Facultad de Química

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

COMBUSTIÓN TOTAL DE PROPANO SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE TIERRAS RARAS Y ÓXIDO DE TIERRAS RARAS SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA

Tesis de grado para obtener el título de Licenciada en Química

Área Fisicoquímica de la Facultad de Química (UdelaR).

Mariana Míguez Fernández

Tutores:

Dr. Jorge R. Castiglioni

Dra. Carolina De los Santos

Fecha: marzo, 2026.

ÍNDICE Pág.

1.	INTRODUCCIÓN	5
1.1.	CATALIZADORES	6
1.2.	SOPORTE: ALÚMINA AL_2O_3	9
1.3.	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES: TÉCNICAS APLICADAS	10
1.4.	EVALUACIÓN CATALÍTICA	17
1.5.	PROPANO	18
2.	EXPERIMENTAL	19
2.1.	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE TIERRAS RARAS	19
2.2.	CONDICIONES DE APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	20
2.2.1.	Análisis termogravimétrico (TGA)	20
2.2.2.	Difracción de rayos (DRX)	20
2.2.3.	Fisisorción de N_2	21
2.2.4.	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	21
2.2.5.	Evaluación catalítica	21
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
3.1.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	22
3.1.1.	TGA de Precursores de óxidos másicos	22
3.1.2.	TGA de Precursores de óxidos soportados sobre Al_2O_3	24
3.2.	DIFRACCIÓN DE RAYOS (DRX)	29
3.2.1.	Comparación integral de DRX de precursores de óxidos másicos y soportados en Al_2O_3	30
3.3.	FISISORCIÓN DE N_2	36
3.3.1.	Fisisorción de N_2 de óxidos másicos	36

3.3.2. Fisisorción de N_2 de Al_2O_3 y de los óxidos soportados en Al_2O_3 37

3.4. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) 47

3.4.1. MEB en óxidos soportados en Al_2O_3 47

4. EVALUACIÓN CATALÍTICA 66

4.1. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN ÓXIDOS MÁSICOS 66

4.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN ÓXIDOS SOPORTADOS EN AL_2O_3 67

5. CONCLUSIONES 75

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 77

7. ANEXOS 80

7.1 ANEXO. CALCULO MASA TEÓRICA EN ÓXIDOS MÁSICOS Y SOPORTADOS PARA TGA 80

7.2. ANEXO. CALCULO CONTENIDO DE % EN PESO Y ATÓMICO PARA LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN ALÚMINA 82

RESUMEN

El propósito central de este estudio es la exploración de nuevos catalizadores basados en tierras raras y su comportamiento en reacciones de oxidación completa y, de esta forma, contribuir al desarrollo de alternativas para la eliminación de contaminantes como los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), Para ello, se llevó a cabo la preparación, caracterización y evaluación catalítica de materiales basados en tierras raras (Lantano, Cerio, Praseodimio, Neodimio y Samario) aplicados a la combustión total de propano. Se emplearon óxidos de tierras raras en su forma másica y soportados, con el fin de comparar su desempeño y comprender el efecto del soporte en la actividad catalítica.

Los catalizadores másicos se obtuvieron a partir de los correspondientes nitratos hexahidratados mediante calcinación programada en atmósfera de aire y los catalizadores soportados se prepararon por impregnación a humedad incipiente sobre alúmina comercial.

Para la caracterización de los sólidos obtenidos se realizaron diversas técnicas: análisis térmico (TGA), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2 y microscopía electrónica de barrido (MEB). Posteriormente, se evaluó el desempeño catalítico de cada material en la combustión de propano, empleando un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. Se realizaron tomas de gases a la entrada y salida del reactor y se analizó su composición por cromatografía de gases.

Finalmente, se comparó la eficiencia de oxidación total de propano para cada catalizador mediante la determinación de sus curvas de light-off en el rango de temperaturas seleccionado, lo que permitió identificar cuál de ellos presentó la mejor performance para la reacción estudiada. Los catalizadores masicos resultaron ser activos presentando el siguiente orden de reactividad Pr > Ce > Sm > La > Nd. La incorporación sobre el soporte Al_2O_3 modifica el comportamiento catalítico dependiendo de cada óxido. Para la mayoría de los casos se observó un efecto sinérgico entre el metal y el soporte exceptuando el caso de Ce y Pr, en el que el soporte tiende a disminuir la actividad, probablemente por dilución del óxido o disminución de la accesibilidad de los sitios redox por acumulación en puntos específicos. La integración de las distintas técnicas de caracterización permitió concluir que la actividad catalítica

observada está estrechamente vinculada con la estabilidad térmica, la dispersión estructural y la accesibilidad superficial de los catalizadores, factores que se ven claramente afectados mediante el uso de alúmina como soporte.

1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas se ha observado un marcado incremento en el interés por la protección del medio ambiente, tanto por parte de los gobiernos como de las industrias. Entre las principales fuentes de contaminación atmosférica se encuentran las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs, o VOCs por sus siglas en inglés) de origen antropogénico.

Los COVs se definen como una amplia variedad de compuestos orgánicos —excluido el metano— que presentan una elevada presión de vapor a temperatura y presión ambiente, lo que favorece su rápida evaporación y liberación a la atmósfera. Además, estos compuestos pueden generar oxidantes fotoquímicos al reaccionar con óxidos de nitrógeno en presencia de radiación solar.

Dado que la mayoría de los COVs son químicamente estables, pueden persistir en el ambiente durante largos períodos y desplazarse a grandes distancias. Esta estabilidad, combinada con su elevada toxicidad, los convierte en contaminantes capaces de provocar efectos adversos tanto en el ambiente como en la salud humana y animal, ya sea a corto o a largo plazo. La exposición a estos compuestos puede generar irritación ocular, nasal y faríngea, cefaleas, náuseas, pérdida de coordinación y daños en el hígado, riñones y sistema nervioso central; algunos COVs han sido además clasificados como carcinógenos. A nivel ambiental, contribuyen al deterioro de la calidad del aire, participando en fenómenos tales como la destrucción del ozono estratosférico, la formación de smog fotoquímico, el daño a cultivos, la lluvia ácida y el incremento del efecto invernadero (Sánchez y Alcántara, 2009).

La principal fuente de COVs corresponde a emisiones incontroladas provenientes de instalaciones industriales, ya sea en procesos donde estos compuestos se sintetizan o donde se emplean como disolventes en operaciones de recubrimiento, limpieza, adhesión, entre otros, liberándose posteriormente a la atmósfera.

Entre los COVs de uso más frecuente en la industria se encuentran benceno, xileno, limoneno, etileno, propano, n-butano, tolueno, acetona, monóxido de carbono, formaldehído, etilenglicol, propilenglicol y metil-etil-cetona, entre otros.

A pesar de los esfuerzos globales destinados a reducir o sustituir el uso de COVs, su eliminación en corrientes gaseosas continúa siendo un desafío relevante. En consecuencia, el estudio de estos contaminantes mantiene plena vigencia a nivel internacional, como lo evidencia el creciente número de publicaciones científicas dedicadas a esta temática (Pina et al, 2001; cfr. Depraiter y Goutte, 2023)

Ante ello, el propósito central de este estudio es la exploración de nuevos catalizadores basados en tierras raras y su comportamiento en reacciones de oxidación completa y, de esta forma, contribuir al desarrollo de alternativas para la eliminación de estos Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs).

1.1. CATALIZADORES

Los *catalizadores* son sustancias capaces de modificar la velocidad de una reacción química sin consumirse ni alterarse de manera permanente. Debido a la amplia diversidad estructural y química de los compuestos orgánicos volátiles, la selección y optimización de catalizadores adecuados para su combustión catalítica constituye un desafío relevante.

Los catalizadores basados en metales nobles, tales como platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh), soportados sobre materiales (como alúmina, sílice o carbón activado) presentan elevada actividad frente a una gran variedad de COVs. Sin embargo, presentan desventajas importantes, entre ellas su alto costo y la susceptibilidad a la desactivación por envenenamiento.

Por otra parte, los catalizadores basados en tierras raras como lantano, cerio, praseodimio, neodimio y samario representan una alternativa viable.

El Lantano es el primer elemento de la serie de las tierras raras y es abundante. Esta disponibilidad natural, junto con el desarrollo industrial de métodos de extracción y purificación, lo convierte en un material de costo moderado, pero significativamente inferior al de los metales nobles. Desde el punto de vista químico, presenta una alta reactividad, siendo el óxido de lantano (La_2O_3) su forma más común en estado sólido. En conjunto, la combinación de abundancia, menor costo y propiedades fisicoquímicas favorables posiciona al lantano como

un material atractivo para el desarrollo de catalizadores alternativos (Real Sociedad Española de Química, 2019a).

Por su parte, el Cerio es el elemento más abundante de las denominadas tierras raras, casi tan abundante como el cobre en la corteza terrestre. Por otra parte, presenta una alta reactividad asociada a su carácter electropositivo y a su capacidad para alternar entre los estados de oxidación Ce(III) y Ce(IV). En particular, el óxido de cerio (CeO_2) es ampliamente reconocido por su capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno, una característica clave en procesos de combustión catalítica. Por todo ello, los catalizadores basados en cerio permiten transformar gases contaminantes en CO_2 y H_2O sin necesidad de recurrir a metales nobles, manteniendo una elevada eficiencia catalítica, todo lo cual refuerza su interés como material catalítico alternativo, más sostenible y económicamente viable (Real Sociedad Española de Química, 2019b).

El Praseodimio es el cuarto elemento más abundante en relación con el resto de las tierras raras y mucho más abundante que otros más conocidos como, por ejemplo, plata, plomo.

Entre sus aplicaciones se destacan las que presentan los compuestos intermetálicos como el PrCo5, que, al poseer una gran capacidad para absorber hidrógeno, es útil en la hidrogenación de olefinas.

Recientemente se ha comenzado a utilizar su mezcla con otras tierras raras como aditivos en la alimentación animal y fertilizantes, ya que, al igual que el resto de estos elementos, presenta muy baja toxicidad (Real Sociedad Española de Química, 2019c).

El Neodimio se encuentra siempre con el resto de los lantánidos., es más abundante que el oro o el iodo; siendo China el mayor productor seguido por EE. UU., que tiene yacimientos en California. La química del neodimio está marcada por sus estados de oxidación +2 y +3. Se conocen trihaluros NdX_3 (X = F, Cl), dihaluros NdX_2 (X = Cl, Br, I) y óxidos Nd_2O_3 y NdO. El estado de oxidación +4 es demasiado oxidante; es capaz de oxidar al H_2O a O_2, por lo que no existe en disolución acuosa. Su química de coordinación es variada y caracterizada por altos índices de coordinación y geometrías poco frecuentes. Es muy apreciado por sus aplicaciones. Se usa en láseres; que se aplican en cirugía, para

operaciones de cataratas, o en depilación láser; y en imanes. Estos potentes imanes son compuestos de estequiometría Nd_2Fe14B, que se preparan a partir de partículas de este por metalurgia de polvos o por fusión con un polímero plástico (Real Sociedad Española de Química, 2019d).

El samario, como otros lantánidos, se encuentra presente en muchos otros minerales y su presencia natural en la corteza terrestre es similar a la del estaño. Junto con sus compuestos ha demostrado ser extremadamente versátil y reactivo para su posible aplicación en síntesis orgánica. El samario metálico se obtiene principalmente por reducción de su óxido (Sm_2O_3) con bario o lantano. También reacciona de forma moderada con el agua para dar $Sm(OH)_3$ e hidrógeno. El metal se usa principalmente en la producción de potentes imanes permanentes de aleación samario-cobalto, con gran estabilidad térmica (Real Sociedad Española de Química, 2019e).

Por lo tanto, todos estos lantánidos, debido a su mayor abundancia relativa en la corteza terrestre y su menor costo (factores clave para aplicaciones a gran escala), propiedades fisicoquímicas favorables, en particular una elevada afinidad por el oxígeno y lo que favorece su utilización en reacciones de oxidación catalítica; es que se han seleccionado como catalizadores para el presente trabajo.

Los *catalizadores másicos* son aquellos en los que la fase activa constituye la totalidad del material catalítico y, en este caso, se obtuvieron a partir de los correspondientes nitratos hexahidratados mediante calcinación programada en atmósfera de aire.

Por otra parte, en los *catalizadores soportados* la fase activa se encuentra depositada en pequeñas cantidades sobre la superficie de un material sólido —generalmente inerte y poroso— que actúa como soporte. Este proporciona estabilidad mecánica y contribuye a dispersar la fase activa, aumentando así la disponibilidad de sitios activos catalíticos.

1.2. SOPORTE: ALÚMINA AL_2O_3.

Un soporte catalítico es un material, generalmente sólido y caracterizado por una elevada área superficial, sobre el cual se deposita la fase activa del catalizador. Su función principal es estabilizar los componentes catalíticos, incrementar la superficie disponible para las reacciones y favorecer una mayor dispersión de los sitios activos. En los catalizadores soportados, la fase activa suele encontrarse como pequeñas partículas o cristales dispersos en la superficie interna de la red porosa del soporte. Puede comportarse como un material inerte o intervenir directamente en los procesos catalíticos, dependiendo de su composición y características superficiales.

Entre los soportes más utilizados se encuentran el carbón activado, la sílice y la alúmina, materiales que presentan estabilidad térmica y química adecuadas para diversas aplicaciones catalíticas. La fase activa suele estar formada por metales de transición, debido a su capacidad para participar en procesos redox y transformar moléculas orgánicas e inorgánicas (Zhang, Wang, et al, 2016).

La preparación de los catalizadores soportados se realiza principalmente mediante tres métodos generales: mezclado, impregnación y precipitación. Entre ellos, la impregnación es el procedimiento más sencillo y económico y permite controlar la distribución del agente activo sobre el soporte. A través de estos métodos se busca maximizar la actividad y el rendimiento catalítico, la resistencia mecánica y la estabilidad estructural y se minimiza simultáneamente la caída de presión en el lecho catalítico y los costos de fabricación. (Nair et al., 2000)

Para este trabajo, se prepararon catalizadores por el método de impregnación hasta humedad incipiente sobre alúmina comercial.

La *alúmina* (Al_2O_3) es uno de los soportes catalíticos más utilizados debido a su elevada superficie específica (100 m^2/g o superiores) su porosidad y su elevada estabilidad térmica y química. Las alúminas de transición, particularmente la fase γ-Al_2O_3, se emplean ampliamente como adsorbentes, catalizadores y soportes catalíticos en diversas aplicaciones industriales. Estas formas presentan un tamaño de partícula pequeño y una actividad superficial significativa. No obstante, cuando se someten a temperaturas superiores a 800 °C experimentan

una marcada disminución de su área superficial, como consecuencia de la transición estructural de γ-Al_2O_3 a la fase más estable α-Al_2O_3 (Nair et al., 2000). La composición química de Al_2O_3 es aproximadamente un 52,9% de aluminio y un 47,1% de oxígeno en masa.

En síntesis, Al_2O_3 destaca como soporte de elección debido a las propiedades ya explicadas que, en efecto, permiten aumentar de manera significativa el área efectiva de la fase activa y reducir su masa total requerida, mejorando así el desempeño global del catalizador (Myronyuk, Mandzyuk, *et al*, 2016; Ramasamy, Mohanesen, *et al*,2020).

1.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES: TÉCNICAS APLICADAS

La *caracterización de catalizadores* se realiza por aplicación de diferentes técnicas, entre ellas, el análisis térmico; la difracción de rayos (DRX); fisisorción de N_2, microscopía electrónica de barrido (MEB)[1].

El *análisis térmico* comprende una serie de técnicas instrumentales - el análisis termogravimétrico (TG o TGA), la derivada del análisis térmico (DTG) y análisis térmico diferencial (DTA) – que determinan parámetros físicos o químicos (estabilidad térmica, agua libre o ligada, retención de solvente, pureza, punto de ebullición, calores de transición, calores específicos y estudios detallados de descomposición térmica de sustancias orgánicas e inorgánicas) de una sustancia y/o de sus productos medidos en función de la temperatura; cuyos resultados se representan en los denominados termogramas o curvas de descomposición térmica. En efecto, estos permiten determinar: la variación de masa en función de la temperatura (TG); a qué temperatura se dan ciertos fenómenos (DTG) y la naturaleza endotérmica o exotérmica del proceso (DTA).

En un análisis termogravimétrico la variación de masa de una determinada muestra en una atmósfera controlada es registrada continuamente como una función de la temperatura o del tiempo. Dicho gráfico de la pérdida de

[1] Existen gran variedad de técnicas dependiendo de la caracterización a la que se quiera llegar. En el presente solo se describen aquellas que se utilizaron para realizar la investigación.

masa o del porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura es denominado Termograma.

Otra curva de gran utilidad es la correspondiente a la primera derivada de la función determinada a partir del TGA y es denominada DTG. Esta es cuando se grafica la velocidad de cambio de la masa(dm/dt) en función de la temperatura y ofrece información sobre la variación de masa de cada evento en la curva de TGA indicando así la temperatura donde ocurre una determinada variación.

El TGA registra las curvas de pérdida de masa de la muestra (m) en función de la temperatura (T) o del tiempo (t) de modo que m= f (T o t). Mientras que en DTG $\frac{\partial m}{\partial t}$ = f (T o t) los picos agudos permiten distinguir claramente una sucesión de reacciones que en la curva de TGA no pueden ser visualizadas claramente. El área del pico corresponde exactamente a la pérdida o ganancia de masa y pueden ser determinadas para análisis cuantitativos.

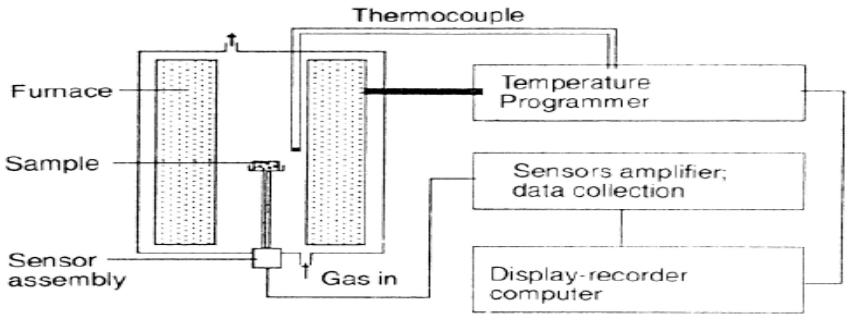
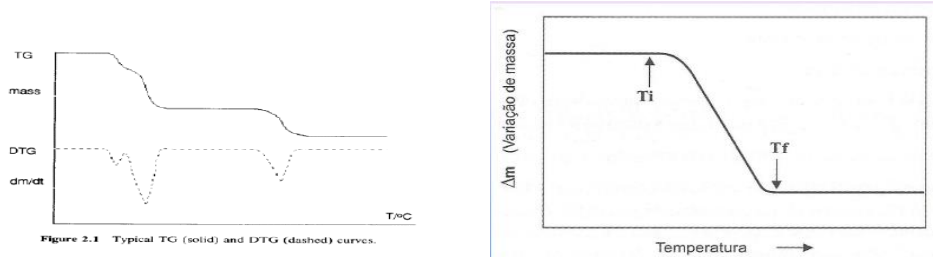


Figura 1.3- 1: Esquema de un Equipo de Análisis Térmico (Haines, 1995).

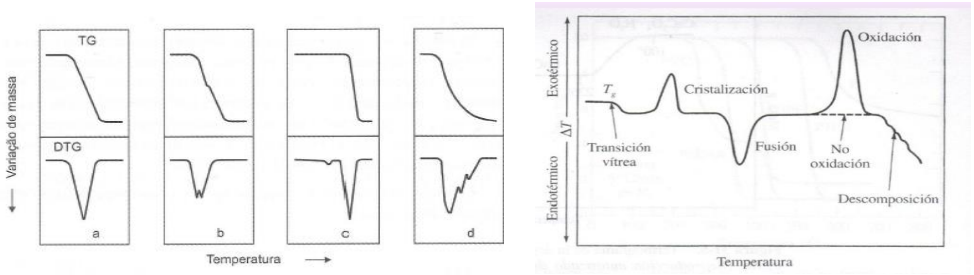
Los factores más importantes que afectan los resultados en un análisis térmico son: la muestra, la cápsula o contenedor de la muestra, el programa de temperatura-tiempo, la atmósfera y la masa de la muestra. Dado que los métodos de análisis térmico constituyen técnicas aplicadas en condiciones

dinámicas, para comparar resultados o reproducir medidas es conveniente informar sobre estas condiciones en que fue realizado el análisis.



a) b)

Figura 1.3-2: a) Curva típica de TGA (lleno) y DTG (rayado). b) Definición de Ti y Tf (Haines, 1995).



a) b)

Figura 1.3-3: a) Utilidad de la derivada DTG. b) Curva típica de DTA (Haines, 1995).

La utilidad de la derivada primera (DTG) permite identificar cuándo la pérdida de masa se debe probablemente a un solo proceso/evento o a más de uno.

La Curva típica de DTA, representada en la figura 1.3-3 b), es la que utiliza la convención en que los picos endotérmicos son hacia abajo. ΔT y su señal indica la diferencia de temperaturas (ΔT= Tm-Tr).

Esta técnica se aplicó previo a la calcinación, para comprender la descomposición térmica de los nitratos hidratados de tierras raras utilizados como precursores de los óxidos; identificar en qué etapas se produce la

pérdida de masa y confirmar en qué momento se completa la formación del óxido estable.

La *difracción de rayos X (DRX)* es una herramienta fundamental en el estudio de catalizadores sólidos, una técnica analítica no destructiva ampliamente utilizada para la caracterización estructural de materiales cristalinos. En efecto, permite identificar las fases cristalinas presentes en el catalizador, identificar cualitativamente la composición estructural de una muestra cristalina.

