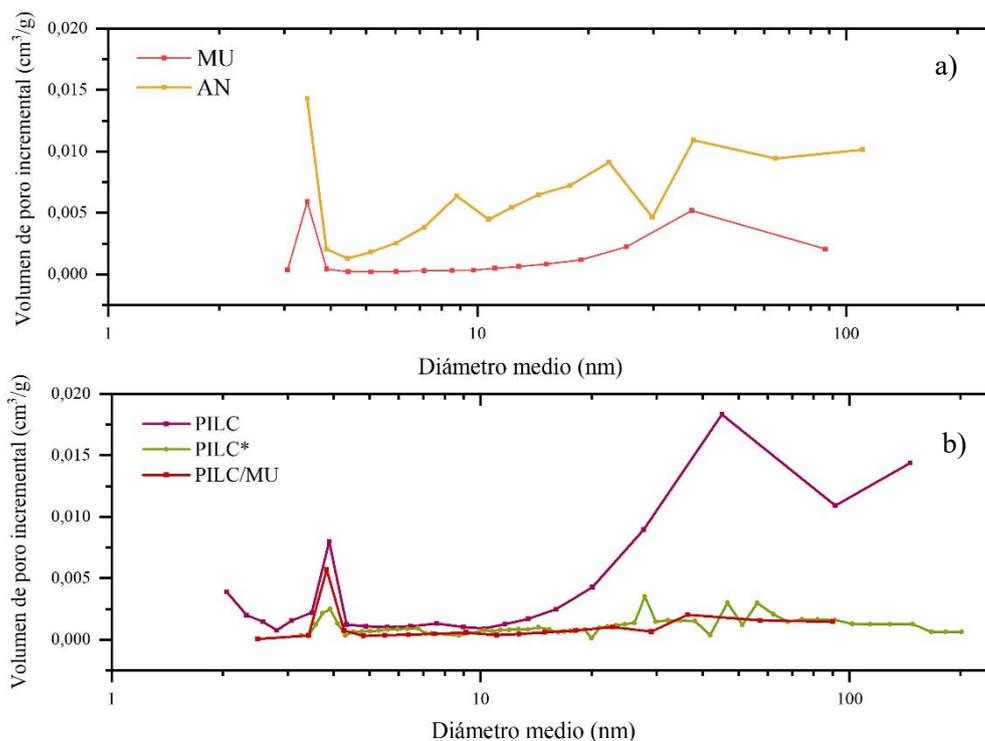


Figura 4.20. Distribución de tamaño de poro. a) AN y MU. b) PILC, PILC* (residuo de washcoating) y PILC/MU.

drásticamente. En la Fig. 4.20. b) se observa para la PILC la presencia de microporos, mesoporos y macroporos los cuales son modificados una vez que se incorpora al monolito, la interacción de la PILC con el PVA y luego el proceso térmico generan un colapso de los poros de mayores tamaños.

4.4.6. Microscopía electrónica de barrido

El estudio microestructural de AN se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y se estudió su composición superficial mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS), estos resultados se muestran en la Fig. 4.21 y la Tabla 4.10.

Se observa en la Fig. 4.21. a) los gránulos de AN. Se determinó la composición en tres zonas diferentes, identificadas como 1, 2 y 3 (Tabla 4.10. a).

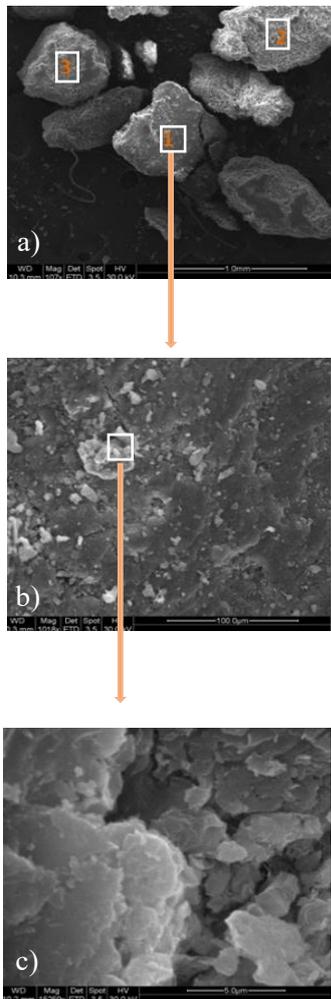


Figura 4. 21. Imágenes MEB de AN a diferentes magnificaciones. a) x107, b) x1018 y c) x1525.

Tabla 4.10.a. Composición elemental por EDS de AN.

| Elemento | % peso zona 1 | % peso zona 2 | % peso zona 3 |
|-----------|---------------|---------------|---------------|
| O | 30.43 | 29.26 | 23.87 |
| Mg | 2.06 | 2.73 | 0.98 |
| Al | 10.75 | 10.58 | 9.84 |
| Si | 45.62 | 46.80 | 45.21 |
| Ca | 5.57 | 3.34 | 10.02 |
| Ti | 1.41 | 0.64 | 3.74 |
| Fe | 4.15 | 6.64 | 6.35 |

Tabla 4.10.b. Composición elemental por EDS de AN a diferentes magnificaciones.

| Elemento | % peso x1018 | % peso x1525 |
|-----------|--------------|--------------|
| O | 31.51 | 34.64 |
| Mg | 2.84 | 2.80 |
| Al | 11.24 | 11.03 |
| Si | 45.36 | 43.40 |
| Ca | 3.58 | 3.33 |
| Fe | 5.47 | 4.80 |

Se puede observar que los valores para cada elemento son similares en las tres zonas a excepción de Ca, Mg, Ti y Fe. Esto está de acuerdo con las características ya mencionadas para la AN, la cual es una arcilla rica en montmorillonita cálcica con presencia de Mg. Se evidencia nuevamente la presencia de Fe en la muestra.

En la Fig. 4.21.b se realizó ampliación del granulo de la zona 1. Se comienza a observar la morfología en escamas características de las arcillas. Al realizar una imagen de mayor ampliación Fig. 4.21.c se evidencia la presencia de escamas en AN. En la Tabla 4. 10. b se observa que la composición de toda la imagen en Fig. 4.21.c (x1525) es similar a la composición observada en la imagen Fig. 4.21.b (x1018), demostrando esto la homogeneidad de AN.

Las imágenes MEB de MU (Fig. 4.22) muestran la formación de canales definidos de tamaño de 1.9 mm x 1.9 mm. El espesor de las paredes de los canales es de similar magnitud en toda la sección analizada, siendo este de 0.43 cm aproximadamente. No se observan grietas ni orificios en la estructura monolítica. Esto sugiere que el proceso de secado y calcinación fue el adecuado.

En la Fig. 4.23 se muestra la morfología de un canal de MU, en la Fig.4.23 a) se muestra la superficie del canal y en la Fig. 4.23.b, c, d y e) se muestra el interior de la pared del canal a diferentes magnificaciones. La morfología de la superficie del canal de MU es escamosa. Mientras que no se evidencia la misma característica en la parte interna de las paredes de los canales. La morfología en la zona interna de las paredes está de acuerdo con lo observado por DRX donde hay una afectación de la estructura de AN con

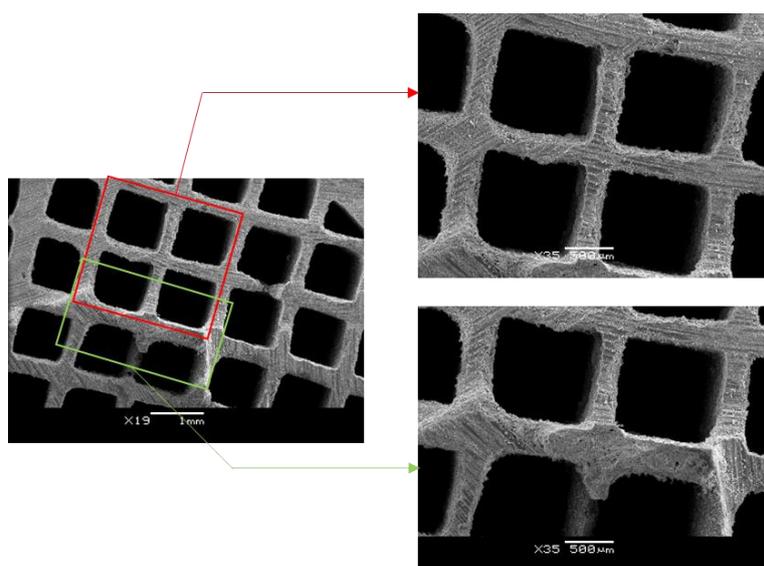
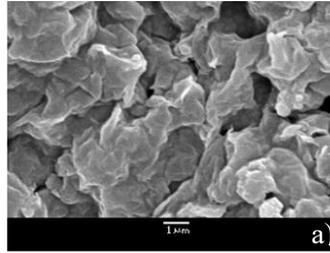
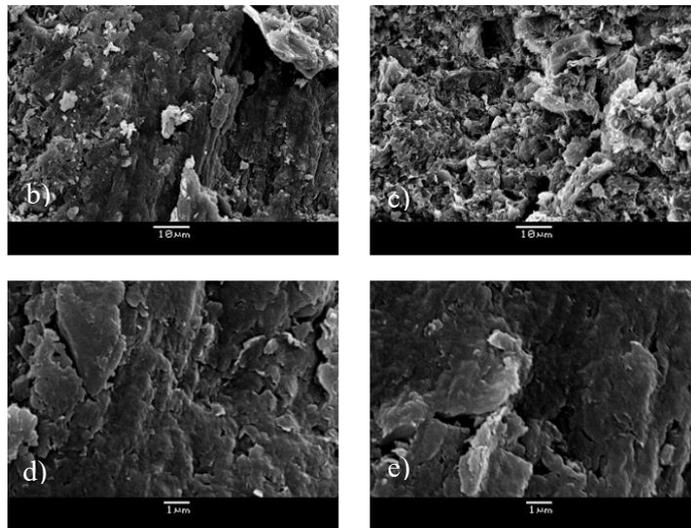


Figura 4.22. Microfotografías MEB de MU.

Superficie paredes de MU



Interior de paredes de MU



PILC

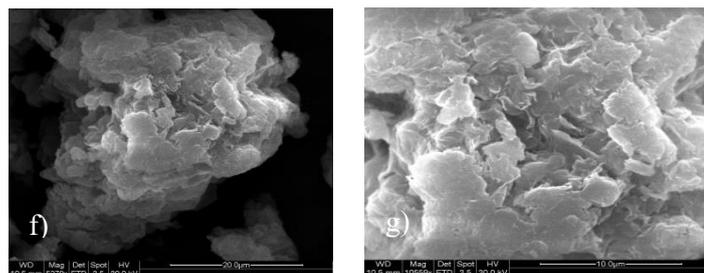


Figura 4.23. Microfotografías MEB de MU a), b), c), d) y e) y PILC f) y g).

un mayor desorden de las capas de arcilla. En la Fig. 4.23. f y g se muestra la micrográfca de PILC, donde se evidencia la morfología en capas característica de las montmorillonitas.

El análisis cuantitativo mediante EDS de AN y de PILC se muestra en la Tabla 4.11. Los resultados confirman la ausencia de cationes calcio en la PILC, presentes en la AN, evidenciándose el efecto del intercambio catiónico en la misma por el proceso de

pilareado. Un aumento en el porcentaje de aluminio en la PILC verifica también la efectividad del intercambio catiónico del calcio por el polición de aluminio. De esta forma se verifica nuevamente la generación de un sólido microporoso de alta área superficial, partiendo de una montmorillonita natural.

Tabla 4.11. Composición elemental por EDS de la arcilla natural (Fig.4.21.c) y la arcilla pilareada (Fig.4.23.f).

| Elemento | AN | PILC |
|-----------|---------------|---------------|
| | Zona completa | Zona Completa |
| O | 34.64 | 34.42 |
| Mg | 2.80 | 1.87 |
| Al | 11.03 | 18.92 |
| Si | 43.40 | 34.38 |
| Ca | 3.33 | 0.00 |
| Fe | 4.80 | 4.50 |

En la Fig. 4.24 se muestran las imágenes MEB obtenidas para PILC/MU. Se puede observar un depósito irregular de PILC sobre las paredes del monolito. Esta disposición del depósito puede deberse a las condiciones preparativas en la que se realizó el secado del precursor de PILC/MU.

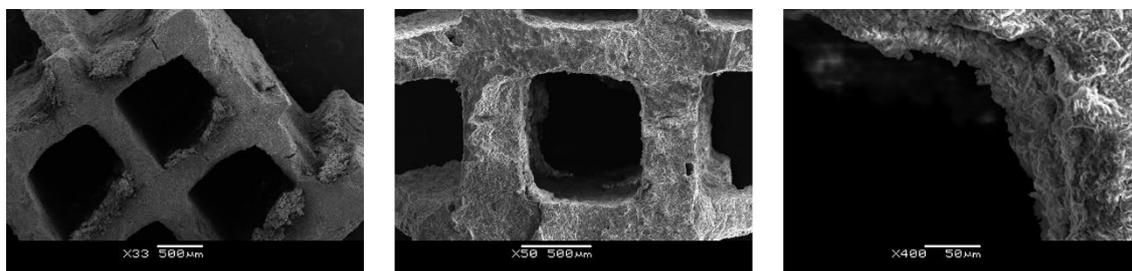


Figura 4.24. Micrografías MEB de PILC/MU.

4.4.7. Microfluorescencia de rayos X

Mediante microfluorescencia de rayos X (uFRX) se determinó la composición superficial de AN y MU. En la Fig. 4.25 se muestra el análisis realizado, donde una zona de la muestra se divide en 100 puntos y en cada uno de ellos se realiza un espectro composicional. Se adjunta la distribución de puntos seleccionados. Una de las principales diferencias que se puede observar entre ambos gráficos es la presencia de P en la muestra MU, esto está de acuerdo con el uso de fosfato de aluminio como aditivo para la extrusión.

En ambos gráficos se observa la presencia de Fe en valores cercanos a los reportados previamente y la presencia de Zn, Mn, K, Sr, Zr y Ba, (menos del 1% en masa).

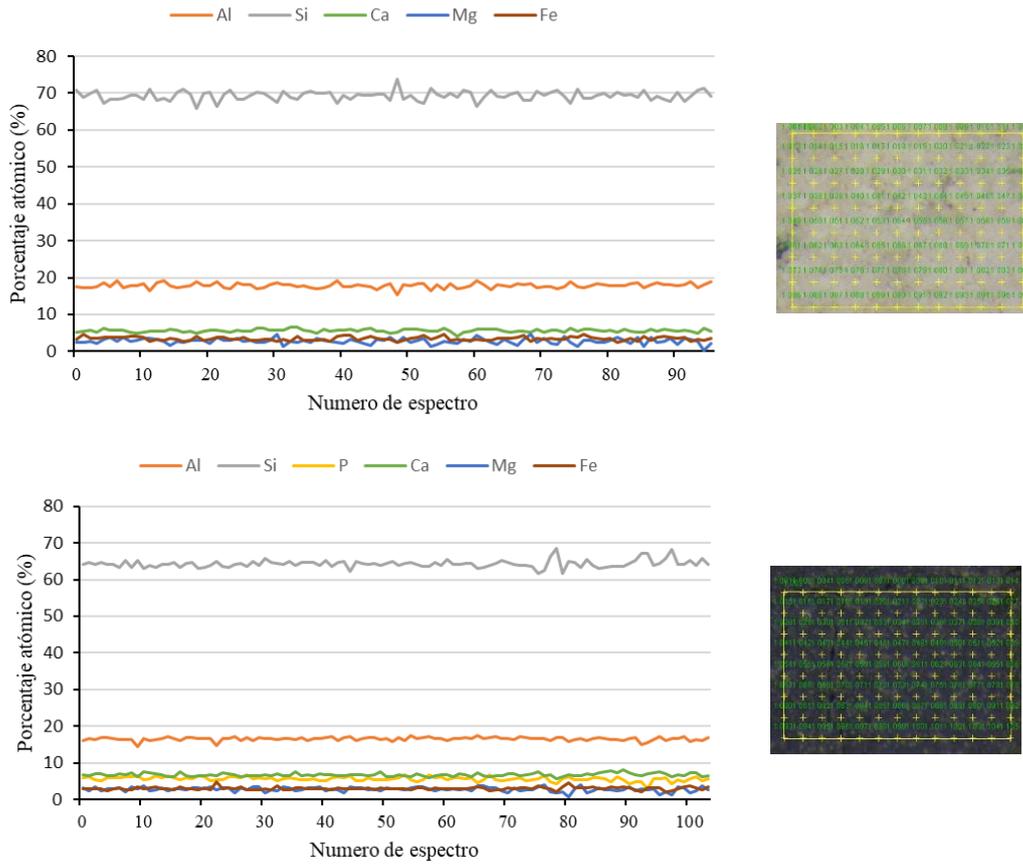


Figura 4.25. Microfloreescencia de rayos X de arcilla natural y el monolito MU.

En la Fig. 4.26 se muestran microfotografías de PILC/MU realizadas por uFRX. Se observa la distribución de P a lo largo de las paredes de los canales de MU. Esto junto a los resultados descritos anteriormente indican que se logró homogenizar los aditivos adicionados en la pasta que se extruyó. Mediante esta técnica las zonas recubiertas por PILC corresponden a aquellas en las que la proporción de Al/Ca aumenta. Esto se evidencia en las zonas cercanas a los bordes de los canales PILC/MU.

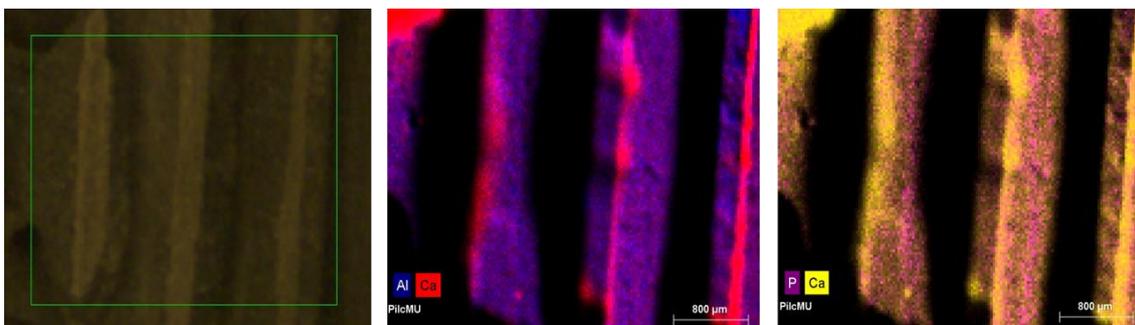


Figura 4.26. Microfloreescencia de RX de PILC/MU, con detección de Al, Ca y P.

La arcilla natural obtenida directamente del yacimiento uruguayo presentó propiedades muy interesantes para su uso como materia prima en la preparación de soportes catalíticos. Particularmente la preparación de soportes monolíticos recubiertos fue posible, comprendiendo como se ven afectados los componentes individuales (monolito, PILC). En este apartado se mostró que la arcilla natural, es de gran pureza, cuyo componente principal es una montmorillonita cálcica. Se logró obtener estructuras monolíticas resistentes durante el desarrollo de los procesos de caracterización como los de evaluación catalítica. La mayor afectación en los monolitos se presentó en el proceso de secado, el cual luego de su optimización, permitió que no se generaran grietas ni perforaciones en los canales de los monolitos. La fase montmorillonítica, siguió presente en los catalizadores, con una estructura TOT similar a la observada en MU.

Las propiedades plásticas que presentó esta arcilla no eran las convenientes para aplicar el proceso de extrusión directamente, por lo cual fue necesario agregar aditivos para tener las propiedades adecuadas. Pero con cantidades pequeñas de estos aditivos se logró extruir la mezcla y obtener los monolitos MU. La detección de la fase Al-Fe(H₂PO₄) en los catalizadores soportados indican que esta especie está en el seno de la estructura del monolito, lo cual es coherente con la coloración oscura observada en la totalidad del monolito. Se ha reportado la preparación de monolitos a partir de arcillas en los que no es necesario la adición de aditivos o que la función de la arcilla es como aditivo de unión en la mezcla. Es así como, Bellido-Milla *et al.* [43] prepararon monolitos a partir de una arcilla de origen marroquí, cuya composición era una mezcla de illita y esmectita, donde solo se adicionó agua a la arcilla previo a la extrusión. Chafik, *et al.* [44] prepararon monolitos a partir de una arcilla rica en calcita, en la que tampoco fue necesario colocar aditivos. En el caso de los monolitos preparados a partir de arcilla rica en montmorillonita son muy pocos los reportes. Jandosov *et al.* [45] prepararon monolitos usando la carbonización de la cáscara de arroz e incorporando una montmorillonita cálcica como agente de unión. Sanabria. *et al.* [46] prepararon monolitos mezclando una bentonita (rica en montmorillonita), con la misma bentonita pilareada, adicionando únicamente agua. Estos grupos de investigación obtuvieron monolitos de diferente geometría, pero todos viables para su aplicación. En el caso de la arcilla natural usada en esta tesis, se buscó previamente lograr los valores de límites de Atterberg que garantizaban una buena extrusión, es por esto por lo que se adicionó un 10% de glicerina y un 1.6% de fosfato de aluminio. Por tanto, la mezcla es más de un 85% de arcilla natural. El requerimiento de adicionar aditivos responde a que las arcillas aun clasificadas dentro de un mismo grupo,

como es la montmorillonita, pueden presentar diferentes sustituciones isomórficas dentro de su estructura, lo cual hace que cambie su carga superficial y esto afecte a las propiedades plásticas. En el caso de la arcilla natural se conoce que tiene una capacidad de intercambio catiónico de 112 meq/g [28], para la bentonita mencionada anteriormente el valor de capacidad de intercambio catiónico es de 74 meq/g. Esto indica que la arcilla natural tiene una mayor carga en su superficie y por tanto sería capaz de albergar mayor cantidad de aguas, esto puede ser un factor que indique mayor plasticidad a la arcilla natural lo cual también indica una retención de agua mayor que se traduce en una mayor contracción al secado y una elevada ductilidad [34], lo cual desfavorece al proceso de obtención de soportes por extrusión. Se debe tener en cuenta que es posible modificar el tamaño de la partícula de arcilla natural para lograr valores de límite líquido e índice de plasticidad que permitan la ausencia de aditivos para la preparación del monolito.

La modificación de la arcilla natural por pilareado generó una PILC de buenas propiedades texturales, con un área superficial mayor a la determinada para la arcilla natural, siendo 235 m²/g para la PILC y 25 m²/g para la arcilla natural, lo que demostró la efectividad del proceso de pilareado. La efectividad del aumento de área específica radica en que la arcilla natural está formada principalmente de una montmorillonita, previamente se explicó en este capítulo las características estructurales que permiten aplicarle el proceso de pilareado. La pilarización llevada a cabo en esta tesis implicó la preparación del agente pilareante, el intercambio iónico de los cationes intercapa de la arcilla y la formación de pilares por el proceso térmico. Esta metodología ha sido aplicada previamente por nuestro grupo de trabajo, es así como se han obtenido PILCs con pilares de aluminio a partir de la misma arcilla natural con variadas áreas específicas, las cuales tuvieron valores de 269 m²/g [47], 287 m²/g [48], 374 m²/g [29] y 256 m²/g [49]. El valor de área específica para la PILC obtenida para el recubrimiento de los monolitos fue levemente inferior a las reportadas por el grupo de trabajo. Estos resultados indican que, aun aplicando un proceso bajo el mismo protocolo y usando el mismo material de partida, la generación de pilares y por tanto el aumento del área específica puede variar. Esto es porque el proceso es sensible a factores como las condiciones experimentales (tiempo, masa final de PILC y temperatura), del envejecimiento del agente pilareante y del propio proceso de pilareado. Los parámetros texturales obtenidos para la PILC se encuentran en valores intermedios a los reportados por otros investigadores y resumidos en la Tabla 1.5 de esta tesis.

Así mismo, las propiedades texturales de la PILC se modificaron cuando fue incorporada al monolito MU. La interacción con agentes químicos como el polivinilalcohol y el posterior tratamiento térmico generó una disminución del área específica. S.J. Baloyi y J.A. Moma [50] incorporaron por washcoating una arcilla pilareada con pilares de óxido de aluminio y óxido de zirconio (Al/ZrPILC) a un monolito de cordierita. En este catalizador se logró una carga del 39% de Al/ZrPILC luego de cinco ciclos de recubrimiento, pero por difracción de rayos X no se pudo identificar la fase de Al/Zr PILC. Dichos autores plantean que se origina una distorsión de la estructura de la Al/ZrPILC generada en el proceso de washcoating. En esta tesis se evaluó cómo se afectaba la PILC luego del proceso de washcoating, demostrando que el pico del espaciado d_{001} se mantenía (difractograma de rayos X de PILC*, Fig. 4.17), pero es posible que el bajo porcentaje de PILC sobre el MU sea el causante de la ausencia de este pico en el difractograma de rayos X de PILC/MU.

El proceso de recubrimiento del monolito por washcoating presenta una serie de particularidades que inciden en la forma en que queda dicho recubrimiento, esto es el tamaño de partícula, el agente de unión, los ciclos de incorporación y los procesos de secado y calcinación [51]. En esta tesis, se utilizó una PILC con un agregado de partícula (d_{50} 18,2 μm) mucho mayor al recomendado para estos procesos (2 μm). Una molienda de la PILC rompería la estructura lograda por el proceso de pilareado, por tanto, no sería adecuado realizarla. Para garantizar una buena adhesión al monolito por parte de la PILC es que se adicionó PVA. Se observó que tres ciclos de washcoating generaba un recubrimiento menos estable sobre el MU, esto es debido a que se va modificando la concentración del lodo, lo que genera depósitos más densos sobre las paredes del monolito, con la consecuencia de que su adherencia va disminuyendo [52]. Zamaro *et al.* [51] evaluaron el recubrimiento de una cordierita con una zeolita, observaron que generaba un mejor recubrimiento cuando se realizaba solamente una inmersión en un lodo con una elevada concentración de zeolita (40% en peso en el lodo). En esta tesis la concentración de la PILC en el lodo fue del 1.6% en peso y se encontró que el mejor recubrimiento se lograba con un solo ciclo de inmersión.

Por lo visto anteriormente se demostró que la arcilla natural obtenida del Bañado de Medina de Uruguay puede ser utilizada para la preparación de soportes catalíticos en polvo, monolíticos y monolíticos recubiertos.

4.5. Catalizadores de MnOx sobre soportes de arcilla natural

A partir de AN se prepararon tres soportes, dos monolíticos MU, PILC/MU y uno en polvo PILC, los tres con diferentes características. La viabilidad del uso de estos soportes en la descomposición de COVs es uno de los principales objetivos de esta tesis. Para poder evaluar esto sobre cada tipo de soporte se depositó MnOx como fase activa, el que tiene reconocida actividad en la descomposición de COVs [53].

Los óxidos de manganeso en su fase pura se caracterizan por su baja área específica [54, 55], por lo que se espera una mejora en la reactividad del catalizador al ser soportado. Si bien el objetivo principal de esta tesis es el estudio de catalizadores monolíticos, es de especial interés evaluar a la arcilla natural modificada por pilareado como soporte catalítico ya que luego será con lo que se recubra a los monolitos. Por tanto, en primera instancia se evaluó el efecto en el desempeño catalítico de dos cargas de MnOx sobre PILC. Luego se evaluó, cómo afectan uno y dos ciclos de incorporación de fase activa al soporte monolítico MU y por último cuál fue el efecto en el depósito de la fase activa y la reactividad cuando el soporte monolítico está recubierto por PILC. De esta forma se evaluó la versatilidad del uso de una arcilla natural uruguaya en la preparación de catalizadores soportados.

4.5.1. Catalizadores de MnOx sobre arcilla pilareada

En esta sección se presenta la preparación, caracterización y evaluación catalítica de catalizadores de MnOx sobre la arcilla natural pilareada (PILC). Los resultados obtenidos permiten evaluar si la PILC preparada a partir de AN es viable como sólido de alta superficie donde se depositará la fase activa. Para esto se prepararon dos catalizadores de MnOx sobre una arcilla pilareada con relaciones másicas diferentes y se analizó su efecto en la combustión catalítica de acetona y de propano, elegidas como moléculas modelo de COVs.

4.5.1.1. Preparación de catalizadores

Para la síntesis de los catalizadores de MnOx sobre PILC se preparó una nueva arcilla pilareada a partir de la arcilla natural, a la que se le denominó PILC2, ésta fue preparada según la metodología descrita en la sección 4.3.1. de esta tesis. La incorporación de la fase activa fue mediante el método de precipitación in situ sobre la PILC2. Para esto a una solución de nitrato de manganeso tetrahidratado (Fluka, 99.0%)

0.05 mol/L se le incorporó una cantidad adecuada de PILC2, la mezcla se agitó vigorosamente (320 rpm) por 5 min, posteriormente se llevó a sequedad con agitación en plancha calefactora a 100 °C. Luego, se secó en estufa a 100 °C por 24 h y se calcinó a 700 °C, en atmósfera estática de aire con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Las condiciones de calcinación fueron seleccionadas en función de ensayos termogravimétricos de los precursores de los catalizadores. Se prepararon catalizadores con dos relaciones máxicas de MnOx%-PILC2%, una baja y otra alta: 5%-95% (MnP5), 20%- 80% (MnP20).

4.5.1.2. Caracterización

Los catalizadores MnP5 y MnP20 fueron caracterizados, como así también el propio soporte PILC2, para evaluar una posible modificación de éste último por el proceso térmico aplicado.

Análisis termogravimétricos

En la Fig.4.27 se muestra el análisis termogravimétrico del nitrato de manganeso, calentado desde temperatura ambiente hasta 900 °C, a una velocidad de 5 °C/min. El termograma muestra tres eventos de pérdida de masa. Uno hasta los 150 °C debido a la pérdida de agua, otro entre 120 °C y 300 °C de gran magnitud, correspondiente a la descomposición del nitrato de manganeso, con la formación del óxido de manganeso y

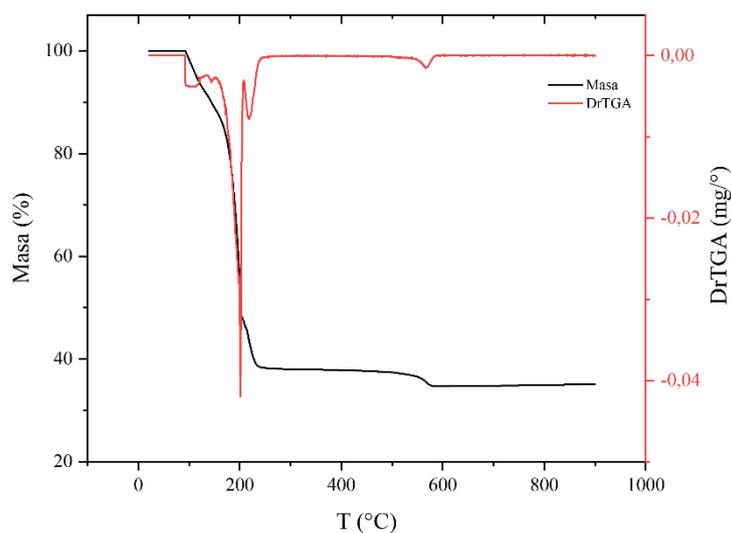


Figura 4.27. Termograma de nitrato de manganeso, de temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de 5°C/min.

por último un tercer evento más pequeño entre los 550 °C y 600 °C. El Mn presenta variados estados de oxidación, la formación de un óxido determinado quedará condicionada por la temperatura y el tiempo de calcinación como así también del entorno en que se encuentre el precursor de este. De acuerdo con lo reportado acerca de la formación de MnOx a diferentes temperaturas [56, 57], se puede establecer que posiblemente en el segundo evento se forme MnO₂. Este presenta varias formas estructurales de diferente reactividad frente a COVs, siendo la más estable termodinámicamente la fase β-MnO₂. A temperaturas en el entorno de los 500 °C este óxido se descompone en presencia de O₂ para formar α-Mn₂O₃ o γ-Mn₂O₃. Esto podría ser lo que sucede en el tercer evento observado en el termograma. La formación de Mn₃O₄ se da a temperaturas cercanas a los 1000 °C [58].

El cálculo de pérdida de masa a partir del termograma del nitrato de manganeso permite inferir que a temperaturas inferiores a 500 °C los resultados concuerdan con la formación de MnO₂, mientras que, a 900 °C, los resultados de pérdida de masa concuerdan con la formación de Mn₂O₃. Estos resultados se presentan en la Tabla 4.12. En esta se calcula el % de pérdida de masa teórica que se da cuando se parte de nitrato de manganeso hidratado y se forman los diferentes óxidos de manganeso. Por otro lado, se informa cuál es la pérdida de masa experimental obtenida a los 500 °C, los 900 °C y a los 700 °C, esta última por ser la temperatura final de calcinación de los catalizadores MnPx.

Tabla 4.12. % pérdida de masa teórica según fase de MnOx formado y % de pérdida de masa experimental obtenida del termograma de la Fig. 4.27.

| MnOx | % Pérdida de masa teórica | Temperatura (°C) | % Pérdida de masa experimental |
|--------------------------------|---------------------------|------------------|--------------------------------|
| MnO ₂ | 65.4 | 500 | 65.9 |
| Mn ₂ O ₃ | 68.5 | 900 | 67.4 |
| Mn ₃ O ₄ | 69.6 | 700 | 67.9 |

Los termogramas de los precursores de los catalizadores MnP5 y MnP20 (Fig. 4.28.a) presentan similares perfiles de pérdida de masa hasta 600 °C en donde se observa una notoria diferencia, con una mayor pérdida de masa para el precursor MnP20, lo cual es esperable dada la diferencia en la carga de fase activa incorporada. Para ambos

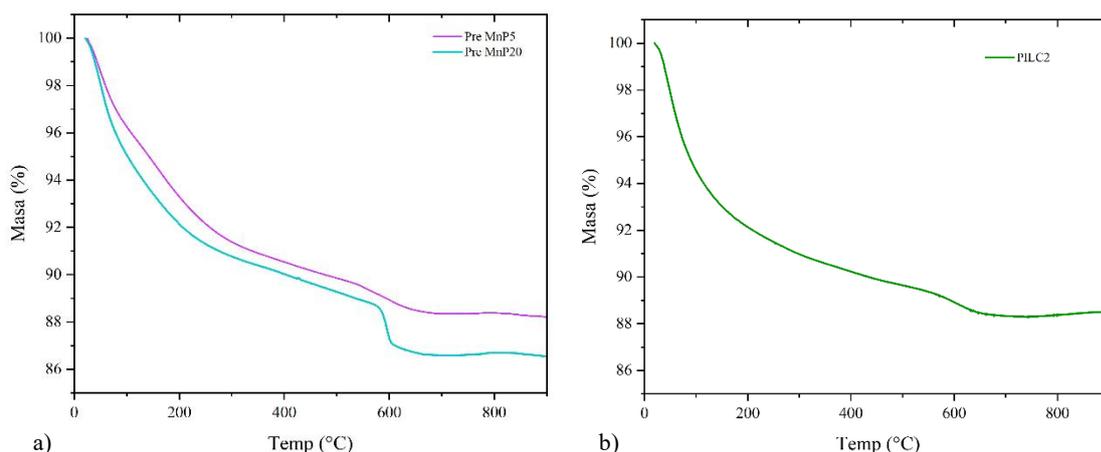


Figura 4.28. Termograma de precursores de MnP5 y MnP20 a) y del soporte PILC2 b) ambos evaluados de T ambiente hasta 900°C a una velocidad de 5°C/min.

precursos la masa permanece constante a partir de los 700 °C, temperatura que fue seleccionada para calcinar a los precursores soportados y que favorece la formación de Mn_2O_3 . A partir de los termogramas de los precursores se puede corroborar que es posible que se dé una interacción entre el soporte y la fase activa cuando la carga es elevada. Es así como para el precursor de MnP5, la variación de masa durante el proceso de calcinación está de acuerdo con las variaciones de masa de los componentes individuales (fase y soporte). En cambio, para el precursor MnP20 la variación de masa dada por el efecto del aumento de la temperatura es menor a la calculada teóricamente a partir de los componentes individuales, esto puede ser un indicativo de la interacción fase/soporte. Cabe destacar que la metodología de precipitación que fue utilizada para estos catalizadores garantiza que la totalidad de Mn incorporado forme parte del catalizador final. Por tanto, es necesario observar las posibles fases que puedan estar presentes y qué particularidades tiene la porosidad del catalizador MnP20. Para el caso de MnP5 se puede estimar la relación entre la masa final obtenida teóricamente y la experimental para posibles MnO_x formados. Como resultado se obtiene una relación de 1 para la fase Mn_2O_3 , siendo entonces esta fase la más probable de encontrar. Este cálculo no es posible realizarlo para MnP20 dado su interacción soporte /fase activa, por tanto, por este método no es posible predecir las fases presentes.

La temperatura de calcinación es 100 °C mayor que la aplicada para la calcinación del soporte PILC2, por tanto, es esperable que pueda observarse un efecto en la estructura del soporte. Por esto se realizó un termograma a la PILC2 (Fig. 4.28. b), en él se observa

una pérdida de masa continua hasta 700 °C, luego la masa permanece constante. A temperaturas entre 600 °C y 700 °C la PILC2 pierde menos de un 1% de masa. Esta variación de masa es debido a la deshidroxilación de las láminas de arcilla, que pueden afectar a la estabilidad de los pilares. Guerra *et al.* [59] observaron este comportamiento en arcillas pilareadas con aluminio calcinadas a 600 °C detectando una disminución del espaciado basal d_{001} en comparación con las arcillas calcinadas a 450 °C. Por tanto, es de esperar que parte de la estructura se vea afectada por el proceso térmico aplicado en la preparación de los catalizadores soportados. La obtención de catalizadores a temperaturas mayores de calcinación que la del propio soporte, se ha reportado en publicaciones referentes a arcillas [60].

Difracción de rayos X

Mediante el difractograma de Rayos X del MnOx obtenido a partir de la calcinación de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ en las mismas condiciones que las aplicadas a los catalizadores MnPx, se observa que la fase cristalina presente es Mn_2O_3 Bixbyta con picos definidos en el en torno a 23 °, 33 °, 38 ° y 55° de 2θ (Fig. 4.29) [61], este resultado está de acuerdo a lo observado en el termograma del precursor de MnOx.

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores MnPx presentaron los picos

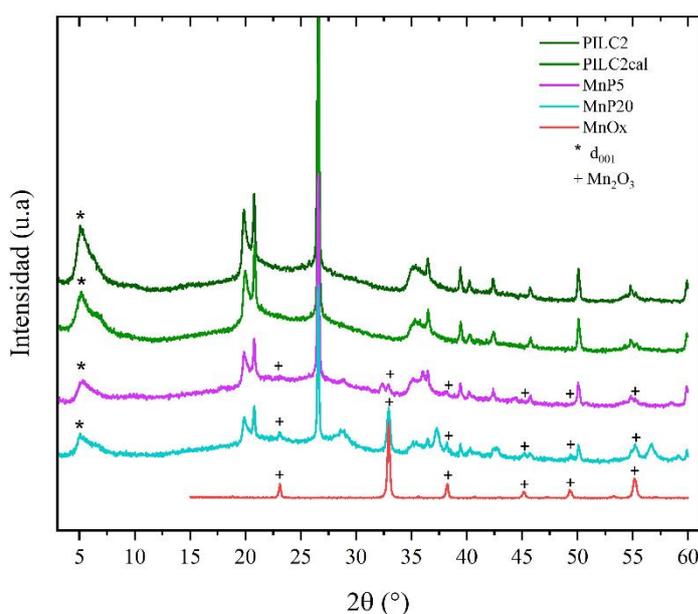


Figura 4.29. Difractograma de rayos X del soporte PILC2 y PILC2calcificada (PILC2cal), los catalizadores soportados (MnP5, MnP20) y el catalizador másico (MnOx).

correspondientes a la fase Mn_2O_3 y MnO_2 con picos en el entorno de los 18° , 29° , 38° , 42° , 49.8° y 56.3° de 2θ [62]. Es interesante destacar que las fases en MnP5 fueron detectadas, aun con una baja carga de fase activa. Esto sugiere la presencia de una fase cristalina. Para ambos catalizadores la presencia de MnO_2 sugiere nuevamente una interacción entre la fase activa y el soporte, ya que la fase activa en las mismas condiciones de calcinación solo presento los picos correspondientes a Mn_2O_3 .

