

Preparación de fibras catalíticas, caracterización fisicoquímica y estudio en reacción de combustión de hollín.

Rodriguez Maximiliano*, Sabrina Leonardi, Miró Eduardo, Milt Viviana

INCAPE-Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, CP: 3000, Argentina. E-mail: mrodriguez@fiq.unl.edu.ar

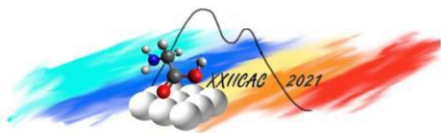
Catálisis, combustión, hollín, fibras, biomórfico

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron fibras catalíticas para su posterior evaluación en una reacción de interés medioambiental como lo es la combustión de hollín. Primero se sintetizaron fibras de ceria (CeO_2) puras a través del método biomórfico y luego se impregnaron con diferentes proporciones de Fe y K. Luego de la deposición, las fibras fueron calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para poder correlacionar el comportamiento catalítico con las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. La caracterización por difracción de rayos X (DRX) confirmó los picos característicos de la ceria como así también la formación de óxido de hierro (Fe_2O_3). Mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) se detectaron vibraciones características de C-H, Ce-O, Fe-O y N-O presentes en las muestras. Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se identificaron fibras huecas de morfología tanto helicoidal como cilíndrica. Las últimas presentaron diferentes longitudes y diámetros externos e internos. Además, se corroboró la presencia de los elementos depositados mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS). Finalmente, se evaluaron las fibras catalíticas mediante pruebas de oxidación a temperatura programada donde se determinó la temperatura de máxima velocidad de combustión (T_M) para cada catalizador. La mejor temperatura se obtuvo para el catalizador con 12 % Fe y 5 % K, siendo ésta de 379°C .

Abstract

In the present work, catalytic ceria fibers were synthesized for evaluation in a reaction of environmental interest, as it is the soot combustion. First, pure ceria fibers were prepared through a biomorphic method, followed by their impregnation with different loadings of Fe and K. After deposition, the fibers were calcined at 600°C . Different characterization techniques were employed to correlate the catalytic performance with the physicochemical properties of catalysts. X-rays diffraction (XRD) confirmed the characteristic peaks of ceria fluorite and the presence of iron oxide (Fe_2O_3). By means of Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), functional groups were studied from characteristic vibrations of C-H, Ce-O, Fe-O and N-O bonds. By Scanning Electron Microscopy (SEM) two types of morphologies were seen for hollow fibrous catalysts, helicoidal and cylindrical ones. The latter had different lengths and external and internal diameters. Also, the deposited elements were confirmed doing an elemental mapping with energy-dispersive X-rays spectroscopy (EDS). Finally, the catalytic fibers were evaluated running temperature-programmed oxidation (TPO) tests, where the temperature of maximum combustion rate (T_M) was determined for each catalyst. The best performance was obtained for the catalyst with 12 wt. % Fe and 5 wt. % K, with its $T_M=379^\circ\text{C}$.



Introducción

La contaminación ambiental es uno de los mayores problemas que enfrenta la humanidad en el mundo contemporáneo. Por este motivo, las normativas de emisión en distintas partes del mundo imponen límites cada vez más estrictos [1, 2]. Uno de los mayores contribuyentes a la contaminación del aire son los gases de escape de vehículos que utilizan motores de combustión. Dichos gases están constituidos por material particulado, que significa un gran riesgo para los seres humanos ya que se ha reportado su relación directa con enfermedades terminales [3]. Uno de los componentes del material particulado es el hollín, el cual idealmente debería ser oxidado completamente en el sistema de post-tratamiento de un vehículo, provocando que los gases de escape contengan la menor cantidad de sustancias contaminantes.

Numerosas síntesis de óxidos metálicos con diferentes morfologías se han reportado con la utilización de moldes biológicos provenientes de plantas [4,5]. En este trabajo se prepararon catalizadores con morfología de fibras (1D) para su evaluación en una reacción de interés ambiental como lo es la combustión de hollín. Las fibras se prepararon mediante el método biomórfico, el cual utiliza moldes biológicos que luego de la eliminación de la parte orgánica, conservan la parte inorgánica que fue impregnada (óxidos de metales), manteniendo la morfología original. En este caso el molde biológico utilizado fue algodón. El método biomórfico es fácil, rápido, barato y ecológicamente más amigable que otros métodos convencionales de obtención de fibras. Con dicho método pueden sintetizarse también fibras mixtas, por ejemplo, Ce-Zr o Ce-Co, lo cual lo hace aún más versátil [6].

