



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado académico de:

DOCTOR EN QUÍMICA

En el campo de: Catálisis Ambiental

Título de la Tesis:

**“PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS
BASADOS EN COBALTO Y CERIO
IMPREGNADOS CON EL MÉTODO DE SPRAY
HÚMEDO PARA SER EMPLEADOS EN FILTROS
DE PARTÍCULAS DIÉSEL”**

Lic. Nicolás Alejandro Sacco

Lugar de trabajo: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
(INCAPE, UNL – CONICET).

Director: Dr. Ezequiel Banús
Co-Director: Dr. Juan Pablo Bortolozzi

Miembros del Jurado:

Dra. Bibiana Barbero
Dr. Sergio de Miguel
Dra. Ileana Lick

-Año 2021

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	9
RESUMEN	11
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	13
1.1 REACCIONES CATALÍTICAS HETEROGÉNEAS	15
1.2 MATERIALES FIBROSOS COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	16
1.2.1 Fibras metálicas	17
1.2.2 Fibras cerámicas	18
1.2.3 Aplicaciones catalíticas de materiales fibrosos.....	18
1.3 CONTAMINACIÓN DEL AIRE.....	19
1.3.1 Material particulado	20
1.4 MOTORES DIÉSEL.....	22
1.4.1 Legislación sobre emisiones.....	23
1.5 ESTRATEGIAS PARA LA REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES EMITIDOS POR MOTORES DIÉSEL.....	27
1.5.1 Técnicas de control de pre-combustión	28
1.5.2 Técnicas de control de Post-combustión	30
1.6 FILTROS DE PARTÍCULAS DIÉSEL	33
1.6.1 Sustratos para filtros de partículas diésel.....	35
1.6.2 Catalizadores empleados para la oxidación de hollín diésel .	37
1.7 FILTROS DE PARTÍCULAS DIÉSEL USANDO PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS.....	39
1.7.1 Síntesis de papeles cerámicos	39
1.7.2 Deposición de material catalítico	39
1.7.3 Objetivos.....	40

1.8	REFERENCIAS	42
CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.....		57
2.1	RESUMEN	59
2.2	PREPARACIÓN DE PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS ..	59
2.2.1	Purificación de fibras comerciales	59
2.2.2	Síntesis de papeles cerámicos.....	61
2.2.3	Síntesis de papeles cerámicos catalíticos a escala laboratorio	68
2.2.4	Síntesis de papeles cerámicos catalíticos. Escala Banco de pruebas	70
2.2.5	Reactivos.....	72
2.2.6	Sistemas preparados.....	72
2.3	CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA	73
2.3.1	Difracción de rayos X (DRX).....	73
2.3.2	Espectroscopía Láser Raman (LRS)	76
2.3.3	Microscopía electrónica de barrido.....	78
2.3.4	Fluorescencia de rayos X (FRX).....	79
2.3.5	Ensayo de tracción	80
2.3.6	Tensión superficial-Método del anillo de Du Noüy.....	83
2.4	EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	84
2.4.1	Hollín obtenido a partir del quemado de combustible diésel..	86
2.4.2	Hollín obtenido a partir de un motor diésel.	88
2.4.3	Condiciones experimentales – Ensayos de TPO.....	90
2.5	MEDICIONES DE OPACIDAD	93
2.6	REFERENCIAS	94
CAPÍTULO 3: PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN POR SPRAY HÚMEDO - ESCALA LABORATORIO		95
3.1	INTRODUCCIÓN	97

3.2	EXPERIMENTAL.....	97
3.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	98
3.3.1	Papeles cerámicos – retención de fibras.....	98
3.3.2	Optimización de las condiciones de impregnación.....	102
3.4	CONCLUSIONES PARCIALES.....	107
3.5	REFERENCIAS.....	108
CAPÍTULO 4: SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN Co-Ce (ESCALA LABORATORIO).....		109
4.1	INTRODUCCIÓN.....	111
4.2	EXPERIMENTAL.....	112
4.2.1	Preparación de catalizadores.....	112
4.2.2	Caracterización.....	113
4.2.3	Desempeño catalítico.....	113
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	115
4.3.1	Preparación de catalizadores usando agua como solvente.....	115
4.3.2	Caracterización.....	116
4.3.3	Desempeño catalítico.....	123
4.3.4	Modificaciones en la solución de nebulización: efecto de la naturaleza del solvente y el agregado de ácido cítrico.....	131
4.4	CONCLUSIONES PARCIALES.....	141
4.5	REFERENCIAS.....	143
CAPÍTULO 5: SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN Mn-Ce (ESCALA LABORATORIO).....		145
5.1	INTRODUCCIÓN.....	147
5.2	EXPERIMENTAL.....	147
5.2.1	Preparación de catalizadores basados en Mn-Ce.....	147
5.2.2	Caracterización.....	149
5.2.3	Desempeño catalítico.....	149

5.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	149
5.3.1	Carga de catalizador incorporada a los papeles cerámicos	149
5.3.2	Propiedades estructurales de los catalizadores	150
5.3.3	Desempeño catalítico en la reacción de combustión de hollín	153
5.3.4	Efecto del solvente en la deposición del material activo y en el desempeño catalítico.	155
5.4	CONCLUSIONES PARCIALES.....	164
5.5	REFERENCIAS	166
CAPÍTULO 6: ESCALADO DE LA PREPARACIÓN DE PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS.....		169
6.1	INTRODUCCIÓN	171
6.2	EXPERIMENTAL.....	172
6.2.1	Preparación de papeles cerámicos catalíticos.....	172
6.2.2	Caracterización.....	176
6.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	176
6.3.1	Ensayos de propiedades mecánicas.....	176
6.3.2	Impregnación de precursores catalíticos	179
6.4	CONCLUSIONES PARCIALES.....	188
6.5	REFERENCIAS	189
CAPÍTULO 7: ENSAYOS EN BANCO DE PRUEBAS.....		191
7.1	INTRODUCCIÓN	193
7.2	EXPERIMENTAL.....	193
7.2.1	Deposición de hollín diésel.....	193
7.2.2	Evaluación catalítica.....	196
7.2.3	Capacidad de filtración	196
7.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	197
7.3.1	ENSAYOS EN BANCO DE PRUEBAS	197

7.4	CONCLUSIONES PARCIALES.....	220
7.5	REFERENCIAS.....	222
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS.....		223
8.1	CONCLUSIONES	225
8.1.1	Preparación de papeles cerámicos	225
8.1.2	Preparación de papeles cerámicos catalíticos.....	225
8.1.3	Escalado de la preparación de papeles cerámicos catalíticos	226
8.1.4	Ensayos en banco de pruebas	226
8.2	ACTIVIDADES FUTURAS.....	227

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Agencia Nacional de Promoción científica y tecnológica (ANPCyT), Universidad Nacional de Litoral (UNL) por el apoyo financiero para poder llevar adelante esta tesis doctoral. A los proyectos de la Agencia Santafesina de Ciencia Tecnología e Innovación (ASaCTel).

A los diferentes grupos de trabajo que permitieron el desarrollo de las actividades realizadas: Instituto de Tecnología Celulósica (ITC), Santa Fe (Dr. Miguel Zanuttini), Escuela Industrial Superior (EIS), Santa Fe (Ing. Eliseo Margenet). Al instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) al cual pertenezco.

Eterno agradecimiento a mis directores, Ezequiel y Juan Pablo y al grupo de Fisicoquímica por la calidez humana y buena predisposición para ayudar no sólo en lo profesional sino en cada aspecto que nos encontró durante estos tantos años. Por esos almuerzos y meriendas en la cocina, para celebrar los cumpleaños o mirar los partidos de Argentina en el mundial. Por aguantarme.

A Viviana y Eduardo, “the bosses of bosses”, por confiar en mí desde el primer día y brindarme la oportunidad de haberme formado en este grupo.

A Sabrina, compañera de trabajo y amiga, mil gracias por enseñarme desde sintetizar un papel cerámico hasta realizar un ensayo catalítico.

A Germán Romani (FIQ, UNL) por la asistencia técnica y recuperación de algunos capítulos de esta tesis.

A los que siempre están, **mis padres, Rubén y Susana**, por su apoyo incondicional y aliento durante toda mi formación académica (unos cuantos añitos).

¡Simplemente, gracias!

Resumen

Este trabajo de tesis está orientado al desarrollo de catalizadores estructurados, específicamente papeles cerámicos catalíticos, para su aplicación como filtros de partículas emitidas por motores diésel. La preparación de los catalizadores se realizó en colaboración con el grupo del Instituto de Tecnología Celulósica (ITC), donde se prepararon los sustratos cerámicos. Para ello, se recurrió a un método de preparación de papeles celulósicos convencionales, aunque reemplazando una porción de fibras celulósicas por fibras cerámicas y agregando suspensión coloidal de CeO_2 como agente ligante de las fibras. Esta primera etapa fue previamente optimizada en otros trabajos de tesis desarrollados en el grupo.

La metodología de trabajo consistió en primera instancia en el desarrollo y optimización del método de impregnación de los precursores catalíticos a escala laboratorio y la evaluación catalítica de las estructuras resultantes en la oxidación de hollín diesel. Luego, se escaló el proceso de preparación y se generaron papeles cerámicos catalíticos para su aplicación como filtros de partículas diésel en un banco de pruebas instalado en la Escuela Industrial Superior. Para el proceso de escalado fue necesario optimizar la síntesis de los papeles cerámicos mediante el incremento de la cantidad de ligante empleada, para la generación de estructuras con mayor resistencia mecánica y flexibilidad adecuada.

Se estudió el efecto de la tensión superficial del solvente de impregnación, y el uso de ácido cítrico en la distribución de la fase activa sobre el sustrato cerámico. La optimización del método de impregnación se realizó empleando Co-Ce como fases activas y luego, se reprodujeron las condiciones de impregnación para la generación de catalizadores basados en Mn-Ce. Ambos sistemas fueron caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas para estudiar las fases presentes y distribución de las mismas sobre los sustratos.

Para los ensayos en banco de pruebas los catalizadores se dispusieron dentro de una carcasa metálica y se siguieron procedimientos estandarizados para evaluar la capacidad de filtración de los mismos empleando un analizador de gases. La carcasa metálica conteniendo los papeles cerámicos catalíticos se conectó a la salida de un motor diésel FIAT. Luego de cada ensayo se obtuvieron

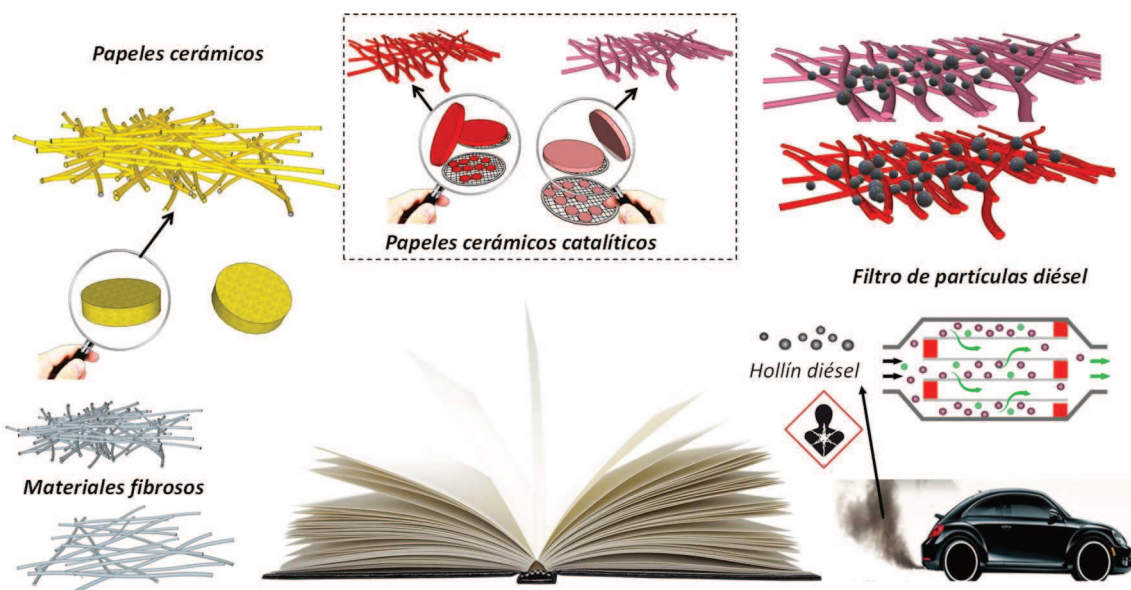
valores de opacidad y se compararon con aquellos establecidos por los entes regulatorios y, además sobre cada filtro se depositó una capa de hollín que permitió su posterior evaluación catalítica en laboratorio.

Se lograron preparar catalizadores estructurados activos y eficientes en la combustión y filtración de material particulado diésel, respectivamente. Las temperaturas de máxima velocidad de combustión obtenidas con ambas formulaciones (alrededor de 400°C) resultaron mucho menores que aquella correspondiente a la combustión no catalítica del hollín ($\approx 600^\circ\text{C}$). Además, los catalizadores resultaron en estructuras estables térmica y químicamente.

Por otra parte, si bien el escalado del método de preparación resultó en catalizadores con cargas metálicas y especies químicas similares a las obtenidas a escala laboratorio, las diferentes variables de preparación (tensión superficial de la solución precursora o uso de ácido cítrico) influyeron considerablemente en la distribución del catalizador en el espesor del sustrato, lo cual, a su vez, influyó en el tipo de contacto hollín-catalizador en las diferentes escalas. Esto, sumado a la diferente naturaleza del hollín obtenido en las diferentes escalas reveló que la performance catalítica de los sistemas preparados no fuese la misma.

Finalmente, mediante los valores de opacidad se pudo concluir que los filtros constituidos a partir de los papeles cerámicos catalíticos desarrollados en esta tesis son altamente eficientes en la retención de material particulado. Además, teniendo en cuenta los valores de caída de presión (en el orden de aquellos registrados para filtros de partículas diésel comerciales), estas estructuras resultan prometedoras para su aplicación como filtros de material particulado.

INTRODUCCIÓN



1.1 REACCIONES CATALÍTICAS HETEROGÉNEAS

Es sustancial el impacto que tienen la catálisis y los catalizadores en nuestra vida. Se estima que más del 90% de todos los productos químicos industriales se producen con ayuda de catalizadores [1]. La mayoría de los procesos químicos industriales reales, que implican la fabricación de productos básicos, petroquímicos, farmacéuticos y químicos finos, combustibles limpios, así como tecnologías de reducción de contaminación, tienen un origen catalítico común. En el año 2003, las ventas mundiales de catalizadores excedieron los 12 mil millones de dólares, teniendo en cuenta aquellos destinados a productos químicos, petroquímicos, refinación de petróleo, polimerización y emisiones ambientales.

Los problemas ambientales y energéticos han llevado a la comunidad científica a identificar tecnologías energéticas activas, confiables y escalables que produzcan una mínima contaminación. Más allá de las tecnologías basadas en combustibles fósiles que están acompañadas de problemas ambientales, la conversión de energía basada en reacciones redox podría desempeñar un papel importante en la producción de energía sostenible y entornos limpios. En este sentido, con intereses académicos e industriales es crucial disponer de catalizadores ideales para reacciones redox que sean sostenibles, selectivos y durables.

La mayoría de los procesos catalíticos industriales antes mencionados dependen de la catálisis heterogénea, involucrando un catalizador sólido y reactivos en fase líquida o gaseosa [2].

El desarrollo y uso de catalizadores y reactores estructurados es una estrategia prometedora para superar las principales desventajas encontradas en el reactor de lecho compacto tradicional, debido a una hidrodinámica mejorada en combinación con una mejor transferencia de masa/calor, por lo que es un tema candente en la catálisis heterogénea. La estructuración podría conducir a una vía hacia velocidades y selectividades más altas al reducir las limitaciones

de transporte de masa y calor. Además, la ampliación y reducción de escala se puede hacer con relativa facilidad [3].

Uno de los sistemas estructurados más típicos es el catalizador cerámico tipo panel de abeja ampliamente aplicado en el control de las emisiones de automóviles y reducción de óxidos de nitrógeno de las centrales eléctricas. Dicho catalizador consiste de miles de canales paralelos que se abren en un diámetro milimétrico (para ofrecer fracciones de huecos altos para una baja caída de presión a velocidades de flujo altas a través del lecho catalítico) con una capa de catalizador de espesor micrométrico en las paredes del canal (para mejorar la transferencia de masa debido a la distancia de difusión de gas más corta). Con el paso del tiempo, este tipo de catalizador ha encontrado otras aplicaciones como la combustión catalítica, las oxidaciones parciales e hidrogenaciones en fase líquida. Sin embargo, el uso de este tipo de catalizadores sigue siendo un desafío debido a su transferencia de masa relativamente baja y la falta de mezcla radial, que debería mejorarse para reacciones endotérmicas/exotérmicas y/o de alto rendimiento [4].

1.2 MATERIALES FIBROSOS COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Con respecto al objetivo de la intensificación de procesos en la industria química, en las últimas décadas se desarrollaron varios conceptos nuevos para estructuras de soporte de catalizadores además de los establecidos como pellets, monolitos tipo panel de abeja e incluso mallas metálicas, siendo los más conocidos probablemente las espumas y los microrreactores. Muchas de las nuevas estructuras se basan en fibras hechas de diversos materiales. La alta relación superficie/volumen y fracciones huecas que ofrecen estas estructuras resultan beneficiosas para las aplicaciones catalíticas. Según el método de preparación, los sustratos fibrosos se pueden adaptar a diversas geometrías. Además, exhiben costos más bajos y mejor capacidad de recubrimiento en comparación con los reactores de microcanales.

La variedad de diferentes soportes de catalizadores basados en fibras es muy grande y, dependiendo del material de la fibra elegido y el proceso de fabricación, todos muestran ventajas y también desventajas.

1.2.1 Fibras metálicas

Los materiales a base de fibras metálicas han atraído un interés creciente como estructuras de soporte catalítico en las últimas décadas. Básicamente se aplican dos sustratos a base de fibras metálicas, láminas de fibras metálicas sinterizadas sin ordenar que se utilizan industrialmente para aplicaciones de filtros y estructuras de mallas de alambre ordenadas de punto o tejidas. Los alambres de metal a granel se han aplicado como catalizadores durante varias décadas, por ejemplo para la producción de ácido nítrico y cianhídrico y formaldehído [5,6]. Sin embargo, la aplicación de alambres de metales nobles a granel está limitada por los costos y por su baja superficie activa, que los convierte sólo en catalizadores relevantes para reacciones muy rápidas. Para beneficiarse de las ventajosas propiedades de los sustratos metálicos, como buena transferencia de masa y calor, baja caída de presión y bajos costos en el caso del uso de metales base, las estructuras metálicas deben recubrirse con una capa de material de área superficial elevada. Desafortunadamente, el recubrimiento de sustratos metálicos es una tarea desafiante, ya que generalmente los procedimientos de recubrimiento por inmersión que se aplican generalmente para el recubrimiento de soportes cerámicos no dan lugar a capas bien adheridas. Es por ello que en los últimos años se han reportado diferentes técnicas para revestimiento de estructuras metálicas. Las estructuras a base de fibras metálicas se han aplicado a varias reacciones en fase gas/sólido [7–9], líquido/sólido [10] y gas/líquido/sólido [11].

Dentro de las estructuras de mallas de alambre ordenadas se encuentran los monolitos metálicos. Estos soportes, además de las propiedades inherentes a los materiales metálicos, presentan baja caída de presión y facilidad para ser producidos en diferentes formas y aplicados a diferentes problemáticas ambientales y procesos de combustión. Además, combinan excelentes características de transferencia de masa y calor junto con el bajo costo de

construcción [12] y presentan coeficientes de transferencia de masa y calor diez veces más altos que aquellos monolitos metálicos de canales paralelos [13].

Otra ventaja de las fibras metálicas es su fácil escalado. Su flexibilidad geométrica los hace adecuados para adaptarlos a la forma requerida, encontrando aplicaciones en diferentes procesos como purificación de gases de escape, fotocátalisis [14] y síntesis orgánica [15] entre otras.

1.2.2 Fibras cerámicas

Las fibras cerámicas se aplican comúnmente como estructuras de soporte para aplicaciones de combustión catalítica. Las esteras y fieltros de fibras fueron empleados por primera vez para la combustión catalítica de metano entre los años 1970 y 1980 [16,17]. Dos décadas después, se sintetizaron perovskitas in situ sobre mantos de fibra y se evaluaron los catalizadores resultantes para la combustión de metano [18,19]. Sin embargo, aunque los materiales cerámicos son ampliamente utilizados como soportes de catalizadores, rara vez se han aplicado en forma de fibras. Las fibras cerámicas especialmente porosas podrían ofrecer varias ventajas como una gran superficie, facilidad de recubrimiento y alta estabilidad térmica. Existen diferentes maneras de estructurar materiales fibrosos. Por ejemplo, las fibras de vidrio o carbono se han estructurado en forma de filtros que han sido aplicados al tratamiento de agua potable [20]. Los tejidos de materiales fibrosos se han propuesto como catalizadores estructurados para la conformación de reactores catalíticos trifásicos [21]. Como alternativa, los papeles cerámicos ofrecen la ventaja de la disposición de las fibras cerámicas en una estructura flexible que puede fabricarse fácilmente y adaptarse a diferentes geometrías [22].

1.2.3 Aplicaciones catalíticas de materiales fibrosos

Se ha encontrado un amplio campo de aplicación de los catalizadores fibrosos, entre ellos combustión en fase gaseosa [23], hidrogenación en fase líquida [24,25], fotocátalisis [26,27] y en procesos para eliminación de NO_x y SO_x [28].

Los catalizadores estructurados se utilizan típicamente en reacciones de combustión para proporcionar una gran área de superficie geométrica para la transferencia de calor y masa y baja caída de presión. Los monolitos han sido la estructura más estudiada para los procesos de eliminación de contaminantes [3]. Los catalizadores fibrosos se introdujeron en esta área a finales de 1970 [29] y los estudios han demostrado que la transferencia de masa y calor de tales sistemas son comparables a las de las estructuras monolíticas [30]. La combustión de mezclas de alimentación que contienen materia orgánica gaseosa y condensable, así como partículas (hollín), por ejemplo en la eliminación de contaminantes de escape de diésel, requiere enfoques novedosos como un reactor en capas donde la materia sólida y condensable quedará atrapada en la superficie externa de la estructura fibrosa y se quemará en un catalizador, mientras que los contaminantes gaseosos podrían difundir y eliminarse en el interior del lecho fibroso en una segunda sección con otro tipo de catalizador de fibra [30].

Esta tesis está orientada a la aplicación de materiales fibrosos estructurados a la remediación ambiental. Por ello, en el siguiente apartado se hará alusión a la contaminación atmosférica y al contaminante de interés.

1.3 CONTAMINACIÓN DEL AIRE

En las últimas décadas, la contaminación atmosférica se ha vuelto una preocupación global debido a los efectos adversos en la salud y en el medio ambiente [31]. La contaminación del aire constituye el mayor riesgo ambiental en cuanto al impacto sobre la salud humana. Se asocia con enfermedades respiratorias, cardiovasculares e innumerables casos de muerte prematura encontrados tras estudios epidemiológicos a lo largo del mundo [32,33].

La actividad antropogénica representa una de las principales fuentes de emisión de contaminantes a la atmósfera y es variable en tiempo y espacio dependiendo del nivel de desarrollo de cada sociedad [34]. Dentro de las fuentes de contaminación antropogénicas, la mayor contribución proviene de la actividad industrial y de los motores de vehículos. Debido al continuo proceso de industrialización y la demanda de vehículos, la contaminación por parte de los

motores ha reemplazado a las fábricas como la mayor fuente de contaminantes del aire [35].

En esta tesis, el material particulado (MP) proveniente de las emisiones de motores diésel será objeto de estudio, motivo por el cual se describirán algunos aspectos relacionados.

1.3.1 Material particulado

Dentro de los contaminantes atmosféricos, el material particulado (MP) es de gran interés ya que es uno de los que se presenta en mayor concentración y afecta tanto la salud humana como al medio ambiente [36,37]. Este contaminante se puede clasificar según el diámetro aerodinámico de las partículas: partículas gruesas $> 10 \mu\text{m}$; $< 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) partículas torácicas, las cuales tienen un tamaño suficiente para penetrar la región traqueo-bronquial; $< 2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2.5}$), partículas finas o alveolares que pueden alcanzar la cavidad alveolar y producir mayores afecciones y $< 0,1\mu\text{m}$, partículas ultrafinas. Las partículas finas constituyen el factor de riesgo ambiental más importante teniendo implicancia en enfermedades sistémicas como aterosclerosis, diabetes, enfermedades pulmonares y cardiovasculares y hasta autismo infantil [38–40]. Mediante un estudio de Global Burden of Disease (GBD) se estimó que la exposición a largo plazo a la contaminación del aire por $\text{PM}_{2.5}$ generó 4,2 millones de muertes en el año 2015, representando un 7,6% del total de muertes en el mundo [41].

Se han encontrado varias fuentes de emisión de material particulado. Un estudio realizado en Europa encontró cuatro fuentes mayoritarias de MP_{10} y $\text{MP}_{2.5}$: una fuente vehicular, una fuente cortical, una fuente de sal marina y la combustión mixta industrial/fuel oil. Minoritariamente, se encontraron fuentes por combustión de biomasa o en emisiones de vehículos marítimos, aunque esto depende considerablemente de la ubicación [42]. Como fuentes naturales de material particulado se encuentran el polvo terrestre, volcanes, bio-aerosoles como el polen, entre otros [43]. A pesar de que estas fuentes naturales representan episodios intensos de alta contaminación por partículas, ocurren en escalas de tiempo relativamente cortas y son menos importantes que las fuentes antropogénicas.

El principal problema de las partículas finas y ultrafinas para la salud humana es que sus dimensiones posibilitan el ingreso a los alvéolos pulmonares accediendo al torrente sanguíneo [44]. Sin embargo, el problema no reside simplemente en el tamaño de las partículas sino también en su composición química [45]. En 2013, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) designó a la contaminación del aire como carcinógeno de Grupo I, basándose en evidencias sobre la relación entre las exposiciones al material particulado y el riesgo de cáncer de pulmón [46].

El MP está compuesto básicamente de hollín y otros materiales en fase líquida y sólida y puede separarse en una fracción orgánica soluble y otra insoluble. Casi el 50% del MP está compuesto de hollín y la fracción soluble presente consiste principalmente en aldehídos, alcanos, alquenos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos poli-cíclicos aromáticos (HPAs) y sus derivados. En la Figura 1 se muestra una representación esquemática del MP. La formación del MP, desde la conversión de hidrocarburos en fase líquida a hollín y finalmente a la fase gas, ocurre en seis pasos: pirólisis, nucleación, crecimiento superficial, coalescencia, aglomeración y oxidación [47].

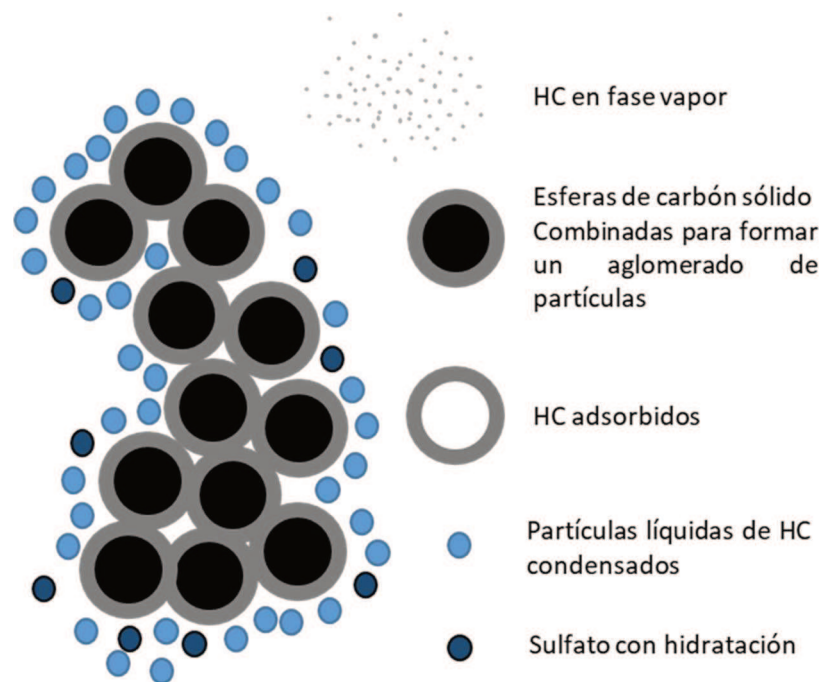


Figura 1. Representación esquemática del MP.

Generalmente, el material particulado se forma bajo tres condiciones: aglomerados carbonosos, gotas semi-volátiles y partículas finas de cenizas. Su composición química está fuertemente influenciada por el combustible empleado, la época del año y algunos parámetros de operación del motor [48–50]. Básicamente, el hollín se nuclea desde la fase vapor a la sólida en condiciones ricas en combustible a elevadas temperaturas y los hidrocarburos y otras moléculas pueden condensar o adsorberse sobre éste [51]. En análisis elementales de hollín diésel se ha encontrado también la presencia de trazas de metales como zinc, fósforo, calcio, hierro y cromo, entre otros. Algunos de ellos podrían provenir de desgastes de piezas del motor o de aditivos detergentes con los que puede entrar en contacto o contener el combustible empleado. Estas interacciones pueden afectar las composiciones químicas de las emisiones y, por lo tanto, el nivel de toxicidad del material particulado emitido por el escape [52].

El material particulado carbonoso generalmente está compuesto aproximadamente por 80% a 90% de carbono, el cual existe principalmente bajo dos formas: carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) conocido como carbono grafitico [53]. Este último, es emitido en forma de pequeñas partículas de hollín (material carbonáceo superior al 50% en peso del MP), principalmente por fuentes de combustión, como la quema de biomasa y combustión de combustibles fósiles (especialmente por motores diésel) y no por reacciones secundarias. Además, el EC desempeña un rol importante en la oxidación catalítica de SO_2/NO_x , lo que lleva a la formación de ácido sulfúrico y ácido nítrico en presencia de humedad [54].

1.4 MOTORES DIÉSEL

Los motores diésel son motores de auto-ignición dentro de los cuales la mezcla aire combustible se enciende espontáneamente debido a una combinación de elevada presión y temperatura. El aire requerido para la combustión es comprimido dentro de una cámara. Esto genera altas temperaturas, que son suficientes para que el combustible se encienda

espontáneamente cuando es inyectado en el cilindro, convirtiendo la energía química del combustible en fuerza mecánica [55].

La combustión hace que el gas contenido en la cámara se expanda, empujando un pistón. Una biela transmite este movimiento a un cigüeñal, que gira, transformando el movimiento lineal del pistón en movimiento giratorio [56].

Si bien presentan una serie de ventajas frente a los motores de gasolina, como ahorro de combustible, durabilidad y fiabilidad, los motores de vehículos diésel son una importante fuente de material particulado y óxidos de nitrógeno [57–60]. Idealmente, la combustión completa del combustible, compuesto de carbono e hidrógeno, generaría sólo CO₂ y H₂O. Sin embargo, el corto tiempo, la baja homogeneidad en la mezcla y las variaciones de temperatura, no permiten que el equilibrio termodinámico sea alcanzado. Esta combustión incompleta resulta en la formación de una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos, gaseosos, fases semi-volátiles y partículas. La fase gaseosa contiene principalmente CO, CO₂, NO_x, SO_x, NH₃, vapor de agua, compuestos orgánicos volátiles (VOCs), hidrocarburos (HC) e hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) [61]. Dentro de las fases semi-volátiles se encuentran los compuestos orgánicos solubles, sulfatos y nitratos asociados con agua, los cuales condensan sobre las partículas al enfriarse con los gases de combustión.

1.4.1 Legislación sobre emisiones

Como respuesta a la preocupación medioambiental, en los años 90, la Comisión Europea creó las normas EURO (EURO 0) que limitaban la emisión de los contaminantes de vehículos diésel y de gasolina. Desde ese entonces, todos los vehículos comercializados estaban obligados a cumplir con la normativa. Desde mediados de los años 90, el campo de motores diésel y las tecnologías de control de emisiones ha sido dinámico y la evolución tecnológica se vio impulsada por la necesidad de cumplir con las normativas establecidas para los contaminantes emitidos por los motores. En 1996, recién con la norma EURO II, se adoptaron límites para el material particulado.

Actualmente, la norma que se aplica en Europa es la EURO 6 en vehículos livianos y EURO VI en vehículos pesados, separándose los límites de emisiones de los vehículos de gasolina y diésel. Ha habido una significativa reducción de las emisiones, 98% aproximadamente, desde Euro I hasta Euro VI [62]. En la Tabla 1 se resumen los valores límites de los contaminantes regulados por las diferentes categorías de normas EURO que se aplican a los vehículos ligeros (incluyendo vehículos de pasajeros y vehículos comerciales livianos) aprobados después de una fecha específica (cada automóvil vendido hasta un año después de las fechas especificadas debe cumplir con los estándares apropiados).

En la Tabla 1, se diferencia entre motores de inyección indirecta (IDI) e inyección directa de combustible (DI). La *inyección de combustible* es un sistema de alimentación de motores de combustión interna (CI), que reemplaza al carburador. Los motores diésel de inyección indirecta utilizan una cámara de pre-combustión (cámara de turbulencia o antesala) donde se inyecta el combustible y se mezcla rápidamente con aire produciéndose la auto-ignición. A medida que el frente de la llama se expande en la pre-cámara, obliga al combustible a entrar en la cámara de combustión rápidamente, mezclándose efectivamente con el aire en el cilindro lográndose la atomización. Por otro lado, los motores de inyección directa inyectan combustible directamente en la cámara de combustión en la parte superior del pistón. Estos motores funcionan a presiones de inyección mayores, por lo cual se produce una atomización más completa, no requiriendo una pre-cámara para garantizar una difusión adecuada del combustible en el aire y además presentan mayor eficiencia térmica y menores emisiones de NO_x y MP y menor ruido y vibración.

Tabla 1. Valores límites de concentración para los contaminantes emitidos por motores diésel livianos aplicados a vehículos 0 km a partir de la entrada en vigencia de la ley.

CATEGORÍA	CO (g/km)	HC+ NO _x (g/km)	NO _x (g/km)	MP (g/km)	Aplicada a partir de
EURO 1	2,72	0,97	-	0,14	31/12/1992
EURO 2 IDI* ¹	1,0	0,7	-	0,08	1/01/1997
EURO 2 DI* ¹	1,0	0,9	-	0,1	1/01/1997
EURO 3	0,66	0,56	0,5	0,05	1/01/2001
EURO 4	-	0,5	0,25	0,025	1/01/2006
EURO 5a	0,5	0,23	0,18	0,005	1/01/2011
EURO 5b	0,5	0,23	0,18	0,005* ²	
EURO 6	0,5	0,17	0,08	0,005* ²	1/09/2015

*¹ IDI (Inyección indirecta); DI (Inyección directa). *² $6.0 \times 10^{11} / \text{km} = \text{NP} [\# / \text{km}]$.

Las normas Euro 5 y Euro 6 están encaminadas a reducir las emisiones de partículas y precursores de ozono, como los NO_x y HC, con el objetivo de mejorar la calidad del aire y reducir los valores de contaminación atmosférica. A partir de la norma Euro 5 b, además de la masa de partículas por km recorrido (g/km), se introduce el control sobre el número de partículas emitidas.

Como se puede observar, la normativa EURO 6 disminuye el nivel permitido de NO_x de 0,18 g/km (EURO 5) a 0,08 g/km. El recorte drástico en las emisiones máximas permitidas por los motores ha obligado a los fabricantes a desarrollar sistemas que permitan purificar más los gases de escape. Se ha introducido la Reducción Catalítica Selectiva (SCR), en la que se inyecta un agente reductor líquido a través de un catalizador y mediante reacción química, el óxido de nitrógeno se convierte en agua y nitrógeno inocuos, expulsados a través del tubo de escape. Un método alternativo para cumplir con los estándares de EURO 6 es la Recirculación de gases de escape (EGR), donde una porción del gas de escape se mezcla con el aire de admisión para disminuir la temperatura de combustión.

El sistema de tratamiento AdBlue constituye uno de los principales desarrollados, vigente desde enero de 2014. Éste consiste en una mezcla de urea y agua que al reaccionar descompone en amoníaco y dióxido de carbono

gracias a las altas temperaturas del escape. El amoníaco reacciona con los NO_x mediante el catalizador SCR. De esta reacción se obtiene N₂ y H₂O, eliminándose los gases tóxicos. Luego otro catalizador elimina el NH₃ no reaccionado con el NO.

Por otra parte, también se implementaron regulaciones para las emisiones de motores diésel de vehículos pesados. En la tabla 2 se resumen los valores límites establecidos por la Comisión Europea para los contaminantes emitidos por motores de vehículos pesados. Si bien para vehículos con motores livianos las normas se definen en g/km, para motores pesados se definen según la potencia del motor (g/kWh).

Tabla 2. Valores límites de concentración para los contaminantes emitidos por motores diésel pesados.

TIPO	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	NO _x (g/kWh)	MP (g/kWh)	Humos (m ⁻¹)	Aplicada a partir de
EURO I *	4,5	1,1	8,0	0,36	-	1992
EURO II	4,0	1,1	7,0	0,25	-	1996
EURO III	2,1	0,66	5,0	0,10	0,8	2000
EURO IV	1,5	0,46	3,5	0,02	0,5	2005
EURO V	1,5	0,46	2,0	0,02	0,5	2008
EURO VI* ¹	1,5	0,13	0,4	0,01	-	2012
EURO VI* ²	4,0	0,16	0,46	0,01	-	2012

* (<85 kW)

*¹ WHSC: World Harmonized Stationary Cycle (ciclo de prueba de estado estable de arranque en caliente).

*² WHTS: World Harmonized Transient Cycle (ciclo de prueba transitorio con requisitos de arranque en frío y caliente).

Las últimas legislaciones europeas sobre emisiones (Euro 5, 6 y VI) se establecen en función de los conteos de masa y número para garantizar el control de partículas ultrafinas que se consideran los indicadores más críticos del impacto en la salud. En Estados Unidos entraron en vigencia límites de MP aún más estrictos. Las emisiones de NO y MP se han reducido notablemente en los últimos años (80% y 50%, respectivamente) en camiones en comparación con Euro V. En cuanto a automóviles, la reducción del MP se implementó con Euro V y con Euro VI las emisiones de NO se reducen un 56% más [63].

Dentro de los métodos empleados para la medición de partículas se encuentran la opacidad, gravimetría, análisis diferencial de movilidad e impacto, donde las variables medidas son el coeficiente de absorción de luz, la masa de partículas y el número y distribución en términos del diámetro de movilidad y diámetro aerodinámico, respectivamente. Sin embargo, la opacidad es el único método que discrimina la medición de hollín, los demás cuantifican partículas sólidas en general [62]. La opacidad del humo fue eliminada de las regulaciones para motores de autos para pasajeros en la década del 90, pero se volvió a introducir nuevamente por la regulación de emisiones EURO III en los test de ensayos en la “*European Load Response*” (ELR) para motores pesados en el 2000. La opacidad causada por las partículas no sólo es proporcional a su concentración, ya que el tamaño de las partículas y la morfología también tienen influencia directa en las propiedades ópticas. Sin embargo, la distribución del tamaño de partícula y las características morfológicas del MP no parecen ser esenciales para convertir la opacidad del MP en concentración de hollín en los gases de escape [64].

1.5 ESTRATEGIAS PARA LA REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES EMITIDOS POR MOTORES DIÉSEL.

El cumplimiento de normas cada vez más estrictas ha llevado al desarrollo de diferentes metodologías para la reducción de contaminantes emitidos por motores diésel, que abarcan desde modificaciones en el motor, combustible y parámetros de operación hasta sistemas de post-tratamiento de los gases [61]. Dentro de las estrategias para lograr la reducción de emisiones están las aplicadas durante la combustión (*endomotrices o de pre-combustión*) y las aplicadas en la zona de escape de gases (*ecomotrices o de post-combustión*).

Las técnicas de pre-combustión incluyen modificaciones en el motor y alteraciones en cilindros, estrategias de múltiples inyecciones de combustible y el uso de aditivos y/o de biocombustibles. Sin embargo, estas variantes sólo reducen en un determinado porcentaje los contaminantes pero resultan insuficientes para cumplir con las regulaciones de emisión requeridas [65]. Es necesario tener en cuenta que el tratamiento de los contaminantes de los gases

de escape de vehículos constituye un desafío por el hecho de que se deben reducir en paralelo contaminantes tanto sólidos (hollín) como gaseosos (NO_x, HC, CO).

1.5.1 Técnicas de control de pre-combustión

La reducción de la formación de partículas dentro de la cámara de inyección es preferible considerando que al quemar nuevamente las partículas formadas, se mejora la eficiencia del combustible. El cambio en la composición del combustible y la optimización de las estrategias de inyección de combustible son los métodos más comúnmente utilizados para control en masa de partículas en el cilindro [47].

Biodiesel como combustible para reducir el MP

El biodiesel es un combustible alternativo no derivado del petróleo que describe comúnmente a los metil-ésteres de ácidos grasos o ésteres etílicos derivados de aceites vegetales y grasas animales [47]. Los beneficios de este combustible diésel incluyen la reducción de emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y material particulado (MP) [66–68]. Además, es un combustible no tóxico, biodegradable y compite con los derivados del petróleo ya que tiene un poder calorífico aceptable y casi no contiene azufre ni compuestos poli-cíclicos aromáticos [69].

Los bio-combustibles se clasifican en tres generaciones; los de primera generación se elaboran directamente a partir de cultivos alimenticios al producir bioetanol mediante la fermentación o la extracción de los aceites para su uso en biodiesel. Los de segunda generación se producen a partir de los cultivos no alimenticios, residuos orgánicos y cultivos de biomasa y pretenden ser más económicos que los anteriores. Los biocombustibles de tercera generación se basan en el perfeccionamiento de la creación de biomasa que se beneficia de cultivos energéticos especialmente diseñados, por ejemplo algas como su fuente de energía [70].

Si bien diferentes estudios han demostrado que el biodiesel muestra mejor desempeño que el diésel en términos de MP y emisiones gaseosas no quemadas, su aplicación en motores diésel aún enfrenta algunos desafíos, principalmente debido a las malas propiedades de flujo a bajas temperaturas.

Los combustibles de biodiesel presentan un alto punto de nube que puede causar problemas de bloqueo en el suministro de combustible [71,72]. Además presentan una alta viscosidad cinemática que podría provocar problemas de depósitos en el motor [73].

A pesar de las ventajas respecto al diésel derivado de petróleo, el uso de biocombustible también requiere el posterior tratamiento de los gases de escape, sobre todo a altas cargas, para poder cumplir con las rigurosas normas de emisión de contaminantes [73].

Aditivos para combustibles oxigenados

Los alcoholes, como el etanol, pueden derivarse de la biomasa (por ejemplo, melaza de caña de azúcar) y se han adoptado en varios países como aditivos para el diésel. También el uso de alcoholes de cadenas más largas (C4 y C5) se ha aprovechado como una manera de incorporar aditivos oxigenados. Sin embargo, los alcoholes de mayor longitud de cadena son mejores debido a su mayor poder calorífico, mejor índice de cetano y propiedades de flujo en frío superiores [74].

Los aditivos, simplemente mejoran la combustión y la calidad de ignición del combustible al mejorar el índice de cetano, lo que reduce la temperatura de ignición de las partículas [47]. Además, la menor viscosidad y densidad de la mezcla alcohol-combustible pueden mejorar la atomización del combustible y mezcla aire-combustible, lo que reduce el MP [75,76].

Modificaciones en el motor

Está claro que la mezcla aire/combustible tiene un alto impacto en la posterior combustión, eficiencia del motor y producción de emisiones. La modificación en la geometría de la cámara de combustión ha demostrado ser una muy buena opción para aumentar la eficiencia del motor y disminuir las emisiones contaminantes al generar una mezcla homogénea de aire/combustible. El mismo efecto puede lograrse mediante modificaciones en la geometría de la cabeza del pistón [77].

Optimización de estrategias de inyección de combustible

La presión de inyección de combustible y los tiempos de inyección son parámetros muy importantes que influyen en la combustión y por ende en las emisiones. Otros parámetros de inyección que afectan al rendimiento del motor son la tasa de inyección y el número de inyecciones.

1.5.2 Técnicas de control de Post-combustión

Los sistemas de post-tratamiento tratan los gases en etapas posteriores a la combustión, es decir, durante el trayecto por el tubo de escape. Estos sistemas son los más eficientes para la reducción de emisiones a límites aceptables (normas EURO) con poco o ningún impacto en el rendimiento del motor.

Las técnicas de post-tratamiento incluyen generalmente el uso de catalizadores de oxidación diésel (Diesel Oxidation Catalyst, DOC), filtros de partículas diésel (Diesel Particulate Filter, DPF) y catalizadores de reducción selectiva (Selective Catalytic Reduction, SCR) para la eliminación simultánea de NO_x y MP [78,79] y finalmente un catalizador para eliminación de amoníaco (Amonia Slip Catalyst, ASC).

En un sistema de purificación moderno EURO VI, los gases de escape se tratan con 4 catalizadores diferentes: primero un DOC que oxida HC (a CO_2 y H_2O), CO (a CO_2) y NO (a NO_2). Además, por las reacciones de combustión se aumenta la temperatura de los gases, lo cual es beneficioso para el segundo sistema, el DPF, el cual filtra y elimina el MP. El tercero es un catalizador de reducción selectiva (SCR) donde se inyecta urea, que por acción de la temperatura de los gases de escape se descompone en CO_2 y NH_3 , siendo este último el responsable de la remoción de NO y NO_2 . Y por último, un catalizador para la eliminación de amoníaco (ASC) para eliminar el amoníaco en exceso, como se muestra en la Figura 2A [80]. En la Figura 2B se muestra un esquema del sistema de post-tratamiento de gases BLUETEC propuesto por Mercedes Benz, el cual consta de un catalizador de oxidación, una trampa de NO_x , un filtro de partículas, un sistema catalítico SRC y, además un reservorio de solución acuosa de urea (AdBlue). Particularmente, el aditivo AdBlue se descompone en

amoníaco, el cual en presencia del SCR reacciona con los NO_x generados, dando como productos finales N₂ y agua.

Considerando que el DOC y el DPF son los únicos catalizadores que actúan sobre el MP, contaminante en estudio de esta Tesis, a continuación, se expondrán algunos aspectos más relevantes de estos dos sistemas.

Los catalizadores de oxidación diésel (DOC) son catalizadores estructurados utilizados para la oxidación de hidrocarburos, nitratos y fracción orgánica soluble (SOF). Se ubican generalmente antes del DPF ya que la oxidación de nitratos puede utilizarse para la regeneración pasiva del hollín en el filtro de partículas al aumentar la fracción de NO₂ [81] y en muchos casos forman parte integral de éste. Además, el aumento de temperatura de los gases de escape provocado por las diferentes reacciones de combustión favorece el funcionamiento del catalizador que le sucede (DPF). Metales preciosos como Pt, Pd y Rh son los más utilizados como catalizadores. Para estos sistemas se considera una reacción catalítica en dos etapas. En primera instancia, la reducción de emisión de nitratos con Rh. Finalmente, se reducen el CO y los hidrocarburos no quemados por oxidación de los mismos sobre los catalizadores de Pt y Pd [79]. Se considera que ocurren las siguientes reacciones dentro del sistema DOC (ecuaciones 1-4).