La PILC2 presenta un espaciado d_{001} de 17.3 \AA , similar a la obtenida para el soporte PILC (17.5 \AA), siendo coherente con los resultados obtenidos cuando se utiliza un polication Al_{13} como agente pilareante en montmorillonitas [41]. Para evaluar cómo se afecta la calcinación adicional al soporte es que se compara el difractograma de PILC2 y de PILC2cal, este último corresponde a la muestra PILC2 calcinada con el mismo programa de calentamiento que el aplicado a la síntesis de catalizadores (Fig. 4.29). El difractograma de rayos X correspondiente a PILC2cal no presenta una modificación notoria de la posición del pico a 2θ , siendo de 17.0 \AA . Se observa una disminución de la intensidad relativa del pico y un aumento del ancho del pico, con un hombro a valores en el entorno de 6° de 2θ . Esto sugiere que la posible deshidroxilación de las láminas de la arcilla pudo ocasionar un leve colapso de la estructura, mediante la pérdida de estabilidad de los pilares [59]. Esto puede llevar a una afectación en las propiedades texturales de la PILC2 en el proceso de síntesis de los catalizadores.

Por otro lado, se observa en los difractogramas de MnP5 y MnP20 la presencia del pico correspondiente al espaciado d_{001} de la PILC2, de base más ancha y asimétrica. Esto se encuentra en concordancia con lo observado previamente sobre una posible afectación de la estructura del soporte. Así mismo, para estos catalizadores no se distingue claramente el hombro a los 6° de 2θ , esto puede sugerir una interacción fase activa/soporte que favorezca a la estabilidad de la PILC2 al aplicarle el proceso de calcinación.

Fisisorción de N_2

Las isothermas de fisisorción de N_2 para los catalizadores MnPx como así también para el soporte PILC2 se muestran en la Fig. 4.30. Se adiciona el correspondiente a la PILC2cal para observar si hay un posible deterioro en el soporte de las propiedades texturales luego de la calcinación. La isoterma de la PILC2 es de tipo II con histéresis tipo H4, con una elevada cantidad adsorbida a bajas presiones relativas indicando la

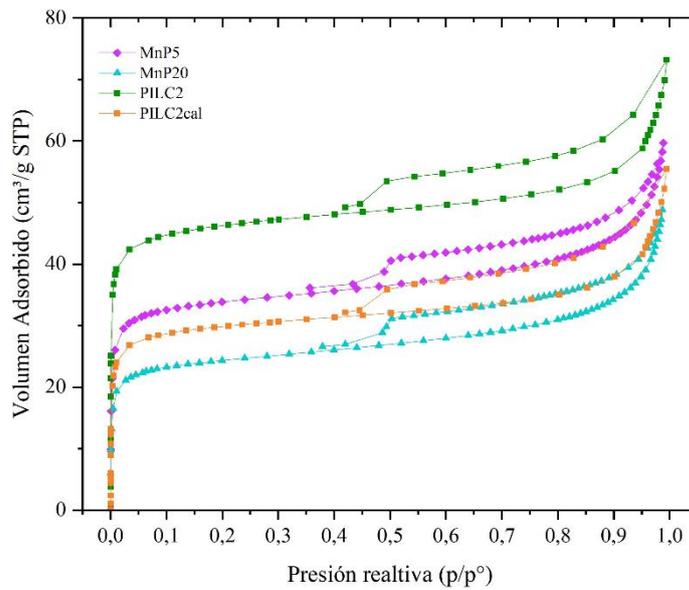


Figura 4.30. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras PILC2 y PILC2calcificada (PILC2cal), los catalizadores soportados (MnP5, MnP20).

presencia de microporos. Al aplicarle el proceso de calcinación a la PILC2 se observa que el tipo de isoterma se mantiene, pero hay una disminución de la cantidad adsorbida a bajas presiones relativas. Esto indica que se ha perdido parte de la microporosidad, lo cual es coherente con lo observado por los resultados obtenidos mediante el análisis por DRX y TGA del PILC2cal, donde se tiene un cierto colapso de la estructura. Esto se refleja en la disminución del área específica BET (Tabla 4.13), en la que se informa que el área específica BET para la PILC2 es de $181 \text{ m}^2/\text{g}$ pasando a $115 \text{ m}^2/\text{g}$, con una disminución del volumen de microporo, disminuyendo de $0.058 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0.036 \text{ cm}^3/\text{g}$. En comparación con los resultados de área específica obtenidos para PILC se observa que, para esta última, el valor es mayor ($235 \text{ m}^2/\text{g}$). Esto podría indicar que el proceso de pilareado para la PILC fue más efectivo que para PILC2. En este sentido el proceso de pilarización es muy sensible a los factores experimentales en cada etapa del proceso. En este caso ambas arcillas fueron pilareadas en las mismas condiciones de tiempos y temperaturas, pero se partió de una masa mayor de arcilla natural. Este cambio implicó un ajuste de las cantidades de cada componente (arcilla y agente pilareante) pero no se ajustaron los tiempos de envejecimiento del agente pilareante y de la hidratación de la propia arcilla. Estos factores pudieron afectar al proceso de pilareado de la arcilla con la consecuencia de una disminución del área específica para la PILC2.

Tabla 4.13. Propiedades texturales de catalizadores soportados sobre PILC2.

| Catalizador | S _{BET} (m ² /g) | V _{total} (cm ³ /g) | V _{microporo} (cm ³ /g) |
|-------------|--------------------------------------|---|---|
| PILC2 | 181 | 0.075 | 0.058 |
| PILC2cal | 115 | 0.064 | 0.036 |
| MnOx | 5 | 0.040 | 0.000 |
| MnP5 | 131 | 0.095 | 0.045 |
| MnP20 | 93 | 0.077 | 0.031 |

Los catalizadores soportados presentaron isotermas tipo II de similares características a la PILC2 con histéresis tipo H4. Es interesante observar que, al incorporar la fase activa a la PILC2, el efecto en las propiedades texturales es levemente menor que en ausencia de esta, cuando la carga de fase activa es baja. En este sentido se puede establecer que hay una interacción entre la fase activa y el soporte que podría favorecer a disminuir el deterioro estructural de la PILC2. Al colocar una mayor cantidad de fase activa se observa una disminución en la adsorción a presiones relativas bajas indicando que parte de los microporos no se encuentran disponibles ya sea por el colapso de la estructura o por el efecto del llenado o taponamiento de estos poros por la fase activa. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Gandía *et al.* [63]. Este grupo estableció que hay una afectación de los poros y en particular de los microporos cuando se le incorpora por impregnación a humedad incipiente una solución de Mn(NO₃)₂. Este grupo de investigadores incorporó un 10% de fase activa sobre una arcilla montmorillonita pilareada con óxido de aluminio, con posterior calcinación a 500 °C por 4 h. La incorporación de la fase activa presentó una disminución del 30% del área de la arcilla pilareada original, siendo este un valor muy próximo al obtenido en el caso de MnP5. Para el caso de MnP20 con una mayor carga de fase activa no sería comparable este resultado.

4.5.1.3. Evaluación catalítica

Las curvas de light-off para acetona de los catalizadores MnP5 y MnP20 como así también las correspondientes a MnOx y al propio soporte se presentan en la Fig. 4.31. La temperatura requerida para la completa oxidación de la acetona fue de 300 °C para MnP20

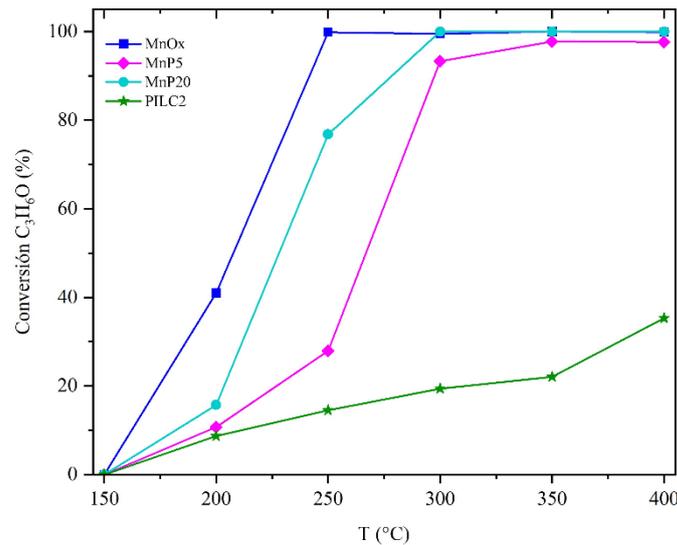


Figura 4.31. Curvas de light-off para acetona de los catalizadores soportados (MnP5, MnP20), del catalizador másico (MnOx) y del propio soporte (PILC2).

y cercana a 350 °C para MnP5. Para el catalizador másico MnOx la temperatura a la cual llega a 100% de conversión de acetona es 250 °C, solamente 50 °C menor que la obtenida para MnP20, considerando que este solamente contiene un 20% de MnOx. En la Tabla 4.13 se presentan las temperaturas a 20%, 50% y 80% de conversión de acetona, denominadas T_{20} , T_{50} y T_{80} respectivamente. Se observa el efecto del aumento del porcentaje de fase activa en la conversión de acetona. Las temperaturas T_{20} , T_{50} y T_{80} muestran que con tan solo un 20% de fase activa (MnP20), es posible lograr temperaturas de conversión que difieren en el entorno de los 25 °C de las obtenidas para un catalizador con 100% de fase activa. Las diferencias observadas para MnP5 son mayores, estando en el entorno de los 70 °C. Estos resultados indican que una carga del 5% es aún muy baja para poder alcanzar al comportamiento que presenta el catalizador másico. Es posible que ambas fases presenten una buena dispersión sobre el catalizador.

Estos resultados indican la efectividad de la deposición de MnOx sobre la PILC2

Tabla 4.14. Temperatura de conversión de acetona a 20, 50 y 80%, para MnPx

| Catalizador | T_{20} (°C) | T_{50} (°C) | T_{80} (°C) | Selec CO ₂ (%) a T_{80} | Productos secundarios |
|-------------|------------------|------------------|------------------|---|-----------------------|
| MnOx | 174 | 208 | 233 | 99 | - |
| MnP5 | 227 | 267 | 290 | 99 | - |
| MnP20 | 203 | 228 | 258 | 98 | - |

obtenida a partir de la AN. Así mismo, el propio soporte es activo frente a la oxidación de acetona, llegando a conversiones del 35% a 450 °C. Por lo que puede haber un aporte de ambos componentes en la conversión de acetona. Como se explicó en el capítulo 3, la acetona es oxidada a CO₂ y H₂O mediante un mecanismo tipo Mars-van Krevelen. En el caso de MnOx el carácter nucleofílico del oxígeno será el factor que determine la mayor actividad del catalizador. Por esto es por lo que tanto Mn₂O₃ como MnO₂ son activos en esta reacción, siendo para el primero el O²⁻ de mayor carácter nucleofílico y por tanto podría presentar una reactividad mayor frente a acetona. La presencia de MnO₂ en los catalizadores MnP5 y MnP20 podría generar una menor reactividad en comparación con la misma carga, pero de Mn₂O₃ puro. Es importante destacar que para los catalizadores soportados los picos observados en los difractogramas de rayos X, son más anchos que los observados para el catalizador másico, esto indica que desde el punto de vista cristalográfico los cristales de Mn₂O₃ no presentan el mismo grado de ordenamiento cuando son soportados que en ausencia de soporte, lo cual podría afectar a la reactividad del catalizador [64]. Es necesario realizar un estudio de los tamaños de cristal de la fase activa, como así también del componente amorfo presente para poder evaluar si la interacción entre la fase activa y el soporte lleva a una sinergia positiva en la reactividad del catalizador con acetona.

La reactividad del propio soporte en la combustión de acetona es debido a la presencia de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted que se generan entre las capas de la arcilla cuando se le aplica el proceso de pilareado [22]. La acetona se adsorbe sobre el sitio ácido de la PILC mediante el oxígeno del carbonilo o como enolato. Este último podría ser el intermediario para la ruptura del enlace C-C, dando lugar a la formación de acetato y formiato, especies adsorbidas que luego derivan en la formación de CO₂ y H₂O [65]. La enolización requiere sitios ácidos de Lewis y sitios ácidos de Brønsted próximos, es por esto por lo que la arcilla pilareada es reactiva en la descomposición de acetona [65]. Es de destacar que la reactividad del soporte no es tan elevada como para llegar al 100% de conversión de acetona en las temperaturas ensayadas. Esto es debido a que se da una competencia entre las reacciones de combustión de acetona y la de condensación aldólica que da lugar a productos de polimerización. Estos productos se adsorben en sitios ácidos del soporte lo que impide que se dé la descomposición de acetona [63].

Las T₂₀, T₅₀ y T₈₀ obtenidas para los catalizadores MnP5 y MnP20 son menores que las reportadas por Gandía *et. al.* [66] para un catalizador con un 10% de MnOx (mezcla de MnO₂ y Mn₂O₃) sobre una montmorillonita pilareada con óxido de aluminio,

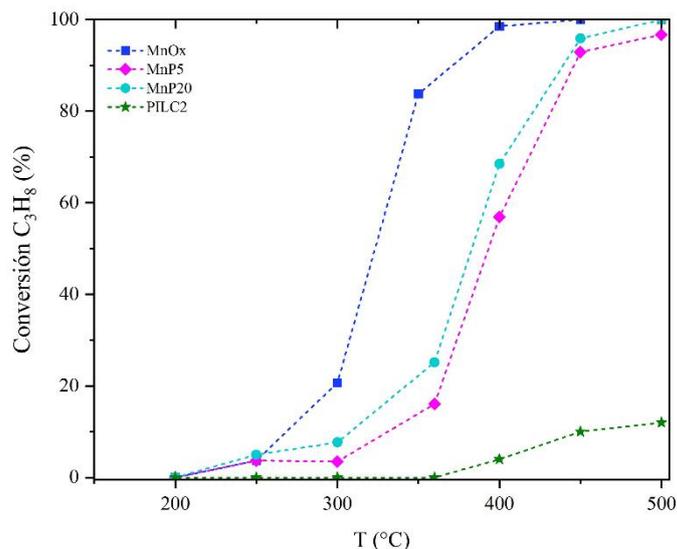


Figura 4.32. Curvas de light-off para propano de los catalizadores soportados (MnP5, MnP20), del catalizador másico (MnOx) y del propio soporte (PILC2).

el cual fue calcinado a 500 °C. El catalizador reportado presentaba un área específica de 266 m²/g cuyas T₂₀, T₅₀ y T₈₀ fueron de 309 °C, 327 °C y 337 °C respectivamente. Por tanto, en este caso la afectación del área observada para la PILC2 al ser calcinado no fue un factor protagónico para el logro de catalizadores de buena reactividad.

Las curvas de light-off para propano de los catalizadores MnP5, MnP20, como así también la correspondiente al catalizador másico MnOx y al propio soporte, se muestran en la Fig. 4.32. Se observa que hay un leve efecto de la carga de fase activa en la conversión de propano. El catalizador másico logra conversiones cercanas al 100% a partir de los 400 °C, pero ya a los 250 °C comienza a ser activo en la oxidación de propano. Los catalizadores soportados inician su actividad a temperaturas similares, pero logran un porcentaje de conversión mayor a 90% a temperaturas más elevadas en el

Tabla 4.15. Temperatura de conversión de propano a 20, 50 y 80% para MnPx.

| Catalizador | T ₂₀ (°C) | T ₅₀ (°C) | T ₈₀ (°C) | Selec CO ₂ (%) a T ₈₀ |
|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| MnOx | 299 | 323 | 347 | 99 |
| MnP5 | 355 | 392 | 432 | 98 |
| MnP20 | 344 | 379 | 421 | 99 |

entorno de los 450 °C. La mayor diferencia se observa a conversiones intermedias, donde hay una diferencia de aproximadamente 100 °C. Esta observación puede ser mejor visualizada en la tabla 4.15 donde se informan las temperaturas de conversiones del 20, 50 y 80% de propano. Las T_{20} , T_{50} y T_{80} son mayores para MnP5 lo cual es esperable dado su baja carga de fase activa. Pero estas son solamente 10 °C y 20 °C aproximadamente mayores que las correspondientes a MnP20. Como fue explicado en el capítulo 3 la combustión total de propano sobre catalizadores conteniendo manganeso se da principalmente por un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood [67], por tanto, la cantidad de oxígeno adsorbido sobre la superficie del catalizador es uno de los factores más importantes y esto dependerá del tipo de fase presente y de su disponibilidad, relacionada ésta con su dispersión [68]. Dado que se ha observado que el catalizador másico presenta Mn_2O_3 como fase cristalina y los catalizadores soportados presentan al menos dos fases cristalinas MnO_2 y Mn_2O_3 es esperable un comportamiento diferencial de los catalizadores soportados en comparación con el másico. Así mismo, la carga presente en el catalizado másico es mayor en comparación con los soportados, lo cual explica el comportamiento observado. Para el caso de los catalizadores soportados se observa que a mayor carga la conversión es levemente mayor. En el caso de los catalizadores soportados, aspectos como cantidad de fase activa disponible para la combustión de propano, dispersión de esta en la superficie de la PILC2, el grado de cristalinidad de las fases presentes como así también el estado de oxidación de manganeso presente, afectan el resultado de la reactividad del catalizador en la combustión de propano. Es posible que la leve diferencia observada en las conversiones sea una consecuencia de una combinación de efectos positivos y negativos. Es así como a bajas cargas está favorecida la dispersión de la fase y el área superficial, mientras que a cargas de especie activa más elevadas se favorece la mayor cantidad de sitios activos, pero que no se encuentran disponibles catalíticamente por no tener una buena dispersión, con una menor área superficial. Si observamos en MnP20 hay un 15% más de fase activa pero su área específica disminuyó a 93 m²/g.

El uso de la arcilla natural modificada por pilareado como soporte catalítico fue posible. Si bien es conocido el uso de arcillas pilareadas como soportes catalíticos, la confirmación de que a partir de esta arcilla natural es posible lograr catalizadores en polvo soportados efectivos es alentadora. Así mismo, se observó que, aun aplicando condiciones adversas de calcinación, el soporte presentó mejores propiedades texturales que la arcilla de partida. Esto es una prueba de las cualidades positivas que tiene la arcilla natural para

la preparación de catalizadores.

4.5.2. Catalizadores de MnOx sobre monolito honeycomb

En esta sección se evaluó la viabilidad del uso de los monolitos MU como soportes catalíticos. La fase activa incorporada fue MnOx y se hizo énfasis en la obtención de catalizadores activos en la descomposición de las moléculas modelo acetona y propano. Adicionalmente, se evaluó el efecto en la cantidad de especie activa incorporada, como así también en el tipo de depósito formado cuando se aplicaron uno y dos ciclos de impregnación sobre el soporte monolítico MU.

4.5.2.1. Preparación de catalizadores

La especie activa MnOx se incorporó mediante la inmersión de los monolito MU en una solución de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 98.5% de pureza) 1M. Se sumergieron a velocidad controlada en un vaso de Bohemia conteniendo la solución de nitrato de manganeso. Se les aplicó ultrasonido durante 2 min y posteriormente se les dejó 30 min sumergidos en una solución agitada. Todo el proceso se realizó a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo los monolitos MU fueron retirados de la solución a velocidad controlada. Se aplicó soplado en sentido vertical (en la misma dirección que los canales) para quitar el exceso de solución. Posteriormente fueron secados a 100 °C por 24 h. A los monolitos MU impregnados y secos se los dividió en dos grupos, uno de ellos fue sometido a un segundo ciclo de impregnación/secado, aplicando las mismas condiciones de impregnación que las aplicadas en el primer ciclo. Posteriormente todos los monolitos impregnados con un ciclo y dos ciclos fueron calcinados a 450 °C a 2 °C/min por 2 h. Los catalizadores obtenidos se denominaron Mn/MU con un ciclo de impregnación y Mn2/MU con dos ciclos de impregnación.

4.5.2.2. Caracterización

Se lograron obtener monolitos impregnados de consistencia estable, no se observó deterioro de la estructura luego de los ciclos impregnación/secado y posterior calcinación. La coloración continuó siendo oscura y las dimensiones geométricas de los monolitos MU originales se mantuvieron.

La carga de fase activa incorporada fue determinada mediante fluorescencia de

rayos X, resultando una carga de manganeso en porcentaje másico en Mn/MU del 1.01% y en Mn₂/MU del 10.91%.

Análisis termogravimétrico

El termograma correspondiente a la fase activa (precursor de MnO_x) calentada entre T ambiente hasta 900 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/ min fue presentado y analizado en la sección 4.5.1.2. En la Fig. 4.33 se muestra el termograma del nitrato de manganeso con un programa de calentamiento similar al aplicado en la preparación de los catalizadores Mn_x/MU (de T ambiente hasta 450 °C, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min e isoterma a 450 °C por 2 h). Cuando se aplica el programa de calcinación se observa que la pérdida de masa es cercana a la esperada para la formación de MnO₂ teniendo en cuenta la incertidumbre de la medida que se encuentra en el entorno del 5%.

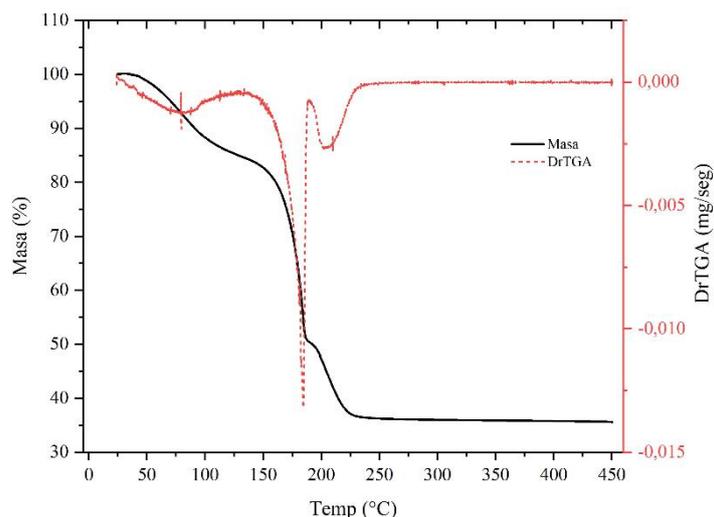


Figura 4.33. Termograma de precursor de MnO_x con programa de calcinación 450 °C, velocidad 2°/min, 2 h isoterma a 450 °C.

En los termogramas de los precursores de Mn/MU y Mn₂/MU (Fig. 4.34) se evidencia, la pérdida de masa debido a la deshidratación de la muestra hasta los 150 °C y la descomposición del nitrato de manganeso entre 150 °C y 300 °C. Cabe recordar que el monolito calcinado presenta una pérdida de masa total del 2% aproximadamente. El porcentaje de pérdida de masa para Mn/MU fue de 8.6% mientras que para Mn₂/MU fue de 27%. Estas diferencias en el porcentaje de pérdida de masa indican que las cargas de

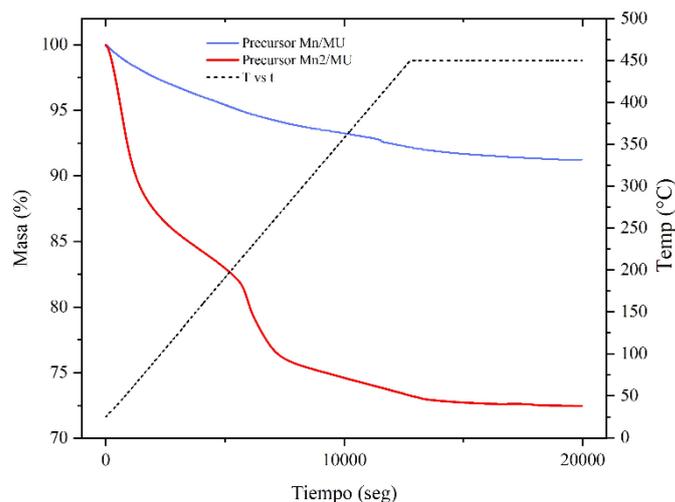


Figura 4.34. Termogramas de precursor de Mn/MU y Mn₂/MU, con programa de calcinación 450 °C, 2 h. Calentamiento 2 °C/min hasta 450 °C y luego 2 h a esa temperatura.

Mn alcanzadas sobre los monolitos son diferentes lo cual es concordante con los datos obtenidos por fluorescencia de rayos X.

Mediante los resultados de análisis térmico de Mn/MU y Mn₂/MU, se realizó el cálculo para verificar si la carga determinada por FRX es coherente con la pérdida de masa observada por termogravimetría. Para esto se analizó la relación de masa final determinada a partir del cálculo teórico, con la masa final obtenida experimentalmente del termograma, de esto se desprende la expresión relación teórica/experimental. El cálculo teórico de pérdida de masa se realizó para la formación de los diferentes óxidos posibles. Los resultados de los cálculos se muestran en las tablas 4.16.a y 4.16.b. Para

Tabla 4.16.a. Relación pérdida de masa teo/pérdida de masa exp obtenida por TGA en función de diferentes porcentajes de fase activa para Mn/MU.

| % fase activa | Relación teo/exp de pérdida de masa final | | |
|---------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| | MnO ₂ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₃ O ₄ |
| 3 | 0.99 | 0.98 | 0.98 |
| 2 | 0.99 | 0.99 | 0.99 |
| 1 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

Tabla 4.16.b. Relación pérdida de masa teo/pérdida de masa exp obtenida por TGA en función de diferentes porcentajes de fase activa para Mn₂/MU.

| % fase activa | Relación teo/exp de pérdida de masa final | | |
|---------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| | MnO ₂ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₃ O ₄ |
| 5 | 1.08 | 1.07 | 1.06 |
| 10 | 1.04 | 1.03 | 1.02 |
| 15 | 1.01 | 1.00 | 0.99 |

Mn/MU el bajo porcentaje de fase activa incorporada (por tanto, la baja pérdida de masa) no origina una diferencia entre las diferentes relaciones variando la carga. En cambio, para Mn2/MU la masa final obtenida por termogravimetría es igual a la teórica si la muestra tuviera un 15% de fase activa, un poco más elevada que la determinada por FRX. Estas diferencias pueden deberse a que la fase activa en Mn2/MU no se distribuyera homogéneamente.

Difracción de rayos X

En los difractogramas de rayos X obtenidos para Mn/MU y Mn2/MU se detecta la fase Mn_2O_3 Bixbita (COD-1514113) con picos en el entorno a 23° , 33° , 38° y 55° de 2θ (Fig. 4.35)

Mediante el análisis de Rietveld realizado a las muestras fue posible confirmar la presencia de esta fase y constatar que los cristales generados en cada catalizador monolítico diferían en forma y tamaño. No se detectó la fase cristalina MnO_2 en ambos catalizadores, aun cuando la temperatura de calcinación fue de $450^\circ C$. Cabe destacar que mediante DRX se detecta la fase cristalina, no pudiendo detectar la fase amorfa. Gil *et al.* [56] reportaron la formación de Mn_2O_3 a temperaturas de $400^\circ C$, esto puede atribuirse al hecho de que la termodinámica no describe adecuadamente la química del sistema manganeso-oxígeno, especialmente a bajas temperaturas, donde la formación de óxidos

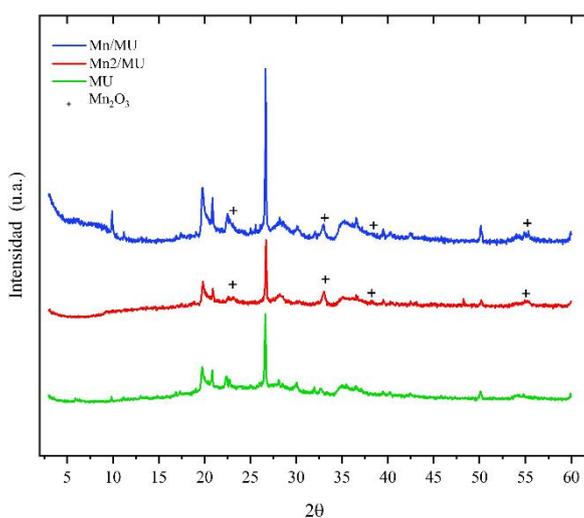


Figura 4.35. Difractograma de Rayos X de Mn/MU y Mn2/MU.

Tabla 4.17. Fases identificadas en los difractogramas de rayos X mediante el análisis de Rietveld (Numeradas por orden de intensidad, siendo 1 el de mayor intensidad y 6 el de menor intensidad)

| Fase | AN | MU | Mn/MU | Mn2/MU |
|---|----------|---------------|---------------|---------------|
| Montmorillonita (COD-9002779) | 1 | 2 | 2 | 2 |
| Cuarzo (ICSD-63532) | 2 | 1 | 1 | 1 |
| Clinoptilolita (ICSD-87847) | 3 | 3 | 5 | 5 |
| Glauconita (COD-9013719) | 4 | 5 = 6 | 6 = 7 | 6 = 7 |
| Caolinita (COD-1011945) | 5 | 5 = 6 | 6 = 7 | 6 = 7 |
| Heulandita (COD-2106947) | 6 | - | - | - |
| Anortita (COD-9001258) | residual | 4 pico amplio | 4 pico amplio | 4 pico amplio |
| FePO ₄ (COD-1532906) | - | pico amplio | pico amplio | pico amplio |
| (Al,Fe) (H ₂ PO ₄) ₃ (COD-7221333) | - | pico amplio | pico amplio | pico amplio |
| Mn ₂ O ₃ Bixbita (COD-1514113) | - | - | 3 | 3 |

de manganeso de estados de oxidación superiores está más controlada cinéticamente que termodinámicamente.

En la Tabla 4.17 se presentan los resultados del análisis por Rietveld de las muestras Mn/MU y Mn2/MU, se incorporan los datos de AN y MU a efectos comparativos. Las fases presentes en MU no se alteraron luego del proceso de impregnación y calcinación. Se destaca la presencia de la fase bixbita de manganeso.

Mediante Rietveld fue posible determinar la forma del cristal de Mn₂O₃. Así, en Mn/MU los cristallitos de óxido de manganeso tienen forma acicular y son de menor tamaño. Por otro lado, cuando se realizan dos ciclos de impregnación, el tamaño del cristal aumenta y su forma se vuelve cúbica. Se observa una mayor cristalinidad en comparación con los catalizadores preparados mediante un solo ciclo de impregnación. En la Fig. 4.36 se muestran las formas de los cristales de MnO_x para Mn/MU (a) y Mn2/MU (b).

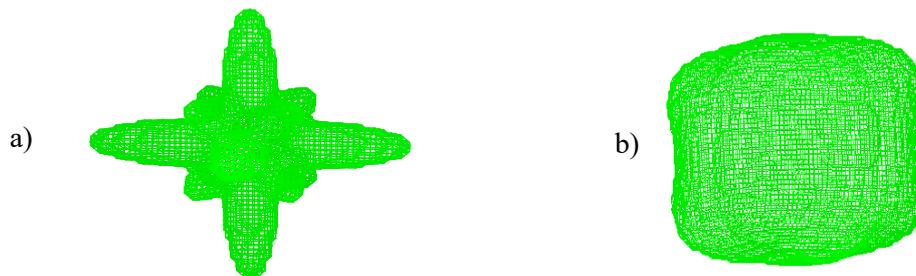


Figura 4.36. Forma de cristal de Mn₂O₃ en a) Mn/MU y b) Mn2/MU

Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción correspondientes a las muestras Mn/MU y Mn₂/MU se presentan en la Fig. 4.37. Las isothermas son de tipo II con ciclo de histéresis de tipo H4 para Mn/MU, y tipo H3 para Mn₂/MU [69]. Cabe destacar que las isothermas para un ciclo y dos de impregnación son del mismo tipo, pero difieren en la cantidad adsorbida. La adsorción a altas presiones relativas se incrementó significativamente para Mn₂/MU. Esto podría ser indicativo de la creación en esta muestra de una nueva porosidad, especialmente de poros más grandes, como consecuencia de una mayor cantidad de manganeso depositado.

Se estimó el área superficial de Mn/MU y Mn₂/MU mediante el modelo BET. Los valores fueron 7 m²/g y 19 m²/g respectivamente. Obsérvense los cambios en los parámetros texturales de Mn₂/MU, con un claro aumento tanto del área superficial como del volumen total de poros (Tabla 4.18).

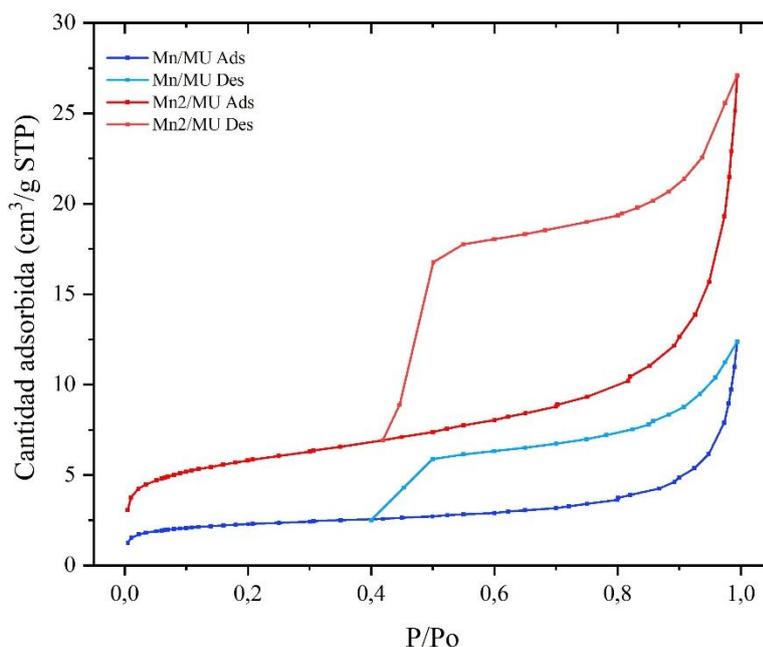


Figura 4.37. Isothermas de fisisorción de N₂ para Mn/MU y Mn₂/MU.

Tabla 4.18. Carga en manganeso (FRX) y propiedades texturales (fisisorción de N₂) de los catalizadores estudiados.

| Catalizador | %Mn | S _{BET} (m ² /g) | V _{microp} (cm ³ /g) | V _p (cm ³ /g) |
|-------------|-------|---|---|--|
| MU | - | 6 | 0.001 | 0.021 |
| Mn/MU | 1.01 | 7 | 0.002 | 0.020 |
| Mn2/MU | 10.91 | 19 | 0.003 | 0.043 |

En la Fig. 4.38 se informa sobre la distribución de tamaño de poro para los catalizadores Mn/MU y Mn2/MU. También se muestra para MU a efectos comparativos. Las curvas de distribución del tamaño de los poros permiten evaluar mejor el cambio en la porosidad al incorporar la fase activa. La realización de dos ciclos de impregnación dio lugar a la formación de mesoporos pequeños (3-4 nm).

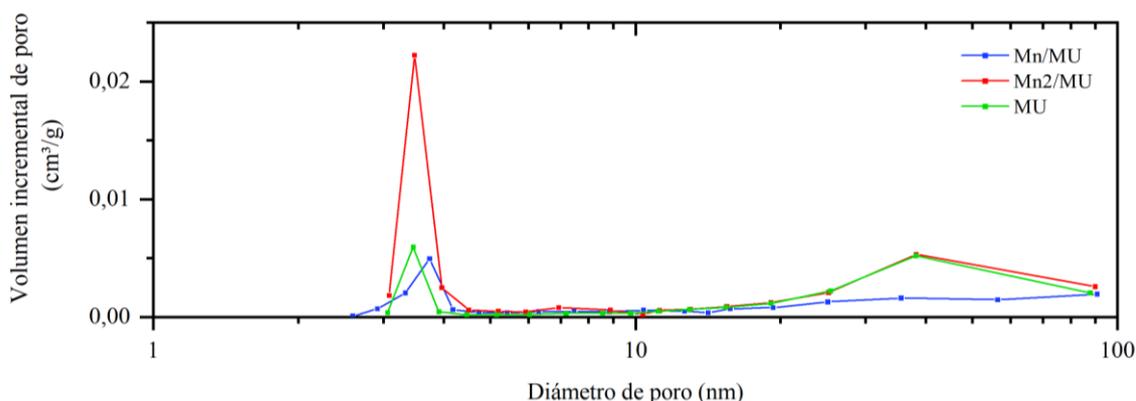


Figura.4.38. Distribución de tamaño de poro de las muestras Mn/MU y Mn2/MU.

Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes obtenidas mediante MEB para las muestras Mn/MU y Mn2/MU se presentan en las Fig. 4.39 y Fig. 4.40, respectivamente. Las caras internas de los canales de la muestra Mn/MU y Mn2/MU presentan la misma morfología que los observados para el monolito sin impregnar, por lo que el proceso de impregnación - calcinación no afectaría la morfología externa de las paredes del monolito. Lo mismo sucede con la

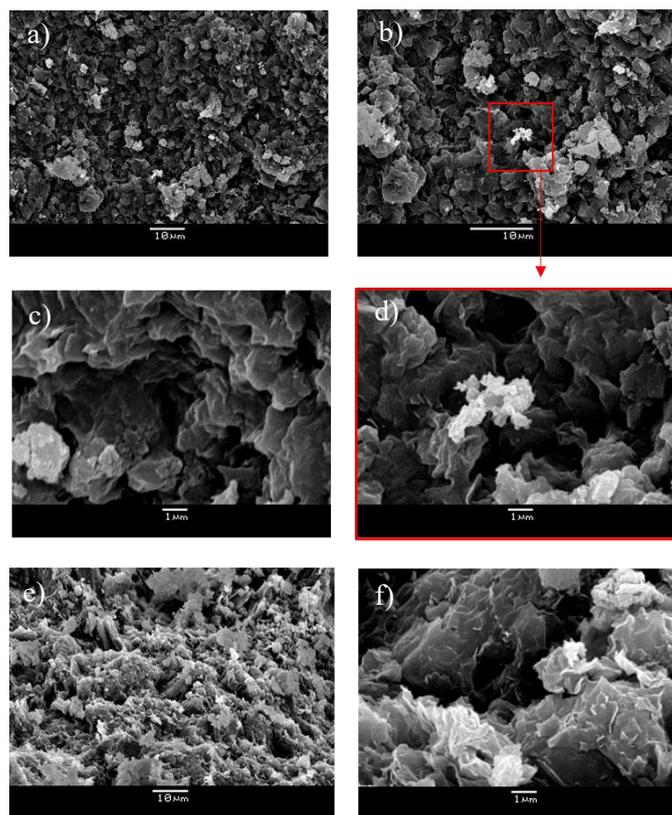


Figura 4.39. Imágenes MEB de Mn/MU. a) - d) Superficie de cara interna del canal. e) y f) interior de pared de monolito.

morfología observada para el interior de las paredes de ambos catalizadores. El proceso de sumergir al monolito en una solución acuosa no genera una afectación en la morfología de ambos catalizadores.

En la Fig. 4.39.b se distingue una partícula sólida con una morfología diferente, por esto se realiza una ampliación de la zona para una mejor observación. Esta partícula se asocia a la presencia de Mn en la superficie. Lo mismo se observa para la muestra Mn2/MU (Fig. 4.40.b).

La forma y tamaño de estos agregados cristalinos en cada uno de los catalizadores son diferentes, destacándose que para Mn2/MU se aprecian de mayor tamaño y más redondeados. Esto muestra una buena correspondencia entre el tamaño de los agregados cristalinos observados por MEB y el de los cristales vistos por DRX

Se analizó la composición química por EDS en diferentes puntos de la superficie del canal de Mn/Mu, siempre sobre la cara interna del canal. En la Fig. 4.41 y en la Tabla 4.19 se presentan los valores obtenidos. Los porcentajes de Mn para Mn/MU presentan cierta variabilidad sugiriendo que la distribución en la superficie no es homogénea.