Se escogió utilizar ceria debido a su alta actividad en lo que respecta a reacciones de oxidación. La ceria tiene la capacidad de almacenar y liberar oxígeno, debido a que el cerio (Ce) puede cambiar fácilmente su estado de oxidación de Ce^{+3} a Ce^{+4} de acuerdo con las condiciones de operación presentes [7]. Como fase activa se propuso utilizar hierro (Fe), el cual ha sido reportado activo en la combustión de hollín [8,9]. Además, se realizó la adición de potasio (K) como promotor en una de las formulaciones para mejorar el contacto entre el catalizador y el hollín [10,11].

Experimental

Síntesis de fibras catalíticas

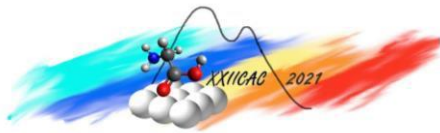
La impregnación del molde biológico se realizó por el método de impregnación por humedad incipiente, en el cual se añade la cantidad exacta de solución que el sustrato es capaz de absorber. Se disolvieron 2,5 g de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (sal precursora) en 30 ml de agua desionizada, y se sonicó por 30 min para asegurar la disolución completa de la misma. Luego, dicha solución acuosa se agregó a 3 g de algodón comercial, se llevó a estufa por 2 h a $80^\circ C$ y por último se calcinó a $600^\circ C$ por 5 h, obteniéndose así fibras biomórficas de CeO_2 .

Incorporación de los componentes activos a las fibras

Los componentes activos fueron incorporados en las fibras de CeO_2 por el método de impregnación húmeda. Para ello se pesaron 250 mg de fibras de CeO_2 (obtenidas del paso anterior) y las mismas se mezclaron con 30 ml de una solución de la sal precursora del metal deseado. En esta última solución se añadieron los mg necesarios del precursor para obtener los porcentajes deseados del metal. Como antes, se sonicó la solución por 30 min antes de mezclarse con las fibras. El vaso de precipitado conteniendo las fibras y la sal precursora se introdujo en un baño de glicerina a $90^\circ C$ hasta evaporar el agua presente. Luego, se secó a $80^\circ C$ toda la noche y por último se calcinó a $600^\circ C$ por 2 h.

Obtención de hollín

El hollín empleado para las evaluaciones catalíticas se obtuvo mediante el quemado de combustible diésel comercial en un vaso de precipitado. El material particulado se extrajo de las paredes del



recipiente y se secó a 120°C por 24h. Este tipo de hollín ha sido exhaustivamente caracterizado en nuestro grupo de investigación [12].

Incorporación del hollín a las fibras catalíticas

La mezcla entre el hollín y los catalizadores se realizó por vía húmeda también. Se utilizó una relación 1/20 hollín-catalizador. Se pesaron 2,5 mg de hollín y se le añadieron 15 ml de n-hexano en un vaso de precipitado. Se sonicó por 1h 30' para homogeneizar la suspensión de hollín. Luego, se agregaron a dicha suspensión 50 mg de fibras catalíticas (paso anterior), y se utilizó nuevamente ultrasonido durante una hora y media para mejorar el contacto hollín-catalizador.

Caracterización

La morfología de las fibras fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis elemental se realizó por EDS. Las fases cristalinas se analizaron por Difracción de Rayos X (DRX). Por último, se evaluaron las muestras por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para identificación de grupos funcionales.

Evaluación catalítica

Se llevaron a cabo experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) en un equipo de flujo continuo con una alimentación de 18% O₂ y 0,1% NO en He, con flujo total de 20 ml/min. El calentamiento fue de 25°C hasta 600°C a 5°C/min. La fase gaseosa se analizó mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 con detector de TCD.