La DRX se basa en la interacción de un haz monocromático de rayos X, de longitud de onda conocida, con la estructura periódica de los sólidos cristalinos. Cuando un haz de rayos X incide sobre una sustancia cristalina, los electrones de los átomos o iones del cristal dispersan la radiación incidente de manera coherente, manteniendo constante la longitud de onda. La difracción se produce como resultado de la interferencia constructiva de las ondas dispersadas por los distintos planos cristalográficos, fenómeno que ocurre únicamente cuando se cumple la ley de Bragg, expresada como $2.d.\text{sen}(\theta) = n\lambda$, donde d representa la distancia interplanar, θ el ángulo de incidencia y λ la longitud de onda de la radiación utilizada.

El patrón de difracción obtenido, conocido como difractograma, contiene información detallada sobre la estructura cristalina del material. La posición de los picos de difracción, expresada en valores de 2θ, permite determinar la simetría cristalina y los parámetros de la celda unidad. Asimismo, el perfil e intensidad de los picos de Bragg proporciona información relacionada con la estructura atómica, la posición de los átomos en la red cristalina y los efectos de vibración térmica. Por otra parte, el ancho de los picos, particularmente la anchura a media altura, puede emplearse para estimar el tamaño medio de los cristalitos y la presencia de microtensiones en la estructura del material.

Una de las principales ventajas de la DRX es que cada material cristalino presenta un patrón de difracción característico lo que permite identificar las

fases presentes mediante la comparación de los valores experimentales de distancia interplanar d y de intensidades relativas con bases de datos de referencia. Estos datos de referencia corresponden a las sistematizaciones realizadas por el ICCD. El International Centre for Diffraction Data (ICDD) publica, desde hace décadas, el Powder Diffraction File (PDF), que funciona como una ”tarjeta identificadora” o “huella dactilar” de cada óxido, incluyendo sus características más relevantes.

Además, esta técnica posibilita diferenciar entre materiales amorfas y cristalinos, así como realizar estimaciones semicuantitativas de la abundancia relativa de las fases presentes en una muestra en polvo.

En el presente trabajo experimental, la técnica de DRX fue empleada para identificar las fases cristalinas formadas después del proceso de calcinación de los catalizadores y para evaluar el efecto del soporte de alúmina sobre la cristalinidad de los distintos sistemas estudiados. De esta manera, la DRX permitió correlacionar las condiciones de preparación del catalizador con los cambios estructurales observados, aportando información clave para la comprensión del comportamiento estructural y funcional de los materiales analizados.

La fisisorción de N_2 es la técnica que se utiliza para medir propiedades texturales como el área total de superficie de un material por unidad de masa, normalmente expresada en m^2/g. Esta se calcula a partir del modelo BET, llamado así por Brunauer, Emmett y Teller, quienes desarrollaron la teoría en 1938 para describir procesos de adsorción física en multicapas.

Este método se basa en la adsorción de un gas no reactivo, comúnmente nitrógeno, sobre la superficie de un sólido previamente desgaseado. El desgasificado es una etapa fundamental del procedimiento experimental, ya que permite eliminar humedad y gases previamente adsorbidos, garantizando que la adsorción posterior se produzca exclusivamente sobre la superficie disponible del material. Una vez preparado el sólido, se mide la cantidad de gas adsorbido a distintas presiones relativas, manteniendo la

temperatura constante, generalmente a la temperatura de ebullición normal del nitrógeno (-196 °C o 77K).

La adsorción de un gas sobre un sólido se define como el enriquecimiento del gas en el interfaz sólido–gas y puede ocurrir por fisisorción o quimisorción. La Fisisorción, correspondiente a una absorción del tipo física, la cual se representa mediante las fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolares, dispersión y/o inducción, y la quimisorción, corresponde a una adsorción de tipo químico.

En el método BET, el proceso dominante es la fisisorción, gobernada por fuerzas de Van der Waals de baja energía. A partir de la relación entre el volumen de gas adsorbido y la presión relativa (P/Po), se obtiene una isoterma de adsorción, es decir, la representación gráfica de la cantidad adsorbida de gas en función de P a T constante. 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). Su análisis permite obtener información sobre la superficie específica del sólido (SBET) y su estructura interna - el volumen, distribución y tamaño de mesoporos y microporos.

Dicha estructura interna del sólido determina la forma de la isoterma de adsorción por lo que se distinguen seis grupos diferentes de isotermas de adsorción, que se representan en la siguiente figura:

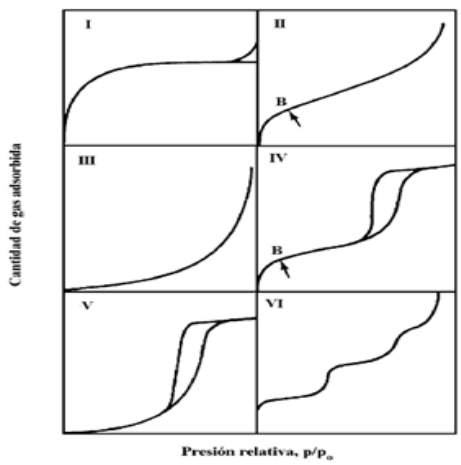


Figura 1.3-4: Isotermas de adsorción (Sing et al, 1984)

Las isotermas de adsorción se clasifican en seis tipos, según la IUPAC. Las isotermas Tipo I son características de materiales microporosos, mientras que las Tipo II y III corresponden a sólidos no porosos o macroporosos con adsorción en multicapas. Por su parte, las isotermas Tipo IV y V son típicas de materiales mesoporosos y se distinguen por la presencia de ciclos de histéresis, asociados a fenómenos de condensación capilar. Finalmente, las isotermas Tipo VI corresponden a superficies no porosas y uniformes. La identificación del tipo de isoterma permite seleccionar el modelo teórico adecuado para la determinación de los parámetros texturales.

El modelo BET extiende el modelo de Langmuir, incorporando la posibilidad de formación de múltiples capas adsorbidas. Sus principales supuestos incluyen la equivalencia de los sitios de adsorción, la ausencia de interacciones laterales entre moléculas adsorbidas y la consideración de que el calor de adsorción es diferente para la primera capa respecto de las capas sucesivas. A partir de la ecuación BET aplicada hasta la región del punto de inflexión de la isoterma, se calcula el volumen de monocapa y, con ello, la superficie específica del sólido (Sing, et al, 1984).

En el presente trabajo experimental, el método BET se empleó para caracterizar la superficie específica y la textura de los catalizadores, permitiendo evaluar el efecto del soporte sobre el área superficial, la porosidad y la accesibilidad de los

sitios activos, puntos clave para interpretar el comportamiento catalítico de los sistemas estudiado.

La *microscopía electrónica de barrido (MEB)* es una técnica que utiliza un haz de electrones que se mueven sobre una pequeña área mediante un conjunto de bobinas deflectoras. Al variar la orientación de la muestra respecto de la señal del deflector que produce un efecto luz-oscuridad es posible obtener un efecto 3D. Todo ello permite obtener una imagen ampliada de la superficie y, por ello, se utiliza principalmente para examinar la topología de la superficie del catalizador y la morfología de las partículas. Ofrece algunas ventajas: alta resolución (hasta 1 nm), gran profundidad de campo, todo lo que facilita el enfoque de gran parte de la muestra y una preparación sencilla (a diferencia de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) que permite observar la estructura interna de una muestra y que utilizando un haz de electrones atraviesa la muestra).

En este trabajo, esta técnica MEB solo se aplicó al soporte Alúmina y a los catalizadores soportados[2].

1.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los procesos más utilizados para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles incluyen la adsorción, la combustión térmica y la combustión catalítica. Entre estas alternativas, la combustión catalítica se destaca por su capacidad para alcanzar altos niveles de conversión a dióxido de carbono y agua a temperaturas significativamente inferiores a las requeridas por la combustión térmica. Esta característica la convierte en una opción energéticamente más eficiente. Además, la disminución del consumo de combustibles fósiles contribuye a reducir la formación de óxidos de nitrógeno, compuestos altamente contaminantes.

La *evaluación catalítica* es una técnica destructiva para la depuración de efluentes gaseosos contaminados con COVs que consigue la combustión a

[2] Por razones logísticas y organizativas de la investigación; debió realizarse ese corte metodológico. Sin perjuicio, esta decisión no compromete los resultados ni limita la discusión.

temperaturas más bajas que la térmica por la presencia de un catalizador en el lecho. Se precalienta el gas de entrada con el gas depurado de salida, lo que permite una recuperación de calor de hasta el 96%, con la posibilidad de trabajar a temperaturas entre 280-350ºC, por lo que se logra una reducción de costos operativos. Es una tecnología interesante para caudales pequeños con concentraciones entre medias y altas, (aunque hay que tener en cuenta la tipología de los contaminantes presentes en el gas a tratar, ya que hay algunos productos que envenenan el catalizador y lo inutilizan).

En el presente trabajo, la reacción de combustión es la siguiente:

C_3H_8 (g) + 5 O_2 (g) → 3 CO_2 (g) + 4 H_2O (g)

En este caso, se evaluó el desempeño catalítico de cada material en la combustión catalítica de propano.

1.5. PROPANO

El *propano* es considerado una alternativa energética relativamente limpia, ya que no contiene azufre, no es venenoso y su combustión no genera cenizas ni olores perceptibles. En el sector del transporte, los vehículos impulsados con propano presentan emisiones más bajas de compuestos carbonados en comparación con los combustibles convencionales como el diésel o la gasolina, lo que reduce su impacto ambiental y contribuye a su valoración como un combustible más benigno para el entorno.

Para esta investigación, se seleccionó el propano como molécula modelo de prueba debido a que, por su baja reactividad, es notablemente estable. Su descomposición térmica requiere temperaturas elevadas, completándose su degradación alrededor de los 350 °C. Estas características lo convierten en un compuesto adecuado para el estudio de procesos de oxidación catalítica en condiciones controladas. De acuerdo con estudios reportados en la literatura, la velocidad de oxidación del propano puede incrementarse cuando se emplean soportes de carácter ácido, lo que resalta la influencia de las propiedades superficiales del soporte en la eficiencia catalítica (Di Prinzio y NG Lee, 2008).

El GLP (Gas Licuado de Petróleo) consiste en una mezcla de hidrocarburos ligeros, principalmente propano y butano, obtenida de la refinación del petróleo o del

procesamiento del gas natural. En condiciones ambientales se presenta en fase gaseosa, aunque puede licuarse mediante la aplicación de presiones moderadas. Esta propiedad facilita tanto su almacenamiento como su transporte en recipientes presurizados. Se obtiene generalmente a partir del procesamiento del gas natural o como fracción gaseosa derivada de los procesos de cracking en las plantas petroquímicas.

Desde el punto de vista físico, el propano es un gas incoloro e inodoro, más denso que el aire y con un poder calorífico superior al del butano. Su densidad relativa implica que, en caso de fugas, tiende a acumularse en zonas bajas desplazando el aire, lo que puede originar atmósferas pobres en oxígeno y, en consecuencia, riesgo de asfixia. Aunque no es tóxico en sí mismo, este comportamiento le confiere peligrosidad en espacios confinados.

El propano forma mezclas inflamables y potencialmente explosivas con el aire cuando se encuentra en concentraciones entre 1,7 % y 9,3 % en volumen, lo que justifica su clasificación dentro de las sustancias de riesgo significativo para la salud y la seguridad industrial. Se encuentra de manera natural en el gas natural y en el petróleo crudo y se utiliza ampliamente como combustible tanto en aplicaciones domésticas como industriales.

Para cumplir el propósito del presente trabajo, se realizó el siguiente plan: 1. Preparación de catalizadores: Lantano, Cerio, Praseodimio, Neodimio y Samario, en su forma másica y soportados sobre alúmina comercial, aplicados a la combustión total de propano; 2. Caracterización de catalizadores por aplicación de las técnicas: análisis termogravimétrico (TGA); difracción de rayos (DRX); fisisorción de N_2 (SBET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) y 3. Evaluación catalítica.

2. EXPERIMENTAL

A continuación, se detallan las condiciones experimentales de la preparación.

2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE TIERRAS RARAS

Se prepararon 5 muestras de óxidos de tierras raras de lantánidos (fórmula

general: Ln_xO_y): Lantano, Cerio, Praseodimio, Neodimio y Samario.

Dicha preparación se realizó mediante calcinación programada en un horno CARBOLITE 2416 CG, en atmósfera de aire a partir de sus correspondientes Nitratos de tierra rara hexahidratado, Fluka, 99.0%, con un programa de calcinación a una velocidad de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C y luego 2 horas a esta temperatura. La temperatura final de calcinación fue determinada a partir del estudio previo de los análisis termogravimétricos de los correspondientes nitratos de lantánidos, de forma que para todos se observó masa constante, que se detallará más adelante en el presente informe.

Para la preparación de los óxidos soportados se utilizó Alúmina comercial como soporte, marca Merck KGaA 101097 (Óxido de aluminio 90 estandarizado, 101.96 g/mol). Se incorporaron los óxidos de tierras raras a la alúmina mediante el método de impregnación hasta humedad incipiente, a partir de una solución acuosa del correspondiente nitrato de tierra rara y se agregó al soporte de alúmina. Luego el sólido se secó en estufa a 110 °C durante 24 horas y se calcinó en iguales condiciones que los óxidos de tierras raras másicos. La carga de óxido de tierra rara calculada a incorporar fue de un 20 % en peso.

De ahora en adelante, la nomenclatura para citar a los catalizadores másicos será: de forma genérica Ln para los másicos o LnAl para los soportados. Siendo Ln = La, Ce, Pr, Nd y Sm.

2.2. CONDICIONES DE APLICACIÓN DE LOS MPETODOS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se utilizó un equipo Shimadzu, modelo: TGA-50 Thermogravimetric Analyzer, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, en atmósfera de aire con un flujo de 50 mL/min., desde temperatura ambiente hasta 800 °C, para cada una de las muestras, para determinar la temperatura de calcinación.

2.2.2. Difracción de rayos (DRX)

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Rigaku Ultima IV, equipado con óptica de haces cruzados y utilizando radiación Cu Kα (λ = 1.5418

Å). Las mediciones se realizaron en el Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Química (UdelaR). Se utilizó esta técnica con el objetivo de determinar las fases cristalinas presentes y evaluar los cambios estructurales producidos por los distintos tratamientos térmicos aplicados.

2.2.3. Fisisorción de N_2

Se utilizó un equipo volumétrico de adsorción de gases (MICROMERITICS ASAP 2020). El área específica (SBET) se determinó a partir del modelo BET en el rango de p/po que conduce al mejor ajuste. El volumen específico total (V_T) se calculó a partir de la adsorción a 0.95 de p/po convertida en volumen de líquido tomando para la densidad del nitrógeno adsorbido el valor de 0.808 g/cm^3. El volumen específico de microporos (Vμp) se determinó a partir del modelo Dubinin-Radushkevich. Las muestras fueron desgaseadas a 150 °C por 1h.

2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio Modelo JEOL, modelo JSM-5900 LV perteneciente al *Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido* de la Unidad de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias (UdelaR); cuyas imágenes permitieron examinar la forma (la dispersión y la distribución) y la topografía (relieve) de cada óxido másico y los soportados.

2.2.5. Evaluación catalítica

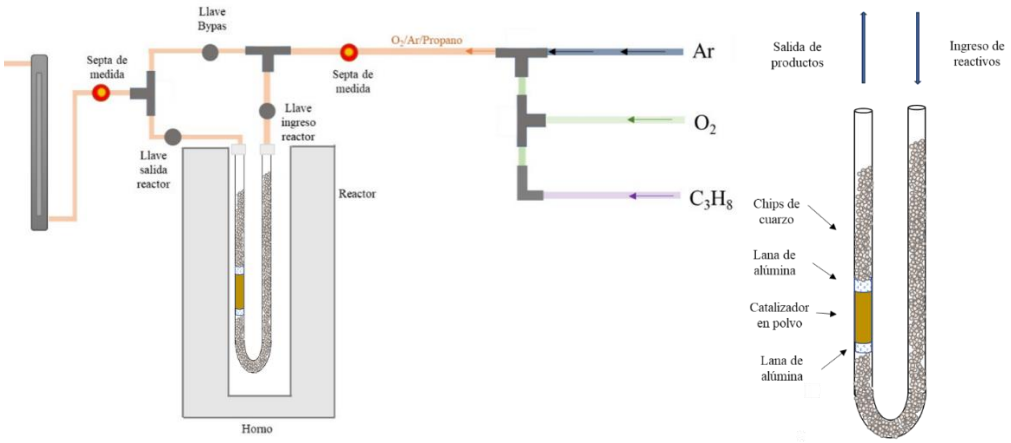
Para la reacción catalítica se coloca 0.5 g del catalizador en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, que consiste en un tubo en U de cuarzo de 6 mm de diámetro interior, dentro de un horno.

Se trabajó en flujo continuo, a presión atmosférica y la temperatura se varió en saltos de 50°C en el intervalo de 200°C a 500°C. La mezcla de reacción fue C_3H_8/O_2/Ar en proporciones de 10/10/80 y el flujo total, de 50 mL/min medido a temperatura ambiente.

Se realizaron tomas de gases a la entrada y salida del reactor y se analizó su composición por cromatografía de gases. Se determinaron las curvas Light-Off o

curvas de encendido (curva de respuesta térmica que evidencia cómo la temperatura afecta su eficiencia para convertir gases contaminantes hasta alcanzar la temperatura óptima de activación) para los óxidos másicos, para los soportados y para la alúmina utilizada como soporte.

Para ello, se utilizaron un cromatógrafo SHIMADZU modelo GC14B, con detectores TCD y FID conectados en serie, con columna Porapak Q y un cromatógrafo SRI modelo 8610, con detector TCD y columna Carbosieve SII.



a) b)

Figura 2.2.5-1: a) equipo de evaluación catalítica y b) Reactor catalítico utilizado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico se aplicó a las muestras previo a la calcinación (o sea a los precursores de los catalizadores) y se estudiaron tanto los materiales en su forma másica como soportados sobre Al_2O_3, lo que permitió comparar el efecto del soporte y establecer con mayor precisión la temperatura adecuada de calcinación.

3.1.1 TGA de Precursores de óxidos másicos

Los termogramas correspondientes a los precursores de los óxidos másicos se presentan en el siguiente gráfico:

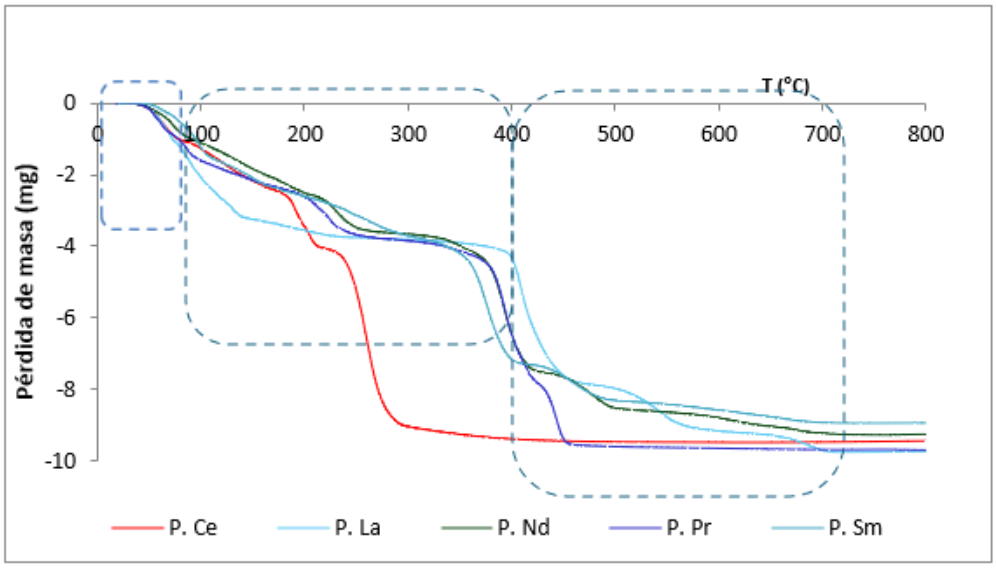


Gráfico 3.1.1-1: Termogramas de los precursores de óxidos másicos.

Se observa un comportamiento típico de los nitratos hidratados. Las curvas permiten distinguir varias zonas claramente diferenciadas, que se asocian a distintos procesos físico-químicos.

La primera etapa aparece desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 120 °C, donde se observa la pérdida de agua de hidratación. Esta deshidratación suele ocurrir de manera escalonada, por las diferentes naturalezas de interacción de las moléculas de agua presentes en la muestra. Es habitual que los nitratos hidratados pierdan primero el agua más débilmente retenida y, a medida que aumenta la temperatura, pierdan el agua más fuertemente coordinada al catión metálico.

La segunda etapa se desarrolla entre 100 y 400 °C, en que el anión nitrato comienza a descomponerse. Este proceso libera especies gaseosas como NO_2 y, dependiendo del lantánido, pueden formarse también otros intermedios transitorios. En muchos casos, esta etapa no es brusca, sino distribuida a lo largo de un rango de temperaturas, ello se debe a que la descomposición del nitrato es un proceso complejo que puede involucrar diferentes pasos consecutivos. (Strydom, y Van Vuuren, 1988; Hussein, Buttrey, et al, 2003)

La tercera etapa corresponde a procesos de reorganización interna del sólido, en temperaturas comprendidas entre 400 y 700 °C, en que se completan las

reacciones de descomposición y tienen lugar posibles reordenamientos estructurales. Este tramo indica que el material está pasando de un estado precursor a la estructura propia del óxido.

A temperaturas superiores a 700 °C en que la masa se estabiliza, y se confirma que, para todos los precursores estudiados, el óxido final se encuentra formado a partir de esa temperatura. La reacción global que resume este proceso puede representarse de forma general no estequimétrica como:

$Ln(NO_3)3.6H_2O\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow Ln_xO_y\ (s) + NO_2\ (g)$

La siguiente tabla resume los óxidos teóricos esperados para cada lantánido. Esta base permitió comparar luego si los resultados experimentales coinciden con lo calculado (teórico).