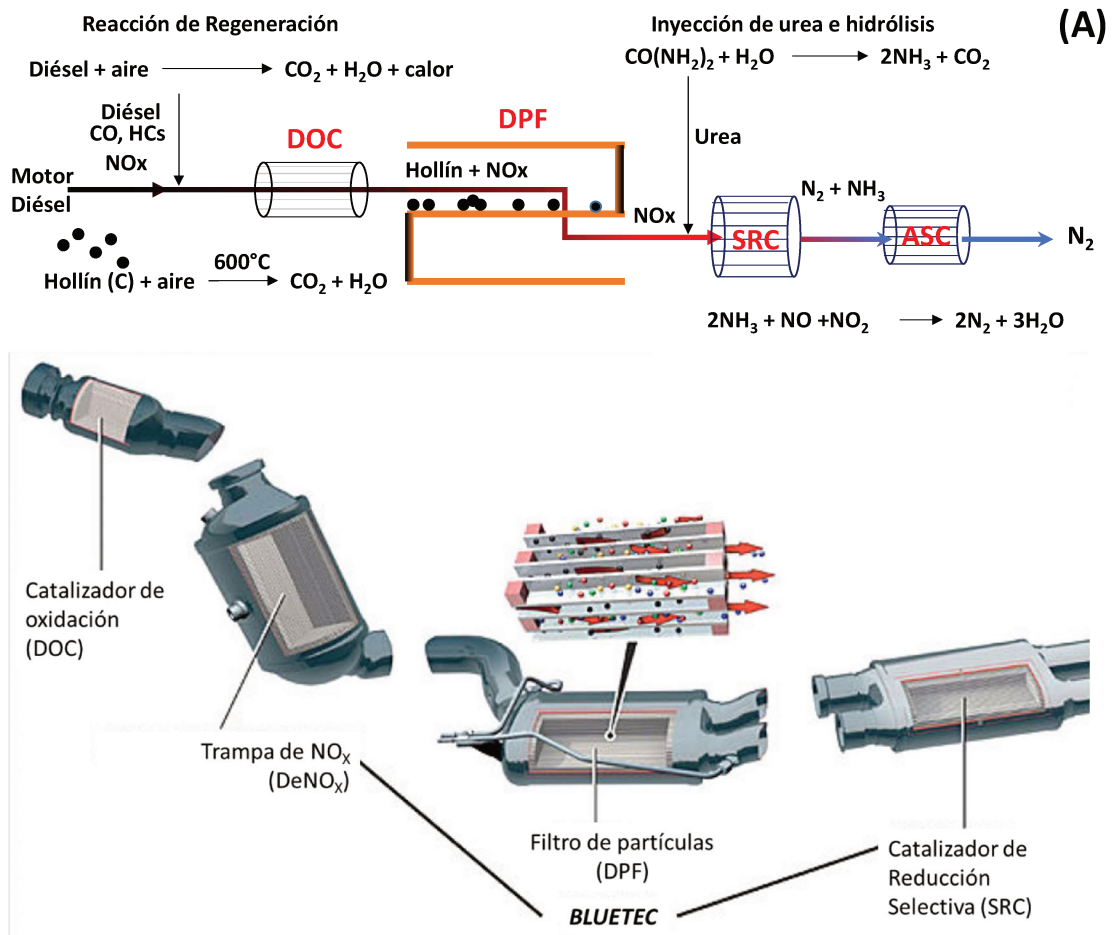
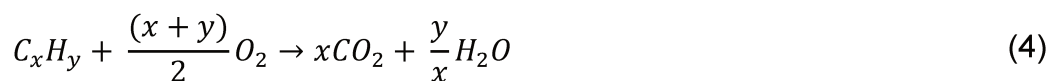


Figura 2. (A) Representación esquemática de un sistema de post-tratamiento de gases de escape de un motor diésel convencional. (B) Tecnología BLUETEC desarrollada por Mercedes Benz.



Los DOC fueron la primera tecnología comercial aplicada para la reducción de HC y MP implementada en Europa para cumplir con los niveles establecidos por la norma EURO 3 para vehículos livianos.

1.6 FILTROS DE PARTÍCULAS DIÉSEL

Se considera que el uso de filtros de partículas diésel es la única alternativa viable para el cumplimiento de los requisitos cada vez más estrictos de emisión de material particulado [82,83]. No está demás decir que, a partir de la normativa Euro V, los niveles de partículas más bajos se han alcanzado universalmente mediante el uso de Filtros de Partículas Diésel [62].

La remoción física de partículas mediante filtración de los gases de escape ha sido ampliamente estudiada desde principio de la década del 80. Actualmente, la tecnología de post-combustión para controlar el MP diésel se basa en filtros de partículas diésel (DPF). Esta tecnología emplea la capacidad del sustrato para atrapar físicamente la fracción sólida del MP, incluido el hollín. El sustrato puede configurarse como flujo continuo o como un dispositivo de flujo de pared (wall-flow), como se muestra en la Figura 3.

Los filtros wall-flow alcanzan una eficiencia de reducción de MP superior al 95% debido a su capacidad para acumular MP, incluidas partículas ultrafinas. Por otro lado, los filtros configurados como canal de flujo continuo no acumulan tanto MP como los anteriores, por lo que hacen que las eficiencias de reducción de MP sean aproximadamente del 40-70%, y se los conoce como filtros parciales o abiertos. En la Figura 3A se muestra un filtro de partículas diésel MINE-X consistente en láminas de metal corrugado y una plancha de fibra metálica situada entre las láminas. Los canales utilizan una sección transversal continua pero variable para transferir los gases de escape a través del medio filtrante de acero inoxidable. Las partículas se recogen sobre la superficie de las fibras y se oxidan por medio de un revestimiento catalítico depositado sobre éstas (Figura 3C).

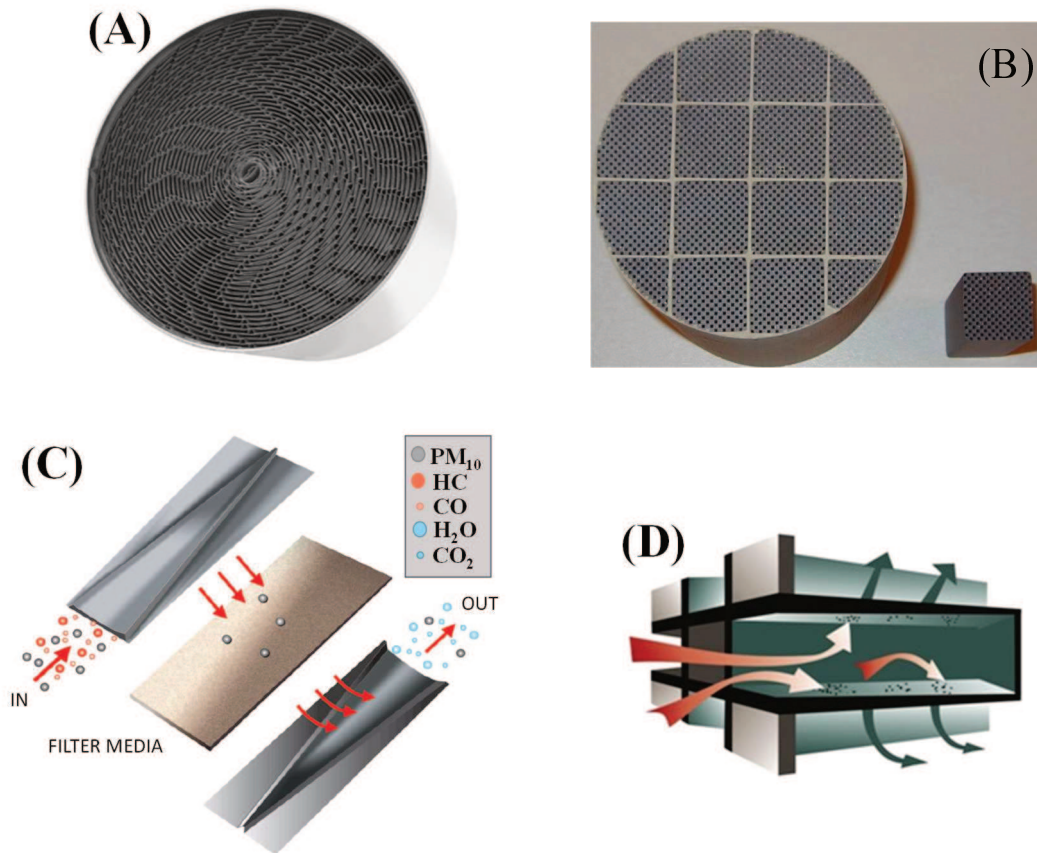


Figura 3. Sustratos empleados en DPF para la filtración del MP y simulación de circulación de gases de escape en su interior. (A) Filtro MINE-X con Sustrato metálico con configuración de flujo continuo. (B) Sustrato de SiC con configuración Wall-flow (C) Diseño del interior del filtro MINE-X. (D) Simulación de circulación de gases de escape en un filtro tipo Wall-flow.

Generalmente, los DPFs más utilizados son sistemas del tipo wall-flow y constan de una estructura monolítica cilíndrica con cientos de canales paralelos pequeños posicionados en dirección longitudinal al sistema de escape, como se muestra en la Figura 3B. Los monolitos de superficie porosa están hechos de un material cerámico con porosidad controlada y canales adyacentes cerrados alternadamente al final, de tal manera que el gas de escape sea forzado a atravesar las paredes del sustrato poroso que actúa como medio filtrante (Figura 3D). Aquellas partículas que son demasiado grandes como para pasar a través de la superficie porosa, son colectadas y almacenados en los canales [84,85].

Por otra parte, en la filtración de partículas se ha investigado la aplicación de soportes con estructura abierta y de alta porosidad, como mallas metálicas y esponjas cerámicas o metálicas [86–90]. Estos soportes ofrecen un camino

tortuoso que permite el paso de los gases atrapando las partículas en toda la profundidad del filtro.

1.6.1 Sustratos para filtros de partículas diésel

Dentro de las propiedades esenciales de los materiales candidatos para ser usados como DPF se encuentran bajo coeficiente de expansión térmica, alta resistencia a choques térmicos y estabilidad térmica. Además, la estructura de poro (tamaño, volumen y forma) y el espesor del filtro son responsables de la eficiencia de filtración y también de la caída de presión y resistencia de los materiales. La cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) y el carburo de silicio (SiC) han sido ampliamente usados como material sustrato para DPF debido a que reúnen las propiedades adecuadas [80].

Si bien el DPF es considerado como una de las tecnologías más eficientes para la reducción de emisión de MP en el proceso de post-tratamiento, los canales de éstos pueden bloquearse luego de un tiempo de filtrado. Este bloqueo puede ocasionar una caída de presión, reduciendo la potencia del motor y aumentando el consumo de combustible [91]. Por ello, es necesario regenerar el DPF para recuperar su capacidad de filtrado.

La regeneración de los DPF se puede dividir en métodos de regeneración activa y pasiva. La regeneración activa implementa el quemado del MP a través del incremento de temperaturas de los gases de escape hasta 600°C para permitir la oxidación de hollín impulsada por oxígeno mediante estrategias de calentamiento externo, como calentamiento eléctrico o por microondas, tecnologías altamente complejas y costosas. Actualmente, los métodos de calentamiento habituales son la inyección de combustible interna o externa para aumentar la cantidad de combustible no quemado en el escape. Un sistema de inyección de hidrocarburos (HCl) y el DOC generalmente se colocan antes del DPF para esta propuesta. El combustible se inyecta en el tubo de escape y se oxida en el DOC, lo que aumenta la temperatura de escape a más de 600°C , luego oxidando las partículas recolectadas en el DPF produciéndose la regeneración [92].

Por otro lado, la regeneración pasiva disminuye la temperatura de ignición del MP en presencia de un catalizador que puede agregarse como aditivo al combustible o incorporarse sobre el filtro de partículas [93].

Se han reportado muchas formulaciones catalíticas soportadas en filtros. Sin embargo, la dispersión no uniforme de éstas es el defecto más serio, ya que puede inducir la aglomeración disminuyendo la superficie de contacto hollín-catalizador lo cual tendría una influencia negativa en la actividad catalítica. Además, se han desarrollado varias estructuras con diferentes texturas y topologías para intentar aumentar el número de puntos de contacto entre las partículas de hollín y catalizador; como por ejemplo, el uso de mallas y espumas metálicas como soportes para la conformación de filtros de partículas diésel [94]. También se exploraron catalizadores de nanofibras estructuradas en formas de redes tridimensionales para incrementar la interacción hollín-catalizador. No obstante sus propiedades térmicas, químicas y mecánicas no son suficientemente estables para soportar condiciones de operación de corrosión a elevadas temperaturas [95].

En la Figura 4 se muestran algunos sustratos empleados en la combustión de hollín diésel. La mayoría de estos soportes se han popularizado debido a su baja caída de presión y gran área de superficie relativa. Sin embargo, los catalizadores con estructuras tipo panal de abeja tienen desventajas como mala difusión interna en la capa catalítica y baja conductividad térmica (cerámicos). En la mayoría de los casos prácticos, el rendimiento catalítico está muy restringido por la estructura y propiedades de los soportes del catalizador. Es por ello que el diseño estructural de los soportes del catalizador que tengan canales efectivos para el flujo de gas y una buena dispersión de los componentes del catalizador se ha vuelto de gran interés [96].

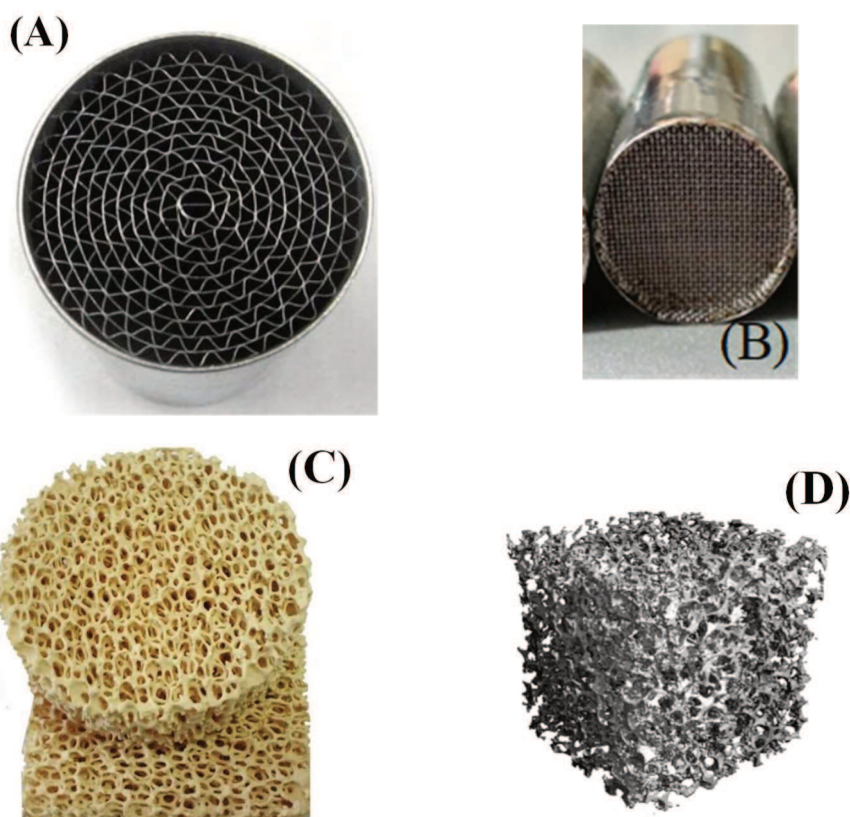


Figura 4: Materiales reportados como soportes para filtros de MP. (A) Fibras metálicas entre láminas plegadas. (B) Mallas metálicas. (C) Esponjas cerámicas. (D) Esponjas metálicas.

1.6.2 Catalizadores empleados para la oxidación de hollín diésel

El hollín que forma el material particulado de los gases de escape de motores diésel puede quemarse a temperaturas que rondan los 600°C, mientras que la temperatura de los gases de escape está en un rango entre 200 y 500°C dependiendo del tiempo de uso y la carga del motor [97]. Por este motivo, es necesaria la utilización de catalizadores que permitan incrementar la velocidad de oxidación del hollín a una temperatura menor a la no catalítica. Se han investigado muchos tipos de catalizadores para la combustión de hollín, como óxidos tipo perovskitas [98,99], óxidos tipo espinelas [100–102], óxidos metálicos de tierras raras [103,104], óxidos de metales de transición [105,106] y metales nobles [107,108]. La perovskita LaCoO_3 presenta temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín en el rango de 400-500°C en presencia de aire, variando según la temperatura a la cual se realizó el tratamiento térmico de

calcinación para la formación del óxido mixto. Además, la incorporación de Ag aumentó su reducibilidad lo cual facilitó el proceso redox durante la combustión de hollín y la migración de Ag desde la superficie de la perovskita LaCoO_3 hacia la red, incrementando la actividad catalítica de los sistemas AgLaCoO_3 [98]. Los óxidos tipo espinelas, como MnCo_2O_4 , han demostrado ser candidatos prometedores en la combustión de hollín diésel debido a sus buenas propiedades redox y estabilidad termoquímica. Por otra parte, comparando estos dos tipos de catalizadores el rendimiento mejorado de la espinela mostró que la estructura cristalina y el método de síntesis influyen considerablemente en la actividad catalítica, siendo aquellos catalizadores o soportes con mayor área superficial y mayor tamaño de poro, los más beneficiosos para la combustión de hollín [102]. Por su parte, los óxidos de tierras raras (La_2O_3 , CeO_2 o ZrO_2) son agregados como dopantes para la mejora del área superficial, propiedades de almacenamiento de oxígeno y estabilidad de los óxidos simples [109,110].

Entre la amplia variedad de catalizadores desarrollados desde hace más de tres décadas, los catalizadores basados en ceria parecen ser los candidatos más prometedores para ser utilizados en los filtros de partículas diésel, ya que exhiben excelentes propiedades redox, son menos costosos que los metales nobles y tanto la actividad como estabilidad de la ceria pueden mejorarse con la adición de metales de transición, alcalinos o de tierras raras [111].

En su mayoría, los sistemas de postratamiento de gases de escape emplean catalizadores basados en metales nobles como Pt y/o Pd para disminuir la temperatura de ignición necesaria para oxidar el MP acumulado, en el rango de temperatura de 300-400°C. Estos catalizadores exhiben las ventajas de poseer alta actividad a bajas temperaturas y alta durabilidad debido a la estabilidad térmica y resistencia al sulfuro, pero su precio es alto y fluctuante [112].

La mayoría de los trabajos reportados en bibliografía y citados en el presente capítulo realizan los estudios de actividad catalítica en la reacción de combustión de hollín con sistemas en polvo. Sin embargo, para su aplicación y evaluación en condiciones reales de operación de un motor, es necesario estructurar estos sistemas empleando sustratos sobre los cuales se depositen

los recubrimientos apropiados resultando en sistemas con resistencia mecánica, térmica y química adecuada para soportar las condiciones de operación del caño de escape, además de tener propiedades filtrantes para retener el hollín.

1.7 FILTROS DE PARTÍCULAS DIÉSEL USANDO PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS

Los materiales fibrosos cerámicos son una muy buena opción a considerar para su aplicación en filtros de partículas diésel debido a su excelente resistencia al calor y a la deformación a elevadas temperaturas [113].

1.7.1 Síntesis de papeles cerámicos

Si bien el campo de aplicación de los papeles cerámicos es amplio, en la mayoría de los casos, el principio de preparación de los papeles cerámicos se basa en un sistema de retención dual de polielectrolitos en el cual, además de fibras celulósicas, fibras cerámicas y un ligante inorgánico, se emplean dos polielectrolitos, uno aniónico y otro catiónico que junto a las fibras celulósicas generan un sistema de retención para las fibras cerámicas durante el proceso de formación de las hojas en condiciones húmedas [114–118].

1.7.2 Deposición de material catalítico

Se han reportado diversas maneras de deposición de material catalítico sobre papeles cerámicos para la generación de catalizadores estructurados, desde técnicas de inmersión de los papeles en soluciones acuosas de los precursores [119,120], incorporación durante la síntesis [22] o mediante spray seco [121].

El método de spray seco es una de las técnicas ya evaluadas por nuestro grupo de trabajo. Esta técnica consiste en pulverizar la solución de los precursores sobre los sustratos en un ambiente calefaccionado. El calor produce la evaporación del solvente, llegando al sustrato las partículas parcialmente secas, que luego de un proceso de calcinación generan los óxidos catalíticos. Si bien se obtuvo una buena distribución del material catalítico sobre las fibras cerámicas, no resultó en un recubrimiento estable tras varios ciclos de reacción [121]. Por este motivo, se decidió emprender la búsqueda de un método de

impregnación que resulte en un recubrimiento homogéneo y más estable sobre las fibras cerámicas. Por lo que se decidió estudiar en este trabajo de tesis el método de spray húmedo, en el cual la solución de precursores se pulveriza sobre el sustrato. Luego de una etapa de secado, el conjunto se calcina para la generación de las fases activas.

1.7.3 Objetivos

1.7.3.1 Objetivo general

Como objetivo principal de esta Tesis se propuso desarrollar un método de impregnación que permita la generación de catalizadores estructurados activos y estables en la reacción de combustión de hollín diésel a escala laboratorio. A su vez, esto debe permitir el posterior escalado de las condiciones para el desarrollo de catalizadores que puedan ser empleados como filtros de partículas diésel generadas por un motor real, instalado en un banco de pruebas.

1.7.3.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos se proponen:

- Desarrollar catalizadores basados en papeles cerámicos a través de la incorporación de elementos activos mediante la técnica de spray húmedo de modo de lograr una buena distribución de los mismos sobre la superficie de las fibras cerámicas.
- Determinar la composición de los sistemas catalíticos preparados mediante diferentes técnicas de análisis que permitan identificar las especies químicas presentes y la morfología de los recubrimientos obtenidos.
- Estudiar el desempeño catalítico de los sistemas en la reacción de combustión de hollín diésel generado tanto en el laboratorio como por un motor de combustión interna.

- Estudiar la influencia de las variables de impregnación en la distribución del material activo y desempeño de los catalizadores en la reacción de interés.
- Evaluar la estabilidad química y térmica de los catalizadores resultantes.
- Estudiar la influencia del agregado de agentes de dispersión en la morfología del recubrimiento catalítico y su impacto en la actividad catalítica.

1.8 REFERENCIAS

- [1] J.N. Armor, A history of industrial catalysis, *Catal. Today*. 163 (2011) 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>.
- [2] C.M. Friend, B. Xu, Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 517–521. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-60984-5.00062-7>.
- [3] J.A.M. and F.K. J. Gascon, J.R. van Ommen, Structuring Catalyst and Reactor - An inviting avenue to Process Intensification, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2012) 807–817.
- [4] A. Cybulski, J.A. Moulijn, *Structured catalysts and reactors: Second edition*, 2005. <https://doi.org/10.1201/9781420028003>.
- [5] C.N. Satterfield, D.H. Cortez, Mass Transfer Characteristics of Woven-Wire Screen Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 9 (1970) 613–620.
- [6] B.B.T. Horner, Knitted platinum alloy gauzes, *Platin. Met. Rev.* 37 (1993) 76–85.
- [7] D.I. Iordanoglou, A.S. Bodke, L.D. Schmidt, Oxygenates and olefins from alkanes in a single-gauze reactor at short contact times, *J. Catal.* 187 (1999) 400–409. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2637>.
- [8] R.P. O'Connor, E.J. Klein, D. Henning, L.D. Schmidt, Tuning millisecond chemical reactors for the catalytic partial oxidation of cyclohexane, *Appl. Catal. A Gen.* 238 (2003) 29–40. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00100-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00100-X).
- [9] D.I. Iordanoglou, L.D. Schmidt, Oxygenate formation from n-butane oxidation at short contact times: Different gauze sizes and multiple steady states, *J. Catal.* 176 (1998) 503–512. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2068>.
- [10] A. Stolle, B. Ondruschka, I. Morgenthal, O. Andersen, W. Bonrath, Metallic short fibers for liquid-phase oxidation reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 335 (2011) 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.11.038>.

- [11] V. Meille, S. Pallier, G. V. Santa Cruz Bustamante, M. Roumanie, J.P. Reymond, Deposition of γ -Al₂O₃ layers on structured supports for the design of new catalytic reactors, *Appl. Catal. A Gen.* 286 (2005) 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.028>.
- [12] K.S. Chung, Z. Jiang, B.S. Gill, J.S. Chung, Oxidative decomposition of odichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂ catalyst washcoated onto wire-mesh honeycombs, *Appl. Catal. A Gen.* 237 (2002) 81–89.
- [13] A. Kolodziej, J. Lojewska, Optimization of structured catalyst carriers for VOC combustion, *Catal. Today.* 105 (2005) 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.06.029>.
- [14] M.H. Hsu, C.J. Chang, Ag-doped ZnO nanorods coated metal wire meshes as hierarchical photocatalysts with high visible-light driven photoactivity and photostability, *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 444–453. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.038>.
- [15] K.S. Yang, G. Mul, J.S. Choi, J.A. Moulijn, J.S. Chung, Development of TiO₂/Ti wire-mesh honeycomb for catalytic combustion of ethyl acetate in air, *Appl. Catal. A Gen.* 313 (2006) 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.07.008>.
- [16] R.G. Radcliffe, S. W. and Hickman, Diffusive catalytic combustors, *J Inst Fuel.* 48 (1975) 208–214.
- [17] G.B. West, Confinement in quantum chromodynamics, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 1365–1368. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.46.1365>.
- [18] D. Klvana, J. Kirchnerova, P. Gauthier, J. Delval, J. Chaouki, Preparation of Supported La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₃ Perovskite Catalyst and their Performance in Methane and Odorized Natural Gas Combustion.pdf, *Can. J. Chem. Eng.* 75 (1997) 509–519. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/cjce.5450750304>.
- [19] D. Klvana, J. Kirchnerová, J. Chaouki, J. Delval, W. Yaïci, Fiber-supported perovskites for catalytic combustion of natural gas, *Catal. Today.* 47 (1999) 115–121. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00289-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00289-2).

- [20] E. Reichelt, M.P. Heddrich, M. Jahn, A. Michaelis, Fiber based structured materials for catalytic applications, *Appl. Catal. A Gen.* 476 (2014) 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.021>.
- [21] V. Höller, D. Wegracht, L. Kiwi-minsker, A. Renken, Fibrous structured catalytic beds for three-phase reaction engineering Hydrodynamics study in staged bubble columns, 60 (2000) 51–56.
- [22] J.P. Cecchini, E.D. Banús, S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, M.A. Ulla, V.G. Milt, Flexible-structured systems made of ceramic fibers containing Pt-NaY zeolite used as CO oxidation catalysts, *J. Mater. Sci.* 50 (2014) 755–768. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8635-z>.
- [23] I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Structured combustion catalysts based on sintered metal fibre filters, *Appl. Catal. B Environ.* 43 (2003) 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00304-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00304-1).
- [24] V. Höller, K. Rådevik, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Reduction of nitrite-ions in water over Pd-supported on structured fibrous materials, *Appl. Catal. B Environ.* 32 (2001) 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00139-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00139-4).
- [25] T. Salmi, P. Mäki-Arvela, E. Toukoniitty, A.K. Neyestanaki, L.P. Tiainen, L.E. Lindfors, R. Sjöholm, E. Laine, Liquid-phase hydrogenation of citral over an immobile silica fibre catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 196 (2000) 93–102. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00452-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00452-4).
- [26] H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂-zeolite sheet prepared using a papermaking technique, *Chemosphere.* 50 (2003) 79–83. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00604-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00604-5).
- [27] S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO₂-zeolite sheets, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 453–462. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00270-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00270-4).
- [28] P. Marier, H.P. Dibbs, The catalytic conversion of SO₂ to SO₃ by fly ash

- and the capture of SO₂ and SO₃ by CaO and MgO, *Thermochim. Acta.* 8 (1974) 155–165.
- [29] Y.T. Nicholas, D. M.; Shah, Carbon Monoxide Oxidation over a Platinum-Porous Fiber Glass Supported Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 15 (1976) 35–40.
- [30] Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, Catalytic fibers and cloths, *Appl. Catal. A Gen.* 231 (2002) 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00963-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00963-2).
- [31] N. Sharma, A.K. Agarwal, P. Eastwood, *Introduction to Air Pollution and Its Control*, (2018) 3–7.
- [32] F. Bahrami, M. Leili, Y. Vaziri, S. Salahshour, A. Cristaldi, G. Oliveri, M. Ferrante, Health impacts quantification of ambient air pollutants using AirQ model approach in Hamadan , Iran, *Environ. Res.* 161 (2018) 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.050>.
- [33] Y. Kim, S. Knowles, J. Manley, V. Radoias, *Economics and Human Biology* Long-run health consequences of air pollution: Evidence from Indonesia ' s forest fires of 1997, *Econ. Hum. Biol.* 26 (2017) 186–198. <https://doi.org/10.1016/j.ehb.2017.03.006>.
- [34] R.N. Phalen, R. F., Phalen, Chapter 2 Sources and Emissions of Air Pollutants, in: *Introd. to Air Pollut. Sci. a Publick Heal. Perspect.* United Steate Am., 2012: pp. 21–40.
- [35] R.A. Luken, R. Van Berkel, H. Leuenberger, P. Schwager, A 20-year retrospective of the National Cleaner Production Centres programme, *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 1165–1174. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.142>.
- [36] Y.O. Khaniabadi, P. Sicard, A. Takdastan, P.K. Hopke, A.M. Taiwo, F.O. Khaniabadi, A. De Marco, M. Daryanoosh, Mortality and morbidity due to ambient air pollution in Iran, *Clin. Epidemiol. Glob. Heal.* 7.2 (2018) 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.cegh.2018.06.006>.
- [37] J.J. Vlaanderen, N.A. Janssen, G. Hoek, P. Keski-Rahkonen, D.K. Barupal,

- F.R. Cassee, I. Gosens, M. Strak, M. Steenhof, Q. Lan, B. Brunekreef, A. Scalbert, R.C.H. Vermeulen, The impact of ambient air pollution on the human blood metabolome, *Environ. Res.* 156 (2017) 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.042>.
- [38] S. Rajagopalan, S.G. Al-Kindi, R.D. Brook, Air Pollution and Cardiovascular Disease: JACC State-of-the-Art Review, *J. Am. Coll. Cardiol.* 72 (2018) 2054–2070. <https://doi.org/10.1016/j.jacc.2018.07.099>.
- [39] Y. Zhang, Y. Cen, G. Luo, Causal direction inference for air pollutants data, *Comput. Electr. Eng.* 68 (2018) 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.compeleceng.2018.04.016>.
- [40] C.J. Winterbottom, R.J. Shah, K.C. Patterson, M.E. Kreider, R.A. Panettieri, B. Rivera-Lebron, W.T. Miller, L.A. Litzky, T.M. Penning, K. Heinlen, T. Jackson, A.R. Localio, J.D. Christie, Exposure to Ambient Particulate Matter Is Associated With Accelerated Functional Decline in Idiopathic Pulmonary Fibrosis, *Chest.* 153 (2018) 1221–1228. <https://doi.org/10.1016/j.chest.2017.07.034>.
- [41] A.J. Cohen, M. Brauer, R. Burnett, H.R. Anderson, J. Frostad, K. Estep, K. Balakrishnan, B. Brunekreef, L. Dandona, R. Dandona, V. Feigin, G. Freedman, B. Hubbell, A. Jobling, H. Kan, L. Knibbs, Y. Liu, R. Martin, L. Morawska, C.A. Pope, H. Shin, K. Straif, G. Shaddick, M. Thomas, R. van Dingenen, A. van Donkelaar, T. Vos, C.J.L. Murray, M.H. Forouzanfar, Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015, *Lancet.* 389 (2017) 1907–1918. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30505-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30505-6).
- [42] M. Viana, T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prévôt, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wählín, R. Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, R. Hitztenberger, Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *J. Aerosol Sci.* 39 (2008) 827–849. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>.

- [43] Z.D. Ristovski, B. Miljevic, N.C. Surawski, L. Morawska, K.M. Fong, F. Goh, I.A. Yang, Respiratory health effects of diesel particulate matter, *Respirology*. 17 (2012) 201–212. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1843.2011.02109.x>.
- [44] S. Mazziotti Tagliani, M. Carnevale, G. Armiento, M.R. Montereali, E. Nardi, M. Inglessis, F. Sacco, S. Palleschi, B. Rossi, L. Silvestroni, A. Gianfagna, Content, mineral allocation and leaching behavior of heavy metals in urban PM2.5, *Atmos. Environ.* 153 (2017) 47–60. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.01.009>.
- [45] S. Zhou, J. Zhou, Y. Zhu, Chemical composition and size distribution of particulate matters from marine diesel engines with different fuel oils, *Fuel*. 235 (2019) 972–983. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.080>.
- [46] H. Reis, C. Reis, A. Sharip, W. Reis, Y. Zhao, R. Sinclair, L. Beeson, Diesel exhaust exposure, its multi-system effects, and the effect of new technology diesel exhaust, *Environ. Int.* 114 (2018) 252–265. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.02.042>.
- [47] S. Mohankumar, P. Senthilkumar, Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 1227–1238. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.133>.
- [48] Y. Wang, H. Liu, C.F. Lee, Particulate matter emission characteristics of diesel engines with biodiesel or biodiesel blending: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 64 (2016) 569–581. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.062>.
- [49] Z. Li, G. Liu, X. Cui, X. Sun, S. Li, Y. Qian, C. Jiang, X. Lu, Effects of the variation in diesel fuel components on the particulate matter and unregulated gaseous emissions from a common rail diesel engine, *Fuel*. 232 (2018) 279–289. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.170>.
- [50] M. Soleimani, N. Amini, B. Sadeghian, D. Wang, L. Fang, Heavy metals and their source identification in particulate matter (PM2.5) in Isfahan City,

- Iran, J. Environ. Sci. (China). 72 (2018) 166–175.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.01.002>.
- [51] H. Omidvarborna, A. Kumar, D.S. Kim, Recent studies on soot modeling for diesel combustion, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 48 (2015) 635–647.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.019>.
- [52] H. Omidvarborna, A. Kumar, D.S. Kim, Characterization of particulate matter emitted from transit buses fueled with B20 in idle modes, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 2335–2342.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.020>.
- [53] K. Shandilya, A. Kumar, Carbon speciation of exhaust particulate matter of public transit buses running on alternative fuels, *Fuel.* 115 (2014) 678–684.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.097>.
- [54] S. chao Lai, S. chun Zou, J. ji Cao, S. cheng Lee, K. fai Ho, Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 939–947. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60155-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60155-7).
- [55] A. Res, A. Keskin, The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems, *Clean Technol. Environ. Policy.* 17 (2015) 15–27. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0793-9>.
- [56] C.E. Sciences, G.V. Ochoa, S.O. Abril, J.D. Forero, A Comparative PEST Study of Diesel Engine Research in India , China , USA and Turkey, 11 (2018) 3267–3276.
- [57] A. Azam, S. Ali, A. Iqbal, 34 . Emissions from Diesel Engine and Exhaust After Treatment Technologies, in: 4th Int. Conf. Energy, Environ. Sustain. Dev., 2016: pp. 0–5.
- [58] J. Tan, Y. Wei, Y. Sun, J. Liu, Z. Zhao, W. Song, J. Li, X. Zhang, Simultaneous removal of NO_x and soot particulates from diesel engine exhaust by 3DOM Fe-Mn oxide catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.* 63 (2018) 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.002>.

- [59] I.A. Resitoglu, K. Altinisik, A. Keskin, S. Yildirimcan, K. Ocakoglu, M.A. Omar, Development of Fe₂O₃ based catalysts to control pollutant emissions in diesel engines, *Fuel*. 208 (2017) 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.023>.
- [60] M. Hoseinpour, H. Sadrnia, M. Tabasizadeh, B. Ghobadian, Energy and exergy analyses of a diesel engine fueled with diesel, biodiesel-diesel blend and gasoline fumigation, *Energy*. 141 (2017) 2408–2420. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.131>.
- [61] R. Prasad, V.R. Bella, A Review on Diesel Soot Emission, its Effect and Control, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 5 (2011) 69–86. <https://doi.org/10.9767/bcrec.5.2.794.69-86>.
- [62] M. Fiebig, A. Wiartalla, B. Holderbaum, S. Kiesow, Particulate emissions from diesel engines: Correlation between engine technology and emissions, *J. Occup. Med. Toxicol.* 9 (2014) 1–18. <https://doi.org/10.1186/1745-6673-9-6>.
- [63] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines, *J. Environ. Manage.* 154 (2015) 225–258. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.027>.
- [64] M. Lapuerta, F.J. Martos, M.D. Cárdenas, Determination of light extinction efficiency of diesel soot from smoke opacity measurements, *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005) 2048–2055. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/16/10/021>.
- [65] A.K.S. and J.N. Caneon Kurien, Modelling of regeneration and filtration mechanism in diesel particulate filter for development of composite regeneration emission control system, *Arch. Mech. Eng.* 65 (2018) 277–290. <https://doi.org/10.24425/123025>.
- [66] B.D. Nikolić, B. Kegl, S.M. Milanović, M.M. Jovanović, Ž.T. Spasić, Effect of biodiesel on diesel engine emissions, *Therm. Sci.* 22 (2018) S1483–S1498. <https://doi.org/10.2298/TSCI18S5483N>.

- [67] Graboski, M. S., & McCormick, R. L., Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Prog Energ Combust.* 24 (1998) 125–164.
- [68] A.K. Babu, G. Devaradjane, Vegetable Oils And Their Derivatives As Fuels For CI Engines: An Overview, *SAE Tech. Pap. Ser. 1* (2010). <https://doi.org/10.4271/2003-01-0767>.
- [69] R.K. Saluja, V. Kumar, R. Sham, Stability of biodiesel – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62 (2016) 866–881. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.001>.
- [70] Y. Devarajan, R. kumar Jayabal, D. Ragupathy, H. Venu, Emissions analysis on second generation biodiesel, *Front. Environ. Sci. Eng.* 11 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0891-0>.
- [71] G. Knothe, R.O. Dunn, A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry, *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 86 (2009) 843–856. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1423-2>.
- [72] P. Benjumea, J. Agudelo, A. Agudelo, Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends, *Fuel.* 87 (2008) 2069–2075. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.11.004>.
- [73] H. Liu, X. Ma, B. Li, L. Chen, Z. Wang, J. Wang, Combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine fueled with biodiesel and PODE/biodiesel fuel blends, *Fuel.* 209 (2017) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.066>.
- [74] P. Verma, S. Stevanovic, A. Zare, G. Dwivedi, T. Chu Van, M. Davidson, T. Rainey, R.J. Brown, Z.D. Ristovski, An Overview of the Influence of Biodiesel, Alcohols, and Various Oxygenated Additives on the Particulate Matter Emissions from Diesel Engines, *Energies.* 12 (2019) 1987. <https://doi.org/10.3390/en12101987>.
- [75] J. Lee, R. Patel, A. Schonborn, N. Ladommatos, C. Bae, Effect of biofuels on nanoparticle emissions from spark- And compression-ignited single-cylinder engines with same exhaust displacement volume, *Energy and*

- Fuels. 23 (2009) 4363–4369. <https://doi.org/10.1021/ef9004708>.
- [76] E.G. Giakoumis, C.D. Rakopoulos, A.M. Dimaratos, D.C. Rakopoulos, Exhaust emissions with ethanol or n-butanol diesel fuel blends during transient operation: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 17 (2013) 170–190. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.017>.
- [77] H. Taghavifar, S. Khalilarya, S. Jafarmadar, Engine structure modifications effect on the flow behavior, combustion, and performance characteristics of di diesel engine, *Energy Convers. Manag.* 85 (2014) 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.076>.
- [78] J.D. Forero, G.V. Ochoa, C.A. Penaloza, Study of the emissions in the diesel engines: a review, *Contemp. Eng. Sci.* 11 (2018) 3789–3797. <https://doi.org/10.12988/ces.2018.88395>.
- [79] C. Kurien, Review on Post-Treatment Emission Control Technique By Application of Diesel Oxidation Catalysis and Diesel Particulate Filtration, *J. Therm. Eng.* 5 (2019) 108–118. <https://doi.org/10.18186/thermal.532252>.
- [80] A. Åberg, T.K. Hansen, K. Linde, A.K. Nielsen, R. Damborg, A. Widd, J. Abildskov, A.D. Jensen, J.K. Huusom, A Framework for Modular Modeling of the Diesel Engine Exhaust Gas Cleaning System, Elsevier, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63578-5.50071-2>.
- [81] A.Z. Taibni, V. Kalamkar, Experimental and computational analysis of behavior of three-way catalytic converter under axial and radial flow conditions, *Int. J. Fluid Mach. Syst.* 5 (2012) 134–142. <https://doi.org/10.5293/IJFMS.2012.5.3.134>.
- [82] T. Körfer, Potential of Advanced, Combined Aftertreatment Systems for Light-Duty Diesel Engines to Meet Upcoming EU and US Emission Regulation, *SAE Tech. Pap. Ser.* (2013). <https://doi.org/10.4271/2013-24-0163>.
- [83] T. V. Johnson, Review of diesel emissions and control, *Int. J. Engine Res.* 10 (2009) 275–285. <https://doi.org/10.1243/14680874JER04009>.

- [84] M.K. Khair, A Review of Diesel Particulate Filter Technologies, SAE Int. (2003).
- [85] T. V. Johnson, Diesel Emissions in Review, SAE Int. J. Engines. 4 (2011) 143–157. <https://doi.org/10.4271/2011-01-0304>.
- [86] J. Liu, B. Ren, Y. Chen, Y. Lu, S. Zhang, Y. Rong, J. Yang, Novel design of alumina foams with three-dimensional reticular architecture for effective high-temperature particulate matter capture, J. Am. Ceram. Soc. 102 (2019) 5576–5586. <https://doi.org/10.1111/jace.16416>.
- [87] M.L. Godoy, E.D. Banús, O. Sanz, M. Montes, E. Miró, V.G. Milt, Stacked wire mesh monoliths for the simultaneous abatement of VOCs and diesel soot, Catalysts. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/catal8010016>.
- [88] M.L. Godoy, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, Single and double bed stacked wire mesh cartridges for the catalytic treatment of diesel exhausts, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103290. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103290>.
- [89] T.U. Jeong, K.H. Chu, S.J. Kim, J. Lee, K.J. Chae, M.H. Hwang, Evaluation of foam-glass media in a high-rate filtration process for the removal of particulate matter containing phosphorus in municipal wastewater, J. Environ. Manage. 239 (2019) 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.064>.
- [90] C. Su, T. DeHart, M. Anderson, P.J. McGinn, Structured glass catalytic coating on wire mesh for particulate matter (PM) removal by modified sol-gel processing, Mater. Lett. 234 (2019) 168–171. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.093>.
- [91] J. Tian, Y. Cai, X. Pu, L. Gu, Y. Shi, Y. Cui, R. Fan, Effect of polyoxymethylene dimethyl ethers on particle properties and diesel particulate filter regeneration, Chem. Pap. 73 (2019) 455–468. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0593-5>.
- [92] S. Bai, G. Chen, Q. Sun, G. Wang, G. xiang Li, Influence of active control strategies on exhaust thermal management for diesel particular filter active

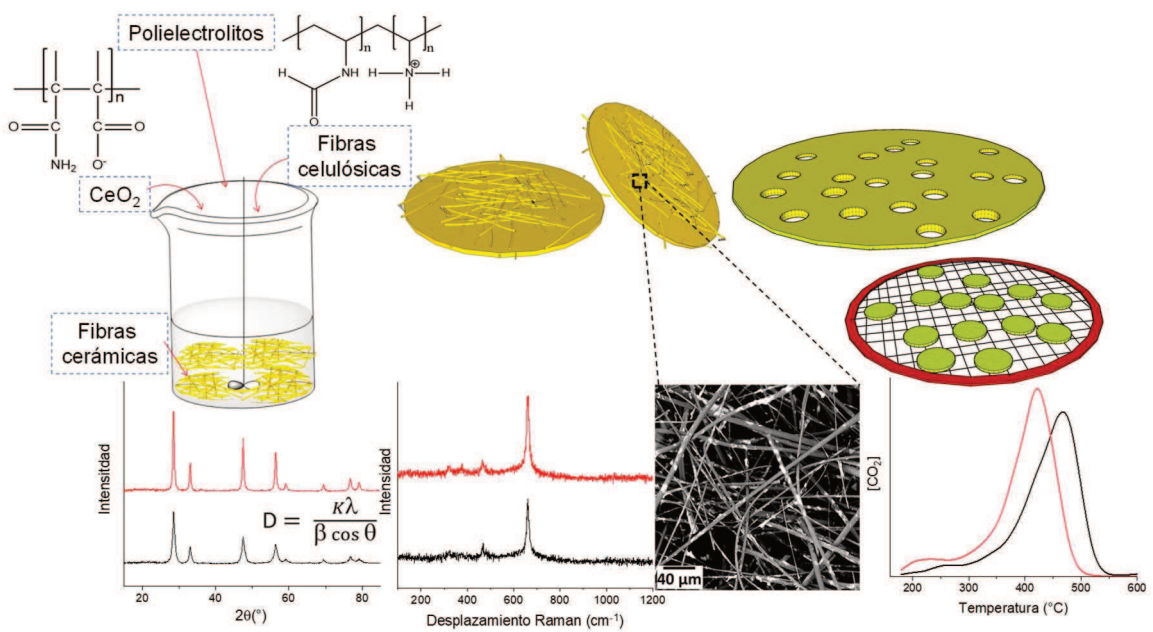
- regeneration, *Appl. Therm. Eng.* 119 (2017) 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.03.012>.
- [93] X. Pu, Y. Cai, Y. Shi, J. Wang, L. Gu, J. Tian, W. Li, Diesel particulate filter (DPF) regeneration using non-thermal plasma induced by dielectric barrier discharge, *J. Energy Inst.* 91 (2018) 655–667. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.06.004>.
- [94] G. Liu, H. Wang, N. Feng, L. Chen, J. Yu, J. Meng, F. Fang, L. Wang, H. Wan, G. Guan, Construction of substrate-dependent 3D structured MnO₂ catalysts for diesel soot elimination, *Appl. Surf. Sci.* 484 (2019) 197–208. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.090>.
- [95] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.083>.
- [96] H. Ishihara, H. Koga, T. Kitaoka, H. Wariishi, A. Tomoda, R. Suzuki, Paper-structured catalyst for catalytic NO_x removal from combustion exhaust gas, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.042>.
- [97] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, S. Wang, T. Nanba, A. Ohi, Catalytic performance of Pt/MO_x loaded over SiC-DPF for soot oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 43 (2003) 117–129. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00296-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00296-5).
- [98] Q. Fan, S. Zhang, L. Sun, X. Dong, L. Zhang, W. Shan, Z. Zhu, Catalytic oxidation of diesel soot particulates over Ag/LaCoO₃ perovskite oxides in air and NO_x, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 37 (2016) 428–435. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61000-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61000-2).
- [99] W. Shao, Z. Wang, X. Zhang, L. Wang, Z. Ma, Q. Li, Z. Zhang, Promotion Effects of Cesium on Perovskite Oxides for Catalytic Soot Combustion, *Catal. Letters.* 146 (2016) 1397–1407. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1764-z>.

- [100] C. Liu, H. Sun, J. Qian, Z. Chen, F. Chen, S. Liu, Y. Lv, X. Lu, A. Chen, Ultrafine Mn_3O_4/CeO_2 nanorods grown on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes, *J. Alloys Compd.* 722 (2017) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.097>.
- [101] H. Zhao, X.X. Zhou, L.Y. Pan, M. Wang, H.R. Chen, J.L. Shi, Facile synthesis of spinel $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ microspheres with high activity for the catalytic combustion of diesel soot, *RSC Adv.* 7 (2017) 20451–20459. <https://doi.org/10.1039/c7ra01971h>.
- [102] H. Liu, M. Zhuang, Z. Zhang, X. Dai, L. Qian, Z. Yan, Catalytic removal of soot particles over $MnCo_2O_4$ catalysts prepared by the auto-combustion method, *Chem. Pap.* 72 (2018) 1973–1979. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0397-7>.
- [103] A. Rangaswamy, P. Sudarsanam, B.M. Reddy, Rare earth metal doped CeO_2 -based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures, *J. Rare Earths.* 33 (2015) 1162–1169. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60541-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60541-X).
- [104] X.-F. Li, Y.-Q. Sun, Z.-P. Wang, Z.-G. Mu, Z.-J. Cui, Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals, *Huanjing Kexue/Environmental Sci.* 38 (2017). <https://doi.org/10.13227/j.hjhx.201609228>.
- [105] N. Bion, F. Can, X. Courtois, D. Duprez, Transition metal oxides for combustion and depollution processes, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811631-9.00006-5>.
- [106] T. Jakubek, W. Kaspera, P. Legutko, P. Stelmachowski, A. Kotarba, How to Efficiently Promote Transition Metal Oxides by Alkali Towards Catalytic Soot Oxidation, *Top. Catal.* 59 (2016) 1083–1089. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0595-x>.
- [107] Y. Tai, T. Namba, A. Tomita, T. Miki, J. Uchisawa, A. Obuchi, T. Kogawa, A. Isayama, T. Wakabayashi, Mechanism of Low-Temperature Carbon Combustion Over Ag-Pd/Alumina Catalysts, *ChemistrySelect.* 2 (2017)

- 8632–8637. <https://doi.org/10.1002/slct.201701632>.
- [108] Y. Wei, Q. Wu, J. Xiong, J. Li, J. Liu, Z. Zhao, S. Hao, Efficient catalysts of supported PtPd nanoparticles on 3D ordered macroporous TiO₂ for soot combustion: Synergic effect of Pt-Pd binary components, *Catal. Today*. 327 (2019) 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.026>.
- [109] E. Colman-Lerner, M.A. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, Cerium, manganese and cerium/manganese ceramic monolithic catalysts. Study of VOCs and PM removal, *J. Rare Earths*. 34 (2016) 675–682. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60078-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60078-9).
- [110] S.A.C. Carabineiro, X. Chen, M. Konsolakis, A.C. Psarras, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Catalytic oxidation of toluene on Ce-Co and La-Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods, *Catal. Today*. 244 (2015) 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.018>.
- [111] D. Fino, S. Bensaid, M. Piumetti, N. Russo, *Applied Catalysis A : General* A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications : From powder catalysts to structured reactors, 509 (2016) 75–96.
- [112] J. Giménez-Mañogil, S. Quiles-Díaz, N. Guillén-Hurtado, A. García-García, Catalyzed Particulate Filter Regeneration by Platinum Versus Noble Metal-Free Catalysts: From Principles to Real Application, *Top. Catal.* 60 (2017) 2–12. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0730-8>.
- [113] T. Gordon, A. Shyam, E. Lara-Curzio, The relationship between microstructure and fracture toughness for fibrous materials for diesel particulate filters, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1120–1126. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03524.x>.
- [114] H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheets containing TiO₂ and a metal compound, *Chemosphere*. 51 (2003) 855–860. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00049-3).
- [115] S. Fukahori, Y. Iguchi, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, H. Wariishi, Effect

- of void structure of photocatalyst paper on VOC decomposition, *Chemosphere*. 66 (2007) 2136–2141. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.022>.
- [116] S. Fukahori, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, Methanol steam reforming over paper-like composites of Cu/ZnO catalyst and ceramic fiber, *Appl. Catal. A Gen.* 300 (2006) 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.008>.
- [117] J.P. Cecchini, R.M. Serra, C.M. Barrientos, M.A. Ulla, M. V. Galván, V.G. Milt, Ceramic papers containing γ zeolite for toluene removal, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011) 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.04.024>.
- [118] S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Catalytic paper made from ceramic fibres and natural ulexite. Application to diesel particulate removal, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.013>.
- [119] Y. Shiratori, T. Ogura, H. Nakajima, M. Sakamoto, Y. Takahashi, Y. Wakita, T. Kitaoka, K. Sasaki, Study on paper-structured catalyst for direct internal reforming SOFC fueled by the mixture of CH₄ and CO₂, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 10542–10551. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.046>.
- [120] S. Miura, Y. Umemura, Y. Shiratori, T. Kitaoka, In situ synthesis of Ni/MgO catalysts on inorganic paper-like matrix for methane steam reforming, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 515–521. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.052>.
- [121] F.E. Tuler, E.M. Gaigneaux, E.E. Miró, V.G. Milt, D.P. Debecker, Catalytic ceramic papers for diesel soot oxidation: A spray method for enhanced performance, *Catal. Commun.* 72 (2015) 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.013>.