Resultados y discusión

Se sintetizaron fibras catalíticas por el método biomórfico, sobre las cuales se depositaron distintas cantidades de Fe y K. La composición de los catalizadores se muestra en la Tabla 1 y fue calculada de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2.

$$\% Fe = \left(\frac{m_{Fe}}{m_{Fe} + m_{CeO_2} + m_K} \right) * 100$$

$$\text{Ecuación 1}$$

$$\% K = \left(\frac{m_K}{m_{Fe} + m_{CeO_2} + m_K} \right) * 100$$

$$\text{Ecuación 2}$$

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 1.a se pueden ver los difractogramas obtenidos para las diferentes fibras preparadas. Para todas las fibras se pueden apreciar los picos característicos de la fase cúbica de la ceria con estructura tipo fluorita (JCPDS N°34-0394). Tomando el pico de mayor intensidad (28,6°) correspondiente al plano (1 1 1), se obtiene un tamaño de cristalita de 34,8 nm, mediante uso de la ecuación de Scherrer. El catalizador con 3% Fe no mostró la presencia de nuevos picos cristalinos, pudiendo estar el Fe en forma de cristalitas de tamaños menores al límite de detección (4 nm) o bien incorporado a la estructura de la ceria. En cambio, para las muestras con 12% Fe se evidencia la presencia de dos picos nuevos a 35,6 ° y 54,1 °. Estos picos se corresponden con la fase romboédrica de la hematita (α -Fe₂O₃) (JCPDS N°33-0664). El pico de mayor intensidad de esta fase se encuentra a 33,2 °, por lo que podría estar solapado por el pico correspondiente a la ceria. No se descarta la posible formación de Fe₃O₄ (magnetita) y γ -Fe₂O₃ (maghemita) ya que ambas fases presentan su pico más intenso a 35,5 °. En la muestra que se depositó K, no se observó ninguna señal correspondiente a este compuesto, pudiéndose deber a la alta dispersión o a la presencia de especies amorfas.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Tabla 1: Composición de los catalizadores

Catalizador	% Fe	% K
Fib Ce	0	0
Fib Ce-3Fe	3	0
Fib Ce-12Fe	12	0
Fib Ce-12Fe-5K	12	5

Para todas las muestras se tiene una señal ancha a 848 cm^{-1} debido a los enlaces Ce-O de la ceria [13, 14], como se observa en la Figura 1.b. En las fibras de ceria solas y en la muestra con 3% Fe se observan picos cercanos a 3000 cm^{-1} correspondientes a vibraciones C-H, posiblemente debido a restos de la matriz biológica. Para las muestras conteniendo Fe se tienen señales a 543 y 468 cm^{-1} asociadas a la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15], siendo estas más intensas con el aumento del contenido de Fe. Para la muestra con 5% K se observa una señal intensa a 1385 cm^{-1} asociada a la presencia de nitratos [16]. Aparece además una banda ancha cercano a los 1600 cm^{-1} asociada a la vibración N=O y otra pequeña a 833 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace N-O [16]. Esto indica que la sal de impregnación no se descompuso totalmente durante la calcinación a 600°C .

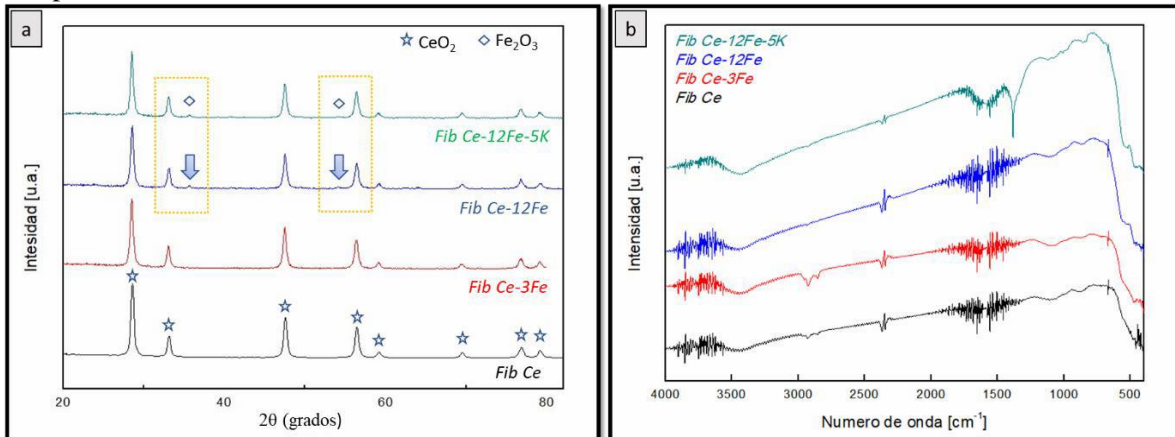


Figura 1. a) Difractogramas de fibras catalíticas. b) FTIR de fibras catalíticas.