Lantánido (Ln)	Nitrato de partida	Óxido obtenido
Lantano	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	La_2O_3
Cerio	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	CeO_2
Praseodimio	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Pr_6O_{11}
Neodimio	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Nd_2O_3
Samario	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sm_2O_3

Tabla 3.1.1-1: Relación entre los nitratos de partida y los óxidos teóricos obtenidos a temperatura mayor de 700 °C.

3.1.2 TGA de Precursores de óxidos soportados sobre AL_2O_3

Los termogramas correspondientes a los precursores de óxidos soportados sobre Al_2O_3 se representan en el siguiente gráfico:

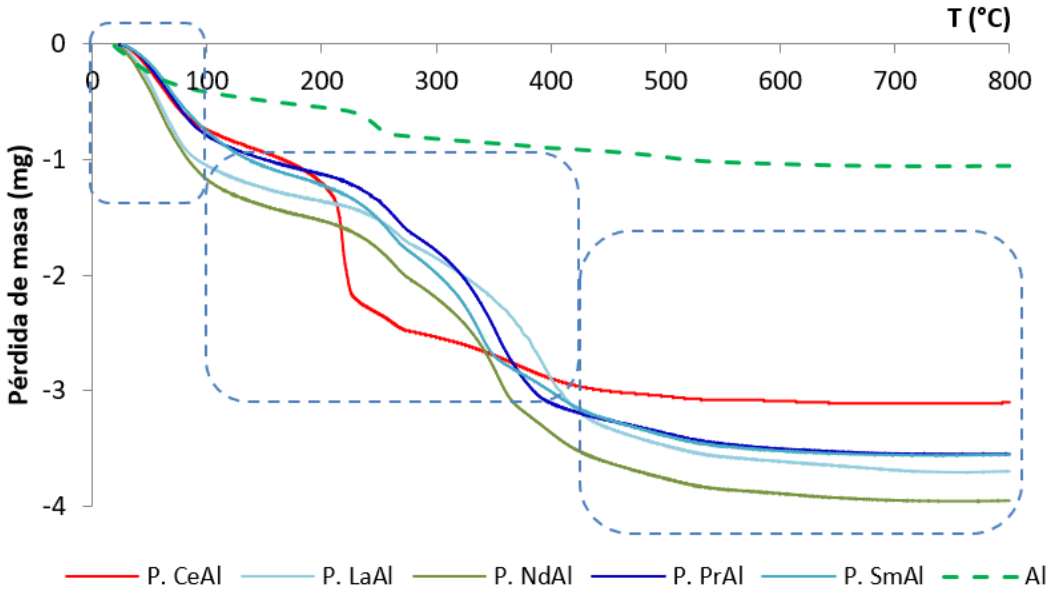


Gráfico 3.1.2-1: Termogramas de los precursores soportados sobre AL_2O_3.

Se observa que las curvas TGA presentan una distribución similar de etapas, pero con una magnitud de pérdida de masa con respecto a los termogramas de los óxidos másicos, lo cual es coherente con la menor cantidad de fase activa (los nitratos) en relación con el soporte.

A pesar de que las cantidades absolutas de masa perdida son distintas, los mismos fenómenos generales siguen presentes: deshidratación inicial, descomposición del nitrato y estabilización final del óxido.

Aunque la forma general de las curvas se mantiene, pueden observarse ligeras diferencias en las temperaturas donde ocurren los máximos de pérdida de masa. Esto sugiere algún tipo de interacción entre los precursores y la superficie de Al_2O_3, lo cual no solo puede modificar la temperatura a la que se descompone el nitrato, sino también influir en la morfología o dispersión del óxido final. Estas diferencias se analizan con más detalle en el análisis del Lantano como caso representativo.

En todos los casos, la masa se estabiliza nuevamente en la región superior a 700 °C, lo que indica que ese valor es adecuado como temperatura mínima de calcinación para obtener óxidos completos.

Los termogramas del sistema Lantano permiten ver con claridad todas las etapas de pérdida de masa y facilita la comparación entre las muestras másicas y soportadas

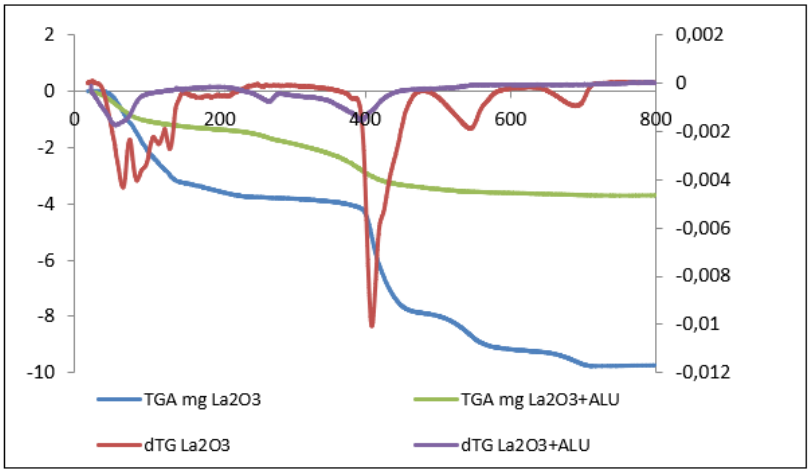


Gráfico 3.1.2-2: TGA/dTG del precursor $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y TGA del precursor soportado en Al_2O_3.

TGA de Precursor de óxido másico de Lantano

La primera etapa se desarrolla entre la temperatura ambiente y 150 °C en que el precursor $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ presenta una primera pérdida de masa asociada a las seis moléculas de agua. La dTG muestra varios picos pequeños que indican la liberación escalonada del agua, lo cual concuerda con la estructura hidratada del nitrato.

La segunda etapa, entre 150 y 200 °C, muestra una nueva pérdida de masa, relacionada con la formación de pequeñas cantidades de NO_2 y otras especies intermedias. Este tramo es típico de la primera etapa de descomposición del anión nitrato.

La tercera etapa se desarrolla a partir de los 400 °C y hasta los 700 °C en que ocurre la descomposición principal del nitrato, proceso que conduce finalmente a la formación del óxido de lantano. Por encima de los 700 °C, la masa se mantiene constante, lo que indica que el óxido La_2O_3 ya está formado (Strydom, y Van Vuuren, 1988; Hussein, Buttrey, et al, 2003).

TGA de Precursor de óxido de Lantano soportado sobre Al_2O_3

En la muestra soportada sobre Al_2O_3, los picos característicos de la dTG aparecen desplazados hacia temperaturas ligeramente más bajas. Esto puede explicarse porque los sitios superficiales de la alúmina interactúan con el precursor, facilitando la descomposición térmica y reduciendo la energía necesaria para formar el óxido. Este tipo de interacción es común cuando hay anclaje del precursor sobre el soporte. En función de la estabilidad observada en todas las curvas, se decidió utilizar 700 °C como temperatura de calcinación para asegurar la conversión completa en todos los sistemas.

A continuación, se muestran los termogramas y sus derivadas para todos los precursores de las muestras:

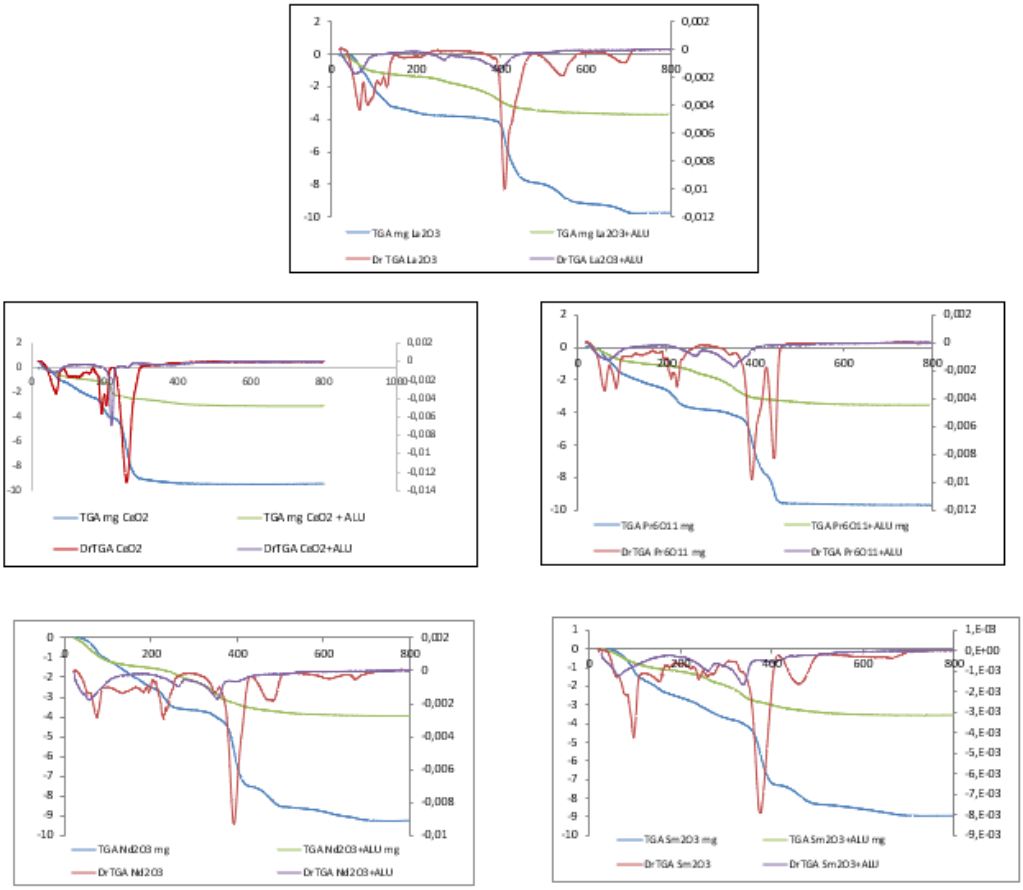


Gráfico 3.1.2-3: Termogramas de todos los precursores y sus derivadas.

Cálculo de los óxidos obtenidos

Se calculó la cantidad teórica de óxido obtenido a partir de la descomposición de cada nitrato hidratado, tanto para las muestras másicas como soportadas.

Para evaluar si los óxidos formados coincidían con los esperados, se calcularon las masas teóricas[3] y se compararon con la masa inicial colocada de óxido a partir de los datos de TGA (Tabla 3.1.2-1). Se tomó como referencia la masa remanente por encima de los 150 °C para evitar errores debidos a la presencia de agua de hidratación.

	MÁSICOS			SOPORTADOS		
	mg inicial Teórico	mg inicial Exp.	Dif. (%)	mg inicial Teórico	mg inicial Exp.	Dif. (%)
Lantano	12,6	12,1	4	14,0	13,9	1
Cerio	13,7	12,2	11	14,9	15,0	-1
Praseodimio	14,4	12,1	16	15,3	14,8	3
Neodimio	13,9	12,0	14	14,7	14,4	2
Samario	13,4	12,0	10	15,1	14,6	3

Tabla 3.1.2-1: Rendimiento teórico y experimental en la obtención de óxidos de tierras raras.

La Tabla 3.1.2-1 presenta los valores de masa inicial teórica (mg), calculados según el procedimiento detallado en el Anexo 7.1, junto con los valores de masa inicial experimental (mg), correspondientes a las masas efectivamente pesadas en balanza durante el experimento.

La masa teórica de óxido se determinó a partir de la descomposición de los nitratos hidratados correspondientes, tanto en muestras másicas como soportadas. Con el objetivo de evaluar la concordancia entre los óxidos obtenidos y los esperados, estos valores teóricos se compararon con las masas iniciales determinadas experimentalmente mediante análisis termogravimétrico (TGA). Para ello, se tomó como referencia la masa remanente a temperaturas superiores a 150 °C, a fin de minimizar errores asociados a la presencia de agua de hidratación.

Los valores de esta tabla evidencian que existieron diferencias entre la masa inicial teórica y la experimental, pero surge una diferencia marcada entre las muestras másicas y las soportadas.

[3] Estas masas teóricas son el resultado de los cálculos realizados para estimar la variación de masa en cada catalizador.

En las soportadas, los valores experimentales se aproximan significativamente a los teóricos, con errores menores a 3 %. Esto indica que la formación del óxido transcurrió de manera reproducible y sin productos inesperados.

Sin embargo, en las muestras másicas la diferencia entre los valores teóricos y los experimentales fue superior al 10%. Por lo que, la diferencia observada puede deberse a que en el análisis teórico se consideran por separado los rangos de temperatura de pérdida de agua y de descomposición del nitrato, mientras que, en la práctica, dichos procesos presentan una superposición en sus rangos térmicos, lo que afecta la determinación precisa de las pérdidas de masa.

Ello se podría explicar debido a ya sea a la presencia de agua ocluida que se libera gradualmente sin generar picos claros en la dTG o bien la formación de óxidos en estados de oxidación distintos al considerado en el cálculo teórico; o bien porque se haya descompuesto parcialmente.

Estas observaciones indican que la descomposición de los precursores másicos puede ser más compleja, mientras que la presencia del soporte parece favorecer una conversión más definida hacia el óxido.

La conclusión parcial de los resultados del TGA muestran que todos los precursores, tanto másicos como soportados, llegan a masa constante a temperaturas cercanas a los 700 °C. Además, el soporte de alúmina contribuye a una descomposición más controlada y a la obtención de óxidos más definidos y estables, lo cual será una ventaja para las etapas posteriores del trabajo, especialmente en aquellas donde la pureza y la estabilidad del sólido son cruciales.

3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS (DRX)

Esta técnica se utilizó para la caracterización estructural de los óxidos de tierras raras (La, Ce, Pr, Nd y Sm), tanto en su forma másica como soportados sobre γ-Al_2O_3.

Los difractogramas obtenidos se presentan en los siguientes gráficos combinados respecto de los óxidos en su forma másica (La, Ce, Pr, Nd y Sm) y de sus contrapartes soportadas en γ-Al_2O_3 (LaAl, CeAl, PrAl, NdAl, SmAl).

3.2.1.Comparación integral de DRX de precursores de óxidos másicos y soportados en AL_2O_3.

DRX de La y de LaAl:

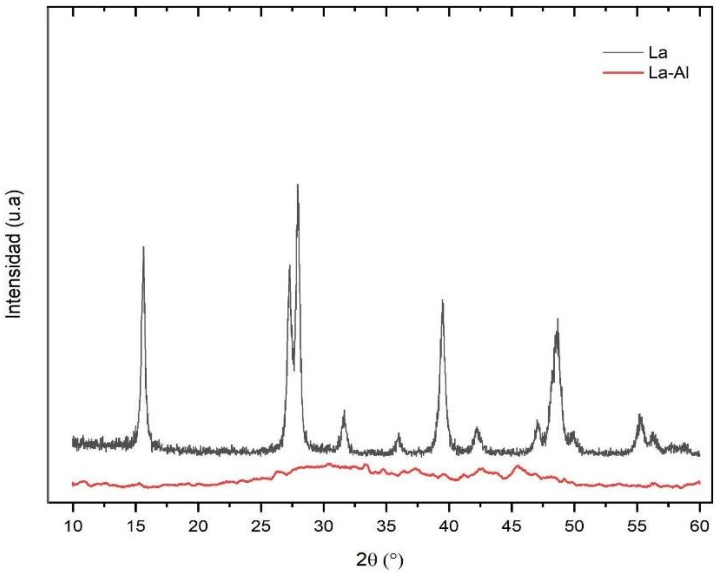


Figura 3.2.1-1: Difractograma de La y LaAl

En el difractograma de La, se observan los picos principales de 15°, 27° y 28.5°, 31°, 39°, 47°- 48° y 53°de 2θ. Estos son coincidentes (en su mayoría) con los datos de referencia del PDF 05-0602[4], característicos para la fase hexagonal, correspondiente a La_2O_3. A pesar de que surgen algunas diferencias, estas pueden atribuirse, probablemente a variaciones en la pureza de fase o pequeñas desviaciones asociadas al tratamiento térmico aplicado.

En el difractograma correspondiente a LaAl se observa una marcada disminución de intensidad en los picos característicos de La_2O_3, lo que indica una interacción con el soporte y podría evidenciar la presencia de carácter amorfo. Asimismo, esta disminución de intensidad también podría atribuirse a una alta dispersión del La_2O_3 sobre la superficie de la alúmina o a la ausencia de una fase cristalina bien definida, lo que dificultaría su detección por DRX.

[4] Powder Diffraction File publicado por The International Centre for Diffraction Data.

DRX de Ce y de CeAl:

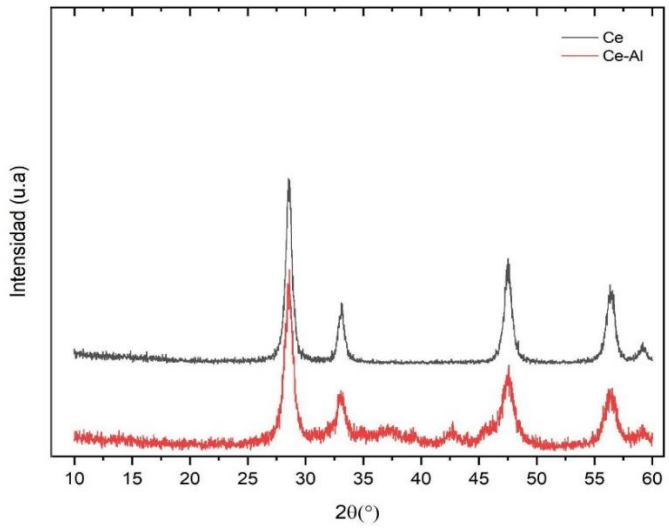


Figura 3.2.1-2: Difragtograma de Ce y CeAl

En el difractograma de Ce, se observan los picos principales en 2θ ≈ 28°, 33°, 47° y 56°. Estos datos coinciden principalmente con los datos de referencia del PD 34-0394 (con picos principales en 2θ ≈ 27.3°, 28.5°, 31.5°, 45.2° y 47.5°) correspondiente a CeO_2 y confirma una estructura principal para fluorita cúbica.

En el difractograma de CeAl se observan picos conservados con leve ensanchamiento, lo que sugiere dispersión moderada sin pérdida de la estructura fluorita del CeO_2. Mantiene sus fases cristalinas originales al ser soportados sobre Al_2O_3, lo que evidencia una interacción débil con el soporte y una buena estabilidad estructural.

DRX de Pr y PrAl:

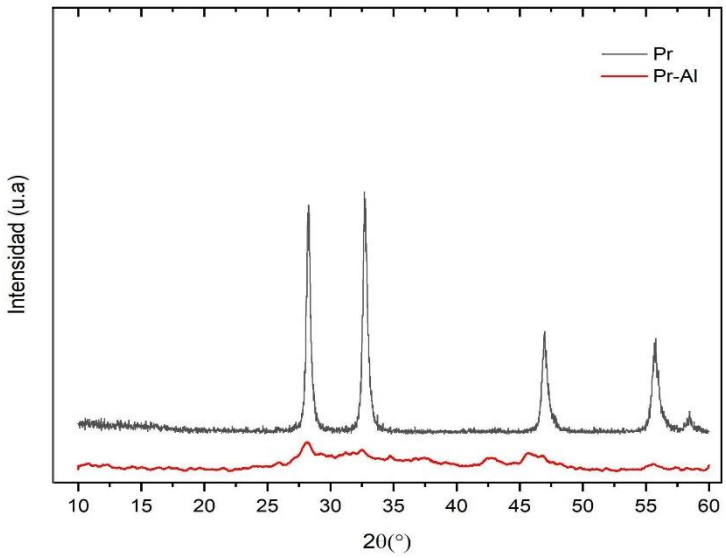


Figura 3.2.1-3: Difragtograma de Pr y PrAl

En el difractograma de Pr se observan picos principales en 2θ ≈ 28°, 33°, 47° y 56 °. Este DRX Experimental es coincidente principalmente con los datos de referencia del PD 42-1121 (con picos principales en 2θ ≈ 28.6°, 33.2°, 47.7° y 56.6°) correspondiente a Pr_6O_{11} y confirma una estructura principal de tipo fluorita defectuosa.

En el difractograma de PrAl se observan picos principales, aunque menos intensos, lo que evidencia que la fase cristalina del Pr_6O_{11} se mantiene con ligera dispersión.
Si bien mantiene los picos en las mismas posiciones por lo que sugiere que la fase cristalina es la misma, la baja intensidad podría deberse a la carga del óxido y a la dispersión del mismo sobre la alúmina.

DRX de Nd y de NdAl:

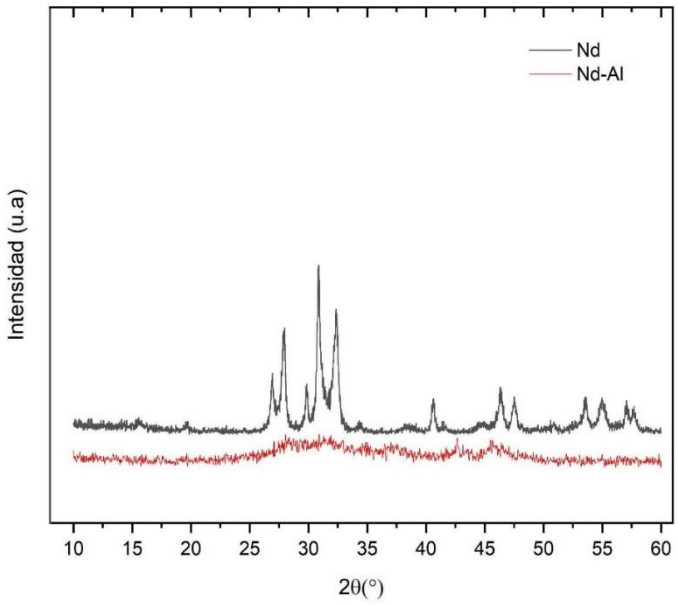


Figura 3.2.1-4: Difragtograma de Nd y NdAl

En el difractograma de Nd se observan picos de 2θ ≈ pico fuerte entre 27° y 32°, menores en 40° y entre 47° a 55°. Este DRX Experimental es coincidente principalmente con los datos de referencia del PD 01-074-2139, correspondiente a Nd_2O_3 y confirma una estructura principal característica de la fase hexagonal tipo A.