MATERIALES Y MÉTODOS



2.1 RESUMEN

En esta sección se describen las técnicas de preparación, caracterización fisicoquímica y evaluación catalítica de los diferentes papeles cerámicos catalíticos en todas sus etapas, ya sea en escala laboratorio como en escala banco de pruebas. Este capítulo se separa en 3 secciones: (i) Preparación de catalizadores, (ii) Caracterización y (iii) Evaluación catalítica.

2.2 PREPARACIÓN DE PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS

Se emplearon papeles cerámicos como sustratos para la conformación de catalizadores estructurados para ser evaluados en el atrapado y quemado de hollín. Para su preparación, se utilizó un método en tres etapas:

- + Purificación de fibras comerciales.
- + Conformado de papeles cerámicos.
- + Incorporación de los componentes activos.

La adición de los componentes activos se realizó en dos escalas diferentes. El proceso completo de optimización se describe en detalle en capítulos posteriores:

Papeles escala laboratorio - Capítulo 3

Papeles escala banco de pruebas - Capítulo 6

2.2.1 Purificación de fibras cerámicas comerciales

Las fibras cerámicas empleadas para la preparación de los papeles cerámicos fueron obtenidas de una manta comercial ASTS de 128 Kg/m³ de densidad y 2 pulgadas de espesor. Para la purificación de las mismas, se procedió de la siguiente manera:

1. Se dispersaron 10 g de fibras cerámicas en 2 L de agua (180 mS de conductividad).
2. Se disgregaron las fibras cerámicas durante 5 minutos.
3. Los 2 L de agua con las fibras disgregadas suspendidas se volcaron a un primer recipiente conteniendo otros 2 L de agua.

4. Rápidamente, los 4 L de agua conteniendo las fibras se volcaron a un segundo recipiente de manera que las impurezas más gruesas se depositen en el fondo del primer recipiente y que solamente se trasvase la mezcla de agua, fibras e impurezas más livianas.
5. Se repitió el paso anterior, volcando de la misma manera los 4 L de agua (con fibras cerámicas sin las impurezas más pesadas) a un tercer recipiente.
6. Luego, de manera rápida se vertió el contenido del tercer recipiente dentro de la máquina formadora, que contiene una malla metálica en el fondo y 4 L de agua.
7. Los pasos anteriores (1 al 6) se repiten las veces que sea necesario.
8. Se vacía la formadora, sólo quedando las fibras húmedas sobre la malla metálica (Figura 1).
9. Finalmente, las fibras purificadas se colocan dentro de una bolsa de tela porosa y se elimina el agua restante en un secador centrífugo.
10. Luego de la etapa anterior, las fibras se pesan, y se secan en estufa a 80°C durante toda la noche y nuevamente se registra el peso.
11. Se calcula el rendimiento de la purificación mediante diferencia de pesada (fibras cerámicas secas vs fibras cerámicas con impurezas).

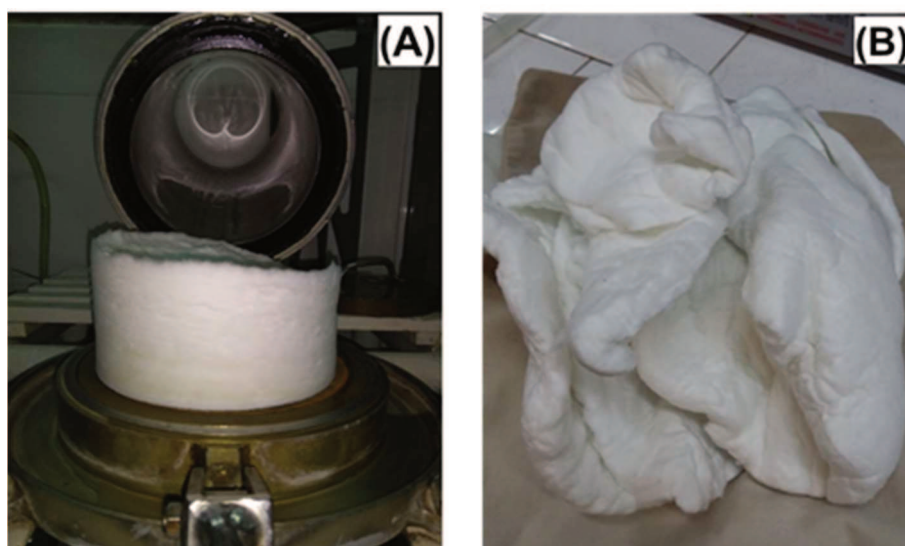


Figura 1. (A) Fotografías de fibras cerámicas luego de filtrar en el proceso de elutriación. (B) Fotografía de fibras cerámicas luego del centrifugado.

En la Tabla 1 se detallan los resultados de tres diferentes instancias de purificación de fibras cerámicas. Los rendimientos porcentuales en húmedo y seco se calcularon como la diferencia de peso entre las fibras purificadas antes y luego del secado, respectivamente y las fibras con impurezas antes del elutriado; ambos valores referidos a la cantidad de fibras con impurezas.

Tabla 1. Resultados de purificación de fibras cerámicas.

Purificación N°	Peso de fibras elutriadas	% R* en húmedo	% R en seco
1	120	57	51
2	200	56	52
3	210	56	50

*% R: rendimiento porcentual respecto al peso de fibras cerámicas tratadas inicialmente.

Se obtuvo un rendimiento promedio del 51% en el proceso de purificación de las fibras cerámicas. Se observó además, un porcentaje del 5% de retención de agua durante el proceso. Los porcentajes fueron calculados respecto al peso de fibras cerámicas con impurezas.

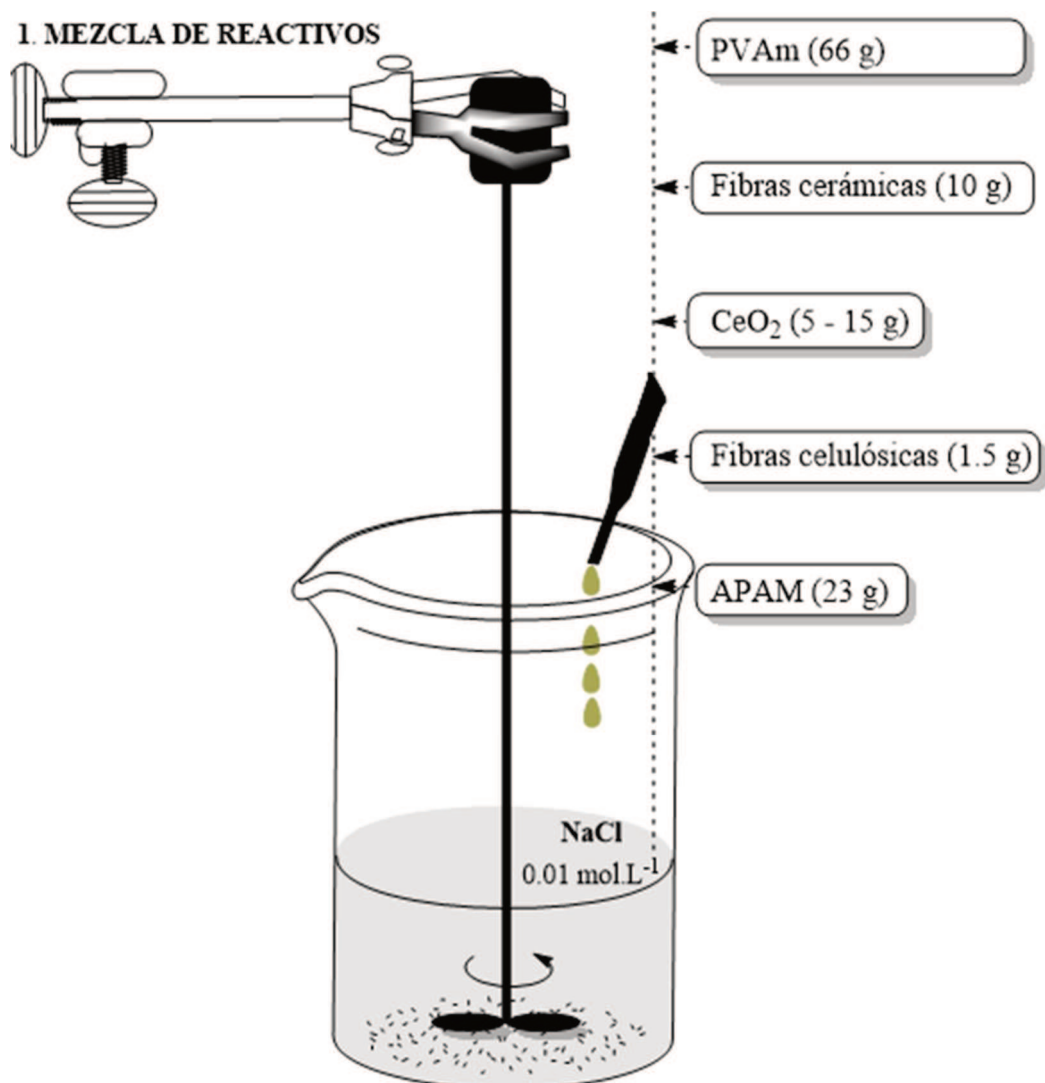
2.2.2 Síntesis de papeles cerámicos

Para la preparación de los papeles cerámicos catalíticos se empleó una técnica de formación de papel establecida a través de un sistema de retención de polielectrolito dual y una posterior formación de la hoja de papel cerámico siguiendo un protocolo estandarizado SCAN (SCAN-C 26:76 y SCAN-M 5:76).

En la Figura 2 se detallan las etapas llevadas a cabo para la obtención de las hojas de papel cerámico. En primera instancia, en un reactor de vidrio se colocó una solución $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl (para regular la fuerza iónica del medio) que se mantuvo bajo constante agitación durante el posterior agregado de los reactivos. Los mismos se agregaron en el siguiente orden con un intervalo de 2 a 3 minutos entre ellos: 10 g de fibras cerámicas, 66 g de Poli-vinilamina catiónica (PVAm), suspensión coloidal de ceria o alúmina (la cantidad se adecuó acorde

al porcentaje final deseado de ligante: entre 10 y 30% p/p como CeO₂ o 10% p/p como Al₂O₃), 1,5 g de fibras celulósicas previamente disgregadas durante 5 minutos y finalmente 23 g de Poli-acrilamida aniónica (APAM).

Luego, la mezcla se llevó a una máquina formadora de papel de sección circular previamente cargada con agua (180 mS de conductividad) y con una malla metálica filtrante 150 mesh (abertura 100 μm) en el fondo. Se llenó la formadora con agua y homogeneizó la suspensión con un agitador manual estándar para evitar la ruptura de los flóculos y luego, se eliminó el agua quedando la fase sólida (hoja cerámica de 16,5 cm de diámetro) húmeda sobre la malla metálica.



2. FORMACIÓN DE LA HOJA (SCAN-C 26:76 y SCAN-M 5:76)

3. PRENSADO (350 kPa)

4. SECADO (22°C, 52 % HR)

5. CALCINACIÓN (600°C, 2 h.)

Figura 2. Procedimiento para la formación de los papeles cerámicos.

Posteriormente, sobre la hoja circular se colocan dos papeles secantes cuadrados que cubren toda la superficie de las fibras y, con un dispositivo metálico pesado del diámetro de la formadora, se ejerce presión sobre las fibras durante 20 segundos con las manos para eliminar parte del agua presente en la

mezcla. Luego, se retira la hoja de la malla y se coloca sobre una placa metálica (fina) y, sobre la hoja, se colocan dos papeles secantes (Figura 3A). Se realiza este procedimiento para cada hoja, se apila un conjunto sobre otro y se disponen sobre una placa metálica gruesa y papel secante. Por encima se colocan una chapa fina, papel secante y chapa gruesa, en disposición tipo sándwich (Figura 3B). Se apilan hasta 6 hojas húmedas para ser prensadas en primera instancia durante 5 minutos a una presión de 350 kPa.

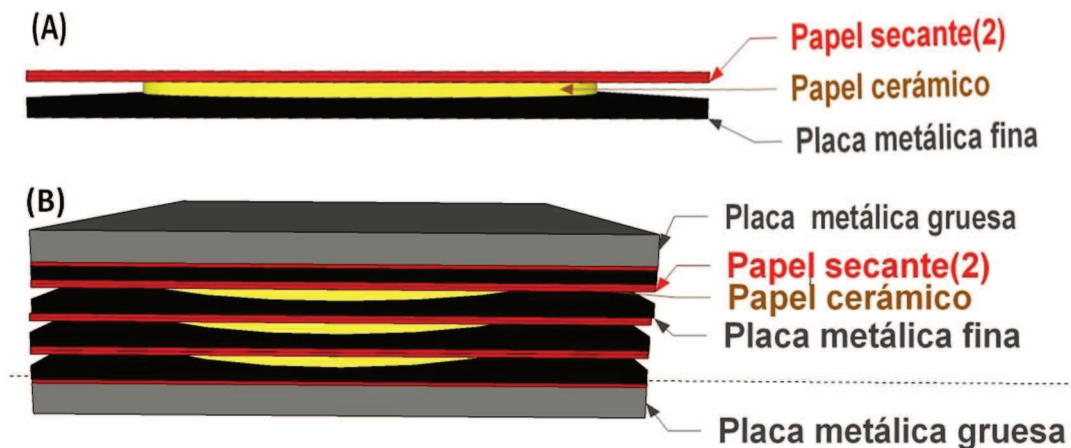


Figura 3. (A). Disposición de un papel cerámico entre mallas y papeles secantes para su posterior prensado. (B). Disposición de varios papeles cerámicos para ser prensados.

Finalizados estos 5 minutos, cada segundo papel secante sobre la hoja cerámica se reemplaza por uno nuevo, y se prensa nuevamente el conjunto durante 2 minutos a la misma presión. Finalmente, se extraen los papeles secantes y las hojas cerámicas se colocan a secar durante toda la noche en condiciones controladas de humedad y temperatura (HR: 52%, 22°C). Luego del secado, los papeles se colocan en una mufla separados por un material inerte y se calcinan 2 h a 600°C con una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Esta etapa de calcinación se realiza para la eliminación del material orgánico y las fibras celulósicas y la sinterización de las nanopartículas para que genere puntos de anclaje entre las fibras cerámicas, proporcionándole resistencia mecánica. Los papeles cerámicos resultantes, de 16,5 cm de diámetro, se distinguieron según el porcentaje de ligante que contenían. Se prepararon papeles con 10; 20 y 30% de ligante. Los mismos se nombraron como PCer-10; PCer-20; PCer-30,

respectivamente. Además, se prepararon papeles con 10% de Al_2O_3 para comparar con los correspondientes preparados con CeO_2 .

En la Figura 4 se muestran fotografías de las etapas de preparación de los papeles cerámicos y del material de laboratorio. Los mismos se prepararon en el Instituto de Tecnología Celulósica (ITC, FIQ-UNL). La Figura 4A muestra el disgregador empleado para la purificación de las fibras cerámicas y el disgregado de fibras celulósicas. En la Figura 4B se ilustra el sistema de preparación (reactor de vidrio con solución acuosa de NaCl y agitador). En las Figuras 4C y 4D se muestran la máquina formadora de papel y las fibras cerámicas luego del proceso de elutriación, respectivamente.

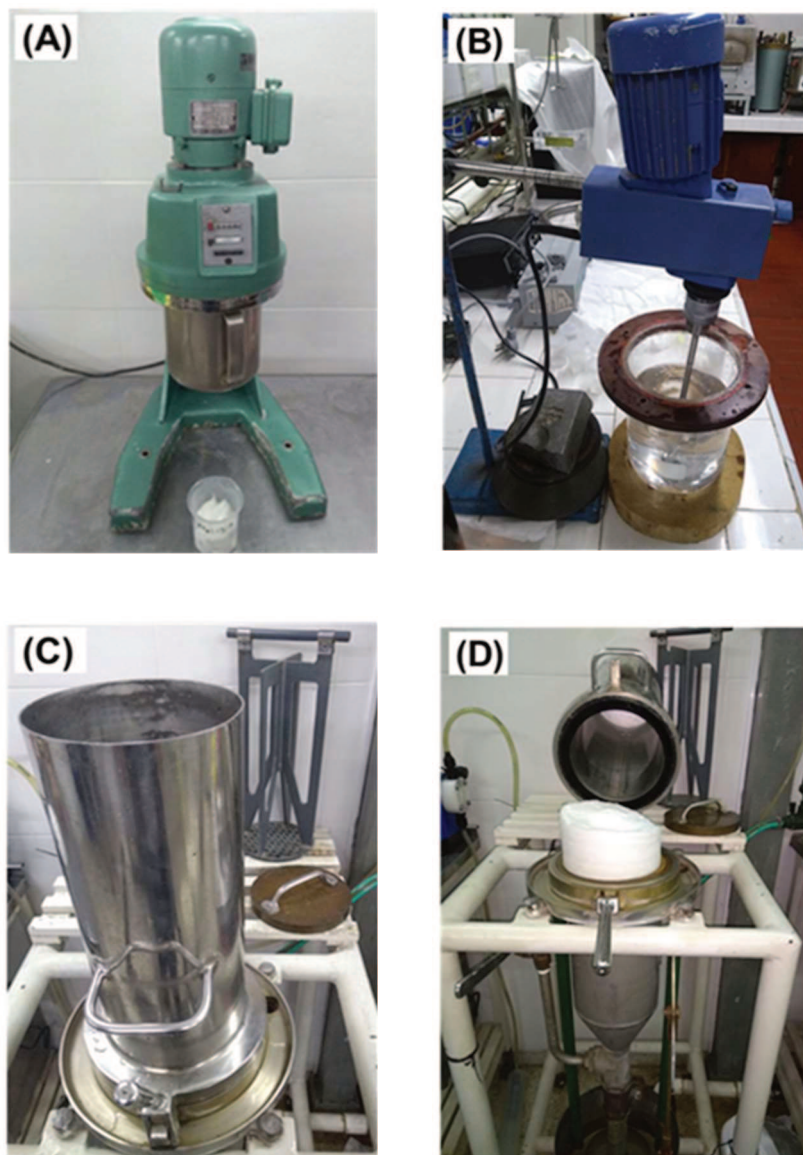


Figura 4. Fotografías del equipamiento empleado durante el proceso de fabricación de los papeles cerámicos. (A) Disgregadora; (B) Reactor para la preparación de la suspensión; (C) Máquina formadora; (D) Fibras cerámicas purificadas sobre malla de la máquina formadora.

En la Figura 5 se muestra la etapa posterior a la formación de la hoja cerámica en la formadora, previa al prensado. La Figura 5A muestra el entramado de fibras una vez que se retiró la mayor parte del líquido, sobre una malla metálica dentro de la formadora. Se obtuvieron discos de 16,5 cm de diámetro con un espesor promedio de alrededor de 2,5 mm. En la Figura 5B se muestra la fotografía del disco obtenido con un papel secante sobre su superficie. Estos papeles se emplean para absorber parte del agua restante de la suspensión.

En la Figura 5C se muestra el dispositivo metálico con el cual se ejerce presión sobre los discos para eliminar parte del agua presente. Por último, en la Figura 5D se puede observar la prensa con la cual se elimina el exceso de agua de los papeles.

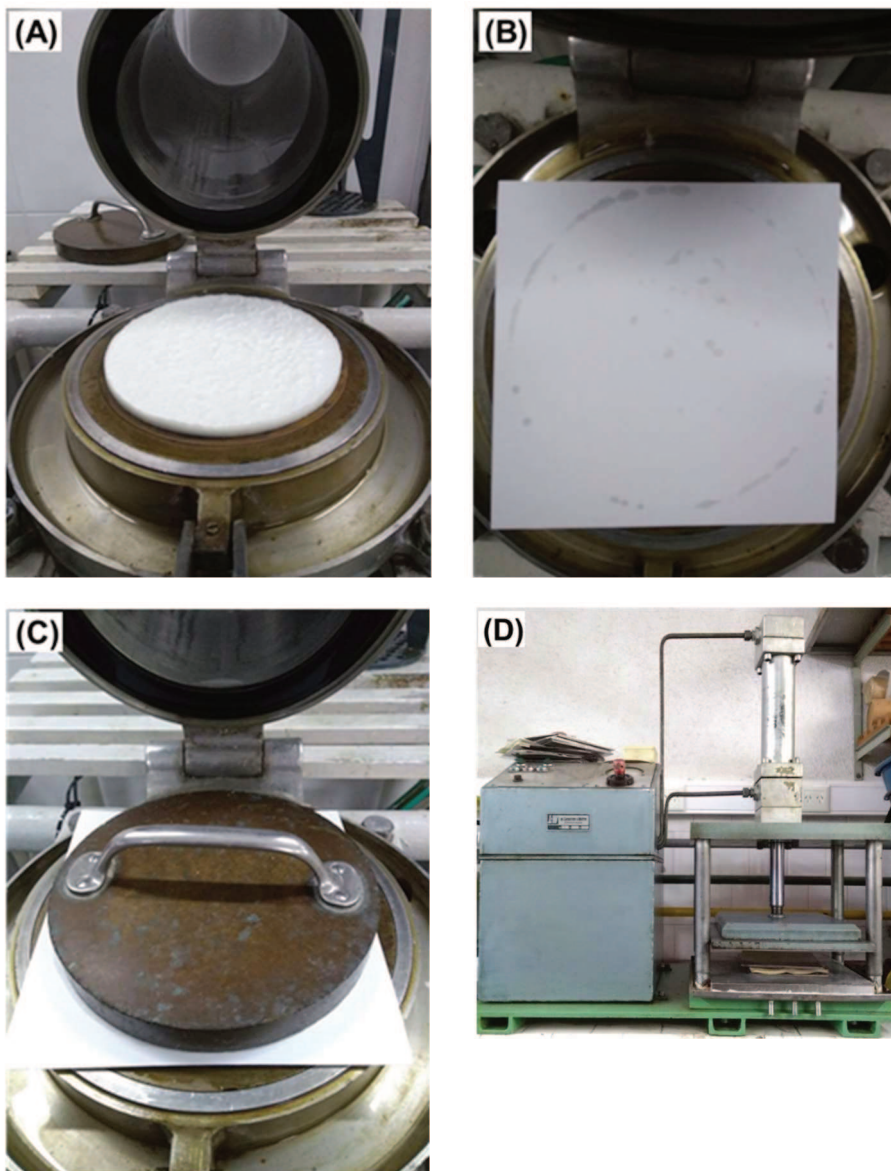


Figura 5. Fotografías de la etapa de formación de la hoja cerámica. (A) Disco de 16,5 cm de diámetro resultado de la filtración de la suspensión de reacción. (B) Disco cerámico con papel secante sobre superficie. (C) Etapa de prensado manual. (D) Prensa.

En la Figura 6 se exhiben algunas fotografías de la preparación de papeles cerámicos luego de la etapa de prensado. En las Figuras 6A y 6B se observan las hojas cerámicas sobre las placas metálicas finas con y sin papel secante, respectivamente. En la Figura 6C se muestra la disposición de los papeles

cerámicos en la sala de ensayos físicos para ser secados a presión y temperatura controladas mientras que en la Figura 6D se observan las hojas cerámicas dentro de la mufla antes de ser calcinadas. Luego de la calcinación, los papeles cerámicos se cortaron en discos de 16 mm de diámetro como se muestra en la Figura 6E para su posterior impregnación con los precursores catalíticos.

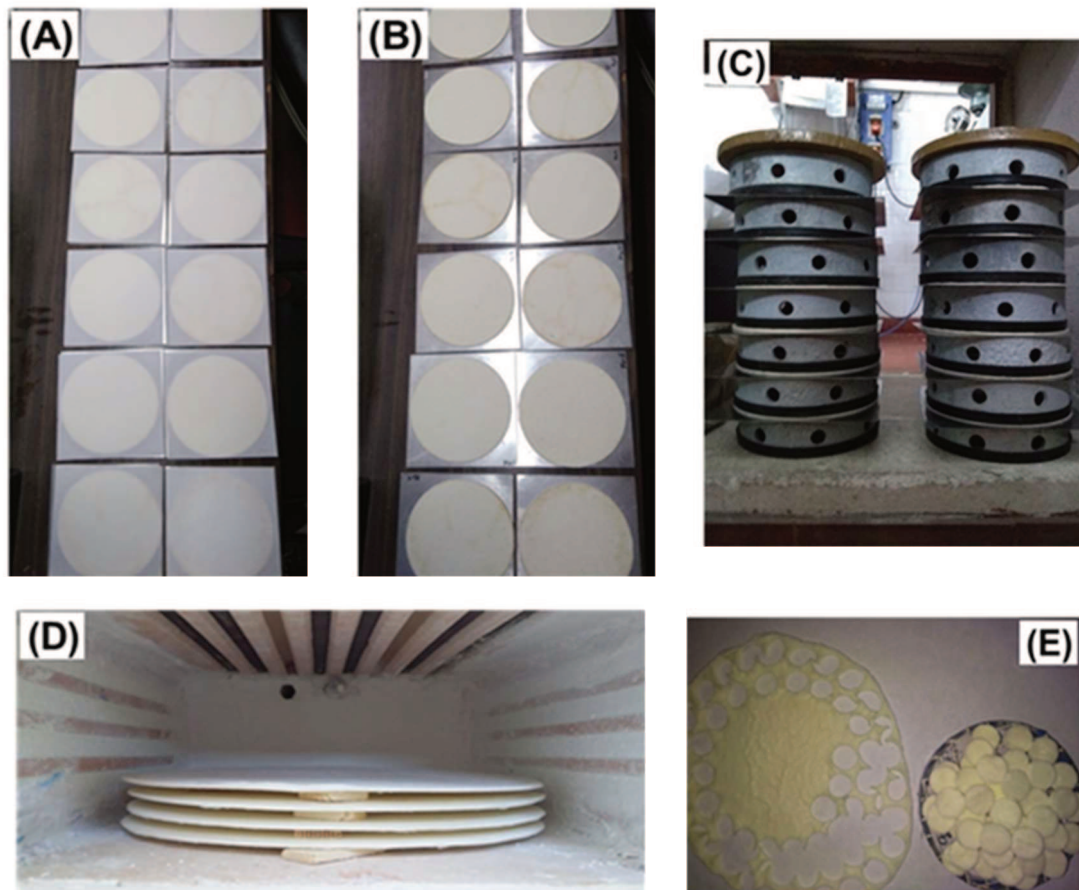


Figura 6. Fotografías de papeles cerámicos luego de la etapa de prensado. (A) Hojas cerámicas luego de ser prensadas con papel secante sobre su superficie. (B) Hojas cerámicas luego de ser prensadas sin papel secante sobre su superficie. (C) Hojas cerámicas dispuestas en la sala de secado. (D) Disposición de hojas cerámicas antes de ser calcinadas en la mufla. (E) Corte de papel cerámico para la posterior impregnación de las secciones circulares pequeñas (16 mm de diámetro) con los precursores catalíticos.

2.2.3 Síntesis de papeles cerámicos catalíticos a escala laboratorio

La etapa final para la preparación de los papeles cerámicos catalíticos (PCC) consistió en la impregnación de los materiales activos en forma de niebla sobre los papeles cerámicos (PC) La niebla se generó mediante la nebulización de las soluciones de precursores.

Para la impregnación de los precursores a escala de laboratorio, se extrajeron discos de 16 mm de diámetro de cada PC preparado con 10% de ligante (Figura 6E). A estos PC se los impregnó con las soluciones de precursores de las fases activas empleando un nebulizador ultrasónico (ASPEN UN 410). A continuación, se listan los materiales empleados para la etapa de impregnación de los materiales activos.

2.2.3.1 Elementos activos

Se estudió el desempeño catalítico de los siguientes elementos en la oxidación de hollín diésel:

- Óxido de Co, obtenido a partir de la impregnación de nitrato de Co.
- Óxido de Ce, conferido por el ligante empleado en la síntesis de los PC y mediante impregnación posterior de nitrato de Ce.
- Sistemas bi-metálicos basados en Co-Ce.
- Óxidos de Mn, obtenidos a partir de la impregnación de nitrato de Mn.
- Sistemas bi-metálicos basados en Mn-Ce.

2.2.3.2 Solventes

La influencia de la tensión superficial de la solución de precursores catalíticos en la distribución de la fase activa y la actividad catalítica se estudió empleando los siguientes alcoholes:

- Alcohol iso-propílico 60% v/v
- Alcohol etílico 40% v/v
- Alcohol poli-vinílico 0.5% p/v

La tensión superficial de cada solución se determinó por el método del anillo de Du Noüy.

Por otra parte, se decidió evaluar el efecto del agregado de ácido cítrico en la distribución de la fase activa sobre las fibras cerámicas. Para ello se preparó una solución de ácido cítrico $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ en agua desionizada como se detalla a continuación. Se colocó un vaso de precipitado conteniendo cierta cantidad de agua desionizada en un baño de agua y se comenzó a calentar bajo agitación constante. Cuando se alcanzó una temperatura de 70°C , se incorporó poco a poco el ácido cítrico para evitar la formación de agregados y favorecer una mayor

homogeneización. Luego de obtener una solución homogénea, esta se vertió en un matraz aforado y se enrasó para obtener la concentración deseada. Esta solución se empleó luego para la disolución de los precursores catalíticos a depositar sobre los papeles cerámicos.

2.2.3.3 Descripción del equipo

Para la impregnación de los precursores catalíticos sobre los PC, se diseñó un sistema que permite el alojamiento de los mismos y la conexión al nebulizador ultrasónico y a un sistema de vacío que facilita el arrastre de la niebla a través de los PC, como se muestra en el esquema de la Figura 7.

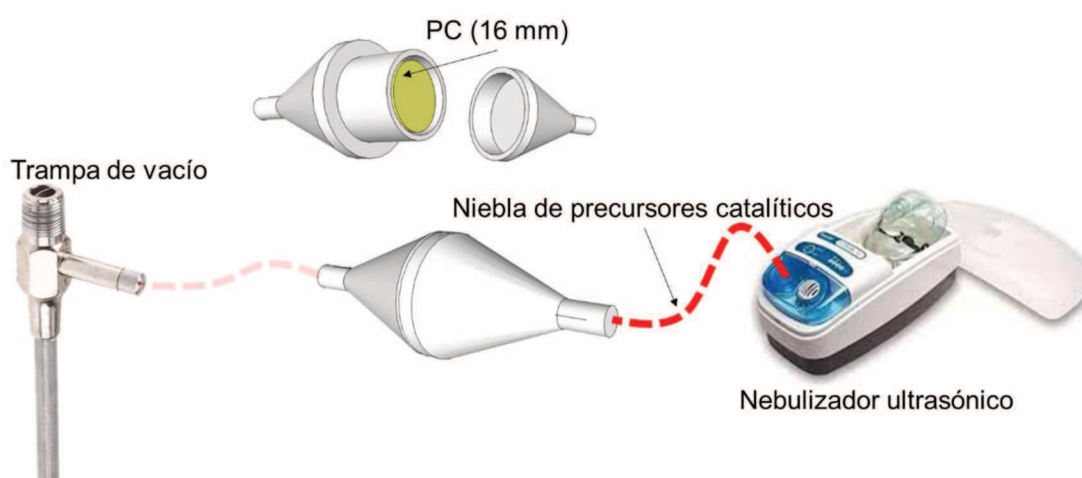


Figura 7. Diseño del sistema de impregnación de precursores catalíticos a escala de laboratorio.

2.2.4 Síntesis de papeles cerámicos catalíticos. Escala Banco de pruebas

Como en la sección anterior, a continuación, se mencionan los materiales empleados para la etapa de impregnación del material activo sobre los PC

La impregnación de los PC en escala banco de pruebas requirió el reemplazo del nebulizador ultrasónico por un nebulizador a pistón de uso continuo (SILFAB N 32) que posee mayor capacidad y evita la interrupción de la nebulización de los precursores. Por otra parte, resultó necesario escalar el dispositivo para soportar los papeles de 16,5 cm de diámetro.

2.2.4.1 Elementos activos

Los elementos activos empleados para la impregnación a escala banco de pruebas fueron los mismos que los empleados para la escala laboratorio.

2.2.4.2 Solventes

Se decidió evaluar el efecto de la tensión superficial en los resultados de impregnación variando la concentración de alcohol isopropílico en mezcla con agua desionizada:

- Alcohol iso-propílico al 60% v/v.
- Alcohol iso-propílico al 40% v/v.
- Alcohol iso-propílico al 20% v/v.
- Alcohol iso-propílico al 0% v/v.

Además, de la misma manera en que se procedió a escala laboratorio, se evaluó el efecto del ácido cítrico en la etapa de impregnación.

2.2.4.3 Descripción del equipo

Como se mencionó anteriormente, el diseño del sistema para alojar los PC tuvo que adaptarse al tamaño de los mismos (aumento de la escala en 100 veces el tamaño empleado para escala laboratorio considerando el área de impregnación). En la Figura 8 se muestra un diseño del sistema empleado.

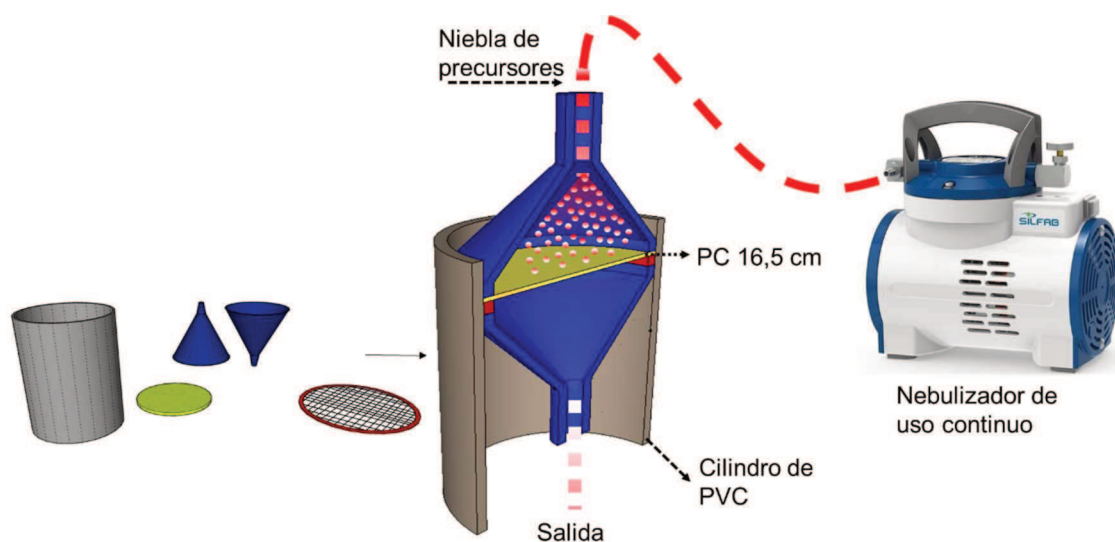


Figura 8. Diseño del sistema de impregnación de precursores catalíticos a escala de banco de pruebas.

2.2.5 Reactivos

Los reactivos empleados para la preparación de los papeles cerámicos fueron:

- Fibras celulósicas (3 mm de largo, forma de cinta)
- Fibras cerámicas (50% p/p de SiO₂, 48% p/p de Al₂O₃, 2% impurezas)
- Poli-acrilamida aniónica, A-PAM (AQUATEC, PM: 10⁴-10⁵ g.mol⁻¹)
- Poli-vinilamina catiónica, PVAm (LUREDUR PR 8095, BASF). 9,06 g.L⁻¹.
- Suspensión coloidal de nanopartículas de CeO₂ (20% p/p, NYACOL)
- Suspensión coloidal de Al₂O₃ (20% p/p, NYACOL)
- NaCl (Cicarelli)

Los precursores catalíticos empleados para la impregnación de los papeles cerámicos fueron:

- Co(NO₃)₂.6H₂O (Sigma Aldrich)
- Ce(NO₃)₃.6H₂O (Sigma Aldrich)
- Mn(NO₃)₂.4H₂O (Sigma Aldrich)
- Ácido cítrico (Cicarelli)
- Alcohol isopropílico (Cicarelli)
- Alcohol etílico (Cicarelli)
- Poli-vinilalcohol (Sigma Aldrich)

2.2.6 Sistemas preparados

Se prepararon catalizadores mono- y bi-metálicos a partir de una solución precursora para la cual se varió la relación de los precursores metálicos y en algunos casos la tensión superficial del solvente empleado.

Los sistemas preparados se diferenciaron según el metal del precursor catalítico empleado y la proporción del mismo en la solución nebulizada. Para todos los sistemas, luego del metal y la proporción del mismo, se especifica la concentración molar total de precursores en solución y el solvente empleado. La variación de la tensión superficial se realizó mediante el uso de diferentes

alcoholes, como alcohol iso-propílico (I), alcohol etílico (E) y alcohol poli-vinílico (P). En los sistemas preparados con agua se aclara si se usa ácido cítrico (AC) o no (W). En la Figura 9 se ejemplifican estos sistemas y la nomenclatura utilizada para su designación.

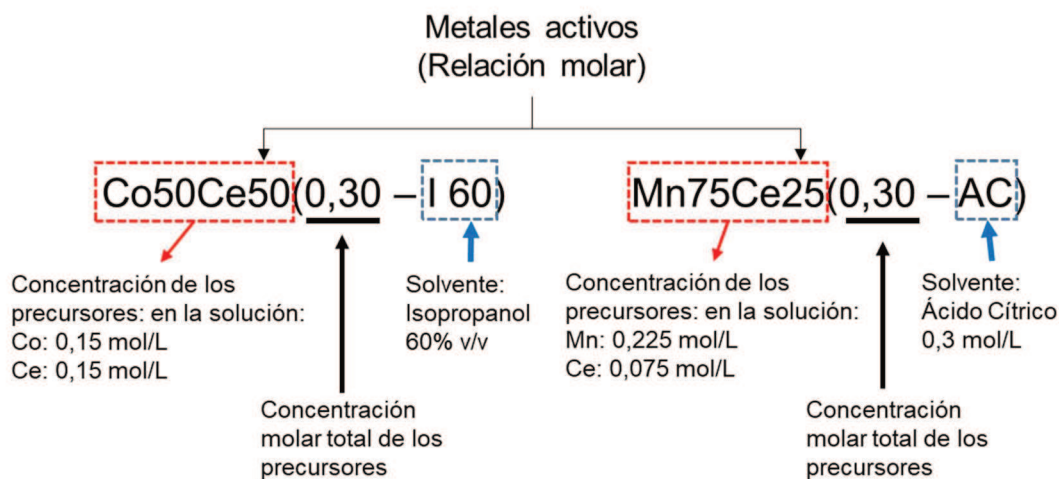


Figura 9. Ejemplos de sistemas catalíticos bi-metálicos preparados y nomenclatura de los mismos.

2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Las técnicas de caracterización fisicoquímica constituyen una herramienta fundamental en el desarrollo de materiales, permitiendo conocer detalladamente su estructura, morfología, composición y demás características inherentes al sistema. Concretamente, para el estudio de los catalizadores preparados, resulta de gran interés el análisis de las fases presentes, la composición y la morfología de los mismos en la búsqueda de mejorar su desempeño catalítico.

A continuación, se presenta una breve descripción del fundamento de operación de cada técnica empleada.

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

2.3.1.1 Fundamento

Es una técnica de caracterización estructural que permite realizar estudios de polimorfismo, transiciones de fase, estimación del tamaño de cristalita, determinación de diagramas de fase y además dilucidar estructuras cristalinas

del material en estudio. Esta técnica se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina.

El fundamento del método de difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción característicos.

Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia “ θ ”, para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y por lo tanto da lugar a la difracción, es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda.

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sustancia tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva. La Ley de Bragg (ecuación 2.1) permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta \quad (2.1)$$

Donde n es el orden de difracción, λ la longitud de onda de la fuente de rayos X, d la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia.

2.3.1.2 Equipos utilizados

Los difractogramas de los materiales estudiados se obtuvieron con un instrumento SHIMADZU XD-D1 (Figura 10A, con una radiación Cu $K\alpha$ a 30 kV y 40 mA. La velocidad de barrido fue de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ en el rango de $2\theta = 15 - 80^\circ$.

Además, se empleó un difractómetro Panalytical Empyrean (radiación Cu $K\alpha$, 40 kV y 45 mA) en un rango entre 10 y 80° a una velocidad de barrido de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. El equipo se muestra en la Figura 10B.

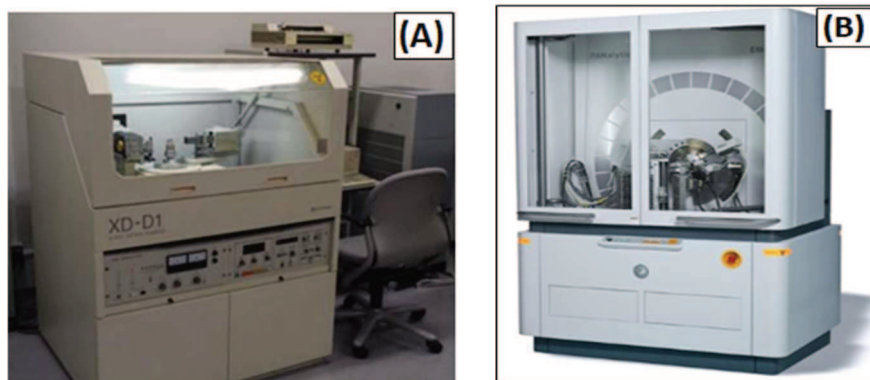


Figura 10. Fotografías de los difractómetros empleados para la caracterización de los catalizadores. (A) Shimadzu Xd-D1. (B) Panalytical Empyrean.

Se realizaron análisis sobre polvos y catalizadores estructurados. Para el análisis de los polvos, las muestras se molieron durante 2 minutos en mortero de ágata para asegurar un tamaño de grano uniforme y luego se dispusieron en la cavidad central de un portaobjetos de vidrio ejerciendo presión con una espátula a modo de formar una capa de superficie plana. Para el análisis de los sistemas estructurados, éstos se dispusieron sobre la cavidad del portaobjeto, soportados con una cinta bifásica que no produce señales de difracción en la región de estudio. Se colocó un suplemento debajo para desplazar el porta objeto y que la superficie del papel cerámico catalítico coincidiera con la superficie 0° del equipo. En la Figura 11 se muestran fotografías del portaobjetos empleado (A) y del catalizador estructurado dispuesto sobre éste para su análisis (B).

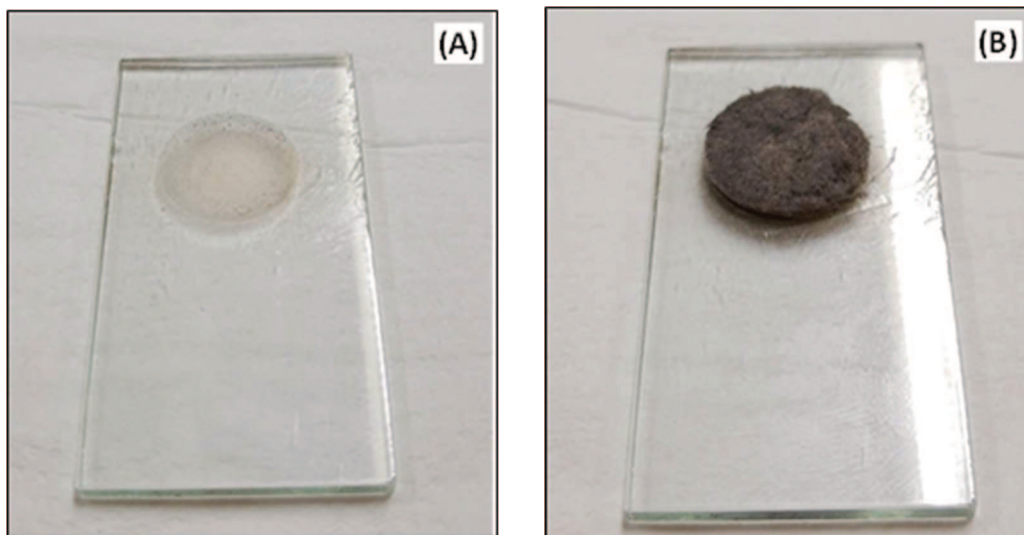


Figura 11. (A) Fotografías de portaobjetos. (B) PCC sobre portaobjetos para análisis de DRX.

Mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.2) se calculó el tamaño de cristalita (en nm) de los óxidos de Ce y Co, en la que β es el ancho de un pico seleccionado (normalmente el de mayor intensidad) y se calcula mediante la fórmula $\beta^2 = B^2 - b^2$, donde B es el ancho experimental (FWHM) del pico y b es una corrección debida al equipo. El parámetro K es un factor de forma de cristal (0,7-1,7, normalmente 0,9); λ es la longitud de onda correspondiente y θ es el ángulo de Bragg del pico considerado.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2.2)$$

2.3.2 Espectroscopía Láser Raman (LRS)

2.3.2.1 Fundamento

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica que usa la interacción de la luz con la materia para obtener información sobre la composición o las características de un material. La LRS proporciona un espectro característico de las vibraciones específicas de una molécula que permiten identificar una sustancia.

El efecto Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón

incidente excita la molécula a un estado virtual. La molécula excitada se relaja, pero puede hacerlo de dos maneras. Volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. Si regresa al estado energético en el que se encontraba, se libera una energía igual a la absorbida y constituye una dispersión elástica o de Rayleigh. Por otro lado, si la molécula no regresa al estado inicial, la energía liberada es distinta a la absorbida, de modo que ha habido un intercambio de energía, que es la dispersión inelástica que caracteriza el fenómeno Raman. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de modo que la energía liberada es menor que la que se absorbe. Esta dispersión Raman se denomina Stokes. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía que la que se absorbe, por lo tanto, disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de radiación. Esta dispersión se llama anti-Stokes.

Para que la molécula exhiba un efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o de la cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional.

2.3.2.2 Equipo utilizado

Los catalizadores se analizaron con un espectrómetro LabRam (Horiba – Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus 100 X, equipado con un detector CCD enfriado a -70°C . La fuente de excitación fue de 532 nm y la potencia del láser se fijó en 30 mW. En la Figura 12 se muestra una fotografía del espectrómetro empleado para la caracterización.

La versatilidad de la técnica permite realizar análisis sobre polvos y catalizadores estructurados. Para el análisis de los polvos, las muestras se molieron durante 2 minutos en mortero de ágata para asegurar un tamaño de grano uniforme y luego se armó una pastilla para efectuar las mediciones. El ensayo sobre los catalizadores estructurados se realizó directamente haciendo incidir el haz sobre las estructuras fibrosas.