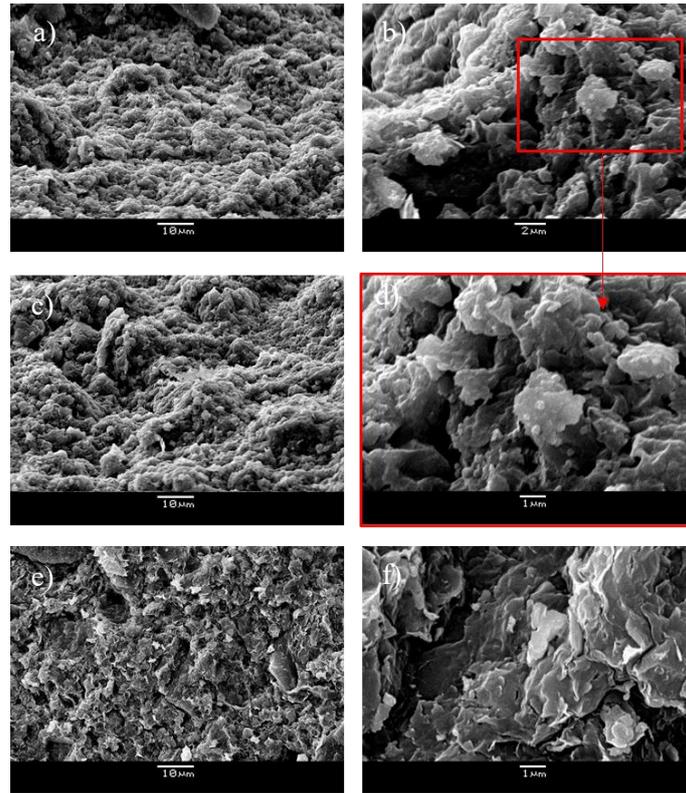


Figura 4.40. Imágenes MEB de Mn₂/MU. a) - d) Superficie de cara interna del canal. e) y f) interior de pared de monolito.

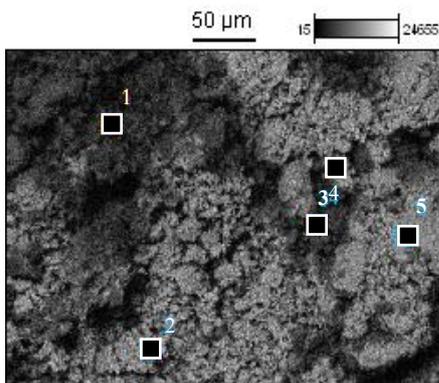


Figura. 4.41. Determinación de composición por EDS de superficie de canal de Mn/MU

Tabla 4.19. Composición por EDS de superficie de canal de Mn/MU.

| Punto analizado | % peso | | | | | |
|--------------------|--------|----|----|----|----|----|
| | O | Al | Si | Ca | Mn | Fe |
| 1 | 54 | 8 | 25 | 2 | 7 | 2 |
| 2 | 39 | 6 | 21 | 1 | 4 | 1 |
| 3 | 32 | 6 | 19 | 4 | 22 | 8 |
| 4 | 47 | 6 | 28 | 1 | 7 | 2 |
| 5 | 45 | 6 | 23 | 1 | 3 | 1 |

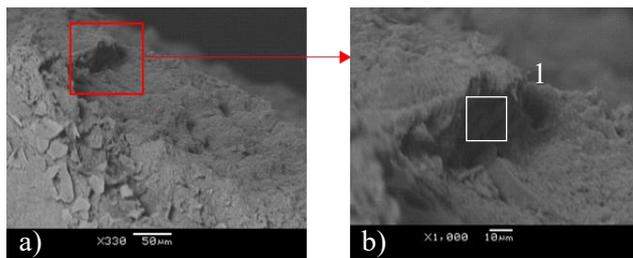


Figura. 4.42. Microfotografía de superficie de Mn₂/MU a). Ampliación de zona b).

Se observa en una de las caras de Mn₂/MU una morfología similar a un tubo (Fig. 4.42), esto podría explicar la formación de mesoporos cuando se realizan dos ciclos de impregnación. Cuando se analizó este aglomerado sobre la superficie mediante EDS se verificó que correspondía a la presencia de manganeso (Tabla 4.20).

Tabla 4.20. % en peso de los principales componentes determinados por EDS en la superficie de canal de Mn₂/MU.

| Zona analizada | % peso | | | | |
|-------------------|--------|----|----|----|----|
| | O | Al | Si | Ca | Mn |
| 1 | 24 | 4 | 8 | 1 | 25 |

Los estudios de MEB-EDS se complementaron con un estudio de la distribución de manganeso sobre la superficie determinada mediante un mapeo de una zona, en cada catalizador. Adicionalmente, se realizó una cuantificación atómica del contenido de Mn a lo largo de la zona estudiada para observar si había acumulación de este. Se seleccionaron tres zonas, en donde se pudo determinar el mayor porcentaje de Mn y relacionarlo con la amplitud de la acumulación. Estos resultados se muestran en las Fig. 4.43 y Fig. 4.44 junto con las Tablas 4.21 y 4.22. El catalizador Mn/MU muestra una mayor homogeneidad en la distribución de Mn que Mn₂/MU. Es particularmente evidente la mayor cantidad de manganeso en la muestra Mn₂/MU. Este estudio confirmó las diferencias entre las muestras que contenían Mn que se observaron mediante FRX, como así también, lo observado por fisisorción de N₂ sobre la acumulación de fase activa.

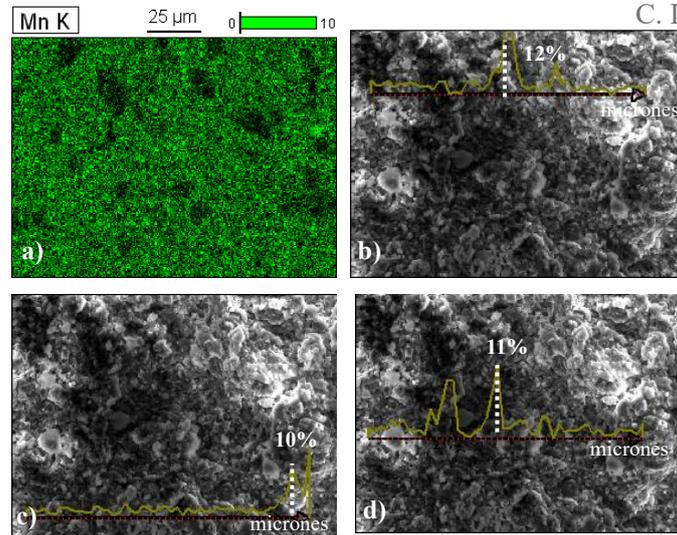


Figura 4.43. Mapeo de Mn sobre nuestra Mn/MU a). Cuantificación de Mn en función de la distancia b-d).

Tabla 4.21. Porcentaje atómico de Mn en función de la distancia para tres zonas de la muestra

| Muestra | Zona | % Atómico | Ancho de pico (micrones) |
|---------|------|-----------|--------------------------|
| Mn/MU | a | 12 | 8 |
| | b | 10 | 8 |
| | c | 11 | 9 |

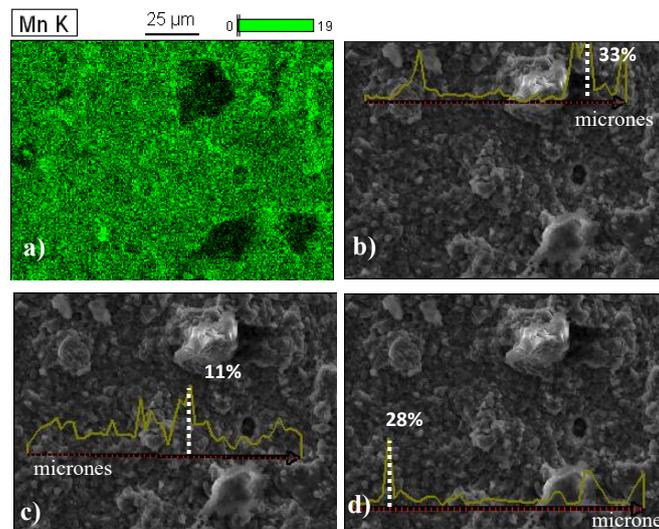


Figura 4.44. Mapeo de Mn sobre nuestra Mn2/MU a). Cuantificación de Mn en función de la distancia b-d).

Tabla 4.22. Porcentaje atómico de Mn en función de la distancia para tres zonas de la muestra

| Muestra | Zona | % Atómico | Ancho de pico (micrones) |
|---------|------|-----------|--------------------------|
| Mn2/MU | a | 33 | 22 |
| | b | 11 | 22 |
| | c | 28 | 7 |

Microfluorescencia de Rayos X

Para profundizar el estudio del depósito de Mn sobre los monolitos se realizó μ FRX (Fig. 4.45). Esta es una técnica de análisis elemental que permite obtener información de pequeñas zonas de una muestra, logrando realizar mapeos de distribución. Para las muestras se observa que el depósito de Mn es continuo sobre las aristas de los canales. No se observó una distribución de Mn sobre el centro de las paredes de los canales.

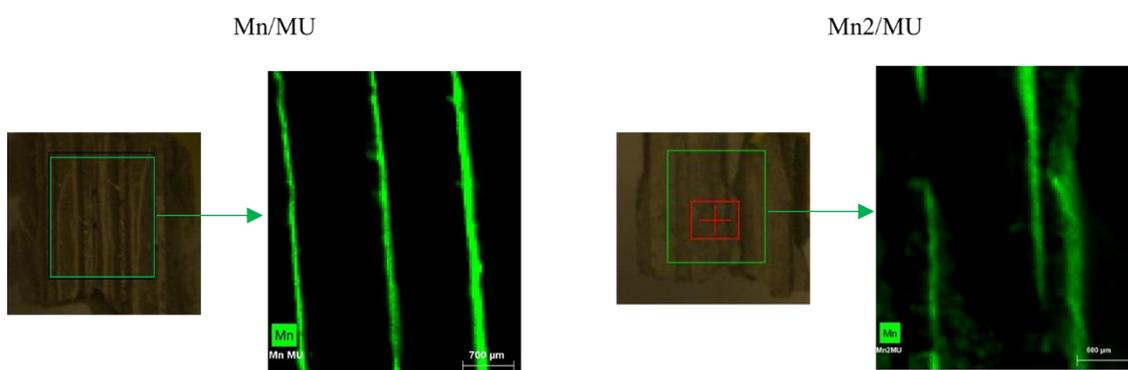


Figura 4.45. μ fluorescencia de RX para las muestras Mn/MU y Mn2/MU.

4.5.2.3. Evaluación catalítica

El estudio de la actividad catalítica en la oxidación de acetona se presenta en la Fig. 4.46, donde se muestran las curvas de light-off obtenidas para MU, Mn/MU y Mn2/MU. Se observa que para Mn/MU y Mn2/MU las curvas muestran un perfil sigmoide a medida que aumenta la temperatura de reacción. Se observó un rendimiento catalítico claramente mejor para el catalizador Mn2/MU para todas las temperaturas ensayadas con respecto a Mn/MU y al propio soporte MU. Para ambos catalizadores la fase activa fue Mn_2O_3 , pero con diferencias en la forma y tamaño del cristal. En el caso del Mn2/MU, el estudio de DRX sugirió que presenta una fase con un mayor carácter cristalino, reduciendo así la reactividad del oxígeno de la red.

La forma cúbica del cristal en el Mn2/MU podría estar relacionada con las propiedades texturales que presenta. Si bien, se observó directamente mediante FRX y MEB, e indirectamente mediante el estudio de fisisorción de nitrógeno, que Mn2/MU presentaba una acumulación de cristales de Mn_2O_3 sobre el monolito, su reactividad fue mayor. Por tanto, la mayor cantidad de fase activa incorporada fue el factor determinante

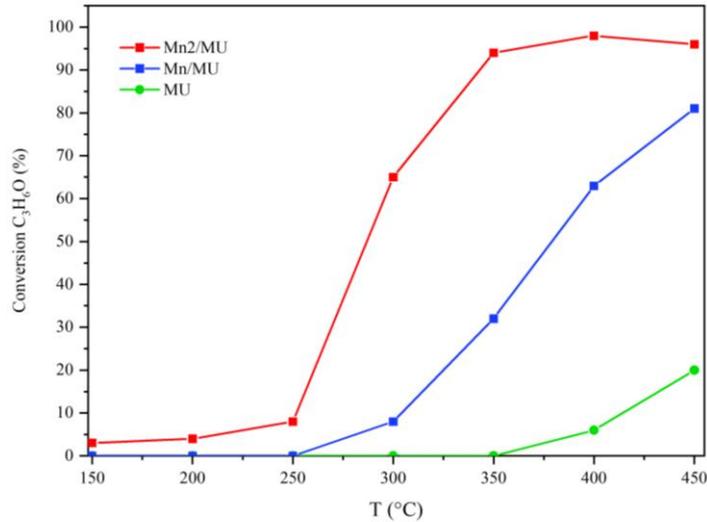


Figura 4.46. Curvas de light off para la oxidación de acetona sobre Mn/MU, Mn2/MU y MU.

para la mejora de la actividad catalítica. Así se refleja en los resultados de la temperatura a conversión de acetona del 20% (T_{20}), 50% (T_{50}) y 80% (T_{80}) mostrados en la Tabla 4.23. Se agregan los datos de selectividad a CO_2 para T_{80} .

Con la realización de dos ciclos de impregnación-secado fue posible disminuir en 100 °C aproximadamente la temperatura de reacción para conversiones de 50 y 80%. Los productos de reacción fueron CO_2 y H_2O , lo que se refleja en los valores de % de selectividad hacia CO_2 a T_{80} .

Tabla 4.23. Temperatura de conversión de acetona a 20, 50 y 80%.

| Catalizador | T_{20} (°C) | T_{50} (°C) | T_{80} (°C) | Selec CO_2 (%) a T_{80} | Productos secundarios |
|-------------|---------------|---------------|---------------|------------------------------------|-----------------------|
| MU | 450 | - | - | - | - |
| Mn/MU | 324 | 378 | 447 | 100 | - |
| Mn2/MU | 260 | 287 | 325 | 98 | - |

La conversión de propano en su oxidación en función de la temperatura se presenta en la Fig. 4.47 Las curvas de light-off obtenidas para MU, Mn/MU y Mn2/MU muestran que la reactividad de los catalizadores es significativamente inferior a las obtenidas con acetona, con valores máximos de conversión inferiores al 20%, como se ha señalado en el capítulo 3.

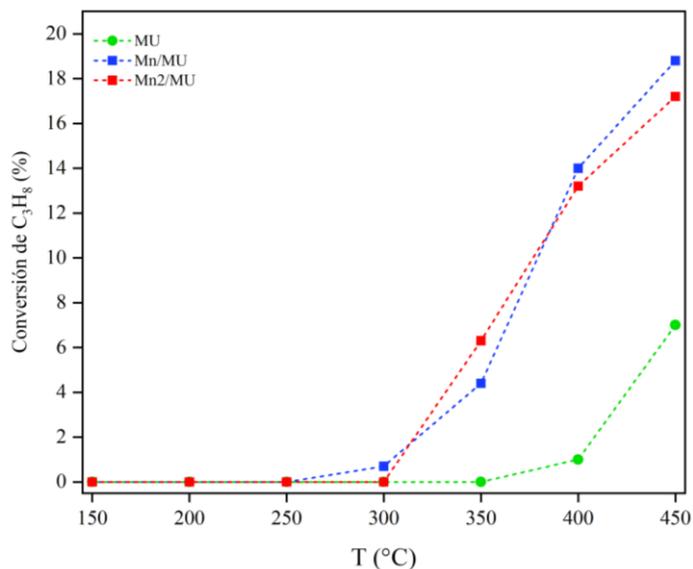


Figura 4.47. Curvas de light-off para la oxidación de propano sobre Mn/MU, Mn₂/MU y MU.

Los resultados obtenidos han demostrado que el mecanismo de L-H es consistente con lo observado, Feng *et al.* [67] demostraron que Mn^{4+} (MnO_2) es el centro activo para la oxidación de propano. A bajas temperaturas se da un mecanismo de L-H y a temperaturas moderadas comienza a darse también el mecanismo de MVK. Cabe recordar que la fase activa presente en Mn/MU y Mn₂/MU es Mn_2O_3 con Mn^{3+} , esto podría ser la causa de la baja reactividad y la ausencia de un efecto por el aumento de la carga de fase activa.

Los resultados obtenidos de caracterización y evaluación catalítica de los catalizadores de MnOx soportados sobre MU indican la viabilidad de utilizar a la AN como material de partida para la preparación de catalizadores monolíticos. Se destaca que la aplicación de ciclos de impregnación/secado implican una serie de procesos que podrían afectar a la estructura del monolito, como son el sumergirlo en una solución acuosa, aplicarle ultrasonido, dejarlo en agitación y calcinarlo nuevamente. Los monolitos fueron resistentes mecánicamente a todos ellos, ya que para el catalizador Mn₂/MU pudo ser manipulado e incluso seccionado para la realización de los procedimientos de caracterización y evaluación catalítica. La realización de un ciclo de impregnación genera una carga baja pero ya con un segundo ciclo de impregnación la cantidad de especie activa incorporada es considerablemente mayor, aunque esto no garantice una buena homogeneidad de la distribución de Mn sobre el monolito. Esto es

esperable ya que un bajo contenido de fase activa permite que se disperse más por tener una mayor relación masa de especie activa/superficie expuesta. La interacción del precursor de MnOx con el monolito, que ya cuenta con un recubrimiento de fase activa, hace que se formen cristales diferentes, originando una fase activa menos reactiva. Se destaca que, si bien se detectó la presencia de la fase Mn₂O₃ en ambos catalizadores, el efecto de la estructura de este sobre la catálisis es diferente y es un aspecto que se debe tener en cuenta. Es claro que la mayor cantidad de carga hace que mejore la reactividad, pero no su eficiencia frente a la oxidación de COVs, evaluada como la conversión por gramo de fase activa incorporada. Así mismo, la acumulación de especie activa en zonas del soporte no deja expuesto la totalidad de esta para la molécula reactiva. Por tanto, es posible mejorar aún más los catalizadores soportados sobre monolitos de AN mediante una optimización de la incorporación de fase activa, centrada en una mejor dispersión de esta cuando se realiza un segundo ciclo de impregnación, no siendo la realización de un tercer ciclo (con condiciones no óptimas) el camino adecuado para lograr una mejor respuesta catalítica con una mayor eficiencia.

4.5.3. Catalizadores de MnOx sobre monolito recubierto con PILC

Se demostró que a partir de una arcilla natural uruguaya es posible realizar monolitos para ser aplicados en un proceso catalítico. Los soportes monolíticos *honeycomb*, dada su geometría, tienen el conocido beneficio de tener una buena exposición de la fase activa. Es posible aumentar esta buena exposición si se recubren las caras de los canales con un sólido de alta superficie. Y más ambicioso, si este recubrimiento se realiza a partir del mismo material con el que se preparó el monolito. Esto tiene varias ventajas, como el facilitar la interacción del soporte y el recubrimiento por tener la misma naturaleza química y, por otro lado, aumenta la valorización del material, que en este caso es un recurso natural nacional. Se demostró en la sección 4.4 que fue posible realizar un soporte monolítico de MU recubierto con PILC ambas a partir de AN. En esta sección se analizará si es posible la preparación de un catalizador de MnOx sobre la PILC/MU, evaluando la cantidad de carga y la forma de especie activa incorporada luego de un ciclo de impregnación, como así también la estabilidad del catalizador, con el objetivo de comprender si hay un beneficio en la realización del recubrimiento con PILC. En la Fig. 4.48 se muestra un esquema de la preparación de Mn/PILC/MU.

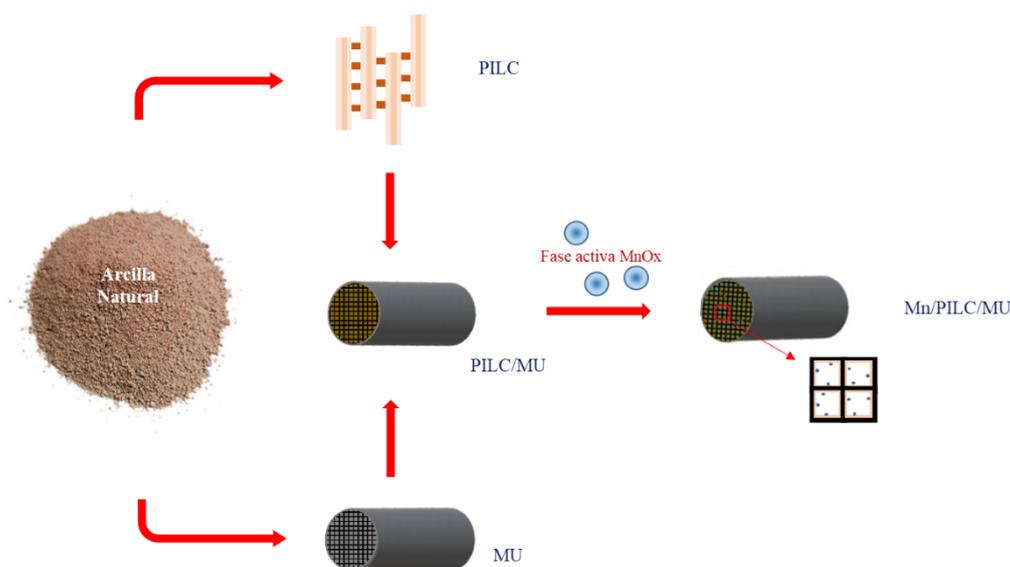


Figura. 4.48. Esquema de preparación de Mn/PILC/MU.

4.5.3.1. Preparación de catalizadores

El precursor de la especie activa MnOx se incorporó al PILC/MU mediante la inmersión del monolito en una solución de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 98.5% de pureza) 1M. Se aplicó el mismo procedimiento descrito en 4.5.1.1. para un ciclo de impregnación/secado/calcinación. Se denominó Mn/PILC/MU al monolito PILC/MU conteniendo MnOx.

4.5.3.2. Caracterización

Se lograron obtener catalizadores monolíticos recubiertos impregnados de consistencia estable y no se observó deterioro significativo de la estructura luego del proceso de impregnación-calcinación. Los monolitos obtenidos fueron de coloración oscura y con las mismas dimensiones geométricas que las del monolito PILC/MU original.

La cantidad de fase activa incorporada fue determinada mediante fluorescencia de rayos X, siendo la carga de manganeso en porcentaje másico de un 7%.

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico del precursor de Mn/PILC/MU se muestra en la Fig. 4.49. Hasta 100 °C aproximadamente, se observa una pérdida de masa debido a las aguas presentes. Entre 200 °C y 300 °C se da una segunda pérdida de masa correspondiente a la descomposición de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ y la consiguiente formación de MnO_x . El porcentaje de pérdida de masa relacionado con este evento fue del 5%.

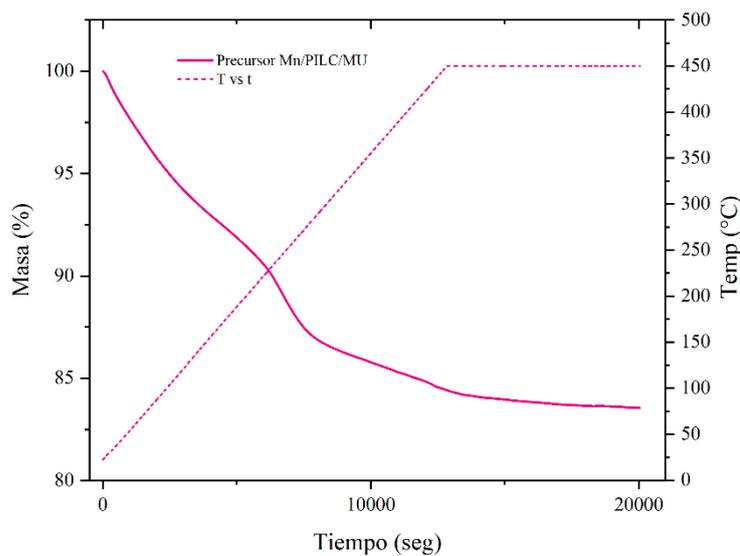


Figura 4.49. Termograma de precursor de Mn/PILC/MU con programa de calcinación.

En la Tabla 4.24 se muestra el cálculo de la relación de pérdida de masa teórica sobre pérdida de masa experimental para diferentes % de fase activa y distintos posibles óxidos de manganeso formados. La pérdida de masa experimental se obtuvo a partir del termograma realizado al precursor del catalizador Mn/PILC/MU, también considerando la pérdida de masa debida solo al soporte.

A partir de estos cálculos se puede estimar que la carga de MnO_x se encuentra en el entorno del 7%. Esto concuerda con los resultados de carga de fase activa obtenidos mediante FRX.

Tabla 4.24. Relación pérdida de masa teo/pérdida de masa exp obtenida por TGA en función de diferentes porcentajes de fase activa para Mn/PILC/MU.

| % fase activa | Relación teo/exp de masa final | | |
|---------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | MnO_2 | Mn_2O_3 | Mn_3O_4 |
| 1 | 1.04 | 1.03 | 1.03 |
| 7 | 1.00 | 0.99 | 0.99 |
| 15 | 0.95 | 0.94 | 0.94 |

Difracción de rayos X

El difractograma de Mn/PILC/MU muestra la presencia de Mn₂O₃ como fase Bixbita, (COD-1514113) con picos para valores de 2θ de 23°, 33°, 38° y 55°, y se mantiene la ausencia de espaciado d₀₀₁ correspondiente a la PILC, debido al bajo porcentaje de ésta en la muestra. Esto fue corroborado por el análisis de Rietveld. En la Fig. 4.50 se muestran los resultados obtenidos y en la Tabla 4.25 la intensidad de cada fase. Se observa que el proceso de incorporación del óxido de manganeso mediante impregnación y calcinación no alteró de forma significativa la composición de las fases presentes tanto en el monolito como en el recubrimiento. Las intensidades son similares para PILC/MU y Mn/PILC/MU, a excepción de la fase de clinoptilolita, glauconita y caolinita, que son levemente superiores.

Los cristales de la fase de manganeso en Mn/PILC/MC presentaron forma cúbica con zonas de menor crecimiento en el centro de las caras del cubo (Fig. 4.51). Es posible que la presencia de PILC sobre la superficie del monolito genere diferencias en las formas de los cristales de Mn₂O₃, ya que estos cristales son diferentes a los obtenidos en Mn/MU, ambos catalizadores con un solo ciclo de impregnación-secado.

Tabla 4.25. Fases identificadas en los difractogramas de rayos X mediante el análisis de Rietveld (Numeradas por orden de intensidad, siendo 1 el de mayor intensidad y 6 el de menor intensidad) Mn/PILC/MU, PILC/MU y MU.

| Fase | AN | PILC/MU | Mn/PILC/MU |
|---|----------|---------------|---------------|
| Montmorillonita (COD-9002779) | 1 | 2 | 2 |
| Cuarzo (ICSD-63532) | 2 | 1 | 1 |
| Clinoptilolita (ICSD-87847) | 3 | 3 | 5 |
| Glauconita (COD-9013719) | 4 | 5 = 6 | 6 = 7 |
| Caolinita (COD-1011945) | 5 | 5 = 6 | 6 = 7 |
| Heulandita (COD-2106947) | 6 | - | - |
| Anortita (COD-9001258) | residual | 4 pico amplio | 4 pico amplio |
| FePO ₄ (COD-1532906) | - | pico amplio | pico amplio |
| (Al,Fe) (H ₂ PO ₄) ₃ (COD-7221333) | - | pico amplio | pico amplio |
| Mn ₂ O ₃ Bixbita (COD-1514113) | - | - | 3 |

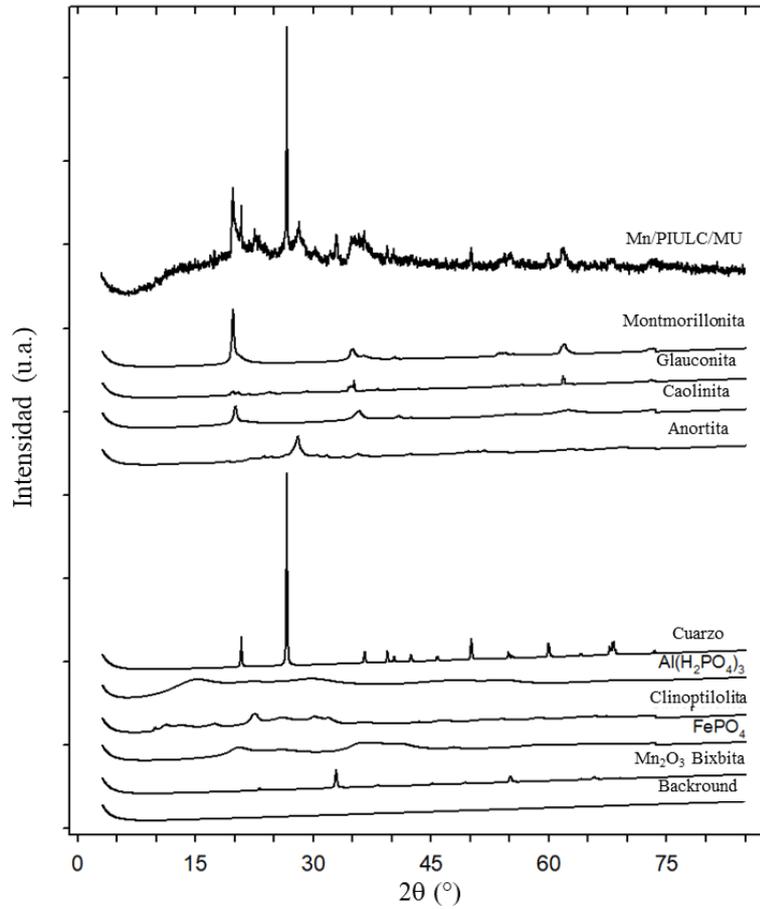


Figura 4.50. Resultados de análisis Rietveld de Mn/PILC/MU.

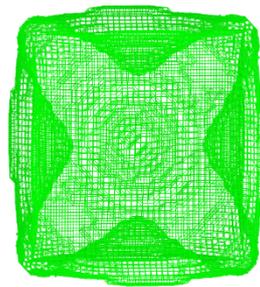


Figura 4.51. Cristal de Mn₂O₃ en Mn/PILC/MU determinado por Rietveld.

Fisisorción de N₂

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ de Mn/PILC/MU (Fig. 4.52) es de tipo II con un ciclo de histéresis tipo H4 [48]. Ésta presenta similares características a la isoterma del propio soporte PILC/MU, con la diferencia de que el ciclo de histéresis es más amplio y los valores de adsorción finales son levemente inferiores. Esto es un indicativo de que posiblemente hay un efecto de la fase activa sobre las propiedades texturales. La amplitud de la histéresis indica que la muestra tiene mesoporos tras realizar la incorporación de la fase activa.

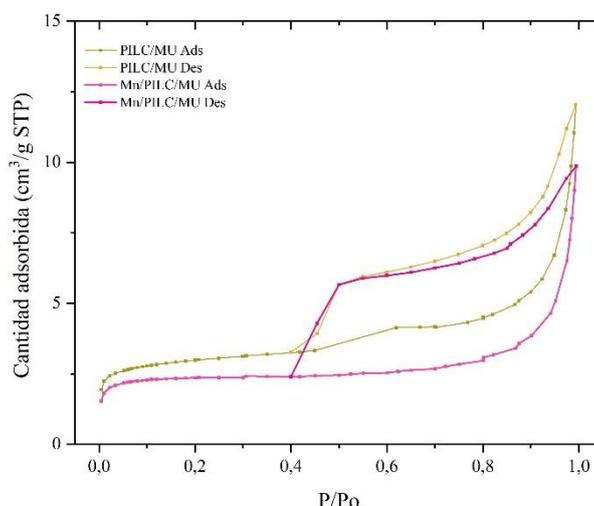


Figura 4.52. Isotermas de fisisorción de N₂ de las muestras PILC/MU y Mn/PILC/MU.

El área específica para Mn/PILC/MU calculado por el modelo BET fue de 7 m²/g, levemente menor al del soporte PILC/MU (10 m²/g). El volumen de microporos se mantuvo constante mientras que el volumen total de poro varió, siendo levemente menor

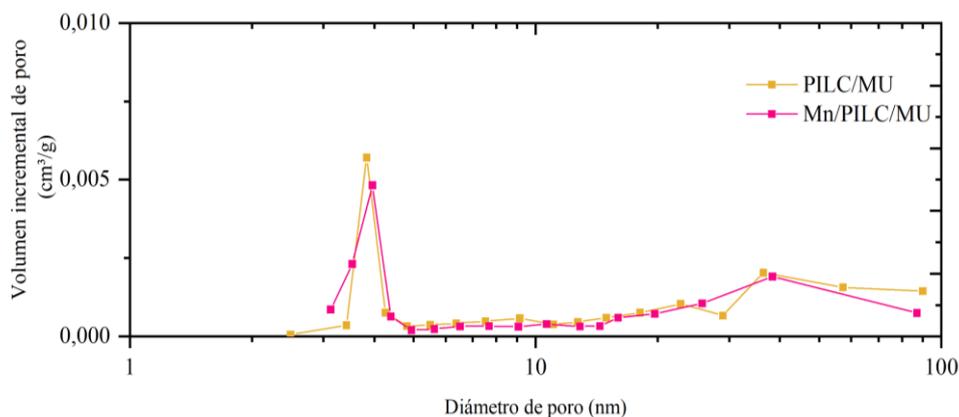


Figura 4.53. Distribución de tamaño de poros según el estudio de fisisorción de N₂ de las muestras PILC/MU y Mn/PILC/MU.

para el catalizador Mn/PILC/MU ($0,016 \text{ cm}^3/\text{g}$). Para evaluar cómo se afectan los macro y mesoporos se muestra en la Fig. 4.53 la distribución de tamaño de poro para el catalizador impregnado y el soporte.

El proceso de impregnación del monolito PILC/MU modificó levemente la cantidad y el tamaño de los macroporos, particularmente de los poros de diámetro mayor a 80 nm. Esto es coherente con los resultados vistos previamente, en los que la carga de fase activa no es elevada. Se destaca que el proceso de calcinación empleado para la incorporación de Mn_2O_3 no afectó las propiedades textuales del soporte.

Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes en la Fig. 4.54 muestran la morfología de la superficie de los canales del catalizador Mn/PILC/MU. En la imagen de la Fig. 4.54 a y b se observa la formación de huecos sobre la superficie del canal. Esto muestra la irregularidad del recubrimiento de la PILC sobre MU. La formación de gránulos sobre las aristas de los canales es apreciada en las imágenes de la Fig 4.54 c, d y e, posiblemente en zonas de depósito de PILC. Dada la naturaleza química de la PILC similar a la de MU, no es posible mediante

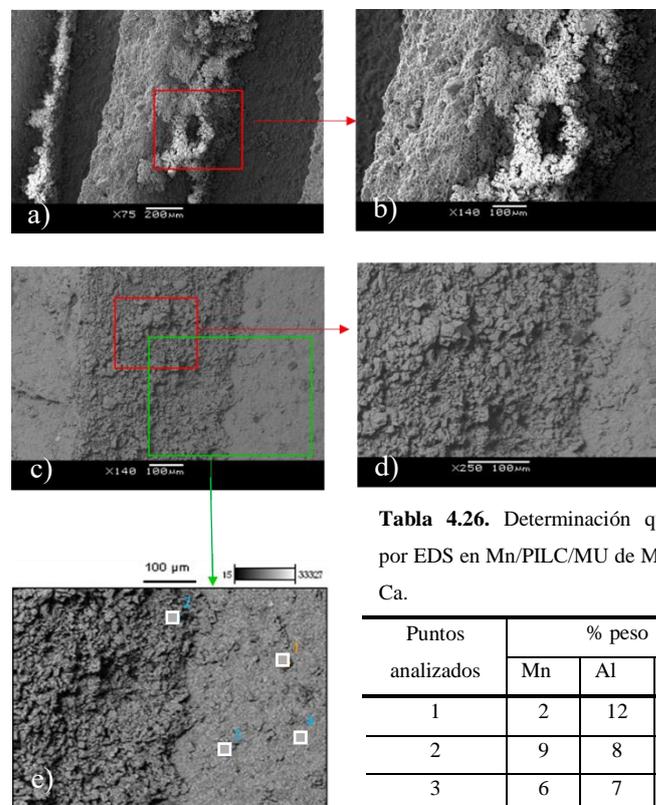


Tabla 4.26. Determinación química por EDS en Mn/PILC/MU de Mn, Al y Ca.

| Puntos analizados | % peso | | |
|-------------------|--------|----|----|
| | Mn | Al | Ca |
| 1 | 2 | 12 | 2 |
| 2 | 9 | 8 | 2 |
| 3 | 6 | 7 | 1 |
| 4 | 4 | 6 | 1 |

Figura 4.54. Micrografías de la superficie de los canales de Mn/PILC/MU.

EDS verificar esta presencia. Por otro lado, la detección de manganeso sobre la superficie con similares porcentajes demuestra que posiblemente la incorporación de PILC favorece la dispersión de manganeso sobre el soporte (Tabla 4.26).

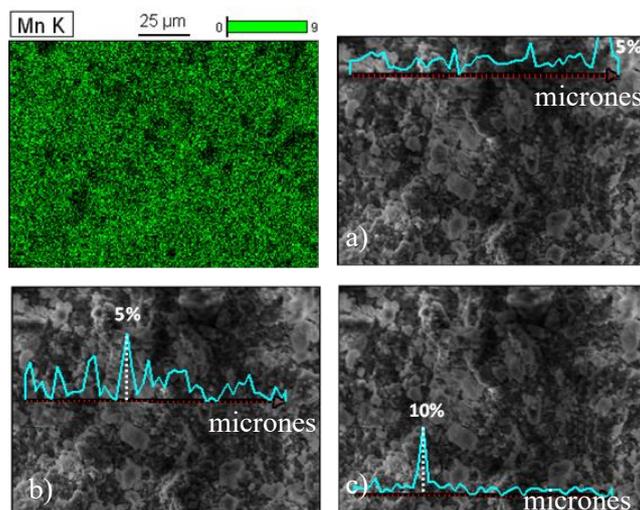


Figura 4.55. Mapeo de Mn sobre Mn/PILC/MU mediante EDS.

Tabla 4.27. Porcentaje atómico de Mn en función de la distancia para tres zonas de la muestra Mn/PILC/MU

| Zona | % Atómico | Ancho de pico (micrones) |
|------|-----------|--------------------------|
| a | 5 | 10 |
| b | 5 | 11 |
| c | 10 | 7 |

La determinación de la distribución de manganeso sobre la superficie del monolito PILC/MU se realizó mediante el mapeo de una zona del canal (Fig.4.55). Adicionalmente se realizó un análisis EDS continuado en sentido horizontal pudiéndose cuantificar el porcentaje atómico en función de la distancia. De esta forma se puede estimar el tamaño de las partículas sobre la superficie y la distribución del manganeso sobre la porción del canal.

A partir de estos datos se puede determinar que hay presencia de manganeso en todas las zonas analizadas. Las partículas formadas son de tamaño similar, esto podría indicar una buena dispersión de la fase activa sobre el soporte PILC/MU (Tabla 4.27).

Microfluorescencia de Rayos X

Mediante μ FRX se observa para Mn/PILC/MU la presencia de manganeso en las aristas de los canales y en los centros de los canales del monolito (Fig.4.55). Cabe destacar que hay una acumulación de manganeso a lo largo de la arista del canal, evidenciado por la mayor intensidad de coloración. Estos resultados indicarían que la presencia de PILC genera una mejor dispersión de la fase activa. En la Tabla 4.28 se muestran los resultados porcentuales másicos presentes en la sección mostrada en la Fig. 4.56. El porcentaje en peso de Mn es similar al obtenido por FRX y por EDS. La presencia de calcio podría indicar que la capa de PILC en esa zona es muy delgada ya que si fuera ausente presentaría una imagen similar a Mn/MU.