En el difractograma de NdAl se presenta un patrón más difuso, una reducción en la definición de los picos, lo que sugiere menor cristalinidad o dispersión elevada.

DRX de Sm y de SmAl:

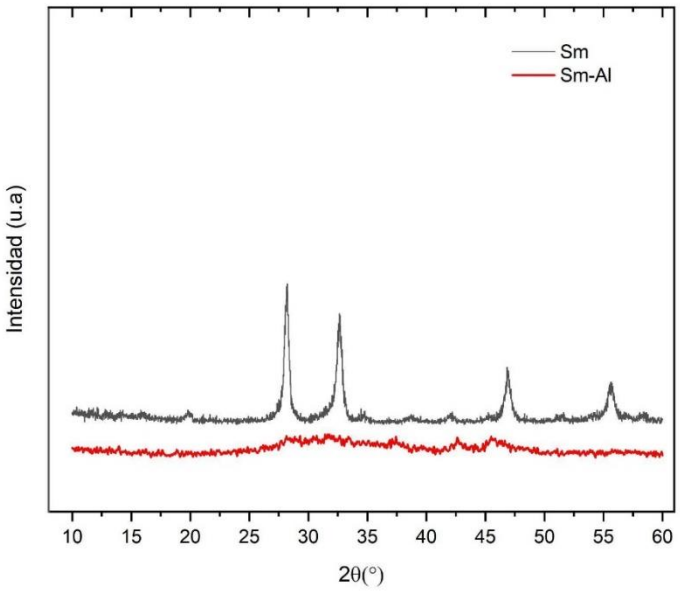


Figura 3.2.1-5: Difragtograma de Sm y SmAl

En el difractograma de Sm se observan picos principales de 2θ ≈ 28°, 33°, 47° y 56°. Es coincidente principalmente con los datos de referencia del PD 01-076-3181 (con picos principales en 2θ ≈ ~28.6°, ~33.1°, ~47.5°, ~56.3°, ~59.1°) correspondiente a Sm_2O_3: y confirma una estructura principal característica de la fase cúbica.

En el difratograma de SmAl se presenta picos principales conservados, aunque menos intensos, lo que indica que la fase de Sm_2O_3 se mantiene con partículas más finas o mayor dispersión sobre el soporte. Mantienen sus fases cristalinas originales al ser soportados sobre Al_2O_3 pero en menor intensidad, lo que indica interacción débil con el soporte.

El análisis comparativo entre los valores de referencia de 2θ (PDF) y los picos observados experimentalmente confirma que, en términos generales, los picos característicos de cada óxido se encuentran presentes en los difractogramas obtenidos.

En los difractogramas de los óxidos másicos, se observan picos intensos y bien definidos, característicos de sistemas altamente cristalinos, aunque con leves diferencias para cada óxido.

A pesar de las particularidades reportadas, estos resultados son consistentes con la formación de las fases cristalinas esperadas para los óxidos de tierras raras después del tratamiento térmico, por lo que se valida la eficacia de las condiciones de síntesis y calcinación utilizadas. Estos resultados también permiten sustentar la hipótesis de que los precursores másicos estaban parcialmente descompuestos durante el análisis TGA.

En los difractogramas de los óxidos soportados (constituidos por un 20% de fase activa y un 80% de Al_2O_3) se observa un comportamiento diferencial respecto de los catalizadores másicos. Cabe destacar que la fase γ-Al_2O_3 presenta un importante carácter amorfo, por lo que no se detectan picos definidos en el rango de 10–60° 2θ, o bien la intensidad de los picos se encuentra notablemente disminuida en la mayoría de los casos. Este carácter amorfo tendrá una mayor prevalencia en cada caso dependiendo de la dispersión de la fase activa sobre el soporte y de la interacción fase activa-soporte, sin alcanzarse la saturación de la superficie, lo que favorece la formación de especies altamente dispersas o tipo monocapa, difíciles de detectar por DRX. Sin embargo, en algunos sistemas como CeO_2 se observan picos característicos, lo que podría asociarse a la formación de aglomerados cristalinos y, en consecuencia, a una menor dispersión relativa de la fase activa.

Los resultados de DRX de cada sistema evidencian que el soporte de alúmina desempeña un papel importante en la dispersión y estabilización de las especies de tierras raras. El ensanchamiento de picos y la disminución de intensidad relativa en los materiales soportados sugieren una reducción del tamaño de partícula y una mayor dispersión sobre el soporte. A su vez, una interacción metal-soporte significativa puede favorecer la estabilidad térmica y la actividad catalítica de los materiales finales.

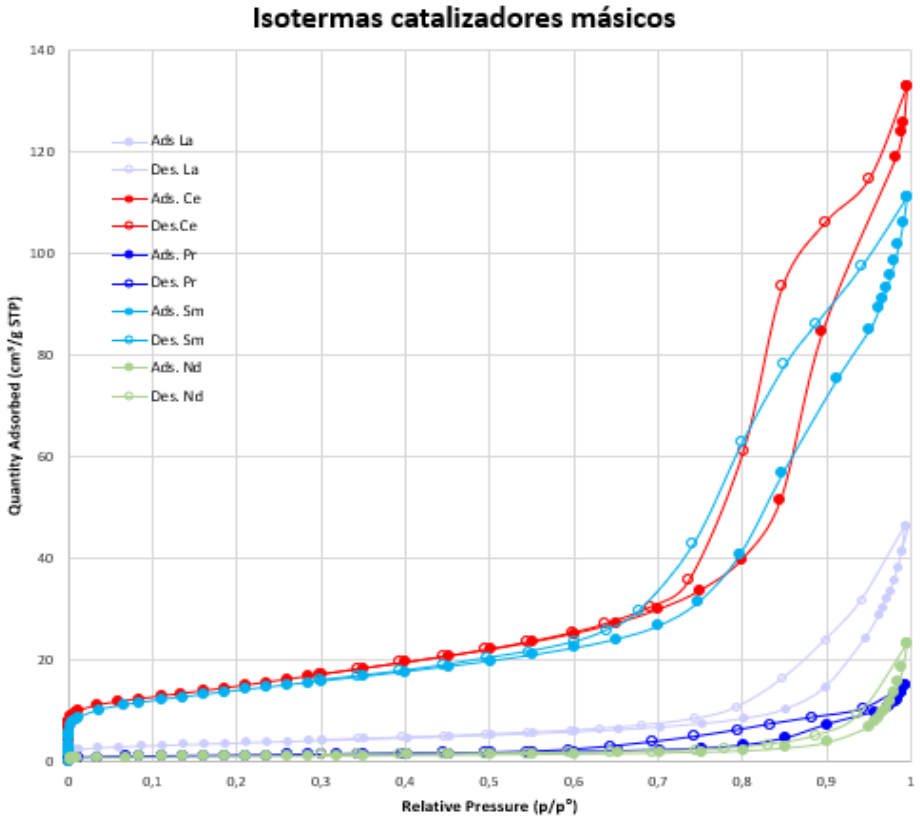
3.3. FISISORCIÓN DE N_2

Conforme los objetivos planteados y el plan de trabajo propuesto, el análisis de las propiedades texturales a partir de los ensayos de fisisorción de N_2 es un elemento de gran importancia para determinar si efectivamente se logra una mejora en las propiedades texturales de los óxidos individuales.

Se determinaron las superficies BET de los óxidos másicos, del soporte y de los óxidos soportados.

3.3.1. Fisisorción de N_2 sobre los óxidos másicos

Se realizó el análisis en cada uno de los óxidos másicos, cuyos resultados se presentan en los siguientes gráficos de Isotermas



Gráfica 3.3.1-1: Isotermas de catalizadores másicos.

Se observa que todas las isotermas son de tipo IV y V y se destacan los altos valores de adsorción a presiones relativas bajas para los catalizadores de Ce y Sm.

La siguiente tabla representa áreas SBET y volúmenes de poros para cada óxido.

Especie	Superficie BET (m^2/g)	Vol. Tot poro (cm^3/g)	Vol. Tot. Microporo (cm^3/g)	Área de Microporo (m^2/g)	Vol. Tot. Poros (cm^3/g)
La	13,6	0,039	0,00100	2,09	0,053
Ce	53,4	0,164	0,00090	2,53	0,179
Pr	4,6	0,015	0,00037	0,76	0,018
Nd	4,1	0,011	0,00064	1,25	0,020
Sm	49,7	0,132	0,00218	4,86	0,149

Tabla 3.3.1-1: Áreas SBET y volúmenes de poros para cada óxido.

Los resultados de volumen total de poros y volumen de microporos (tabla 3.3.1-1) muestran que las superficies SBET para cada óxido se ordenan de la siguiente forma decreciente:

Ce (53,4 m^2/g) > Sm (49,7 m^2/g) > La (13,6 m^2/g) > Pr (4,6 m^2/g)> Nd (4,1 m^2/g).

3.3.2. Fisisorción de N_2 sobre Al_2O_3 y sobre los óxidos soportados en Al_2O_3

En primer lugar, se inició el análisis con el soporte aislado.

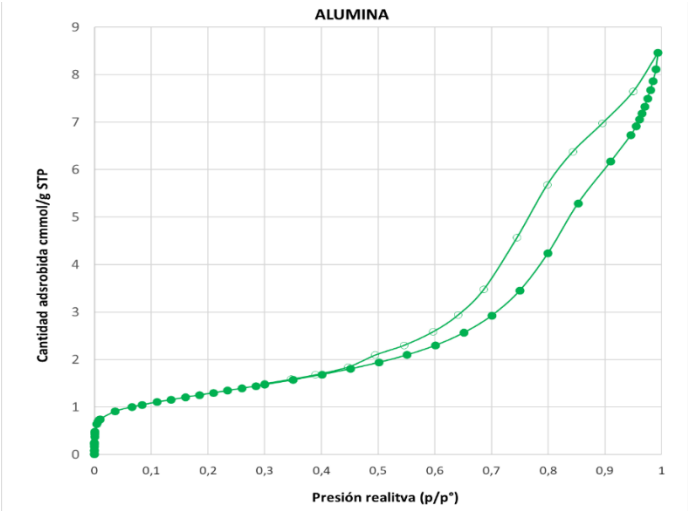


Gráfico 3.3.2-1. Isotermas de adsorción y desorción de Al_2O_3.

La resultante corresponde a una Isoterma tipo IV, característica de sólidos mesoporosos ya que presenta un ciclo de histéresis que se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos. A presiones relativas bajas es similar a la Isoterma de tipo II (monocapa) y a presiones medias comienza la condensación capilar.

El área SBET es de 103,2 m2/g, el volumen total de poro es 0,235 cm^3/g y el volumen de microporo 0,0046 cm^3/g con lo que se demuestra la presencia de mesoporos.

Esto también puede observarse en la distribución de tamaño de poros mostrados en el gráfico 3.3.2-2, en donde se reconoce la presencia de microporos y de mesoporos de tamaño que van de 2 nm a 19 nm.

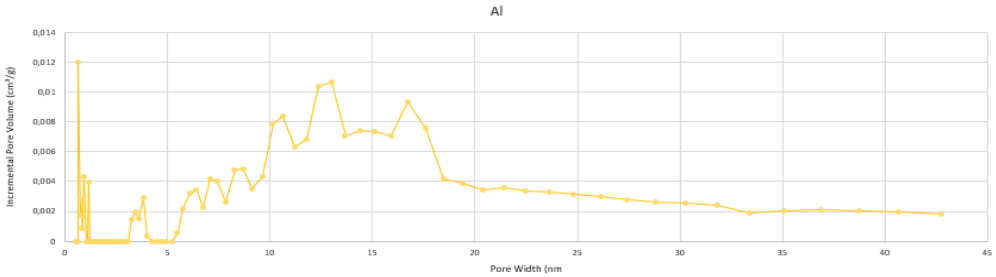


Gráfico 3.3.2-2: Tamaño de poro del soporte Al_2O_3.

Por otro lado, se realizó el análisis de los óxidos soportados, cuyos resultados se presentan en los siguientes gráficos de Isotermas

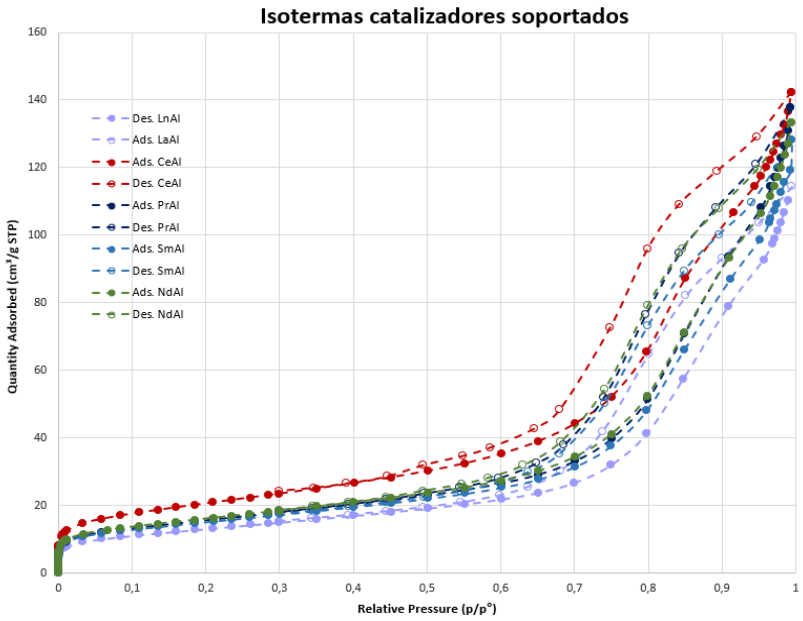


Gráfico 3.3.2-3: Isotermas de los catalizadores soportados.

En todos los casos se observa un incremento del área del óxido soportado con respecto al másico. A su vez todos los óxidos soportados tienen una SBET menor a la del Al_2O_3. Esto indica que efectivamente hay una dispersión de la fase activa sobre la alúmina y que es posible que parte de la porosidad del soporte se vea afectada por la presencia del óxido.

A excepción del catalizador que contiene Ce, el resto presenta un comportamiento similar en cuanto a la afectación de la alúmina.

Según el cálculo de área superficial BET el orden (en forma decreciente) en que se encuentran son:

CeAl (73,0 m^2/g) > NdAl (57,5 m^2/g) > PrAl (55,9 m^2/g) > SmAl (54,1 m^2/g)> LaAl (46,6 m^2/g).

El orden decreciente de áreas cambió con respecto a los másicos por lo que es posible que se dé una interacción diferencial de los diferentes lantánidos con el soporte. El Sm, con una superficie relativamente elevada, presenta un área similar al soportarlo (ver cambios en distribución de poros).

La siguiente tabla representa áreas SBET y volúmenes de poros para cada óxido soportado.

Especie	Superficie BET (m^2/g)	Vol. Tot poro (cm^3/g)	Vol. Tot. Microporo (cm^3/g)	Área de Microporo (m^2/g)	Vol. Tot. Poros (cm^3/g)
LaAl	46,6	0,140	0,00053	1,44	0,156
CeAl	73,0	0,180	0,00175	4,17	0,197
PrAl	55,9	0,166	0,00032	1,53	0,185
NdAl	57,5	0,163	0,00091	2,67	0,181
SmAl	54,1	0,152	0,00120	3,12	0,168
Al	103,2	0,236	0,00046	2,65	0,260

Tabla 3.3.2-1: Áreas SBET y volúmenes de poros para cada óxido.

Fisisorción de N_2 (comparativo) por cada óxido (másico y soportado) y Alúmina

A continuación se presentan los gráficos de las isotermas de Adsorción-Desorción para cada sistema de catalizador másico, soportado y la alúmina sola. También el volumen de poro versus el tamaño del mismo para su forma másica y soportada.

LANTANO

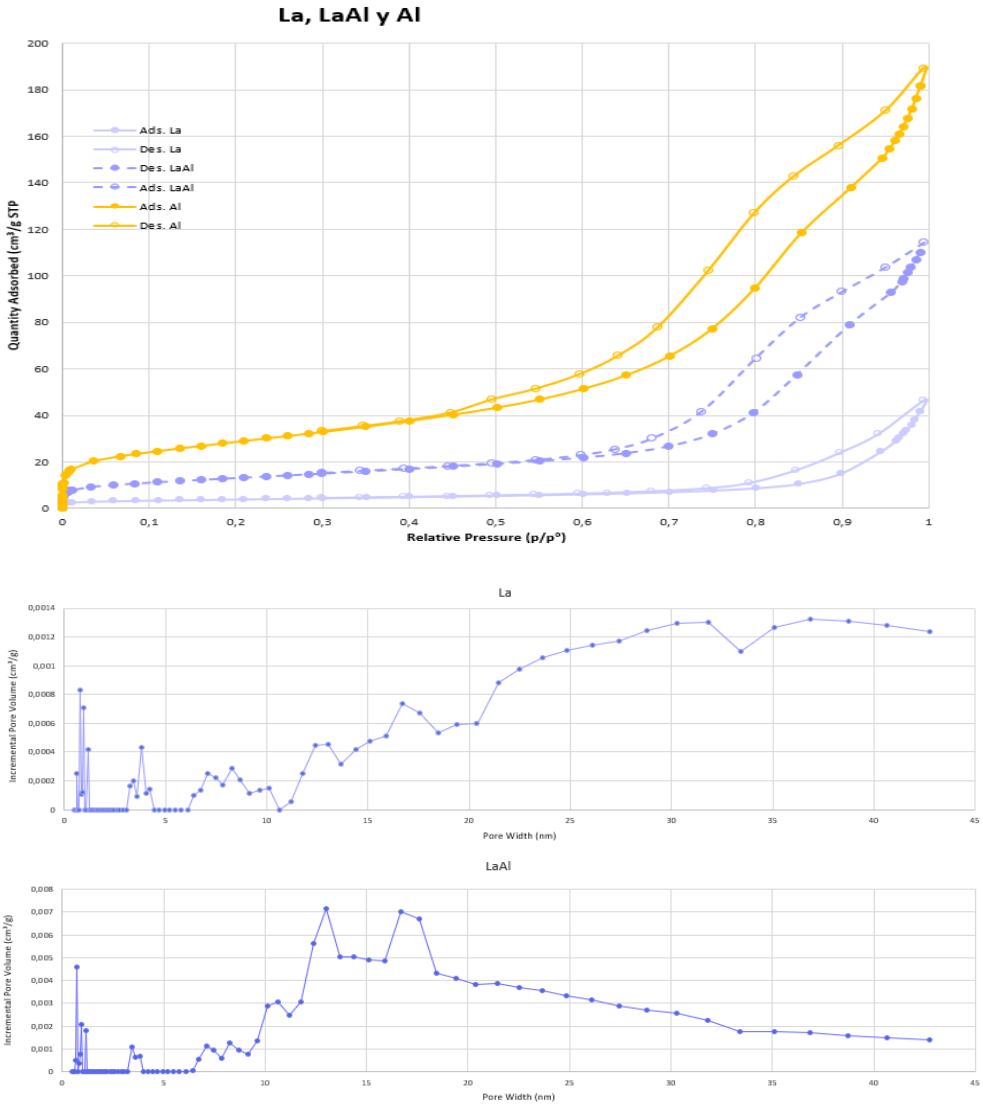


Gráfico 3.3.2-4: Se presentan las isotermas y los gráficos de tamaño de poro correspondientes al lantano másico y soportado.

Para el sistema de lantano, se puede ver que al incorporarlo al soporte se produce una reducción marcada del área respecto a la alúmina, lo que indica una modificación significativa de la superficie específica. El volumen total de poro disminuye y la contribución microporosa es baja, lo que sugiere que el lantano se distribuye sobre la superficie del soporte, afectando principalmente la accesibilidad a los mesoporos. Esta dispersión de la fase activa podría generar una superficie efectiva diferente respecto al material másico.

CERIO

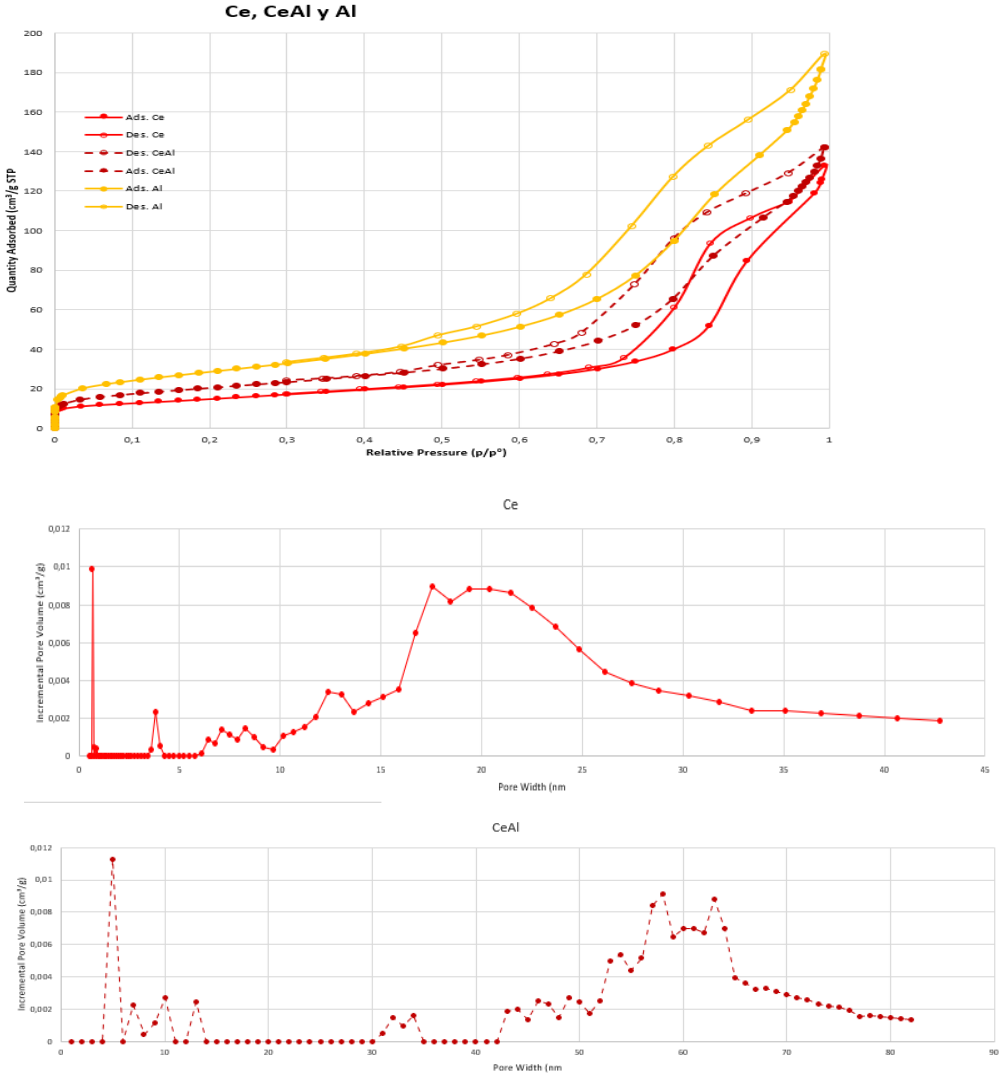


Gráfico 3.3.2-5: Se presentan las isotermas y los gráficos de tamaño de poro correspondientes al Cerio másico y soportado.