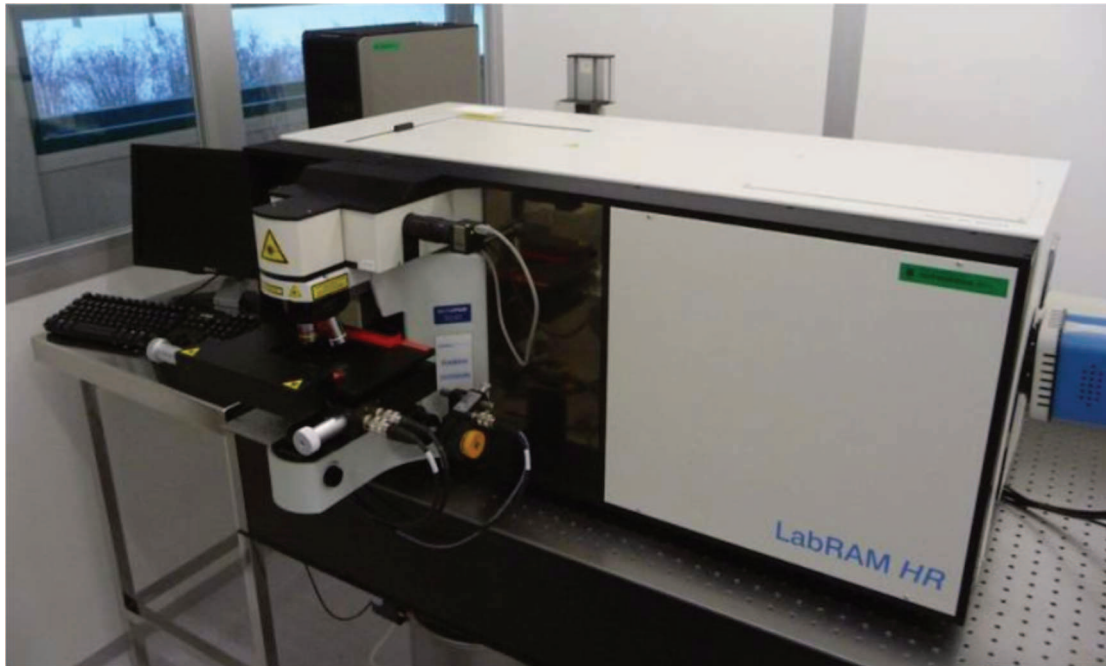


Figura 12. Espectrómetro LabRam (Horiba – Jobin - Y von)

2.3.3 Microscopía electrónica de barrido

2.3.3.1 Fundamento

La microscopía electrónica es una técnica que permite obtener información local de un espécimen estudiado, en contraposición a otras técnicas que aportan una información media de toda la muestra analizada. Permite obtener imágenes con alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. El rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen son dos grandes ventajas del microscopio de barrido. Esta última es la propiedad por la cual las imágenes de SEM pueden enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas.

En un microscopio electrónico de barrido, el haz emitido por el cañón de electrones pasa a través de un sistema de lentes condensadores y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. La señal procedente del detector de electrones secundarios (o retro-dispersados) se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada, formándose así la imagen.

2.3.3.2 Equipo utilizado

Las micrografías mostradas en esta Tesis fueron obtenidas empleando un microscopio electrónico de barrido Phenom World ProX (10 kV) (Figura 13). Para el análisis, los discos de papeles cerámicos se colocaron sobre el porta-muestras con una cinta bifásica de carbono. Se obtuvieron micrografías para estudiar la morfología y se realizaron algunos ensayos de EDS para estudiar la composición química de los materiales mediante un análisis semicuantitativo de los distintos elementos presentes en los catalizadores.



Figura 13. Fotografía de microscopio electrónico Phenom World Pro.

2.3.4 Fluorescencia de rayos X (FRX)

2.3.4.1 Fundamento

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación incidente o primaria impulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales

electrónicos implicados y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

2.3.4.2 Equipo utilizado

Para la cuantificación de los diferentes elementos presentes en los catalizadores se utilizó un equipo Shimadzu, Modelo EDX-720 (Figura 14). La cuantificación se realizó mediante el método de Parámetros Fundamentales, que utiliza la teoría de emisión fluorescente de rayos X, y no emplea estándares externos.



Figura 14. Fotografía del espectrómetro de FRX, Shimadzu EDX-720.

2.3.5 Ensayo de tracción

2.3.5.1 Fundamento

Este ensayo se emplea para determinar la resistencia a la tracción de los materiales entre esfuerzos y alargamientos que presentan. Consiste en someter una probeta de sección uniforme a una serie de esfuerzos de tracción, progresivamente crecientes. A medida que se hace variar el esfuerzo, se van adquiriendo datos de fuerzas y alargamientos, que mediante cálculos correspondientes se transforman en tensiones y alargamientos unitarios, los cuales se representan en un diagrama (Figura 15). A partir de este gráfico, se puede obtener el valor de carga máxima que soporta el material.

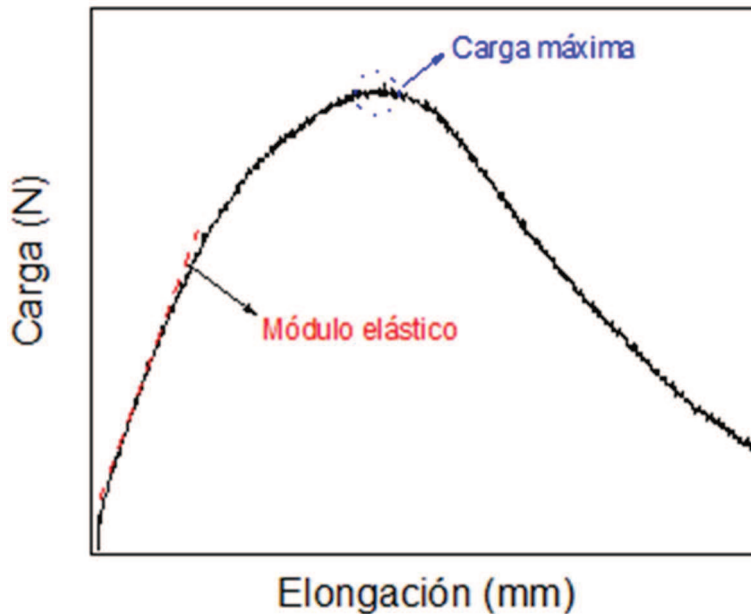


Figura 15. Gráfico de Carga (N) vs Elongación (mm) tipo de un ensayo de tracción para papeles cerámicos.

De cada papel cerámico se extrajeron 3 probetas de 50 x 70 mm, como se detalla en la Figura 16A. Se midió el espesor de cada probeta tomándose el valor promedio de tres mediciones. Luego, se procedió a realizar el ensayo de tracción. De cada ensayo se obtienen dos parámetros: el Índice de tensión (obtenido a partir de la carga máxima de rotura) y el Módulo elástico, ME (obtenido a partir de la pendiente de la curva). La carga o tensión máxima es la máxima carga (CM) que soporta el material antes de romperse y depende del gramaje (masa por unidad de superficie) del mismo. Por ello, es mejor representar la resistencia por medio del Índice de Tensión (IT) para poder comparar los diferentes papeles, independientemente del gramaje de cada uno (Ecuación 2.3), donde G representa el gramaje, W es el ancho de la probeta (50 mm) y CM la carga máxima de rotura en Newton. Además, se distinguen la pendiente a partir de la cual se obtiene el módulo elástico y la carga máxima de rotura.

$$IT \left(\frac{Nm}{g} \right) = \frac{CM(N)}{G \left(\frac{g}{m^2} \right) * W(m)} \quad (2.3)$$

$$ME(MPa) = \frac{10^{-6} * \frac{F(N)}{S(m^2)}}{\frac{\Delta L(m)}{L(m)}} \quad (2.4)$$

El módulo elástico se obtiene a partir de la curva, utilizándose la parte lineal de la misma (zona elástica) empleando la ecuación 2.4, donde F es la tensión o carga, S la sección del papel (ancho de probeta multiplicado por el espesor), ΔL es la elongación y L la distancia entre mordazas. En la Figura 16A se muestra una foto del papel cerámico con las marcas de las probetas a ser cortadas. En la Figura 16B se muestra una fotografía de una probeta de papel cerámico dispuesta en el equipo de ensayos mecánicos y en la Figura 16C se observa la misma probeta luego de superar la carga máxima de rotura.

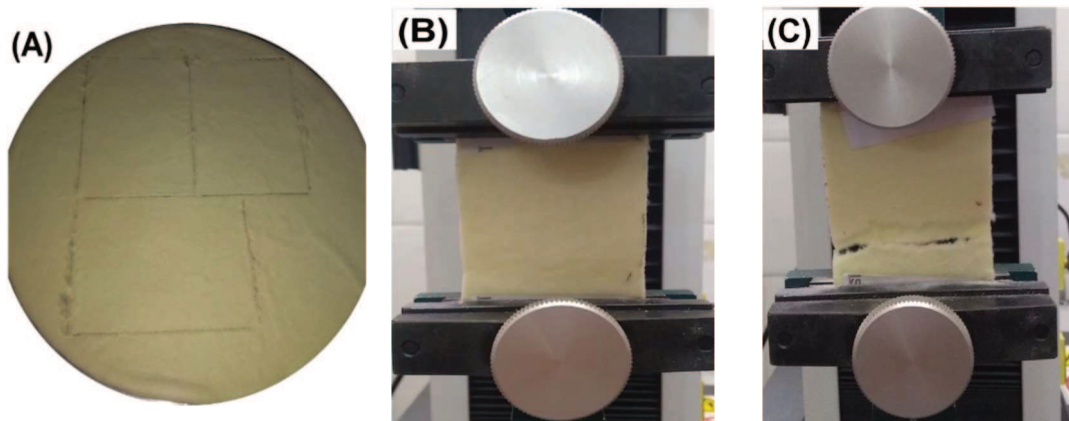


Figura 16. (A) Papel cerámico marcado para obtener las probetas. (B) Probeta de papel cerámico dispuesta en el equipo de ensayos mecánicos. (C) Probeta luego de superar la carga de rotura.

2.3.5.2 Equipo utilizado

La resistencia a la tracción y la elasticidad se determinaron en un equipo universal de ensayos INSTRON 3344, equipado con una celda de carga 10 N, siguiendo el método estándar TAPPI T 576 pm-07 (Figura 17).



Figura 17. Fotografía del equipo de ensayos de tracción INSTRON 3344

2.3.6 Tensión superficial-Método del anillo con balanza de Du Noüy

2.3.6.1 Fundamento

El método del anillo de Du Noüy permite determinar la tensión superficial de un líquido a través de la fuerza requerida para retirar un anillo de platino-iridio de la superficie del líquido [2]. El anillo se sumerge en el líquido y luego se lo hace ascender. A medida que el mismo sube, se forma un menisco de líquido y la fuerza ejercida experimenta un máximo y luego disminuye, desprendiéndose el líquido del anillo y volviendo a su posición original. El cálculo de la tensión superficial se basa en medir esa fuerza máxima, en la cual el ángulo de contacto es cero.

Para efectuar la determinación de la tensión superficial con el tensiómetro de Du Noüy, el líquido se coloca en un recipiente limpio. El plato que sostiene al recipiente con el líquido es elevado hasta que el anillo se sumerja en el líquido y luego se baja para que el anillo quede en la superficie y el índice esté en posición cero. Luego, se aumenta la torsión del alambre lentamente mientras se baja el plato conteniendo al líquido para mantener siempre neutra la posición del brazo de la balanza. Este procedimiento de doble movimiento es seguido hasta la ruptura de la película (despegue del anillo de la superficie del líquido), donde la

fuerza es máxima y el ángulo de contacto es cero. La lectura sobre la escala en el momento de la ruptura es indicativa de la tensión superficial del líquido.

Para obtener el valor real de tensión superficial, en primera instancia se realizó una curva de calibrado con alcohol etílico en diferentes concentraciones, asociando los valores de ángulo de torsión obtenidos a valores tabulados de tensión superficial. Luego, para cada solución de interés se determinó el ángulo de torsión y mediante el uso de la curva de calibrado se pudo determinar el valor de tensión superficial correspondiente.

2.3.6.2 Equipo utilizado

Los valores de tensión superficial de las soluciones empleadas se determinaron mediante el uso de un tensiómetro de Du Noüy (FBR, Argentina). En la Figura 18 se muestran fotografías del equipo empleado.

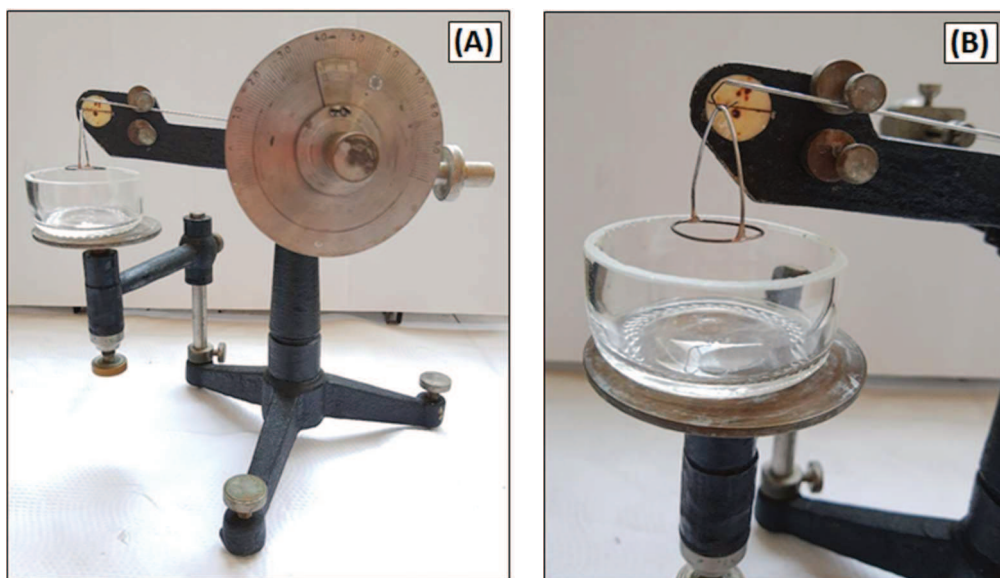


Figura 18. Fotografías del tensiómetro de du Noüy. (A) Tensiómetro. (B) Detalle del anillo de Pt-Ir.

2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los ensayos de evaluación catalítica, tanto para los catalizadores a escala de laboratorio como los de escala banco de pruebas, se realizaron mediante oxidación a temperatura programada (TPO, por sus siglas en inglés *Temperature Programmed Oxidation*). Para este ensayo, el catalizador en contacto con el

hollín a quemar se dispuso dentro de un reactor de cuarzo, sobre un lecho de lana de cuarzo y se expuso a una corriente gaseosa compuesta por NO y O₂ diluidos en Helio. El reactor, ubicado dentro de un horno, se calentó desde temperatura ambiente hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 5°C.min⁻¹. Los gases de salida del reactor se analizaron mediante un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC 2014 con detector de conductividad térmica (TCD) cuantificando el CO₂ generado de la reacción de combustión de hollín. En la Figura 19 se muestra un esquema del equipo empleado para los ensayos de evaluación catalítica.

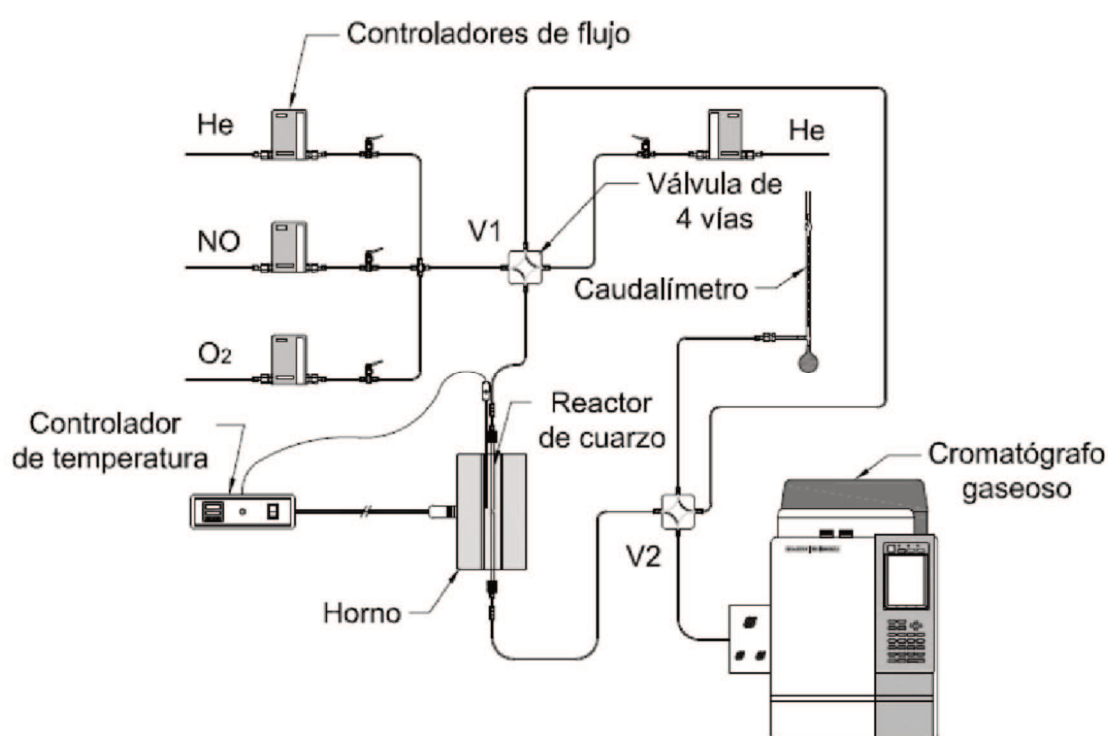


Figura 19. Esquema del sistema de evaluación catalítica para la combustión de hollín diésel.

El reactor utilizado se seleccionó dependiendo de la muestra a analizar (polvo o catalizador estructurado). Para las muestras en polvo se empleó un reactor de 400 mm de largo por 6 mm de diámetro interno y la cantidad de polvo analizado por ensayo fue de 50 mg que corresponde a la mezcla hollín-catalizador. Para la evaluación de los papeles cerámicos catalíticos se empleó un reactor de 20 mm de diámetro por 400 mm de largo y se colocaron tres discos de 16 mm de diámetro para cada análisis (Figura 20).

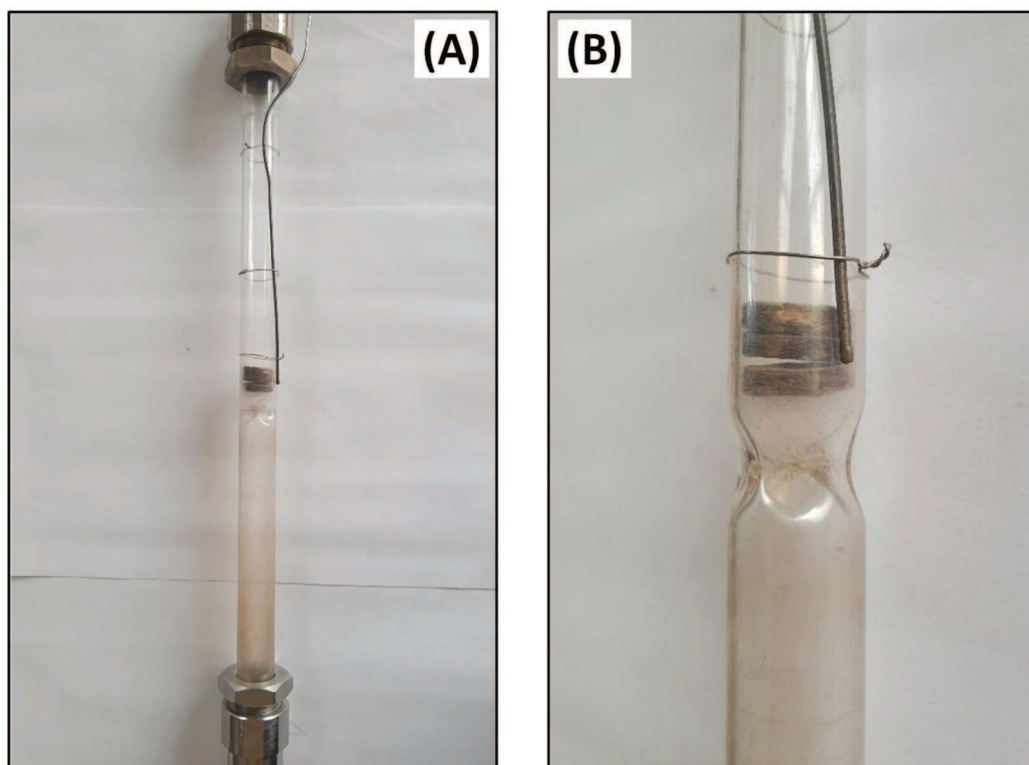


Figura 20. (A) Esquema de PCC con hollín impregnado dispuestos en el reactor para su evaluación catalítica. (B) Ampliación del sector de reacción.

La temperatura y rampa de calentamiento se controlaron con un horno eléctrico equipado con un controlador y programador de temperatura, sensando la temperatura con una termocupla tipo K dispuesta a la altura del lecho catalítico.

2.4.1 Hollín obtenido a partir del quemado de combustible diésel.

Las partículas de hollín se generaron por quemado de combustible diésel (YPF, Argentina) en un vaso de precipitado (Figura 21). Luego del quemado, las partículas se recolectaron de las paredes del recipiente y se secaron durante 24 h a 120°C. Para la evaluación catalítica es necesario el contacto entre el hollín generado y el catalizador preparado. Según el tipo de catalizador analizado, se procedió de diferente manera.



Figura 21. Quemado de combustible diésel YPF para generación de hollín.

2.4.1.1 Catalizadores en polvo

La mezcla de catalizador en polvo con hollín se puede realizar de tal manera que se generen dos tipos de contactos. Por un lado, se puede producir contacto íntimo mediante la molienda en un mortero de ágata durante 3 minutos. Por otro lado, se puede generar un contacto débil mediante la mezcla suelta del hollín con el catalizador mediante una espátula durante 3 minutos. Para ambos casos, se mantuvo la relación hollín-catalizador en 1:20. Luego del mezclado, 50 mg del polvo resultante se colocaron dentro del reactor, de tal manera que el lecho catalítico quede dispuesto en el centro del horno.

2.4.1.2 Catalizadores estructurados

La deposición del hollín sobre los catalizadores estructurados se realizó mediante una suspensión de estas partículas en hexano. En primera instancia, se preparó una suspensión de hollín en hexano con una concentración de 600 ppm usando un baño ultrasónico para obtener mayor homogeneidad en la dispersión de partículas. Luego, con esta suspensión, se impregnaron gota a gota los papeles cerámicos catalíticos hasta saturación y se dejaron secar toda la noche para la posterior evaluación catalítica.

2.4.2 Hollín obtenido a partir de un motor diésel.

Para la obtención de hollín mediante un motor de combustión interna, se realizaron ensayos en un banco de pruebas instalado en la Escuela Industrial Superior (EIS), anexa a la Facultad de Ingeniería Química (FIQ). En la Figura 22 se muestra una fotografía del banco de pruebas empleado para los ensayos. Se puede observar la carcasa metálica conectada al caño de escape del motor y además el analizador de gases, mediante el cual se obtuvieron los valores de opacidad a la salida del caño de escape (luego del silenciador).

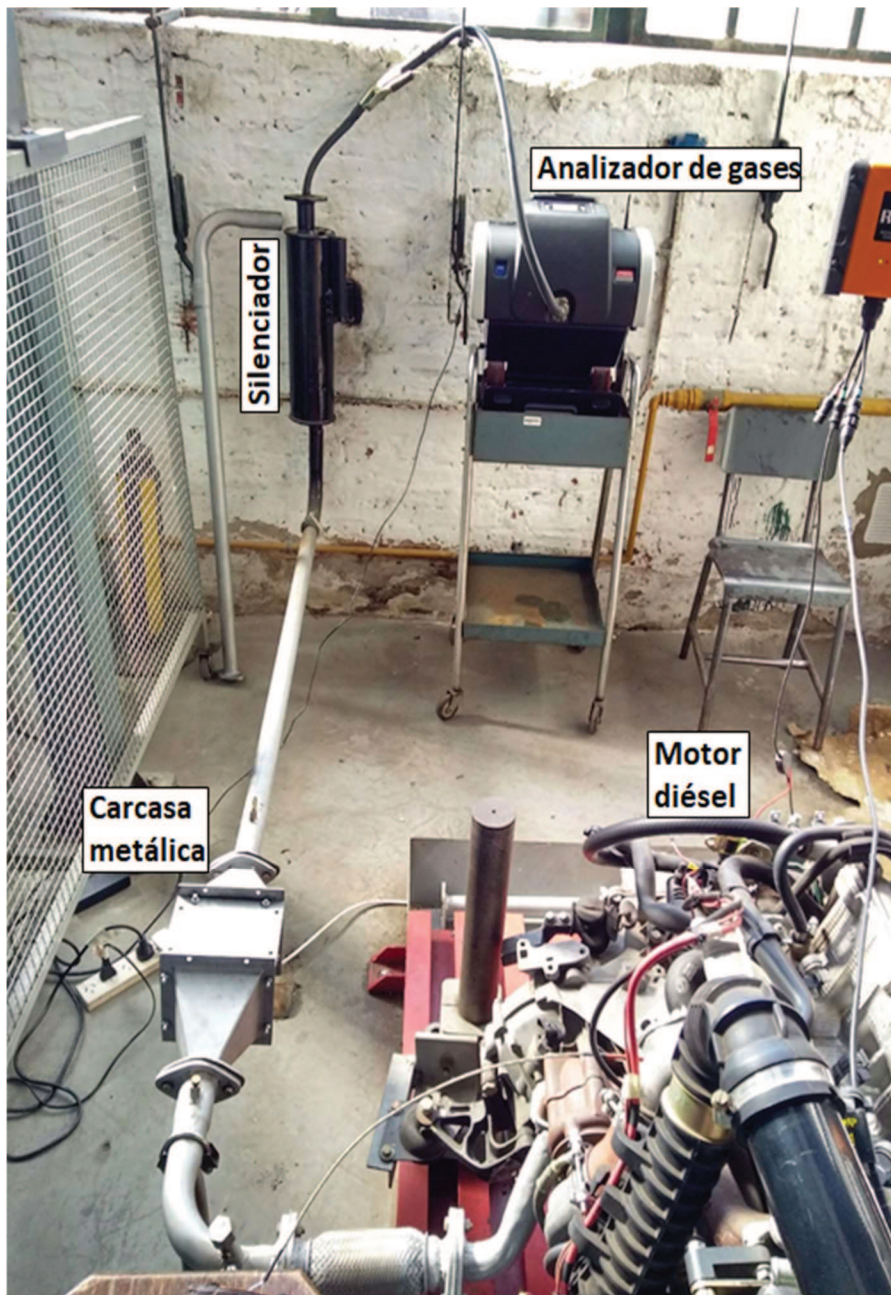


Figura 22. Fotografía del banco de pruebas con el equipamiento necesario para los ensayos de filtración de hollín diésel y obtención de valores de opacidad.

Para realizar las determinaciones se diseñó una carcasa metálica que permite alojar los papeles cerámicos catalíticos y disponerlos a la salida del tubo de escape del motor (entre el motor y el silenciador). En la Figura 23 se muestran fotografías detalladas de la carcasa metálica y en la Figura 24 el diseño de la misma para explicar la circulación de gases en su interior.

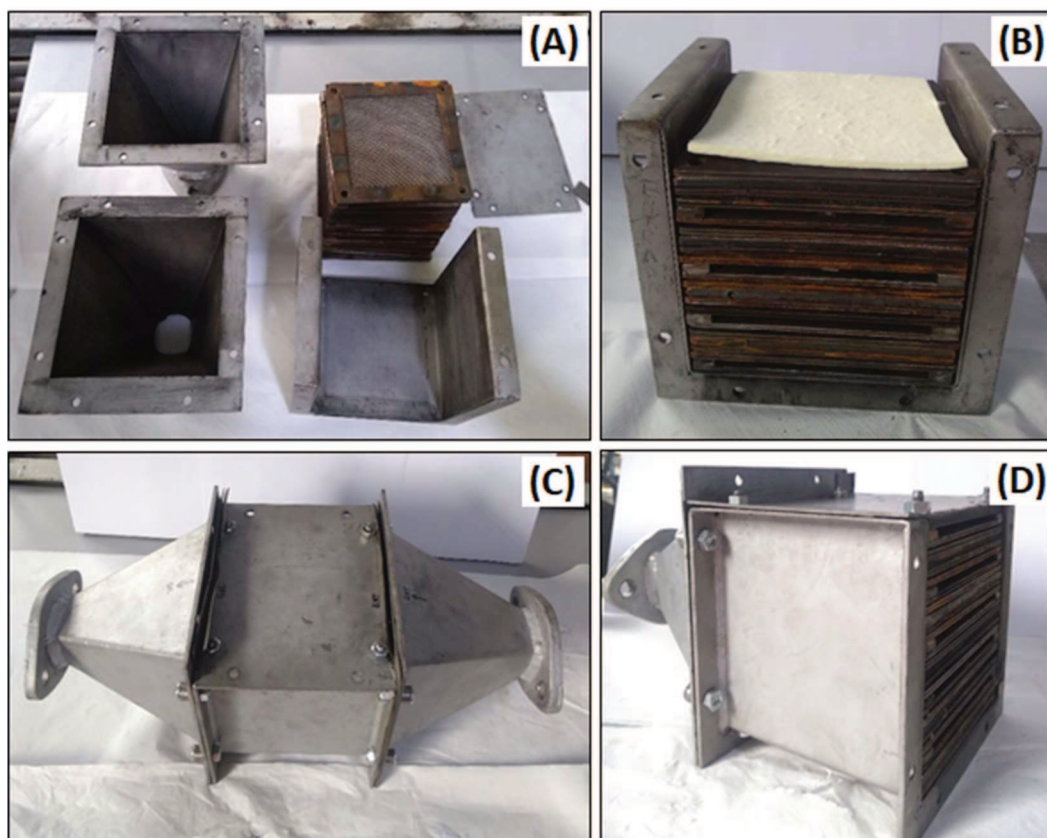


Figura 23. Fotografías de la carcasa metálica. (A) Despiece de las diferentes secciones de la carcasa. (B) Papeles cerámicos dispuestos entre las mallas metálicas apiladas. (C) Carcasa metálica armada para disponer en el banco de pruebas. (D) Interior de la carcasa.

La carcasa metálica fue diseñada para alojar hasta nueve papeles cerámicos catalíticos, que se ubican alternados entre mallas y soportes, permitiendo el flujo alternado de los gases de escape a través de los mismos. Como se observa, el flujo de gases es similar al que se da en sistemas monolíticos, donde uno de los extremos de los canales paralelos se obstruye alternadamente para obligar a los gases a atravesar la pared del sustrato/catalizador y salir por el canal superior o inferior. De manera análoga, en este caso cada papel filtrará hollín sólo por una de sus superficies.

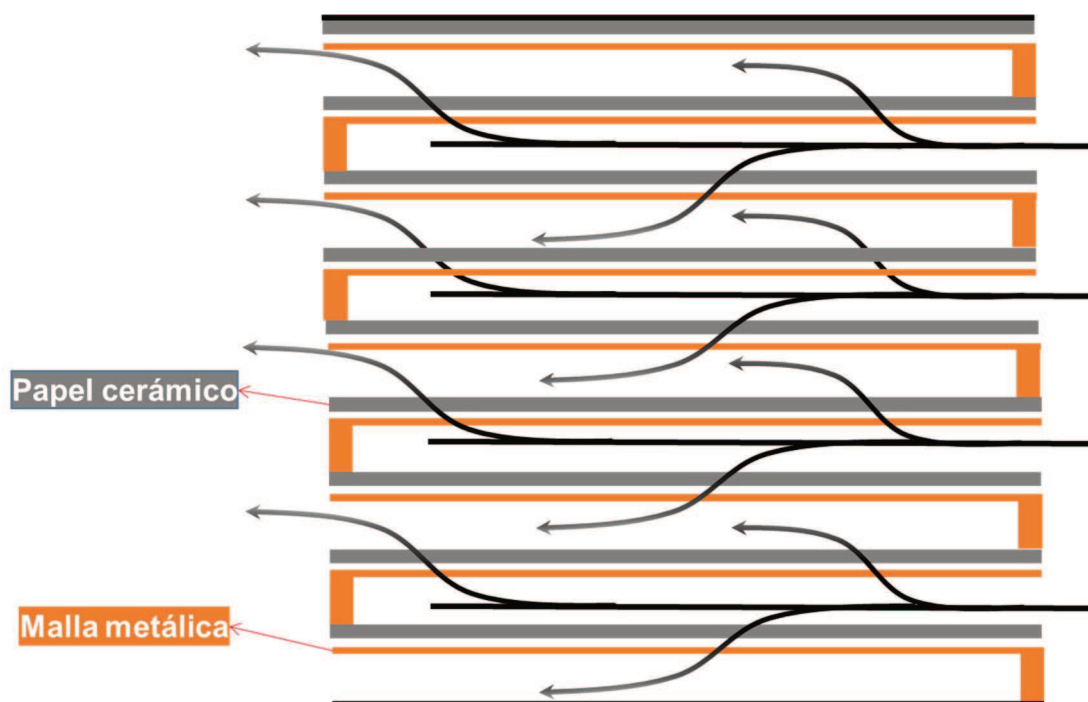


Figura 24. Esquema de circulación de gases dentro de la carcasa metálica con los papeles cerámicos.

Para la recolección de hollín, una vez conectada la carcasa metálica al tubo de escape, se procedió a realizar aceleraciones instantáneas donde el motor se llevaba hasta su carga máxima durante aproximadamente 3 segundos. Luego, los papeles cerámicos catalíticos con el hollín impregnado se retiraron de la carcasa y de cada uno de ellos se extrajeron 3 discos de 16 mm de diámetro para utilizarse en la evaluación catalítica por TPO, como se indicó anteriormente.

2.4.3 Condiciones experimentales – Ensayos de TPO

2.4.3.1 Condiciones de reacción

Caudal total de alimentación: 20 mL.min⁻¹. Composición: NO (0% ó 0,1%) + O₂ (18%) en balance de Helio.

Estos valores de concentración se tomaron como representativos de la concentración de los mismos en los gases de escape.

Velocidad de calentamiento: 5°C.min⁻¹

2.4.3.2 Condiciones de análisis de gases de reacción en cromatógrafo de gases

- Detector TCD: filamento de Tungsteno – Renio (a temperatura ambiente). Corriente: 100 mA. Temperatura: 50°C.

- Temperatura de columna: 31°C
- Temperatura de inyector: 50°C
- Columna: empacada de acero inoxidable. Relleno: Porapak Q.
- Gas de arrastre: Helio 5.0. Caudal: 40 mL.min⁻¹.

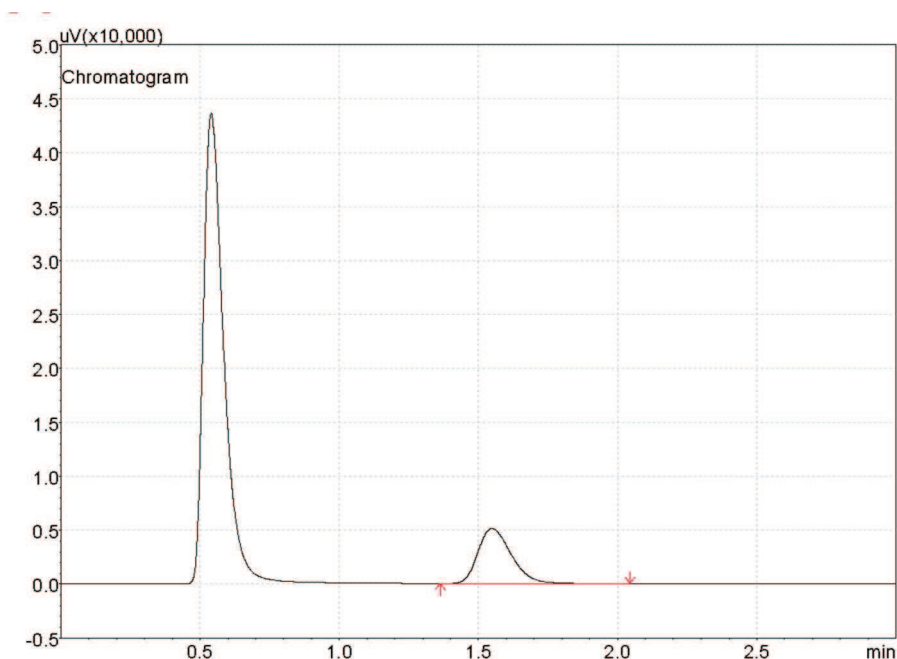


Figura 25. Cromatograma obtenido por pulso de reacción.

En cada ciclo completo de reacción, se obtiene un cromatograma por cada pulso que se toma, y representa el área de O₂ y CO₂ en función del tiempo de corrida (Figura 25). Los perfiles de TPO para cada ensayo realizado se constituyen graficando el área de CO₂ en función de la temperatura, teniendo en cuenta todos los cromatogramas tomados desde 150°C hasta 600°C (Figura 26).

Cabe destacar que cada pulso de reacción se tomó cada 20°C y el área de CO₂ por cada uno se obtuvo por integración manual con el software del cromatógrafo (GC Solution). Cada perfil de TPO muestra un máximo que representa la temperatura de máxima velocidad de combustión. En la Figura 26 se muestra un perfil típico de TPO, en el cual se evidencia la evolución de CO₂ en función de la temperatura.

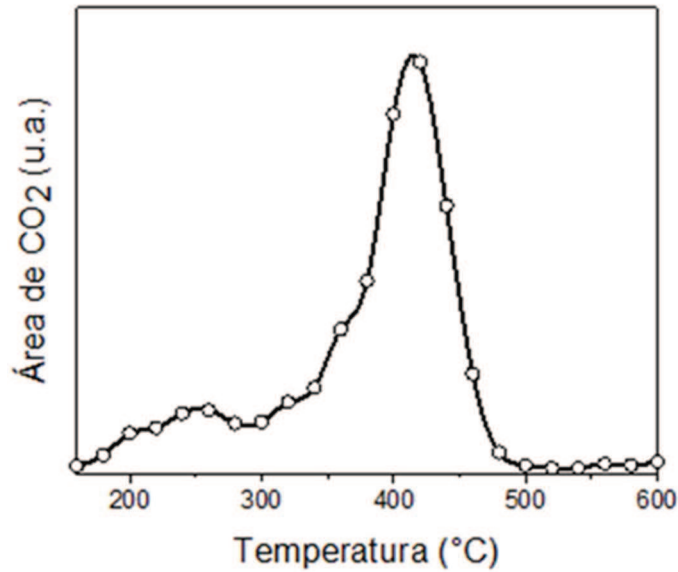


Figura 26. Perfil de TPO obtenido por cada ensayo de reacción.

Se calculó la conversión para cada temperatura a la cual se realizó la medición teniendo en cuenta que se produce una combustión 100% selectiva a CO₂, por lo que todo el CO₂ analizado durante el ensayo es directamente proporcional al hollín quemado. En base a esto, la conversión (X_{T_i}) a una temperatura dada (T_i) se calculó a través del cociente entre la suma de las áreas de CO₂ desde la primera temperatura de análisis (T_1) hasta la temperatura de interés (T_i) y la suma de todas las áreas a las diferentes temperaturas, como se esquematiza en la ecuación 2.5.

$$X_{T_i} = \frac{\int_{T_1}^{T_i} [CO_2]. dt}{\int_{T_1}^{T_f} [CO_2]. dt} * 100 \quad (2.5)$$

En la Figura 27 se muestra la curva de conversión correspondiente al ensayo de TPO del cual se obtuvo el perfil de la Figura 26.

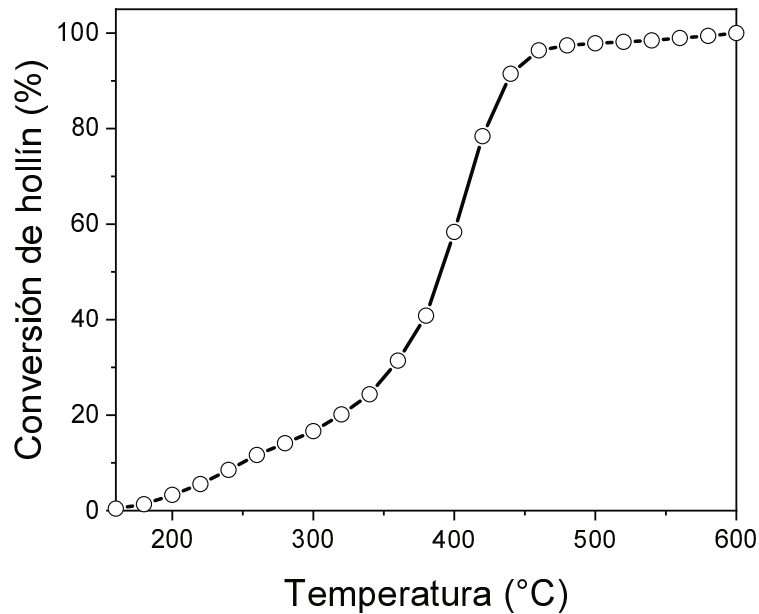


Figura 27. Curva de conversión de hollín vs temperatura de reacción obtenido a partir de la Figura 26.

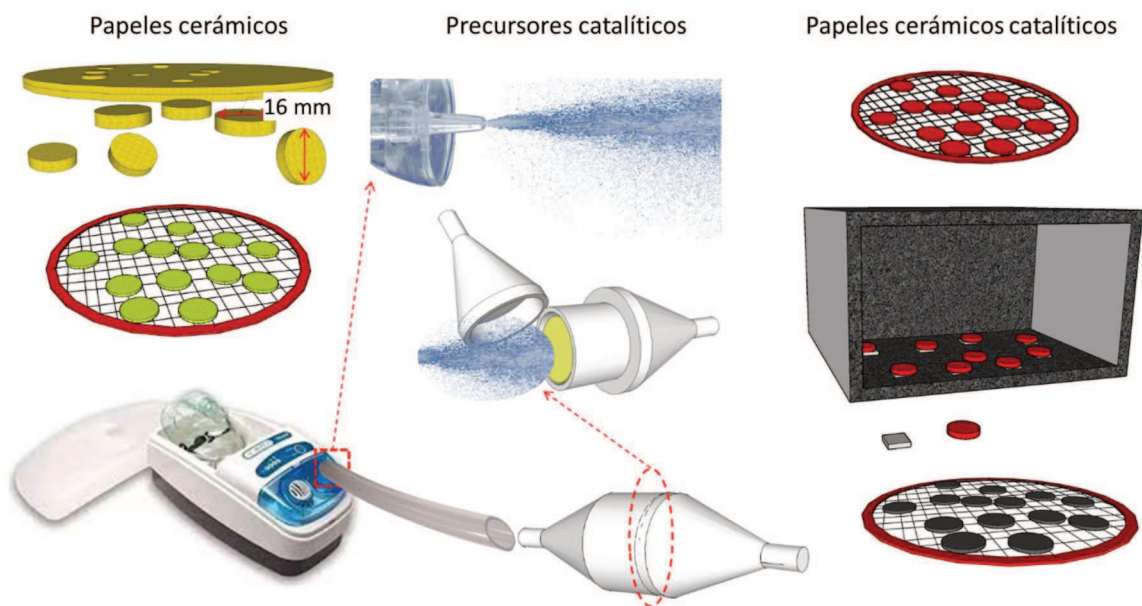
2.5 MEDICIONES DE OPACIDAD

En paralelo a la recolección de hollín en el banco de pruebas se realizó la adquisición de valores de opacidad siguiendo un protocolo establecido por la Asociación de Ingenieros Automotrices (SAE) para realizar mediciones de opacidad en motores pesados. Estos ensayos consistieron en realizar un número de aceleraciones instantáneas partiendo de régimen *ralentí*, acelerando hasta la máxima carga y manteniendo este último régimen 2 a 3 segundos). Esto se controló con un software conectado a un analizador de gases OPABOX, mediante el cual se obtuvieron valores de opacidad del gas a la salida del caño de escape (Figura 22). Para cada ensayo, incluyendo 9 PCCs, se realizaron entre 10 y 20 aceleraciones hasta carga máxima para cada una de las cuales se obtuvo 1 valor de opacidad.

2.6 REFERENCIAS

- [1]. Faraldos, M., & Goberna, C. (Eds.) (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [2]. Du Noüy, P. L. (1925). An interfacial tensiometer for universal use. *The Journal of general physiology*, 7(5), 625-631.

PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN POR SPRAY HÚMEDO - ESCALA LABORATORIO



Capítulo 3. Puesta a punto del método de impregnación por spray húmedo -
escala laboratorio

Lic. Nicolás Sacco

3.1 INTRODUCCIÓN

En nuestro grupo ya se ha estudiado el uso de papeles cerámicos catalíticos para la combustión de hollín diésel empleando suspensiones coloidales comerciales como ligantes de las fibras cerámicas [1–3]. Sin embargo, en uno de estos trabajos [1] el método de impregnación (spray seco) resultó en la deposición de una capa catalítica poco estable mecánicamente, ya que luego de pocos ciclos de reacción, el catalizador perdía efectividad por el desprendimiento del material catalítico de las fibras. Por otra parte, la Dra. Sabrina Leonardi ha desarrollado papeles cerámicos empleando un compuesto de origen natural (ulexita) como ligante durante el desarrollo de su tesis doctoral [4].

En este capítulo se describirá en detalle el método de impregnación de los precursores catalíticos para la generación de papeles cerámicos catalíticos estables en la reacción de oxidación de hollín diésel.

El método de impregnación desarrollado, denominado “*Spray húmedo*”, consta de la generación de una niebla a partir de una solución que contiene los precursores catalíticos (nitratos de cobalto y cerio) empleando un nebulizador ultrasónico.

3.2 EXPERIMENTAL

En esta sección se detallan los procedimientos llevados a cabo para la preparación de papeles cerámicos catalíticos, su caracterización y evaluación catalítica de los mismos en la reacción de combustión de hollín diésel. Estos papeles se conformaron en escala laboratorio. En el capítulo 2 se describió el procedimiento de preparación de los papeles cerámicos, de los cuales se extrajeron discos de 16 mm de diámetro para su impregnación con el material catalítico y su conformación como Papeles Cerámicos Catalíticos (PCC) en escala laboratorio. A continuación, se detalla la etapa de impregnación de los precursores y la optimización del método empleado.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Papeles cerámicos – retención de fibras

En la Tabla 1 se resumen los pesos de papeles cerámicos antes y después del tratamiento térmico de 24 síntesis de papeles con 20% en peso de aglutinante (CeO_2) en la formulación. Se puede observar que el valor de peso promedio para los papeles cerámicos calcinados es de $11,30 \pm 0,49$ g. Se analizaron también los resultados correspondientes a los papeles cerámicos preparados con 10 y 30% de ligante, rindiendo pesos promedios de $10,19 \pm 0,26$ y $11,89 \pm 0,42$ g, respectivamente. Como es esperable, se observa un incremento en la masa de los papeles cerámicos al aumentar el porcentaje de CeO_2 . Sin embargo, la retención del ligante durante el proceso de preparación del papel no resulta del 100%.

Los valores de peso en seco se obtuvieron luego de la etapa de secado, incluyendo la suma de fibras cerámicas y celulósicas, ligante y electrolitos. Por otra parte, los valores de peso calcinado se registraron luego de la etapa de calcinación, etapa en la cual se elimina el material orgánico (polielectrolitos y fibras celulósicas), quedando como remanentes las fibras cerámicas y el ligante (papeles cerámicos). Como puede observarse, en valores promedios, se retuvieron 1,3 g de ligante (13% respecto a las fibras cerámicas) suponiendo que no hay pérdida de fibras cerámicas durante el proceso de preparación de los papeles. Este resultado implicaría un 65% de rendimiento en la retención del ligante durante el proceso de preparación de los papeles cerámicos.

Para comprobar que la totalidad de las fibras cerámicas se retienen durante las etapas de preparación del papel, se prepararon papeles sin el agregado de ligante mediante el mismo procedimiento estandarizado y se obtuvieron los pesos de los mismos luego de las etapas de secado y calcinación. En la Tabla 2 se presentan los pesos registrados para papeles cerámicos preparados sin el agregado de ligante en la formulación luego del secado.

Capítulo 3. Puesta a punto del método de impregnación por spray húmedo -
escala laboratorio

Lic. Nicolás Sacco

Tabla 1. Peso de papeles cerámicos con 20%p CeO₂ antes y luego de la calcinación.