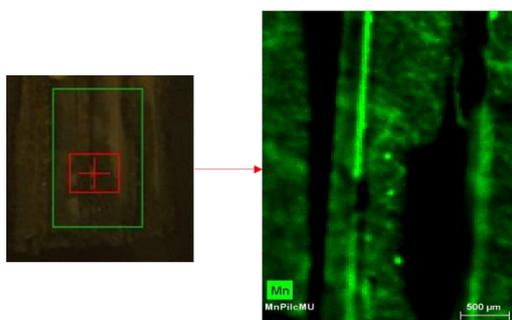


Figura 4.56. μ FRX de la muestra Mn/PILC/MU

Tabla 4.28. Composición química de elementos de interés, determinados por μ FRX

| Elemento | Mn/PILC/MU |
|----------|------------|
| | % peso |
| Al | 9.02 |
| Si | 29.18 |
| P | 0.30 |
| Ca | 3.19 |
| Mn | 5.87 |
| Fe | 2.23 |

4.5.3.3. Evaluación catalítica

La conversión de acetona en presencia del catalizador Mn/PILC/MU se presenta en la Fig. 4.57. Se incorpora la correspondiente a PILC/MU y MU a efectos comparativos. Se destaca el aumento de la actividad del soporte PILC/MU con respecto a MU. La presencia de la PILC sería la causa de este aumento de reactividad. Como se explicó previamente el proceso de pilareado genera una mayor acidez superficial, dada por el aumento de los sitios ácidos de Lewis por la presencia de los pilares [70].

La incorporación de Mn_2O_3 logró aumentar la reactividad hacia la oxidación de acetona. Se destaca que a 150 °C ya presentaba una conversión del 28%, logrando conversiones mayores del 90% a 350 °C. En la Tabla 4.29 se muestran los datos de temperatura para conversiones de acetona del 20, 50 y 80%. La incorporación de

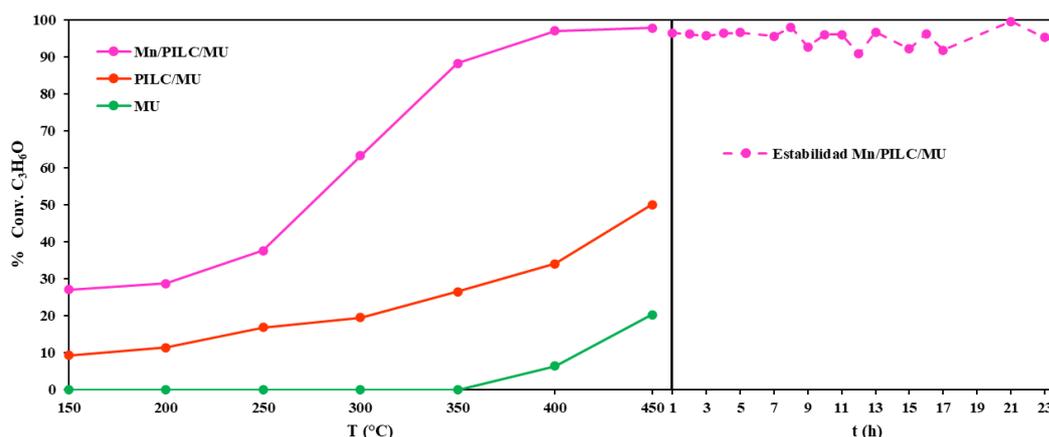


Figura 4.57. Conversión de acetona en función de la temperatura para Mn/PILC/MU; PILC/MU y MU

pequeñas cantidades de PILC (3%) y Mn₂O₃ (7%) al soporte MU permitió disminuir en más de 300 °C la conversión de un 20% de acetona y alcanzar a 334 °C una conversión del 80%. La selectividad hacia CO₂ fue del 80% detectándose la formación de acetaldehído.

Tabla 4.29. Datos de actividad catalítica en la oxidación de acetona.

| Catalizador | T ₂₀ (°C) | T ₅₀ (°C) | T ₈₀ (°C) | Selec CO ₂ (%) a T ₈₀ | Productos secundarios |
|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|-----------------------|
| MU | 450 | - | - | - | - |
| PILC/MU | 303 | 450 | - | - | - |
| Mn/PILC/MU | < 150 | 274 | 334 | 80 | Acetaldehído |

El ensayo de reactividad en función del tiempo a 450 °C para Mn/PILC/MU (Fig. 4.57) indicó que el catalizador prácticamente mantuvo su actividad por 24 h, permaneciendo la selectividad a CO₂ en un 80%.

La conversión de propano en función de la temperatura se presenta en la Fig. 4.58. Las curvas de light off obtenidas para PILC/MU y Mn/PILC/MU muestran nuevamente una reactividad significativamente inferior a las obtenidas para acetona, con valores máximos de conversión inferiores al 35%. Esto es esperable para la descomposición de propano. Se destaca que la incorporación de PILC genera un muy leve aumento de la reactividad, debido al aumento de la acidez superficial de la arcilla. Pero la incorporación de la fase activa logra disminuir en 50 °C el inicio de la actividad catalítica con un máximo de 35% en las condiciones evaluadas.

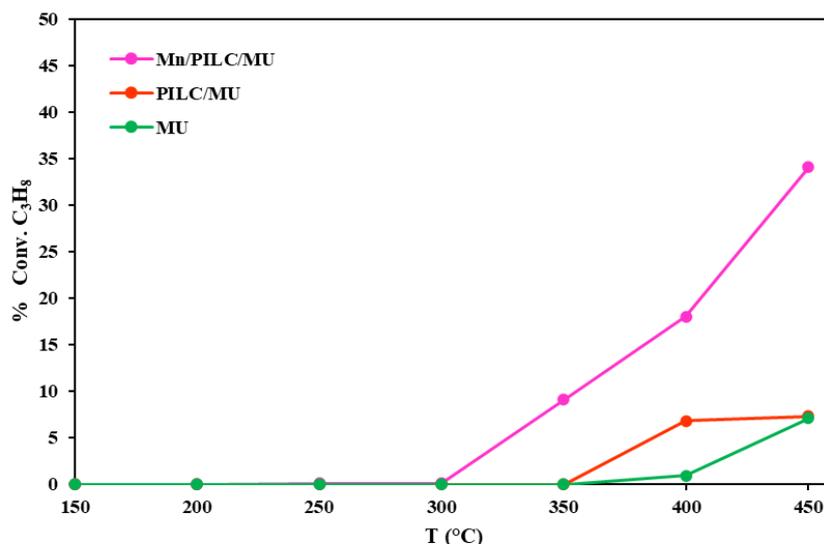


Figura 4.58. Conversión de propano en función de la temperatura para Mn/PILC/MU; PILC/MU y MU

4.5.3.4. Conclusiones parciales

En este capítulo se presentó la preparación, caracterización y evaluación catalítica de catalizadores de MnOx soportados, utilizando una arcilla natural uruguaya obtenida directamente del yacimiento. El principal objetivo era evaluar la viabilidad del uso de esta AN para la construcción de un soporte monolítico recubierto con la misma arcilla modificada (PILC). Para esto se estudió las condiciones de preparación del monolito (MU) y de la PILC para luego generar el monolito recubierto (PILC/MU). Fue de gran importancia comprender cómo se comportaban cada uno de estos elementos de forma individual, para poder evaluar no solo la viabilidad de la preparación de PILC/MU sino también la efectividad en el desempeño catalítico. Es así como, se obtuvieron catalizadores de MnOx sobre PILC (MnPx) y catalizadores de MnOx sobre MU (Mnx/MU). De esta forma es posible evaluar cuáles son los aspectos relevantes en la preparación y desempeño catalítico del catalizador de MnOx sobre PILC/MU (Mn/PILC/MU). En la sección 4.4 se mostraron y discutieron los resultados obtenidos correspondientes a los soportes sin fase activa. A continuación, se analizaron los resultados obtenidos para los catalizadores soportados. En primera instancia se evaluó el efecto en el desempeño catalítico de dos cargas de MnOx sobre PILC. Luego se evaluó, cómo afectan uno y dos ciclos de incorporación de fase activa al soporte monolítico MU y por último se evaluó el efecto en el depósito de la fase activa y la reactividad cuando el

soporte monolítico está recubierto por PILC.

Los catalizadores MnP5 y MnP20 fueron activos en la oxidación tanto de acetona como propano. Para ambos casos los mejores resultados se obtuvieron para MnP20 (sección 4.5.1). Por otro lado, los catalizadores Mn/MU y Mn2/MU también demostraron ser activos en la oxidación de ambas moléculas, siendo Mn2/MU el que originó mejores porcentajes de conversión a las temperaturas ensayadas (sección 4.5.2). Por último, fue posible la síntesis de Mn/PILC/MU. Para este no se observó un deterioro estructural al finalizar los procesos de síntesis, presentado una buena actividad catalítica en la oxidación de acetona y propano (sección 4.5.3). La incorporación de PILC permitió el aumento de la carga de la fase activa sobre MU cuando se realiza un ciclo de impregnación, siendo 1% en ausencia de PILC y 7% en presencia de esta.

Los catalizadores monolíticos preparados tras un ciclo de impregnación (Mn/MU y Mn/PILC/MU) mostraron un perfil sigmoide similar a medida que aumentaba la temperatura de reacción. Sin embargo, se observó un comportamiento catalítico claramente mejor para el catalizador Mn/PILC/MU para todas las temperaturas ensayadas (Fig. 4.59). Por tanto, la incorporación de PILC en el monolito permitió alcanzar una mayor conversión de acetona en iguales condiciones de incorporación de fase activa. De acuerdo con la discusión planteada, la mayor carga de especie activa junto con la mejora en las propiedades texturales al añadir la PILC al soporte podrían ser las principales razones de este comportamiento catalítico mejorado.

Tras aplicar un segundo ciclo de impregnación, en ausencia de PILC, fue posible

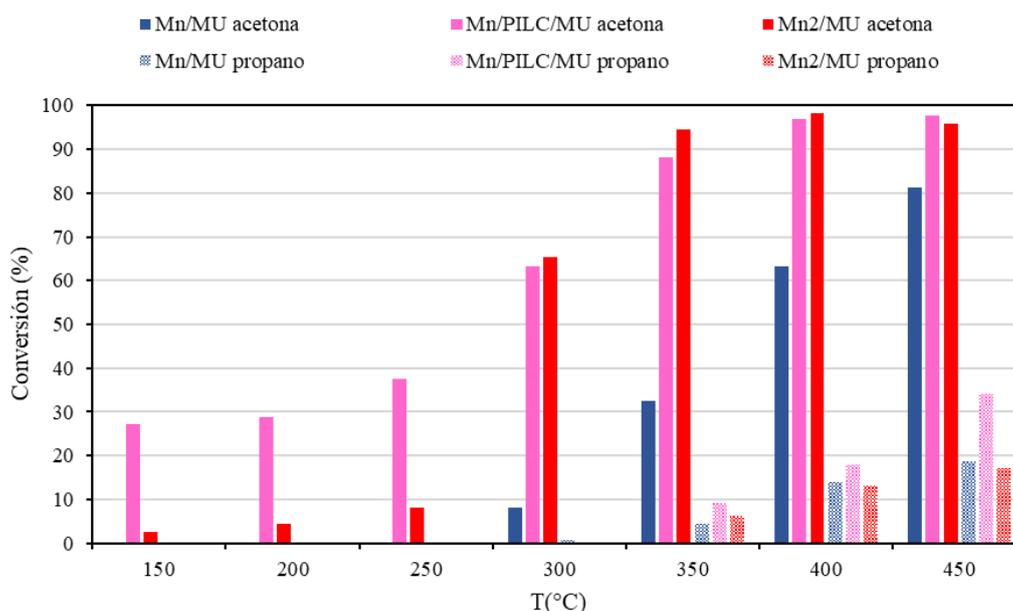


Figura 4.59. Conversión en función de la temperatura

introducir una mayor carga de especie activa sobre el soporte monolítico (11% para Mn₂/MU). Sin embargo, esto no hizo que esta muestra fuera más activa que Mn/PILC/MU a temperaturas inferiores a 300 °C. Sólo por encima de este umbral ambas curvas se volvieron similares. Por tanto, es evidente que la presencia de PILC tiene un efecto positivo ya que con menores cantidades de Mn se pudo alcanzar una respuesta catalítica similar.

Para evaluar la conversión en acetona de estos catalizadores teniendo en cuenta la cantidad de manganeso incorporada, la Fig. 4.60 muestra la conversión normalizada por gramo de Mn en función de la temperatura. Como puede observarse, para la mayoría de las temperaturas el catalizador Mn/PILC/MU mostró mejor respuesta que Mn₂/MU, demostrando definitivamente el efecto positivo de la adición de PILC. Como se anticipó anteriormente, este comportamiento podría explicarse en principio por la presencia de la fase de manganeso en el catalizador y/o por sus propiedades texturales. Como se ha planteado anteriormente, la fase de manganeso presente tanto en Mn/PILC/MU como en Mn₂/MU es Mn₂O₃ pero con diferencias en la forma y tamaño del cristal. En el caso del Mn₂/MU, el estudio de DRX sugirió que presenta una fase con un mayor carácter cristalino, reduciendo así la reactividad del oxígeno de la red. La forma cúbica del cristal en Mn₂/MU podría estar relacionada con las propiedades texturales que presenta. Además, se observó directamente mediante FRX y MEB, e inferido indirectamente a través del estudio de fisisorción de nitrógeno, que una de las diferencias que presentaban estos dos catalizadores era la acumulación de cristales de Mn₂O₃ sobre el monolito en el

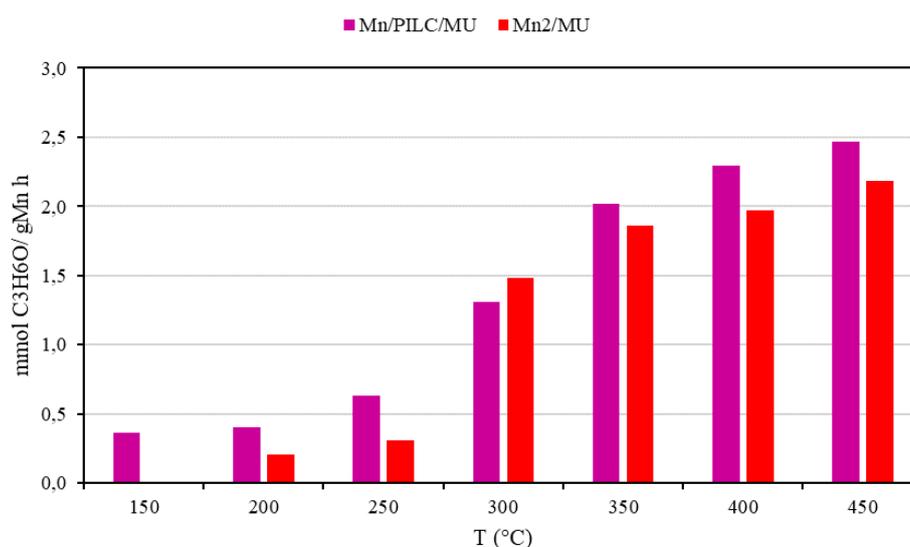


Figura 4.60: Conversión de acetona normalizada en función de la temperatura

caso del Mn₂/MU. Esto podría afectar a la disponibilidad de la fase activa hacia la molécula reactiva en esta muestra.

Por tanto, la presencia de PILC permitió una mayor incorporación de Mn₂O₃ respecto al Mn/MU. Un segundo ciclo de impregnación en ausencia de PILC condujo a un aumento de la porosidad y a una cantidad aún mayor de manganeso, pero éste estaba peor distribuido sobre el soporte y presentaba mayor tamaño de cristal y cristalinidad, dando lugar a un catalizador con peores prestaciones catalíticas que el Mn/PILC/MU en todo el rango de temperaturas estudiado.

Por último, es necesario analizar si la preparación de monolitos recubiertos con PILC mejora la respuesta catalítica hacia la oxidación de acetona y propano, en comparación con el uso de la propia PILC como soporte catalítico individual. Por tanto, se comparó cómo es la respuesta catalítica del catalizador MnP20 (de mayor reactividad que MnP5) y la de Mn/PILC/MU en la oxidación de acetona y propano. Ambos catalizadores presentan características estructurales diferentes (uno es un polvo y el otro es un monolito) que hacen que el lecho catalítico sea diferente. Esto es una variable para tener en cuenta cuando se compara la reactividad del catalizador. Es así como incluso la masa incorporada en el reactor es diferente, por tanto, fue necesario realizar una normalización de la conversión por la velocidad espacial del gas (GHSV por sus siglas en inglés Gas Hourly Space Velocity) siguiendo la metodología sugerida por Zamaro *et al.* [51]. La GHSV se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$GHSV = \frac{(\text{flujo de gas})(\text{densidad relativa de PILC})}{\text{masa de PILC}} \quad (\text{Eq. 6})$$

La masa de PILC fue calculada en función de la carga incorporada en el monolito. Dado que ambos catalizadores presentaron porcentajes de carga diferentes es que también se normalizó por los gramos de Mn presentes en la superficie. Los resultados se muestran en la Fig. 4.61. Se observa que para las temperaturas ensayadas el catalizador monolítico recubierto se comporta mejor que el catalizador en polvo. Estos resultados indican la efectividad de cada gramo de Mn en oxidar la acetona y el propano. Para esto se debe tener en cuenta la dispersión de la fase activa sobre la superficie, como así también la fase de óxido de manganeso presente en los catalizadores. En el primer caso se logró una buena dispersión y la fase principal detectada fue Mn₂O₃, mientras que en el catalizador

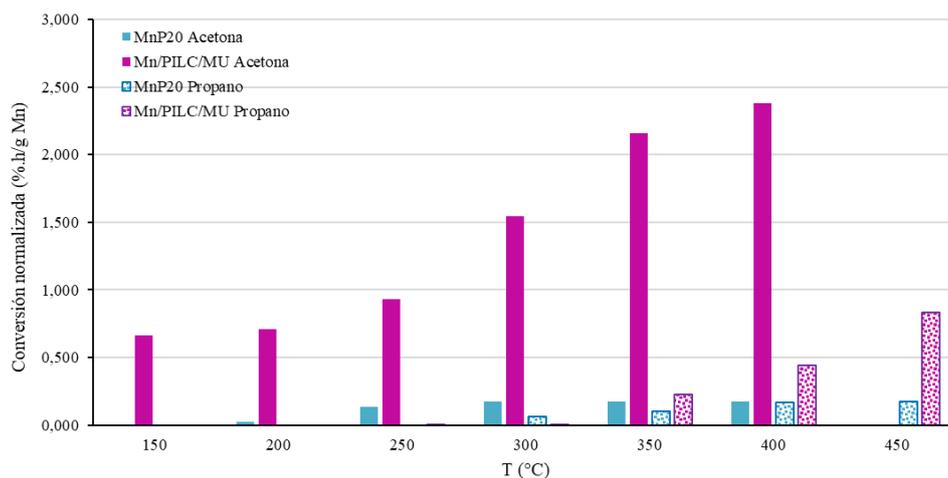


Figura 4.61. Conversión de acetona y propano normalizada en función de la temperatura. GHSV para MnP20 6590 h⁻¹, Mn/PILC/MU, 9696 h⁻¹.

MnP20 las fases detectadas fueron Mn₂O₃ y MnO₂. Para ambos se incorporó al manganeso a partir de una solución de nitrato de manganeso, por tanto, la interacción de esta con el soporte y/o la exposición hacia el O₂ necesario para la formación de los óxidos fueron factores que incidieron en la tendencia de formación hacia un tipo de óxido.

En este capítulo se confirmó la versatilidad que presenta la AN para la preparación de diferentes soportes catalíticos a partir de procesos como la extrusión y el pilareado. La AN es un recurso natural y nacional de gran potencial en el área de la catálisis.

Parte de los resultados mostrados en este capítulo fueron publicados en la revista *Microporous and Mesoporous Materials* [71].

4.6. Bibliografía

- 1- Besoain, Eduardo. Mineralogía de arcillas de suelo. (1985) Editorial IICA. <https://repositorio.iica.int/handle/11324/12993>
- 2- Diccionario de la lengua española. <https://dle.rae.es/arcilla?m=form>
- 3- The Clay Minerals Society (CMS). The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project. https://www.clays.org/clay_glossary/
- 4- Díaz, L. A., & Torrecillas, R. (2002). Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones. <http://hdl.handle.net/10261/4676>
- 5- Klopogge, J. T., Lavinsky, R., & Young, S. (2017). Photo atlas of mineral pseudomorphism. Elsevier
- 6- Ibañez Asensio, S.; Moreno Ramón, H.; Gisbert Blanquer, JM. (2011). Silicatos. <http://hdl.handle.net/10251/12888>
- 7- González, J. L., García, F. H., & Martínez, J. C. (1983). La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento. Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada, 8, 479-490.
- 8- Ford, I., & Sergio, M. (1989). Caracterización mineralógica y origen probable de bentonita de Bañado de Medina-Fm Yaguari, Ps. Boletín de Investigación, 1989 (23): 16 p.
- 9- Franco Urquiza, E. A., & MasPOCH Rulduà, M. L. (2009). Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. Ingenierías, 12(44), 35-41
- 10- Uddin, F. (2018). Montmorillonite: An introduction to properties and utilization (Vol. 817). London, UK: IntechOpen.
- 11- Hernández, R. Z., & i Causa, M. C. Determinación de arcillas. Manual de micromorfología de suelos y técnicas complementarias, 65.
- 12- Sabre, E. V., Cánepa, A. L., & Casuscelli, S. G. (2019). Síntesis de materiales catalíticos a partir de una arcilla natural para la valorización de alcoholes. AJEA, (4).
- 13- Stephen Guggenheim (2015). Introduction to Mg-rich clay minerals: Structure and composition. In: M. Pozo and E. Galán (Editors). Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications, AIPEA Educational Series, Pub. No. 2, Digilabs, Bari, Italy, pp. 380.
- 14- Cruañas Terradas, R. (1983). Nuevo método potenciométrico para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico y estudio de su dinámica en suelos y arcillas. Universitat de Barcelona.
- 15- Rodríguez, P. C. (2020). Un método simplificado de predicción de hinchamiento de arcillas expansivas debido a cambios de humedad. Obras y proyectos, (28), 35-44.
- 16- Navarro, J. M. F. (1962). Plasticidad de las arcillas. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1(7), 449-472.
- 17- Ortiz, G. M. (2012). Preparación y actividad catalítica de sistemas cromo-arcilla y níquel-arcilla (Doctoral dissertation, Universidad de Salamanca).
- 18- Bravo, A. G. (2000). Factores que controlan las propiedades texturales de arcillas intercaladas con disoluciones de circonio y aluminio. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 39(4), 530-534.
- 19- Gil, A., Gandia, L. M., & Vicente, M. A. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. Catalysis Reviews, 42(1-2), 145-212.
- 20- Bi, S., Wang, C., Cao, Q., & Zhang, C. (2004). Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the "Core-links" model and "Cage-like" Keggin-Al13 model. Coordination Chemistry Reviews, 248(5-6), 441-455.

- 21- Macías-Quiroga, I. F., Henao-Aguirre, P. A., Marín-Flórez, A., Arredondo-López, S. M., & Sanabria-González, N. R. (2021). Bibliometric analysis of advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: global and Ibero-American research trends. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 23791-23811.
- 22- Ming-Yuan, H., Zhonghui, L., & Enze, M. (1988). Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clay. *Catalysis Today*, 2(2-3), 321-338.
- 23- Ding, Z., Klopogge, J. T., Frost, R. L., Lu, G. Q., & Zhu, H. Y. (2001). Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: a review of the catalytic and molecular sieve applications. *Journal of Porous Materials*, 8, 273-293.
- 24- Li, J., Hu, M., Zuo, S., & Wang, X. (2018). Catalytic combustion of volatile organic compounds on pillared interlayered clay (PILC)-based catalysts. *Current opinion in chemical engineering*, 20, 93-98.
- 25- Gil, A., Vicente, M. A., Lambert, J. F., & Gandía, L. M. (2001). Platinum catalysts supported on Al-pillared clays: Application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethylketone. *Catalysis today*, 68(1-3), 41-51.
- 26- Michalik-Zym, A., Dula, R., Duraczyńska, D., Kryściak-Czerwenka, J., Machej, T., Socha, R. P., ... & Serwicka, E. M. (2015). Active, selective and robust Pd and/or Cr catalysts supported on Ti-, Zr-or [Ti, Zr]-pillared montmorillonites for destruction of chlorinated volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 293-307.
- 27- Ford, I., & Sergio, M. (1989). Caracterización mineralógica y origen probable de bentonita de Bañado de Medina-Fm Yaguari, Ps. *Boletín de Investigación*, 1989 (23): 16 p. <https://hdl.handle.net/20.500.12008/31534>
- 28- De León, M. A., De Los Santos, C., Latrónica, L., Cesio, A. M., Volzone, C., Castiglioni, J., & Sergio, M. (2014). High catalytic activity at low temperature in oxidative dehydrogenation of propane with Cr-Al pillared clay. *Chemical Engineering Journal*, 241, 336-343.
- 29- De Los Santos, C., Yeste, P., Sergio, M., & Castiglioni, J. (2012). Deshidrogenación oxidativa de propano por fosfatos de tierras raras soportados sobre PILC-Al. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(4),103-115.
- 30- Gómez, D. M., Gatica, J. M., Hernández-Garrido, J. C., Cifredo, G. A., Montes, M., Sanz, O., Rebell.J.M & Vidal, H. (2014). A novel CoOx/La-modified-CeO2 formulation for powdered and washcoated onto cordierite honeycomb catalysts with application in VOCs oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 425-434.
- 31- Mitra, B., & Kunzru, D. (2008). Washcoating of different zeolites on cordierite monoliths. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(1), 64-70.
- 32- Gippini, E. (1979). *Pastas cerámicas*. Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento.
- 33- Puy Santín, A. J. (2005). Influencia de la temperatura en el límite líquido para suelos con diferentes índices de plasticidad.
- 34- Navarro, J. M. F. (1962). Plasticidad de las arcillas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1(7), 449-472.
- 35- Gatica, J. M., Rodríguez Izquierdo, J. M., Sánchez, D., Ovín Ania, M. C., Parra Soto, J. B., & Vidal, H. (2004). Extension of preparation methods employed with ceramic materials to carbon honeycomb monoliths.
- 36- Alba Carranza, M. D., Trillo de Leyva, J. M., Tobías Vilches, M., Castro Arroyo, M. Á., & Poyato Ferrera, J. (1990). Estabilidad térmica de una montmorillonita Trancos conteniendo pilares de alumina y alumina-óxido de lantano. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 29 (5), 345-351.

- 37- Castelló, M. L., Dweck, J., & Aranda, D. A. (2011). Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 105(3), 737-746.
- 38- Kooli, F., Liu, Y., Hbaieb, K., & Al-Faze, R. (2016). Characterization and catalytic properties of porous clay heterostructures from zirconium intercalated clay and its pillared derivatives. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 482-492
- 39- Shokuhi Rad, A., & Ebrahimi, D. (2017). Improving the mechanical performance and thermal stability of a PVA-clay nanocomposite by electron beam irradiation. *Mechanics of Composite Materials*, 53(3), 373-380.
- 40- Bharadwaj, S. K., Boruah, P. K., & Gogoi, P. K. (2014). Phosphoric acid modified montmorillonite clay: a new heterogeneous catalyst for nitration of arenes. *Catalysis Communications*, 57, 124-128.
- 41- Bertella, F., & Pergher, S. B. (2015). Pillaring of bentonite clay with Al and Co. *Microporous and Mesoporous Materials*, 201, 116-123.
- 42- Moore, D. M., & Reynolds Jr, R. C. (1989). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press (OUP).
- 43- Bellido-Milla, D., Vidal, H., Núñez, M., Ahrouch, M., Ahrouch, M., Gatica, J. M. (2023). Study of the nickel removal from water applying Design of Experiments and using natural clay honeycomb monoliths. *Journal of Water Process Engineering*, 55, 104196.
- 44- Jandosov, J. M., Mansurov, Z. A., Biisenbayev, M. A., Kerimkulova, A. R., Ismagilov, Z. R., Shikina, N. V., ... & Andrievskaya, I. P. (2011). Mesoporous composite materials from Activated rice husk carbon and montmorillonite. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 13(1-2), 105-113.
- 45- Jandosov, J. M., Mansurov, Z. A., Biisenbayev, M. A., Kerimkulova, A. R., Ismagilov, Z. R., Shikina, N. V., ... & Andrievskaya, I. P. (2011). Mesoporous composite materials from Activated rice husk carbon and montmorillonite. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 13(1-2), 105-113.
- 46- Sanabria, N. R., Ávila, P., Yates, M., Rasmussen, S. B., Molina, R., & Moreno, S. (2010). Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCeFe pillared bentonites. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 283-289.
- 47- C. de Los Santos, M. Sergio, J. Castiglioni, (2006). *Actas del XX Congreso Iberoamericano de catálisis*, Gramado, Brasil,
- 48- C. de Los Santos, M. Torres, A. Quevedo, R. Faccio, M. Sergio, J. Castiglioni, *Actas del XXIV Congreso Iberoamericano de catálisis*, Medellin, Colombia, 2014.
- 49- Torres, M., de los Santos, C., Portugau, P., Yeste, M. D. P., & Castiglioni, J. (2021). Utilization of a PILC-Al obtained from Uruguayan clay as support of mesoporous MnOx-catalysts on the combustion of toluene. *Applied Clay Science*, 201, 105935.
- 50- Baloyi, S. J., & Moma, J. A. (2020). Catalytic wet air oxidation of phenol by cordierite honeycomb washcoated with Al/Zr pillared bentonite in a plug flow reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104186.
- 51- Zamaro, J. M., Ulla, M. A., & Miró, E. E. (2005). Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 106(1), 25-33.
- 52- Guiotto, M., Pacella, M., Perin, G., Iovino, A., Michelon, N., Natile, M. M., ... & Canu, P. (2015). Washcoating vs. direct synthesis of LaCoO₃ on monoliths for environmental applications. *Applied Catalysis A: General*, 499, 146-157.
- 53- Yang, C., Miao, G., Pi, Y., Xia, Q., Wu, J., & Li, Z. (2019). Xiao, JI: CAS: 528: DC% 2BC1MXmslKksbk% 3D: Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: a review. vol. 370. *Chem Eng J*, 1128-1153.

- 54- Gong, P., He, F., Xie, J., & Fang, D. (2023). Catalytic removal of toluene using MnO₂-based catalysts: A review. *Chemosphere*, 137938.
- 55- Stobbe, E. D., De Boer, B. A., & Geus, J. W. (1999). The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. *Catalysis Today*, 47(1-4), 161-167.
- 56- Gil, A., Gandía, L. M., & Korili, S. A. (2004). Effect of the temperature of calcination on the catalytic performance of manganese-and samarium-manganese-based oxides in the complete oxidation of acetone. *Applied Catalysis A: General*, 274(1-2), 229-235.
- 57- Figueroa, S. J., Requejo, F. G., Lede, E. J., Lamaita, L., Peluso, M. A., & Sambeth, J. E. (2005). XANES study of electronic and structural nature of Mn-sites in manganese oxides with catalytic properties. *Catalysis today*, 107, 849-855.
- 58- Al Sagheer, F. A., Hasan, M. A., Pasupulety, L., & Zaki, M. I. (1999). Low-temperature synthesis of Hausmannite Mn₃O₄. *Journal of materials science letters*, 18(3), 209-211.
- 59- Guerra, D. L., Lemos, V. P., Airoidi, C., & Angélica, R. S. (2006). Influence of the acid activation of pillared smectites from Amazon (Brazil) in adsorption process with butylamine. *Polyhedron*, 25(15), 2880-2890.
- 60- Jinjun, L., Zheng, J., Zhengping, H., Xiuyan, X., & Yahui, Z. (2005). Pillared laponite clays-supported palladium catalysts for the complete oxidation of benzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 225(2), 173-179.
- 61- Rajendiran, R., Patchaiyappan, A., Harisingh, S., Balla, P., Paari, A., Ponnala, B., ... & Seelam, P. K. (2022). Synergistic effects of graphene oxide grafted chitosan & decorated MnO₂ nanorods composite materials application in efficient removal of toxic industrial dyes. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102704.
- 62- Kennedy, B. J. (2019). Thermal expansion of pyrolusite, β-MnO₂; a synchrotron X-ray diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 125, 131-134.
- 63- Gandia, L. M., Vicente, M. A., & Gil, A. (2002). Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina-and zirconia-pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38(4), 295-307.
- 64- Paulis, M., Gandia, L. M., Gil, A., Sambeth, J., Odriozola, J. A., & Montes, M. (2000). Influence of the surface adsorption-desorption processes on the ignition curves of volatile organic compounds (VOCs) complete oxidation over supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(1), 37-46.
- 65- Gil, A., Vicente, M. A., & Korili, S. A. (2006). Effect of the nature and structure of pillared clays in the catalytic behaviour of supported manganese oxide. *Catalysis today*, 112(1-4), 117-120.
- 66- Gandia, L. M., Vicente, M. A., & Gil, A. (2002). Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina-and zirconia-pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38(4), 295-307.
- 67- Feng, C., Jiang, F., Xiong, G., Chen, C., Wang, Z., Pan, Y., ... & Liu, Y. (2023). Revelation of Mn⁴⁺-O_{sur}-Mn³⁺ active site and combined Langmuir-Hinshelwood mechanism in propane total oxidation at low temperature over MnO₂. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138868.
- 68- Zhang, W., Anguita, P., Díez-Ramírez, J., Descorme, C., Valverde, J. L., & Giroir-Fendler, A. (2020). Comparison of different metal doping effects on Co₃O₄ catalysts for the total oxidation of toluene and propane. *Catalysts*, 10(8), 865.
- 69- M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (9–10) (2015) 1051–1069.
- 70- Ming-Yuan, H., Zhonghui, L., & Enze, M. (1988). Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clay. *Catalysis Today*, 2(2-3), 321-338.

- 71- De los Santos, C., Vidal, H., Gatica, J. M., Yeste, M. P., Cifredo, G., & Castiglioni, J. (2021). Optimized preparation of washcoated clay honeycomb monoliths as support of manganese catalysts for acetone total combustion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110651.

Capítulo 5

Catalizadores a partir de arcilla comercial

En este capítulo se abordó la preparación, caracterización y evaluación catalítica de un catalizador monolítico honeycomb recubierto, cuya fase activa fue MnOx. Para el soporte recubierto se empleó una combinación de arcillas de diferentes características y procedencia geográfica. El principal objetivo en este capítulo fue la evaluación de la posibilidad de preparar un soporte catalítico estable, determinando si había una sinergia entre el monolito y el recubrimiento que lograra generar una mejora en la reactividad en la oxidación de dos COVs.



5. Catalizadores a partir de arcilla comercial

En este capítulo se presenta la preparación, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de catalizadores de MnOx soportados sobre monolitos *honeycomb* preparados a partir de una arcilla comercial y recubiertos con una arcilla natural pilareada. Se ha expuesto en el Capítulo 4 el efecto positivo de la presencia del recubrimiento en el soporte monolítico para la dispersión de la fase activa incorporada, logrando una mayor carga y una mejor dispersión. En esa oportunidad se utilizó la misma arcilla para la preparación del monolito y la fase de recubrimiento, lo que permitió inferir que la interacción entre ambos componentes es favorecida por tener similar naturaleza química. En este capítulo se busca analizar si los aspectos positivos de lo observado en el capítulo 4 pueden ser trasladados a un sistema en el que el material con el que se realiza el soporte monolítico es diferente al usado para la preparación del recubrimiento. Los materiales son arcillas de diferente origen. Ambas comparten propiedades básicas que pueden favorecer su interacción y por tanto generar un efecto positivo en la dispersión y la carga de fase activa, aumentando la actividad del catalizador recubierto. La arcilla comercial ha sido estudiada ampliamente por el grupo de trabajo dirigido por el Dr. Hilario Vidal y el Dr. José Manuel Gatica, perteneciente a la Universidad de Cádiz, España. A continuación, se expondrán brevemente los antecedentes del grupo en la preparación de catalizadores monolíticos a partir de esta arcilla comercial.

5.1. Antecedentes

El grupo dirigido por el Dr. Vidal y el Dr. Gatica tiene una amplia experiencia en el desarrollo de monolitos basados en carbón y arcillas de diferentes orígenes, aplicadas a diferentes procesos como la adsorción y la catálisis [1-14]. Particularmente desarrollaron soportes monolíticos basados en una arcilla de origen comercial (AC) [4]. La AC empleada presenta propiedades plásticas particulares, las que le dan una elevada versatilidad en la construcción de variadas geometrías que incluyen monolitos de sección cuadrada y cilíndrica, con diferente densidad de canales que están entre 13.7 y 50 canales/cm². Una de las particularidades de esta arcilla es que para la obtención de monolitos solo es necesario la incorporación de agua. Esto es una gran cualidad ya que da una mayor simpleza en cada una de las etapas de la preparación de los monolitos. De esta forma no quedan residuos que puedan tener una interacción negativa con la fase activa o con la reacción de interés. Monolitos de AC han sido empleados como

adsorbentes de diferentes moléculas en fase acuosa y fase gaseosa y como catalizadores. Particularmente se ha utilizado MnOx como fase activa incorporada por impregnación y evaluada en la oxidación de acetona y propano [15]. Los ensayos de actividad catalítica fueron realizados por nuestro grupo de trabajo en el Laboratorio de Fisicoquímica en Montevideo, Uruguay. Los resultados obtenidos fueron muy prometedores por lo que se optó por ensayar este soporte para el estudio del efecto del recubrimiento con arcilla natural pilareada.

En este capítulo se incorporaron los resultados obtenidos en la caracterización y evaluación catalítica del catalizador de MnOx sobre el monolito de AC, el cual se denominó Mn/ARGI. Este catalizador fue preparado según la metodología descrita en [15].

5.2. Material de partida: Arcilla comercial

La AC empleada de nombre comercial ARG I, fue proporcionada por VICAR S.A. y procedió de yacimientos localizados en el este de España. Se recibió en forma de polvo con un tamaño de grano de 100 μm y la composición nominal siguiente: 57% SiO₂, 28.4% Al₂O₃, 1% Fe₂O₃, 1.5% TiO₂, 0.5% CaO, 2.5% K₂O, 0.5% MgO, 0.3% Na₂O y 7.8% de cenizas indeterminadas (contenidos en peso para la muestra seca).

5.3. Catalizadores de MnOx soportados sobre monolitos de arcilla comercial

Los catalizadores de MnOx sobre monolitos de AC recubiertos con PILC fueron preparados de forma similar a los obtenidos para los catalizadores descritos en el Capítulo 4 sección 4.5.3. La preparación de estos consistió en diferentes etapas, las cuales involucran la preparación del monolito de AC, la preparación de la PILC a partir de la arcilla natural, el recubrimiento del monolito con PILC y por último la incorporación de la fase de MnOx sobre el monolito recubierto. A continuación, se describirán cada una de estas etapas.

5.3.1. Preparación

5.3.1.1. Preparación de monolito

Preparación de la pasta

La arcilla AC presentó un límite líquido del 53%, y un índice de plasticidad del 27%. Estos resultados colocan a esta arcilla dentro de la ventana de Casagrande [16]. La extrusión de esta arcilla se logró sin necesidad de aditivos excepto agua (0.3-0.4 ml/g de pasta).

Extrusión

Se utilizó una extrusora con pistón a base de aire comprimido a una presión de 6 bares. La boquilla usada fue de sección externa circular y sección interna cuadrada, con una densidad de celdas de 64 celdas/cm². Se colocó la pasta dentro de la cavidad de alimentación y se procedió a extrusión obteniendo monolitos *honeycomb*.

Secado y calcinación de monolitos honeycomb

Los monolitos resultantes se secaron toda una noche a 90 °C y se calcinaron finalmente a 440 °C (2°C/ min) durante 4 h para aumentar su resistencia mecánica sin alterar la estructura de la arcilla. Los monolitos calcinados (Fig. 5.1) presentaron una sección circular tipo honeycomb con un diámetro de 1.4 cm, una densidad aproximada de 50 celdas/cm², 0.33 mm de espesor de pared y un área abierta frontal del 72%. Los monolitos obtenidos se denominaron ARG1.



Figura 5.1. Imagen de monolitos *honeycomb* de arcilla comercial.

5.3.1.2. Preparación de monolito recubierto

Los monolitos ARG1 se recubrieron con PILC. La descripción de la preparación de la PILC a partir de la arcilla natural fue descrita en el Capítulo 4 sección 4.3.1. La deposición de la PILC sobre el monolito ARG1 siguió la misma metodología de washcoating empleada para recubrir a los monolitos de arcilla natural (Capítulo 4 sección 4.3.2.). El monolito ARG1 se sumergió a velocidad controlada en la mezcla preparada de PVA y PILC (1.6 % en peso de PILC, relación PILC/PVA igual 1:1). Se aplicó 1 min de ultrasonidos para favorecer la salida de burbujas de aire retenidas en los canales y se lo dejó durante 30 min en agitación.