Se puede observar que el cerio presenta una de las áreas más altas entre las tierras raras estudiadas y un volumen de poro elevado, lo que indica una menor pérdida de accesibilidad del soporte. Sin embargo, al comparar con el material másico, el incremento en el área específica no resulta tan significativo como en otros catalizadores soportados. La microporosidad sigue siendo baja, sugiriendo una interacción metal–soporte que preserva en mayor medida la estructura porosa. No obstante, en concordancia con los resultados de DRX, es posible que en el sistema CeO_2/Al_2O_3 se formen cristales de CeO_2, lo que implicaría una menor dispersión de la fase activa y, en consecuencia, un área efectiva relativamente menor en comparación con otros sistemas soportados.

PRASEODIMIO

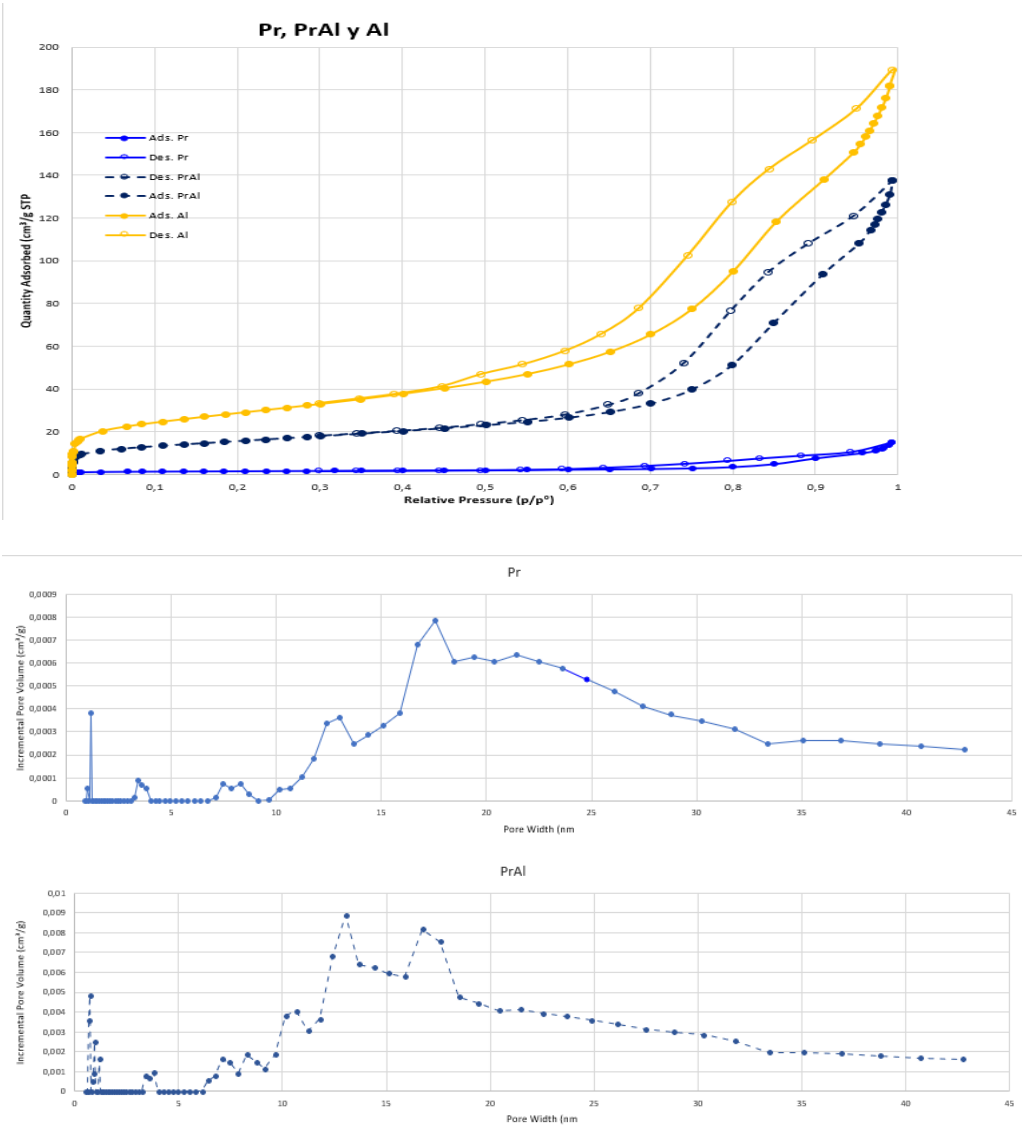


Gráfico 3.3.2-6: Se presentan las isotermas y los gráficos de tamaño de poro correspondientes al Praseodimio másico y soportado.

Para el caso del praseodimio, se observan las áreas más bajas y el menor volumen total de poro entre los sistemas soportados, evidenciando un bloqueo significativo de la porosidad del soporte. La contribución microporosa es mínima, lo que indica que la disminución del área está asociada principalmente a la obstrucción de poros existentes. Sin embargo, en comparación con el material másico, se observa un aumento significativo del área específica (de 4.6 a 55.9 m^2/g), lo que indica que la incorporación al soporte genera una mejora sustancial en la accesibilidad superficial.

NEODIMIO

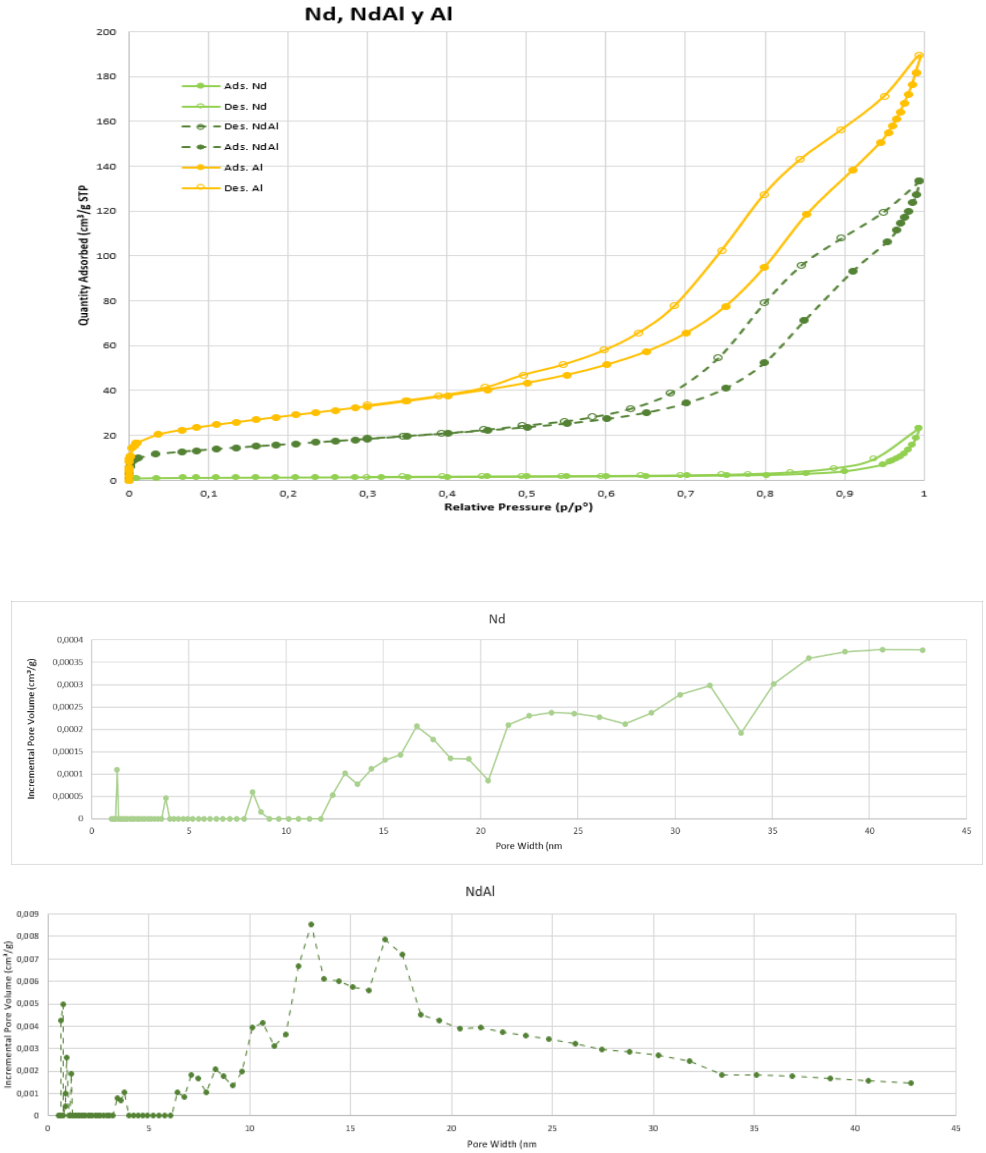
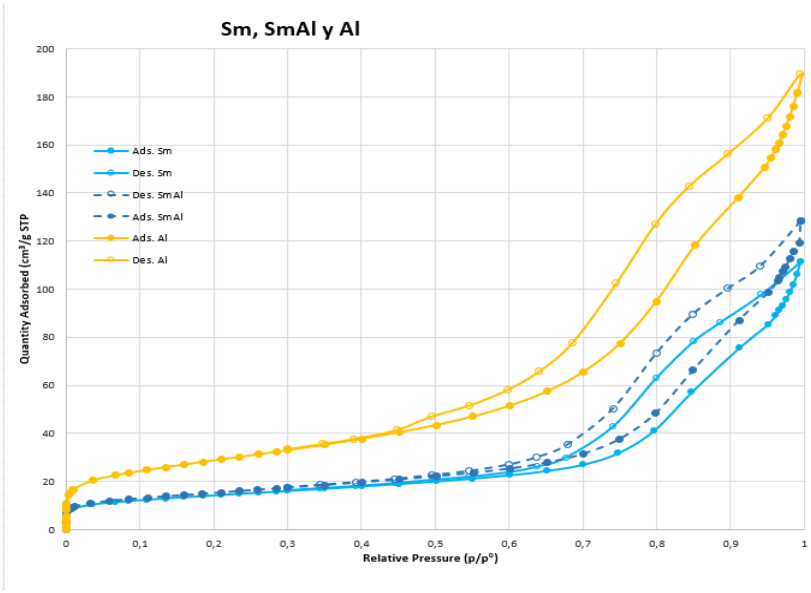


Gráfico 3.3.2-7: Se presentan las isotermas y los gráficos de tamaño de poro correspondientes al Neodimio másico y soportado.

Este caso también presenta una reducción importante del área y del volumen de poro respecto a la alúmina. La microporosidad es baja, lo que sugiere un bloqueo relevante de la estructura porosa. En este sentido, el comportamiento del Nd resulta similar al observado para el Pr.

SAMARIO



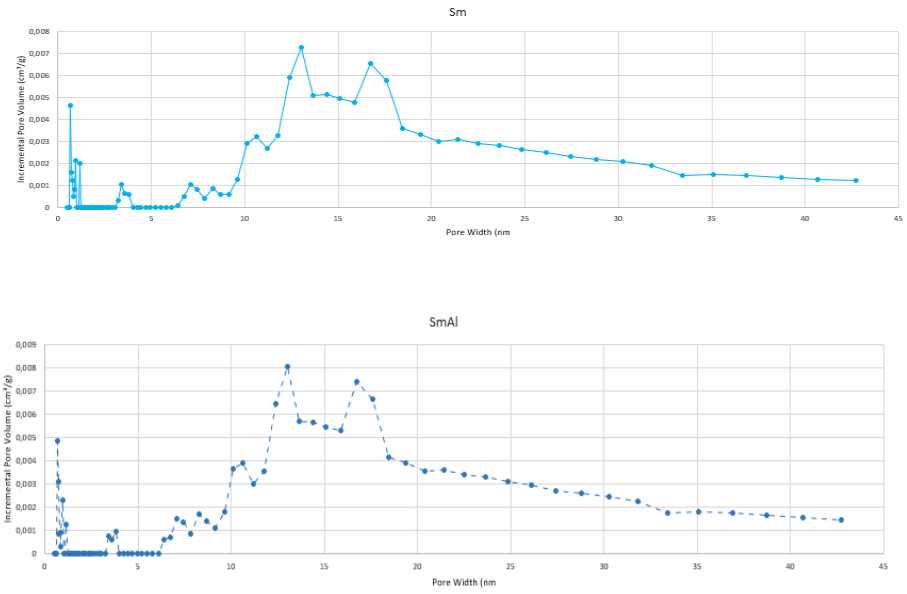


Gráfico 3.3.2-8: Se presentan las isotermas y los gráficos de tamaño de poro correspondientes al Samario másico y soportado.

El samario presenta valores de área y volumen de poro que no se destacan dentro de la serie, aunque su contribución microporosa sigue siendo baja frente a la porosidad total. En este sentido, su comportamiento resulta similar al observado para el Ce, en lo relativo a sus propiedades texturales.

En resumen, para los catalizadores másicos, los resultados muestran que todos los materiales presentan una porosidad mayoritariamente mesoporosa, con una contribución microporosa muy baja. Ce y Sm evidencian las mayores áreas superficiales BET (53,4 y 49,7 m^2/g, respectivamente) y los mayores volúmenes totales de poros integrados (0,179 y 0,149 cm^3/g), lo que indica una estructura más abierta y accesible. Pr y Nd presentan áreas BET y volúmenes de poro significativamente menores, lo que sugiere una morfología más compacta y una pobre porosidad. Por su parte, el La presenta un comportamiento intermedio dentro de la serie, en concordancia con lo discutido previamente. En definitiva, en todos los casos, puede confirmarse que la microporosidad no contribuye de manera significativa a la superficie total y predominan los mesoporos.

Los catalizadores soportados presentan, también, una estructura predominantemente mesoporosa, ya que se observa una contribución microporosa muy reducida en todos los casos (< 0,002 cm^3/g), con áreas superficiales BET elevadas (46,6–73,0 m^2/g) y volúmenes totales de poros significativos (0,156–0,197 cm^3/g). Aunque la alúmina pura exhibe los valores más altos de área y volumen de poros, la incorporación de los catalizadores provoca una disminución de estos parámetros, atribuida a la modificación de la superficie del soporte por la fase activa. En particular, el comportamiento del sistema CeO_2/Al_2O_3 no sugiere una mayor dispersión relativa, ya que, en concordancia con los resultados de DRX, es probable la formación de cristales de CeO_2, lo que limita el incremento del área efectiva en comparación con otros sistemas soportados. De manera similar, sistemas como Sm presentan tendencias análogas, mientras que Pr y Nd evidencian un comportamiento comparable entre sí, con menores áreas relativas.

En conclusión, los materiales soportados presentan un aumento significativo del área superficial y del volumen total de poros en comparación con los másicos, lo que confirma el efecto dispersante del soporte y su contribución al aumento de la superficie efectiva en la reacción. No obstante, este efecto

depende del tipo de tierra rara incorporada, observándose diferencias en la dispersión y en la estructura de la fase activa que impactan en las propiedades texturales finales de los catalizadores.

3.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

3.4.1. MEB en óxidos soportados en Al_2O_3

Con la aplicación de esta técnica se pretende comprender cómo se encuentra distribuida la fase activa, es decir, examinar la forma (la dispersión y la distribución) y la topografía (relieve) de cada tierra rara, sobre el soporte mediante microscopía electrónica de barrido usando una sonda EDS.

Como ya se explicó, esta técnica se aplicó al soporte Alúmina y a los catalizadores soportados con un 20% de fase activa y un 80% de alúmina (que serán los valores de referencia).

Se aplicó la técnica MEB/EDS en dos modalidades. Por un lado, se seleccionaron puntos de análisis en cada una de las muestras y, por otro lado, se realizó un análisis de tipo longitudinal continuo.

Realizados los cálculos correspondientes, se determinó un porcentaje como composición de referencia para cada óxido.

La alúmina Al_2O_3 posee una composición química de aproximadamente un 52,9% de aluminio y un 47,1% de oxígeno en masa. Sin embargo, se reconocen factores que pueden hacer variar esta composición; ya sea impurezas de otros metales o minerales o bien por cambios en las condiciones (como la temperatura, la presión y el tiempo de reacción) durante la síntesis, ya sea en el proceso Bayer o la reducción electroquímica (Myronyuk, Mandzyuk, *et al*, 2016; Ramasamy, Mohanesen, *et al*,2020)

Por tanto, resulta necesario analizar en primera instancia al soporte en ausencia de la fase activa a incorporar.

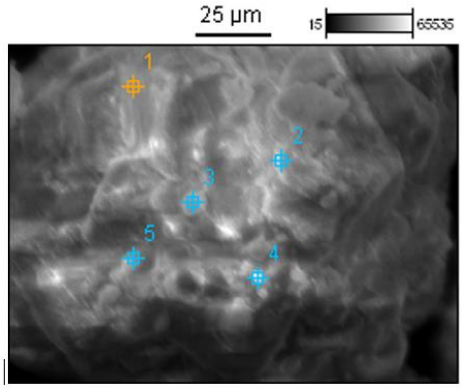


Figura 3.4-1: Imagen de sección de alúmina con la marca de los puntos seleccionados.

En esta sección se realizó el análisis en cinco puntos diferentes. En las tablas que surgen a continuación se muestran los resultados en porcentaje en peso y porcentaje atómico de los puntos analizados.

Punto de análisis	Elementos (% Peso)				
	O	Na	Al	P	Ag
1	59.275	0.991	38.617	0.343	0.774
2	59.923	0.818	38.030	0.336	0.893
3	56.128	0.839	41.794	0.369	0.869
4	55.389	0.908	42.755	0.233	0.714
5	59.319	0.986	38.659	0.298	0.738

Punto de análisis	Elementos (% Atómico)				
	O	Na	Al	P	Ag
1	71.282	0.829	27.538	0.213	0.138
2	71.894	0.683	27.056	0.208	0.159
3	68.604	0.714	30.292	0.233	0.158
4	67.878	0.775	31.070	0.148	0.130

5	71.303	0.825	27.555	0.185	0.132

Tablas 3.4-1: Resultados en porcentajes de peso y atómico de los puntos analizados para el soporte Al_2O_3.

A partir de los resultados de porcentaje en peso obtenidos para el Al y O, los cuales presentan una variación baja entre sí, puede afirmarse que existe homogeneidad en los mismos. También se valida que los valores son coherentes con lo esperado para este compuesto (en el entorno de 42% Al 59% de O), pero con un apartamiento de composición química de Al_2O_3 mayor a lo esperado, siendo un 52,9% de aluminio y un 47,1% de oxígeno en masa. Esta diferencia puede deberse a varios factores en la obtención de la alúmina comercial y a la presencia de impurezas, como se observan en la tabla (P y Ag). De igual forma se aplicó la técnica MEB en dos modalidades. Por un lado, se seleccionaron puntos de análisis en cada una de las muestras y, por otro lado, se realizó un análisis de tipo longitudinal continuo.

A partir de los cálculos realizados, se determinó la composición teórica de referencia para cada óxido, correspondiente a una carga nominal del 20% sobre Al_2O_3, la cual se utiliza como base para la comparación con los resultados experimentales obtenidos por MEB.

MEB de LaAl

A continuación, se presenta el análisis de los datos obtenidos:

Sección 1:

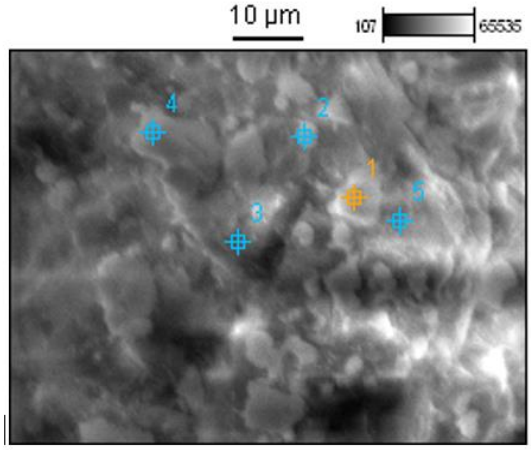


Figura 3.4-2: Imagen de sección 1 de LaAl con la marca de los puntos seleccionados.

Las tablas que surgen a continuación muestran los resultados en porcentaje en peso y porcentaje atómico de los puntos analizados.