Papel cerámico (PC)	Peso PC húmedo (g)	Peso PC calcinado (g)
1	17,55	11,05
2	16,03	9,90
3	17,03	11,11
4	16,30	11,11
5	17,75	11,20
6	18,87	11,11
7	15,61	10,98
8	17,84	11,26
9	15,51	10,84
10	16,77	11,22
11	15,93	11,42
12	13,32	11,06
13	14,45	11,22
14	14,59	10,93
15	14,64	11,41
16	14,89	11,30
17	15,02	11,39
18	14,12	11,29
19	15,58	11,29
20	16,26	11,51
21	17,63	12,25
22	16,84	12,15
23	17,60	12,32
24	15,17	11,84
Promedio	16,05	11,30
Desviación Estándar	1,37	0,49

Tabla 2. Peso de papeles cerámicos sin ligante agregado.

Papel cerámico (PC)	Peso PC seco (g)
1	10,87
2	11,08
3	10,98
4	1,72
5	11,02
6	10,72
7	10,87
8	11,19
9	10,85
10	11,08
11	10,96
12	10,78
Promedio	10,93
Desviación Estándar	0,14

Para todos los PC se observó un peso mayor a 10 g (el cual se corresponde con la cantidad de fibras cerámicas incorporadas durante la preparación). Sin embargo, teniendo en cuenta que durante la preparación de los mismos la fracción sólida agregada (fibras totales) fue de 11,5 g (10 g de fibras cerámicas más 1,5 g de fibras celulósicas), se produce una pérdida de material fibroso durante la etapa de preparación.

Para evaluar este comportamiento, se escogió uno de los papeles preparados sin ligante, seco y se registró el peso que resultó de 11,08 g. Luego de la etapa de calcinación (2 h a 600°C), que provoca la eliminación de las fibras celulósicas, se registró un peso de 9,58 g, lo que indica que durante el proceso de formación se pierde alrededor de 4,0% de material cerámico. Este fenómeno podría relacionarse con cierta adherencia del material a las placas metálicas

Capítulo 3. Puesta a punto del método de impregnación por spray húmedo - escala laboratorio

Lic. Nicolás Sacco

utilizadas durante el secado o durante la formación del papel en la máquina formadora.

Características y propiedades de los papeles cerámicos

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se estudió la morfología de los papeles cerámicos preparados y por mapeo elemental se estudió la composición química y distribución elemental resultante.

La Figura 1 muestra una micrografía SEM de un papel cerámico con 20% de ligante (CeO_2). Se pueden observar los puntos de unión entre las fibras cerámicas, a partir de la formación de clústeres de ceria (círculo amarillo).

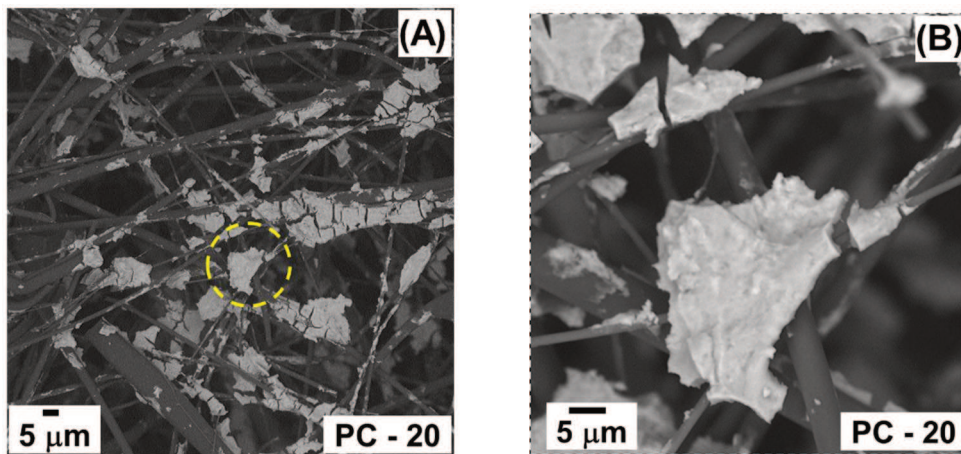


Figura 1. Micrografías SEM de PC (A) Micrografía de PC con 20% p de ligante.(B) Micrografía ampliada de la región señalada.

La Figura 2 muestra los resultados del mapeo elemental de silicio y aluminio, componentes constituyentes de las fibras cerámicas, y de cerio correspondiente al ligante. Conjuntamente en la Tabla 3 se detalla el análisis elemental correspondiente a la micrografía de la Figura 1B.

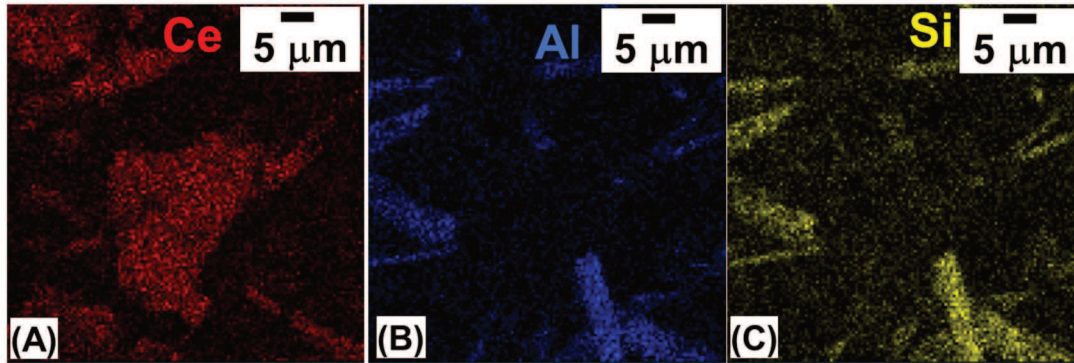


Figura 2. Mapeos elementales correspondientes a micrografía de la Figura 1B. (A) EDS de cerio. (B) EDS de aluminio. (C) EDS de silicio.

Tabla 3. Concentración porcentual elemental en peso (%p) de los elementos constituyentes del papel cerámico, PC, determinada a partir del mapeo elemental de la Figura 1B.

Elemento	Concentración
Cerio	40,2
Aluminio	13,6
Silicio	10,4

El mapeo elemental (Figura 2), indica la coincidencia de Al y Si acorde a la distribución de fibras cerámicas y la distribución de Ce en la región de clústeres, diferenciándose con claridad el soporte (fibras) y el ligante (CeO_2).

3.3.2 Optimización de las condiciones de impregnación

Impregnación de los precursores

Para la deposición del material catalítico sobre los papeles cerámicos, se empleó un nebulizador ultrasónico (ASPEN NU 410) y se diseñó un dispositivo de material inerte (Polioximetileno, Delrin, DUPONT) para disponer los papeles cerámicos (16 mm de diámetro) en su interior. Se emplearon papeles con 10% p de ligante para la optimización de las condiciones de impregnación.

En la Figura 3A se muestra un esquema del dispositivo contenedor del papel cerámico. El mismo fue diseñado de tal manera que permite que la niebla generada por el nebulizador se desarrolle completamente antes de llegar a la superficie del disco cerámico (Figura 3B). En un extremo se conectó el

Capítulo 3. Puesta a punto del método de impregnación por spray húmedo - escala laboratorio

Lic. Nicolás Sacco

nebulizador y en el otro se realizó vacío, para favorecer el paso de la niebla por el papel (Figura 4).

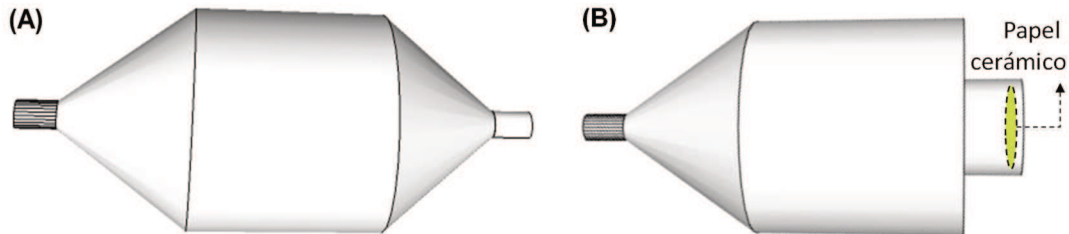


Figura 3. (A) Diseño del dispositivo contenedor del papel cerámico. (B) Disposición del papel cerámico dentro del dispositivo abierto.

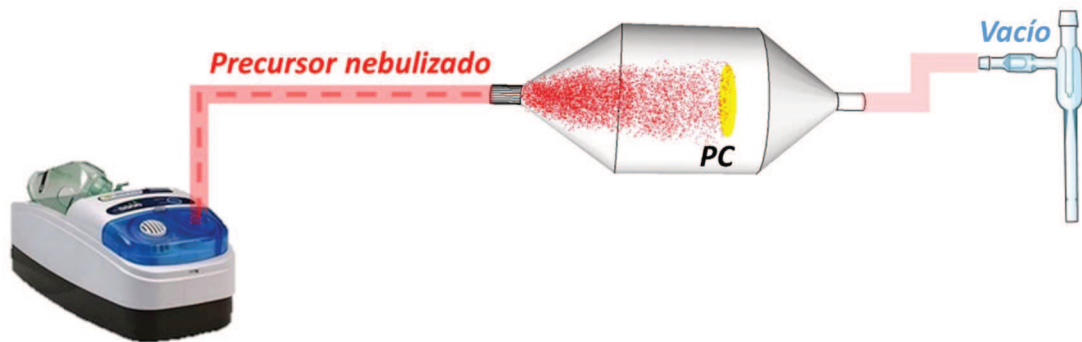


Figura 4. Esquema del sistema de impregnación por Spray húmedo.

Cada papel cerámico se dispuso dentro del dispositivo, y se impregnó durante 4 minutos (2 minutos por cada lado). Luego se dejó secar a temperatura ambiente toda la noche y, finalmente se calcinó en aire a 600°C durante 2 h a una velocidad de calentamiento de 1°C/min para la generación de los óxidos metálicos.

Previo a definir las condiciones de impregnación, se realizaron varias pruebas en las cuales se modificaron los diferentes parámetros que pueden afectar la deposición del precursor catalítico sobre los papeles.

En primer lugar, se ensayaron diferentes variables de la etapa de impregnación para definir las que condujeran a una deposición homogénea del catalizador sobre las fibras cerámicas. Como primera variable se seleccionó la posición del papel cerámico dentro del dispositivo diseñado para la incorporación

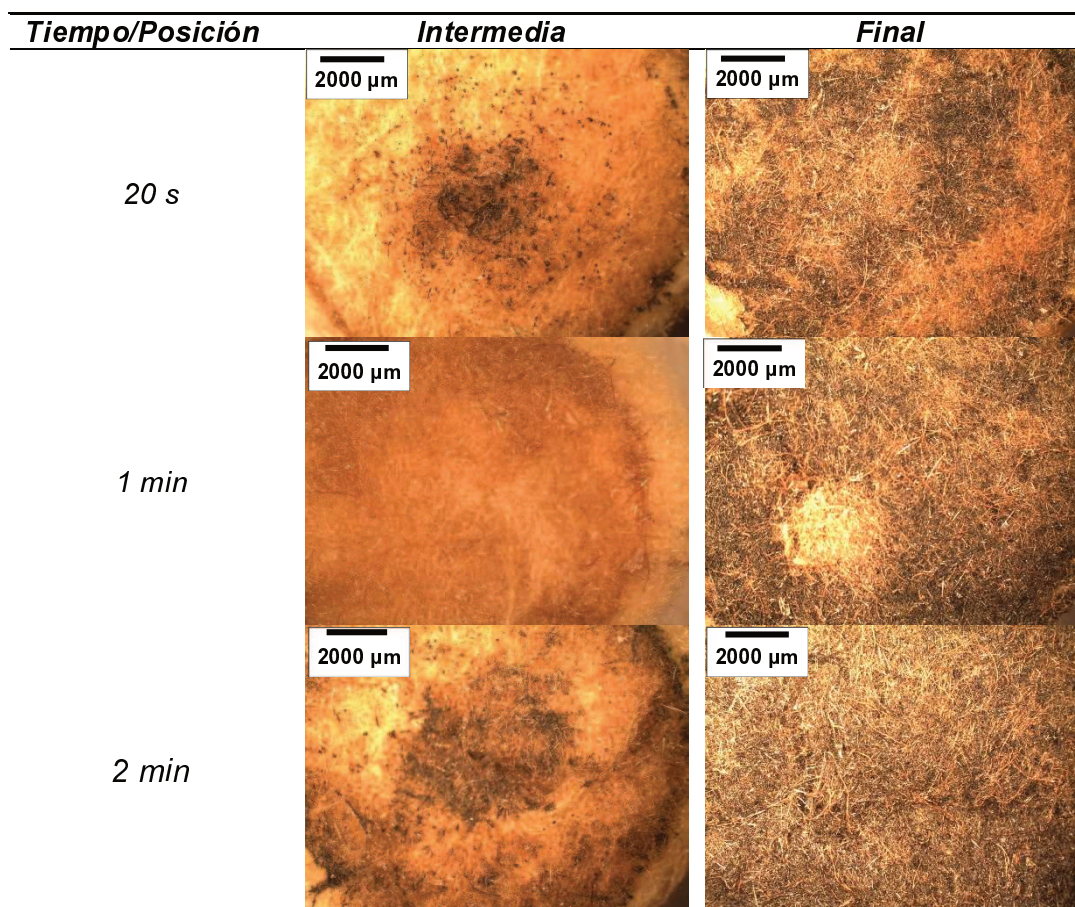
Capítulo 3. Puesta a punto del método de impregnación por spray húmedo - escala laboratorio

Lic. Nicolás Sacco

de precursores, tomando como referencia el punto de ingreso de la niebla. El papel se dispuso en tres posiciones diferentes: (i) cercano al punto de entrada, (ii) una posición intermedia y (iii) en el final del recinto contenedor.

En la Tabla 4 se muestran imágenes obtenidas con un microscopio óptico, de papeles impregnados con solución acuosa de nitrato de cobalto variando la posición dentro del dispositivo y el tiempo de exposición a la niebla.

Tabla 4. Papeles cerámicos impregnados con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bajo diferentes condiciones empleando el menor caudal de nebulización.



Como puede observarse, tras exponer los papeles a la niebla durante 20 segundos, ya sea para una posición intermedia o más alejada del ingreso de los precursores, los mismos resultan parcialmente cubiertos de material catalítico. Al aumentar el tiempo de impregnación, se observó un mayor cubrimiento del área de los papeles con material catalítico. Por otra parte, se observó una fuerte influencia de la posición relativa del paper respecto al ingreso de la niebla. Para los diferentes tiempos de impregnación, al colocar el papel más alejado del

Capítulo 3. Puesta a punto del método de impregnación por spray húmedo - escala laboratorio

Lic. Nicolás Sacco

ingreso de la niebla (posición final), la impregnación resultó más homogénea en toda el área del papel.

En la Figura 5 se muestra una representación de los papeles cerámicos impregnados con una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ variando la posición de los mismos dentro del dispositivo polimérico.

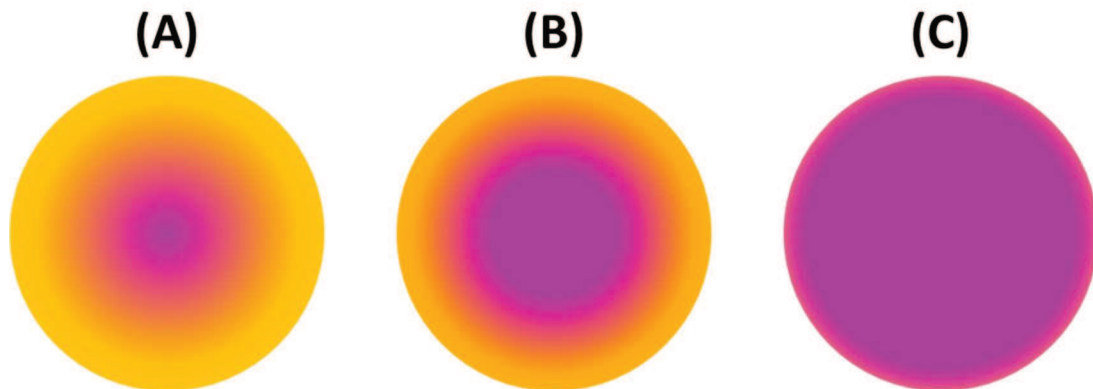


Figura 5. Representación de los resultados de impregnación obtenidos variando la posición del papel cerámico dentro del dispositivo polimérico (Figura 3). (A) Papel más cercano al ingreso de la niebla. (B) Papel en posición intermedia. (C) Papel alejado del ingreso de la niebla.

Como se observa, el mejor resultado de impregnación (distribución superficial del precursor sobre los discos cerámicos) se obtuvo colocando el papel cerámico alejado del ingreso de la niebla. Esto puede estar relacionado con que la niebla se desarrolle adecuadamente y cubra de manera más homogénea la totalidad de la superficie.

Una vez seleccionada la posición más conveniente, se procedió a variar el caudal de nebulización teniendo en cuenta que el nebulizador ultrasónico cuenta con 3 niveles diferentes. En este caso, se observó que el mayor nivel de caudal (0,75 mL/min) produjo la saturación del papel con la solución precursora, dificultando la manipulación del mismo y excediendo su capacidad de retención de líquido. Una vez realizados los ensayos con el nebulizador operando con la potencia intermedia se obtuvieron resultados similares. Por ello, se adoptaron las siguientes condiciones de operación: (a) menor caudal de nebulización (\approx 0.25 mL/min) y (b) posición del papel alejada del ingreso de la niebla.

La exposición de los papeles dispuestos en la posición más alejada del ingreso de la niebla, utilizando la menor potencia de nebulización, durante 4

Capítulo 3. Puesta a punto del método de impregnación por spray húmedo - escala laboratorio

Lic. Nicolás Sacco

minutos (2 minutos de cada lado) mostró los resultados de impregnación más satisfactorios y reproducibles en cuanto a la distribución de los precursores sobre las fibras cerámicas.

Luego de incorporar los precursores de las fases activas, cada papel se dejó secar a temperatura ambiente toda la noche y, finalmente se calcinó en aire a 600°C durante 2 h a una velocidad de calentamiento de 1°C/min para la generación de los óxidos metálicos.

Se impregnaron papeles cerámicos con soluciones acuosas de nitrato de cobalto en diferentes concentraciones (0,05; 0,15 y 0,30 mol.L⁻¹). Los resultados de las ganancias en peso de material catalítico se presentarán en los posteriores capítulos, para cada sistema preparado.

En la Figura 6 se muestran fotografías de los papeles cerámicos antes de impregnar (A), luego de impregnar (B) y de los papeles cerámicos catalíticos luego de la calcinación (C).

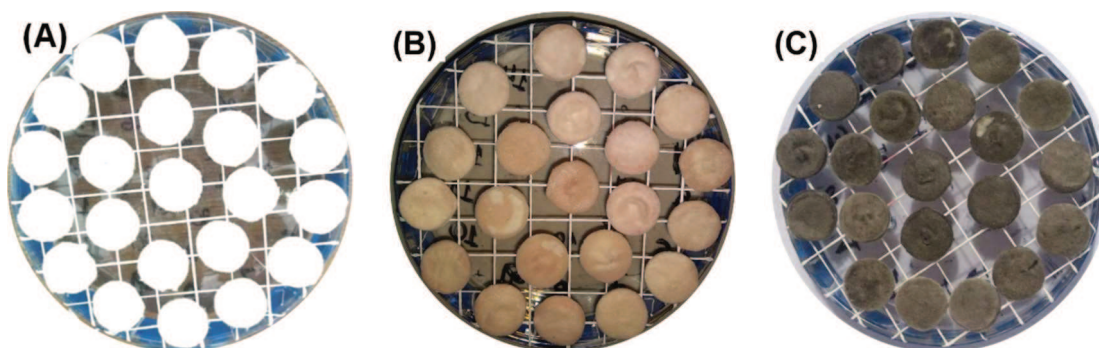


Figura 6. Fotografías de: (A) Papeles cerámicos de 16 mm de diámetro. (B) Papeles cerámicos impregnados con solución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. (C) Papeles cerámicos catalíticos.

3.4 CONCLUSIONES PARCIALES

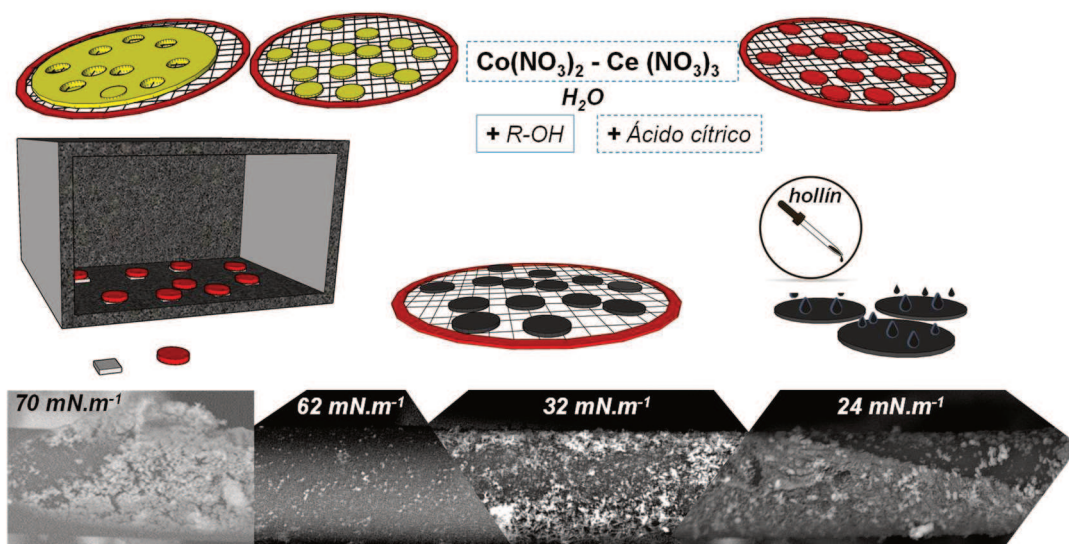
Se desarrolló un método de deposición de material catalítico basado en la generación de una niebla a partir de una solución acuosa conteniendo a los precursores utilizando un nebulizador ultrasónico.

Se optimizaron diferentes variables para el proceso de incorporación de precursores activos, obteniéndose las mejores condiciones con el menor caudal de nebulización ($\approx 0,25$ mL/min), posición alejada de la niebla y tiempo total de cuatro minutos. En estas condiciones, el procedimiento resultó adecuado para la incorporación homogénea de los catalizadores sobre las fibras cerámicas.

3.5 REFERENCIAS

- [1] F.E. Tuler, E.M. Gaigneaux, E.E. Miró, V.G. Milt, D.P. Debecker, Catalytic ceramic papers for diesel soot oxidation: A spray method for enhanced performance, *Catal. Commun.* 72 (2015) 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.013>.
- [2] J.P. Cecchini, R.M. Serra, M.A. Ulla, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, Enhancing mechanical properties of ceramic papers loaded with zeolites using borate compounds as binders, *BioResources.* 8 (2013) 313–326.
- [3] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, D. Terzaghi, L.B. Gutierrez, V.G. Milt, M.A. Ulla, Novel catalytic ceramic papers applied to oxidative dehydrogenation of ethane, *Catal. Today.* 216 (2013) 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.022>.
- [4] S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Catalytic paper made from ceramic fibres and natural ulexite. Application to diesel particulate removal, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.013>.

SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN Co-Ce (Escala Laboratorio)



4.1 INTRODUCCIÓN

Como se mencionó en capítulos anteriores, el CeO_2 es un excelente catalizador de oxidación y es ampliamente utilizado en los filtros de partículas diésel [1]. Sin embargo, la incorporación de dopantes dentro de la red puede producir defectos estructurales que mejoran la movilidad de oxígeno [2]. El cobalto, al igual que el Ce tiene estados de oxidación variables (Co^{3+} y Co^{2+}). Esta aliovalencia existe incluso en solución sólida por lo que se piensa que el óxido mixto Co-Ce podría mejorar la movilidad de iones oxígeno, lo que promovería la eficiencia de los pares redox Co^{3+} - Co^{2+} y Ce^{3+} - Ce^{4+} y el desempeño catalítico de estos en reacciones de oxidación [3].

Los catalizadores de óxidos mixtos de Co-Ce son ampliamente reportados como activos para la combustión de hollín diésel [4–7]. Se encuentra estudiado que la alta actividad catalítica de los sistemas Co/ CeO_2 en la combustión de hollín diésel es debida a la presencia de cobalto en el catalizador bajo la forma Co_3O_4 y a las propiedades redox del CeO_2 [8].

En este capítulo se detalla la preparación de catalizadores basados en Co-Ce soportados sobre papeles cerámicos para su aplicación en la combustión de hollín diésel. Se evaluaron diferentes variables del proceso de síntesis, tales como el efecto de la tensión superficial del solvente de las soluciones precursoras y el agregado de un agente dispersante (ácido cítrico) en la distribución de las especies activas en el papel cerámico y su impacto en el desempeño catalítico. Asimismo, se evalúa el efecto de la modificación de dos condiciones de reacción, tales como la cantidad de hollín incorporada al catalizador y la concentración de NO en la corriente de alimentación al reactor.

4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1 Preparación de catalizadores

Luego de la optimización de las condiciones de impregnación, se prepararon soluciones acuosas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en diferentes concentraciones (0,05; 0,15 y 0,30 mol.L⁻¹) y mezclas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en diferentes proporciones, en un rango desde Co puro a Ce puro, que se impregnaron mediante el método de spray húmedo sobre papeles cerámicos de 16 mm de diámetro (escala laboratorio).

4.2.1.1 Efecto de la naturaleza y composición del solvente

Khmelev et al. reportaron que las propiedades del solvente de impregnación, tales como tensión superficial y viscosidad, tienen gran influencia en el tamaño de gotas generadas durante la nebulización [9]. Además de esas propiedades, la naturaleza del mismo tiene gran influencia en la deposición del material catalítico.

Se evaluó la influencia de la tensión superficial del solvente de impregnación en la dispersión del material catalítico y en el desempeño catalítico de los sistemas basados en Co. Se prepararon soluciones acuosas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en la misma concentración (0,15 M) pero empleando solventes con diferentes valores de tensión superficial, abarcando un rango de valores entre 24 y 70 mN.m⁻¹. Se emplearon agua pura (W), etanol al 40% v/v (E), Iso-propanol al 60%v/v (I) y polivinil-alcohol al 0,5 %p/v (P) como modificadores de la tensión superficial. Con estas soluciones se prepararon papeles cerámicos catalíticos procediendo como se describió en el capítulo anterior. Se impregnó cada cara del papel durante 2 minutos, luego se dejaron secar toda la noche a temperatura ambiente y finalmente, se calcinaron a 600°C durante 2 horas. La nomenclatura de los catalizadores es Co100Ce0 (0,15 – S), donde S corresponde al solvente empleado (E; I 60; P ó W).

4.2.1.2 Efecto del agregado de ácido cítrico

Por otra parte, se encuentra reportado que el uso de ácido cítrico mejora la dispersión de la fase activa y consecuentemente, el desempeño catalítico de catalizadores basados en Pt-Ce [10].

Se prepararon catalizadores basados en Co-Ce, con las mismas proporciones de Co y Ce que aquellos preparados con agua pura pero, agregando ácido cítrico en la misma concentración total de los precursores catalíticos. Se impregnó la solución de precursores 2 minutos de cada lado del papel, luego se dejaron secar toda la noche a temperatura ambiente y se calcinaron a 600°C durante 2 h.

4.2.2 *Caracterización*

Se estudiaron las fases cristalinas de los papeles cerámicos y papeles cerámicos catalíticos mediante Difracción de rayos X (XRD), mientras que por Espectroscopia Láser Raman (LRS) se observaron las especies químicas.

Para el estudio de la morfología y la composición de las fases presentes en los catalizadores se utilizaron Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de rayos X (SEM-EDS).

4.2.3 *Desempeño catalítico*

Se evaluó la actividad catalítica de los sistemas preparados en la reacción de oxidación de hollín diésel mediante TPO, exponiendo los papeles a una corriente gaseosa compuesta por NO (0,1%) y O₂ (18%) diluidos en Helio, y aumentado la temperatura desde 20°C hasta 600°C, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

4.2.3.1 Estabilidad térmica y catalítica

Se evaluó la estabilidad térmica y catalítica de los catalizadores mediante ensayos de oxidación a temperatura programada.

Para las pruebas de estabilidad térmica, se eligieron 3 discos de Co₁₀₀Ce_{0(0,15 – W)}, se calcinaron a 900°C durante diferentes períodos de tiempo (1; 30 y 120 minutos) y luego se evaluaron mediante TPO de hollín.

Los resultados se compararon con el mismo catalizador sin el ciclo de calcinación posterior. Estos ensayos se realizaron con el objetivo de someter los catalizadores a condiciones extremas de temperatura que pueden generarse durante la etapa de regeneración del filtro.

Para evaluar la estabilidad catalítica, se seleccionó el catalizador Co₁₀₀Ce_{0(0,15 – W)} y se sometió a 15 ciclos consecutivos de TPO. Luego de cada ciclo, los catalizadores se impregnaron nuevamente con la suspensión de hollín 600 ppm.

4.2.3.2 Cantidad de hollín

Se evaluó, además, el comportamiento de los catalizadores frente a diferentes condiciones de contacto con hollín. Para ello, se realizaron varios ciclos consecutivos de TPO al mismo catalizador, pero variando la concentración de la suspensión de hollín con la cual se los impregnó. Se realizaron 4 ciclos de TPO para cada concentración : 600; 1200; 1800 y 2400 ppm y finalmente se volvió a realizar una evaluación con la suspensión más diluida.

4.2.3.3 Efecto del NO

Es conocido el efecto catalítico del NO_x en la reacción de oxidación de hollín [11]. En este sentido, se decidió realizar una serie de ensayos de TPO para los catalizadores impregnados con suspensión de hollín 600 y 2400 ppm en presencia y ausencia de NO para evaluar la dependencia del desempeño

catalítico de los sistemas preparados con una variable que puede modificarse en condiciones reales de funcionamiento de un motor diésel, dependiendo del modelo.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Preparación de catalizadores usando como agua como solvente

Los papeles cerámicos catalíticos se nombraron de la siguiente manera: **Co_XCe_Y(Z - W)**, donde X e Y indican las proporciones molares de cobalto y cerio, respectivamente, Z indica la concentración molar del precursor impregnado y W el solvente empleado. En este caso W indica que el solvente utilizado fue agua. La ganancia en peso de catalizador se calculó como la diferencia del peso del papel impregnado y calcinado y el peso del sustrato (Tabla 1). Se puede observar un incremento de la ganancia en peso de los catalizadores impregnados sólo con Co(NO₃)₂ cuando la concentración del precursor se eleva desde 0,05 a 0,3 mol.L⁻¹. Lo mismo ocurre cuando se agrega Ce(NO₃)₃ a la formulación de los catalizadores (comparar ganancia en peso de Co₁₀₀Ce₀(0,30-W) y de Co₀Ce₁₀₀(0,30-W)). Debido al mayor peso atómico del Ce, la ganancia en peso de los catalizadores que contienen mayor proporción de este elemento, será mayor que los correspondientes catalizadores con la misma proporción de Co.

Tabla 1. Ganancia en peso de catalizadores.

Catalizador	Ganancia en peso (%)*
Co100Ce0 (0,05 – W)	0,6
Co100Ce0 (0,15 – W)	2,3
Co100Ce0 (0,30 – W)	7,2
Co75Ce25 (0,30 – W)	8,2
Co50Ce50 (0,30 – W)	8,8
Co25Ce75 (0,30 – W)	10,7
Co0Ce100 (0,30 – W)	11,1

*referida a peso de PC

4.3.2 Caracterización

Todos los catalizadores se caracterizaron mediante XRD y LRS. En las Figuras 1 y 2 se muestran los difractogramas y espectros Raman de los catalizadores preparados, respectivamente. En todos los difractogramas se observaron las señales características de la estructura cúbica tipo fluorita del CeO₂ (JCPDS 340394). Además, en los catalizadores impregnados con Co(NO₃)₂ se detectaron las señales características de la fase cúbica de la espinela Co₃O₄ (JCPDS 421467).

A partir de los difractogramas, empleando la Ecuación de Scherrer (Ecuación 2.2, Cap. 2), se estimó el tamaño promedio de cristalita de los óxidos de cerio y cobalto. Los planos utilizados para el cálculo fueron (111) y (220) respectivamente.

El tamaño de cristalita para el CeO₂ varió entre 7 y 9 nm para todos los catalizadores (CoXCeY(0,30-W)). Para el Co₃O₄, el tamaño de cristalita obtenido fue de 14 nm para Co100Ce0(0,15-W) y 16 nm para Co100Ce0(0,30-W).

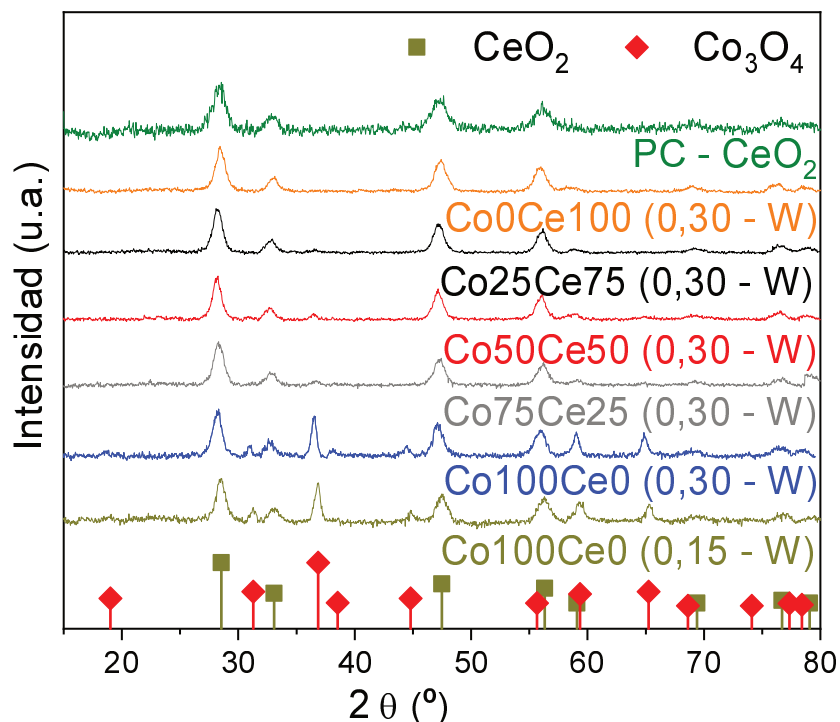


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados.

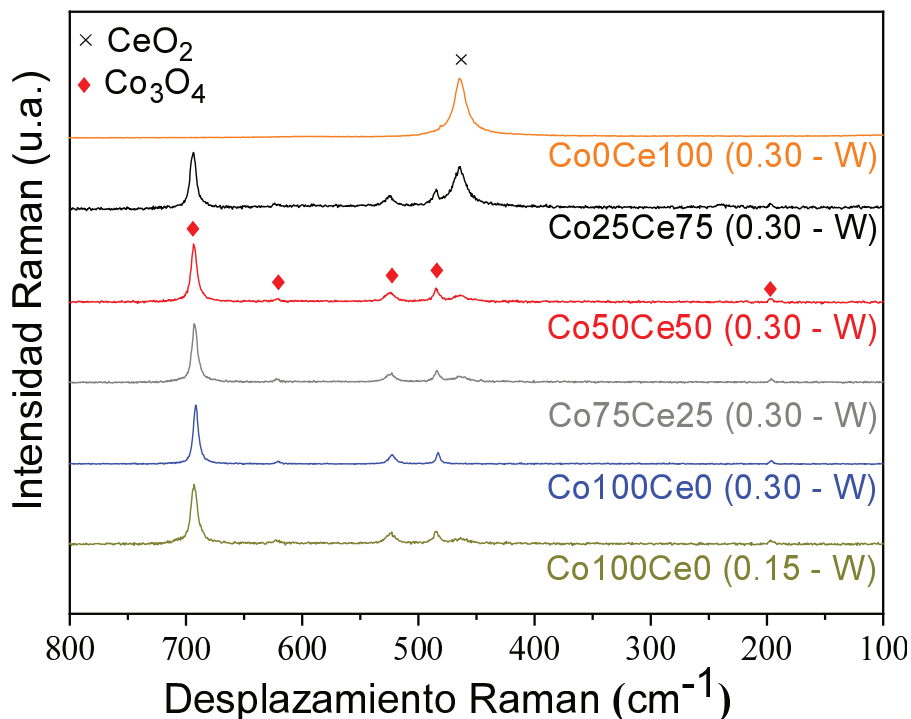


Figura 2. Espectros Láser Raman normalizados (al pico más intenso de Co₃O₄) de los catalizadores preparados.

Los espectros Raman (Figura 2) de los diferentes catalizadores muestran los cinco modos de vibración asociados con el Co_3O_4 . Se pueden diferenciar claramente las bandas correspondientes a los modos A_{1g} (619 cm^{-1}), F_{2g} (191 ; 521 y 681 cm^{-1}) y E_g (488 cm^{-1}). En 465 cm^{-1} se observa la señal característica de la estructura cúbica del CeO_2 (fluorita). Este es el único modo permitido, T_{2g} , proveniente de la vibración simétrica Ce-O-Ce [12].

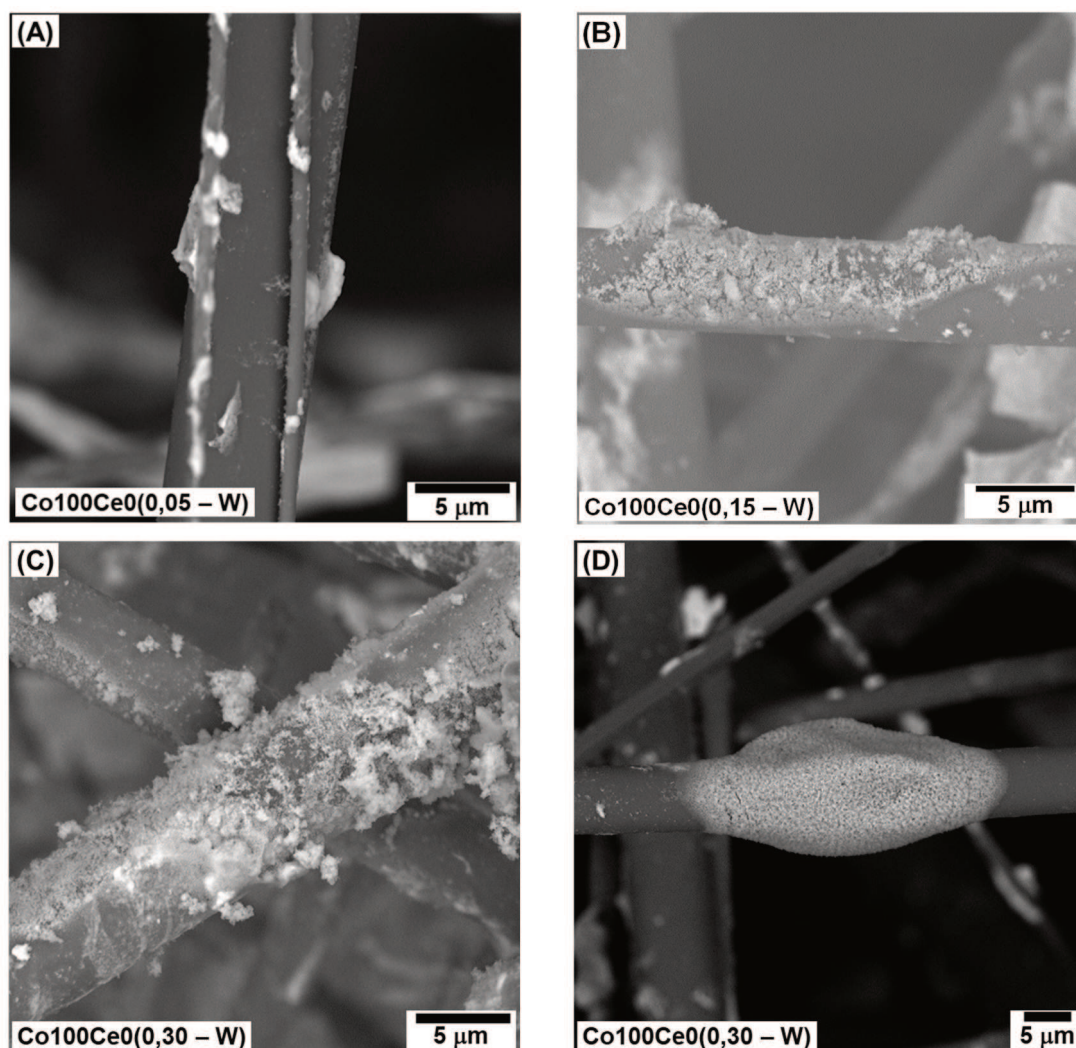


Figura 3. Micrografías SEM de los catalizadores basados en cobalto.

Los catalizadores impregnados sólo con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ se caracterizaron además mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis elemental (EDS) para evaluar el efecto de la concentración del precursor en la distribución y morfología de la fase catalítica resultante (Figura 3).

Se puede observar un marcado efecto de la concentración del precursor en la morfología del material catalítico depositado. En la Figura 3A se observa la micrografía correspondiente al catalizador impregnado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M donde se verifica que no se obtuvo una deposición del material catalítico considerable ni homogénea. Por otro lado, cuando se empleó la solución más concentrada (0,30 M), si bien se observó una mayor distribución del catalizador sobre las fibras cerámicas (Figura 3C), la mayor proporción de fase activa se aglomeró en clústeres de entre 1 y 3 μm y mayoritariamente en gotas de mayor tamaño rodeando las fibras (Figura 3D). La situación más favorable se observó cuando se empleó una concentración intermedia (0,15 M), obteniéndose una mayor dispersión del material catalítico y homogeneidad en la misma (Figura 3B). A partir de las micrografías SEM se realizaron mapeos elementales. En la Figura 4 se detalla una micrografía SEM y su análisis EDS correspondiente a una ampliación de la micrografía de la Figura 3A. Se puede observar que, a pesar de tratarse de una concentración baja de precursor catalítico, el cobalto resulta disperso en la superficie, aunque preferentemente sobre el ligante del papel cerámico, CeO_2 (Figura 4C).

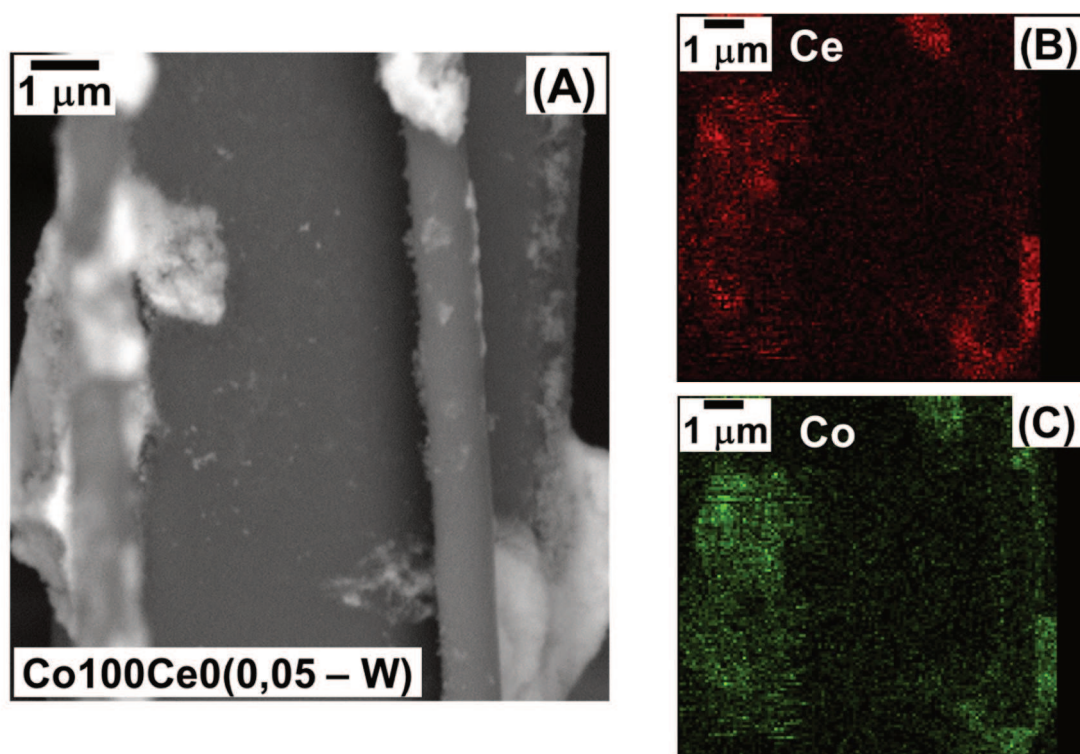


Figura 4. *Mapeos de cobalto y cerio del catalizador Co100Ce0(0,05-W).*

De la misma manera, en la Figura 5, se muestran los mapeos resultantes para el catalizador $\text{Co}_{100}\text{Ce}_0(0,15 - \text{W})$ correspondientes a la Figura 3B. Se puede observar una buena dispersión del cobalto sobre la fibra cerámica.

Para corroborar que los clústeres observados en el catalizador $\text{Co}_{100}\text{Ce}_0(0,30 - \text{W})$ corresponden a cobalto depositado y no al ligante, se realizó un análisis puntual en algunas regiones del catalizador. En la Figura 6 se muestra el análisis puntual sobre el clúster tipo gota. Los elementos presentes en mayor proporción son oxígeno y cobalto (55,7% y 37,8%), respectivamente, debido a la formación de la espinela Co_3O_4 . En menor proporción (0,6%) se encuentra el Ce. Estos resultados indican que los clústeres formados corresponden a la etapa de impregnación del precursor y no al agregado del ligante durante la preparación de los papeles cerámicos.

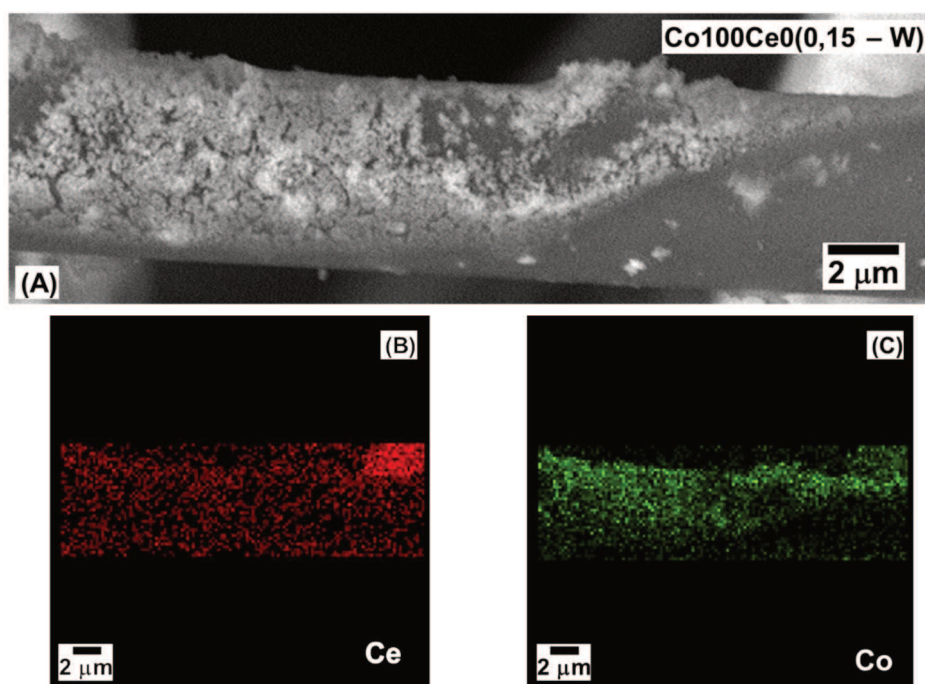


Figura 5. *Mapeos de cobalto y cerio del catalizador $\text{Co}_{100}\text{Ce}_0(0,15-\text{W})$.*

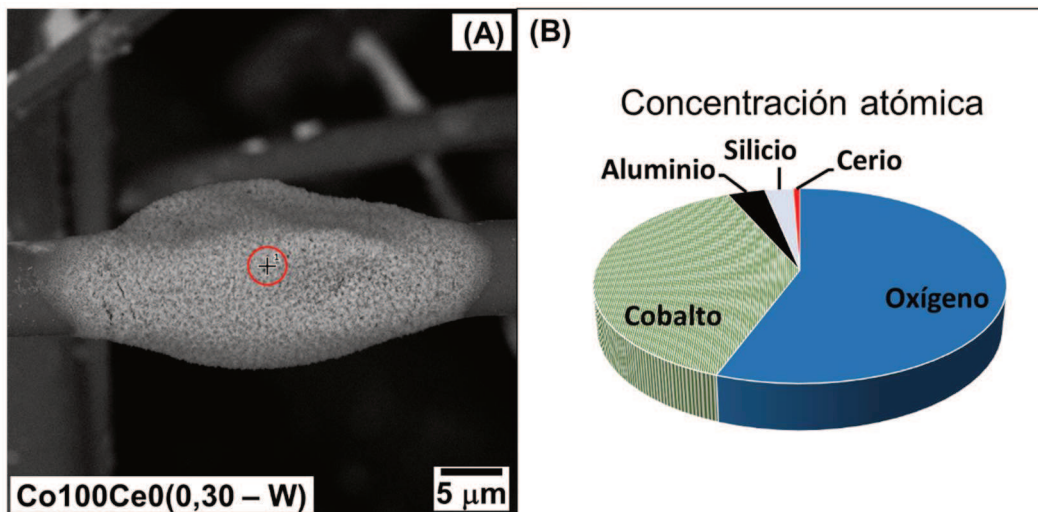


Figura 6. Análisis puntual de $Co_{100}Ce_{0(0,30 - W)}$. (A) Micrografía SEM de un clúster tipo gota. (B) Gráfico de la concentración atómica de la región marcada.