Se retiró el monolito ARG1 conteniendo PILC y PVA del recipiente y por soplado se quitó el excedente de recubrimiento. Posteriormente se secó a 60 °C en estufa por 18 h y se calcinó a 450 °C por 2 h, a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Los monolitos resultantes se denominaron PILC/ARG1.

5.3.1.3. Preparación de catalizadores de MnOx sobre monolito recubierto con arcilla pilareada

Por último, los PILC/ARG1 se impregnaron por inmersión con una solución 1M de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 98.5% de pureza) en agitación continua por 30 min. Estos monolitos recubiertos de precursor de fase activa se secaron, y finalmente se calcinaron a 450 °C durante 2 h (velocidad de calentamiento: 2 °C/min). Los monolitos finales se denominaron Mn/PILC/ARG1.

5.3.2. Caracterización

Mediante diversas técnicas se realizó la caracterización del soporte recubierto PILC/ARG1 y del catalizador Mn/PILC/ARG1. Se estudió el efecto de la incorporación de la PILC sobre el monolito de ARG1 y posteriormente se analizó cómo la presencia de la PILC modificó la fase activa en comparación a Mn/ARG1. Se denomina PILC* al sólido generado a partir de la calcinación del lodo preparado para el proceso de washcoating. El programa de calcinación fue el mismo que el aplicado al precursor de PILC/ARG1.

5.3.2.1. Caracterización de soporte monolítico recubierto

El proceso de recubrimiento de ARG1 fue efectivo, la carga incorporada de PILC fue del 11%. La prueba de adherencia indicó que un 95% del recubrimiento permanece adherido luego del test.

Análisis termogravimétrico

El termograma del precursor de PILC/ARG1 se muestra en la Fig. 5.2. Se observan dos etapas de variación de masa, una dada en el entorno de los 100 °C debido a la pérdida de masa por aguas de hidratación y una segunda etapa que se inicia a los 350 °C. Se incorporó el termograma correspondiente al monolito ARG1 para evaluar el aporte del propio soporte a la disminución de masa. ARG1 y el precursor de PILC/ARG1 presentaron termogramas con similares perfiles de pérdida de masa en 450 °C. Las variaciones de masa en la segunda etapa para ambas muestras presentan una diferencia del 1%, siendo un 4% (Pre PILC/ARG1) y un 3% (ARG1). Para evaluar la pérdida de masa de ARG1 se lo dejó 24 h a temperatura ambiente, la muestra se denominó ARG1 2. A esta se le realizó un termograma con las condiciones de calcinación usadas para ARG1. Se observó en este termograma que se repitió el evento observado en ARG1, pero el porcentaje de pérdida de masa se encontró en el 1%. Estos eventos pueden estar relacionados con la pérdida de

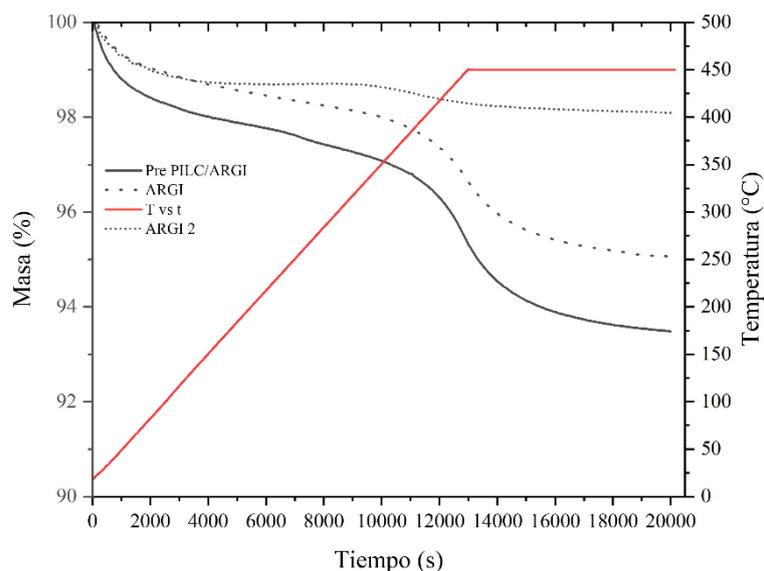


Figura 5.2. Termogramas de precursor PILC/ARG1, ARG1 y ARG1 2.

moléculas que se encuentren dentro de la estructura de la arcilla. Este comportamiento fue descrito previamente por el Dr. Vidal y el Dr. Gatica en el análisis detallado de la ARG1 [4]. A raíz de los resultados observados no fue posible identificar la pérdida de masa relacionada exclusivamente con la descomposición de PVA para el precursor de PILC/ARG1.

Difracción de Rayos X

Las fases cristalinas que fueron identificadas previamente en la AC mediante Rietveld fueron [4, 15] cuarzo, illita-moscovita, caolinita, montmorillonita, calcita, sepiolita, rutilo, anatasa y ópalo-C, siendo las dos primeras las fases predominantes. Así Mediante difracción de rayos X se pretende realizar la distinción de PILC y de ARG1. En la Fig. 5.3.a se muestran los difractogramas de las muestras PILC/ARG1, ARG1 y PILC*. Para la muestra PILC* se observa el pico correspondiente al espaciado d_{001} a valores de 2θ de 5° , típico de las arcillas pilareadas con óxido de aluminio. Por tanto, el proceso de washcoating no afectó de forma notoria a la estructura de la PILC. En los DRX de PILC/ARG1 y ARG1 no se observan diferencias significativas, esta distinción es compleja porque las reflexiones más características que originan su estructura se sitúan a bajos ángulos donde la contribución de la línea de base es alta. No obstante, la comparación de los difractogramas de PILC/ARG1 y ARG1 representados del espaciado, d , en lugar de 2θ (Fig. 5.3.b), permitió encontrar en el primero una banda poco definida en torno a 18 \AA que podría corresponder a la PILC.

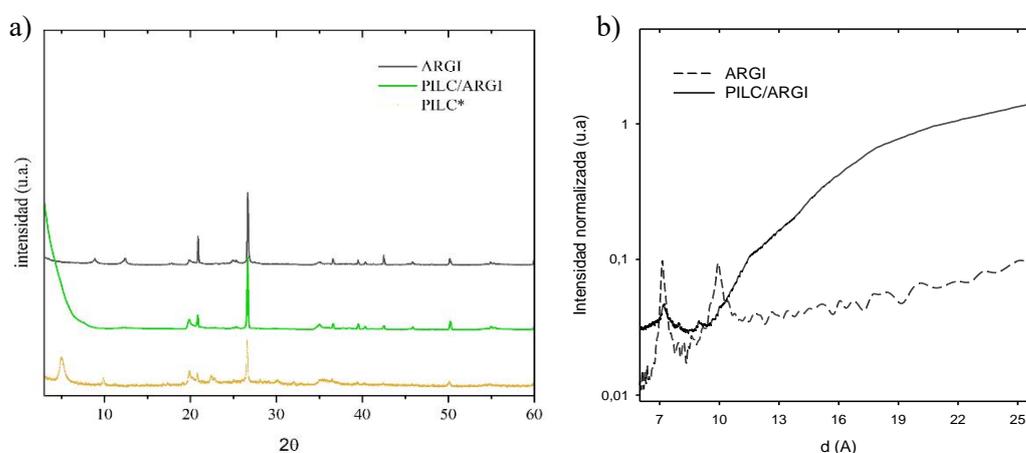


Figura 5.3. a) Difractograma de rayos X para las muestras ARG1, PILC/ARG1 y PILC*. b) Diagramas DRX de ARG1 y PILC/ARG1 en función del espaciado interplanar.

Fisisorción de N₂

Los ensayos de fisisorción de N₂ de ARG1 y PILC/ARG1 muestran isothermas de tipo II indicativas de adsorbentes macroporosos [17], con un ciclo de histéresis tipo H3 asociado a condensación capilar en mesoporos de muestras con agregados de partículas tipo plato (Fig. 5.4).

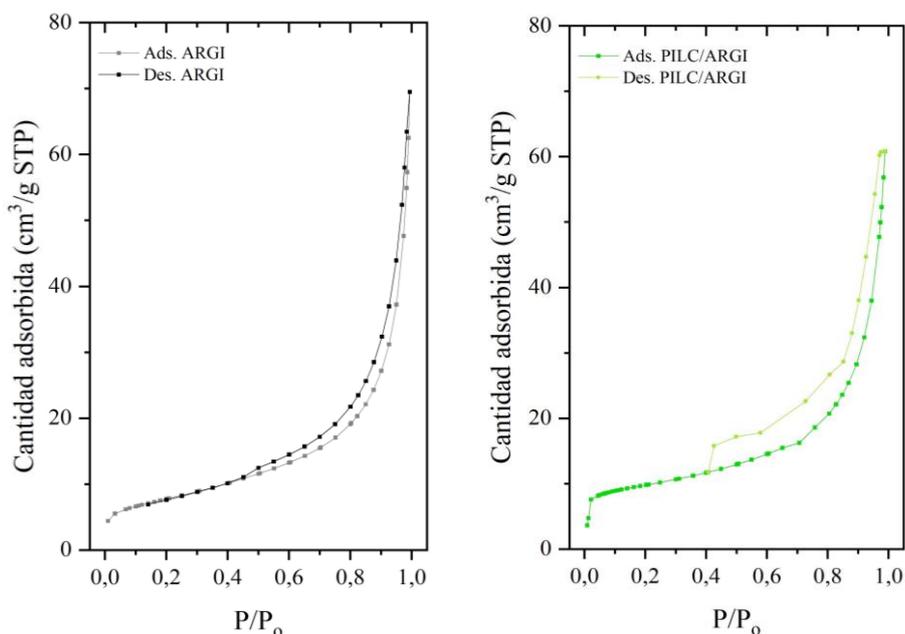


Figura 5.4. Isothermas de fisisorción de N₂ de ARG1 y PILC/ARG1

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados de las propiedades texturales de las muestras PILC/ARG1 y ARG1, se incorporan los resultados obtenidos para PILC*. Nótese cómo la superficie específica del monolito ARG1 aumenta con el recubrimiento de PILC, a la vez que aparecen microporos.

El ligero aumento de la microporosidad en el soporte recubierto es una indicación de la presencia de la PILC.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de las muestras

| Muestra | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _p (cm ³ g ⁻¹) | V _{micro} (cm ³ g ⁻¹) | D _p (nm) |
|-----------|---|--|--|------------------------|
| ARG1 | 29.3 | 0.084 | 0.001 | 11.7 |
| PILC* | 72.3 | 0.085 | 0.066 | 6.5 |
| PILC/ARG1 | 32.5 | 0.081 | 0.006 | 14.6 |

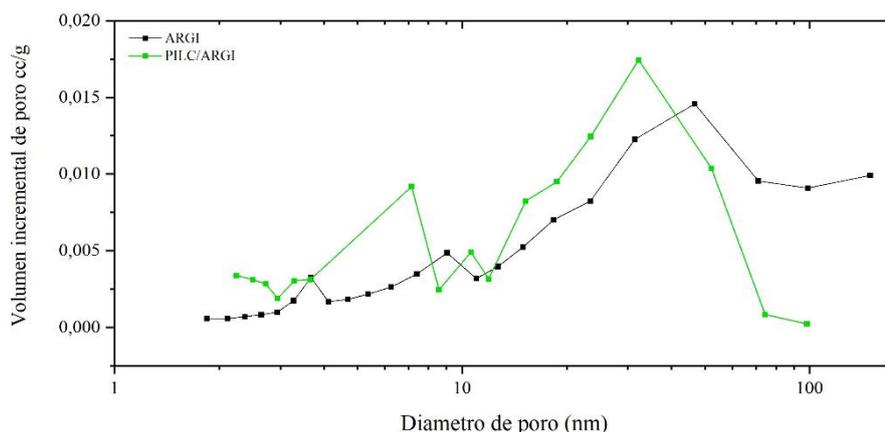


Figura 5.5. Distribución de tamaño de poros de ARG1 y PILC/ARG1

Para observar cómo se dio la modificación de los poros al recubrir el monolito se muestra en la Fig. 5.5 la distribución del tamaño de poro para ambos soportes. Se observa que se modifican en la zona de los microporos y mesoporos, habiendo un aumento en los primeros junto con el desarrollo de mesoporos de tamaño inferior a 10 nm.

Microscopia electrónica de barrido

En la Fig. 5.6.a se presenta la micrografía del monolito ARG1, en ella se observan canales uniformes con paredes sin grietas ni perforaciones. La presencia de PILC en el monolito ARG1 se observa en la Figura 5.6.b-d. Estas imágenes corresponden a diferentes canales del monolito PILC/ARG1. El recubrimiento de la PILC sobre las paredes de los canales es diferente, encontrando zonas de diferente espesor de depósito. Estos valores van desde 31 μm hasta 314 μm aproximadamente. Las zonas de mayor volumen de

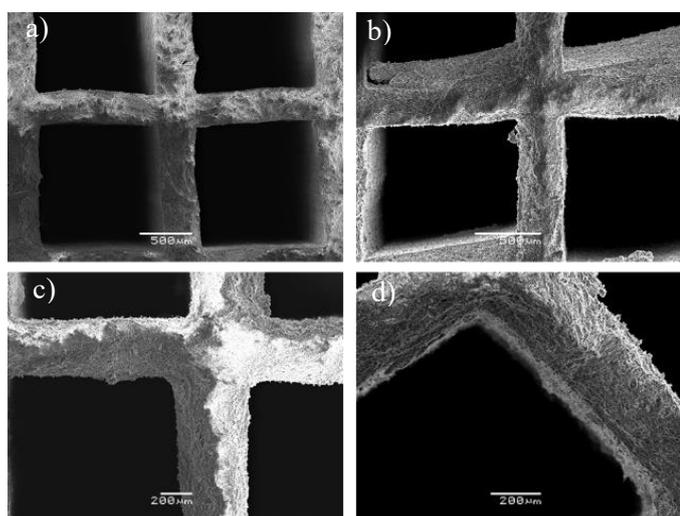


Figura 5.6. Micrografías de ARG1 (a) y PILC/ARG1 (b - d)

recubrimiento se detectan en general en las mismas caras del canal. Esto puede ser debido a la posición horizontal del monolito en el proceso de incorporación de PILC con el posterior proceso de secado. El test de adherencia fue de un 95%, es posible que la zona más afectada sea la que presenta un recubrimiento de mayor espesor.

5.3.2.2. Caracterización de catalizadores de MnOx sobre monolitos PILC/ARGI

Los resultados obtenidos por análisis ICP indican que la carga de manganeso incorporada fue de 5.18% p/p para Mn/PILC/ARGI, siendo esta carga mayor que la reportada para Mn/ARGI (3.07% p/p) [15]. La cantidad de manganeso introducida sobre el monolito PILC/ARGI es mayor que sobre el monolito ARGI. Este aumento del contenido de óxido de manganeso puede considerarse una primera indicación del efecto positivo del recubrimiento del soporte con la arcilla pilareada.

Difracción de Rayos X

La Fig. 5.7 muestra los difractogramas de rayos X obtenidos para los monolitos de Mn/PILC/ARGI, así como para las muestras de referencia. Esta técnica permitió detectar la fase de manganeso en el sistema ternario y su identificación estructural. De este modo los picos a 37.3° y 56.7°, ausentes tanto en ARGI como en PILC/ARGI, pueden asignarse a la pirolusita MnO₂ (archivo PDF 24-735). Esta situación contrasta con la de Mn/ARGI que sólo mostró picos característicos del soporte arcilloso [15]. Esta diferencia es coherente con los análisis químicos antes comentados que apuntaban a un mayor contenido de manganeso en los monolitos recubiertos de PILC, y también concuerda con los resultados obtenidos por otros autores [18] que estudiando catalizadores de manganeso soportados sobre TiO₂ sólo detectaron picos relacionados con la fase metálica para cargas superiores al 11% en peso. La realización del refinamiento reveló que la fase MnO₂ estaba presente en forma de una distribución bimodal, en forma de cristalitos muy anisótropos con tamaños medios de 6 y 28 nm para la muestra de Mn/PILC/ARGI.

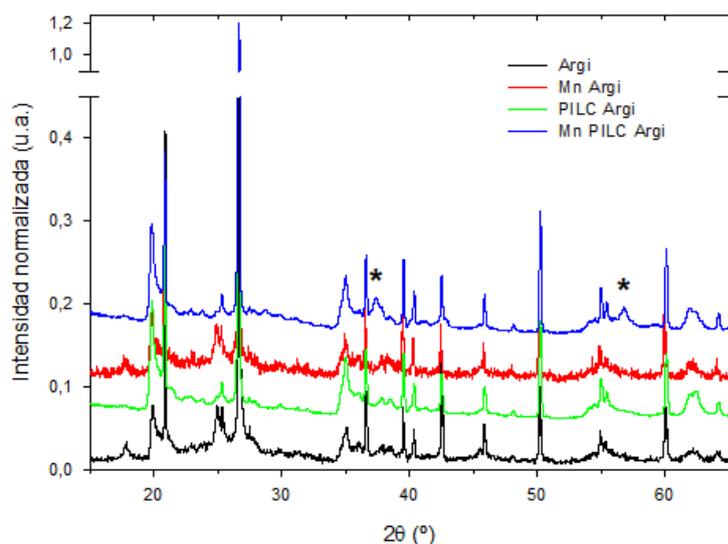


Figura 5.7. Diagramas DRX de los monolitos estudiados

Fisisorción de N₂

La isoterma de adsorción y desorción de N₂ de la muestra Mn/PILC/ARGI se muestra en la Fig. 5.8. Esta isoterma es de tipo II con histéresis tipo H3 [19], de características similares a las obtenidas para el soporte PILC/ARGI. Las propiedades texturales que surgen de los ensayos de fisisorción de N₂ se presentan en la Tabla 5.2. Es destacable el diferente efecto de la impregnación metálica posterior sobre las propiedades texturales en función de la presencia de PILC. Mientras que el recubrimiento directo de los monolitos de ARGI con la fase de manganeso no afecta en mayor medida ni a la superficie específica ni a la porosidad del soporte, la modificación previa con la PILC induce un cambio significativo de la textura. Obsérvese la reducción de la superficie específica, el aumento del diámetro medio de los poros y la disminución de los mesoporos al pasar de PILC/ARGI a Mn/PILC/ARGI.

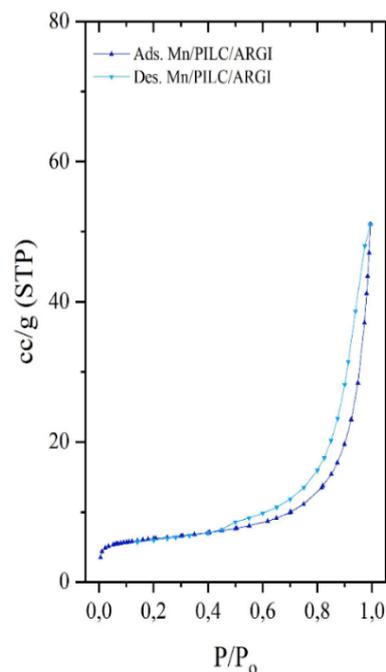
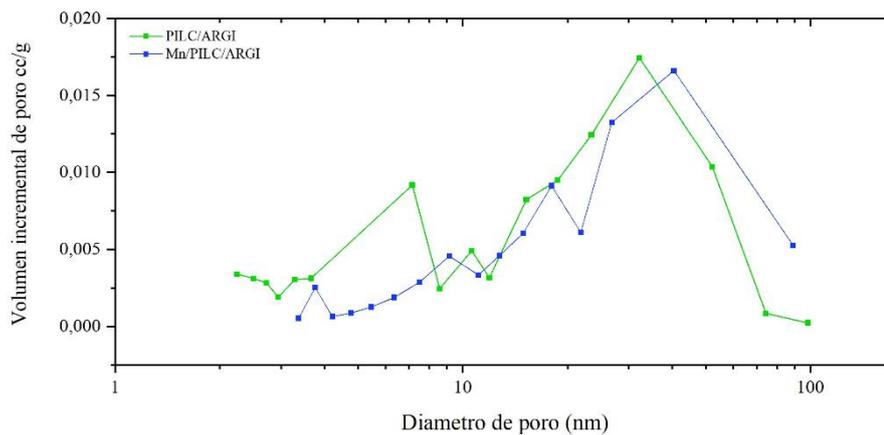


Figura 5.8. Isotherma de fisisorción de N₂ de Mn/PILC/ARGI

Tabla 5.2. Resultados del análisis textural por fisisorción de N₂.

| Muestra | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _p (cm ³ g ⁻¹) | V _{micro} (cm ³ g ⁻¹) | D _p (nm) |
|--------------|---|--|--|------------------------|
| PILC/ARGI | 32.5 | 0.081 | 0.006 | 14.6 |
| Mn/ARGI | 28.9 | 0.064 | 0.002 | 11.4 |
| Mn/PILC/ARGI | 20.1 | 0.069 | 0.005 | 21.9 |

Esto podría estar relacionado con una deposición de manganeso con bloqueo preferente de los poros pequeños. Estos resultados pueden ser observados en la Fig. 5.9 donde se muestra la distribución del tamaño de poros para Mn/PILC/ARGI y PILC/ARGI en la que se da una disminución de la presencia de poros de menor tamaño en la muestra que contiene manganeso y PILC.

**Figura 5.9.** Distribución de tamaño de poros de PILC/ARGI y Mn/PILC/ARGI.

Microscopia electrónica de barrido

Las micrografías realizadas sobre la cara interior del canal muestran la presencia de pequeños cúmulos de morfología diferenciada, atribuible a la fase activa. Estas son partículas redondeadas muy finas (tamaño promedio alrededor de 150 nm) dispersas de manera homogénea por todas las superficies de menor tamaño exploradas en el monolito (25 × 20 micrones, Fig. 5.10.a). En este sentido, el uso de la técnica EDS en zonas seleccionadas en modo de análisis puntual (Fig. 5.10.b) permitió confirmar que esas partículas corresponden a la fase que contiene manganeso.

Una situación similar se encontró previamente en la muestra de Mn/ARGI [15], en la cual se detectaron partículas de alto contraste asociadas al manganeso, pero en contenido mucho menor. De hecho, el contenido promedio de manganeso en la superficie del Mn/PILC/ARGI, resultante del análisis MEB-EDS de muchas regiones diferentes en modo de escaneo, se estimó en un $22.9 \pm 2.1\%$ en peso. Este resultado es claramente mayor que el medido en Mn/ARGI ($4.87 \pm 1.1\%$ en peso) [15], y sugiere nuevamente que el recubrimiento PILC favorece la incorporación de más manganeso en el soporte monolítico. En las Fig. 5.10 c y d. se muestran la superposición de los mapas EDS obtenidos para Mn (amarillo) y Si (violeta) con el fin de visualizar la distribución general en la superficie del primero y su posición relativa con respecto al elemento más representativo de los dos soportes de arcilla. Cabe destacar que la concentración de los elementos minoritarios que podrían ser más adecuados para distinguir entre las dos arcillas no era lo suficientemente alta como para discernir la ubicación exacta de la arcilla pilareada y su probable interacción con el manganeso. En cualquier caso, se pueden hacer dos observaciones valiosas a partir del estudio de mapeo. En primer lugar, se nota la clara presencia de manganeso en mayor cantidad en la muestra que contiene arcilla pilareada (Fig. 5.10.c), lo cual concuerda con el análisis de ICP mencionado anteriormente. Y, en

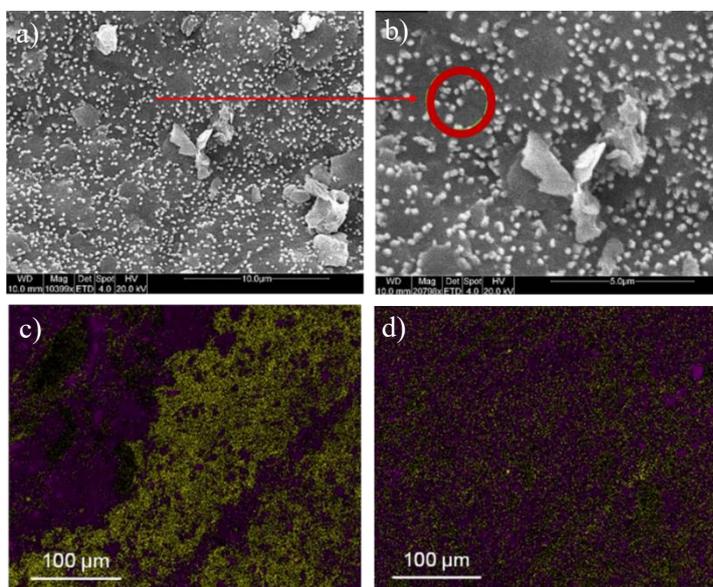


Figura 5.10. Imágenes MEB obtenidas para trozos de pared externa de los monolitos Mn/PILC/ARGI (a y b). Mapeo EDS de Mn(amarillo) y Si (violeta) de Mn/PILC/ARGI (c) y Mn/ARGI (d).

segundo lugar, la distribución de la fase activa en esta muestra parece ser menos homogénea que en Mn/ARGI (Fig. 5.10.d).

Los agregados observados por MEB también fueron observados mediante la técnica de Microscopía electrónica de campo oscuro de alto ángulo (HAADF, por sus siglas en inglés) (Fig. 5.11), que puede distinguir el manganeso de los elementos más ligeros de la arcilla, aprovechando los diferentes contrastes que se pueden generar en las imágenes registradas en función del número atómico. En este sentido, es notable el tamaño mucho más pequeño de los agregados de manganeso en la muestra de Mn/ARGI. Este resultado podría explicar por qué la fase de manganeso no se observó ni en las imágenes de MEB ni se detectó en su diagrama de DRX. La confirmación de la naturaleza química de los agregados observados por HAADF fue posible mediante la grabación de los espectros EELS (Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones) de la región $L_{2,3}$ del manganeso (también incluidos en la Fig. 5.11). En este caso, el estudio más convencional centrado en los espectros de la región K del oxígeno no fue posible debido a la presencia predominante de este elemento en la arcilla [20]. La Fig. 5.11 muestra dos espectros de la región $L_{2,3}$ del manganeso después de la sustracción del fondo, correspondientes a diferentes áreas de un agregado de Mn/ARGI detectado por HAADF. Consisten en dos líneas blancas L_3 y L_2 debido a las transiciones desde los estados centrales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ a los estados desocupados $3d$ localizados en los iones de manganeso excitados. La posición del pico L_3 tiende a desplazarse hacia energías más altas a medida que se incrementa la valencia formal de los iones de manganeso [21]. Según [22], los máximos de los picos centrados en 642 y 652 eV en un espectro pueden estar relacionados con MnO_2 , mientras que el doblete [21] con máximos en 639 y 641 eV y el pico en 651 eV [22] pueden atribuirse razonablemente a una fase de manganeso más reducido, Mn_3O_4 . Su baja cristalinidad y/o alta dispersión podrían explicar su falta de detección mediante DRX. Además, es importante destacar que se obtuvieron espectros similares a los descritos anteriormente en el análisis del Mn/PILC/ARGI, pero con una relación señal/ruido más baja debido al mayor espesor de los agregados de manganeso en esta muestra.

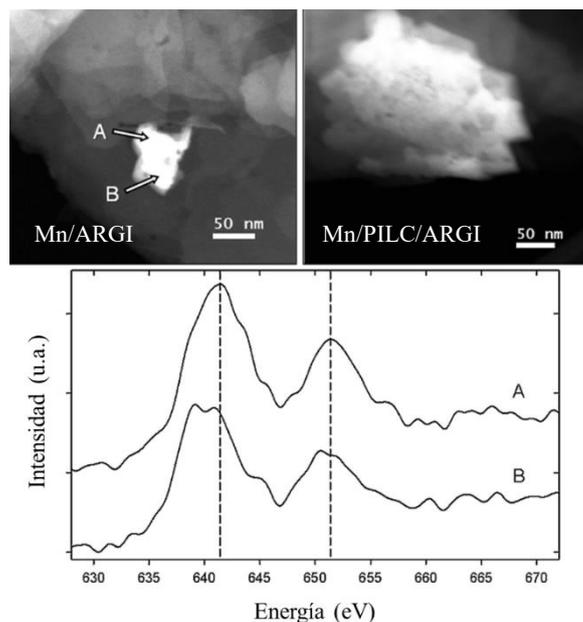


Figura 5.11. Imágenes HAADF de las muestras conteniendo manganeso y espectro EELS de la muestra Mn/ARGI

Reducción Térmica Programada

La interpretación de perfiles de reducción en catalizadores soportados requiere separar los procesos relacionados con la fase dispersa de los correspondientes al soporte. En este sentido, aunque las arcillas empleadas no pertenecen a la categoría de óxidos reducibles, su tratamiento térmico en este tipo de experimentos puede producir agua a partir de su deshidroxilación, que no está asociada al consumo de hidrógeno. La Fig. 5.12 muestra los resultados del estudio de Reducción Térmica Programada (TPR) utilizando espectrometría de masas para el análisis de los gases liberados. El análisis de la señal m/e 18 revela ligeras diferencias entre los perfiles de PILC/ARGI y ARGI. En particular, el hombro que aparece alrededor de los 300 °C en el primero puede atribuirse a la deshidroxilación de la arcilla pilareada, siendo otra evidencia de su incorporación sobre la superficie del monolito de ARGI como consecuencia del recubrimiento. Además, el pico intenso de desorción alrededor de los 500 °C debe asociarse a la deshidroxilación masiva del soporte de arcilla en ambas muestras. Centrándonos en la señal m/e 2 que proporciona información sobre el consumo de H₂, los perfiles de reducción obtenidos para las muestras que contienen Mn son similares, consistiendo en dos picos bien definidos y estrechos, siendo el de menor temperatura de mayor intensidad relativa, en ambos casos.

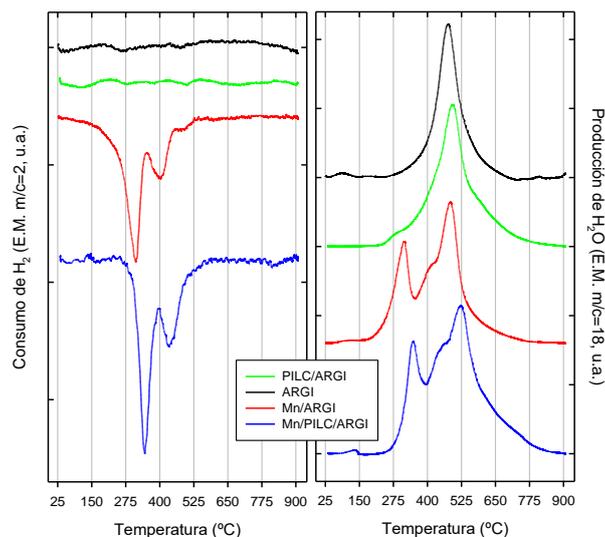


Figura 5.12. Señales de consumo de H_2 y producción de agua registradas durante los experimentos de TPR.

La asignación de estos picos a diferentes estados de oxidación del manganeso es sin duda una tarea difícil. Los resultados concuerdan con los obtenidos en otros estudios [23–25], en los cuales la caracterización por DRX y XPS de las muestras investigadas permitió relacionar tentativamente este perfil TPR con MnO_2 . Además, los dos picos serían el resultado de una reducción en dos etapas: de MnO_2 a Mn_3O_4 (a través de Mn_2O_3) a menor temperatura y de Mn_3O_4 a MnO a mayor temperatura. Otros autores también propusieron la formación de esta fase en cordierita después de la impregnación con nitrato de manganeso seguida de un secado a 120 °C durante 4 horas y una calcinación final a 500 °C durante 2 horas [26]. Sin embargo, teniendo en cuenta otros estudios, no se puede descartar completamente la contribución de otros óxidos de manganeso distintos a MnO_2 a los perfiles TPR registrados por espectrometría de masas.

5.3.3. Evaluación catalítica

El efecto del recubrimiento del monolito ARGI con la PILC en la actividad catalítica fue evaluado para dos moléculas modelo: acetona y propano. Para esto se incorporan los resultados obtenidos para el catalizador Mn/ARGI a efectos comparativos [15].

En el caso de la oxidación de acetona (Figura 5.13), los monolitos ARGI y PILC/ARGI mostraron un comportamiento casi igual, y aunque su actividad fue

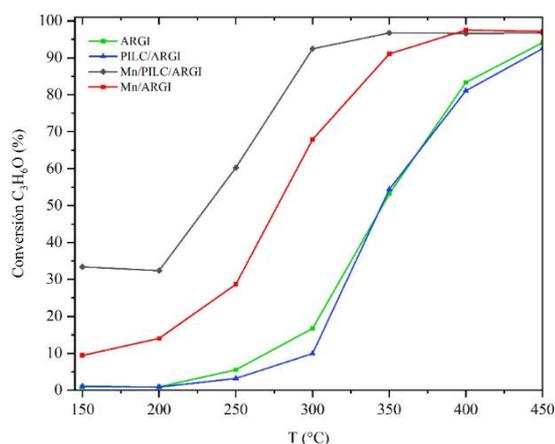


Figura 5.13. Actividad catalítica en la oxidación de la acetona para el sistema ARGJ.

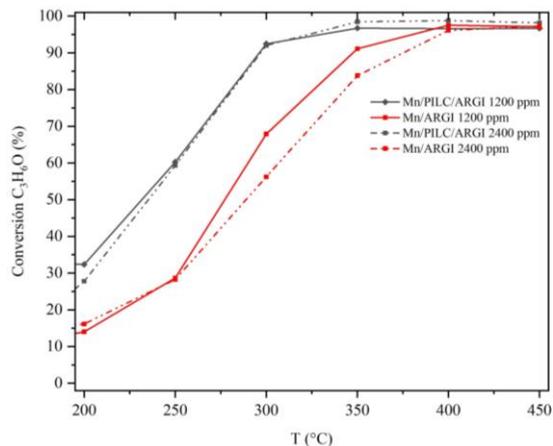


Figura 5.14. Actividad catalítica en la oxidación de la acetona (1200 ppm y 2400 ppm) para el sistema ARGJ.

claramente inferior a la de las muestras que contienen manganeso, la conversión alcanzó el 90% a 450 °C. El resultado más interesante se observó en el monolito Mn/PILC/ARGJ, con una temperatura de inicio tan baja como 225 °C y una conversión casi completa a 350 °C. Este rendimiento fue mucho mejor que el obtenido con el monolito Mn/ARGJ, lo que nuevamente puede relacionarse con aspectos mecanísticos. La combustión de moléculas de COV oxigenadas (alcoholes, aldehídos, cetonas, etc.) se lleva a cabo mediante un mecanismo de Mars-van Krevelen. Por lo tanto, el catalizador con una mayor carga de manganeso, Mn/PILC/ARGJ, podría ser más activo, si tiene una buena dispersión.

En el caso de duplicar la concentración de COV sobre los monolitos Mn/PILC/ARGJ (Fig. 5.14), no se observaron cambios significativos en el rango de 200-450 °C al aumentar la concentración de acetona de 1200 a 2400 ppm. Esto sugiere que, en nuestras condiciones experimentales, no se alcanza la saturación de los sitios activos.

El estudio de la oxidación del propano (Fig. 5.15) indicó que la actividad del monolito ARGJ sin fase activa es nula en las condiciones experimentales, mientras que PILC/ARGJ solo muestra cierta actividad por encima de 350 °C, manteniéndose por debajo del 20% de conversión a la temperatura más alta estudiada. Por el contrario, los monolitos que contienen manganeso mostraron actividad incluso a partir de 200 °C, alcanzando una conversión de aproximadamente el 89% a 450 °C. Estos resultados son interesantes si se comparan con otros catalizadores empleados en esta reacción, por ejemplo, con óxido de cerio de alta área superficial para la cual se informó una conversión del 90% a 450 °C [27]. La actividad catalítica determinada para la oxidación del propano

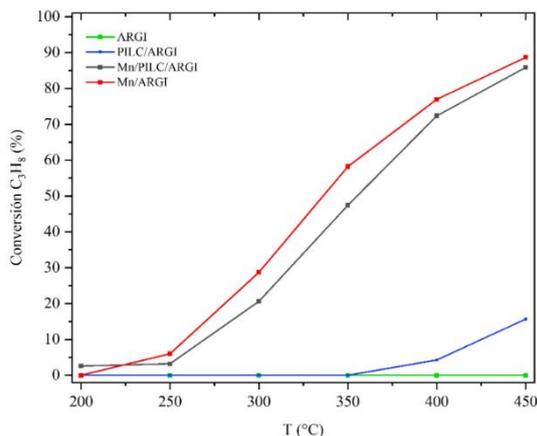


Figura 5.15. Actividad catalítica en la descomposición de propano para el sistema ARG

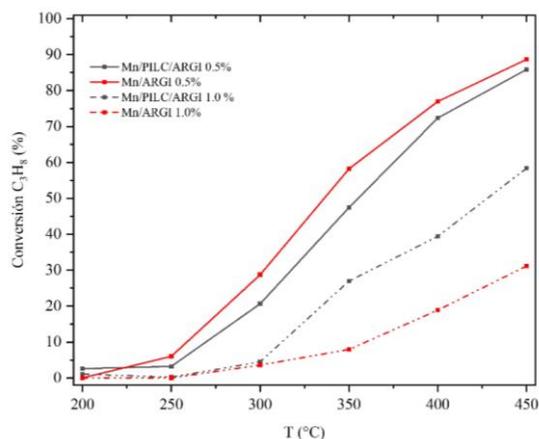


Figura 5.16. Conversión en función de la temperatura para dos concentraciones de propano, 0.5% y 1.0%

también está en el orden de la observada para catalizadores de óxido mixto de manganeso/aluminio Mn_3O_4/Al_2O_3 co-precipitados [28]. Además, y también notable, los resultados obtenidos en este estudio son aún mejores que los medidos previamente para el mismo sistema, pero sin soporte monolítico. En comparación con la muestra que no tiene recubrimiento (Mn/ARG) se observa que esta fue levemente más activa, a pesar de que aquella que incluye la PILC tenía una carga de manganeso más alta. Este resultado puede explicarse posiblemente en base al mecanismo para esta reacción. Según se ha detallado en el capítulo 4, la combustión de hidrocarburos saturados e insaturados (n-hexano, propano, tolueno, etc.) se lleva a cabo a través de un mecanismo de L-H (relacionado con la superficie de la fase activa disponible) o una combinación de este con un mecanismo de Mars-van Krevelen (que involucra la masa de la fase activa). En dicho escenario, la dispersión de manganeso en el monolito Mn/ARG podría compensar su menor contenido, lo que hace que exhiba un mejor rendimiento catalítico. En cualquier caso, la contribución parcial de un mecanismo de Mars-van Krevelen en esta reacción no debería ser completamente excluida. Estudios previos [23] han sugerido que la fase MnO_2 , como la detectada en nuestros catalizadores mediante EELS, es particularmente activa para reacciones de oxidación de COVs que operan a través de ese tipo de mecanismo.

Algunos autores han utilizado cambios en la presión parcial de los reactivos para obtener información sobre los aspectos cinéticos de los procesos de oxidación de COVs [29]. En este sentido, la Fig. 5.16 también muestra los resultados de la combustión de propano sobre los monolitos conteniendo MnO_x bajo una concentración doble de COV.

Como se puede observar, en ambos casos hay una clara reducción de la conversión, lo que sugiere una saturación de la superficie del monolito bajo un 1% de propano. Sin embargo, esto es menos pronunciado en la muestra de Mn/PILC/ARGI, en la cual el componente Mars-van Krevelen podría ser favorecido bajo estas condiciones. En condiciones más severas la presencia de la PILC mejora la respuesta catalítica ya sea por haber inducido a la formación de Mn_3O_4 o por haber estimulado la deposición de una mayor carga de fase activa. Para todos los estudios solo se detectaron productos totales de combustión, CO_2 y H_2O .