Punto de análisis	Elementos (% Peso)				
	O	Al	P	Ag	La
1	51.875	36.199	0.195		11.632
2	55.503	35.762	0.242		8.494
3	44.090	38.752			17.159
4	55.840	39.219	0.260	0.707	3.975
5	44.350	38.502			17.148

Punto de análisis	Elementos (% Atómico)				
	O	Al	P	Ag	La
1	69.359	28.700	0.134		1.791
2	71.329	27.253	0.160		1.257

3	63.857	33.281			2.862
4	69.982	29.145	0.168	0.131	0.574
5	64.131	33.013			2.856

Tablas 3.4-2: Resultados en porcentajes de peso y atómico de los puntos analizados en la sección 1 del LaAl.

Para una carga del 20 % en peso respecto al soporte (0,6 g de óxido sobre 3 g de Al_2O_3), los contenidos de La se calcularon en ~14,2 % en peso y 2,4 % atómico

A partir de los resultados de las tablas 3.4-2, se confirma la presencia de lantano en el catalizador, con valores entre ~4 y 17 % en peso. Esta dispersión entre distintos puntos indica una distribución heterogénea del La sobre la alúmina, típica de materiales preparados por impregnación.

Sección 2:

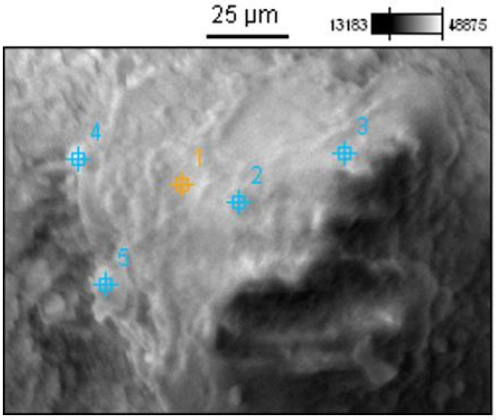


Figura 3.4-3: Imagen de sección 2 de LaAl con la marca de los puntos seleccionados.

Las tablas que surgen a continuación se muestran los resultados en porcentaje en peso y porcentaje atómico de los puntos analizados.

Punto de análisis	Elementos (% Peso)					
	O	K	Si	P	Ag	La
1	53.423	36.218	0.038			10.321
2	51.618	35.494	0.112		0.421	12.355
3	49.914	36.161	0.143		0.443	13.339
4	52.801	35.433		0.247		11.519
5	50.945	37.382				11.674

Punto de análisis	Elementos (% Atómico)					
	O	Al	Si	P	Ag	La
1	70.192	28.218	0.029			1.562
2	69.553	28.360	0.086		0.084	1.918
3	68.338	29.357	0.112		0.090	2.103
4	70.152	27.915		0.169		1.763
5	68.423	29.771				1.806

Tablas 3.4-3: Resultados en porcentajes de peso y atómico de los puntos analizados en la sección 2 del LaAl.

En este segundo punto del catalizador LaAl, los valores de La representados en las tablas 3.4-3, se encuentran entre 10 y 13 % en peso (1,5–2,1 % atómico) con una distribución homogénea en las áreas analizadas. Estos valores son más consistentes con lo calculado.

A continuación, se muestran las imágenes y gráficos resultantes del análisis longitudinal continuo realizado por MEB.

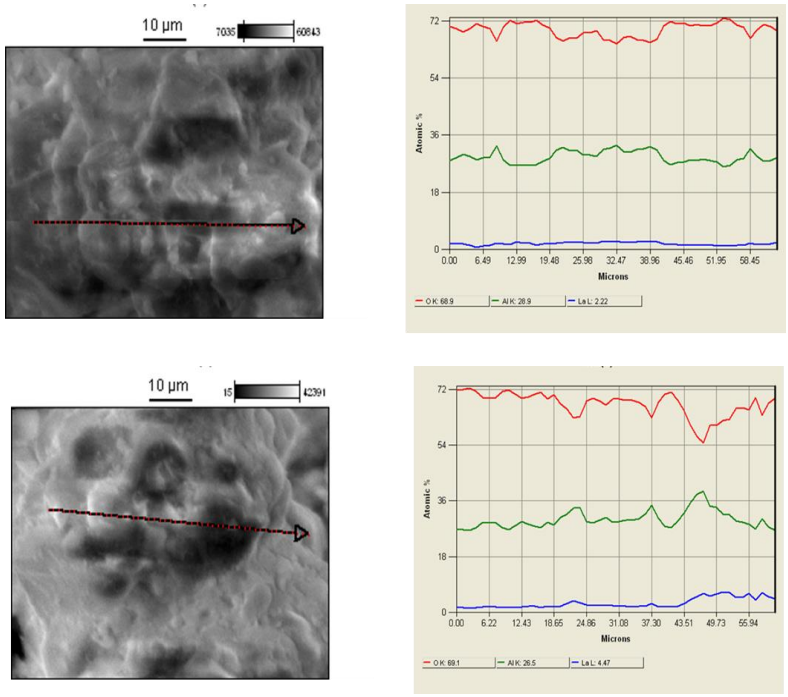


Figura 3.4-4: Imagen de LaAl recorrido en 2 direcciones diferentes.

En ambas gráficas de la Figura 3.4-4, la señal correspondiente a La (línea azul) se mantiene prácticamente constante y con valores muy bajos a lo largo de todo el recorrido, en concordancia con los datos reportados en las tablas de composición atómica (Tablas 3.4-2 y 3.4-3). Este comportamiento sugiere una distribución homogénea del material sobre el soporte.

Sin embargo, en la segunda, se observa un leve incremento hacia el tramo final, lo que podría asociarse a una posible acumulación local de material, aunque igualmente de baja significación.

MEB de CeAl

A continuación, se presenta el análisis de los datos obtenidos:

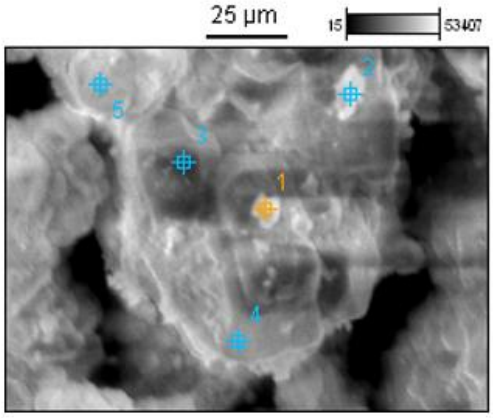


Figura 3.4-5: Imagen de CeAl con la marca de los puntos seleccionados.

Las tablas que surgen a continuación se muestran los resultados en porcentaje de peso y porcentaje atómico de los puntos analizados.

Punto de análisis	Elementos (% Peso)			
	O	Al	Ag	Ce
1	50.522	40.783	0.638	8.058
2	49.766	34.415		15.819
3	48.232	37.540		14.228
4	41.320	38.242		20.438
5	40.856	41.591		17.552

Punto de análisis	Elementos (% Atómico)			
	O	Al	Ag	Ce
1	66.722	31.938	0.125	1.215
2	69.139	28.352		2.509
3	66.880	30.867		2.253
4	62.295	34.187		3.518

5	60.507	36.525		2.968

Tablas 3.4-4: Resultados en porcentajes de peso y atómico de los puntos analizados en la del CeAl.

Para una carga del 20 % en peso respecto al soporte (0,6 g de óxido sobre 3 g de Al_2O_3), los contenidos de Ce se calcularon en ~13,6 % en peso y 2,2 % atómico.

A partir de los resultados representados en las tablas 3.4-4, se confirma la presencia de cerio en el catalizador, con valores entre ~8 y 20 % en peso 1,2–3,5 % atómico, con un promedio cercano al valor de referencia. Esta dispersión entre distintos puntos indica una distribución heterogénea del Ce sobre la alúmina, típica de materiales preparados por impregnación.

A continuación, se muestran las imágenes y gráficos resultantes del análisis longitudinal continuo realizado por MEB.

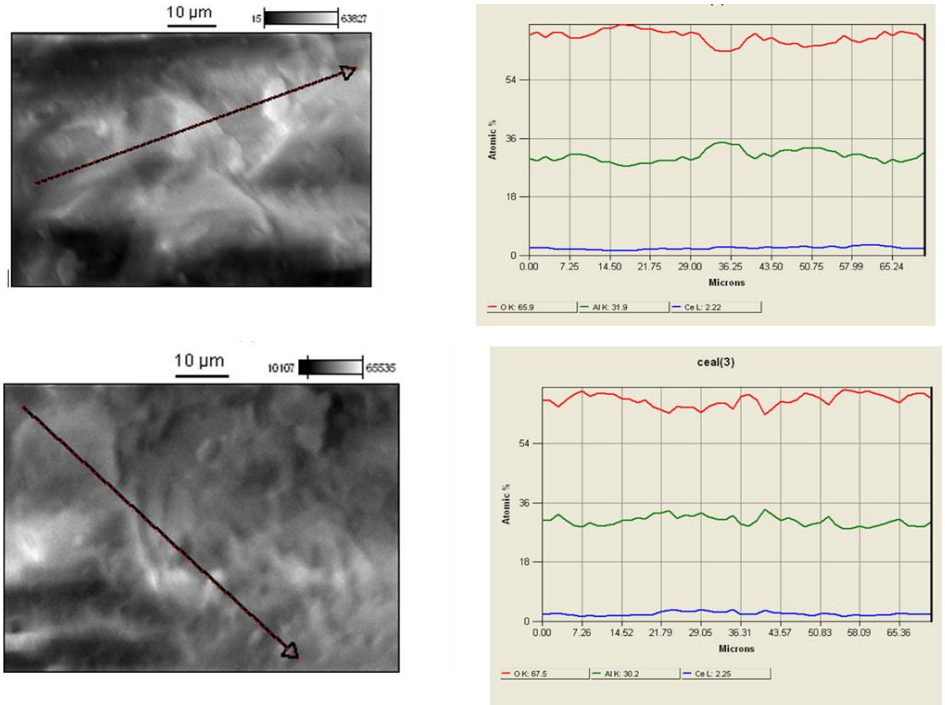


Figura 3.4-6: Imágenes de CeAl recorrido en 2 direcciones diferentes.

En ambas gráficas de la figura 3.4-6, la señal correspondiente a Ce (línea azul) se mantiene prácticamente constante y con valores muy bajos a lo largo de todo el recorrido, lo que concuerda con los datos reportados en las tablas 3.4-4, de composición atómica. Ello sugiere una distribución del material sobre el soporte sin aglomeración.

MEB de PrAL

A continuación, se presenta el análisis de los datos obtenidos:

En el caso de PrAl se analizaron dos secciones para el análisis de los puntos.

Sección 1:

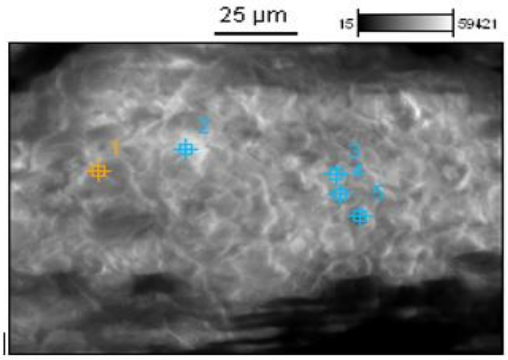


Figura 3.4-7: Imagen de sección 1 de PrAl con la marca de los puntos seleccionados.

Las tablas que surgen a continuación se muestran los resultados en porcentaje de peso y porcentaje atómico de los puntos analizados.

Punto de análisis	Elementos (% Peso)				
	O	Al	P	Ag	Pr
1	57.453	34.532	0.276	0.625	7.114
2	52.534	36.618	0.240		10.608
3	53.369	35.854	0.279		10.499
4	55.122	35.621	0.196	0.331	8.731
5	50.203	38.998			10.799

Punto de análisis	Elementos (% Atómico)				
	O	Al	P	Ag	Pr
1	72.751	25.929	0.180	0.117	1.023
2	69.512	28.731	0.164		1.594
3	70.254	27.987	0.190		1.569
4	71.230	27.295	0.131	0.063	1.281
5	67.337	31.018			1.645

Tablas 3.4-5: Resultados en porcentajes de peso y atómico de los puntos analizados en la del PrAl en la sección 1.

Para una carga del 20 % en peso respecto al soporte (0,6 g de óxido sobre 3 g de Al_2O_3), los contenidos de Pr se calcularon en ~14,2 % en peso y 2,3 % atómico.

A partir de los resultados representados en las tablas 3.4-5, se confirma la presencia de praseodimio en el catalizador, con valores entre ~7 y 11 % en peso 1,0–1,6 % atómico, lo que indica un promedio cercano al valor de referencia. La baja dispersión entre las mediciones indica una presencia relativamente uniforme del elemento, por lo que esta zona puede considerarse representativa y homogénea dentro de la muestra.

Sección 2:

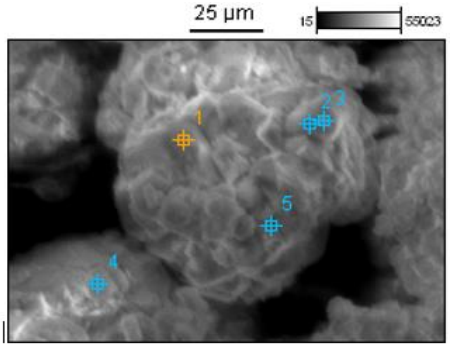


Figura 3.4-8: Imagen de sección 2 de PrAl con la marca de los puntos seleccionados.

Las tablas que surgen a continuación se muestran los resultados en porcentaje en peso y porcentaje atómico de los puntos analizados.

Punto de análisis	Elementos (% Peso)				
	O	Al	P	Ag	Pr
1	55.072	37.784	0.258	0.535	6.351
2	50.083	38.408	0.207		11.303
3	51.604	31.263			17.133
4	54.503	35.265	0.237	0.590	9.405
5	28.017	22.608			49.375

Punto de análisis	Elementos (% Atómico)				
	O	Al	P	Ag	Pr
1	70.235	28.574	0.170	0.101	0.920
2	67.453	30.674	0.144		1.729
3	71.585	25.716			2.699
4	71.068	27.267	0.159	0.114	1.392
5	59.574	28.505			11.921

Tablas 3.4-6: Resultados en porcentajes de peso y atómico de los puntos analizados en la del PrAl en la sección 2.

En la sección 2, en las mediciones representadas en las tablas 3.4-6, se observa nuevamente la presencia de praseodimio, evidenciando en su mayoría, una marcada heterogeneidad. Por otra parte, el punto 5, evidencia el valor más elevado, el cual se diferencia significativamente del resto. Ello sugiere la presencia de una zona puntual enriquecida en óxido de

praseodimio, posiblemente asociada a la formación de aglomerados, mientras que las restantes mediciones reflejan una distribución más baja y dispersa del elemento.

En conjunto, los resultados de ambas secciones indican una distribución heterogénea del praseodimio sobre la alúmina, con regiones relativamente homogéneas y otras con enriquecimiento local. Este comportamiento es coherente con la morfología más rugosa observada en la imagen MEB (figura 3.4-8), que sugiere variaciones locales de composición en la superficie analizada.

A continuación, se muestran las imágenes y gráficos resultantes del análisis longitudinal continuo realizado por MEB.

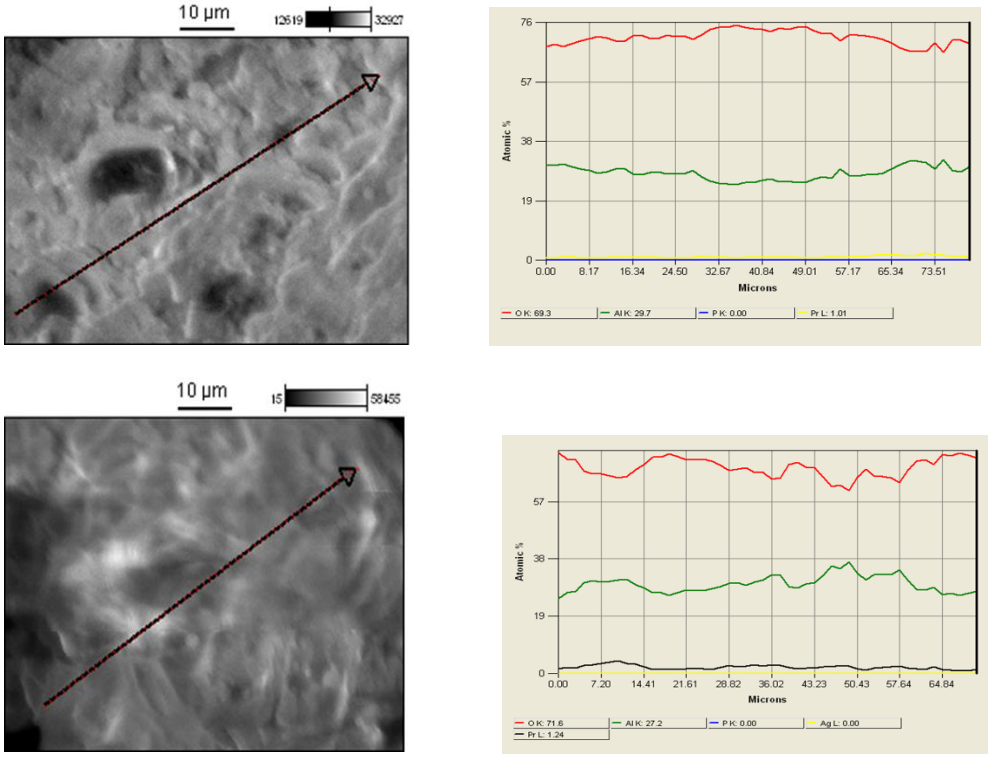


Figura 3.4-9: Imágenes de PrAl recorrido en 2 direcciones diferentes.

En ambas gráficas de la figura 3.4-9, la señal correspondiente a Pr, se mantiene prácticamente constante y con valores muy bajos a lo largo de todo el recorrido, en concordancia con los datos reportados en las tablas 3.4-5 y 3.4-6, de composición atómica. Tal como los otros casos, este comportamiento sugiere una distribución homogénea del material sobre el soporte.

MEB de NdAl

A continuación, se presenta el análisis de los datos obtenidos:

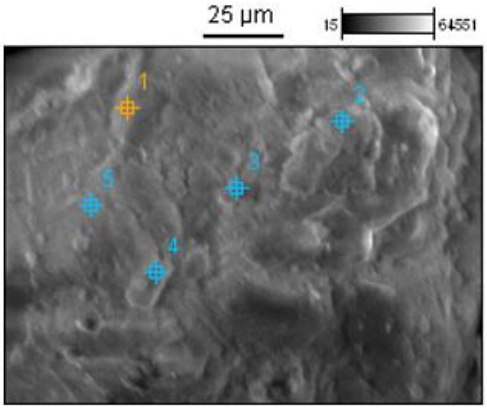


Figura 3.4-10: Imagen de sección de NdAl con la marca de los puntos seleccionados.

Las tablas que surgen a continuación se muestran los resultados en porcentaje en peso y porcentaje atómico de los puntos analizados.

Punto de análisis	Elementos (% Peso)				
	O	Al	P	Ag	Nd
1	56.081	33.718	0.227	0.481	9.493
2	52.128	33.370	0.173		14.330
3	49.496	35.099	0.177	0.275	14.952
4	52.135	40.901	0.236	0.614	6.115

5	54.145	34.656	0.233	0.395	10.571

Punto de análisis	Elementos (% Atómico)				
	O	Al	P	Ag	Nd
1	72.534	25.860	0.152	0.092	1.362
2	70.832	26.887	0.121		2.160
3	68.649	28.867	0.127	0.057	2.300
4	67.463	31.384	0.158	0.118	0.878
5	71.200	27.023	0.158	0.077	1.542

Tablas 3.4-8: Resultados en porcentajes de peso y atómico de los puntos analizados en la del NdAl.

Para una carga del 20 % en peso respecto al soporte (0,6 g de óxido sobre 3 g de Al_2O_3), los contenidos de Nd se calcularon en ~14,3 % en peso y 2,3 % atómico.

A partir de los resultados en las tablas 3.4-7, se confirma la presencia de neodimio en el catalizador, con valores entre ~6 y 15 % en peso (0,9–2,3 % atómico), con un valor de referencia. Estos datos indican una distribución moderadamente heterogénea y sin evidencia de segregación masiva del óxido.

A continuación, se muestran las imágenes y gráficos resultantes del análisis longitudinal continuo realizado por MEB.

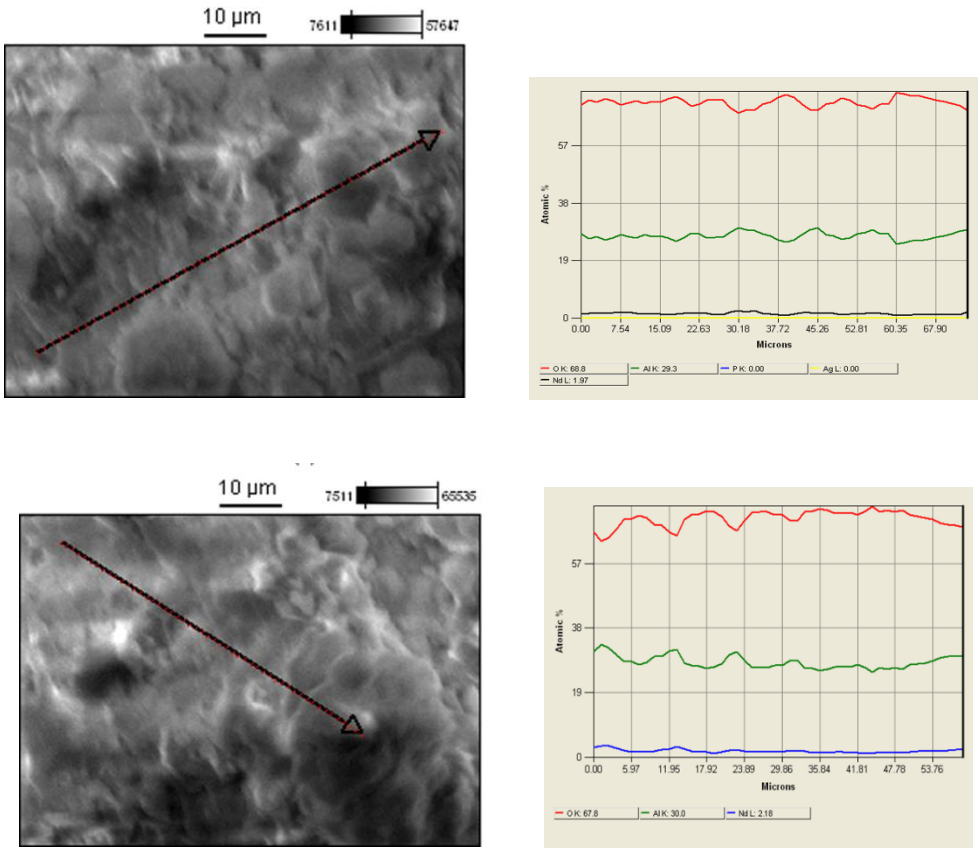


Figura 3.4-11: Imágenes de NdAl recorrido en 2 direcciones diferentes.