Por otra parte, se realizó un análisis puntual de diferentes regiones del catalizador $Co_{100}Ce_{0(0,30 - W)}$. En la Figura 7 se muestran las micrografías de las cuales se obtuvieron las concentraciones elementales en las diferentes regiones marcadas. En la Figura 7A se marcan dos puntos de análisis, 1 y 2, los cuales corresponden a una región en donde el Co se depositó en forma de aglomerado. En la Figura 7B se señala un punto de análisis (3) en una región libre de aglomerados. Por otro lado, en la Tabla 2 se resumen los valores de concentración atómica de los elementos constituyentes del catalizador $Co_{100}Ce_{0(0,30 - W)}$, sin tener en cuenta los elementos constituyentes de las fibras cerámicas (Al, Si).

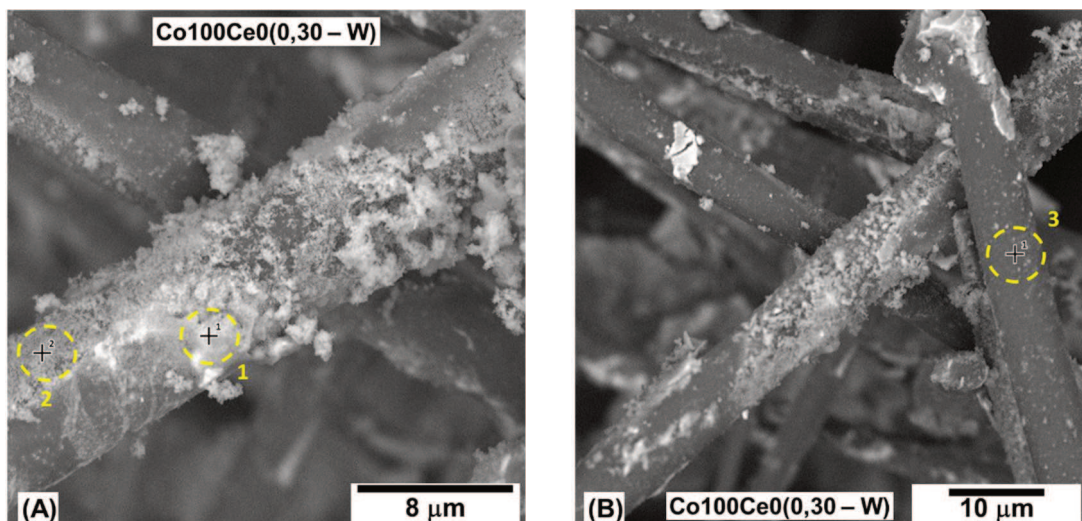


Figura 7. Micrografías SEM del catalizador Co100Ce0(0,30 - W). Análisis puntuales en diferentes regiones: (A) sobre ligante y fibra cerámica y (B) sobre fibra cerámica.

Tabla 2. Análisis elemental de las regiones remarcadas en las micrografías de la figura 7 para el catalizador Co100Ce0(0,30 - W).

Punto	Elemento	Conc. atómica	Error
1	Co	27,0	0,1
	Ce	3,9	0,2
	O	57,0	0,0
2	Co	27,1	0,2
	Ce	0,8	0,8
	O	56,9	0,0
3	Co	3,1	1,6
	Ce	0,5	0,6
	O	72,26	0,0

Mediante la observación de las micrografías de la Figura 7 y de los valores de concentraciones elementales en diferentes puntos del catalizador (Tabla 2), se puede concluir que un incremento en la concentración del precursor de Co de 0,15 a 0,30 mol.L⁻¹ produce la formación de aglomerados, donde la concentración atómica del metal es constante. Asimismo, existen regiones del papel donde la deposición no es uniforme y la concentración de Co es muy baja.

4.3.3 Desempeño catalítico

Los papeles cerámicos catalíticos se evaluaron en la reacción de oxidación de hollín mediante ensayos de TPO. En la Figura 8 se muestran los perfiles de TPO y las curvas de conversión de hollín sobre los catalizadores preparados con diferentes concentraciones de Co en la formulación y sobre el sustrato cerámico. Se observa una notable diferencia en el rendimiento catalítico al aumentar la concentración de Co de 0,05 a 0,15 mol.L⁻¹. Sin embargo, el aumento de la concentración de 0,15 a 0,30 mol.L⁻¹ no produjo una mejora considerable en la actividad catalítica. Esto podría deberse a la formación de aglomerados (Figura 3), que podrían dificultar el contacto correcto hollín-catalizador.

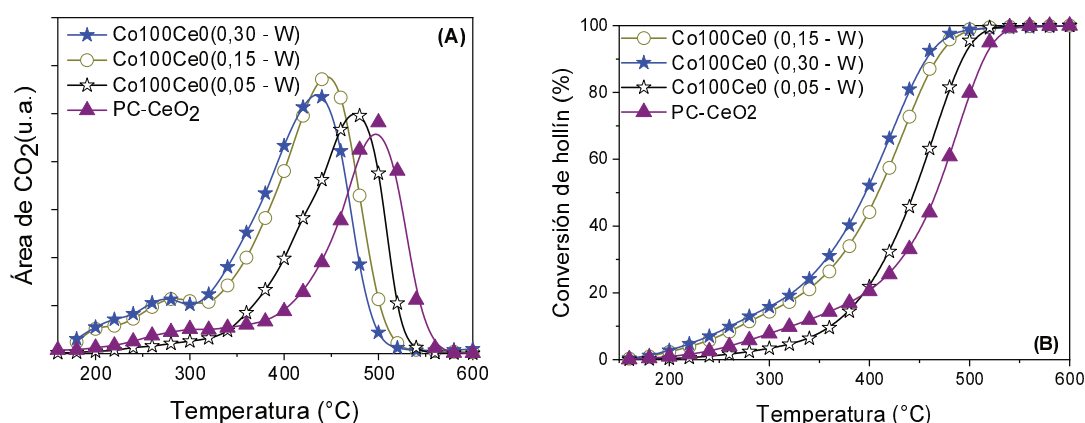


Figura 8. (A) Perfiles de TPO de combustión de hollín y (B) Curvas de conversión de catalizadores basados en Co preparados con diferentes concentraciones.

En la Figura 9 se muestran los perfiles de TPO de la combustión de hollín de los catalizadores basados en Co-Ce con una concentración total de 0,30 mol.L⁻¹ y los correspondientes a los papeles cerámicos preparados con diferentes ligantes.

Se puede observar una notable diferencia en la actividad catalítica entre los dos papeles cerámicos que fueron preparados con diferentes ligantes. El papel cerámico preparado con CeO₂ (PC - CeO₂) presenta un valor de temperatura de máxima velocidad de combustión mucho menor que el correspondiente preparado con Al₂O₃ (PC - Al₂O₃). Esto demuestra que el

CeO₂ incorporado como ligante representa un centro activo en la reacción de combustión de hollín diésel.

Por otro lado, el agregado de cobalto y/o cerio a la formulación de los catalizadores mejora considerablemente el desempeño catalítico de estos sistemas, siendo el catalizador con la mezcla equimolar el que presentó mejor rendimiento (Figura 9B). Estos resultados indican que tanto el CeO₂ como el Co₃O₄ actúan como centros activos en la reacción de oxidación de hollín diésel.

La mejor distribución de catalizador se obtuvo en el sistema basado en Co preparado con solución precursora de 0,15 mol.L⁻¹ y no hubo diferencias significativas entre éste y el de mayor concentración. Por ello, se decidió realizar los ensayos de estabilidad y efecto de la naturaleza del solvente con el catalizador Co100Ce0 (0,15 – W).

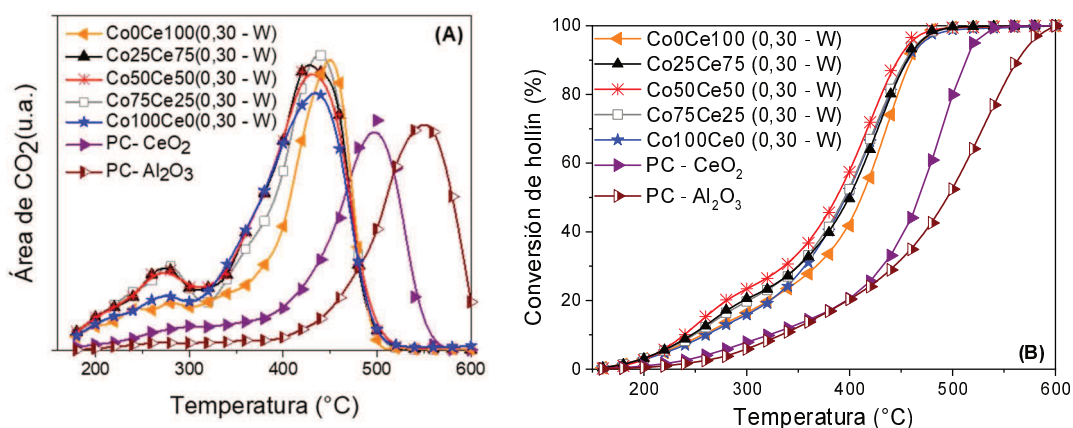


Figura 9. (A) Perfiles de TPO de los PCC. preparados. (B) Curvas de conversión.

4.3.3.1 Estabilidad catalítica y térmica

En cuanto a los resultados de estabilidad catalítica, se realizaron 15 ciclos consecutivos para el sistema Co100Ce0(0,15 – W). En la Figura 10 se muestran los resultados obtenidos, donde se graficaron los valores de temperatura para el 10; 50 y 90% de conversión de hollín para cada ciclo de TPO realizado. Se puede observar una alta estabilidad catalítica de los papeles cerámicos catalíticos ya que, tras ser sometidos a 15 ciclos consecutivos de TPO, la temperatura de máxima velocidad de combustión no varió

significativamente. Además, se comprobó que estos catalizadores no sufrieron modificaciones en su estructura, mostrando una buena adherencia del cubrimiento a pesar de haberse manipulado sucesivamente para realizar las evaluaciones.

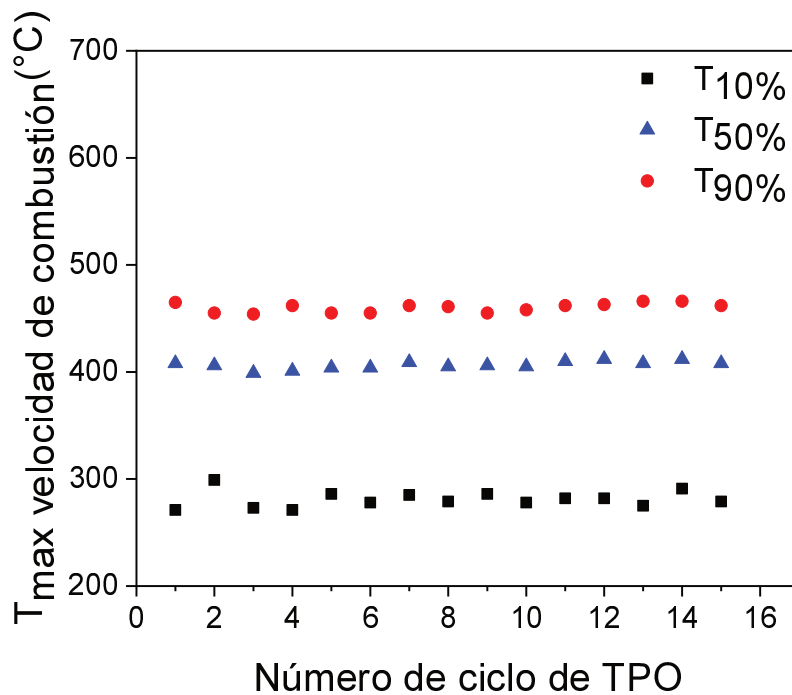


Figura 10. *Ensayo de estabilidad catalítica para Co₁₀₀Ce_{0(0,15 - W)}.*

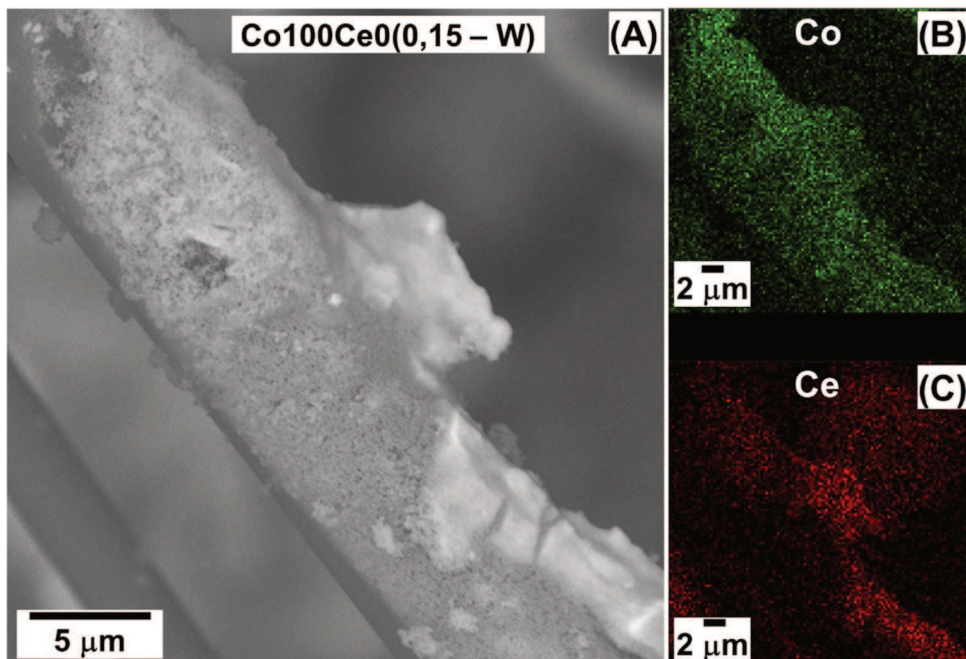


Figura 11. Micrografía SEM-EDS de $Co_{100}Ce_0(0,15 - W)$ luego de 15 ciclos de TPO.

Luego de los 15 ciclos de reacción, se realizó un estudio de la morfología y composición mediante SEM y EDS (Figura 11). No se observó la formación de clústeres o sinterización del material catalítico depositado, lo cual indica que el método de deposición genera una capa catalítica altamente estable sobre las fibras cerámicas.

En cuanto a los ensayos de estabilidad térmica, en la Figura 12 se muestran los perfiles de TPO realizados luego de la exposición de los catalizadores a condiciones extremas de temperatura (900°C) durante diferentes períodos de tiempo. Se puede observar una leve desactivación de los catalizadores luego de haber sido expuestos a una etapa de calcinación previa al ensayo de TPO. Esto se evidencia con un corrimiento de la temperatura de máxima velocidad de combustión hacia valores más elevados. Sin embargo, esta temperatura sigue siendo mucho menor a la temperatura no catalítica del mismo proceso. Esta ligera desactivación podría estar relacionada con la formación de aluminatos de Co [13], aunque estos no fueron detectados

en los análisis realizados, posiblemente debido a que se formaron en baja proporción.

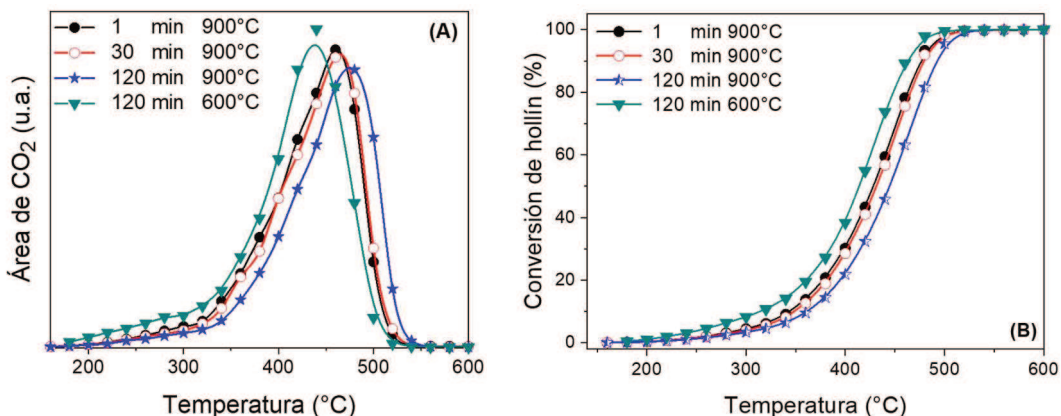


Figura 12. (A) Perfiles de TPO de catalizadores $Co_{100}Ce_{0(0,15 - W)}$ expuestos durante distintos tiempos a calcinación a elevada temperatura ($900^{\circ}C$) previa al ensayo de TPO. (B) Curvas de conversión. Comparación con el comportamiento del catalizador calcinado a $600^{\circ}C$.

4.3.3.2 Cantidad de hollín

En la Figura 13A se muestran los resultados de los ensayos de TPO, en presencia de O₂ y NO, realizados para el catalizador $Co_{100}Ce_{0(0,15 - W)}$ impregnados con suspensiones de hollín de diferentes concentraciones. Se realizaron 4 ensayos para cada suspensión en orden creciente de concentración y finalmente se realizaron 4 ensayos con la primera suspensión para verificar el mantenimiento del desempeño catalítico. La Figura 13B describe claramente la diferencia en la concentración de hollín impregnada sobre los catalizadores, donde se evidencia un notable incremento en la cantidad de CO₂ producido a medida que se aumentó la concentración de hollín impregnada. Cabe aclarar que estos perfiles de TPO corresponden a los mostrados en la Figura 13A pero sin normalizar por la cantidad total de CO₂ total producido.

Además, en la Tabla 3 se presentan los valores correspondientes a la masa de hollín incorporada sobre 3 discos catalíticos y la relación hollín/catalizador correspondiente.

No se observan diferencias significativas en las temperaturas de máxima velocidad de combustión para las distintas cantidades de hollín. Además, luego de los 16 ciclos de TPO para las muestras impregnadas con diferentes suspensiones de hollín, al realizar nuevamente la combustión del catalizador impregnado con la suspensión de 600 ppm, los valores de temperatura de máxima velocidad de quemado resultaron muy similares a los correspondientes a los primeros cuatro ciclos de TPO. Este comportamiento indica la capacidad catalítica de los sistemas preparados y la buena dispersión y anclaje del material catalítico sobre las fibras cerámicas. Esto permite un contacto hollín-catalizador adecuado, aún con elevadas cargas de hollín.

Tabla 3. Carga de hollín y relación hollín-catalizador para las pruebas de estabilidad catalítica de $Co_{100}Ce_{0(0,15)} - W$. Datos de la Figura 13.

Concentración Suspensión de hollín (ppm)	Carga de hollín promedio (mg)	Relación hollín-catalizador (p/p)	T _{max} promedio (°C)
600	1,48	0,15	424
1200	2,46	0,24	438
1800	5,00	0,50	450
2400	6,73	0,67	456
600 – 2°*	1,48	0,15	430

* Carga de suspensión de hollín de 600 ppm luego de los 16 ciclos con diferentes concentraciones de hollín.

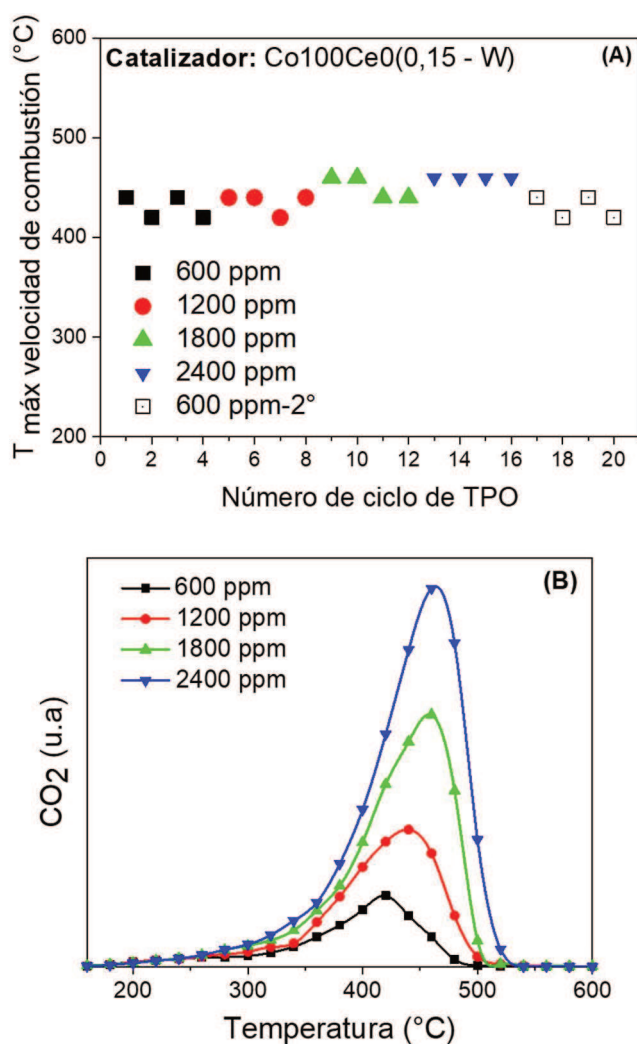


Figura 13. Efecto de la cantidad de hollín en la actividad catalítica (A) Temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín sobre $\text{Co}_{100}\text{Ce}_{0(0,15)} - \text{W}$. (B) Perfiles de TPO sin normalizar. Alimentación del reactor 18% O_2 + 0,1% NO .

Pese a no registrarse diferencias considerables en cuanto al desempeño catalítico al variar la cantidad de hollín impregnado (Tabla 3, Figura 13), existe una tendencia creciente en la Temperatura promedio de máxima velocidad de combustión de hollín con la cantidad de hollín impregnado. Este comportamiento podría estar relacionado con que para que ocurra la reacción catalítica se deben encontrar en un mismo punto el catalizador, el hollín y los gases de reacción. El buen contacto entre esos componentes presentaría mayor dificultad a medida que aumenta la cantidad de hollín, por lo que se

vería influenciada la temperatura de máxima velocidad de reacción hacia valores mayores.

4.3.3.3 Efecto de la presencia de NO en la corriente de alimentación

Para estudiar la estabilidad catalítica y el efecto de la presencia de NO se realizaron experiencias usando el sistema $\text{Co}_{100}\text{Ce}_0(0,15 - \text{W})$. En la Figura 14 se observan los valores de T_M para cada una de las experiencias. Cuando se incorpora hollín a partir de la suspensión de 600 ppm, la T_M promedio fue 492°C . Sin embargo, si comparamos los resultados presentados en la Figura 13, donde se evaluó la influencia de la concentración de hollín depositada sobre los catalizadores en la actividad catalítica en presencia de NO, las T_M se encuentran en un rango de temperatura de 400 a 450°C . Esto indicaría el efecto positivo del NO en la combustión de hollín, ampliamente reportado por reaccionar con la ceria y convertirse en NO_2 cuya actividad de oxidación es mayor que la del O_2 [14]. Por otra parte, comparando los valores de T_M al incrementar la cantidad de hollín depositada sobre el catalizador los mismos se incrementan tanto en presencia (Figura 13) como en ausencia de NO (Figura 14), debido a un contacto menos eficiente entre el hollín y el catalizador.

Luego de las experiencias empleando las suspensiones de 600 y 2400 ppm en ausencia de NO, al volver a impregnar el catalizador con una suspensión de 600 ppm (ciclo N°9 de TPO), se observa una actividad similar a la obtenida para los primeros 4 ciclos de reacción, lo que demuestra la estabilidad del catalizador. Lo mismo se observa en el 10° ciclo si se compara con los ciclos 5° a 8° de TPO mostrados en la Figura 14. Por otro lado, al incorporar NO a la corriente de alimentación los valores de T_M disminuyen, lo que denota el efecto positivo del NO.

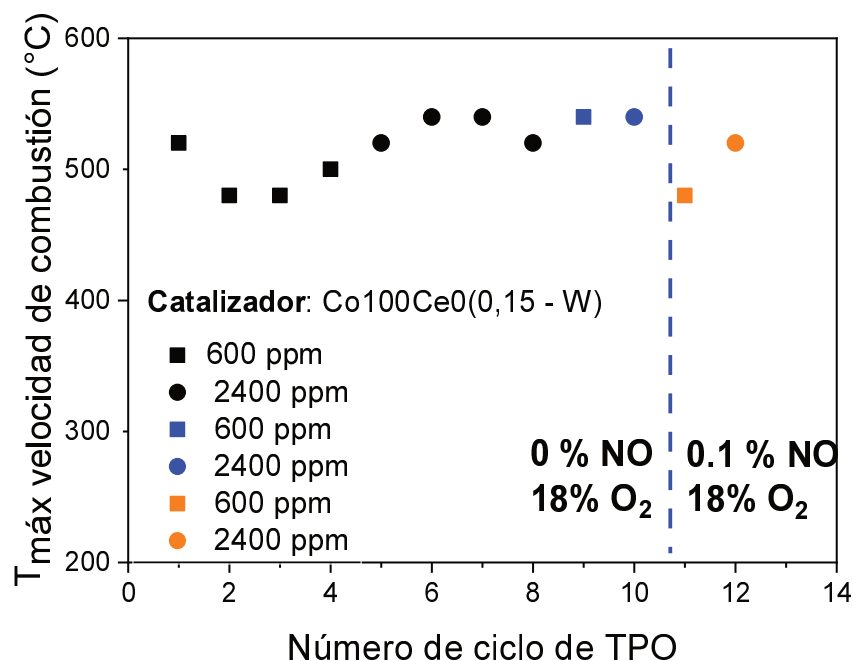


Figura 14. Temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín sobre Co100Ce0(0,15 – W) en presencia y ausencia de NO. Efecto de la cantidad de hollín impregnado a partir de las suspensiones de 600 y 2400 ppm.

4.3.4 Modificaciones en la solución de nebulización: efecto de la naturaleza del solvente y del agregado de ácido cítrico

En esta sección se muestran resultados de caracterización y evaluación catalítica de los papeles cerámicos catalíticos preparados con diferentes solventes en la solución precursora de las fases activas.

4.3.4.1 Efecto de la tensión superficial del solvente en el cubrimiento catalítico. Influencia en la actividad catalítica

El efecto de la tensión superficial se estudió en los sistemas preparados a partir de una solución de Co(NO₃)₂ 0,15 M, empleando diferentes solventes.

En la Tabla 4 se resumen los valores de tensión superficial de las soluciones empleadas para la impregnación. Estos valores se obtuvieron mediante el Método del Anillo de Du Noüy contrastando los valores de ángulo

de mojado con una curva de calibrado realizada con mezclas de metanol-agua de distintas concentración.

Se puede observar una disminución de los valores de tensión superficial cuando se incorporan los diferentes tipos de alcoholes, fundamentalmente cuando se emplea etanol o alcohol isopropílico. Asimismo, el agregado del precursor a las soluciones no produjo una variación significativa en la tensión superficial respecto al solvente puro.

Tabla 4. Valores de tensión superficial de mezclas R-OH-H₂O (mN.m⁻¹).

Solvente	Solvente Puro	Solución 0,15 M Co(NO₃)₂
Agua	70	70
Etanol 40% v/v	32	32
Alcohol isopropílico 60% v/v	24	24
Polivinil alcohol 0,5% p/v	62	64

En la Tabla 5 se presentan las ganancias en peso de los catalizadores preparados con las diferentes mezclas de alcohol-agua. Se observa un incremento en la ganancia en peso de material catalítico cuando la tensión superficial de la solución disminuye.

Tabla 5. Ganancia en peso de catalizadores preparados con mezclas R-OH-H₂O.

Catalizador	Ganancia en peso (%)
Co100Ce0(0,15 – I)	14,6
Co100Ce0(0,15 – E)	6,7
Co100Ce0(0,15 – P)	3,6
Co100Ce0(0,15 – W)	2,3

Este comportamiento podría estar asociado al hecho de que la impregnación de los precursores con solventes de menor tensión superficial, al generar menor ángulo de contacto y poseer menor viscosidad, permiten una mayor distribución del precursor sobre la superficie, por mojado de las fibras. Por otra parte, aquellas soluciones preparadas sólo con agua, al tener mayor tensión superficial el mojado de las fibras se ve más restringido.

Los catalizadores preparados con soluciones de menor tensión superficial se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis químico elemental. A partir de las micrografías obtenidas se puede observar un marcado efecto de la tensión superficial del solvente en la morfología y distribución del material catalítico (Figura 15). En todos los casos se obtuvo una mejor distribución y partículas depositadas más pequeñas que cuando se utilizó agua pura. Además, se puede observar que la impregnación se logró tanto en la superficie como en el interior del papel (Figura 15D).

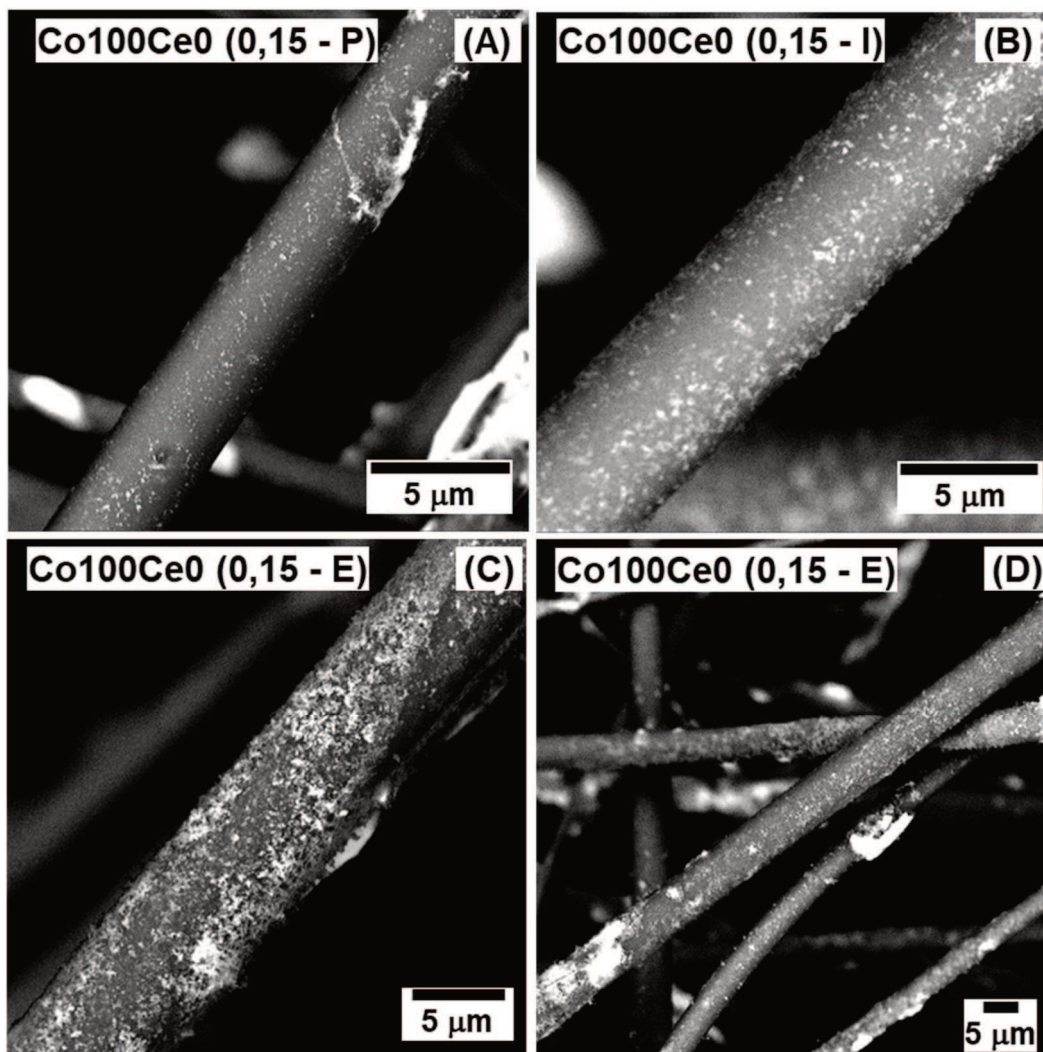


Figura 15. Micrografías SEM de papeles cerámicos catalíticos impregnados con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,15 M en mezclas alcohol-agua. (A) PCC impregnado con Polivinil alcohol. (B) PCC impregnado con Alcohol Isopropílico. (C y D) PCC. impregnado con Etanol.

Adicionalmente, se realizaron mapeos elementales (SEM-EDS) para analizar la distribución del material catalítico sobre las fibras cerámicas. En las Figuras 16 y 17 se muestran las micrografías y los mapeos respectivos de los catalizadores preparados con agua pura y alcohol polivinílico. Se puede observar una importante mejora en la distribución del cobalto sobre las fibras cerámicas al disminuir la tensión superficial en la solución de precursores. Se observaron resultados similares al obtenido con PVA cuando se emplearon soluciones de IPA (Figura 18) y EtOH (Figura 19).

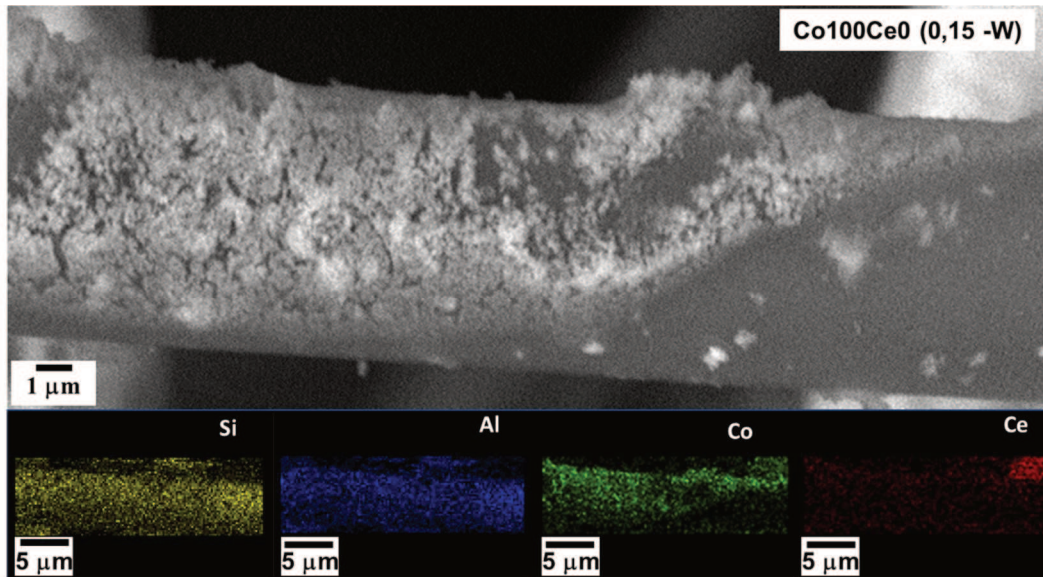


Figura 16. Micrografía SEM-EDS y mapeo elemental de una fibra de un papel cerámico impregnado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en agua pura.

Al impregnar el precursor catalítico empleando una solución acuosa (Figura 16), si bien se observa que el Co se encuentra tanto sobre el sustrato como sobre el ligante (Ce), puede observarse una deposición preferencial del mismo sobre la superficie de las fibras cerámicas. Sin embargo, al emplear mezclas de alcohol-agua (Figuras 17 a 19), la deposición del Co se produce de manera más homogénea tanto sobre la superficie de las fibras como sobre el ligante.

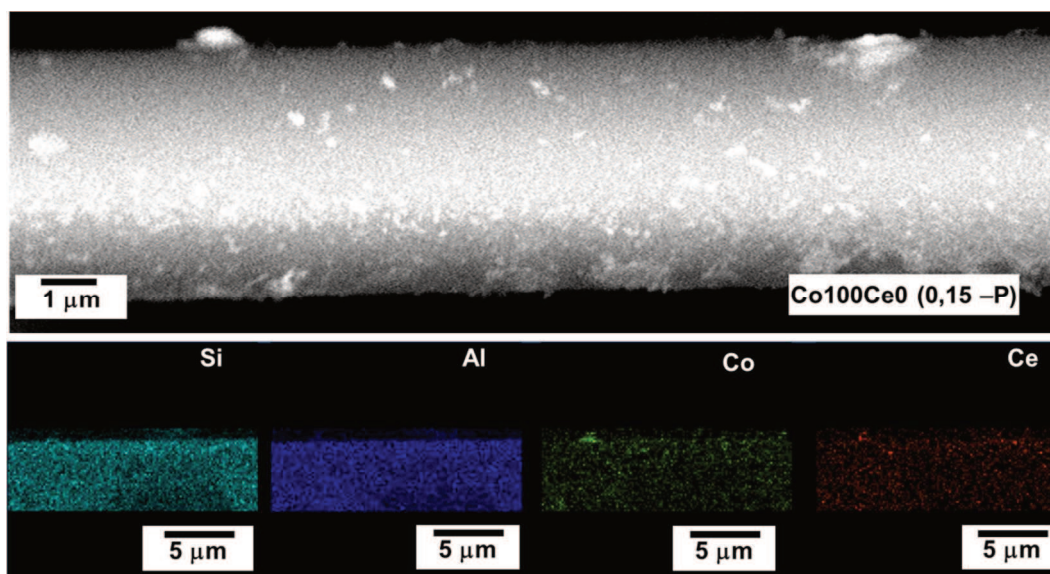


Figura 17. Micrografía SEM-EDS y mapeo elemental de una fibra de un papel cerámico impregnado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en alcohol polivinílico al 0,5 % p/v.

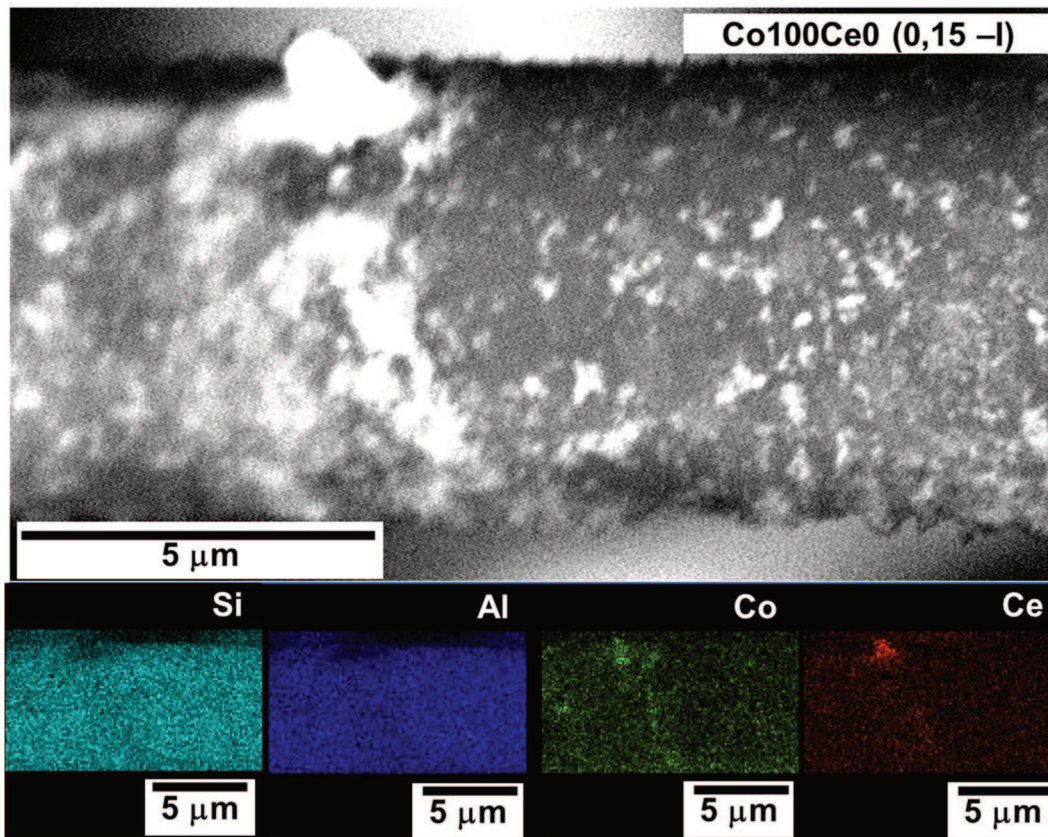


Figura 18. Micrografía SEM-EDS y mapeo elemental de una fibra de un papel cerámico impregnado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en alcohol isopropílico 60% v/v.

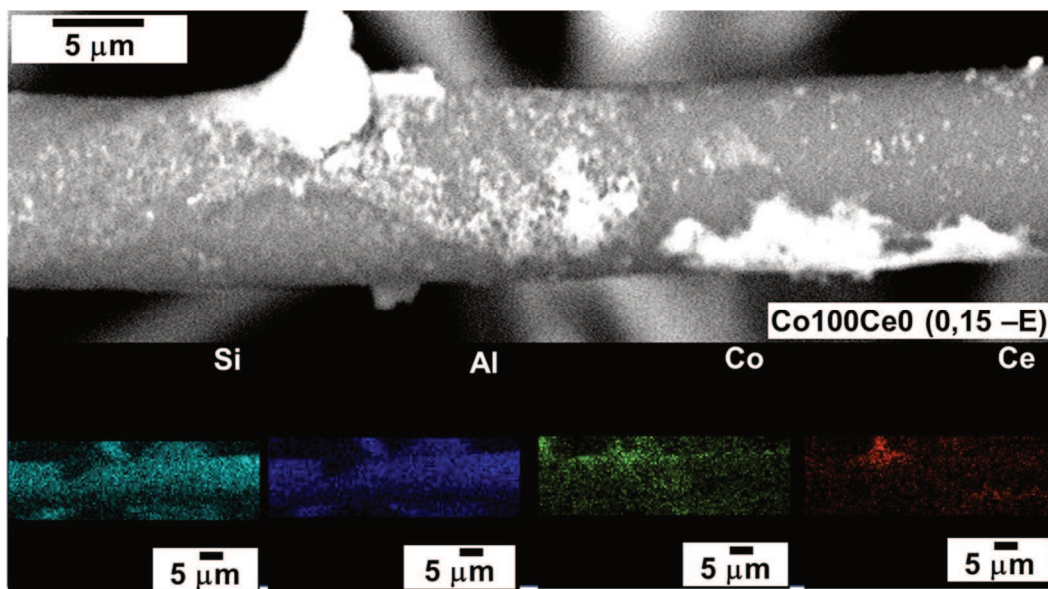


Figura 19. Micrografía SEM-EDS y mapeo elemental de una fibra de un papel cerámico impregnado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en alcohol etílico 40% v/v.

En cuanto al desempeño catalítico de estos sistemas en la combustión de hollín se verificó que el uso de soluciones con menor tensión superficial conlleva a una mejora en la actividad catalítica (Figura 20). Esta mejora en el desempeño catalítico podría deberse tanto a la mejor distribución del material catalítico sobre las fibras cerámicas como al incremento en la carga de catalizador, que aumentan los puntos de contacto entre el hollín y el catalizador.

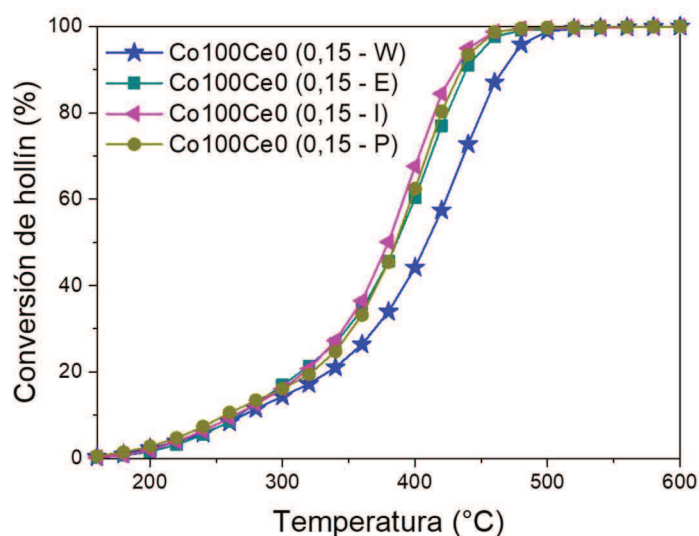


Figura 20. Perfiles de conversión de hollín vs. temperatura para catalizadores basados en Co impregnados con diferentes solventes.

4.3.4.2 Efecto del ácido cítrico en la distribución del catalizador sobre las fibras cerámicas y su impacto en la actividad catalítica

Con el objetivo de evaluar el efecto del ácido cítrico en el desempeño catalítico de los sistemas preparados, se prepararon catalizadores basados en Co-Ce. Estos sistemas se sintetizaron con las mismas proporciones que los preparados con agua pura, pero incorporando ácido cítrico en la solución precursora. Se nombraron reemplazando el término del solvente (W por AC).

En la Figura 21 se presentan micrografías SEM de los PCC. basados en Co-Ce impregnados con ácido cítrico y se comparan con los respectivos catalizadores preparados con agua. Se puede observar una notable diferencia en la distribución del material catalítico cuando se emplea ácido cítrico durante

la síntesis. Cuando la impregnación se lleva a cabo utilizando agua como solvente, las partículas de fase activa se distribuyen sobre las fibras cerámicas dejando regiones libres (Figura 21C) o formando aglomerados (Figura 21E).

Por otra parte, al agregar ácido cítrico a la mezcla de precursores, la deposición del material catalítico sobre las fibras cerámicas es casi completa, generando un recubrimiento más homogéneo y mejor distribuido. Esto podría generar mayor número de puntos de contacto hollín-catalizador, lo cual favorecería la reacción de combustión.

En la Figura 22 se presentan los resultados catalíticos para los sistemas basados en Co-Ce impregnados con y sin el agregado de ácido cítrico. Se puede observar una mejora en la actividad catalítica de los sistemas cuando se emplea ácido cítrico en la formulación. Esta mejora en la actividad catalítica estaría ligada con la mayor distribución del material catalítico sobre los sustratos y la consecuente mejora en el contacto con el hollín [11].