Con el fin de evaluar el potencial de los catalizadores preparados en un contexto más realista, se realizaron pruebas de estabilidad mediante el seguimiento de la conversión en función del tiempo de reacción a la temperatura más alta estudiada en esta tesis, 450 °C (Fig. 5.17). En el caso de la acetona, se registró una pérdida de conversión inferior al 3% para ambos catalizadores después de 24 horas. En el caso del propano, no se observaron cambios significativos para Mn/ARGI, aunque presentó cierta variabilidad en los resultados, mientras que la conversión disminuyó aproximadamente un 5% para el monolito Mn/PILC/ARGI, con una menor variabilidad entre las medidas. Estos resultados demuestran que el uso de arcillas para fabricar soportes tipo honeycomb permite obtener catalizadores que son adecuados en términos de su estabilidad en condiciones de reacción a largo plazo.

El comportamiento diferencial frente a moléculas de distinta reactividad era esperable por la naturaleza química de estas. Los aspectos relacionados con la combustión de propano, que implican una combinación de mecanismos y la naturaleza versátil del

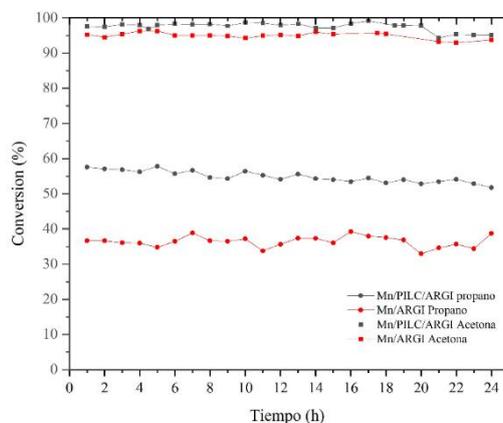


Figura 5.17. Actividad catalítica en función del tiempo evaluado a 450 °C para los catalizadores conteniendo manganeso.

manganeso hacen suponer que la causa de la similar reactividad del catalizador sin recubrir y al catalizador recubierto para un 0.5 % de concentración de propano, esté dada por una relación carga/dispersión similar entre estos catalizadores.

5.4. Conclusiones parciales

En este capítulo se presentó la preparación, caracterización y evaluación catalítica de catalizadores de MnOx sobre monolitos ARG1. Fue posible incorporar por washcoating un 11% de PILC sobre el monolito ARG1. Se logró una capa uniforme sobre las paredes de los canales, con zonas preferenciales de mayor grosor. El test de adherencia indicó una buena interacción entre el soporte y la PILC ya que solo se perdió un 5% de masa.

Se incorporó al soporte PILC/ARG1 un 5% de manganeso, siendo esta levemente mayor que la lograda con el mismo proceso de impregnación, pero en ausencia de PILC, (3% en peso, para Mn/ARG1). Por tanto, la arcilla pilareada ayudó a optimizar la fase activa depositada en la superficie del monolito honeycomb manteniendo una distribución relativamente homogénea, al menos en superficies macroscópicas de aproximadamente 0.15 mm^2 (resultados de EDS). Esto puede estar favorecido por la mayor porosidad de la PILC que induce a la retención de una mayor carga por unidad de masa. El catalizador Mn/PILC/ARG1 mantuvo sus propiedades estructurales luego del proceso de washcoating y del de impregnación, no detectándose perforaciones ni grietas estructurales.

Por otro lado, los análisis de DRX con análisis de Rietveld e imágenes de HAADF señalaron diferencias significativas en el tamaño de los agregados de cristales de MnO_2 , siendo mayor en la muestra que contiene PILC. Además, la combinación de análisis de TPR y EELS reveló la presencia de Mn_3O_4 junto con MnO_2 como fases activas en la muestra Mn/PILC/ARG1. Por tanto, aunque la PILC y la ARG1 son arcillas, la interacción con la fase de óxido de manganeso es diferente, generando una tendencia a la formación de óxidos de manganeso de menor estado de oxidación en presencia de la PILC. Probablemente pequeñas diferencias en la naturaleza química y textural de estas arcillas, como pueden ser la acidez y la porosidad sean las responsables del comportamiento diferenciado de la fase activa generada sobre los soportes monolíticos.

Mn/ARG1 y Mn/PILC/ARG1 mostraron una alta eficiencia para oxidar los dos COVs modelos investigados, con una estabilidad prometedora según las pruebas en condiciones severas (450 °C, 24 h). Esto se evidencia con valores de conversión de

alrededor del 90% a solo 300 °C y 450 °C para la oxidación de acetona y propano, respectivamente. El resultado más notable obtenido fue una temperatura de inicio tan baja como 225 °C para la oxidación de acetona en el catalizador que contiene el recubrimiento, que es aproximadamente 80 °C más baja que la observada para el catalizador de manganeso soportado en el monolito sin recubrir. Por tanto, se evidencia el efecto positivo de recubrir el monolito, cuando se quiere eliminar una molécula oxigenada.

La potencialidad en la mejora de la reactividad del catalizador Mn/ARGI, cuando se le incorpora el recubrimiento se puede evaluar observando la normalización de la conversión en función de la cantidad de manganeso contenida en el catalizador. Estos resultados se informan en la Fig. 5.18 donde se muestra la conversión del COV (acetona 1200 ppm y propano 1%) en función de la temperatura. Se observa que la reactividad por gramo de manganeso para la acetona es mayor para Mn/PILC/ARGI hasta los 300 °C en comparación con la observada para Mn/ARGI. La reactividad hacia acetona se mantiene constante luego de logradas conversiones mayores del 90 % (300°C para Mn/PILC/ARGI y 350°C Mn/ARGI). Para temperaturas por debajo de 300 °C, la presencia de la PILC favorece la reactividad del manganeso hacia la oxidación de acetona. La presencia del óxido Mn_3O_4 puede ser la causante de este aumento de reactividad. Por otro lado, se observa que es necesario una mayor temperatura para favorecer la reactividad en Mn/ARGI. Esto puede deberse a que a medida que aumenta la temperatura favorece la cinética de reacción de MnO_2 . Se observa para el propano una leve diferencia, aunque siempre mayor, del manganeso presente en el catalizador Mn/PILC/ARGI.

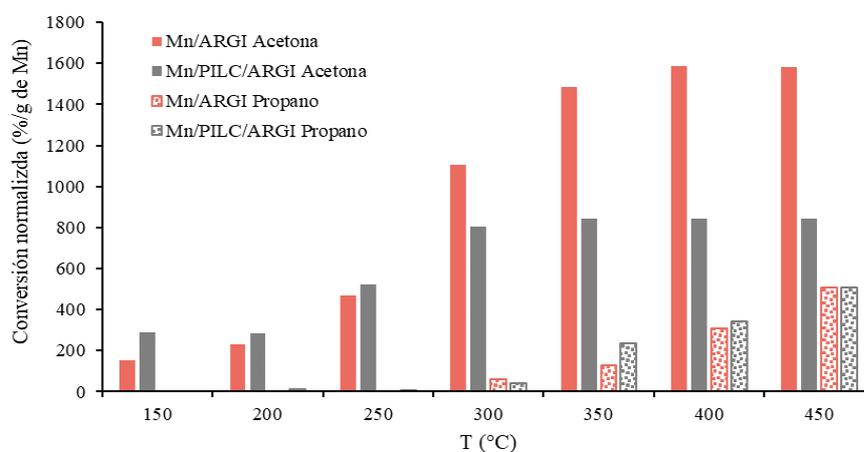


Figura 5.18. Conversión normalizada (acetona 1200 ppm y propano 1%) por gramo de manganeso incorporado, evaluado para Mn/ARGI y Mn/PILC/ARGI.

Se ha demostrado que fue posible la preparación de un catalizador monolítico utilizando dos arcillas de diferente naturaleza y ubicación geográfica y el efecto positivo de la presencia de la PILC sobre el soporte monolítico de ARG1. Esto origina un gran potencial de desarrollo que incluya la optimización de la carga de recubrimiento, como así también de fase activa.

Parte de los resultados discutidos en este capítulo fueron publicados en colaboración entre el grupo de catálisis al cual pertenezco y el grupo del Dr. Vidal y el Dr. Gatica [30].

5.5. Bibliografía

- 1- Gatica, J. M., Rodríguez Izquierdo, J. M., Sánchez, D., Ovín Ania, M. C., Parra Soto, J. B., & Vidal, H. (2004). Extension of preparation methods employed with ceramic materials to carbon honeycomb monoliths. *Carbon* 42, 3252-3254.
- 2- Gatica, J. M., Rodríguez-Izquierdo, J. M., Sánchez, D., Chafik, T., Harti, S., Zaitan, H., & Vidal, H. (2006). Originally prepared carbon-based honeycomb monoliths with potential application as VOCs adsorbents. *Comptes Rendus Chimie*, 9(9), 1215-1220.
- 3- Ouzzine, M., Cifredo, G. A., Gatica, J. M., Harti, S., Chafik, T., & Vidal, H. (2008). Original carbon-based honeycomb monoliths as support of Cu or Mn catalysts for low-temperature SCR of NO: Effects of preparation variables. *Applied Catalysis A: General*, 342(1-2), 150-158.
- 4- Cifredo, G., Gatica, J. M., Harti, S., & Vidal, H. (2010). Easy route to activate clay honeycomb monoliths for environmental applications. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 392-399.
- 5- Gatica, J. M., & Vidal, H. (2010). Non-cordierite clay-based structured materials for environmental applications. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 9-18.
- 6- Gatica, J. M., Harti, S., & Vidal, H. (2010). Changing the adsorption capacity of coal-based honeycomb monoliths for pollutant removal from liquid streams by controlling their porosity. *Applied Surface Science*, 256(23), 7111-7117.
- 7- Gatica, J. M., Harti, S., & Vidal, H. (2012). Filtros honeycomb de carbón para eliminación de o-xileno en fase gaseosa. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(1), 33-43.
- 8- Gatica, J. M., Gómez, D. M., Harti, S., & Vidal, H. (2013). Monolithic honeycomb design applied to carbon materials for catalytic methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 458, 21-27.
- 9- Gatica, J. M., Gómez, D. M., Harti, S., & Vidal, H. (2013). Clay honeycomb monoliths for water purification: Modulating methylene blue adsorption through controlled activation via natural coal templating. *Applied Surface Science*, 277, 242-248.
- 10- Gómez, D. M., Gatica, J. M., Hernández-Garrido, J. C., Cifredo, G. A., Montes, M., Sanz, O., Rebled, J.M. & Vidal, H. (2014). A novel CoOx/La-modified-CeO2 formulation for powdered and washcoated onto cordierite honeycomb catalysts with application in VOCs oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 425-434.
- 11- Gatica, J. M., Cifredo, G. A., Blanco, G., Trasobares, S., & Vidal, H. (2015). Unveiling the source of activity of carbon integral honeycomb monoliths in the catalytic methane decomposition reaction. *Catalysis Today*, 249, 86-93.
- 12- Ahrouch, M., Gatica, J. M., Draoui, K., Bellido, D., & Vidal, H. (2019). Lead removal from aqueous solution by means of integral natural clays honeycomb monoliths. *Journal of Hazardous Materials*, 365, 519-530.
- 13- Ahrouch, M., Gatica, J. M., Draoui, K., Bellido, D., & Vidal, H. (2020). Honeycomb filters as an alternative to powders in the use of clays to remove cadmium from water. *Chemosphere*, 259, 127526.
- 14- Ahrouch, M., Gatica, J.M., Draoui, K., Bellido-Milla, D., Vidal, H. (2022). Clay honeycomb monoliths for the simultaneous retention of lead and cadmium in water. *Environmental Technology and Innovation*, 27, 102765.
- 15- Gatica, J. M., Castiglioni, J., de los Santos, C., Yeste, M. P., Cifredo, G. A., Torres, M., & Vidal, H. (2015). Clay honeycomb monoliths as support of manganese catalysts for VOCs oxidation. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 6(4).

- 16- E. Gippini, "Pastas Cerámicas" Inst. Eduardo Torroja de la Construcción y el Cemento. pp 234-239. Madrid (1979)
- 17- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- 18- Ettireddy, P. R., Ettireddy, N., Mamedov, S., Boolchand, P., & Smirniotis, P. G. (2007). Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76(1-2), 123-134.
- 19- Dominguez, M. I., Sanabria, N., Hernandez, W. Y., Moreno, S., Molina, R., Odriozola, J. A., & Centeno, M. A. (2009). Deposition of Al-Fe pillared bentonites and gold supported Al-Fe pillared bentonites on metallic monoliths for catalytic oxidation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 364(1-2), 166-173.
- 20- Perez-Omil, J. A., Delgado, J. J., Ouahbi, W., Hungria, A. B., Browning, N., Cauqui, M. A., Rodriguez-Izquierdo, J.M & Calvino, J. J. (2010). Electron microscopy investigations of nanostructured Ce/Mn oxides for catalytic wet oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19), 8981-8991.
- 21- Kurata, H., & Colliex, C. (1993). Electron-energy-loss core-edge structures in manganese oxides. *Physical Review B*, 48(4), 2102.
- 22- Schmid, H. K., & Mader, W. (2006). Oxidation states of Mn and Fe in various compound oxide systems. *Micron*, 37(5), 426-432.
- 23- Santos, V. P., Pereira, M. F. R., Órfão, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2010). The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 353-363.
- 24- Arena, F., Torre, T., Raimondo, C., & Parmaliana, A. (2001). Structure and redox properties of bulk and supported manganese oxide catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(10), 1911-1917.
- 25- Sun, M., Lan, B., Yu, L., Ye, F., Song, W., He, J., ... & Zheng, Y. (2012). Manganese oxides with different crystalline structures: Facile hydrothermal synthesis and catalytic activities. *Materials Letters*, 86, 18-20.
- 26- Azalim, S., Brahmi, R., Agunaou, M., Beaurain, A., Giraudon, J. M., & Lamonier, J. F. (2013). Washcoating of cordierite honeycomb with Ce-Zr-Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 223, 536-546.
- 27- C. de los Santos, D. Gómez, H. Vidal, J.M. Gatica, M. Sergio, J. Castiglioni, Libro de Actas SECAT 2013 Catalizadores y reactores estructurados, Seville, Spain P62 (2013), pp. 335-336.
- 28- Finocchio, E., & Busca, G. (2001). Characterization and hydrocarbon oxidation activity of coprecipitated mixed oxides Mn₃O₄/Al₂O₃. *Catalysis today*, 70(1-3), 213-225.
- 29- Mazloom, G., & Alavi, S. M. (2013). Kinetic study of selective propane oxidation to acrylic acid over Mo 1 V 0.3 Te 0.23 Nb 0.12 Ox using the genetic algorithm. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 110, 387-403.
- 30- Gatica, J. M., Castiglioni, J., de los Santos, C., Yeste, M. P., Cifredo, G., Torres, M., & Vidal, H. (2017). Use of pillared clays in the preparation of washcoated clay honeycomb monoliths as support of manganese catalysts for the total oxidation of VOCs. *Catalysis Today*, 296, 84-94.

Capítulo 6

Catalizadores a partir de catalizadores de automoción (TWC) gastados

Y si se usara un residuo...

Los catalizadores monolíticos ya han sido empleados desde hace décadas en la industria y particularmente en la industria automotriz. Cuando la actividad catalítica de estos ya no alcanza los requerimientos específicos de su función son descartados y por tanto se convierten en un residuo, con un elevado potencial de contaminación.

En este capítulo se incursionó en la posibilidad de tratar el residuo monolítico con el fin de poder generar un nuevo catalizador para ser aplicado en otro proceso industrial, donde sea necesario eliminar COVs.



6. Catalizadores a partir de catalizadores de automoción (TWC) gastados

Los catalizadores de tres vías denominados TWC por sus siglas en inglés (Three Way Catalysts) son empleados en los automóviles con combustión interna a nafta o gasolina, para la disminución de la liberación de contaminantes atmosféricos. Tienen una vida útil que llega a los 100000 km aproximadamente. Una vez alcanzado este kilometraje son cambiados por uno nuevo, generando así un residuo. En este capítulo se abordará el uso de un TWC agotado reciclado como soporte catalítico para catalizadores de MnOx, aplicado a la combustión catalítica de acetona y propano como moléculas modelo de COVs.

El residuo de TWC generado puede contener los componentes básicos del catalizador original. Las generalidades de los TWC fueron descritas en el capítulo 1 sección 1.7.1. Los componentes más comunes presentes en estos catalizadores son la estructura monolítica básica, que puede ser de cordierita o metálica, y un recubrimiento conteniendo un sólido de alta superficie con las especies activas y estabilizantes [1]. El contenido y la forma en que se genera el recubrimiento implica una tecnología compleja cuyas características son específicas de cada compañía de fabricación de TWC [2]. Se han descrito previamente los mecanismos de desactivación del TWC (Capítulo 1. Sección 1.7.1). En estos procesos es posible que se pierda la estructura monolítica por el colapso de los canales, como así también puede perderse total o parcialmente la fase que recubre la estructura básica, la cual, si estuviera, podría tener un efecto sinérgico con la nueva fase que se incorpora. Es por esto por lo que se caracterizó y evaluó catalíticamente el TWC gastado y el TWC reciclado previo a la incorporación de MnOx.

6.1. Material de partida: TWC gastado

6.1.1. Origen del TWC gastado

El TWC gastado (denominado M) fue adquirido en un taller de cambio de caños de escape, que se encuentra en la ciudad de Montevideo, Uruguay. Este provenía de un automóvil con 98000 km de uso según informó el dueño del establecimiento. En la Fig. 6.1 se muestra un esquema del lecho catalítico y dos fotografías de las caras laterales del catalizador. La Fig. 6.1.a corresponde a la cara que se encuentra cercana a la salida de los gases de combustión del motor, con un deterioro estructural principalmente en la zona periférica. La Fig. 6.1.b corresponde a una sección más alejada del extremo del TWC.

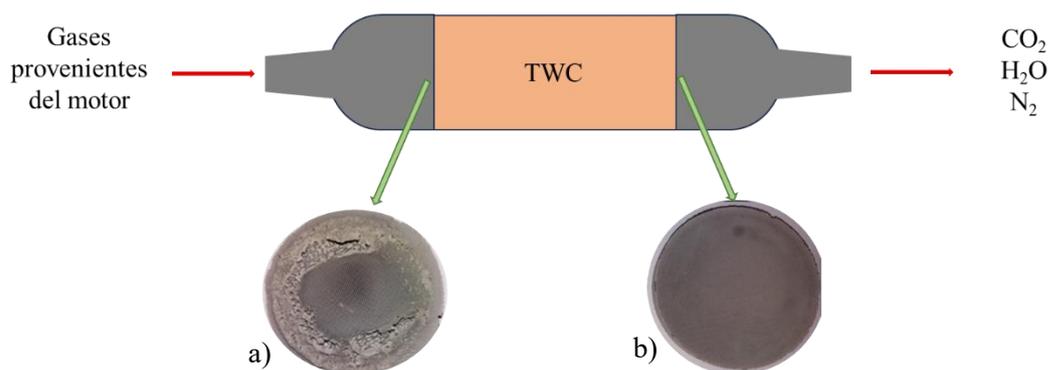


Figura 6.1. Caras laterales de catalizador monolítico gastado de automóvil. a) cara más próxima al motor. b) cara más alejada del motor

6.1.2. Caracterización

Debido a la diferencia observada en los extremos del monolito M se aplicó un tratamiento mecánico para realizar una mejor caracterización del catalizador agotado. El deterioro en la estructura del monolito M puede ser producto de las elevadas temperaturas a la cual fue sometido el mismo. Una de las posibilidades es que la mezcla de gasolina y aire este mal regulada o que se produzcan fallos en el encendido. Si esto ocurre, el combustible llega al catalizador sin quemar el cual junto con las altas temperaturas a las que opera el catalizador puede generar la autoignición del combustible en su interior, deteriorando su estructura [3]. El material básico del monolito M es una cordierita, la cual funde a 1465 °C [4]. Las temperaturas que alcanzan los gases de salida del motor son cercanas a 1000 °C en condiciones normales [5]. Si existe un problema que altere estas condiciones puede darse un aumento de la temperatura en zonas puntuales, llegando a valores próximos a la temperatura de fundición de la cordierita [3]. La baja conducción térmica que presenta la cordierita hace que solo en la zona periférica se dé el deterioro estructural [6].

Tratamiento mecánico del monolito M

El tratamiento mecánico del monolito M consistió en el corte de dos secciones de este, una sección de 2 cm en sentido longitudinal (M₁) y una segunda sección de 2 cm a continuación de la primera (M₂) (Fig. 6.2). Posteriormente, de cada una de estas se

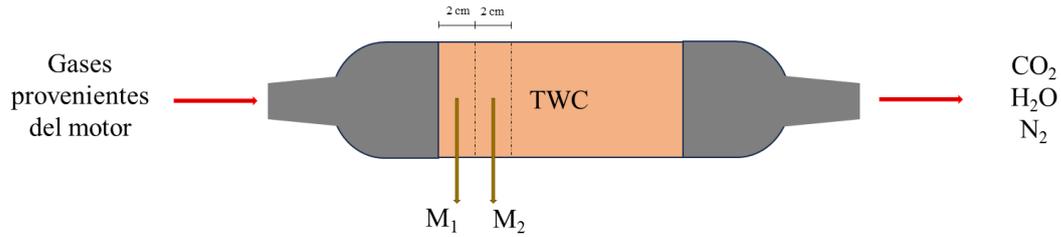


Figura 6.2. Esquema de obtención de muestras M₁ y M₂.

obtuvieron muestras rectangulares de 9 x 9 canales y 2 cm de largo, estas fueron sacadas de la zona central de cada sección. De esta forma se evita utilizar las partes con deterioro estructural de las zonas periféricas del TWC.

Análisis elemental

El contenido de carbono en las muestras determinado por análisis elemental (Tabla 6.1) no es significativo, esto indica que la desactivación del catalizador no es debida al depósito de compuestos carbonosos dentro de los canales, que puedan obstruir los sitios activos. Esto es coherente con la coloración observada en el monolito M, la cual no es oscura. Se observa la presencia de azufre en el monolito M₂, aunque es prácticamente despreciable.

Tabla 6.1. Análisis elemental de diferentes secciones de monolito M.

| Muestra | % C | % H | % S |
|---------|------|-----|------|
| M1 | 0.06 | 0 | 0 |
| M2 | 0.12 | 0 | 0.05 |

Microscopia electrónica de barrido.

El estudio composicional de la superficie del monolito M se realizó mediante MEB-EDS. Para esto se tomaron muestras de ambas secciones y se analizaron seis zonas diferentes en cada una de ellas (Fig. 6.3). Para ambas secciones se observa la presencia de O, Mg, Al, Si, Ce y Zr. Estos elementos forman parte de la estructura básica del catalizador TWC. El monolito M tiene como estructura básica una cordierita cuya fórmula

general es $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ [6], por lo que la presencia de los primeros cuatro elementos puede deberse a la detección de la cordierita. Es posible que el monolito M contenga alúmina recubriendo las paredes de los canales. El recubrimiento con un sólido de alta superficie con baja conducción térmica es un procedimiento común en la preparación de TWC [7]. Para ver esto es posible determinar la relación atómica de Al/Si. La relación para la cordierita es de 0.8 mientras que si hay recubrimiento de alúmina (Al_2O_3) la relación Al/Si tiene que ser mayor a esta. La relación atómica en el catalizador M_1 de Al/Si es cercana a dos. Es posible inferir por tanto que hay alúmina o algún compuesto que la contenga en la superficie de M_1 . La detección de Ce y Zr es debido a que estos son incorporados en el recubrimiento que se realiza al TWC. El cerio puede ser incorporado como CeO_2 , óxido que desempeña variadas funciones dentro del catalizador como: promover la dispersión del metal noble, incrementar la estabilidad térmica de la fase de alúmina, promover la reacción de Water Gas Shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) y favorecer la actividad catalítica de los sitios activos mediante la capacidad de almacenamiento de oxígeno (oxygen storage capacity, OSC) [2]. Para optimizar la OSC también se incorpora al recubrimiento ZrO_2 , ya sea como un óxido aislado o junto al CeO_2 formando un óxido mixto [8]. En valores por debajo del 1% se detectaron en algunas

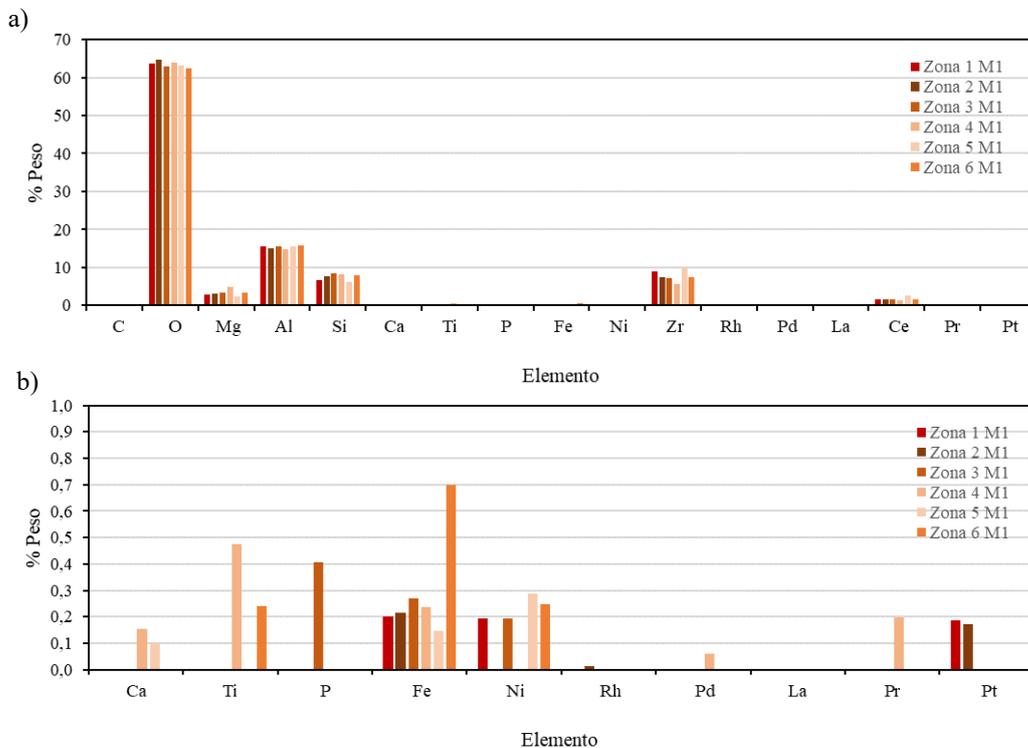


Figura 6.3. Composición química de diferentes zonas en la sección M_1 . a) Porcentajes en peso altos. b) Porcentajes en peso bajos.

zonas los siguientes elementos: Ca, Ti, P, Fe, Ni, Rh, Pd, La, Pr, Pt. Dentro de estos elementos podemos distinguir entre especies activas como son el Pt, Pd y Rh. Estos se encuentran en muy pocas zonas con porcentajes en peso inferiores al 0.2 %. El Ti y La son incorporados como promotores y/o estabilizantes, haciendo que mejore la capacidad catalítica del catalizador [9]. El Ni y Fe proceden de los materiales de construcción del motor y el caño de escape [10]. El Ca y P se reportan como agentes de envenenamiento del catalizador, estos elementos se encuentran en los aditivos de los aceites usados en el motor [11].

En el caso de la sección M₂ se observa (Fig. 6.4) la presencia de los mismos elementos que forman la estructura básica del monolito (O, Al, Si, Mg), y del recubrimiento (Ce, Zr, Ti, La, y solo Pd y Pt como metales nobles), también se detecta la presencia de Fe, Ni, Ca y P. La diferencia entre los resultados obtenidos para las dos secciones se presenta en los porcentajes máxicos de los elementos. Para las zonas de la muestra M₂ el % de especies que participan del recubrimiento es mayor. Como así también la relación Al/Si aumenta. Estos resultados podrían indicar que en esta sección hay una mayor proporción del recubrimiento sobre la cordierita. Esto es coherente con lo

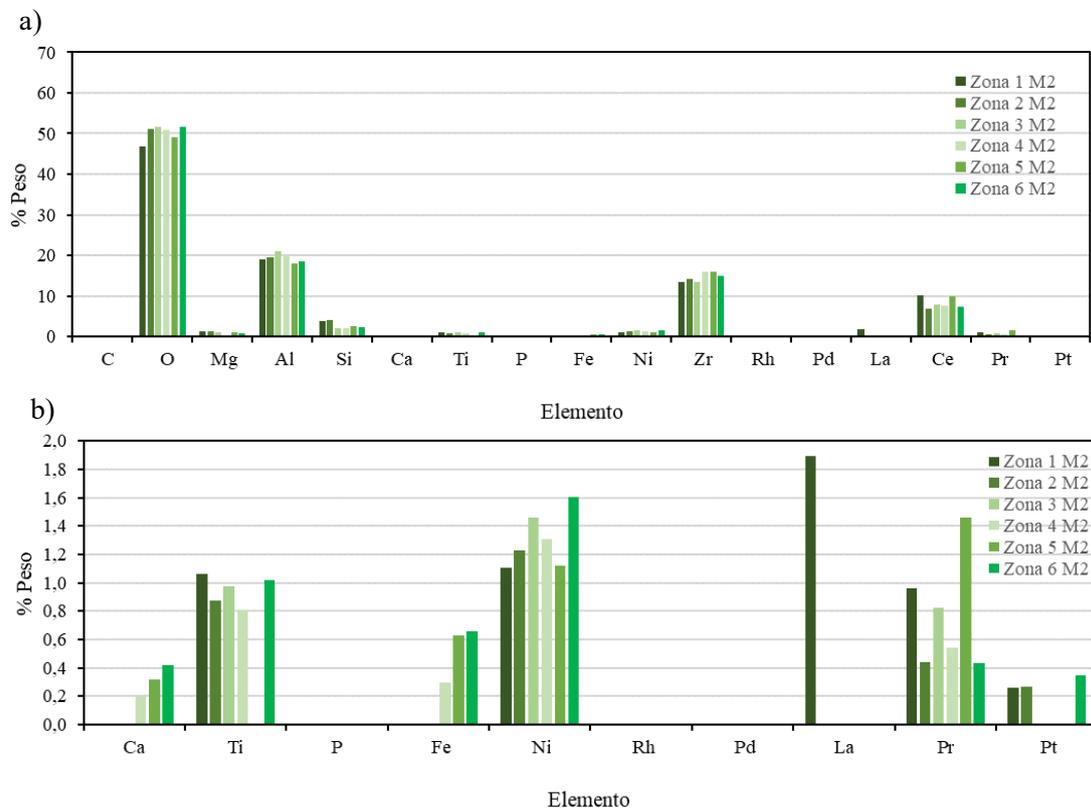


Figura 6.4. Composición química de diferentes zonas en la sección M₂. a) Porcentajes en peso altos. b) Porcentajes en peso bajos.

observado en la degradación del catalizador en la zona próxima a la salida del motor. En la afectación de esta zona no solo está implicada la estructura sino el desprendimiento del recubrimiento.

En las imágenes de la Fig. 6.5. a y b, se observa que en la muestra M_1 el recubrimiento está principalmente en la zona de los vértices de los canales, no observándose en las caras de los canales. En cambio, en la muestra M_2 se observa sobre las paredes de los canales una morfología con mayor homogeneidad debida al recubrimiento de este (Fig. 6.5. b y c).

En general, cuando se realiza el recubrimiento por washcoating de monolitos de canales de sección cuadrada se genera una zona de mayor recubrimiento sobre los vértices del canal y una capa más delgada sobre las paredes de estos [12]. Es por tanto coherente que la afectación del recubrimiento sea principalmente en los lados del canal, como se observa en M_1 .

Así mismo, en los vértices de los canales de M_1 se observa un volumen menor de recubrimiento en comparación con zonas similares de M_2 . Cabe destacar que las especies activas se encuentran en esta fase y por tanto la actividad catalítica dependerá de cuan recubierto estén los canales y cuan disponibles dentro del recubrimiento estén las especies activas. La pérdida de recubrimiento en esta sección del TWC agotado puede deberse al

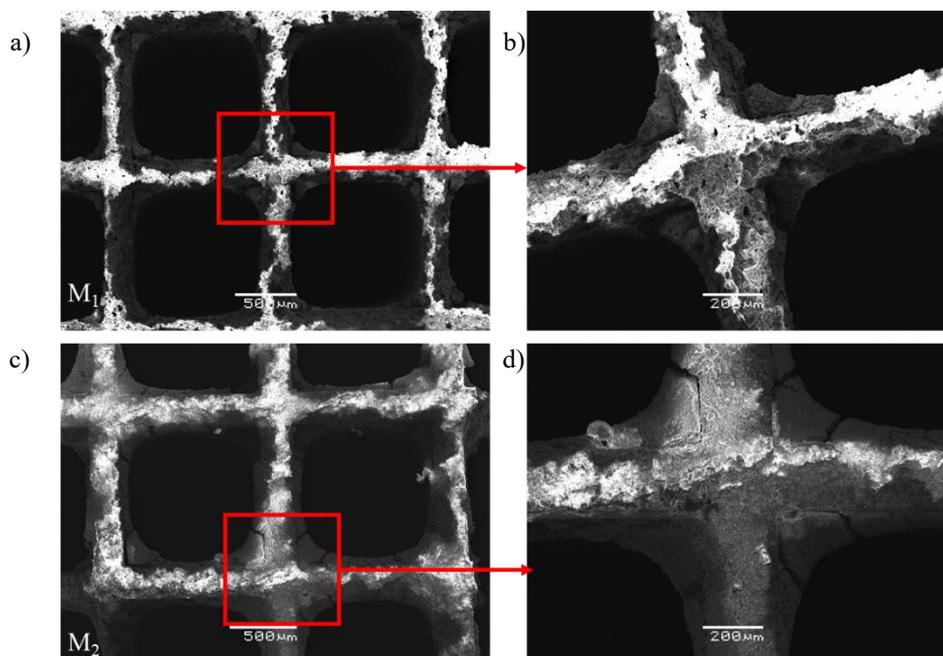


Figura 6.5 Imágenes MEB de las muestras M_1 y M_2 del TWC gastado

estrés térmico que sufre el catalizador durante su uso, el cual afecta de forma diferenciada a la cordierita y al recubrimiento. Cuando se dan cambios bruscos de temperatura, se magnifican los gradientes de temperatura en las partículas de ambos componentes, los cuales responden a este cambio según su coeficiente de dilatación térmica. La diferencia en este coeficiente para ambos materiales hace que se dé una separación o fractura del recubrimiento del catalizador [13].

Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X obtenidos para las muestras M_1 y M_2 se presentan en la Fig. 6.6. Se observa en ambos la presencia de los picos característicos de la fase de cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) [10] y la fase γ - Al_2O_3 en ambos difractogramas [PDF 000-29-0063]. La cantidad observada es muy baja, reflejada ésta en la intensidad de picos siendo menor para M_1 que para M_2 . Esto es coherente con lo observado en la sección M_1 donde hay una degradación del catalizador. La proporción de Al_2O_3 amorfa tendría que ser despreciable ya que el monolito M fue sometido a altas temperaturas favoreciendo el proceso de transición de fases [14]. No fueron detectadas por esta técnica las interacciones entre las especies contaminantes como el fosfato de aluminio ($AlPO_4$) y el fosfato de cerio ($CePO_4$). Las fases que contienen Ce y Zr detectadas corresponden a la fase pirocloro $Ce_2Zr_2O_7$ cuyos picos se señalan en la Fig. 6.6. No se detecta por esta técnica la presencia de óxidos de Ni, Ca, Fe, Ti, ni la presencia de metales nobles como el Pt, Pd y Rh. Esto puede ser debido a que se encuentren por debajo del límite de detección del equipo.

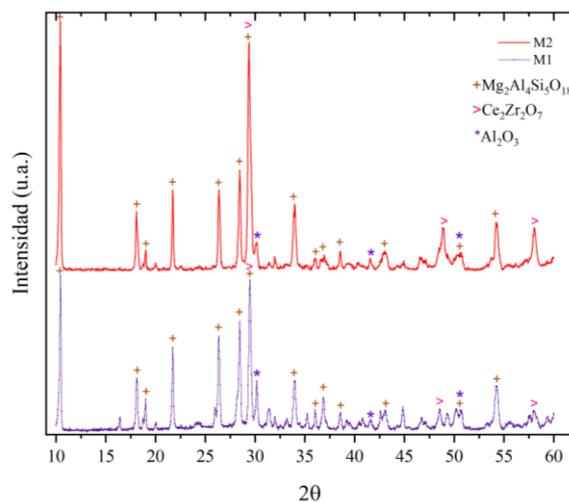


Figura 6.6. Difractogramas de Rayos X de las muestras M_1 y M_2 del TWC gastado.

6.1.3. Evaluación catalítica

La evaluación catalítica de las secciones M_1 y M_2 del TWC se realizó con el objetivo de observar si hay una dependencia de la respuesta catalítica con el lugar de donde se selecciona la muestra.

Se ha demostrado que las zonas del catalizador próximas a la salida de los gases del motor sufren un deterioro estructural importante, como así también en el recubrimiento donde se encuentran las especies activas. Estas observaciones condicionan la conversión de la molécula reactiva. Cabe destacar que las muestras obtenidas para esta evaluación no presentaban obstrucción de canales, ni deterioro de estos.

En la Fig. 6.7 se muestran las curvas de light-off para M_1 y M_2 en la reacción de oxidación de acetona. Ambas mostraron ser activas en la conversión de acetona, lo cual es debido a la presencia de especies activas como el Ce, Zr, Fe, Pt, Pr, Pd [16]. Es esperable que los TWC aun estando gastados sean activos en la oxidación de moléculas orgánicas. La reactividad de M_1 es menor que la de M_2 para todas las temperaturas ensayadas. Esto es coherente con la menor cantidad de especies activas presentes en M_1 dada la afectación del recubrimiento. Es importante destacar que incluso para M_1 a 400 °C se ha superado el 80 % de conversión de acetona.

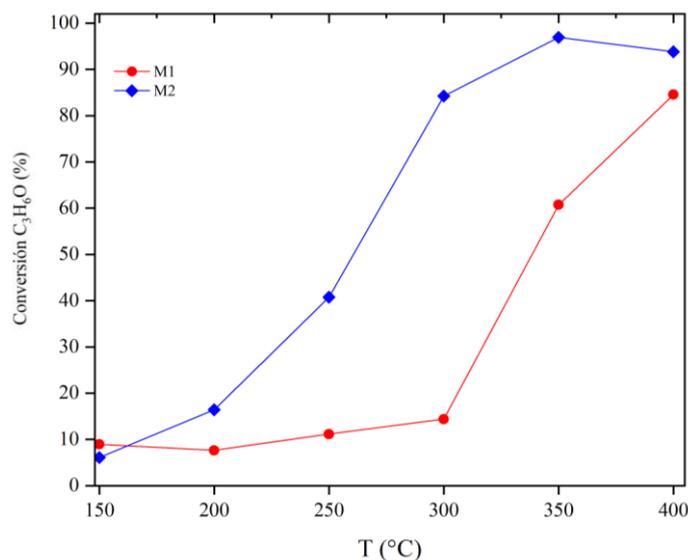


Figura 6.7. Curvas de light-off en la oxidación de acetona de las muestras M_1 y M_2 del TWC gastado.

La reactividad de M_1 y M_2 puede mejorar si se realiza un tratamiento en el que se puedan quitar suciedades e impurezas presentes en la superficie de la muestra. El aporte de la reactividad del soporte al catalizador podrá generar un efecto sinérgico con la

especie activa específica a colocar, lo que determinará una mayor conversión de acetona a una menor temperatura de reacción.

6.2. Reciclado del TWC gastado

El tratamiento aplicado al monolito TWC gastado tiene como principal objetivo generar un soporte catalítico resistente para ser usado en un proceso de combustión, donde se colocará una fase activa específica para la reacción de interés. Con este procedimiento se busca tener un soporte que mantenga su estructura monolítica y el recubrimiento ya que esto proporcionará una mejor distribución de la fase activa a colocar. Las especies activas presentes en el catalizador agotado que estén presentes en el soporte reciclado serán un aspecto que beneficie al catalizador final. En esta instancia se buscó lograr limpiar la superficie del catalizador gastado para obtener una mejor respuesta catalítica.