Análisis morfológico/textural

En las imágenes SEM de menor magnificación ($100\times$) de las fibras de CeO_2 (no mostradas) se pudo observar mayor proporción de fibras que en las demás muestras con fase activa, esto debido probablemente al proceso de impregnación al que se sometieron dichas fibras. En la Figura 2 ($400\times$) puede notarse la presencia de dos tipos de morfologías: fibras helicoidales y cilíndricas. Las primeras son huecas y de diámetro bastante menor que las segundas, y algunas de ellas pueden apreciarse con estructura abierta. En cambio, las fibras cilíndricas huecas presentan una textura más rugosa en su superficie y se encuentran en diámetros variados tanto interno como externo (Figura 3). Muestran gran porosidad interna, y por ende mayor área específica para el anclaje de fases activas.

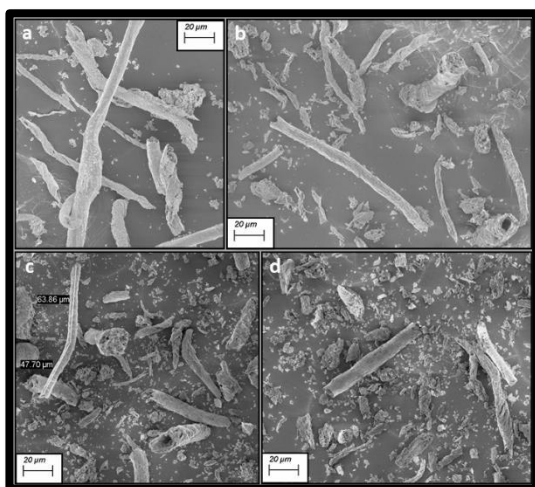


Figura 2. Imágenes SEM: a) Fib Ce, b) Fib Ce-3Fe, c) Fib Ce-12Fe, d) Fib Ce-12Fe-5K.

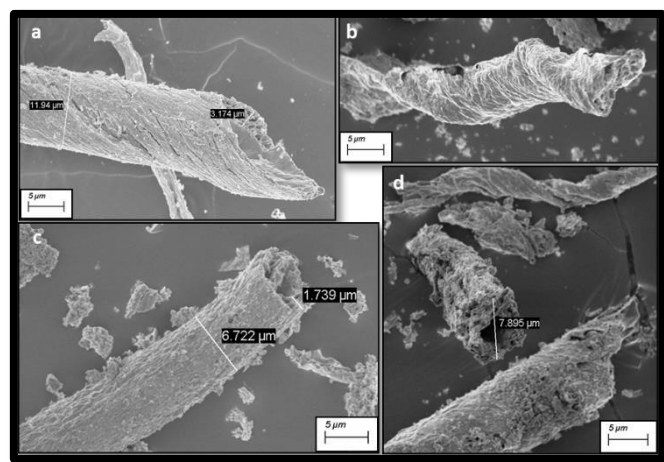


Figura 3. Imágenes SEM: a) Fib Ce, b) Fib Ce-3Fe, c) Fib Ce-12Fe, d) Fib Ce-12Fe-5K.

En la Figura 4 pueden verse los resultados del mapeo elemental por EDX, el cual confirma la presencia de las fases depositadas de Fe y K, y también el Ce presente en el soporte fibroso utilizado. Se observa que tanto el Fe como el K se distribuyen homogéneamente sobre toda la estructura fibrosa.