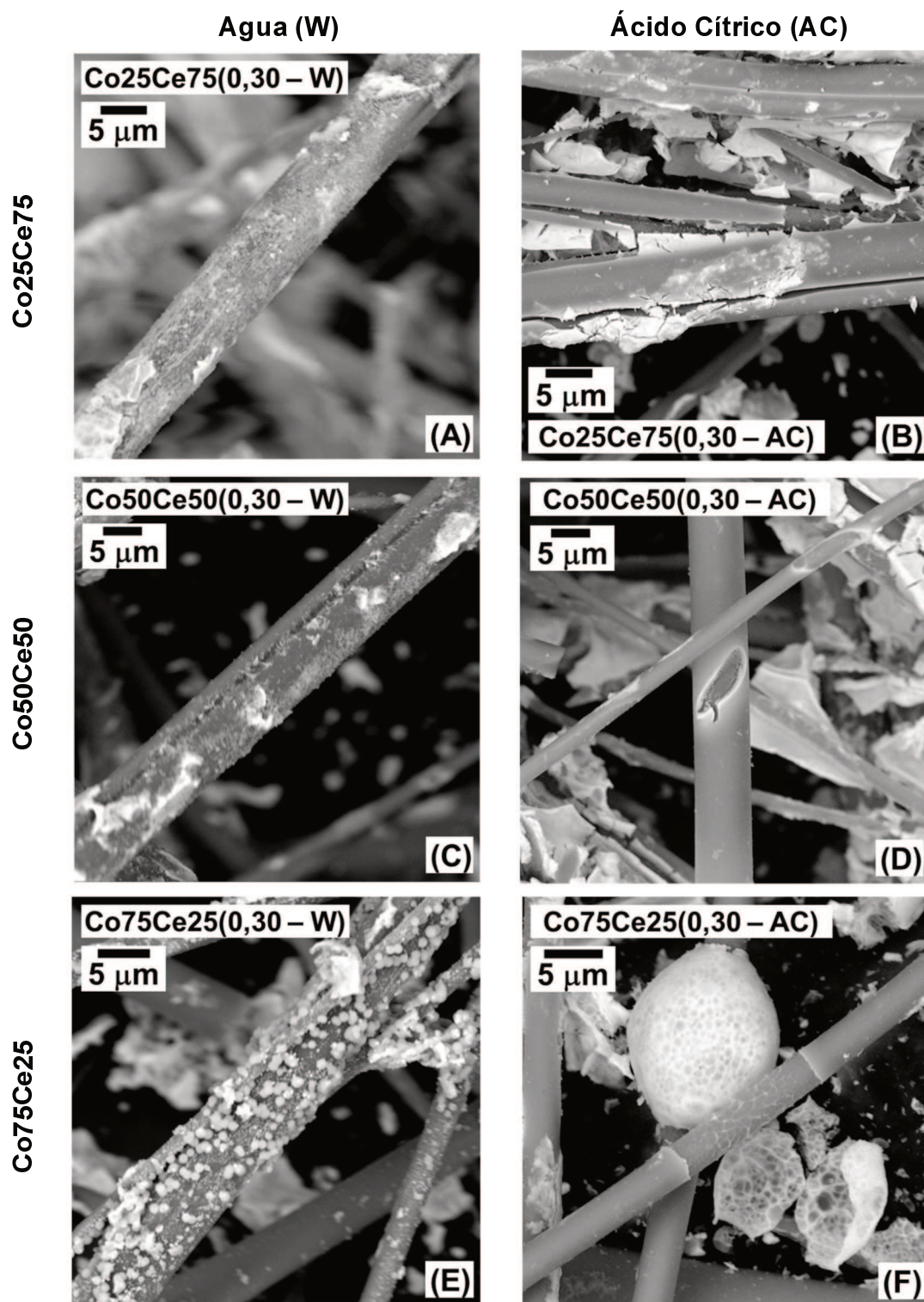


Figura 21. Micrografías SEM de PCC basados en Co-Ce impregnados con y sin ácido cítrico.

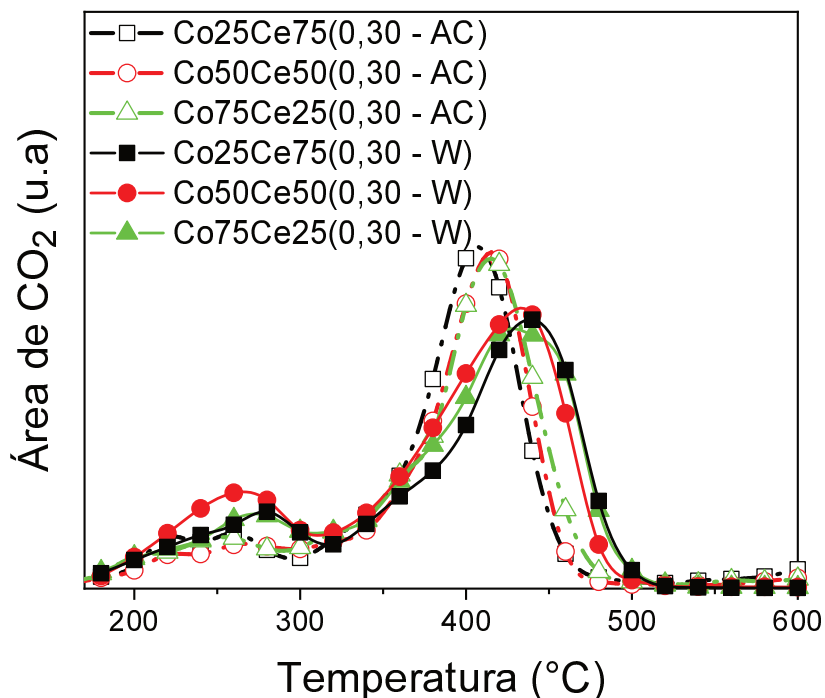


Figura 22. Perfiles de combustión de hollín para catalizadores basados en Co-Ce con y sin agregado de ácido cítrico.

Adicionalmente, para cada catalizador preparado con las diferentes mezclas de alcohol-agua, se realizaron ensayos de estabilidad catalítica de la misma manera en la que se procedió para los sistemas preparados con agua pura (15 ciclos consecutivos de TPO con impregnaciones intermedias de una suspensión de hollín 600 ppm). En la Tabla 6 se resumen los valores de temperatura y desviación estándar promedio correspondientes al 50 y 90% de conversión de hollín de los ciclos realizados.

Tabla 6. Valores promedios de T_M y desviaciones estándares correspondientes al 50 y 90% de conversión de hollín tras 15 ciclos consecutivos de reacción, para los sistemas Co100Ce0 (0,15) preparados usando diferentes solventes. Composición de alimentación: 0,1% NO + 18% O₂.

Solvente	T₅₀ (°C)	T₉₀ (°C)
W	406 ± 5	460 ± 4
E	390 ± 14	440 ± 16
I	393 ± 11	447 ± 8
P	403 ± 17	451 ± 9

A partir de los datos de la tabla se puede observar una elevada estabilidad catalítica de los sistemas, aun cuando la temperatura máxima de los ensayos es alta (600°C) y el catalizador haya sido expuesto reiteradas veces hasta 600°C. Además, se verifica que la variación de la tensión superficial del solvente no modifica la estabilidad de los sistemas catalíticos sintetizados.

4.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Se prepararon catalizadores basados en cobalto y cerio, empleando diferentes proporciones de cada elemento. Mediante Difracción de rayos X y Espectroscopia Láser Raman se determinó que las fases presentes en los catalizadores preparados fueron la espinela cúbica Co₃O₄ y la fase tipo fluorita del CeO₂.

Se observó, además, la influencia de la concentración del precursor catalítico en la morfología de la capa resultante. Si la concentración es elevada (0,30 M) se generan clústeres que minimizan la superficie catalítica disponible para la reacción y si la concentración es baja (0,05 M) la deposición resulta menos homogénea.

Se comparó la actividad catalítica de papeles preparados con CeO₂ o Al₂O₃ como ligante y, se comprobó que los preparados con óxido de cerio

muestran actividad, con una temperatura de máxima velocidad de combustión menor a la no catalítica (600°C). Se verificó que el agregado de Co a la formulación mejora el desempeño de los sistemas, disminuyendo los valores de temperatura de máxima velocidad de quemado de hollín. Se demostró que los óxidos de Ce y Co actúan como especies activas en la reacción de combustión de hollín diésel. Se encontró además que el catalizador impregnado con la mezcla equimolar Co50Ce50(0,30 – W) tuvo el mejor desempeño, presentando temperaturas menores que para los óxidos de cobalto y cerio, demostrando un efecto sinérgico.

El uso de solventes con menores valores de tensión superficial mejora la distribución del material catalítico sobre las fibras cerámicas y en consecuencia el desempeño catalítico de los sistemas basados en Co. Además, el uso de ácido cítrico provoca una mejora en la actividad de los sistemas basados en Co-Ce, probablemente debido a una distribución de las fases activas mejorada.

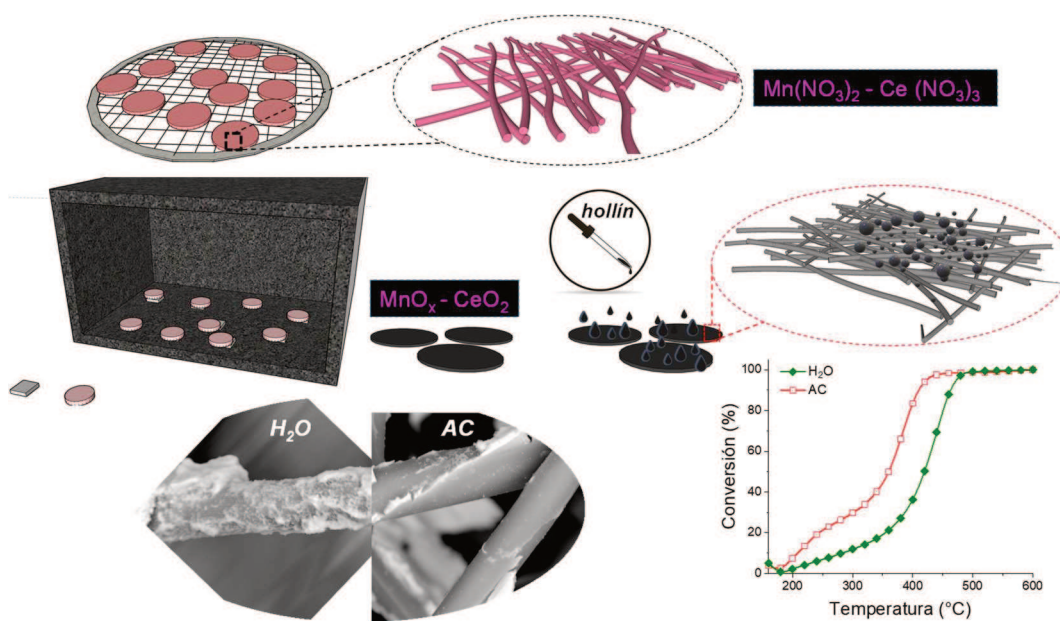
En resumen, el método de preparación denominado “spray húmedo” resultó adecuado para la obtención de catalizadores altamente activos y estables del punto de vista catalítico.

4.5 REFERENCIAS

- [1] S. Liu, X. Wu, D. Weng, R. Ran, Ceria-based catalysts for soot oxidation: A review, *J. Rare Earths.* 33 (2015) 567–590. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60457-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60457-9).
- [2] G. Zou, Y. Xu, S. Wang, M. Chen, W. Shangguan, The synergistic effect in Co-Ce oxides for catalytic oxidation of diesel soot, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1084–1092. <https://doi.org/10.1039/c4cy01141d>.
- [3] B. Jin, X. Wu, D. Weng, S. Liu, T. Yu, Z. Zhao, Y. Wei, Roles of cobalt and cerium species in three-dimensionally ordered macroporous $\text{Co}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_\delta$ catalysts for the catalytic oxidation of diesel soot, *J. Colloid Interface Sci.* 532 (2018) 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.018>.
- [4] F.E. Tuler, E.M. Gaigneaux, E.E. Miró, V.G. Milt, D.P. Debecker, Catalytic ceramic papers for diesel soot oxidation: A spray method for enhanced performance, *Catal. Commun.* 72 (2015) 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.013>.
- [5] X. Shi, Y. Yu, L. Xue, H. He, Effect of sulfur poisoning on $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite oxide catalyst for soot combustion, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 35 (2014) 1504–1510. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60088-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60088-7).
- [6] M.Á. Stegmayer, V.G. Milt, N. Navascues, E. Gamez, S. Irusta, E.E. Miró, Cobalt deposited on micro and nanometric structures of ceria and zirconia applied in diesel soot combustion, *Mol. Catal.* 481 (2020) 100636. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.07.011>.
- [7] J. Liu, Z. Zhao, J. Wang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, Q. Yang, The highly active catalysts of nanometric CeO_2 -supported cobalt oxides for soot combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.017>.
- [8] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E.

- Miró, M.A. Ulla, Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 47–55. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00077-9](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00077-9).
- [9] V.N. Khmelev, A. V. Shalunov, R.N. Golykh, V.A. Nesterov, R.S. Dorovskikh, A. V. Shalunova, Determination of the modes and the conditions of ultrasonic spraying providing specified productivity and dispersed characteristics of the aerosol, *J. Appl. Fluid Mech.* 10 (2017) 1409–1419. <https://doi.org/10.18869/acadpub.jafm.73.242.26620>.
- [10] T. Cheng, J. Wang, S. Wang, Y. Cui, H. Zhang, S. Yan, S. Yuan, Y. Chen, Citric acid induced promoted dispersion of Pt on the support and enhanced catalytic activities for a Pt-based catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 426 (2017) 745–754. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.120>.
- [11] L.I. Qian, W. Xiao, C. Wei, C. Hui, Z. Zhaoliang, Promotional effects of cerium doping and NO_x on the catalytic soot combustion over MnMgAlO hydrotalcite-based mixed oxides, *J. Rare Earths.* 32 (2014) 176–183. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60048-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60048-X).
- [12] J. Cui, G.A. Hope, Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇, *J. Spectrosc.* 2015 (2015) 940172. <https://doi.org/10.1155/2015/940172>.
- [13] D.J. Moodley, A.M. Saib, J. Van De Loosdrecht, C.A. Welker-Nieuwoudt, B.H. Sigwebela, J.W. Niemantsverdriet, The impact of cobalt aluminate formation on the deactivation of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts, *Catal. Today.* 171 (2011) 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.078>.
- [14] L. Zhu, J. Yu, X. Wang, Oxidation treatment of diesel soot particulate on CexZr1-xO₂, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.055>.

SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN Mn-Ce (Escala Laboratorio)



5.1 INTRODUCCIÓN

Si bien los catalizadores más aplicados en el tratamiento de gases de escape de automóviles son los basados en metales nobles debido a su alta actividad y estabilidad, su disponibilidad limitada y los altos costos constituyen razones para la búsqueda de catalizadores alternativos [1]. Se encuentra reportado que la incorporación de Mn a la red de la ceria mejora considerablemente la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la ceria, así como la movilidad de oxígeno sobre la superficie de los óxidos mixtos. Es por ello que los óxidos mixtos de Mn-Ce tienen elevada actividad catalítica en la oxidación de hollín [2,3]. Además de su gran actividad de oxidación para convertir NO en NO₂, tienen la ventaja de almacenar gran cantidad de NO₂ para la oxidación de hollín [2].

En el capítulo previo se estudiaron sistemas catalíticos basados en Co-Ce preparados por spray húmedo, presentando buena actividad y estabilidad catalítica. Teniendo en cuenta que el costo de sistemas basados en Mn-Ce se reduciría respecto a los de Co-Ce y a que se reportaron como buenos catalizadores en la reacción de interés, aunque no para sistemas estructurados tipo papel, se prepararon catalizadores compuestos por Mn-Ce y se analizó su desempeño en la combustión catalítica del hollín diésel.

5.2 EXPERIMENTAL

5.2.1 Preparación de catalizadores basados en Mn-Ce

Con el objetivo de comparar ambos sistemas, se prepararon papeles cerámicos catalíticos basados en Mn-Ce a partir del método de spray húmedo

teniendo en cuenta las proporciones elegidas para los catalizadores de Co-Ce. Como precursores se utilizaron las sales $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Los mismos se disolvieron en agua destilada en diferentes proporciones y luego se incorporaron a los papeles con 20% de CeO_2 como ligante con un nebulizador ultrasónico (ASPEN NU 410) en ambas caras (2 minutos por cara). Los papeles impregnados se dejaron secar toda la noche a temperatura ambiente y finalmente, se calcinaron a 600°C durante 2 h para la generación de los óxidos correspondientes.

Para evaluar el efecto de las propiedades solvente en la distribución de las especies químicas y actividad catalítica de los sistemas basados en Mn-Ce, en primer lugar se varió la tensión superficial del mismo mediante la mezcla de alcohol isopropílico-agua, como se explicó en el capítulo anterior. Para ello se empleó, además de agua pura (W), una solución de alcohol isopropílico al 60% v/v en la preparación de algunos catalizadores.

En segundo lugar, se prepararon catalizadores basados en Mn-Ce con las mismas proporciones de precursores que los preparados con agua pura, pero agregando ácido cítrico en la misma concentración total de los precursores.

Los catalizadores preparados se nombraron de la siguiente manera: **MnVCeY(Z-S)**, donde V e Y representan las proporciones molares de Mn y Ce, respectivamente, Z es la concentración molar total de los precursores en solución y S el solvente empleado para preparar la solución de impregnación: W: Agua, I: alcohol isopropílico al 60% v/v, C.A.: solución de ácido cítrico $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$.

5.2.2 Caracterización

Todos los catalizadores se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X y Espectroscopía Láser Raman para estudiar sus fases cristalinas y especies presentes. Además, se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis elemental SEM-EDS para estudiar la morfología y composición química.

5.2.3 Desempeño catalítico

La actividad catalítica de los sistemas preparados se evaluó mediante Oxidación a temperatura programada (TPO), empleando una corriente gaseosa compuesta por O₂ (18%), NO (0,1%) diluidos en Helio con un caudal total de 20 mL/min.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Carga de catalizador incorporada a los papeles cerámicos

Se prepararon catalizadores basados en Mn-Ce variando la proporción molar de las sales precursoras nebulizadas. En este sentido, en la Tabla 1 se presentan los sistemas preparados y los respectivos valores de ganancia en peso promedio de catalizador. Como resulta esperable, a medida que la proporción de cerio en la solución precursora aumenta, también lo hace su ganancia en peso, debido al mayor peso atómico que presenta respecto al manganeso.

Tabla 1. Ganancia en peso de los catalizadores basados en Mn-Ce con agua como solvente (W).

Catalizador	Ganancia en peso (%p/p)
Mn100Ce0 (0,15 - W)	1,95
Mn100Ce0 (0,30 - W)	4,01
Mn75Ce25 (0,30 - W)	6,74
Mn50Ce50 (0,30 - W)	9,24
Mn25Ce75 (0,30 - W)	9,85

5.3.2 Propiedades estructurales de los catalizadores

En la Figura 1A se presentan los difractogramas correspondientes a los catalizadores de Mn-Ce. Se verificó la presencia de los picos de difracción de la fase cúbica del CeO₂ (JCPDS 034-0394) tipo fluorita y del óxido Mn₂O₃ (JCPDS 02-0896). En los espectros Raman (Figura 1B) sólo se distingue la señal característica de la fase cúbica del CeO₂ a 466 cm⁻¹, correspondiente al modo de vibración simétrico T_{2g} de los átomos de oxígeno alrededor de los iones Ce⁴⁺ [4].

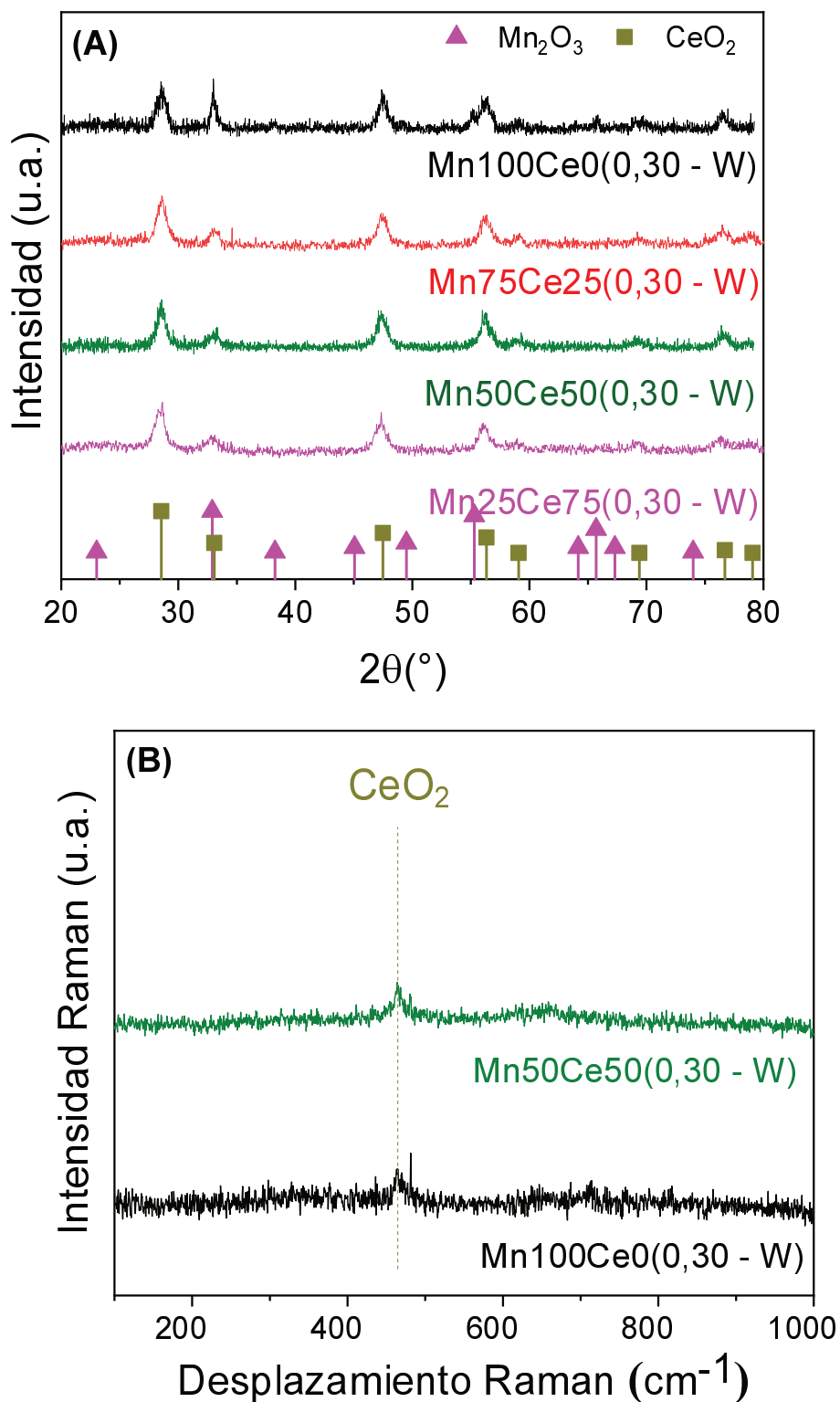


Figura 1. (A) Difractogramas de rayos X de catalizadores basados en Mn-Ce (W). (B) Espectros Raman de catalizadores basados en Mn-Ce (W).

Capítulo 5. Sistemas catalíticos basados en Mn-Ce. (Escala Laboratorio)
Lic. Nicolás Sacco

En la Figura 2 se muestran las micrografías SEM de algunos de los sistemas catalíticos basados en Mn-Ce, impregnados con solución acuosa (W). En ambas imágenes se observa la presencia de los clústeres de CeO₂ generados durante el proceso de preparación de los papeles cerámicos. Estos cumplen la función de generar puntos de unión entre las fibras cerámicas.

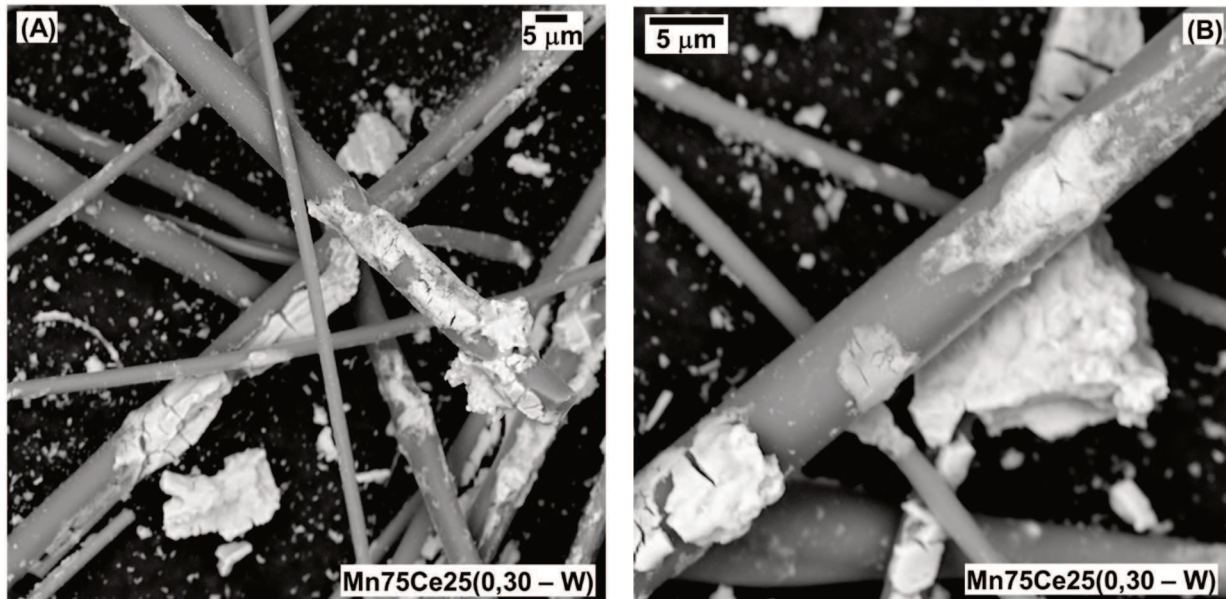


Figura 2. Micrografías SEM de catalizadores basados en Mn-Ce. (A) Mn₂₅Ce₇₅(0,30 - W). (B) Mn₇₅Ce₂₅(0,30 - W).

En la Figura 3 se muestran las micrografías del catalizador Mn₂₅Ce₇₅(0,30 - W) indicando las regiones sobre las cuales se realizó el estudio de EDS, mientras que en la Tabla 2 se detallan los valores de concentración atómica y en peso de los elementos presentes.

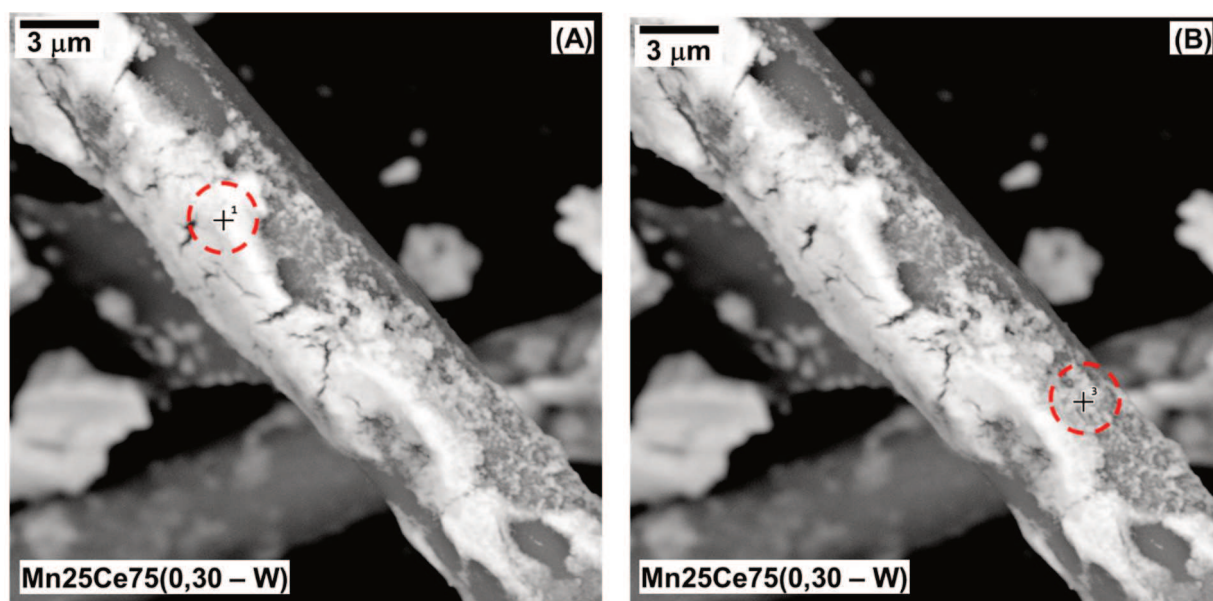


Figura 3. Micrografías SEM del catalizador Mn25Ce75(0,30 – W) para análisis EDS en diferentes regiones. (A) Análisis de una zona con abundancia aglomerados de CeO₂. (B) Zona con deficiencia de aglomerados de CeO₂.

Tabla 2. Resultados de EDS para Mn25Ce75(0,30 - W)

Elemento	Figura 3A		Figura 3B	
	% Atóm.	% Peso	% Atóm.	% Peso
Ce	23,0	65,6	3,2	18,0
Mn	3,5	3,9	3,7	8,2
O	45,4	14,8	64,5	41,8
Si	12,7	7,3	13,4	15,3
Al	15,3	8,4	15,3	16,7

Como se observa, el Mn se deposita tanto sobre las fibras cerámicas (área de análisis de EDS de la Figura 3B) como por encima de estos clústeres de CeO₂ (área de análisis de EDS de la Figura 3A). Sin embargo, como muestran los valores, la concentración en peso de Mn es mayor para el análisis puntual sobre la fibra.

5.3.3 Desempeño catalítico en la reacción de combustión de hollín

En la Figura 4 se muestran los perfiles de TPO correspondientes para los sistemas de Mn-Ce. Estos resultados se compararon con el desempeño

catalítico de los papeles cerámicos sólo conteniendo CeO_2 como ligante. Se observó que el agregado de Mn-Ce incrementó la actividad catalítica con respecto al papel que contiene sólo CeO_2 como ligante, lo cual se evidencia a partir del corrimiento de las curvas de conversión hacia menor temperaturas, indicando que los óxidos de Mn y Ce actúan como centros activos en la reacción de oxidación. El reemplazo de cierta proporción de Ce por Mn, manteniendo la misma concentración final ($0,30 \text{ mol.L}^{-1}$), mejoró el rendimiento de los sistemas para bajas concentraciones de Mn. Sin embargo, el comportamiento catalítico del sistema Mn75Ce25 resultó similar al de Mn100Ce0, y no tan bueno como el observado para Mn25Ce75 lo cual podría indicar que, a bajas concentraciones de Mn, la interacción entre los óxidos de Mn y Ce se vería favorecida. Si bien por DRX esto no se llega a observar debido a la baja carga catalítica y a la estructura fibrosa de los papeles, tal como se encuentra reportado, el Mn podría introducirse en la red de la ceria mejorando la capacidad redox de la misma.

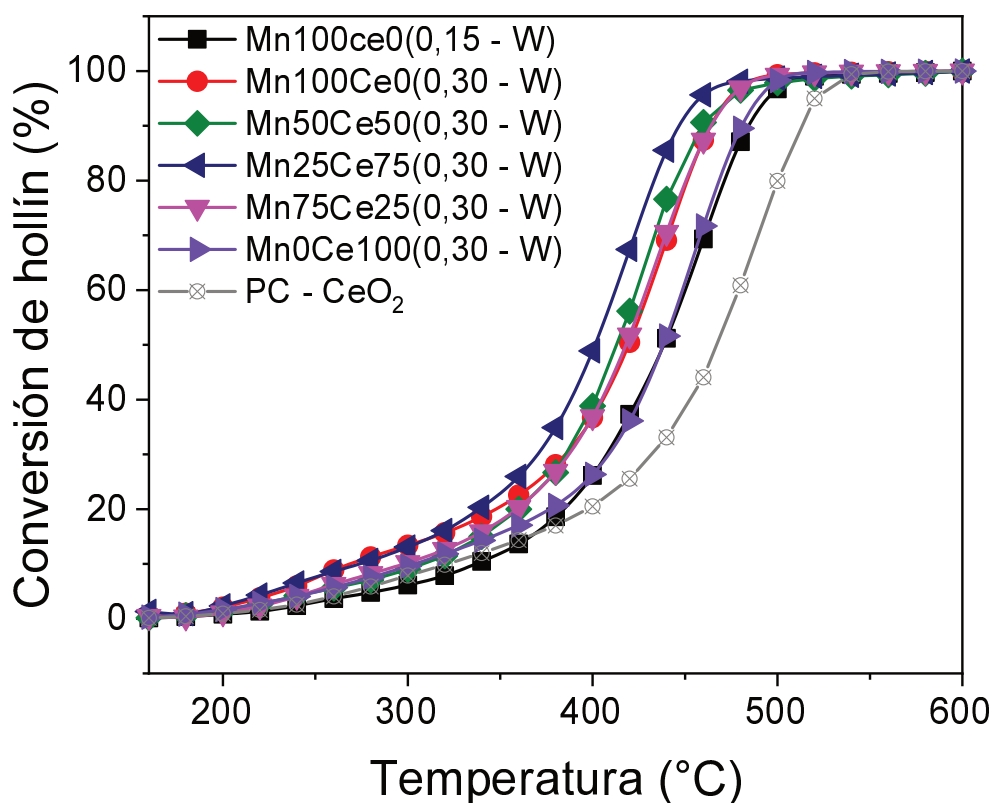


Figura 4. Curvas de conversión en función de la temperatura para los catalizadores basados en Mn-Ce.

5.3.4 Efecto del solvente en la deposición del material activo y en el desempeño catalítico.

5.3.4.1 Efecto de la tensión superficial

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para los sistemas basados en Mn-Ce preparados a partir del empleo de agua como solvente y el efecto del solvente en la distribución de las fases catalíticas del sistema Co-Ce (Capítulo 4), se preparó el catalizador Mn50Ce50(0,30 – I 60) empleando isopropanol al 60% como solvente, logrando una carga de 15,7 % en peso (referido al soporte). En la Figura 5 se muestran las curvas de conversión de hollín correspondientes. Se observa una disminución de 20°C aproximadamente en la

temperatura de máxima velocidad de combustión al reemplazar el agua pura por alcohol isopropílico al 60% v/v. Este comportamiento se verificó en los sistemas basados en Co y Ce y se atribuyó a una mejor distribución y mayor carga del material catalítico sobre las fibras cerámicas por disminución del valor de tensión superficial.

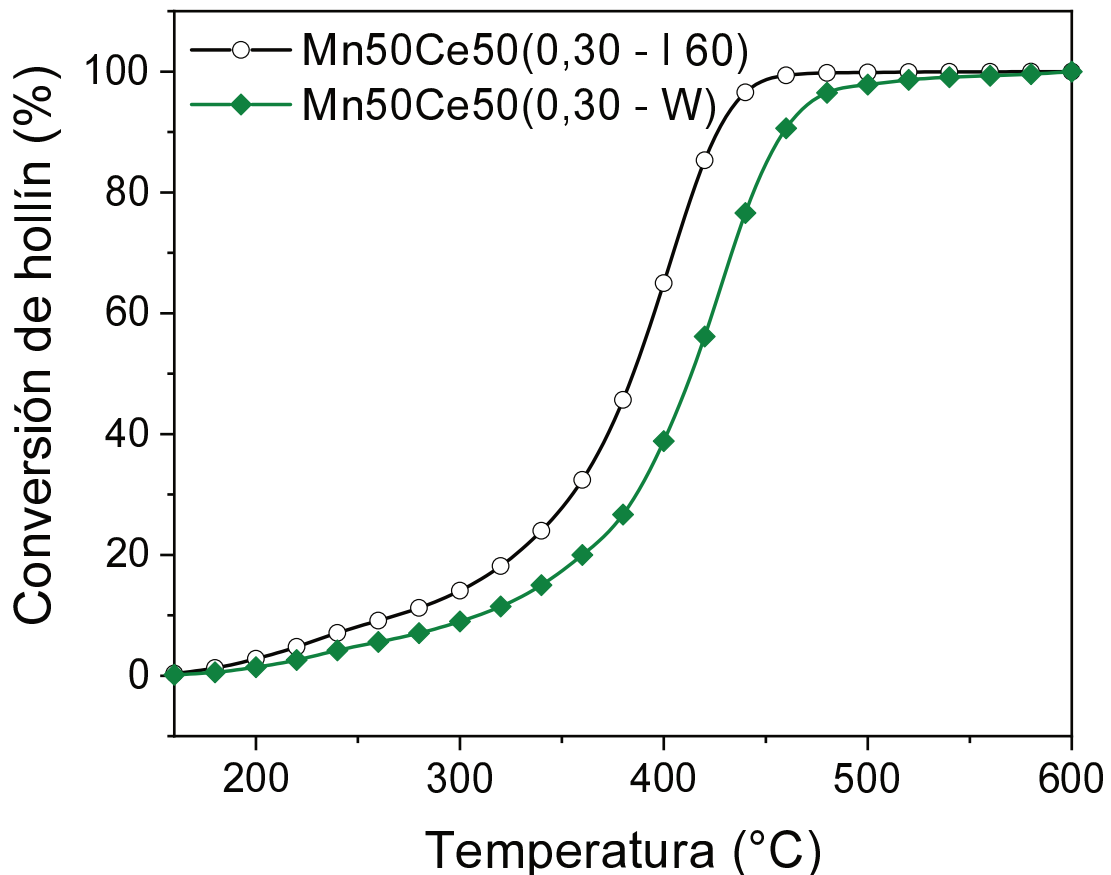


Figura 5. *Curvas de conversión en función de la temperatura para catalizadores basados en Mn-Ce.*

5.3.4.2 Efecto del agregado de ácido cítrico

Para evaluar el efecto del ácido cítrico en la distribución del material catalítico y consecuentemente en su desempeño, se prepararon sistemas similares a los basados en Mn-Ce pero agregando ácido cítrico en concentración $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ a la solución acuosa.

Capítulo 5. Sistemas catalíticos basados en Mn-Ce. (Escala Laboratorio)
Lic. Nicolás Sacco

En la Figura 6 se muestran las micrografías SEM correspondientes a los sistemas catalíticos de Mn-Ce preparados con y sin el agregado de ácido cítrico durante la etapa de impregnación. Para todos los catalizadores, se observó una importante mejora en la distribución del material activo sobre las fibras cerámicas. El uso de ácido cítrico genera una capa de catalizador que recubre las fibras cerámicas, incrementando la superficie de sitios activos expuesta para la reacción de oxidación.

En la Figura 7 se muestran los difractogramas (A) y espectros Láser Raman (B), respectivamente.

Mediante DRX se determinó la presencia de CeO_2 y de Mn_2O_3 . Por medio de los espectros Raman normalizados (Figura 7 (B)) se verificó claramente la señal de la estructura cúbica tipo fluorita del CeO_2 [5]. En el espectro ampliado del catalizador impregnado solamente con $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Figura 8) se observa una señal ancha entre 500 y 700 cm^{-1} , que podría atribuirse a los modos de estiramiento Mn-O [6].

Se realizaron ensayos de combustión de hollín sobre los sistemas preparados con ácido cítrico y se compararon con los correspondientes preparados en ausencia del mismo. En la Figura 9 se muestran los perfiles de TPO correspondientes a los sistemas catalíticos preparados en presencia de ácido cítrico. Conjuntamente, la Tabla 3 resume los valores de temperatura de máxima velocidad de combustión para cada sistema preparado.

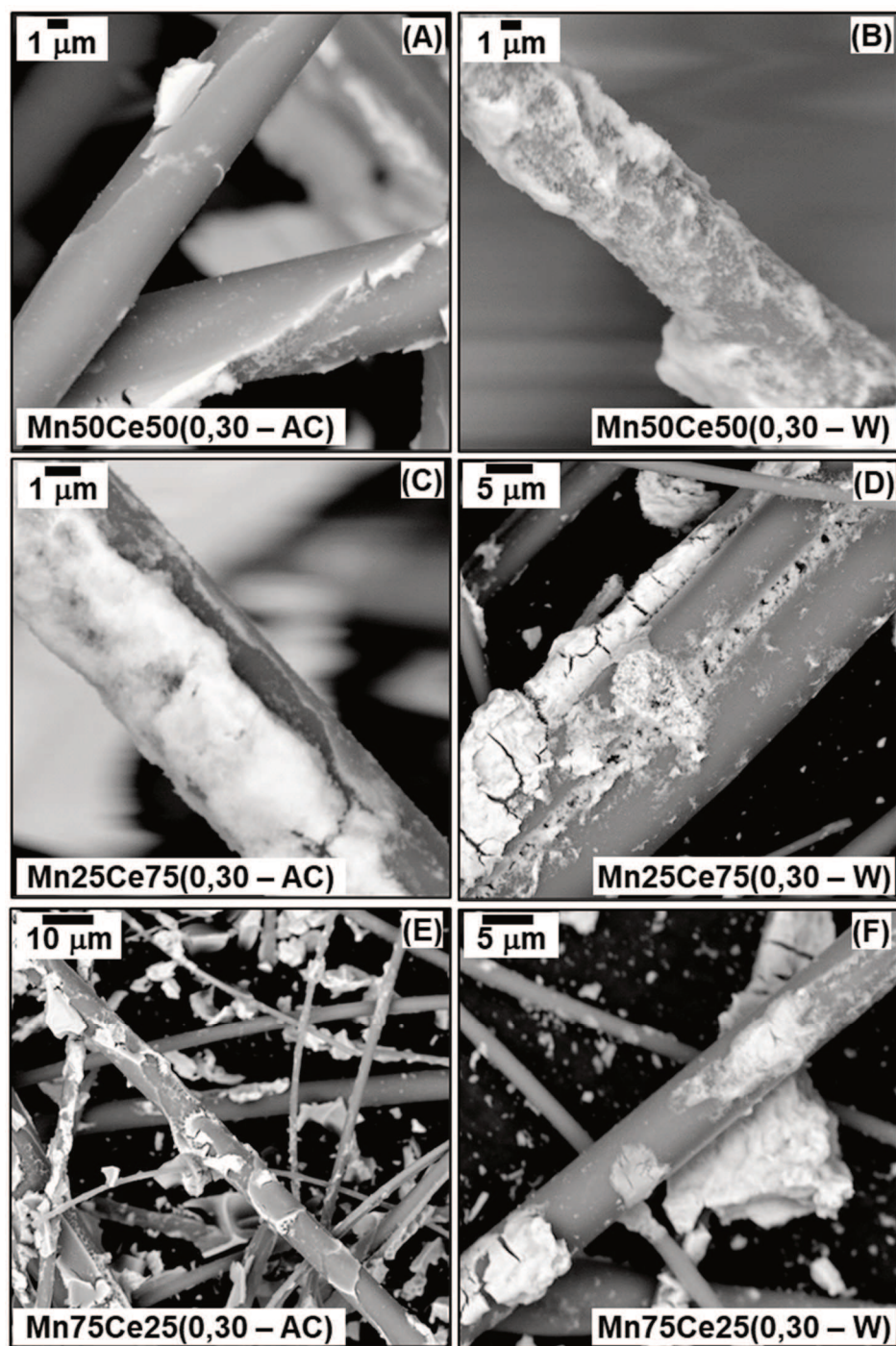


Figura 6. Micrografías SEM de catalizadores basados en Mn-Ce preparados con (AC) y sin (W) el agregado de ácido cítrico durante la impregnación.

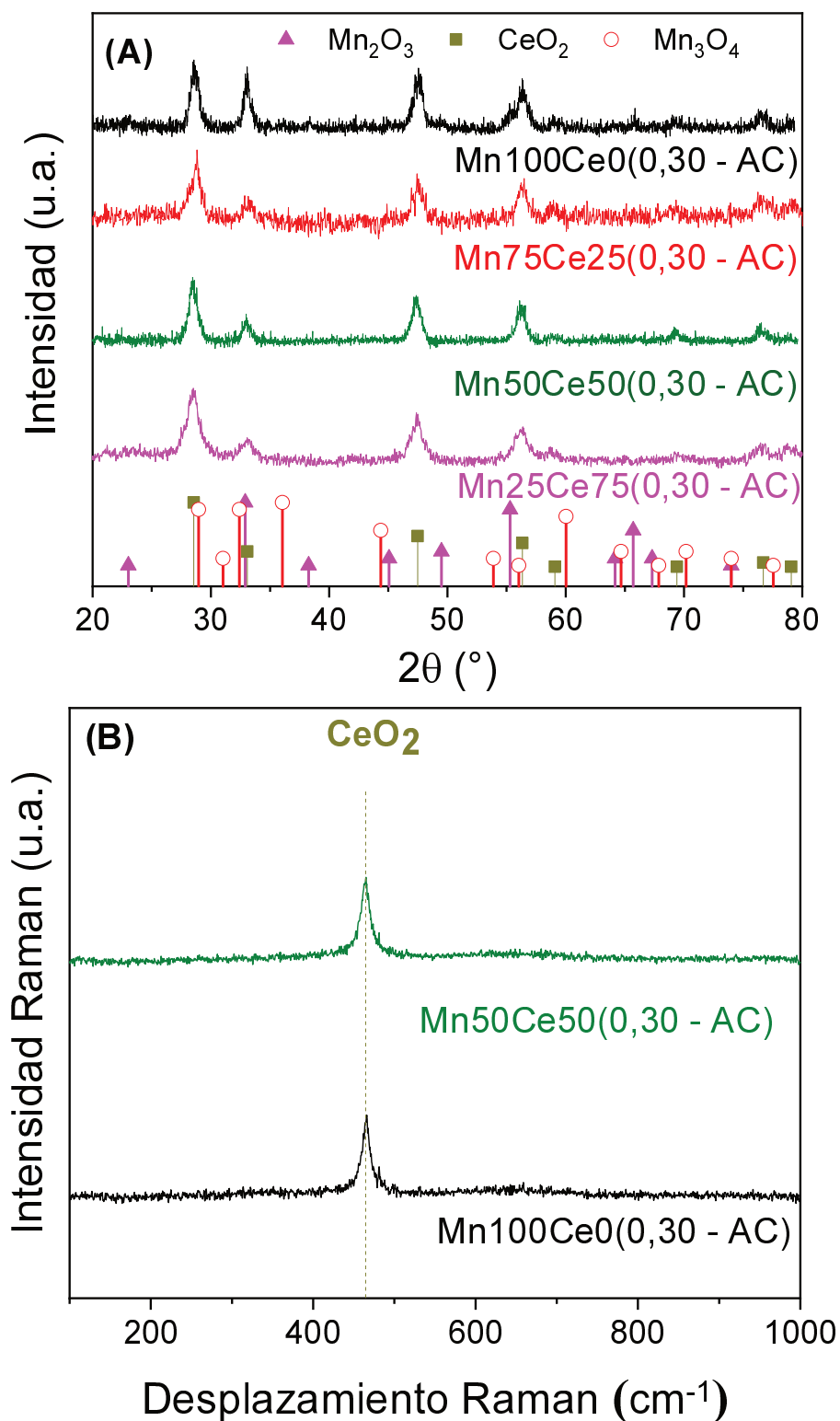


Figura 7. Caracterización de catalizadores basados en Mn-Ce preparados con ácido cítrico. (A) Difractogramas de Rayos X. (B) Espectros Láser Raman.

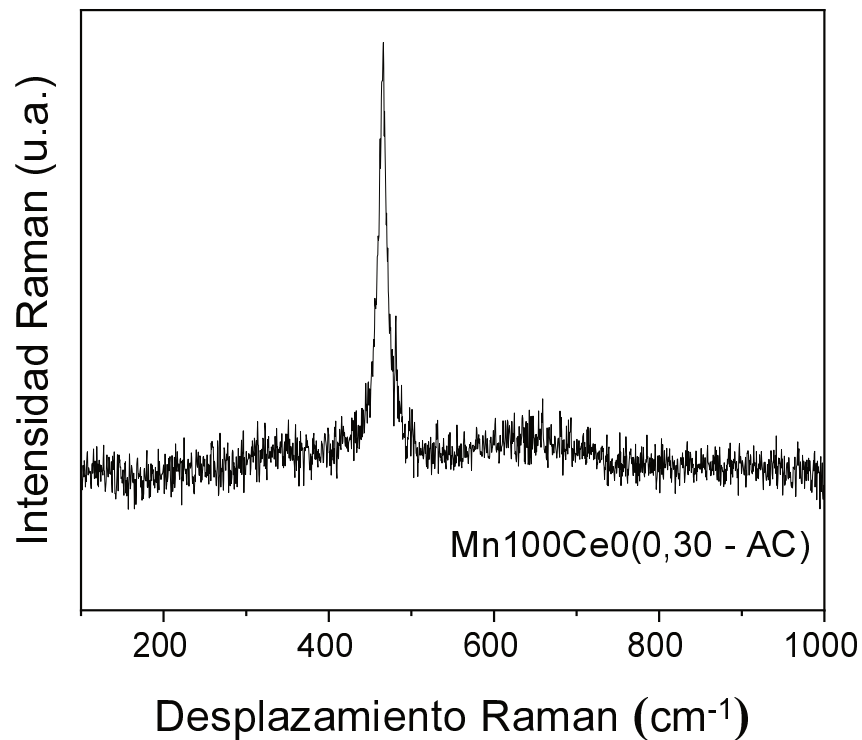


Figura 8. Espectro Raman del catalizador Mn100Ce0(0,30 - AC)

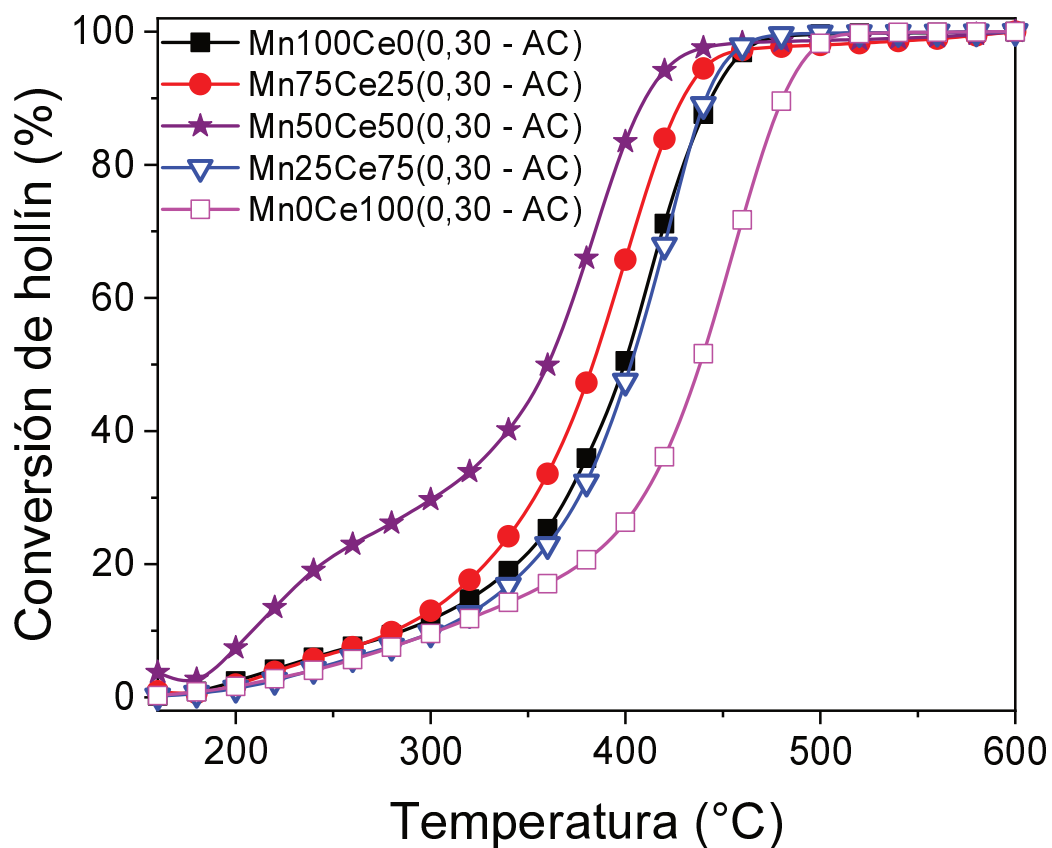


Figura 9. Curvas de conversión de hollín sobre catalizadores basados en Mn-Ce preparados en presencia de ácido cítrico.