El tratamiento de reciclado consistió en un tratamiento químico con un ácido orgánico débil y un tratamiento térmico [17]. El tratamiento con un ácido orgánico débil permite remover residuos que puedan quedar sobre la superficie del TWC sin afectar a los óxidos metálicos presentes. Ácidos fuertes son usados con el objetivo de poder quitar las especies metálicas del catalizador, efecto no deseado en este caso [18].

6.2.1. Tratamiento químico aplicado al TWC gastado

El tratamiento químico consistió en sumergir los monolitos de las secciones M_1 y M_2 en una disolución de ácido cítrico 0.1 M (Sigma Aldrich, 98.5% de pureza) durante 30 min, tras lo cual se lavaron con agua destilada durante 10 min. Posteriormente se colocaron en estufa a 100 °C por 24 h. Los monolitos secos fueron sometidos a un proceso térmico a 750 °C por 24 h. Las muestras obtenidas se denominaron MR_1 y MR_2 .

6.2.2. Caracterización

El análisis elemental realizado a las muestras MR_1 y MR_2 (Tabla 6.2) conducen a porcentajes similares a los obtenidos para las muestras sin tratar, con ausencia de azufre. Esto es coherente con los bajos valores detectados de carbono en las muestras originales.

Tabla 6.2. Análisis elemental de diferentes secciones de monolito MR

| Muestra | % C | % H | % S |
|-----------------|------|-----|-----|
| MR ₁ | 0.10 | 0 | 0 |
| MR ₂ | 0.07 | 0 | 0 |

Los resultados de los análisis termogravimétricos realizados a los precursores de MR₁ y MR₂ no presentan un cambio significativo en la pérdida de masa al ser calentada las muestras. Los valores de pérdida de masa son menores al 1%. Este resultado es coherente ya que mediante este procedimiento el ácido orgánico remueve a las impurezas, las cuales pasan a la fase líquida y son descartadas en el agua de lavado.

Microscopía electrónica de barrido.

El proceso de reciclado con un ácido orgánico débil y calcinación posterior no afecta a la estructura primaria del monolito. Esto se evidencia por la ausencia de grietas y perforaciones en las paredes de los canales. Tampoco al recubrimiento presente en los canales de las muestras seleccionadas. Se observan en la Fig. 6.8. a y b tanto la estructura principal del monolito como el recubrimiento.

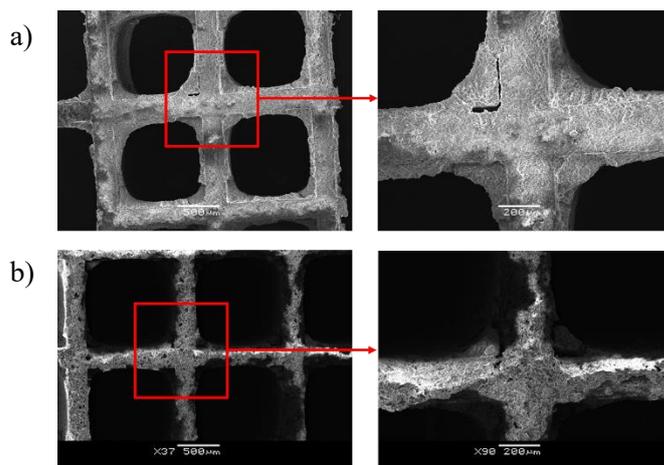


Figura 6.8. Imágenes MEB de MR₁ (a) y MR₂ (b).

El análisis de la composición química en la superficie de los monolitos reciclados (Fig. 6.9) muestra la presencia de los elementos básicos de formación de la cordierita. Se observa una disminución del porcentaje de calcio en ambas muestras con valores menores al 0.2%. No se observa la presencia de fósforo en ninguna de las muestras. El mayor porcentaje de las especies activas se observa en MR₂, lo cual es coherente con el mayor volumen de recubrimiento en esta muestra.

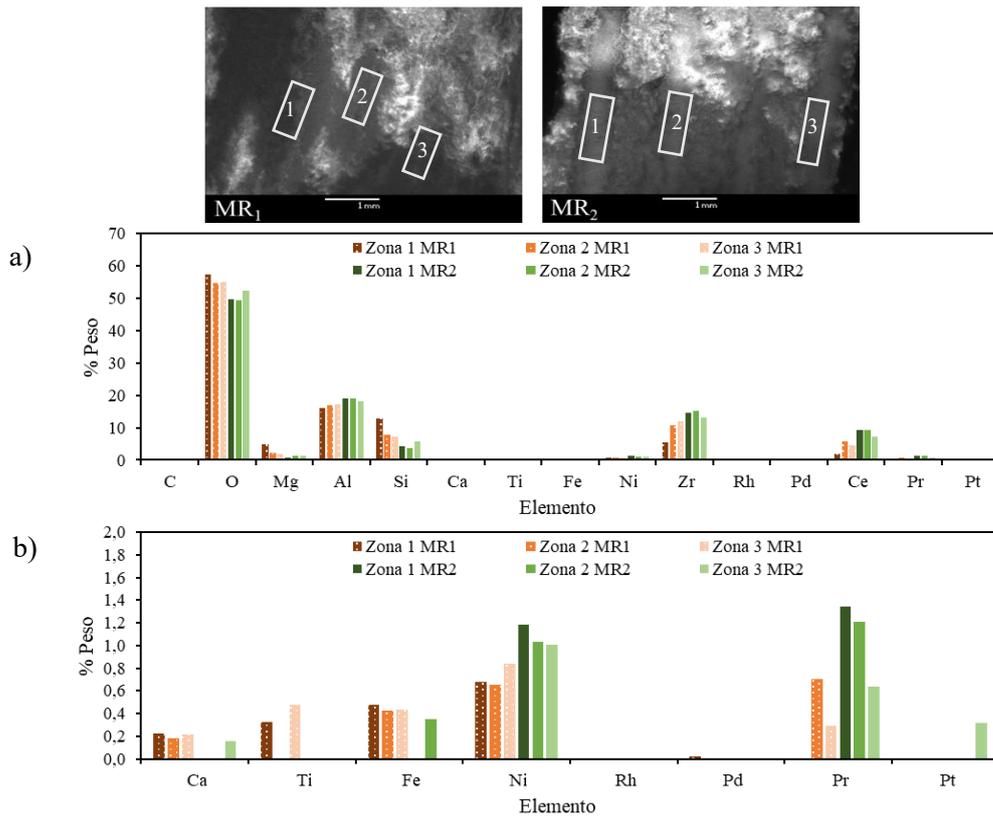


Figura 6.9.: Imágenes MEB con determinación por EDS de la composición química de MR₁ y MR₂. a) porcentajes en peso elevados. b) Porcentajes en peso bajos.

Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X de los monolitos reciclados (Fig. 6.10) son similares a los de los monolitos sin tratar, no afectando el proceso de reciclado a la fase que contiene Ce-Zr. Se identifica la presencia de la fase de cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) en ambas muestras, como así también la fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La complejidad de la muestra no permite detectar otros compuestos que podrían estar presentes en la superficie del monolito como son fases conteniendo Ni, Ti, Pr y Pd, así mismo su bajo porcentaje puede estar por debajo de los límites de detección del equipo.

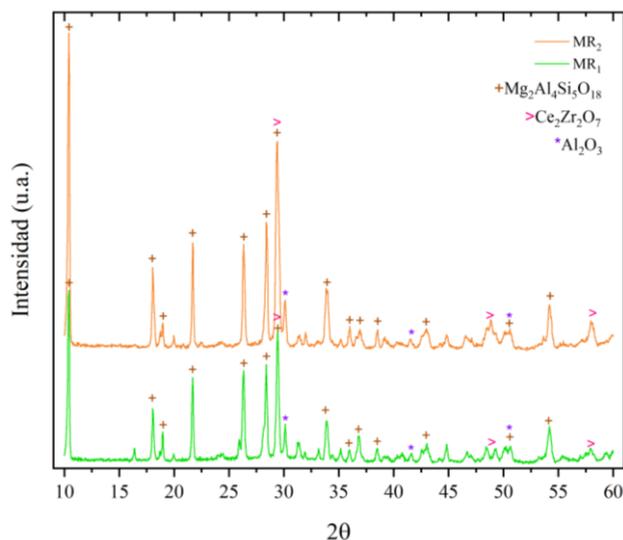


Figura 6.10. Difractogramas de Rayos X de MR₁ y MR₂.

No se observa un cambio en los DRX de las secciones analizadas una vez que se les realiza el proceso de reciclado. Por tanto, el tratamiento químico y térmico no afectó a la cristalinidad de las fases presentes en el TWC. No se observó la aparición de nuevas fases cristalinas presentes como consecuencia del efecto térmico aplicado al catalizador agotado.

6.2.3. Evaluación catalítica

La evaluación catalítica en la oxidación de acetona para los monolitos reciclados MR₁ y MR₂ se muestra en la Fig. 6.11. Se incorporan las curvas de los monolitos sin tratar a efectos comparativos. Los monolitos reciclados demostraron ser activos en la oxidación de acetona con conversiones similares para MR₂ en comparación con M₂ y mejores para MR₁ en comparación con M₁. Estos resultados muestran que el proceso de reciclado tiene un efecto importante sobre la parte más cercana a la salida de los gases del motor. Esta mejora podría ser causada por la remoción de impurezas inorgánicas/orgánicas, las cuales se depositan en las zonas más próximas a la salida de los gases del motor [19]. No es claro el efecto del proceso de reciclado sobre las fases activas presentes en el monolito, la baja concentración de especies activas y la compleja matriz hace que la identificación del cambio en las mismas sea compleja una vez que se realiza el proceso de reciclado. La menor reactividad de MR₁ con respecto a MR₂ es esperable ya que este ha perdido parte

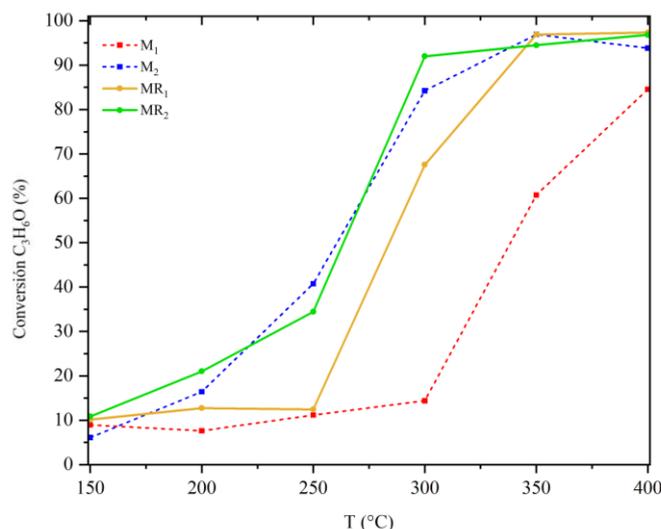


Figura 6.11. Curvas de light-off de MR₁ y MR₂ en la oxidación de acetona.

del recubrimiento que contiene las especies activas, por tanto, no es posible que ambos presenten la misma reactividad a las diferentes temperaturas ensayadas.

En la Tabla 6.3 se muestran las temperaturas para una conversión de acetona del 20%, 50% y 80% para las muestras sin tratamiento y con tratamiento. El proceso de reciclado logra una disminución en el entorno de 50 °C para 50% de conversión en el caso de las zonas más afectadas y 69 °C para una conversión del 80%. Para el caso de la muestra tomada a 2 cm de la salida de los gases del motor las T₅₀ y T₈₀ apenas cambian respecto a M₂.

Tabla 6.3. Principales resultados en el estudio de oxidación de acetona

| Catalizador | T ₂₀ (°C) | T ₅₀ (°C) | T ₈₀ (°C) | Selec CO ₂ (%) a T ₈₀ |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| M ₁ | 306 | 338 | 390 | 98 |
| MR ₁ | 257 | 284 | 321 | 99 |
| M ₂ | 207 | 261 | 295 | 99 |
| MR ₂ | 195 | 263 | 290 | 99 |

Los resultados obtenidos muestran que los efectos sobre los TWC varían a lo largo del monolito. La selección de la zona de toma de muestras para preparar catalizadores dependerá entonces de cuál es la función que se establezca para el soporte. Es posible establecer tres grandes funciones para el TWC gastado:

a) Reciclar el TWC para su uso directo.

En este caso se deberán tomar secciones alejadas de la salida del motor y hacer un proceso de lavado con ácido orgánico débil y un tratamiento térmico a baja temperatura para poder quitar todos los restos orgánicos. El tratamiento térmico debe ser tal que permita disminuir el efecto de sinterizado de las especies presentes.

b) Reciclar el TWC para su uso como soporte monolítico inerte.

Para ser usado el TWC como monolito, no importando su reactividad intrínseca, será necesario tomar muestras donde no se observen obstrucción de canales. Por tanto, se podría tomar la muestra en la zona inmediata o a 2 cm de esta. En esta situación se deberá verificar que las especies presentes en el TWC agotado son inertes frente a la reacción de interés, como así también si hay una interacción entre estas especies existentes y las especies que se incorporarán. Se deberá tener en cuenta si es posible que la nueva especie pueda dispersarse sobre el recubrimiento presente en los TWC. En este caso se deberán tomar muestras a 2 cm del extremo del catalizador.

c) Reciclar el TWC para su uso como soporte activo.

En este caso, si se quiere que las especies activas presentes en la muestra junto a una nueva especie, la cual será incorporada con posterioridad al proceso de reciclado, participen de forma activa en la reacción de interés, es necesario obtener la muestra de secciones donde se observe recubrimiento de los canales.

En este trabajo de tesis se pretende usar los TWC como soportes monolíticos activos e incorporar MnOx como especie activa para la descomposición de acetona. Por tanto, el muestreo para la obtención de dichos soportes monolíticos es importante para garantizar el desarrollo de un buen catalizador.

6.3. Catalizadores de MnOx soportados sobre TWC reciclados

La preparación de catalizadores de MnOx soportados sobre un residuo monolítico activo de TWC gastado se realizó tomando muestras de la sección a 2 cm del borde del catalizador. Previamente se demostró que en esta sección el deterioro del TWC es menor. Se le aplicó un tratamiento de reciclado (químico y térmico) descrito en la sección anterior.

6.3.1. Preparación de catalizadores de MnOx soportados

La especie activa usada fue MnOx. Esta se incorporó mediante la inmersión de los monolitos en una disolución de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 98.5% de pureza) 1.0 mol/L utilizando la misma metodología descrita previamente para la síntesis de Mn/MU (Capítulo 4, sección 4.5.2.1).

Se impregnaron dos monolitos. Ambos fueron sometidos en primera instancia a un proceso de impregnación y posterior secado a 100 °C por 24 h. Luego uno de ellos fue sometido a un segundo proceso de impregnación y secado. Posteriormente ambos fueron calcinados a 450 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, luego permaneciendo isoterma por 2 h. Las condiciones de calcinación fueron las mismas que las aplicadas para la preparación de los catalizadores de MnOx sobre MU y ARGI (Capítulo 4 y 5). Se denominó Mn/MR al monolito con un ciclo de impregnación y Mn2/MR al monolito al que se le realizaron dos ciclos de impregnación/secado.

6.3.2. Caracterización

Se obtuvieron muestras de 1.25 cm x 1.25 cm x 2 cm de altura, con una densidad de canales de 51 canales/cm². La variación de masa promedio luego de aplicado el proceso químico y térmico fue de 0.7%.

Se pudo realizar la deposición de la fase activa sobre MR, siendo el porcentaje de carga másico de MnOx para los catalizadores 1.6% para Mn/MR y 2.6% para Mn2/MR, determinado por la diferencia en peso entre el estado inicial y final luego de la incorporación.

El test de adherencia indica que el porcentaje de adherencia de la fase activa sobre el soporte MR es del 98% para Mn/MR y 99% para Mn2/MR.

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico realizado a los precursores de los catalizadores se muestra en la Fig. 6.12. Se observa para el precursor de MnOx la pérdida de masa en el entorno de 100 °C debido a la pérdida de aguas de hidratación. Luego en el entorno de los 200 °C se observa la descomposición del nitrato con la formación del óxido de manganeso [20]. En la sección 4.5.1.2 se realizó una descripción detallada del

termograma de este compuesto. Los termogramas de los precursores de los catalizadores soportados presentan la descomposición del nitrato cuando está sobre MR, ésta ocurre a temperaturas levemente inferiores en comparación al másico. El porcentaje de pérdida de masa para Mn/MR es 3.9% y para Mn₂/RM es 5.2%.

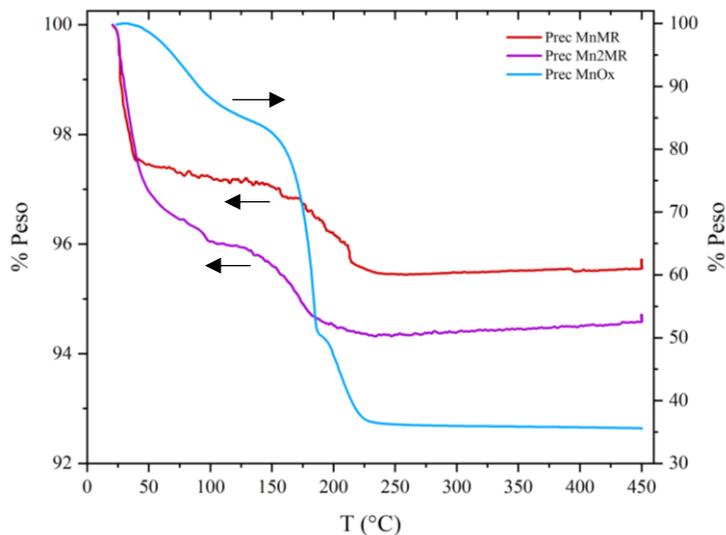


Figura 6.12. Análisis termogravimétrico de los precursores de Mn/MR, Mn₂/MR y MnO_x

La diferencia en el porcentaje de pérdida de masa para ambos precursores es coherente con las diferentes cargas de MnO_x determinadas previamente.

Difracción Rayos X

En la Fig. 6.13 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras Mn/MR y Mn₂/MR. En ellos se identifican las fases correspondientes al soporte, siendo Mg₂Al₄Si₅O₁₈ (cordierita) y Ce₂Zr₂O₇ pirocloro. En Mn/MR se detecta además la fase Mn₃O₄ (Hausmannita). En la muestra Mn₂/MR se identifican Mn₃O₄ y Mn₂O₃ (Bixbita). Esto indica que efectivamente se ha depositado la fase activa sobre el soporte MR.

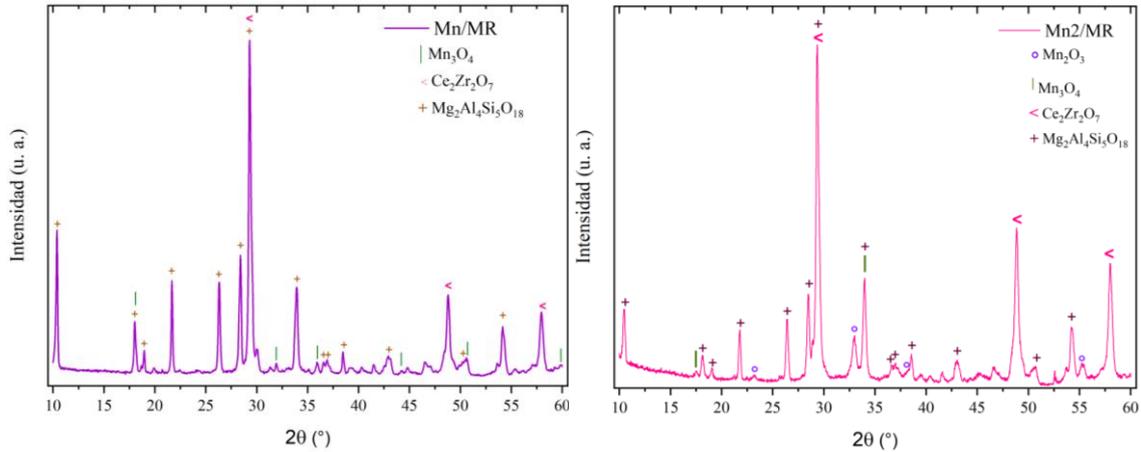


Figura 6.13. Difractogramas de Rayos X de Mn/MR y Mn2/MR

Es importante destacar que los datos de DRX muestran las fases que son cristalinas, no se observaría la presencia de Mn_2O_3 amorfo en la muestra de Mn/MR. Estudios de difracción de Rayos X de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ puro calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ muestran la presencia de MnO_2 . Sin embargo, al igual que se observó para los catalizadores de MnO_x sobre monolitos de arcilla natural, la fase activa estable es Mn_3O_4 y Mn_2O_3 en las muestras ahora preparadas. Estos resultados indican que la realización de dos ciclos favorece la formación de Mn_2O_3 .

Fisisorción de N_2

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 de las muestras estudiadas (Fig. 6.14) corresponden al tipo II, característico de sólidos macroporosos, con histéresis tipo H3, que puede relacionarse con agregados de partículas en forma de placas [21]. Cuando se deposita la fase activa sobre el soporte MR se observa una leve diferencia en las isothermas, particularmente a presiones relativas intermedias. La baja presencia de microporos hace que no se observe esta diferencia en rangos más bajos de presión relativa. Las isothermas de los catalizadores Mn/MR y Mn2/MR son muy similares, esto es coherente con el porcentaje de fase activa presente en dichas muestras e indica que no hay formación de una fase microporosa sobre el soporte MR. Esto se puede visualizar en los valores de área específica calculada para cada muestra (Tabla 6.4). Así mismo, los valores de volumen de poro para los catalizadores son similares.

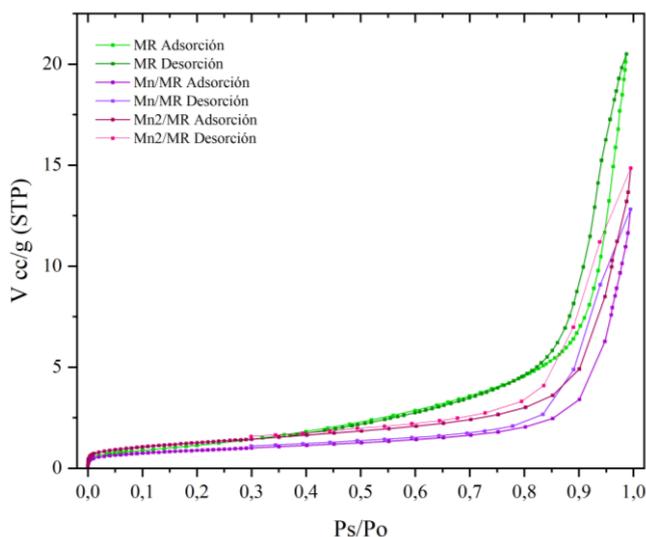


Figura 6.14. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ de MR, Mn/MR y Mn2/MR

Tabla 6.4. Propiedades texturales de Mn/MR, Mn2/MR y MR

| Muestra | S _{BET} ₂ (m ² /g) | V _{Total} ₃ (cm ³ /g) |
|---------|--|---|
| MR | 4.1 | 0.03 |
| Mn/MR | 3.2 | 0.01 |
| Mn2/MR | 4.5 | 0.01 |

Se podría esperar que la textura de los catalizadores no sea una variable que condicione la respuesta catalítica de estos. Dado el porcentaje de fase activa incorporada, el efecto de la acumulación del MnOx sobre MR no es observable mediante esta técnica para ninguno de los catalizadores soportados.

Microscopía electrónica de barrido.

La distribución de la fase MnOx sobre ambos catalizadores se analizó mediante el mapeo de las muestras por MEB-EDS. En la Fig. 6.15. se presentan los resultados obtenidos siendo las imágenes a y b pertenecientes a la muestra Mn/MR y las imágenes c y d pertenecientes a la muestra Mn2/MR. Se observa una mayor intensidad en la coloración en la muestra que tiene dos ciclos de deposición de fase activa. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos de porcentaje de especie activa presente en el catalizador con mayor carga. Mediante esta técnica es posible observar que en el catalizador Mn2/RM hay zonas de acumulación de fase activa, mayoritariamente en las aristas de los canales. Es posible que la presencia del recubrimiento en el TWC, el cual es mayor en los vértices del canal, favorezca la acumulación de MnOx en estas zonas del soporte. Esto podría tener un efecto negativo en la respuesta catalítica de Mn2/MR ya que se podrían adicionar problemas de difusión de la molécula reactiva hacia la especie activa en las zonas donde hay mayor recubrimiento [22].

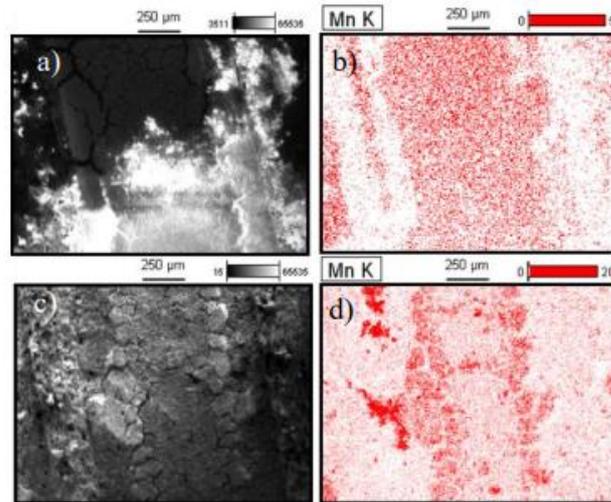


Figura 6.15. Mapeo EDS de Mn sobre muestras Mn/MR (a y b) y Mn₂/MR (c y d).

6.3.3. Evaluación catalítica

En la Fig. 6.16 se muestra la conversión en la oxidación de acetona en función de la temperatura para los catalizadores soportados como así también para el soporte MR. Se incluyen los resultados obtenidos para M a efectos comparativos. La reacción se inicia a los 150 °C para los catalizadores y los soportes. El efecto de la especie activa en el monolito se evidencia a partir de 200 °C. A 250 °C se observa que el catalizador Mn₂/MR tiene una mayor respuesta catalítica que Mn/MR logrando para el primero un 94% de conversión de acetona, mientras que el de menor carga convierte un 72% de acetona. En el rango de 200 °C a 300 °C se observan diferencias en la reactividad entre ambos catalizadores. En el catalizador Mn₂/MR se encontró una segunda fase de Mn (Mn₂O₃). El efecto de la presencia de una segunda fase podría ser minoritario en la actividad catalítica. Gil *et al.* [23] reportaron que la reactividad hacia la oxidación de acetona de catalizadores en polvo de α -Mn₂O₃ era similar a α -Mn₃O₄, no así la de γ -Mn₂O₃ y γ -Mn₃O₄ las cuales presentan mayor inestabilidad. La principal diferencia entre las fases α y γ de ambos óxidos es la disposición espacial de los átomos, que lleva a que las fases α tengan una estructura reticular más ordenada que las γ y por tanto una fuerza de enlace mayor siendo así, más estables. Dado que la reacción de oxidación de acetona sigue un mecanismo de MVK, donde la reactividad del oxígeno de la red es el factor más importante, el estado de oxidación del Mn en estas fases cristalinas no generaría un efecto destacable en la reactividad del catalizador. En el catalizador Mn₂/MR se detectan las fases α -Mn₂O₃ y α -Mn₃O₄. Por tanto, el efecto en la conversión de acetona no sería

causado directamente por la presencia de esta fase. Cabe destacar que los catalizadores no presentaron diferencias significativas en las propiedades texturales, por lo que este factor no sería relevante en la actividad catalítica. Luego de estas observaciones se deduce que la mayor carga de especie activa podría ser la causante de la mejora de la conversión de acetona para el catalizador Mn2/MR entre 200 °C y 300 °C. A temperaturas mayores a 300 °C, la conversión de acetona se vuelve independiente de la carga de MnOx. Observando las curvas de light-off para los soportes se infiere que las especies presentes en el soporte de TWC son reactivas logrando valores de conversión de acetona mayores al 90%.

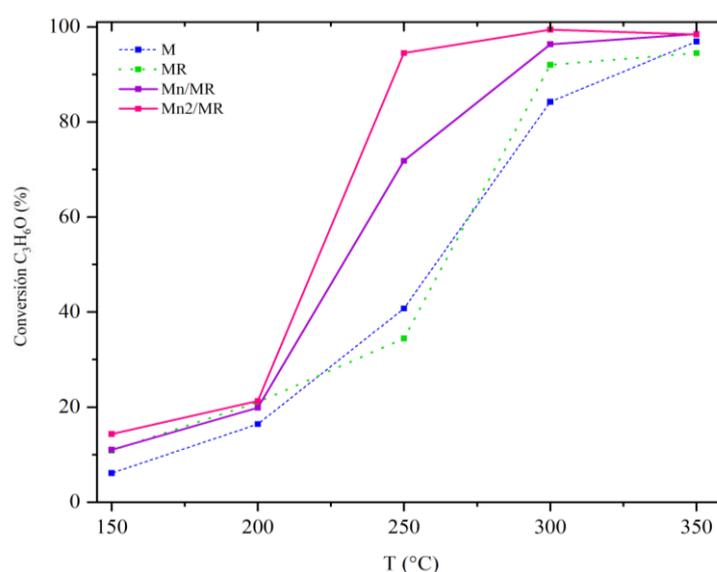


Figura 6.16. Curvas de light-off de Mn/MR y Mn2/MR en la oxidación de acetona.

En la Tabla 6.3. se muestran las temperaturas para 20, 50 y 80% de conversión de acetona (T_{20} , T_{50} y T_{80} , respectivamente) como así también los porcentajes de selectividad hacia CO_2 a T_{80} . Se observa que con tan solo una pequeña cantidad de especie activa se puede disminuir la T_{80} en 50 °C respecto al TWC reciclado. El catalizador Mn2/MR cuenta con un porcentaje de fase activa del 2.6% en peso sobre una estructura monolítica. Estos resultados son sumamente interesantes para la oxidación de acetona. Musialik-Piotrowska *et. al* [24]. reportaron la preparación de catalizadores de $LaMnO_3$ dopados con Ag soportados sobre cordierita. Las cargas de fase activa fueron de 9% y 16% y las respectivas T_{80} para la oxidación de acetona 350 °C y 225 °C. Esta última es solo 15 °C menor que la obtenida para Mn2/MR, catalizador que cuenta con un porcentaje de fase activa significativamente menor. Son escasos los casos reportados de catalizadores monolíticos de MnOx en la oxidación de acetona, los estudios están enfocados en el uso

de catalizadores en polvo [25]. Además, en nuestro estudio, a 150 °C se observa generación de CO₂ y productos secundarios minoritarios para todas las muestras, mientras que para T₈₀ la selectividad hacia CO₂ es prácticamente completa.

Tabla 6.3: Temperatura de conversión de acetona a 20, 50 y 80% y conversión de Mn/MR y Mn2/MR

| Catalizador | T ₂₀ (°C) | T ₅₀ (°C) | T ₈₀ (°C) | Selec CO ₂ (%) a T ₈₀ |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| MR ₂ | 195 | 237 | 290 | 99 |
| Mn/MR | 200 | 229 | 266 | 99 |
| Mn2/MR | 198 | 219 | 240 | 99 |

Las curvas de light-off para la conversión de propano se muestran en la Fig. 6.17. Se observa que los catalizadores Mn/MR, Mn2/MR y el propio soporte MR son activos en la oxidación de propano. El soporte MR inicio su actividad a partir de los 300 °C, la presencia de metales nobles en el recubrimiento podría ser la causa de esta reactividad. Al incorporarle MnOx se observa que hay un incremento en la conversión de propano, iniciando su actividad a 250 °C y alcanzando conversiones máximas en entorno del 85 %. Es interesante observar que el perfil de la curva es similar, con porcentajes de conversión prácticamente iguales a cada una de las temperaturas ensayadas, esto indica que para las condiciones de ensayo cargas mayores a la incorporada de MnOx en Mn/MR no tienen un efecto en la catálisis. Cabe recordar que en el caso del propano el mecanismo de oxidación es mediante Langmuir -Hinsherwood (Capítulo 3. Sección 3.3) y que las características de la fase en cuanto a propiedad redox, disponibilidad de oxígeno superficial y oxígenos de la red, inciden en la reactividad. Ambos catalizadores tienen diferentes fases de MnOx presentes. En el caso de la oxidación de propano la reactividad de Mn₃O₄ puede variar según la relación Mn⁴⁺/Mn³⁺. Un mayor valor en esta relación significa un aumento de la reactividad. Para el catalizador Mn/MR se detectó la fase cristalina Mn₃O₄ y para Mn2/MR se detectó una mezcla de Mn₂O₃ y Mn₃O₄, por lo que

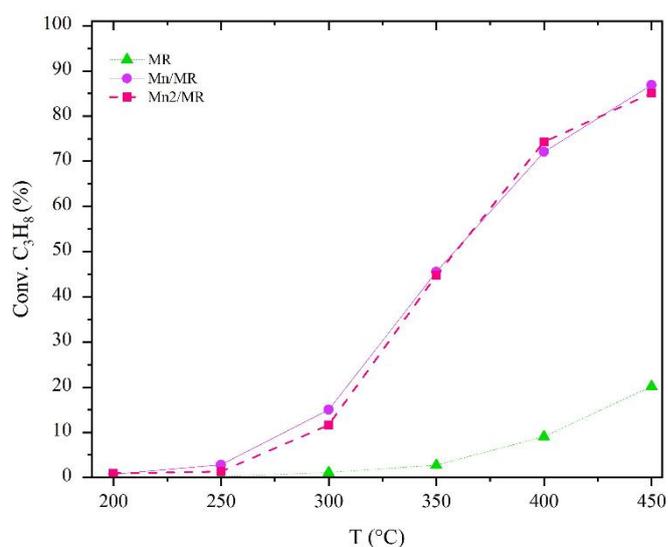


Figura 6.17. Curvas de light-off de Mn/MR y Mn2/MR en la oxidación de propano

es posible que se pueda dar una compensación entre la cantidad de fase activa y las características de esta para la similar reactividad [26].

6.4. Conclusiones parciales

En este capítulo se planteó la preparación, caracterización y evaluación catalítica de catalizadores de MnOx soportados sobre un monolito *honeycomb*, obtenido como producto del reciclado de un residuo de la industria automovilística. La planificación de las etapas del proceso de preparación de catalizadores comprendió la obtención y caracterización del residuo, luego la aplicación de un proceso del reciclaje al mismo y por último la incorporación de la fase activa. Cada una de las etapas condicionaba la siguiente por lo que era necesario realizar un análisis detallado de las muestras, como así también de la evolución hasta llegar al producto final. En ese sentido, se inició esta sección con la obtención del residuo. El TWC obtenido tenía la particularidad de presentar un deterioro estructural importante en uno de los extremos de la pieza. Esto llevó a analizar la heterogeneidad a lo largo de la misma. Este deterioro estructural puede estar presente o ausente en el residuo. Dependiendo de cómo sea el mantenimiento del automóvil así será la afectación estructural del TWC. Es posible que el deterioro estructural haya avanzado más de lo que fue evaluado para esta pieza y por tanto sea necesario seccionar a otra longitud. De esta forma se evita el uso de los canales obstruidos por el colapso de las paredes de la estructura monolítica. Por lo anterior, es necesario en el diseño del proceso

global detenerse en la observación de la pieza una vez desechada, para evaluar desde donde se realizarán las tomas. En este capítulo se demostró que la zona próxima a la salida de los gases provenientes del motor perdía parte del recubrimiento original. Por tanto, aunque no se observen los canales obstruidos, es preferible descartar la primera sección de la pieza, si el diseño del catalizador nuevo contempla que contenga el recubrimiento presente originalmente. Este se caracteriza por proveer una superficie elevada donde se pueda dispersar la nueva especie activa, además donde se encuentran las especies activas existentes en el TWC. Las aplicaciones para este residuo pueden ser muy variadas ya que las estructuras monolíticas tienen un gran impacto en la industria, por tanto, la selección de la toma de muestra quedará condicionada al requerimiento del producto final. Cabe destacar que los recubrimientos de los TWC sin usar están diseñados para optimizar la respuesta catalítica durante la combustión de la gasolina. Esto implica que los procesos de difusión de la especie reactiva sobre este recubrimiento están minimizados. Esto es una ventaja frente a la realización de un catalizador monolítico nuevo usando por ejemplo cordierita. En este caso es necesario a la cordierita fresca realizarle un washcoating con un sólido de alta superficie como alúmina, para luego incorporar las especies activas. Este proceso puede llevar a capas de recubrimiento gruesas que, aunque sean uniformes, pueden generar problemas difusionales que hagan que el proceso no sea óptimo. Por tanto, el contar con un residuo que ya tenga realizado este proceso es una cualidad de gran beneficio para el producto final. Esto demuestra que el estudio longitudinal permitió dar información para poder usar todos los elementos presentes en el residuo. El tratamiento mecánico mediante el cual se obtuvieron las muestras para ser estudiadas estuvo condicionado a las dimensiones del reactor de evaluación catalítica. Es posible adaptar los cortes de las piezas radialmente según lo requiera el proceso en el que se emplee, incluso es posible hacer cortes para poder abarcar espacios con geometrías particulares.

La caracterización del TWC gastado permitió conocer los componentes del residuo, lo cual era necesario para poder desarrollar el nuevo catalizador. La determinación de las especies químicas mediante MEB-EDS permitió identificar tanto las especies reactivas como los agentes de envenenamiento. Es posible realizar una identificación más exhaustiva de la composición química del TWC, mediante técnicas más potentes como FRX o ICP. Estas técnicas requieren que se haga una molienda con una posterior digestión de la muestra. Esto tiene como consecuencia que el porcentaje de

elementos que forman parte de la estructura monolítica sea porcentualmente mucho más elevado que los componentes minoritarios presentes en el recubrimiento. Esto es una gran dificultad para la detección de trazas y en las que están por ejemplo los metales nobles como platino, paladio y rodio. Por esta razón la realización de una exploración superficial con una sonda EDS acompañada de un estudio de difracción de rayos X fue la opción seleccionada para identificar las especies presentes. De esta forma se identificaron componentes de la fase activa original e impurezas. En este caso no se observaron depósitos de carbón, pero es un elemento que puede estar presente por los procesos de craqueo de los componentes de la gasolina. Si hubiera carbón presente sería fácilmente retirado mediante un tratamiento térmico en corriente de oxígeno. La caracterización permitió identificar a nivel microscópico las diferencias presentes a lo largo de la pieza y, por tanto, poder relacionar estas diferencias con la actividad catalítica de las mismas. La medida de la reactividad indicó cuál sería el aporte mínimo que podría dar el soporte a la conversión de acetona. En esta etapa del proceso se identificó que el residuo no era homogéneo longitudinalmente y sería necesario aplicar un tratamiento de reciclado para su uso como soporte catalítico.

El proceso de reciclado tenía como principal objetivo lograr un soporte limpio de impurezas. En el camino de la selección de las condiciones se identificó la naturaleza del agente químico y las condiciones de calcinación. En esta oportunidad se buscaba someter al residuo a un proceso que permitiera mantener los componentes que favorecían la actividad catalítica pero también se buscaba lograr homogeneidad catalítica. Esto último fue necesario para evaluar el efecto de la incorporación de la especie activa sobre el residuo reciclado. Esta condición determinó la temperatura de calcinación a 750 °C por 24 h. Las condiciones térmicas extremas generan en los sólidos presentes en los TWC mayor orden que puede traducirse en segregación de fases, mayor orden reticular y por tanto mayor cristalinidad, pero esto hace que disminuya la reactividad debido a las características del mecanismo de oxidación de acetona sobre estas especies. Por lo mencionado es recomendable realizar un tratamiento químico con un ácido débil, pero es posible seleccionar una menor temperatura o menor tiempo de calcinación, la cual permita eliminar residuos carbonosos pero que no modifiquen las fases de las especies activas.

Mediante las técnicas de caracterización y la evaluación catalítica se identificó que la sección más próxima a la salida de los gases del motor presentó los mayores cambios, aumentando su reactividad con el tratamiento de reciclado. Aunque se observó

una mejora en la conversión de acetona en esta sección, la pérdida de la fase conteniendo la especie activa determinó que no alcanzara el comportamiento de la sección más alejada. Esto reafirma lo importante de hacer una buena selección de la muestra para la preparación del nuevo catalizador. En esta etapa se identificó que las muestras para la síntesis de los catalizadores de MnOx sobre TWC reciclado sean obtenidas de la sección a 2 cm del extremo deteriorado. Cabe destacar que para esta muestra el proceso de reciclado no llevó a un cambio significativo en la respuesta catalítica. Es posible aumentar la reactividad de la muestra mediante la reactivación de las especies activas presentes en el residuo, pero este no era un objetivo para este trabajo de tesis.