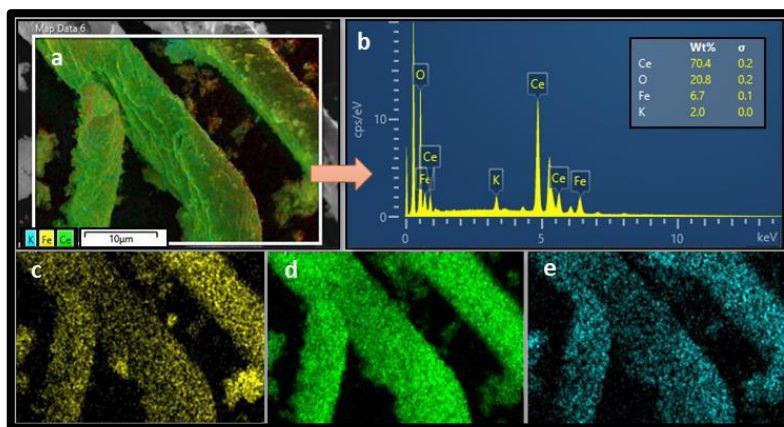


Figura 4. a) Mapeo elemental por EDS de Fib Ce-12Fe-5K, b) Espectro EDS, c) Fe, d) Ce y e) K.

Evaluación catalítica

Los perfiles de TPO obtenidos se muestran en la Figura 5.a y las sigmoides de conversión de hollín en la Figura 5.b.

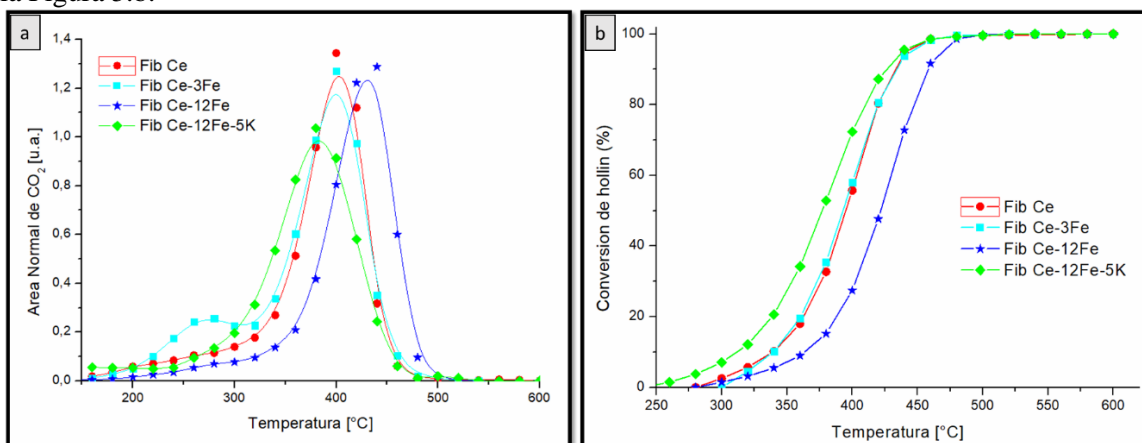
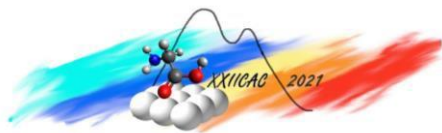


Figura 5. a) Área normalizada de CO₂ vs Temperatura, b) Conversión de hollín vs Temperatura

Las fibras de ceria presentan una buena actividad para la combustión de hollín, siendo la temperatura de máxima velocidad de combustión (T_M) 402°C. No se observó una mejora considerable en el valor de T_M para las fibras con 3% Fe, dando prácticamente el mismo valor obtenido para las fibras de ceria solas. Esto podría vincularse con la poca cantidad agregada, no pudiendo llegar a mostrar un efecto significativo. Las fibras con 12% Fe sorprendentemente no mostraron mejor actividad que las de 3% Fe o las fibras de ceria solas, lo cual nos indica que el aumento de la carga no viene acompañado con un aumento en la actividad. Esto podría deberse a una menor actividad intrínseca del Fe₂O₃ respecto de la CeO₂. No obstante el hierro resulta un catalizador atractivo para otras reacciones de oxidación en fase gas, tales como la eliminación de algunos tipos de COVs. El catalizador conteniendo potasio (Fib Ce-12Fe-5K) mostró una gran mejora en la T_M , otorgando un valor de 379°C, dando un corrimiento de 20°C aproximadamente respecto a las fibras de ceria. Esto se puede atribuir a la presencia de K, el cual estaría mejorando el contacto entre el hollín y los sitios activos del catalizador dada su baja temperatura de fusión [10,11]. En la Tabla 4 se resumen las T_M obtenidas.