En ambas gráficas de la figura 3.4-11, la señal correspondiente a Nd se mantiene prácticamente constante y con valores muy bajos a lo largo de todo el recorrido, en concordancia con los datos reportados en la tabla 3.4-8 de composición atómica. Este comportamiento sugiere una adecuada y homogénea distribución del material sobre el soporte, sin aglomeración.

MEB de SmAl

A continuación, se presenta el análisis de los datos obtenidos:

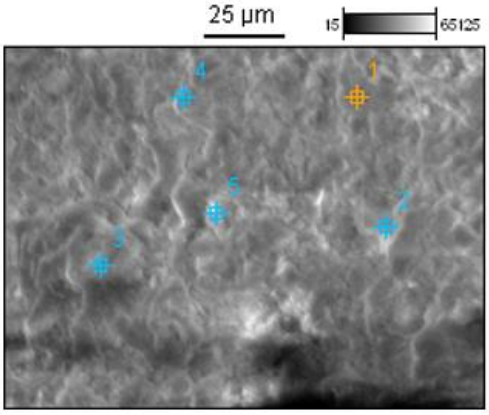


Figura 3.4-12: Imagen de sección de SmAl con la marca de los puntos seleccionados.

Las tablas que surgen a continuación se muestran los resultados en porcentaje en peso y porcentaje atómico de los puntos analizados.

Punto de análisis	Elementos (% Peso)				
	O	Al	P	Ag	Sm
1	51.489	35.505	0.223		12.783
2	47.527	34.863			17.604
3	51.867	36.195		0.460	11.478
4	55.318	34.562	0.269		9.851
5	51.011	36.172			12.817

Punto de análisis	Elementos (% Atómico)				
	O	Al	P	Ag	Sm
1	69.563	28.444	0.156		1.837
2	67.822	29.501			2.672
3	69.509	28.763		0.091	1.636

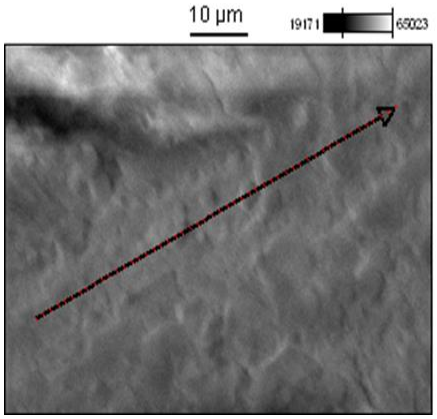
4	71.842	26.616	0.181		1.361
5	69.098	29.055			1.847

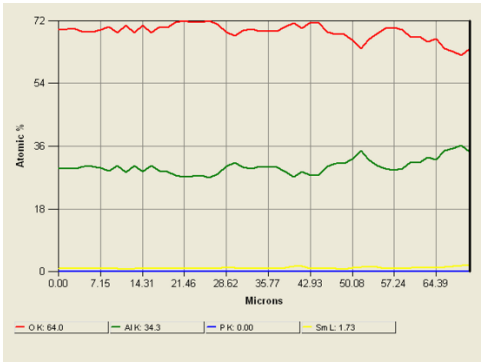
Tablas 3.4-9: Resultados en porcentajes de peso y atómico de los puntos analizados en la del SmAl.

Para una carga del 20 % en peso respecto al soporte (0,6 g de óxido sobre 3 g de Al_2O_3), los contenidos de Sm se calcularon en ~14,4 % en peso y 2,2 % atómico.

A partir de los resultados presentados en las tablas 3.4-8 se confirma la presencia de samario en el catalizador, con valores entre ~10 y 17 % en peso (1,3–2,7 % atómico), con un promedio cercano al valor de referencia. La variación entre puntos indica una distribución mayormente homogénea, con zonas puntuales enriquecidas en samario.

A continuación, se muestran las imágenes y gráficos resultantes del análisis longitudinal continuo realizado por MEB.





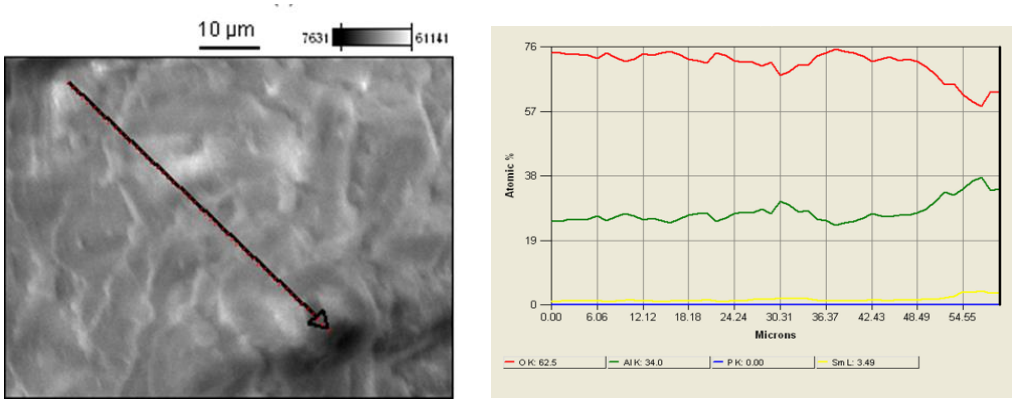


Figura 3.4-13: Imágenes de SmAl recorrido en 2 direcciones diferentes.

En ambas gráficas de la figura 3.4-10, la señal correspondiente a Sm se mantiene prácticamente constante y con valores muy bajos a lo largo de todo el recorrido en concordancia con los datos reportados en la tabla 3.4-9 de composición atómica. Este comportamiento sugiere una distribución homogénea.

Comparando todos los catalizadores soportados en alúmina, LaAl, CeAl, NdAl y SmAl muestran, en general, variaciones que se mantienen dentro de rangos acotados y sin picos que indiquen enriquecimientos localizados marcados. La excepción es el catalizador PrAl, que presenta diferencias más pronunciadas entre mediciones y evidencias de micro-acumulaciones.

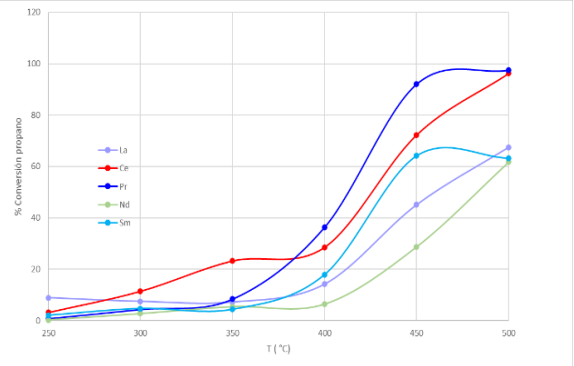
A partir de los ensayos por Análisis Térmico y por DRX, se comprobó la preparación de los óxidos que se quería preparar. Asimismo, se observó un efecto en las propiedades texturales de los catalizadores soportados, lo que indicaría un beneficio en su comportamiento catalítico. Las imágenes MEB demostraron que, en todos los casos, fue posible evidenciar la presencia de las especies activas en la superficie de la alúmina, aunque con cierta heterogeneidad.

4. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Para esta reacción se trabajó en un reactor de lecho fijo, en flujo continuo, a presión atmosférica, variando la temperatura en saltos de 50°C en el intervalo de 200°C a 500°C. La mezcla de reacción fue $C_3H_8/O_2/Ar$ en proporciones de 10/10/80 y el flujo total fue de 50 mL/min, medido a temperatura ambiente. Se empleó una masa de catalizador de 0.5 g, tanto para los óxidos másicos como para los soportados (como se detalló en la sección Experimental).

4.1. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN ÓXIDOS MÁSICOS

Se realizaron tomas de gases a la entrada y salida del reactor, se analizó su composición por cromatografía de gases y se determinaron las curvas Light-Off El gráfico siguiente presenta los resultados de porcentaje de conversión en función de la temperatura de las reacciones de oxidación para cada catalizador y la tabla que luce a continuación resume las temperaturas características T_{50} y T_{80} para todos los sistemas analizados. Estas son las temperaturas a las cuales se alcanza una conversión del 50 % y 80 %, respectivamente, y se utilizan como parámetros para comparar la actividad catalítica.



Catalizador	T_{50} (°C)	T_{80} (°C)
La	461	–
Ce	425	466
Pr	418	439
Nd	482	–
Sm	435	–

Gráfico 4.1-1: Evaluación catalítica óxidos másicos y Tabla 4.1-1: T_{50} y T_{80} para los catalizadores en su forma másica.

En el gráfico y la tabla se compara la conversión de propano en función de la temperatura para los óxidos másicos, de los que surge que presentan muy poca

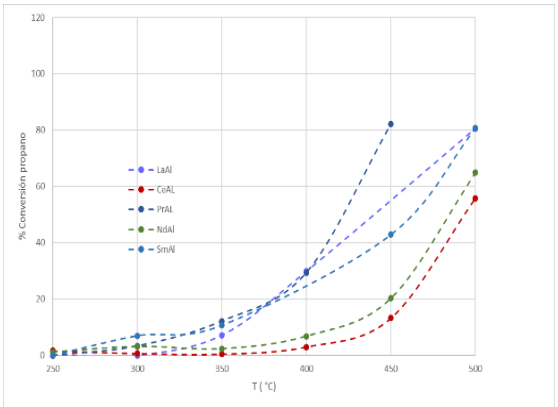
actividad a temperaturas menores a 350 °C y que se activan progresivamente. Se evidencia que Pr es el catalizador que se activa primero a menor temperatura (T_{50} = 418 °C) y que La y Nd son los menos reactivos del conjunto (se activan a temperaturas más elevadas, con T_{50} de 461 °C y 482 °C).

A T_{80} solo Pr y Ce alcanzan este nivel de conversión dentro del rango evaluado, a 439 °C y 466 °C, respectivamente. También se puede decir que: Pr y Ce son los únicos que alcanzan casi 100% de conversión a 500 °C. En cambio, para La, Nd y Sm se llega a menos de 70% de conversión de Propano a 500 °C.

De manera general a partir de estos datos, se puede ver que la reactividad en orden decreciente es: Pr > Ce > Sm > La > Nd. Estos resultados son coherentes ya que Pr, Ce y Sm pueden presentar diferentes estados de oxidación lo que influye en el proceso de oxidación catalítica, en cambio el La y el Nd al presentar un estado de oxidación estable no induce a la realización de los procesos redox necesarios.

4.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN ÓXIDOS SOPORTADOS EN AL_2O_3

A continuación, se presentan la gráfica y tabla correspondiente a los óxidos soportados, de forma similar a los másicos.



Catalizador	T_{50} (°C)	T_{80} (°C)
LaAl	441	499
CeAl	493	–
PrAl	425	448
NdAl	483	–
SmAl	459	499
Al	–	–

Gráfico 4.2-1: Evaluación catalítica óxidos soportados y Tabla 4.2-1: T50 y T80 para los catalizadores soportados.

Todos los sistemas muestran conversiones bajas a temperaturas inferiores a 350°C, con una activación progresiva a mayores temperaturas.

PrAl y LaAl presentan las conversiones más elevadas a altas temperaturas y SmAl muestra un comportamiento intermedio, con las menores T_{50} de la serie. CeAl y NdAl exhiben una activación más tardía (T_{50} = 493 °C y 483° respectivamente, las mayores en la serie), y conversiones limitadas, lo que evidencia que el efecto del soporte depende, en gran medida, de la naturaleza del óxido.

A T_{80}, solo La, Pr y Sm alcanzan este nivel de conversión dentro del rango evaluado, a 499 °C, 448 °C y 499 °C, respectivamente.

De manera general a partir de estos datos, se puede ver que la reactividad en orden decreciente es: PrAl > LaAl > SmAl > NdAl > CeAl. Estos resultados presentan cierta anomalidad ya que era esperable que el CeAl tuviera una reactividad mayor en comparación con LaAl, la baja reactividad de CeAl puede deberse a que la muestra empleada para la realización del ensayo catalítica presento cierta heterogeneidad, con una menor proporción de fase activa que la esperada. En los resultados de MED-EDS si bien en la mayoría de los puntos se detectó una cantidad homogénea de porcentaje de Ce no fue así en uno de los puntos, siendo menor en este.

Comparación de evaluación catalítica (EC) en óxidos másicos y soportados en alúmina para cada sistema

EC en La vs LaAl

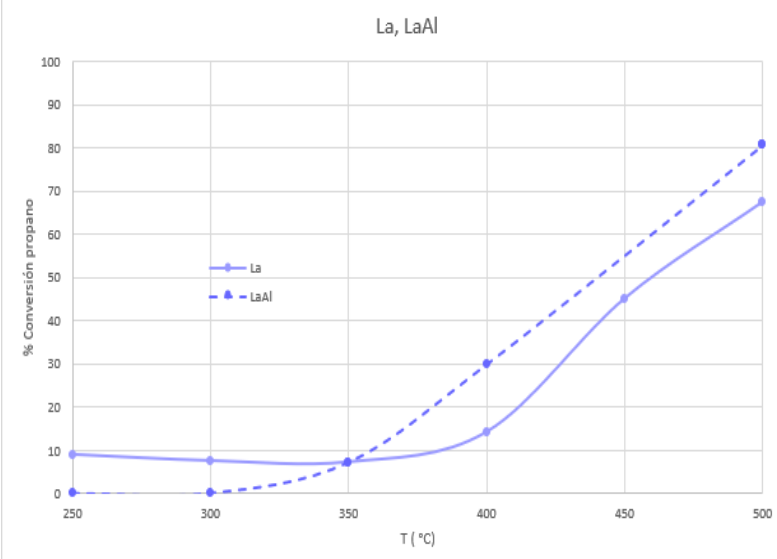


Gráfico 4.2-2: Conversión de propano con la temperatura para los catalizadores La y LaAl.

Se observa que La presenta una actividad catalítica creciente. Entre 250 y 300 °C, la conversión es baja; de 300 a 400 °C, la conversión aumenta moderadamente y, a partir de 400 °C, la conversión se incrementa y alcanza valores más elevados.

En el caso de LaAl, entre 250 y 350 °C, la conversión se mantiene casi nula. Sin embargo, entre 350 y 400 °C, comienza a incrementarse lentamente y, a partir de 400 °C, la actividad mejora de forma más significativa.

Este comportamiento sugiere que LaAl requiere temperaturas más altas para activarse y, aunque su actividad aumenta con la temperatura, no alcanza la eficiencia de La. Si bien ambos sistemas presentan valores de T_{50} cercanos, se observa que LaAl presenta un T_{50} ligeramente inferior al de La (441 °C vs 461 °C), según la lectura del gráfico, lo que indicaría una leve mejora en la temperatura de activación al incorporar el soporte, pero no el desempeño global.

Sin embargo, esta diferencia no se traduce en una mejora significativa en la conversión global, ya que La alcanza mayores niveles de actividad a temperaturas más elevadas. A su vez, LaAl alcanza T_{80} a 499 °C, lo que indica que puede lograr mayores conversiones, aunque a temperaturas más elevadas. Se puede inferir que La presenta una mayor cantidad de sitios activos accesibles para la conversión del propano. Por otro lado, la presencia de Al_2O_3 podría estar diluyendo o estabilizando la fase activa de La, lo que resulta en una disminución de la actividad catalítica.

EC en Ce vs CeAl

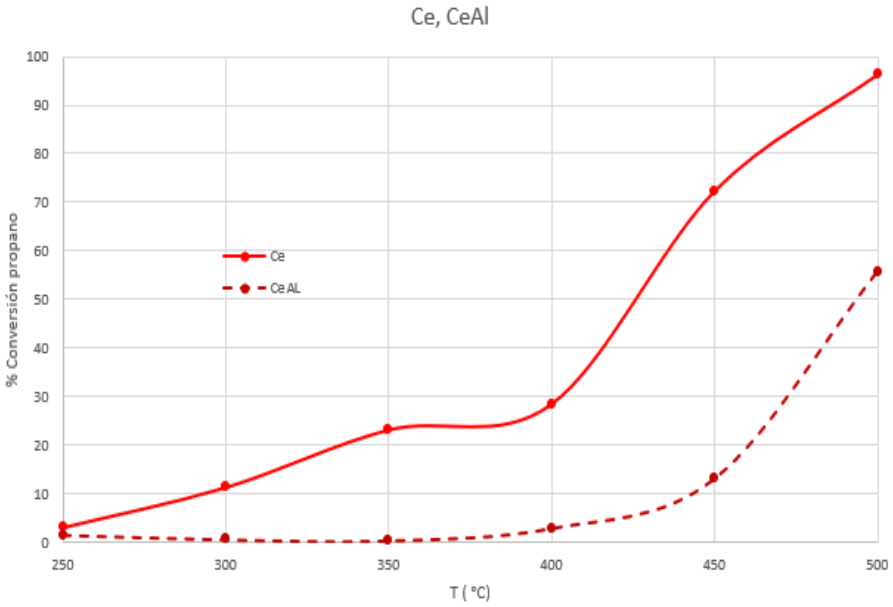


Gráfico 4.2-3: Conversión de propano con la temperatura para los catalizadores Ce y CeAl.

Se observa que Ce es muy activo, especialmente a altas temperaturas. De 250–300 °C se evidencia una conversión baja pero creciente; de 300–400 °C surge un aumento moderado, con una ligera meseta. A partir de 400 °C se observa un incremento muy fuerte de la conversión.

Por su parte, CeAl, de 250–350 °C se evidencia una conversión prácticamente nula, de 350–400 ° comienza a activarse lentamente y a partir de 400 °C la conversión aumenta de forma más marcada.

Podemos inferir que CeAl necesita temperaturas más altas para activarse y nunca alcanza la actividad de Ce. Este comportamiento confirma que el Ce másico es notablemente más activo (T_{50} = 425 °C) que CeAl (T_{50} = 493 °C). Ello puede interpretarse como que el Ce másico posee más sitios activos accesibles.

A su vez, la carga incorporada en el sistema soportado no permite alcanzar la misma conversión, lo que podría estar asociado a una baja dispersión de la fase activa sobre la alúmina. Como se mencionó previamente, en el caso de CeAl el área superficial (SBET) no aumenta significativamente y los análisis de DRX evidencian la presencia de una estructura cristalina, lo que sugiere la formación de aglomerados.

Esto implicaría una menor accesibilidad de los sitios activos y, en consecuencia, una disminución en la eficiencia catalítica del sistema.

EC en Pr vs PrAl

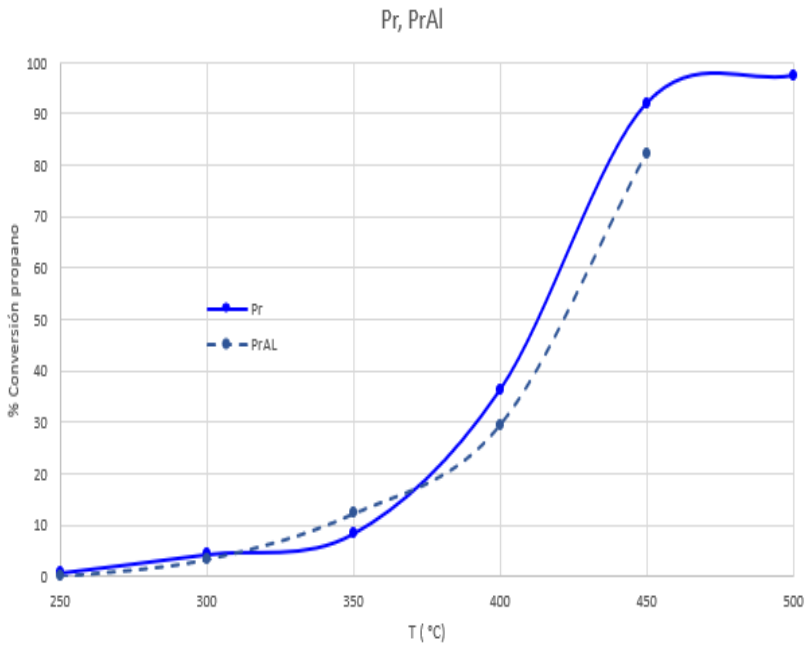


Gráfico 4.2-4: Conversión de propano con la temperatura para los catalizadores Pr y PrAl.

Se observa que Pr presenta una elevada actividad, especialmente a temperaturas medias y altas. Entre 250–300 °C la conversión es muy baja, pero comienza a incrementarse levemente; en el rango 300–350 °C el aumento es aún moderado. A partir de 400 °C se produce un incremento muy marcado de la conversión y alcanza valores cercanos al 100 % alrededor de 460 °C, manteniéndose prácticamente constante a temperaturas superiores.