En la última etapa de este estudio se incorporó al residuo de TWC reciclado MnOx, siendo esta la fase activa estudiada previamente, de conocida elevada reactividad hacia la oxidación total de acetona. El mecanismo de incorporación de esta fase sobre el soporte fue sencillo y puede ser aplicado en porciones de mayor volumen. Al ser una inmersión del monolito en una solución de nitrato de manganeso, es posible acondicionar el sistema para que sea una incorporación homogénea independientemente de la geometría del soporte. Esto permite una mayor versatilidad para el desarrollo de catalizadores de MnOx sobre monolitos. La permanencia de la alúmina en el residuo tratado podría favorecer la incorporación del MnOx. En este caso se realizaron dos ciclos de incorporación de fase activa, logrando una mejora leve en la carga de esta. Esto llevó a una mejora en la reactividad del catalizador, pero no así a una mejora en la efectividad por cantidad de manganeso. Esto se puede observar en la Fig. 6.18, donde se presenta la conversión de acetona y propano normalizadas por gramo de fase activa en función de la temperatura. Se observa que a temperaturas por debajo del 90% de conversión la reactividad en acetona por gramo de fase activa es similar para ambos catalizadores. Luego a temperaturas mayores el catalizador Mn/MR se vuelve más efectivo. En los procesos de incorporación de especies sobre un soporte cómo sea la distribución de esta especie es de gran importancia. Por tanto, no se recomienda en este caso realizar un tercer ciclo de impregnación. Es recomendable buscar alternativas para que se mejore la dispersión de la fase activa y evaluar para uno y dos ciclos. A pesar de la pérdida de efectividad de la fase activa al realizar dos ciclos, la conversión de acetona fue elevada a temperaturas relativamente bajas.

En el caso de propano, se observa que para todas las temperaturas la efectividad catalítica es mayor para Mn/MR. Esto posiblemente es debido a la buena dispersión.

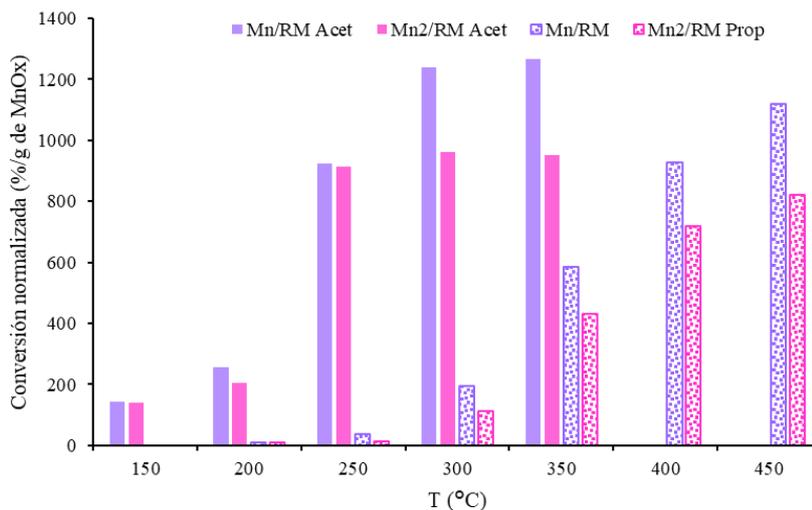


Figura 6.18: Conversión normalizada de acetona por gramo de fase activa para Mn/MR y Mn2/MR.

Estos resultados permiten dar un nuevo punto de inicio en la búsqueda de catalizadores a base de MnOx para la eliminación de COVs. El diseño de experiencias que regeneran las especies activas presentes en el TWC agotado junto a mejoras en las técnicas de incorporación de especies por inmersión son aspectos claves para la optimización de los catalizadores, con el gran aporte de usar un residuo que puede generar un efecto muy nocivo en el medio ambiente y que una vez culminada su segunda etapa de vida puede ser tratado o reciclar sus componentes básicos.

Los resultados mostrados en este capítulo fueron publicados en la revista Catalyst [27].

6.5. Bibliografía

- 1- Wu, J., O'Neill, A. E., Li, C. H., Jinschek, J. R., & Cavataio, G. (2021). Superior TWC activity of Rh supported on pyrochlore-phase ceria zirconia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 280, 119450.
- 2- Kašpar, J., Fornasiero, P., & Hickey, N. (2003). Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catalysis Today*, 77(4), 419-449.
- 3- Fernandes, D. M., Neto, A. A., Cardoso, M. J. B., & Zotin, F. M. Z. (2008). Commercial automotive catalysts: Chemical, structural and catalytic evaluation, before and after aging. *Catalysis Today*, 133, 574-581.
- 4- García Granados, E. S. (2002). Degradación de materiales de cordierita en atmósferas de combustión.
- 5- Ortiz, M. A. G., Echeverría, J. Á. B., Velasco, J. R. G., & Marcos, M. P. G. (2002). Catálisis, automóvil y medio ambiente. *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 4, pp. 24-35). Real Sociedad Española de Química.
- 6- De Aza, S., & Espinosa de los Monteros, J. (1967). Materiales cerámicos de cordierita. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 6(6), 731-744.
- 7- Lan, L., Chen, S., Li, H., Li, H., Wu, W., Deng, J., & Chen, Y. (2018). Controllable synthesis of zone-distributed Pd over CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ as advanced three-way catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 246-257.
- 8- González-Velasco, J. R., Gutiérrez-Ortiz, M. A., Marc, J. L., Botas, J. A., González-Marcos, M. P., & Blanchard, G. (2000). Effects of redox thermal treatments and feedstream composition on the activity of Ce/Zr mixed oxides for TWC applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 25(1), 19-29.
- 9- Ortiz, M. A. G., Echeverría, J. Á. B., Velasco, J. R. G., & Marcos, M. P. G. (2002). Catálisis, automóvil y medio ambiente. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 4, pp. 24-35). Real Sociedad Española de Química.
- 10- Christou, S. Y., & Efstathiou, A. M. (2007). Efficient in-situ regeneration method of the catalytic activity of aged TWC. *Topics in Catalysis*, 42, 415-419.
- 11- Winkler, A., Ferri, D., & Hauert, R. (2010). Influence of aging effects on the conversion efficiency of automotive exhaust gas catalysts. *Catalysis Today*, 155(1-2), 140-146.
- 12- Rodríguez, M. L., Cadús, L. E., & Borio, D. O. (2017). Monolithic reactor for VOCs abatement: influence of non-uniformity in the coating. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 292-302.
- 13- Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 17-60.
- 14- Chen, K., Wan, J., Lin, J., & Zhou, R. (2022). Comparative study of three-way catalytic performance over Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ and Pd/La-Al₂O₃ catalysts: New insights into microstructure and thermal stability. *Molecular Catalysis*, 526, 112361.
- 15- Lin, L. Y., Wang, C., & Bai, H. (2015). A comparative investigation on the low-temperature catalytic oxidation of acetone over porous aluminosilicate-supported cerium oxides. *Chemical Engineering Journal*, 264, 835-844.
- 16- Mu, X., Ding, H., Pan, W., Zhou, Q., Du, W., Qiu, K., ... & Zhang, K. (2021). Research progress in catalytic oxidation of volatile organic compound acetone. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105650.
- 17- Christou, S. Y., Birgersson, H., Fierro, J. L., & Efstathiou, A. M. (2006). Reactivation of an aged commercial three-way catalyst by oxalic and citric acid washing. *Environmental Science & Technology*, 40(6), 2030-2036.

- 18- Navarro-Espinoza, S., Meza-Figueroa, D. M., Pedroza-Montero, M. R., & Soto-Puebla, D. (2022). Catalizadores de tres vías: historia, funcionamiento y ventajas ambientales. *EPISTEMUS*, 16(33), 99–105.
- 19- Sun, S., Jin, C., He, W., Li, G., Zhu, H., & Huang, J. (2022). A review on management of waste three-way catalysts and strategies for recovery of platinum group metals from them. *Journal of Environmental Management*, 305, 114383.
- 20- Maneva, M., & Petroff, N. (1990). The thermal dehydration, decomposition and kinetics of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and its deuterated analogue. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 36(7-8), 2511-2520.
- 21- Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069
- 22- Morales, M. R., Lajaunie, L., Calvino, J. J., Cauqui, M. Á., Cadus, L. E., & Hernández-Garrido, J. C. (2021). In-depth structural and analytical study of the washcoating layer of a Mn-Cu monolithic catalyst using STEM-FIB, EDX and EELS. Insights into stability under working conditions. *Applied Surface Science*, 563, 150318.
- 23- Gil, A., Gandía, L. M., & Korili, S. A. (2004). Effect of the temperature of calcination on the catalytic performance of manganese-and samarium-manganese-based oxides in the complete oxidation of acetone. *Applied Catalysis A: General*, 274(1-2), 229-235.
- 24- Musialik-Piotrowska, A., & Syczewska, K. (1994). Combustion of volatile organic compounds over monolithic catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 37(1), 171-178.
- 25- Mu, X., Ding, H., Pan, W., Zhou, Q., Du, W., Qiu, K., ... & Zhang, K. (2021). Research progress in catalytic oxidation of volatile organic compound acetone. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105650.
- 26- Feng, C., Wang, Y., Chen, C., Fu, X., Pan, Y., Xin, H., ... & Liu, Y. (2023). Fabrication of highly dispersed Pd-Mn₃O₄ catalyst for efficient catalytic propane total oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 650, 1415-1423.
- 27- De los Santos, C., Gatica, J. M., Castiglioni, J., & Vidal, H. (2022). Valorization of Recycled Honeycombs from Exhausted TWCs by Means of Their Use as a Support of MnOx Catalysts for Acetone Combustion. *Catalysts*, 12(12), 1514.

Capítulo 7

Análisis comparativo y reflexiones finales

En los capítulos precedentes se describieron las metodologías que debieron ser aplicadas para la preparación de los catalizadores a utilizar en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles. Analizando los aspectos relevantes en el desempeño catalítico a partir de tres materias primas diferentes.

A partir de estos análisis es necesario seguir construyendo conocimiento para poder tomar decisiones y acciones de forma consciente. En este capítulo se discutieron los aspectos positivos y negativos detectados en los procesos de preparación y evaluación catalítica de los catalizadores más relevantes obtenidos a partir de cada materia prima.



7. Análisis comparativo y reflexiones finales

En los capítulos 4, 5 y 6 de esta tesis se abordó la preparación, caracterización y evaluación catalítica de diferentes catalizadores monolíticos. En cada capítulo se utilizó como materia prima principal del soporte monolítico un material particular. Para cada material se analizaron y discutieron los aspectos más relevantes del proceso de preparación, pudiendo de esta forma llegar a conclusiones parciales en cuanto al mejor desempeño catalítico para el grupo de catalizadores analizados. A partir de estas conclusiones parciales se inicia un nuevo proceso de análisis, que involucra a los mejores catalizadores obtenidos para cada materia prima. Al usar la AN como materia prima se concluyó que el catalizador Mn/PILC/MU era el que tenía un mejor desempeño global. En el caso de usar AC, el mejor catalizador fue Mn/PILC/ARGI. Por último, cuando se utilizó un residuo de TWC como materia prima el mejor catalizador fue Mn₂/MR.

La identificación de estos catalizadores permitió continuar hacia la siguiente etapa en la que surge cuestionarnos: ¿cuál de estas materias primas es la mejor para preparar catalizadores monolíticos?, ¿es posible identificar a una materia prima como la mejor?, ¿cuál es el mejor catalizador preparado para la oxidación de acetona y propano? Para responder a estas preguntas es necesario tener en cuenta también aspectos relacionados con el medioambiente. Es así como el foco del análisis no tiene que estar centrado solo en cual de estos catalizadores logró una mayor efectividad catalítica, sino que se deben considerar los procesos adicionales que se pudieron dar para llegar a lograr ese “*mejor*” catalizador. Estos procesos pueden generar soluciones o problemas adicionales que también se deben tener en cuenta. Por tanto, los resultados obtenidos para los mejores catalizadores fueron analizados en función de tres ejes diferentes:

- La metodología de preparación
- La reactividad catalítica
- Los posibles impactos medioambientales

7.1. Según la metodología de preparación

Los tres catalizadores seleccionados Mn/PILC/MU, Mn/PILC/ARGI y Mn₂/MR tienen en común que los soportes se encuentran recubiertos con sólidos de elevada

superficie específica. Los dos primeros están recubiertos por la misma AN pilareada y el tercero por un sólido basado en alúmina. El análisis basado en la metodología de preparación se realizó en función de los siguientes aspectos: la preparación del monolito, el proceso de recubrimiento y la incorporación de fase activa.

La diferencia más notable fue que los monolitos MU y ARGÍ debieron ser generados a partir de los materiales respectivos en polvo, mientras que el monolito MR si bien ya estaba conformado estructuralmente fue necesario realizar un proceso de reciclado.

La AN y AC tuvieron diferentes requerimientos para lograr las propiedades adecuadas para obtener los monolitos. Es así como a la AN se le incorporó aditivos, mientras que a la AC solo se le adicionó agua para su extrusión. Esta notable diferencia responde a que, aunque ambas son arcillas, su composición química es diferente. La AN es rica en una montmorillonita cálcica [1], mientras que la AC es rica en cuarzo y illita-moscovita [2]. La estructura de la montmorillonita fue descrita en el capítulo 4 de esta tesis. La illita se categoriza en el grupo de los filosilicatos, su estructura está compuesta por capas de tetraedros (T) de óxido de silicio y octaedros (O) de óxido de aluminio conectados en una lámina TOT, en el espacio intercapa se ubican cationes K^+ no hidratados [3]. Esta es la principal diferencia con la montmorillonita ya que esta puede expandirse al incorporar cationes voluminosos y agua a su zona de intercapa [4]. Esta diferencia también se manifiesta en el proceso de extrusión. Un material como la montmorillonita presenta una alta plasticidad por poder albergar una elevada cantidad de agua, mientras que la illita presenta una plasticidad moderada, adecuada para el proceso de extrusión [5]. Así mismo, esta última presenta una menor contracción al secado, propiedades que la hacen más interesante para diseñar un proceso que requiera la síntesis de monolitos. Por otro lado, se debe tener en cuenta que la AC tiene un tamaño de partícula definido, siendo igual a $100 \mu m$, mientras que para la AN el tamaño de partícula tenía un valor d_{50} de $7.9 \mu m$. Los tamaños de partícula son significativamente diferentes. Es necesario disminuir el tamaño de partícula para poder garantizar una buena extrusión. La disminución de la partícula podría garantizar un aumento de la cantidad de agua adsorbida que podría facilitar la extrusión. Pero en situaciones en las que ya es alto el contenido de agua, esto puede desfavorecer el proceso [6].

En el proceso de recubrimiento se utilizó la AN para generar la PILC, este proceso no podría ser aplicado para AC, dada la estructura principal de la arcilla. El porcentaje de

incorporación de la PILC sobre MU (3%) fue menor en comparación al logrado sobre ARG1 (11%). Esto posiblemente es debido a que el monolito ARG1 presentó macroporos de tamaño mayor que los determinados para MU y similares a los de la PILC. La similitud en los tamaños de macroporos favorece al proceso de washcoating [7]. Por otro lado, la PILC se adhirió de forma más uniforme sobre las paredes del monolito ARG1 que en el monolito MU, esto puede estar favorecido por lo antes mencionado.

Por tanto, para obtener un monolito recubierto se tendría que usar AC (monolito) y PILC a partir de AN (recubrimiento). En el caso de la preparación del monolito la sencillez de la pasta a extrudar es un aspecto positivo del proceso. En cambio, la preparación de la PILC es de alta sensibilidad a las pequeñas variables preparativas, esto genera una dificultad si se quiere obtener siempre un sólido de propiedades texturales únicas y reproducibles.

El proceso mediante el cual se obtuvo MR fue por el reciclado de un TWC. Previamente al proceso de reciclado fue necesario realizar la caracterización del TWC para evaluar si contaba con el recubrimiento original, como así también si tenía un deterioro estructural. El proceso de reciclado implicó un tratamiento químico con un ácido orgánico débil y un tratamiento térmico. Por tanto, el proceso de obtención de este soporte implicó únicamente tres etapas, en las que las variables experimentales que se pudieron originar no tuvieron un efecto significativo en el resultado final, a diferencia de lo observado en el proceso de preparación de PILC/ARG1. Por otro lado, se debe tener en cuenta que en el proceso de obtención de MR ya se encuentran establecidas las características del recubrimiento, que a su vez dependen del TWC de origen y de su uso.

Por tanto, los procesos de preparación de monolitos a partir de la AN, AC y del TWC presentaron ventajas y desventajas. La selección de cuál es la mejor materia prima según el proceso dependerán de cuáles son las características necesarias del catalizador a desarrollar.

7.2. Según la reactividad catalítica

Los catalizadores Mn/PILC/MU, Mn/PILC/ARG1 y Mn₂/MR fueron seleccionados debido a que presentaron la mejor actividad catalítica. Para la conversión de acetona (1200 ppm) las T₈₀ fueron 334 °C, 280 °C y 240 °C respectivamente. Mientras que la mayor conversión de propano lograda (450 °C) dentro de cada grupo catalizadores fue 35% para Mn/PILC/MU (0.5% concentración de propano), 60% para Mn/PILC/ARG1

y 85% para Mn₂/MR (1.0% concentración de propano). Estos resultados indican que el mejor catalizador fue Mn₂/MR, pero los tres catalizadores presentan diferentes características, las cuales son factores de influencia en el proceso catalítico. Estos factores son: la geometría del monolito, la densidad de canales, el porcentaje de recubrimiento, el tipo de recubrimiento, el porcentaje de MnOx sobre el recubrimiento, las fases de MnOx presentes, las fases activas adicionales presentes (particularmente en Mn₂/MR) y la masa de catalizador. A partir de la determinación de todos estos factores sería posible comprender la reactividad hacia la oxidación de una molécula por cada gramo de Mn y por tanto cómo influye la materia prima empleada.

Las características geometría de los catalizadores fueron variadas, cada soporte monolítico tenía una densidad de canales diferentes. En el caso de los soportes MU y ARG1, aunque se haya utilizado la misma boquilla en la extrusora, la contracción debida al proceso térmico generó una diferenciación en el diámetro externo y por tanto una diferencia en la densidad de canales, 58 canales/cm² para MU, 50 canales/cm² para ARG1 y 51 canales/cm² para MR. Cuando se realizaron los recubrimientos de los monolitos, la densidad de canales se mantuvo, pero podría haber cambiado el volumen libre y esto pudo incidir en la velocidad espacial horaria del gas (GHSV, que relaciona el caudal del flujo de reactivos con el volumen del reactor), parámetro con el cual se podría normalizar en función de la geometría del catalizador [8]. Bajo el supuesto que se genera una capa muy fina de recubrimiento podría establecerse que el GHSV es el mismo para los monolitos que para los catalizadores soportados correspondientes. El resultado obtenido de un gráfico de conversión normalizada (%/h) vs temperatura solo explicaría la reactividad según la geometría del catalizador final. Como los soportes MU y ARG1 presentaron pequeñas diferencias en su volumen final y se usó el mismo flujo en la oxidación de acetona es que los valores de GHSV presentan pocas diferencias, siendo 4868 h⁻¹ para Mn/PILC/MU y 4675 h⁻¹ para Mn/PILC/ARG1, por tanto, la relación de las conversiones normalizadas será similar a los de las conversiones directas. En comparación con Mn₂/MR el valor de GHSV es de 6944 h⁻¹. En la Figura 7.1 se muestran los resultados de la conversión de acetona normalizada por el GHSV.

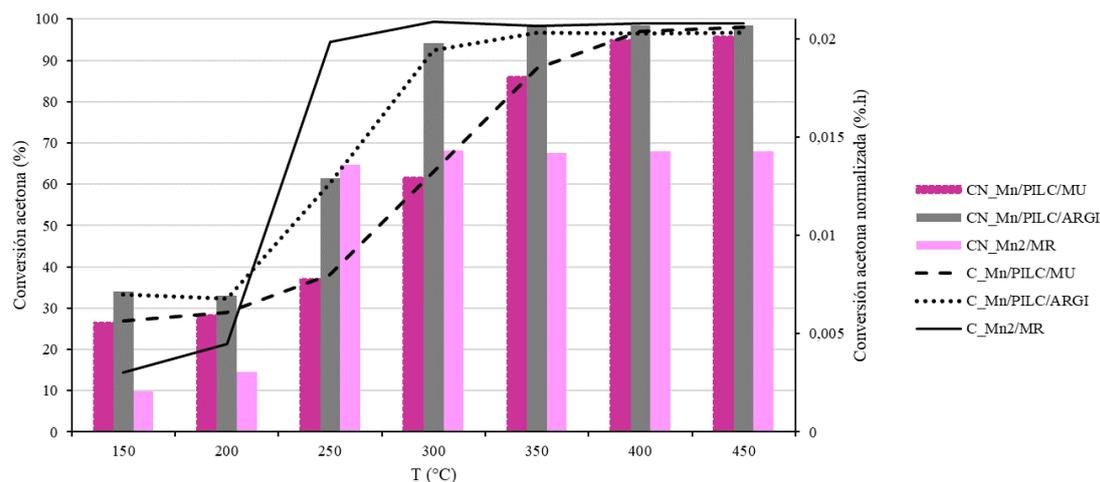


Figura 7.1. Conversión de acetona (C) y Conversión de acetona normalizada (CN) por GHSV en función de la temperatura para los catalizadores Mn/PILC/MU (GHSV 4868 h⁻¹), Mn/PILC/ARGI (GHSV 4675 h⁻¹) y Mn₂/MR (GHSV 6944 h⁻¹).

Los resultados muestran que para conversiones de acetona mayores de 40 % el catalizador que presenta una mejor reactividad es Mn₂/MR. Pero cuando se normaliza teniendo en cuenta la geometría del catalizador se observa que la actividad de este es menor. El cambio en la tendencia es debido a que el catalizador Mn₂/MR presenta un número mayor de canales en el lecho catalítico, lo que implica una mayor disponibilidad de sitios activos para reaccionar. Cuando se normaliza se está evaluando cuanto del reactivo reaccionó por cm³ del catalizador. Esto evidencia que el Mn/PILC/ARGI fue el más reactivo. La mayor carga incorporada a los catalizadores preparados a partir de arcilla puede ser la explicación de este comportamiento. Estas fueron 7% (Mn/PILC/MU), 5% (Mn/PILC/ARGI) y 2% (Mn₂/MR), lo cual podría explicar la buena reactividad de Mn/PILC/ARGI respecto a Mn₂/MR, pero no la diferencia observada para los dos primeros catalizadores. Se deben tener en cuenta por tanto las características de la fase activa para poder comprender las diferencias entre los tres catalizadores.

En esta tesis se adjudicó el término “*fase activa*” al MnOx incorporado a cada catalizador, pero como se ha observado a lo largo de los capítulos 4, 5 y 6 los soportes también fueron activos en la reacción estudiada, por tanto, el término fase activa también debe incluir a las especies reactivas presentes en el soporte y considerar al catalizador como un todo. Para los catalizadores tratados en este capítulo el MnOx que se pudo detectar por los métodos de caracterización fue Mn₂O₃ para Mn/PILC/MU, MnO₂ y Mn₃O₄ para Mn/PILC/ARGI y Mn₂O₃ y Mn₃O₄ para Mn₂/MR. Cabe destacar que todos

los soportes tuvieron el mismo tratamiento de incorporación de MnOx (con el mismo precursor) y el mismo programa de calcinación, destacándose que en ausencia de soporte catalítico la fase formada de MnOx fue MnO₂ acorde a lo reportado por bibliografía. Si bien por las condiciones de temperatura aplicadas a los catalizadores se esperaría la formación de MnO₂, este puede evolucionar a una fase más estable como es la Mn₂O₃ [9]. Es interesante la presencia de Mn₃O₄ en Mn/PILC/ARGI y Mn₂/MR, siendo esta una fase que se forma a altas temperaturas en ausencia de soporte [10]. La presencia de óxidos metálicos en la superficie de Mn₂/MR pudo ser la causa de que se generara la fase cristalina Mn₃O₄, ya que fue en el único en el que se detectó dicha fase por DRX. Esto indica un claro efecto de la interacción del soporte con el manganeso, de difícil predicción. La naturaleza química del soporte es un estudio relevante para generar hipótesis sobre las interacciones que llevan a la formación de un determinado MnOx con un determinado grado de cristalinidad. La comprensión de esta interacción no era un objetivo de esta tesis, pero a partir de esta se evidenció su importancia.

Para evaluar cuanto de reactiva es la fase activa del catalizador se tendría que realizar una normalización también por la cantidad de fase activa. De esta forma se podría evidenciar el efecto de la PILC en comparación con el recubrimiento presente en el MR. Pero estos resultados estarían influenciados por la actividad catalítica de los otros componentes que pudieran estar presentes en los soportes, lo que podría llevar a conclusiones erróneas sobre la causa de la mejora en la reactividad de cierto catalizador.

Por lo anterior es que se puede establecer que, a partir de las tres materias primas utilizadas, se prepararon soportes que fueron activos en la oxidación de las moléculas estudiadas y que generaron una interacción con el manganeso, que permitió la formación de MnOx más reactivos. El catalizador más reactivo bajo el mismo método de incorporación de MnOx fue el obtenido a partir de la AC.

7.3. Según los posibles impactos medioambientales

La descripción de un catalizador en general es abordada detallando cómo se encuentra constituido y cuál es la reacción que cataliza, puntos claves para su desarrollo. Se puede describir si adicionalmente a su eficacia catalítica es posible que se generen otros impactos en el medioambiente. Estos pueden ser pequeños y acumulativos, o grandes y puntuales. Cualquiera fuera su característica es necesario tenerlos en cuenta

como parte del proceso de análisis de la viabilidad de la preparación de cierto catalizador. Esta sección esté enfocada en esta temática.

En esta tesis se demostró que mediante el uso de las tres materias primas fue posible generar catalizadores activos en la oxidación de las moléculas estudiadas. Por tanto, podrían ser aplicadas en procesos de mitigación ambiental de espacios contaminados con estas moléculas o moléculas de igual característica química. Si se analiza el origen de estas materias primas se verá que hay aspectos interesantes a tener en cuenta. Adicionalmente se debe contemplar si es viable la preparación de estos catalizadores a un nivel piloto o industrial, centrada la discusión en el tipo de materia prima.

Para la preparación del catalizador Mn/PILC/MU se utilizó como materia prima la AN. Esta arcilla rica en montmorillonita tiene la característica que es muy pura, por tanto, no son necesarios procesos adicionales de purificación. Uno de los posibles impactos en el medioambiente por su uso es el deterioro del yacimiento de origen y por tanto la afectación del medioambiente circundante. Adicionalmente se debe tener en cuenta que para la preparación de los catalizadores fue necesario solo una fracción de la muestra obtenida, con la ventaja de que mediante molindas se pueden obtener condiciones benéficas para la preparación de los monolitos.

Para la preparación del catalizador Mn/PILC/ARGI se utilizó como materia prima la AC y para el recubrimiento AN modificada (PILC). Si bien CA se compró y es de bajo costo, también proviene de un yacimiento el cual es explotado para su comercialización, con la misma consecuencia mencionada para el caso del yacimiento de AN.

Por último, la preparación de Mn₂/MR se obtuvo a partir de un residuo generado en la actualidad, cuyo descarte tiene un impacto directo en el medioambiente. Por tanto, el uso de esta materia prima podría resolver dos problemáticas ambientales diferentes en el mismo proceso, generando así un impacto positivo mayor en el medioambiente.

Por tanto, la planificación del diseño de un catalizador aplicado a la mitigación de contaminantes ambientales tendría que evaluar varias dimensiones. Estas enfocadas en la obtención de la materia prima, en el propio proceso de preparación y en el tratamiento posterior, tanto de los productos de reacción como así también del residuo que se puede generar una vez agotado el catalizador. El foco de la investigación bien podría ir

abordando cada uno de estos aspectos, para así considerar que efectivamente el catalizador está diseñado para generar una mejora en el ambiente y en la salud.

Por último, se debe tener en cuenta la dimensión económica para la selección de la materia prima a utilizar. En este sentido se debe evaluar todo el proceso desde la compra de los insumos necesarios hasta los costos de los tratamientos de residuos generados, contemplando también la mano de obra necesaria para estos fines. En esta tesis solo se evaluó la viabilidad técnica de los catalizadores, la evaluación económica es una etapa posterior por abordar.

7.4. Bibliografía

- 1- De los Santos, C., Vidal, H., Gatica, J. M., Yeste, M. P., Cifredo, G., & Castiglioni, J. (2021). Optimized preparation of washcoated clay honeycomb monoliths as support of manganese catalysts for acetone total combustion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110651.
- 2- Cifredo, G., Gatica, J. M., Harti, S., & Vidal, H. (2010). Easy route to activate clay honeycomb monoliths for environmental applications. *Applied clay science*, 47(3-4), 392-399.
- 3- Gaudette, H. E., Eades, J. L., & Grim, R. E. (1964). The nature of illite. *Clays and Clay Minerals*, 13, 33-48.
- 4- Franco Urquiza, E. A., & Maspoch Rulduà, M. L. (2009). Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. *Ingenierías*, 12(44), 35-41
- 5- Carretero, M. I. Influencia de la composición de las aguas mine-romedicinales en la plasticidad de los peloides. IV CIBAP BOÍ 2015.
- 6- Gippini, E. (1979). Pastas cerámicas. Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento.
- 7- Zamaro, J. M., Ulla, M. A., & Miró, E. E. (2005). Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 106(1), 25-33.
- 8- Rodriguez, M. L., Cadus, L. E., & Borio, D. O. (2016). VOCs abatement in adiabatic monolithic reactors: Heat effects, transport limitations and design considerations. *Chemical Engineering Journal*, 306, 86-98.
- 9- Figueroa, S. J., Requejo, F. G., Lede, E. J., Lamaita, L., Peluso, M. A., & Sambeth, J. E. (2005). XANES study of electronic and structural nature of Mn-sites in manganese oxides with catalytic properties. *Catalysis today*, 107, 849-855.
- 10- Gil, A., Gandía, L. M., & Korili, S. A. (2004). Effect of the temperature of calcination on the catalytic performance of manganese-and samariummanganese-based oxides in the complete oxidation of acetone. *Applied Catalysis A: General*, 274(1-2), 229

Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

A partir de tres materias primas fue posible preparar, caracterizar y evaluar catalíticamente a catalizadores monolíticos de MnOx aplicados a la oxidación de COVs. Dichas materias primas fueron una arcilla natural, una arcilla comercial y un residuo. Estas pudieron ser caracterizadas previo a su uso en el proceso de preparación de soportes. A partir de la arcilla natural en polvo fue posible preparar monolitos cuya estabilidad mecánica permitió que se le aplicaran los procesos de recubrimiento e incorporación de MnOx. Estos fueron Mn/MU, Mn₂/MU y Mn/PILC/MU. Para la preparación de los soportes de estos catalizadores fue necesario la adición de aditivos (10% glicerina y 1.6% de fosfato de aluminio). En cambio, los monolitos a partir de arcilla comercial solo requirieron agua para poder ser extruidos. Para estos últimos la estabilidad mecánica se mantuvo luego de los procesos de recubrimiento e incorporación de MnOx, obteniendo Mn/PILC/ARGI. Por tanto, para la preparación de monolitos desde su componente en polvo es mejor utilizar la arcilla comercial como materia prima. Mientras que la arcilla natural presentó propiedades adecuadas para el proceso de pilareado, con el cual se recubrieron los monolitos. Se preparo, caracterizó y evaluó catalíticamente dos catalizadores en polvo de MnOx sobre PILC cuyas cargas máscas de MnOx fueron 5% y 20%. Los monolitos a partir de ambas arcillas fueron recubiertos mediante washcoating con la arcilla pilareada, mostrando la efectividad del proceso. Se evidencio que ambas arcillas interaccionaron de forma acertada, en el caso de la arcilla comercial se logró un recubrimiento uniforme de la arcilla pilareada sobre el monolito. El recubrimiento permitió adquirir un porcentaje mayor de carga en comparación a los monolitos sin recubrir cuando fue aplicado un ciclo de impregnación. Siendo estas 1% para Mn/MU y 7 % Mn/PILC/MU, 3% para Mn/ARGI y 5% para Mn/PILC/ARGI. El recubrimiento en el proceso de reciclado para los TWC se mantuvo, no siendo homogéneo en sentido longitudinal. Se identifico las variables para tener en cuenta para la selección de las porciones a utilizar. Se prepararon, caracterizaron y evaluaron catalíticamente dos catalizadores usando el TWC reciclado, estos fueron Mn/MR y Mn₂/MR, con uno y dos ciclos de impregnación. Para todas las muestras se observó que la incorporación de MnOx a los soportes tratados fue posible evidenciándose la interacción entre los soportes y el manganeso, originando diferentes fases de MnOx. Se encontraron algunas de las siguientes fases cristalinas de MnO₂, Mn₂O₃ y Mn₃O₄, esta última en Mn₂/MR. La presencia del recubrimiento genero una mejor dispersión del MnOx sobre la superficie

del soporte, esto evidenciado en la comparación entre los catalizadores a base de arcilla con y sin recubrimiento. Los soportes preparados resultaron ser activos en la oxidación de las moléculas ensayadas. Esta reactividad aumento cuando fue depositado el MnOx. En las condiciones directas de medición de conversión en función de la temperatura los catalizadores más efectivos, preparados a partir de cada materia prima, fueron Mn/PILC/MU, Mn/PILC/ARGI y Mn₂/MR con T₈₀ de 334 °C, 280 °C y 240 °C respectivamente. Al normalizar la conversión de acetona por la geometría del catalizador se determinó que el más reactivo fue Mn/PILC/ARGI (el cual presentó mayor carga incorporada de los tres). Dadas la complejidad de la muestra en Mn/MR no fue posible normalizar la conversión en función de la masa de MnOx incorporada. Todos los catalizadores lograron selectividades hacia CO₂ y H₂O mayores al 90 % para conversiones elevadas.

Por último, se debe considerar que el diseño de un catalizador aplicado a remediación ambiental no puede ser establecido solo en base a su reactividad catalítica, tiene que contemplar todas las etapas involucradas para su preparación y aplicación catalítica incluyendo el origen de la materia prima, la posibilidad de dar solución a problemas secundarios, como así también a los impactos transversales que pueden originar ya sea positivos o negativos.

Perspectivas

A partir de estas conclusiones surgen diferentes caminos por los cuales seguir transitando en el presente y futuro, las cuales se mencionarán a continuación:

Se plantea la posibilidad de evaluar especies activas que contengan manganeso pero que tengan mayor reactividad que el MnOx, como son los perovskitas de lantano manganeso dopadas. En este caso se estudiaría el proceso de deposición de la perovskita sobre el monolito obtenido del TWC. De esta forma se abordan dos problemáticas ambientales. En esta temática ya nos encontramos trabajando en colaboración con el Dr. Leopoldo Suescun, cuyo grupo sintetiza dichas perovskitas.

A partir de los TWC gastados se tendría que evaluar la posibilidad de separar el recubrimiento y la estructura monolítica para poder quitar los elementos necesarios (metales nobles o óxidos metálicos) para diferentes aplicaciones y utilizar la estructura

monolítica para recubrirlo con un sólido capaz de adsorber el CO_2 proveniente de la reacción catalítica. El CO_2 es un reconocido agente del efecto invernadero por tanto es necesario captúralo a la salida del reactor catalítico para realizar un tratamiento adecuado y que no sea liberada al ambiente. Para esto se propone acoplar un adsorbente selectivo a CO_2 que puede estar en serie con el lecho catalítico, fuera del reactor. Se planifica colaborar con los investigadores del área de fisicoquímica de Facultad de Química que desarrollan carbones activados a partir de residuos de biomasa. De esta forma se combinan la resolución de varios problemas ambientales.

Por otro lado, es necesario la comprensión de los mecanismos de formación de MnOx sobre los soportes PILC/ARGI y MR. Esto permitirá diseñar una metodología en donde se genere la fase de MnOx que sea adecuada para las condiciones de reacción. Para esto iniciamos un estudio cinético que describa la formación de los diferentes MnOx a partir del tratamiento térmico de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ y como se modifica este proceso cuando se incorpora al soporte. Así mismo, es necesario conocer la química superficial de los soportes para poder vincularlo con los resultados mencionados anteriormente.

El uso de arcillas para la preparación de soportes catalíticos será evaluado solo como aditivo para la mejora de las propiedades plásticas que permitan un buen proceso de extrusión del material seleccionado.

Se buscará alternativas para desarrollar un proceso de pilareado que no requiera el uso de grandes volúmenes de solución. En la actualidad ya hay metodologías que tienen en cuenta esto, pero aún no han sido aplicadas para la arcilla natural proveniente del Bañado de Medina.



ANEXO

A continuación, se presentan las publicaciones en revistas arbitradas, las presentaciones en congresos y los premios obtenidos en el marco de esta Tesis.

Artículos publicados.

- **MnOx catalysts supported onto recycled honeycombs from deeply spent TWCs for acetone combustion.** De Los Santos. C, Gatica. J.M, Castiglioni. J, Vidal. H*. Catalysts 12(12) (2022) 1514.
- **Optimized preparation of washcoated clay honeycomb monoliths as support of manganese catalysts for acetone total combustion.** De Los Santos. C*, Vidal. H, Gatica. J.M, Yeste. M.P, Cifredo. G, Castiglioni. J. Microporous and Mesoporous Materials. 310 (2020) 11065.
- **Use of pillared clays in the preparation of washcoated clay honeycomb monoliths as support of manganese catalysts for the total oxidation of VOCs.** Gatica. J.M, Castiglioni. J, De Los Santos. C, M. Yeste. M.P, Cifredo. G, Torres. M, Vidal. H. Catalysis Today. 296 (2017) 84-94.

Presentaciones en congresos.

Catalizadores de MnOx soportado sobre monolito TWC reciclado para la combustión de acetona. De Los Santos. C, Gatica. J.M, Castiglioni. J, Vidal. H. XXVIII Congreso Iberoamericano de Catálisis. Brasil. 2022

Efecto del recubrimiento de monolitos Honeycomb con arcilla pilareada sobre la incorporación de fases catalíticamente activas para la oxidación de acetona. De Los Santos. C, Yeste. P, Gatica.J, Vidal. H, Castiglioni, J. XXVI Congreso Iberoamericano de Catálisis. Coimbra, Portugal. 2018

Preparación de monolitos honeycomb y su recubrimiento con PILC, partiendo de la misma montmorillonita uruguaya para la oxidación catalítica de acetona. De Los Santos. C, Yeste. P, Gatica.J, Vidal. H, Castiglioni, J. XX Congreso Argentino de Catálisis. Córdoba, Argentina. 2017.

Gas phase oxidation of VOCs over manganese catalysts supported onto pillared clays coated honeycomb monoliths. Gatica. J, Castiglioni. J, De los Santos. C, Yeste.

P, Cifredo. G, Torres. M, Vidal. H. 5Th International Conference on Structured Catalysts and reactors. San Sebastian, España 2016.

Preparación de monolitos honeycomb a partir de una montmorillonita uruguaya para la eliminación catalítica de acetona. De Los Santos. C, Yeste. P, Gatica.J, Vidal. H, Castiglioni. J. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis. Montevideo. 2016.

Síntesis de monolito a base de arcilla Montmorillonita nacional. De Los Santos. C, Vidal. H, Gatica. J.M, Castiglioni. J. Nacional. Encuentro de ciencias químicas 4, Montevideo, Uruguay, 2015.

Eliminación de contaminantes gaseosos por vía catalítica. De Los Santos. C, Castiglioni. J. Internacional. II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental, Buenos Aires, Argentina, 2015.

Premios recibidos.

En la categoría mejor trabajo presentado en formato póster se obtuvo el primer premio en el Encuentro de ciencias químicas 4, por el trabajo: Síntesis de monolito a base de arcilla Montmorillonita nacional.