**Tabla 4.** Temperatura máxima de los catalizadores evaluados

Catalizador	Fib Ce	Fib Ce-3Fe	Fib Ce-12Fe	Fib Ce-12Fe-5K
T _M (°C)	402	399	430	379

Conclusiones

Se lograron sintetizar fibras catalíticas por un método simple, eficiente y económico. Luego del proceso de impregnación se pudo mantener en gran medida la morfología de las fibras micrométricas. Esto se confirmó mediante imágenes obtenidas por SEM. Por DRX se detectó la presencia de una de las fases cristalinas del Fe₂O₃. Mediante FTIR se encontraron vibraciones correspondientes a CeO₂, Fe₂O₃ y KNO₃. Las evaluaciones catalíticas en combustión de hollín mostraron que en este caso un aumento en la carga de fase activa no necesariamente se traduce en una mejor performance del catalizador. Esto sí ocurrió cuando al catalizador se le añadió un promotor químico como lo es el K, el cual ha sido ampliamente reportado en este tipo de reacción.

Teniendo en cuenta que la temperatura de gases de escape de vehículos se encuentra entre 200-450 °C, las T_M obtenidas se encuentran entre dichos valores y pueden considerarse un buen punto de partida para la optimización de este tipo de catalizadores fibrosos. La mejor formulación obtenida podría ser motivo de estudio para su anclaje a soportes monolíticos de alta área superficial para un posible escalado.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento recibido de ANPCyT, CONICET y UNL.

Referencias

- [1] Passenger cars and light duty vehicles, Worldwide emissions standards (2020-2021). Delphi Technologies. www.delphi.com
- [2] Automotive exhaust emissions and energy recovery. Apostolos Pesiridis, N. S. P., Inc. (2014).
- [3] K. Vohra, A. Vodonos, J. Schwarz, E. A. Marais, M. P. Sulprizio, L.J. Mickley, Environmental Research 195 (2021) 110754.
- [4] S. Zhu, D. Zhang, J. Gu, J. Xu, J. Dong, J. Li, J. Nanoparticle Res. (2010) 12:1389-1400.
- [5] J. Qian, F. Chen, F. Wang, X. Zhao, Z. Chen, Materials Research Bulletin 47 (2012) 1845-1848.
- [6] M.Á. Stegmayer, V. G. Milt, E. E. Miró, Catalysis Communications 139 (2020) 105984.
- [7] A. Bueno-López, Applied Catalysis B: Environmental 146 (2014) 1– 11.
- [8] Y. Gao, S. Teng, Z. Wang, B. Wang, W. Liu, W. Liu, L. Wang, Journal of Materials Science 55 (4) (2020) 1-15.
- [9] Q. Liu, A. Ma, C. Liu, Y. Li, D. Liu, J. Gui, Fuel 306 (2021) 121661.
- [10] A. Alinezhadchamazketi, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Nemati, Journal of Environmental Sciences 2013, 25(12) 2498–2506.
- [11] V.G. Milt, E. D. Banús, M. A. Ulla, E. E. Miró, Catalysis Today 133–135 (2008) 435–440.
- [12] Leonardi, S. A. (2019). Desarrollo de papeles cerámicos catalíticos aplicados a catálisis ambiental.
- [13] K. K. Babitha, A. Sreedevi, K. P. Priyanka, B. Sabu, T. Varghese, Indian Journal of Pure and Applied Physics Vol. 53, pp. 596-603.
- [14] O. L. Pop, Z. Diaconeasa, A. Mesaros, D. C. Vodnar, L. Cuius, L. Ciontea, C. Socaciu, Bulletin UASVM Food Science and Technology 72(1) / 2015.
- [15] R. R. Koli, N. G. Deshpande, D. S. Kim, H. K. Cho, Chemosphere 286 (2022) 131789.
- [16] Infrared and Raman spectroscopy principles and spectral interpretation, Peter Larkin, Elsevier (2011).