Por su parte, PrAl muestra una activación más lenta. Entre 250–300 °C la conversión es prácticamente nula; de 300–400 °C comienza a aumentar de forma gradual. A partir de 400 °C la conversión se incrementa de manera más pronunciada, aunque sin alcanzar los valores observados para Pr en todo el rango de temperaturas estudiado.

Se evidencia una muy buena concordancia en actividad temprana (418 vs 425 °C) y se mantiene como uno de los materiales más activos.

Asimismo, la T_{80} de PrAl (448 °C) sigue la tendencia de Pr. Ello podría explicarse en que PrAl requiere temperaturas más altas para activarse y presenta una menor actividad global que Pr, y que la incorporación del soporte reduciría la actividad catalítica. Cabe destacar que el valor de conversión a 500 °C para PrAl fue descartado del análisis debido a una anomalía en los datos experimentales.

EC en Nd vs NdAl

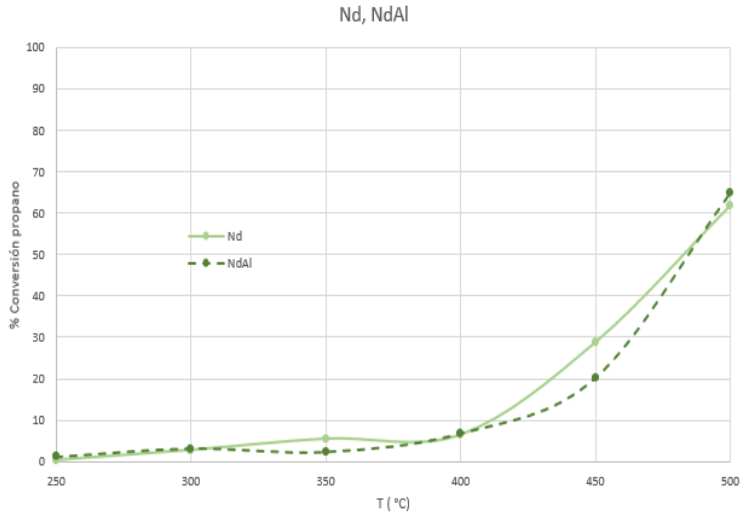


Gráfico 4.2-5: Conversión de propano con la temperatura para los catalizadores Nd y NdAl.

Se observa que Nd presenta una actividad catalítica baja a moderada, incluso a temperaturas elevadas. En el rango de 250–300 °C la conversión es muy baja y apenas creciente; entre 300–350 °C se mantiene prácticamente constante, con un leve aumento. A partir de 400 °C comienza a observarse un incremento más marcado que se intensifica entre 450–500 °C, aunque sin alcanzar conversiones elevadas.

Por su parte, NdAl muestra un comportamiento similar a bajas temperaturas. Entre 250–350 °C la conversión es prácticamente nula; a partir de 400 °C comienza a activarse progresivamente y entre 450–500 °C se observa que alcanza valores levemente superiores a Nd a la temperatura más alta evaluada. Ambos presentan T_{50} prácticamente idénticos (482–483 °C), lo que confirma, en este caso, que el soporte no mejora ni empeora significativamente su reactividad inicial.

Ambos sistemas requieren temperaturas altas para activarse. La ligera mejora de NdAl a altas temperaturas podría asociarse a una mejor dispersión o estabilización del Nd sobre Al_2O_3, aunque la capacidad redox limitada del Nd y una menor densidad de sitios activos explicarían las bajas conversiones alcanzadas.

EC en Sm vs SmAl

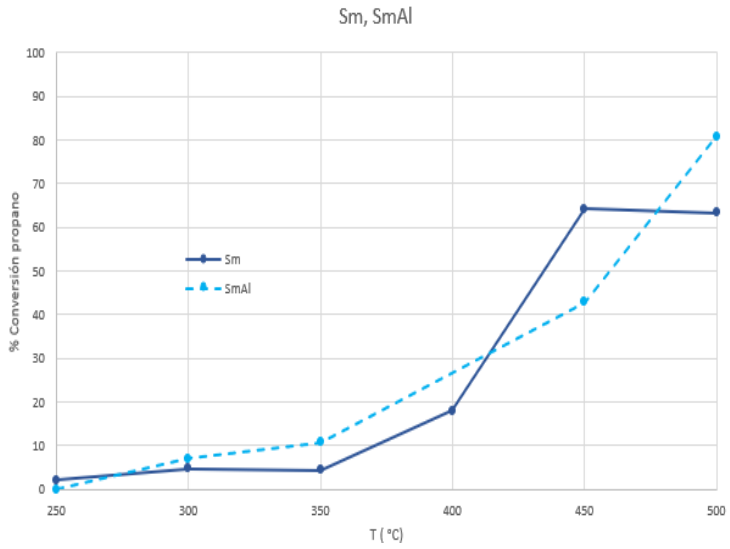


Gráfico 4.2-6: Conversión de propano con la temperatura para los catalizadores Sm y SmAl.

Sm presenta una actividad catalítica moderada. En el rango de 250–300 °C la conversión es baja y aumenta levemente; entre 300–350 °C se mantiene prácticamente constante. A partir de 400 °C se observa un incremento significativo de la conversión (alcanzando valores elevados alrededor de 450 °C) pero que luego se estabilizan.

Por su parte, SmAl muestra una activación más progresiva. Entre 250–300 °C la conversión es ligeramente superior a la de Sm; de 300–400 °C el aumento es gradual. A partir de 400 °C la conversión se incrementa de forma más marcada y continúa aumentando hasta 500 °C y alcanza valores superiores a los de Sm.

Es decir, Sm alcanza una conversión elevada pero tiende a estabilizarse y SmAl continúa incrementando su actividad, lo que podría asociarse a una mejor dispersión del Sm y mayor estabilidad térmica de los sitios activos en presencia del soporte.

El soportado desplaza la T_{50} hacia valores mayores (435 → 459 °C). Sin embargo, SmAl presenta T_{80} en 499 °C, lo que evidencia que logra niveles de conversión altos, aunque más tardíamente. Puede inferirse que la incorporación de Al_2O_3 modifica el comportamiento catalítico, favoreciendo una activación más gradual y sostenida.

El estudio comparativo evidencia diferencias significativas en la actividad catalítica y en la temperatura de activación para la conversión de propano.

Ce y Pr presentan la mayor actividad global, con un aumento abrupto de la conversión a partir de ~400 °C y alcanzando valores elevados, lo que se asocia a su alta capacidad redox y mayor disponibilidad de sitios activos, aunque esta tendencia se modifica en los sistemas soportados, donde se observan variaciones en el orden de reactividad en función de la interacción con el soporte. En contraste, Sm y La muestran una actividad intermedia y Nd exhibe la menor actividad en todo el rango de temperaturas evaluado.

La incorporación de Al_2O_3 modifica el comportamiento catalítico dependiendo de cada óxido. En el caso de Ce y Pr, el soporte tiende a enlentecer la actividad, probablemente por dilución del óxido o disminución de la accesibilidad de los sitios redox por acumulación en puntos específicos. Por el contrario, para Sm y La, el soporte favorece una activación más progresiva y una mayor conversión

a altas temperaturas, lo que puede atribuirse a una mejor dispersión y estabilidad térmica de los sitios activos. En el caso de Nd, el efecto del soporte es limitado y sólo se observa una leve mejora a temperaturas elevadas. En conjunto, estos resultados confirman que la naturaleza del catalizador y su interacción con el soporte son factores determinantes en la actividad catalítica y el mecanismo de activación del sistema.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas (térmica, estructural, textural y morfológica) de los sistemas estudiados permitieron analizar el desempeño catalítico en relación con los factores más influyentes en su actividad catalítica.

El análisis termogravimétrico (TGA) mostró que todos los precursores alcanzan masa constante a temperaturas cercanas a 700 °C, lo que asegura la formación de los correspondientes óxidos. En el caso de los sistemas soportados, la descomposición térmica se desplazada hacia temperaturas ligeramente más bajas. Lo que facilita la descomposición térmica y reduce la energía necesaria para formar el óxido indicando una posible interacción soporte-fase activa.

La difracción de rayos X (DRX) permitió establecer diferencias claras entre catalizadores másicos y soportados. Mientras que los óxidos másicos presentan estructuras altamente cristalinas, los soportados muestran una disminución de la intensidad y un ensanchamiento de los picos de difracción, asociados a una mayor dispersión de la fase activa, y/o a la ausencia de formación de cristales definidos, debido al grado amorfo que aporta la estructura de alúmina. No obstante, en el caso particular de CeO_2/Al_2O_3 se observan picos correspondientes a una estructura cristalina del CeO_2, lo que indica un comportamiento diferente respecto al resto de los sistemas soportados.

El análisis textural mediante fisisorción de N_2 mostró que los catalizadores soportados presentan áreas superficiales significativamente mayores que los óxidos másicos, lo que favorece la adsorción del propano y aumenta la probabilidad de interacciones efectivas sobre la superficie catalítica, aunque este efecto depende del sistema considerado. En particular, para el caso de

CeAl no se observa un aumento significativo del área SBET, mientras que en sistemas como PrAl sí se evidencia un incremento más marcado. Por otro lado, este aumento de área no siempre se traduce en una mejora de la actividad catalítica, lo que sugiere que no sólo la superficie específica sino también la naturaleza y accesibilidad de los sitios activos son determinantes en el desempeño catalítico.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) confirmó que los óxidos se encuentran bien distribuidos sobre la superficie de la alúmina, sin evidencia de grandes aglomerados, aunque en algunos sistemas particulares como CeO_2/Al_2O_3 los resultados de DRX sugieren la posible formación de sitios cristalinos de mayor tamaño, en concordancia con los valores de área SBET obtenidos. Esta asegura que la mayor parte de la fase activa esté accesible para participar en la reacción, sin limitaciones significativas.

En conjunto, los resultados de caracterización indican que el mejor desempeño catalítico de los materiales soportados no depende exclusivamente de la naturaleza química del lantánido, sino de la sinergia con el soporte. Este contribuye al incremento del área superficial, puede favorecer la dispersión de la fase activa en algunos sistemas y modula su estructura, lo que da lugar a catalizadores térmicamente estables y altamente accesibles, aunque este efecto no es uniforme para todos los sistemas estudiados.

De este modo, la integración de las distintas técnicas de caracterización permite concluir que la actividad catalítica observada está estrechamente vinculada con la estabilidad térmica, la dispersión estructural y la accesibilidad superficial de los catalizadores. Si bien en algunos casos el uso de alúmina como soporte contribuye a mejorar la conversión a altas temperaturas (como en los sistemas SmAl y LaAl, que alcanzan valores elevados de T_{80}), en otros sistemas el efecto es limitado o incluso desfavorable.

Esto podría estar asociado a que la carga utilizada (20 %) no es suficiente para saturar la superficie del soporte, lo que limita la formación de sitios activos efectivos y explica por qué, en ciertos casos, los catalizadores soportados no superan el desempeño de los óxidos másicos.

En este sentido, no se observa un comportamiento generalizado del soporte, sino que su efecto depende fuertemente de la naturaleza del óxido y del tipo de interacción establecida entre ambos, pudiendo tanto mejorar como perjudicar el desempeño catalítico. En particular, mientras que en algunos sistemas la alúmina favorece la dispersión de la fase activa y mejora la accesibilidad de los sitios reactivos, en otros puede generar efectos de dilución o formación de agregados que reducen la actividad. En conjunto, los resultados obtenidos indican que la actividad catalítica no depende exclusivamente del área superficial, sino de una combinación de factores que incluyen la dispersión estructural, la accesibilidad de los sitios activos y las propiedades redox de cada sistema, evidenciando la complejidad de los fenómenos involucrados en la combustión catalítica de propano.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Araiza, D.G. y Zanella, R. (2024). El fascinante mundo de los catalizadores heterogéneos: Descubriendo los sitios activos, el lugar donde suceden las reacciones. *Revista Materiales Avanzados,* 40, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, 103-109.

De los Santos, C., Gómez, D., Vidal, H., Gattica, J.M., Sergio, M., Castiglioni, J. (año) Combustión completa de propano sobre catalizadores a base de dióxido de cerio de alta superficie específica. SECAT 13, 335-336.

Depraiter, L. y Goutte,S. (2023) -The role and challenges of Rare Earths in the Energy Transition.*Elsevier*

Di Prinzio, A., y NG Lee, Y. (2008). Preparación y caracterización de soportes catalíticos esféricos de y-alúmina. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, *23*(4), 47-54. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0798-40652008000400005&lng=es&tlng=es

Ferney Velandia, C. y Mikel F. Hurtado M. (2017). Difracción de rayos X: un mundo de aplicaciones por descubrir. *Ingeciencia*, 2, Facultad de Ingeniería y Ciencias Básicas, Universidad Central de Colombia, 67 -75.

Haines, P.J. (1995). *Thermal Methods of Analiysis. Principles, applicationes and Problems*, Blakie Academic and Professional, Glasgow.

Hussein, G.A.M., Buttrey, D.J., DeSanto Jr, P., A.A. Abd-Elgaber, A.A., Heba Roshdy, Myhoub, Ali Y.Z. (2003) Formation and characterization of samarium oxide generated from different precursors. *Thermochimica Acta 403,* Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp 27-36.

https://sci-hub.ru/10.1016/s0040-6031(02)00535-x.

ICDD. International Centre for Diffraction Data

Jerez, J. M. (2012). *Materiales basados en óxido de cerio. Aplicación en pilas de combustible de óxidos sólidos y en catálisis* (tesis doctoral) Soportes audiovisuales e informáticos. Serie Tesis doctorales. Servicio de publicación. Universidad de la Laguna.

Myronyuk, I. F., Mandzyuk, V. I., Sachko, V. M., & Gun'ko, V. M. (2016). Structural and morphological features of disperse alumina synthesized using aluminum nitrate nonahydrate. *Nanoscale Research Letters*, *11*(1).

Nair, J., Nair, P., Mizukami, F., van Ommen, J. G., Doesburg, G. B. M., Ross, J. R. H., & Burggraaf, A. J. (2000). Pore Structure Evolution of Lanthana–Alumina Systems Prepared through Coprecipitation. *Journal of the American Ceramic Society*, *83*(8),1942-1946.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01494.x

Pina M., Hirsuta S., Menendez M., Santamaría J. (2001). *El reactor de membrana catalítica como eficiente contactor gas-sólido en la combustión de COVs* Ediciones CYTED. 55.

Ramasamy, D., Mohanesen, K., Maria, R., Samykano, M., Kadirgama, K., & Rahman, M. M. (2020). Analysis of alumina particles size and shape formation from developed planetary ball mill. In *IOP Conference Series: Materials Science and*

Engineering (Vol. 736, No. 5, p. 052032). IOP Publishing.

Real Sociedad Española de Química. (2019a). Z = 57, lantano, La Primer elemento de las tierras raras. *Anales de Química.*

Real Sociedad Española de Química. (2019b). Z = 58, cerio, Ce. El elemento químico en el que la tabla periódica se hace tridimensional. *Anales de Química.*

Real Sociedad Española de Química. (2019c). Z = 59, praseodimio, Pr. El gemelo verde. *Anales de Química.*

Real Sociedad Española de Química. (2019d). Z = 60, neodimio, Nd. El nuevo gemelo más "atractivo"*. Anales de Química. Anales de Química.*

Real Sociedad Española de Química. (2019e). Z = 62, samario, Sm. El primer elemento químico con nombre de persona. *Anales de Química.*

Sánchez Montero, J. M. y Alcántara León, A.R. (2009). Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. *Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia*. https://files01.core.ac.uk/download/pdf/230313907.pdf

Sing, K.S.W., D. H. Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Perrotti, R.A., Rouqueron, J., Siemienwska, T., (1984) Reporting Physisorption data for gas/solid systems (with special reference to the determination of Surface área and porosity, Recommendations 1984, Pure and Application Chemistry, IUPAC, 57, 4, 603—619.

Strydom, CA, Van Vuuren, C.P (1988). The Thermal Descomposition of Lanthanum (III), Praseodymium (III) and Europium (III) nitrates. *Thermochimica Acta*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp 277-283.

https://sci-hub.ru/10.1016/0040-6031(88)87030-8

Zhang, L., Wu, Wang, Y., Li, M. (2016). Synthesis and characterization of mesoporous alumina with high specific area via coprecipitation method. *Vacuum*, *133*, 1-6.

7. ANEXOS

7.1. ANEXO. CALCULO MASA TEÓRICA EN ÓXIDOS MÁSICOS Y SOPORTADOS PARA TGA

Se calculó la cantidad teórica de óxido obtenido a partir de la descomposición de cada nitrato hidratado, tanto para las muestras másicas como soportadas.
Para evaluar si los óxidos formados coincidían con los esperados, se calcularon las masas teóricas y se compararon con la masa inicial colocada de óxido a partir de los datos de TGA. Se tomó como referencia la masa remanente por encima de los 150 °C para evitar errores debidos a la presencia de agua de hidratación.

La reacción global que resume este proceso de calcinación puede representarse de forma general no estequiométrica como:

$$Ln(NO_3)_3.6H_2O\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow Ln_xO_y\ (s) + NO_2\ (g)$$

La siguiente tabla resume los óxidos teóricos esperados para cada lantánido. Esta base permitió comparar luego si los resultados experimentales coinciden con lo calculado.

Lantánido (Ln)	**Nitrato de partida**	**Óxido obtenido**
Lantano	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	La_2O_3
Cerio	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	CeO_2
Praseodimio	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Pr_6O_{11}
Neodimio	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Nd_2O_3
Samario	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sm_2O_3

Se presenta a continuación el cálculo detallado para el caso del Lantano y luego análogamente se replica con el resto para obtener todos los resultados de todos los restantes casos.

MÁSICO			
Masa Inicial	15,8193		
Pérdida agua	3,25125		
Perdida masa total seca	6,492		
% de perdida seca	51,65479132		
Masa inicial seca	**12,56805**	X % La(NO3)3 Y% alumina	
Masa final	6,07605	Z %La2O3 Y % Alumina	
Calculo teórico			
Z %La2O3 Y % Alumina	Z		
Z	100		
Y	0		
Masa La2O3	6,07605		
Moles de La2O3	0,018648659		
Moles de La(NO3)3	0,037297317		
Masa de La(NO3)3	12,11860701		
Masa de Alumina	0		
Masa total incial seca	**12,11860701**	Diferencia teori	0,449442991
		%	**3,57607577**
PM La2O3	325,817		
PM La(NO3)3	324,919		

Soportado			
Masa Inicial	15,2764		
Pérdida agua	1,241829		
Perdida masa total seca	2,449		
% de perdida seca	17,44977		
Masa inicial seca	**14,03457**	X % La(NO3)3 Y% alumina	
Masa final	11,58557	Z %La2O3 Y % Alumina	
Calculo teórico			
Z %La2O3 Y % Alumina	Z		
Z	20		
Y	80		
Masa La2O3	2,317114		
Moles de La2O3	0,007112		
Moles de La(NO3)3	0,014223		
Masa de La(NO3)3	4,621456		
Masa de Alumina	9,268457		
Masa total incial seca	**13,88991**	Diferencia teorico real	0,1446584
		%	**1,0307292**
PM La2O3	325,817		
PM La(NO3)3	324,919		

Tabla con los resultados para todos los óxidos:

Especie	MÁSICOS			SOPORTADOS		
	mg inicial Teórico	mg inicial Exp.	Dif. (%)	mg inicial Teórico	mg inicial Exp.	Dif. (%)
Lantano	12,6	12,1	4	14,0	13,9	1
Cerio	13,7	12,2	11	14,9	15,0	-1
Praseodimio	14,4	12,1	16	15,3	14,8	3
Neodimio	13,9	12,0	14	14,7	14,4	2
Samario	13,4	12,0	10	15,1	14,6	3

7.2. ANEXO. CALCULO CONTENIDO DE % EN PESO Y ATÓMICO PARA LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN ALÚMINA-

Se realiza el cálculo detallado para el Lantano y luego análogamente se replica con el resto para obtener todos los resultados de todos los restantes casos.

Todos los catalizadores fueron preparados por impregnación de 3 g de alúmina con cada Nitrato al 20% p/p y posterior calcinación. Por lo que la Masa del óxido, definido como el 20 % p/p respecto al soporte es: m La_2O_3 = 0,20 × 3 = 0,6 g

1. Composición del catalizador

- Al_2O_3 = 3 g
- La_2O_3 = 0,6 g

m total = 3,60 g

2. Porcentaje en peso de La elemental (% p/p)

Conversión La_2O_3 → La

Fracción másica de La en La_2O_3: $La = \frac{277,8}{325,8} = 0,852$

Masa de La: m La = 0,6 × 0,852 = 0,511 g

Porcentaje en peso:

$\%La\ (p/p) = \frac{0,511}{3,6} \times 100 = 14,2\ \%$

La ~ 14,2 % p/p

3. Porcentaje atómico de La con oxígeno

Moles de cada especie:

$$n\ Al_2O_3 = \frac{3}{101,9} = 0,0294\ mol$$

Al: 2×0,0294 = 0,0588 mol
O: 3×0,0294 = 0,0882 mol

$$n\ La_2O_3 = \frac{0,60}{325,8} = 0,00184\ mol$$

La: 2×0,00184 = 0,00368 mol
O: 3×0,00184 = 0,00552 mol

4. Moles de átomos individuales

La 0,00368

Al 0,0588

O 0,0882 + 0,00552 = 0,0937

∑n= 0,1562 mol

5. Cálculo de La at% (con O)

$$\text{La at\%} = \frac{0{,}00368}{0{,}1562} \times 100 = 2{,}35\ \%$$

La at% = 2,4 at% (con O)

Tabla con resultados para todos los óxidos:

Óxido	Metal	Metal (% p/p)	Metal at% (con O)
La_2O_3	La	14,2 %	2,4 %
CeO_2	Ce	13,6 %	2,2 %
Pr_2O_3	Pr	14,2 %	2,3 %
Nd_2O_3	Nd	14,3 %	2,3 %
Sm_2O_3	Sm	14,4 %	2,2 %