Tabla 3. Valores de temperatura de máxima velocidad de combustión para catalizadores preparados en presencia (AC) y ausencia (W) de ácido cítrico.

Catalizador	T máxima velocidad de combustión ^{*(carga catalítica (% en peso))}	
	(W)	(AC)
Mn100Ce0(0,15)	470 °C ^(1,95)	429 °C ^(4,01)
Mn100Ce0(0,30)	447 °C ^(4,01)	434 °C ^(7,67)
Mn75Ce25(0,30)	444 °C ^(6,74)	409 °C ^(8,06)
Mn50Ce50(0,30)	437 °C ^(9,24)	392 °C ^(11,78)
Mn25Ce75(0,30)	430 °C ^(9,85)	430 °C ^(12,13)
Mn0Ce100(0,30)	467 °C ^(11,10)	465 °C ^(14,04)

Como se puede observar en la Tabla 3, para los catalizadores con mayor contenido de Mn se observa que la presencia de ácido cítrico produce una disminución en la temperatura de máxima velocidad de combustión, indicando una mejor actividad catalítica de los sistemas. Esto puede atribuirse a la mejor distribución de la fase activa sobre las fibras cerámicas, lo cual fue corroborado mediante los ensayos de microscopía. Sin embargo, en los catalizadores con menor contenido de Mn esto no se observa, lo cual corroboraría la hipótesis de la inclusión del Mn en la red de la ceria para los sistemas con menor contenido de Mn, la cual no se vería afectada por la presencia de ácido cítrico.

Como se observó una marcada diferencia en el catalizador impregnado con la mezcla equimolar de sales de Mn y Ce, se profundizó el estudio de esta formulación. Se prepararon dos catalizadores en forma de polvo (Mn50Ce50(0,30 – W)-P y Mn50Ce50(0,30 – AC)-P) mediante evaporación del solvente de la solución de precursores y posterior calcinación a 600°C, durante 2 h (mismo tratamiento térmico que para papeles cerámicos catalíticos).

Capítulo 5. Sistemas catalíticos basados en Mn-Ce. (Escala Laboratorio)
Lic. Nicolás Sacco

En la Figura 10 se muestran los difractogramas (A) y espectros Láser Raman (B) de los polvos preparados. Con respecto a los perfiles de difracción de los catalizadores, para el catalizador preparado en ausencia de ácido cítrico se observan los picos de difracción del óxido Mn_2O_3 (JCPDS 00-001-1061). El uso de ácido cítrico promueve la formación de una nueva fase (JCPDS 00-001-1127) de MnO_x (Mn_3O_4), que podría resultar más activa en las reacciones de oxidación y favorecería la combustión del hollín diésel [7]. Este hecho podría estar asociado a la descomposición del citrato, reacción altamente exotérmica, que durante la etapa de calcinación produce una gran deficiencia de oxígeno favoreciendo la reducción parcial del Mn_2O_3 a Mn_3O_4 o a la generación de puntos calientes que también benefician la formación de esta espinela [8]. En el difractograma correspondiente a Mn50Ce50(0,30 – AC)-P se distingue el plano (221) de la nueva fase formada. Conjuntamente, en ambos difractogramas se observaron los picos de difracción de la fase fluorita del CeO_2 . Cabe destacar que el uso de ácido cítrico promueve la formación de fases con mayor grado de cristalinidad.

Los espectros Raman muestran claras diferencias en las especies presentes en ambas muestras. En ambos se observa la señal característica de la fase cúbica del CeO_2 a 466 cm^{-1} y la señal a 480 cm^{-1} correspondiente al estiramiento asimétrico Mn-O-Mn [9]. Además, las señales características de Mn_2O_3 están presentes en la muestra a 175 cm^{-1} y 268 cm^{-1} , asignadas al estiramiento asimétrico de las especies Mn-O-Mn y a los modos de flexión fuera del plano del Mn_2O_3 , respectivamente [10]. La señal a 540 cm^{-1} podría corresponder al modo 2TO del MnO [11,12].

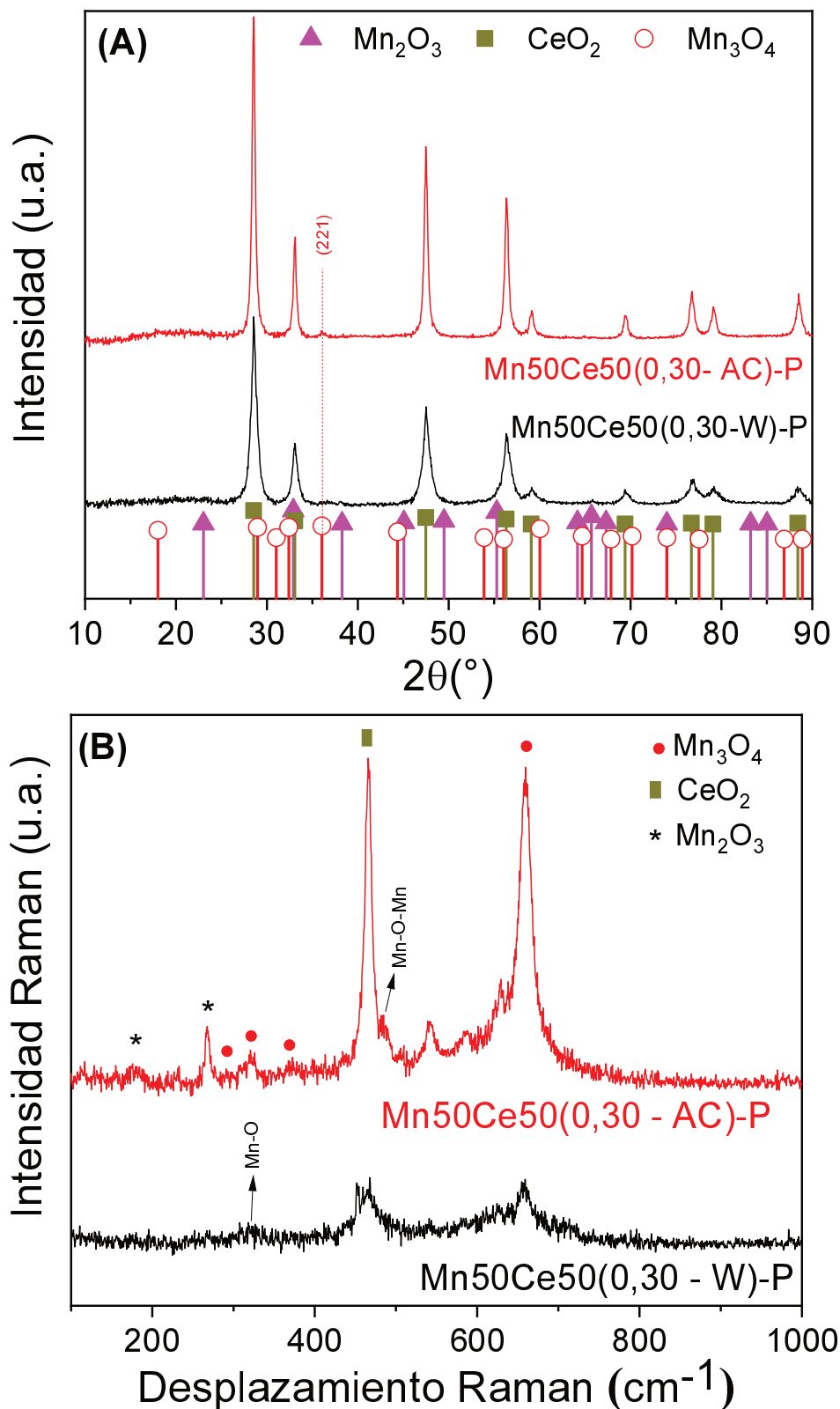


Figura 10. Caracterización de los catalizadores en polvo de Mn-Ce. (A) Difractogramas de rayos X y (B) Espectros Láser Raman.

En el espectro del catalizador preparado con ácido cítrico se observaron señales a 659 cm^{-1} , 291 cm^{-1} , 321 cm^{-1} y 374 cm^{-1} , indicativas de la presencia de Mn_3O_4 en la muestra [13]. En el catalizador preparado en ausencia de ácido cítrico se observaron señales a 320 cm^{-1} y alrededor de 600 cm^{-1} , resultados de las vibraciones Mn-O [14]. Si bien se observa la presencia de Mn_3O_4 , la señal es mucho menos intensa que para el catalizador preparado en presencia de ácido cítrico, indicando que éste agente favorece la formación de la espinela. Este análisis justifica la muy buena actividad de la muestra Mn50Ce50(0,30 – AC) reportada en la Tabla 3, la cual estaría asociada a la presencia de Mn_3O_4 formada en presencia de ácido cítrico.

5.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Se prepararon papeles cerámicos catalíticos basados en Mn-Ce mediante el método de spray húmedo para su aplicación en la reacción de combustión de hollín diésel.

Se observó una notable incidencia del solvente de impregnación en la distribución del material catalítico y actividad catalítica de los mismos. El empleo de un solvente con menor tensión superficial (alcohol isopropílico al 60% v/v), logró una leve mejora en la actividad catalítica atribuida a una mejor distribución de los elementos activos.

Por otro lado, el uso de ácido cítrico durante la etapa de impregnación de los precursores, produjo una disposición del material catalítico sobre las fibras cerámicas en forma de recubrimiento, aumentando la cantidad de sitios activos disponibles para la reacción y por ende, mejorando el comportamiento catalítico

Capítulo 5. *Sistemas catalíticos basados en Mn-Ce. (Escala Laboratorio)*
Lic. Nicolás Sacco

de los sistemas. Además, el ácido cítrico promovió la formación de una fase de MnOx más activa (Mn_3O_4) en la reacción de oxidación de hollín.

5.5 REFERENCIAS

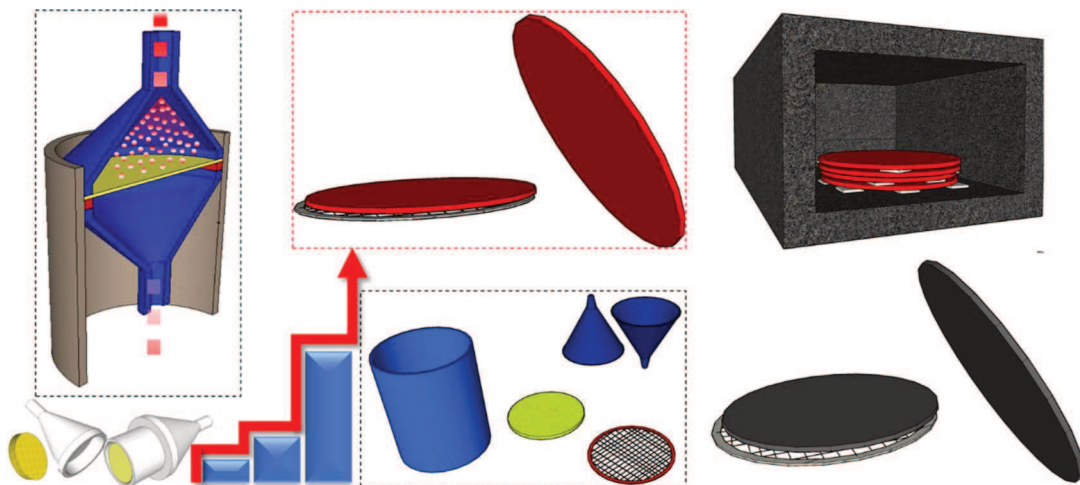
- [1] N. Labhsetwar, R.B. Biniwale, R. Kumar, S. Rayalu, S. Devotta, Application of supported perovskite-type catalysts for vehicular emission control, *Catal. Surv. from Asia*. 10 (2006) 55–64. <https://doi.org/10.1007/s10563-006-9005-x>.
- [2] X. Wu, S. Liu, D. Weng, F. Lin, R. Ran, MnOx-CeO₂-Al₂O₃ mixed oxides for soot oxidation: Activity and thermal stability, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.010>.
- [3] Y. Gao, X. Wu, S. Liu, D. Weng, R. Ran, MnOx–CeO₂ mixed oxides for diesel soot oxidation: a review, *Catal. Surv. from Asia*. 22 (2018) 230–240. <https://doi.org/10.1007/s10563-018-9255-4>.
- [4] L.F. Nascimento, O.A. Serra, Washcoating of cordierite honeycomb with ceria-copper mixed oxides for catalytic diesel soot combustion, *Process Saf. Environ. Prot.* 101 (2016) 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.12.010>.
- [5] L. Zhao, J. Hyodo, T. Ishihara, K. Sasaki, S.R. Bishop, XRD and Raman Spectroscopy Study of Mn Solubility in Cerium Oxide, *ECS Trans.* 57 (2013) 1607–1612. <https://doi.org/10.1149/05701.1607ecst>.
- [6] B. Fazio, L. Spadaro, G. Trunfio, J. Negro, F. Arena, Raman scattering of MnOx-CeOx composite catalysts: Structural aspects and laser-heating effects, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1583–1588. <https://doi.org/10.1002/jrs.2897>.
- [7] P. Navarro, M. Montes, I. Atribak, *Applied Catalysis B: Environmental* Catalytic activity for soot combustion of birnessite and cryptomelane,

- Appl. Catal. B Environ. 93 (2010) 267–273.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.038>.
- [8] mn3o4.pdf, (n.d.).
- [9] A.P. Heitmann, G.C. Silva, P.R.P. Paiva, M.S.S. Dantas, V.S.T. Ciminelli, I.C. Souza Dinóla, A.M. Ferreira, Magnetized manganese oxide nanocomposite for effective decontamination of Cd(II) from wastewaters, *Water Sci. Technol.* 74 (2016) 2762–2772.
<https://doi.org/10.2166/wst.2016.446>.
- [10] Y.H. Son, P.T.M. Bui, H.R. Lee, M.S. Akhtar, D.K. Shah, O.B. Yang, A rapid synthesis of mesoporous Mn₂O₃ nanoparticles for supercapacitor applications, *Coatings.* 9 (2019) 631.
<https://doi.org/10.3390/coatings9100631>.
- [11] X. Lu, W. Si, X. Sun, J. Deng, L. Xi, B. Liu, C. Yan, O.G. Schmidt, Curly MnO_x nanomembranes as cathode materials for rechargeable lithium-oxygen battery systems, *J. Power Sources.* 295 (2015) 197–202.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.018>.
- [12] J.-W. Park, S. Kim, S.-H. Choi, H. Lee, Optical Properties of Transition-metal Oxides of MnO and Fe_{0.925}O Crystals Studied with Spectroscopic Ellipsometry and Raman Spectroscopy, *New Phys. Sae Mulli.* 63 (2013) 818–825. <https://doi.org/10.3938/npsm.63.818>.
- [13] S.S. Acharyya, S. Ghosh, S.K. Sharma, R. Bal, Cetyl alcohol mediated fabrication of forest of Ag/Mn₃O₄ nanowhiskers catalyst for the selective oxidation of styrene with molecular oxygen, *RSC Adv.* 5 (2015) 89879–89887. <https://doi.org/10.1039/c5ra17630a>.
- [14] J.Y. Chen, R.Y. Ruan, Z. Li, Catalytic oxidation of 4,4'-dibromobiphenyl in

Capítulo 5. *Sistemas catalíticos basados en Mn-Ce. (Escala Laboratorio)*
Lic. Nicolás Sacco

sub-critical water with Mn_{0.9}-Co_{0.1}-Ce-oxide, *Adv. Mater. Res.* 282–283
(2011) 13–16. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.282-283.13>.

ESCALADO DE LA PREPARACIÓN DE PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS



6.1 INTRODUCCIÓN

Los catalizadores preparados basados en Co, Ce y Mn sobre papeles cerámicos en escala laboratorio presentaron actividad catalítica y resultaron estables en diferentes condiciones de reacción, como se concluyó en los capítulos 4 y 5.

Los resultados obtenidos con sistemas en escala laboratorio fueron prometedores para su posterior aplicación como catalizadores de oxidación y como filtros de partículas diésel. Estos ensayos se realizaron en condiciones experimentales aproximadas a las condiciones reales de tratamiento de gases de escape. Por lo tanto, en primera instancia, se procedió a escalar las condiciones de impregnación de papeles cerámicos para su posterior evaluación como catalizadores en contacto directo con hollín generado por un motor diésel. Se partió directamente de las estructuras obtenidas mediante el proceso de conformado (papeles de 16 cm de diámetro).

El escalado del proceso de impregnación se realizó considerando las propiedades mecánicas de los sustratos fibrosos cerámicos, así como las condiciones de impregnación de los precursores, de modo tal de incorporar a los papeles la cantidad de solución precursora equivalente a la saturación de los mismos. Para esto, se emplearon papeles cerámicos con distintos porcentajes de ligante y un nebulizador de mayor capacidad y de uso continuo. Esto permite la impregnación ininterrumpida de los precursores catalíticos.

La elección del porcentaje de ligante se realizó de acuerdo a las características de las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos, que

resulten en estructuras flexibles y con valores adecuados de resistencia a la tracción.

En cuanto al tiempo de impregnación, los papeles preparados en escala laboratorio (16 mm de diámetro) se impregnaron durante 4 minutos en total. Sin embargo, para lograr una carga de material catalítico similar sobre los papeles de 16 cm de diámetro, se necesitaron tiempos más extensos con el generador de niebla utilizado. Por este motivo, en los sistemas en mayor escala se empleó un nebulizador de uso continuo que permite la impregnación total de la solución de precursores sin interrupciones en la formación de la niebla. Este equipo además debió resistir de manera adecuada el tiempo total del proceso.

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1 Preparación de papeles cerámicos catalíticos

Como se mencionó en el Capítulo 3, para la preparación de los catalizadores se utilizó un método de tres etapas. Luego de la purificación de las fibras cerámicas, se prepararon los papeles cerámicos y posteriormente se incorporaron los precursores catalíticos mediante el método de spray húmedo.

Para la fabricación de catalizadores en escala banco de pruebas, se emplearon como sustratos los papeles cerámicos obtenidos originalmente de la etapa de preparación (discos de 16 cm de diámetro).

Para la deposición del material catalítico sobre los sustratos cerámicos, se diseñó un soporte similar al empleado a escala laboratorio incrementando las dimensiones en todos sus componentes. Ambos extremos se utilizaron, uno

para la conexión del nebulizador (entrada de la niebla por la parte superior) y el otro para la salida de la niebla que atraviesa el papel (Figura 1).

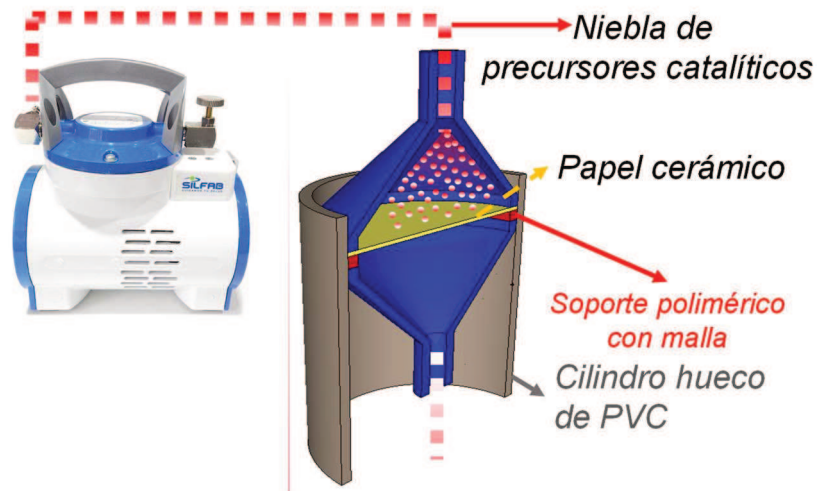


Figura 1. Esquema del sistema de impregnación empleado para la deposición de los precursores catalíticos sobre los papeles cerámicos de 16 cm de diámetro.

De la misma manera en que se procedió a escala laboratorio, en primera instancia se optimizaron las condiciones de impregnación (tiempo, volumen de solución, caudal de niebla, etc.). Una vez optimizados estos parámetros, se prepararon catalizadores que a escala laboratorio presentaron los mejores valores de desempeño catalítico. En la Figura 2 se muestran imágenes de algunos componentes del sistema de impregnación.

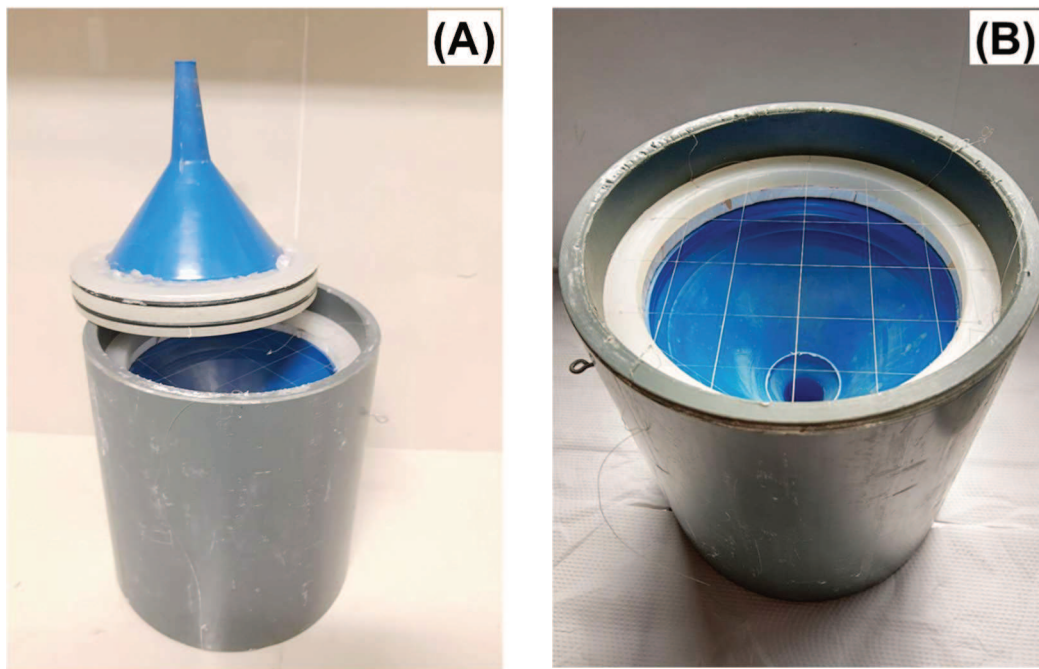


Figura 2. Fotografías de las partes del sistema de impregnación del PC (A) Extremo al nebulizador y cilindro de alojamiento para el papel. (B) Cilindro de alojamiento para el papel.

Teniendo en cuenta que los papeles cerámicos catalíticos tienen una capacidad de absorción de agua específica promedio de 7 mL/g, se decidió impregnar un volumen de 70 mL de solución (35 mL por cada lado), acuerdo con el peso de los papeles cerámicos. De esta forma se logra independizar el tiempo de impregnación. Luego, los papeles se dejaron secar a temperatura ambiente durante toda la noche y se calcinaron a 600°C durante 2 h a una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

De igual manera que a escala laboratorio, se evaluó la incidencia del uso de soluciones con diferentes valores de tensión superficial en la deposición del material catalítico. Teniendo en cuenta que los mejores resultados a escala laboratorio se obtuvieron con la mezcla de isopropanol-agua, se empleó la misma mezcla de solventes. Sin embargo, se analizaron nuevamente

diferentes concentraciones y su incidencia en la preparación en escala banco. Además, se evaluó la influencia de la posición del papel dentro del sistema de impregnación (la distancia respecto al ingreso de la niebla). Se impregnaron 3 papeles diferentes con las mismas condiciones de impregnación (solución de precursores, volumen, caudal de niebla), sólo variando la posición del papel dentro del dispositivo (Figura 3). En la posición A la distancia del papel al extremo superior del cilindro es de 2,5 cm. En las posiciones B y C, la distancia es de 10 y 20 cm, respectivamente.

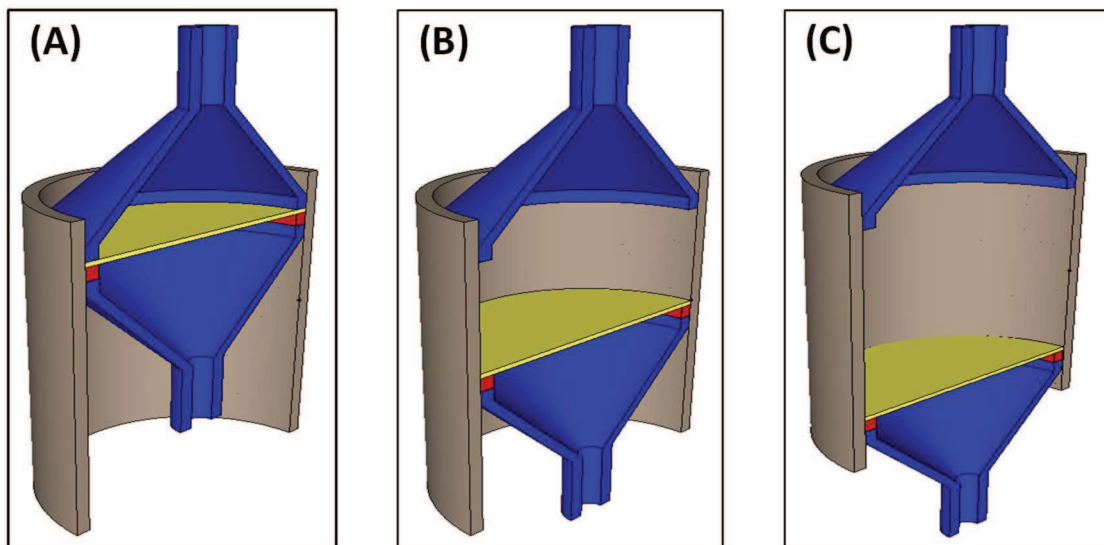


Figura 3. Esquema del sistema de impregnación con las tres posiciones diferentes del papel cerámico. (A) Papel más cercano a la niebla, (B) Papel a una distancia media respecto al ingreso de la niebla y (C) Papel a máxima distancia del ingreso de la niebla.

Una vez optimizadas las condiciones de impregnación (como se analizará más adelante (6.3.2.1)), se procedió a preparar sistemas basados en Co-Ce y Mn-Ce en las mismas proporciones que los preparados a escala laboratorio.

6.2.2 *Caracterización*

Las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos y la influencia de la cantidad de ligante agregada durante la formulación de los mismos se evaluaron mediante ensayos de resistencia a la tracción.

La eficiencia de impregnación se analizó mediante la apreciación visual, teniendo en cuenta que el papel cerámico es color amarillo y el papel cerámico catalítico es negro. Esto, permitió determinar en forma cualitativa si existían regiones del papel cerámico sin impregnar.

Se realizaron ensayos de Difracción de Rayos X y mediciones en Espectroscopía Láser Raman para dilucidar las especies presentes en los catalizadores. Además, se cuantificaron contenidos metálicos mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX).

6.3 *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

6.3.1 *Ensayos de propiedades mecánicas*

En la Figura 4A se muestra una figura del papel cerámico con las marcas de las probetas para realizar los análisis. En la Figura 4B se muestra una fotografía de una probeta de papel cerámico dispuesta en el equipo de ensayos mecánicos. En la Figura 4C se observa la misma probeta luego del ensayo al superar la carga máxima de rotura.

En la Tabla 1 se muestran los pesos de los papeles cerámicos (PC - % CeO₂) de los cuales se extrajeron las probetas para los ensayos de tracción y los valores de espesor (promedio de tres mediciones).

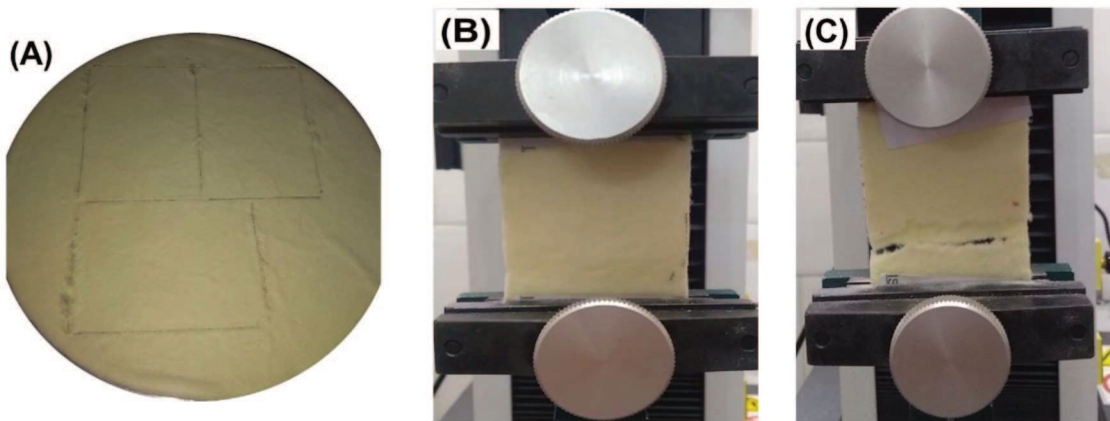


Figura 4. (A) Probetas para ensayos mecánicos marcadas en el papel cerámico P. C. (B) Probeta de papel cerámico dispuesta en el equipo de ensayos. (C) Probeta luego de superar la carga de rotura.

Tabla 1. Peso y espesor de papeles cerámicos.

Papel cerámico	Peso (g)	Espesor (mm)
PC – 10	10,07	1,8
PC – 10	10,31	1,9
PC – 20	14,12	1,8
PC – 20	15,58	1,9
PC – 20	16,26	1,8
PC – 30	16,84	1,9
PC – 30	17,60	1,9
PC – 30	15,17	1,9

En la Tabla 2 se muestran los valores promedio de los parámetros obtenidos en los ensayos de tracción de los papeles con diferentes porcentajes de aglutinante (CeO_2).

Tabla 2. Valores de propiedades mecánicas para papeles cerámicos con diferentes porcentajes de aglutinante.

% de CeO ₂	Carga Máxima, CM (N)	Índice de Tensión, IT (N.m/g)	Módulo Elástico, ME (MPa)
10	1,19	0,30	0,70
20	1,26	0,43	0,75
30	1,22	0,38	0,92

En la Figura 5A se presentan las curvas resultantes de los ensayos de tracción para algunos de los papeles evaluados. Se puede observar que a medida que se incrementa el porcentaje de ligante a la formulación de los papeles cerámicos, también lo hacen los valores de modulo elástico (ME) indicando que esos papeles presentan más rigidez. Sin embargo, cuando se emplea un 30% de ligante la carga máxima e índice de tensión disminuyen, resultando en papeles menos resistentes mecánicamente, si se los compara con los que contienen 20 % de ligante. En la Figura 5B se observan las curvas obtenidas en los ensayos (valores reportados en la Tabla 2).

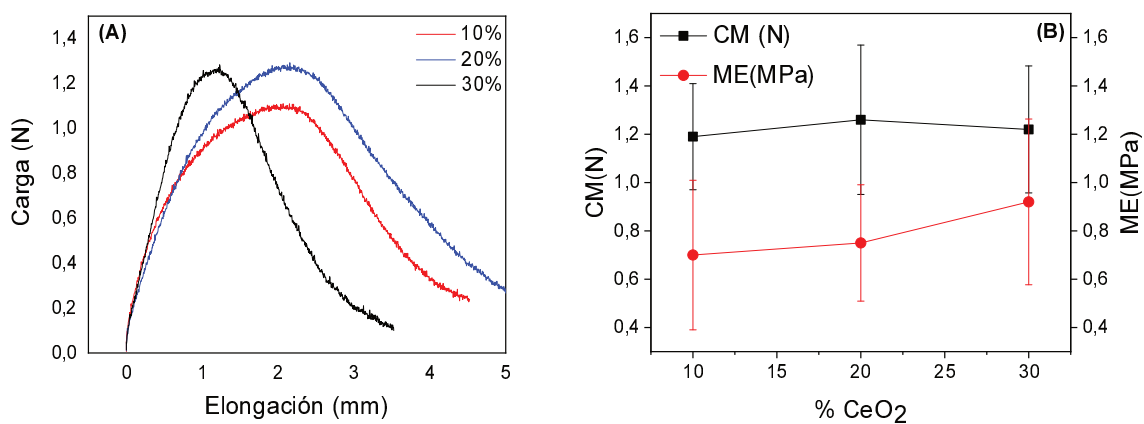


Figura 5. (A) Curvas de carga vs. elongación para papeles cerámicos con diferentes porcentajes de aglutinante en su formulación. (B) Valores de carga máxima y módulo elástico según la cantidad de ligante empleada.

Este estudio se realizó debido a que al intentar impregnar los papeles con 10% de ligante a escala banco de pruebas, los mismos resultaron difíciles de manipular luego de mojados. Sin embargo, al emplear papeles cerámicos con 20% de CeO₂, la manipulación de los mismos luego de la impregnación se pudo realizar de manera correcta.

6.3.2 Impregnación de precursores catalíticos

Se estudió la influencia de la posición del papel respecto al ingreso de la niebla y de la tensión superficial de las soluciones de precursores catalíticos en el proceso de impregnación.

6.3.2.1 Influencia de la posición del papel

En primera instancia, se evaluó la influencia de la posición del papel dentro del sistema de impregnación, variando la distancia respecto al punto de ingreso de la niebla de la solución precursora (Figura 3). Se impregnó el mismo volumen de idéntica solución para las tres diferentes posiciones adoptadas.

En la Figura 6 se muestran fotografías de papeles cerámicos catalíticos impregnados con 70 mL de nitrato de cobalto 0,30 mol.L⁻¹ en una solución de isopropanol al 60% v/v. Cada fotografía posee la concentración de isopropanol (60%) con la posición del papel (A, B o C). Se observó una notable influencia de la posición del papel en los resultados de impregnación.

Los mejores resultados se obtuvieron al colocar el papel en la posición más cercana al ingreso de la niebla (A), a 2,5 cm del extremo superior del

Capítulo 6. *Escalado de la preparación de papeles cerámicos catalíticos.*
Lic. Nicolás Sacco

cilindro. Al colocar el papel a 10 y 20 cm del extremo superior del cilindro (posiciones B y C, respectivamente), la niebla condensa en las paredes internas del cilindro generando pérdidas de la solución precursora, que se deposita en los bordes del papel cerámico. Por ello, cuando el papel se coloca en la posición A, la niebla se deposita casi completamente en todo el volumen del papel.



Figura 6. *Fotografías de papeles cerámicos catalíticos impregnados a distancias variables respecto al ingreso de la niebla. (A) Papel ubicado más cercano al ingreso de la niebla. (B) Papel ubicado a distancia media (8 cm). (C) Papel impregnado a la mayor distancia. Ver posiciones A, B y C (Figura 3).*

Adicionalmente se realizó un cálculo del porcentaje de solución no impregnada respecto al valor teórico (cantidad de material que debería nebulizarse). Se observó que para las posiciones B y C se obtuvo una pérdida

del 60%, teniendo en cuenta la niebla que condensó sobre las paredes del cilindro y la que atravesó al papel y se perdió a la salida del sistema de impregnación. Para la posición A, en cambio, la pérdida del material fue menor al 30%, obteniéndose en promedio un rendimiento mayor al 70% de material depositado sobre las fibras cerámicas. El cálculo se hizo teniendo en cuenta el volumen de solución nebulizado sobre cada PC (70 mL), la concentración de los precursores metálicos y el peso molecular de los óxidos que se consideran generados luego de la calcinación de cada precursor.

6.3.2.2 Influencia de la tensión superficial

Luego de optimizar la posición del papel en el dispositivo se procedió a evaluar el efecto de la tensión superficial de la solución precursora en los resultados de impregnación.

En la Tabla 3 se muestran los valores de tensión superficial de cada solución, obtenidos mediante el Método de Du Nöuy. En este caso, se varió la concentración del alcohol, desde 0% a 60%.

Tabla 3. Tensión superficial para diferentes soluciones de isopropanol-agua.

Concentración de isopropanol (%v/v)	Tensión superficial (mN.m ⁻¹)
0	70
20	33
40	27
60	24

Capítulo 6. *Escalado de la preparación de papeles cerámicos catalíticos.*
Lic. Nicolás Sacco

Se verificó que, con el incremento de la proporción de alcohol en solución, la tensión superficial disminuyó, como era de esperarse. En cuanto a los resultados de impregnación, en la Figura 7 se muestran las fotografías de los papeles cerámicos catalíticos obtenidos mediante la impregnación de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ en las diferentes mezclas alcohol-agua. Si bien no se observaron diferencias marcadas entre los papeles, se corroboró que al emplear soluciones de mayor tensión superficial (0 – 20% de alcohol), la impregnación fue más homogénea en el interior del papel. En cambio, cuando se empleó la solución de menor tensión superficial (60% de alcohol) se observó una pequeña fracción de papel cerámico (en el interior) sin material catalítico (Figura 7A).

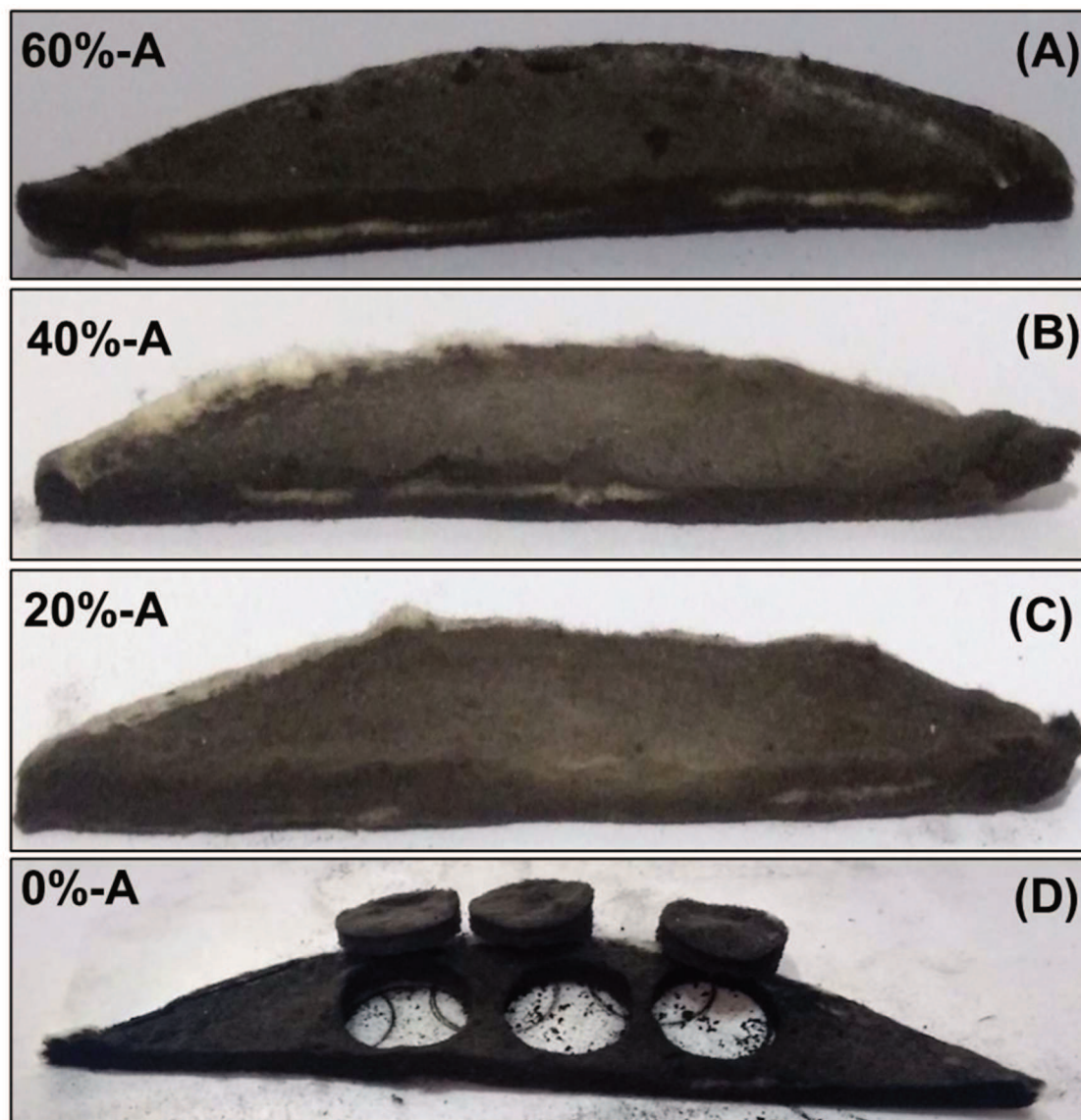


Figura 7. Fotografías de papeles cerámicos catalíticos impregnados en la posición más cercana al ingreso de la niebla con soluciones de nitrato de cobalto con diferentes valores de tensión superficial.

Esto podría estar asociado a que la impregnación en el espesor de papel es impulsada por fuerzas capilares luego de que las gotas del líquido saturan las primeras capas de fibras. Así, el flujo será retardado por la resistencia viscosa a través de las diferentes capas de fibras. En este sentido el movimiento de las gotas generadas a partir de las soluciones más viscosas (de menor tensión superficial) será menor que aquellas generadas por agua pura [1,2].

A pesar de haber obtenido mejores resultados de impregnación con agua pura, los catalizadores preparados con solventes de menor tensión superficial se evaluaron en el banco de pruebas como filtros de partículas para observar la influencia de las condiciones de impregnación en el desempeño catalítico de los sistemas, ya que los resultados de impregnación obtenidos a escala de laboratorio mostraron que la distribución de la fase catalítica sobre las fibras cerámicas mejoraba considerablemente al impregnar los precursores con soluciones de menor tensión superficial.

6.3.2.3 Carga metálica

Una vez optimizadas las condiciones de impregnación, se procedió a preparar los catalizadores correspondientes para los ensayos de banco de pruebas. Se sintetizaron sistemas basados en Co-Ce y Mn-Ce a partir de las mismas soluciones de precursores empleadas a escala laboratorio.

A partir de los catalizadores preparados, se calculó la relación de carga metálica obtenida y se comparó con sus correspondientes valores obtenidos a escala laboratorio. Se estimó la proporción relativa de Co, Mn y Ce teniendo en

cuenta la cantidad de ligante agregada durante la preparación de los papeles cerámicos.

En las Tablas 4 y 5 se muestran los contenidos metálicos resultantes calculados a partir de la carga metálica de cada catalizador, considerando que las especies formadas son Co_3O_4 , Mn_2O_3 y CeO_2 . Particularmente, el contenido de Ce se calculó teniendo en cuenta la cantidad de ligante agregado más la correspondiente a la impregnación por spray.

Para ambos sistemas catalíticos, el escalado del método de impregnación no modificó considerablemente los contenidos metálicos relativos depositados sobre las fibras cerámicas.

Tabla 4. *Porcentajes metálicos atómicos estimados para PCCs de Co-Ce preparados a escala laboratorio y escala banco de pruebas*.*

Catalizador	Escala Laboratorio			Escala Banco de pruebas		
	Ce	Co	Co/(Co+Ce)	Ce	Co	Co/(Co+Ce)
Co100Ce0 (0,30 - W)	8,13	6,61	0,45	12,21	5,29	0,30
Co75Ce25 (0,30 - W)	14,49	4,86	0,25	15,25	3,01	0,16
Co50Ce50 (0,30 - W)	17,50	2,64	0,13	17,10	1,62	0,08
Co25Ce75 (0,30 - W)	20,16	1,39	0,06	19,34	0,79	0,04
Co0Ce100 (0,30 - W)	28,37	0,00	0,00	19,68	0,00	0,00

*Valores estimados a partir de la diferencia de peso de los PCC y PC correspondientes y teniendo en cuenta el contenido relativo de Co y Ce en la solución de impregnación.

Tabla 5. Porcentajes metálicos atómicos estimados para PCCs de Mn-Ce preparados a escala laboratorio y escala banco de pruebas*.

Catalizador	Escala Laboratorio			Escala Banco de pruebas		
	Ce	Mn	Mn/(Mn+Ce)	Ce	Mn	Mn/(Mn+Ce)
Mn100Ce0 (0,30 - CA)	12,21	4,68	0,28	11,83	6,53	0,36
Mn75Ce25 (0,30 - CA)	14,84	3,68	0,20	14,50	4,24	0,23
Mn50Ce50 (0,30 - CA)	18,60	2,98	0,14	16,84	3,19	0,16
Mn25Ce75 (0,30 - CA)	20,68	1,32	0,06	17,33	1,06	0,06
Mn0Ce100 (0,30 - CA)	23,64	0	0	14,97	0,00	0

*Valores estimados a partir de la diferencia de peso de los PCC y PC correspondientes y teniendo en cuenta el contenido relativo de Mn y Ce en la solución de impregnación.

Por otra parte, mediante Fluorescencia de rayos X y el método de parámetros fundamentales se calculó la concentración de Mn y Ce en ambas caras de los papeles cerámicos catalíticos preparados a escala laboratorio. En la tabla 6 se resumen los resultados obtenidos con esta técnica.

Capítulo 6. Escalado de la preparación de papeles cerámicos catalíticos.
 Lic. Nicolás Sacco

Tabla 6. Cuantificación de Mn y Ce (% atómicos relativos) en ambas caras (a y b) de PCCs preparados a escalas laboratorio y banco de pruebas.

Catalizador	Escala	Cara	Mn % rel.	Ce % rel.
Mn25Ce75 (0,30 - CA)	BP	a	27,1	72,9
		b	27,8	72,2
	Lab	a	27,8	72,2
		b	26,8	73,2
Mn50Ce50 (0,30 - CA)	BP	a	55,3	44,7
		b	49,0	51,0
	Lab	a	49,3	50,7
		b	50,6	49,4
Mn75Ce25 (0,30 - CA)	BP	a	60,8	39,1
		b	65,1	34,9
	Lab	a	67,5	32,5
		b	nd*	nd

*nd: no determinado.

Como puede observarse, además de que los contenidos metálicos son consistentes en ambos lados del papel cerámico catalítico, los valores obtenidos luego del proceso de escalado son reproducibles y similares a los nominales. Esto indica que con el método de impregnación desarrollado se puede obtener reproducibilidad en la preparación de catalizadores en una escala mayor que la empleada para su optimización.

6.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Mediante el escalado del dispositivo de impregnación y el reemplazo del nebulizador ultrasónico por otro de uso continuo, se logró preparar catalizadores en una escala que permite su evaluación como filtros de partículas diésel en un banco de pruebas.

Las condiciones de impregnación ejercen una marcada influencia en la distribución del material catalítico sobre las fibras cerámicas. La disposición del papel en el punto más cercano al ingreso de la niebla permitió una mayor carga de catalizador sobre las fibras cerámicas, generando una mejor distribución y evitando la pérdida de material catalítico sobre las paredes del dispositivo contenedor.

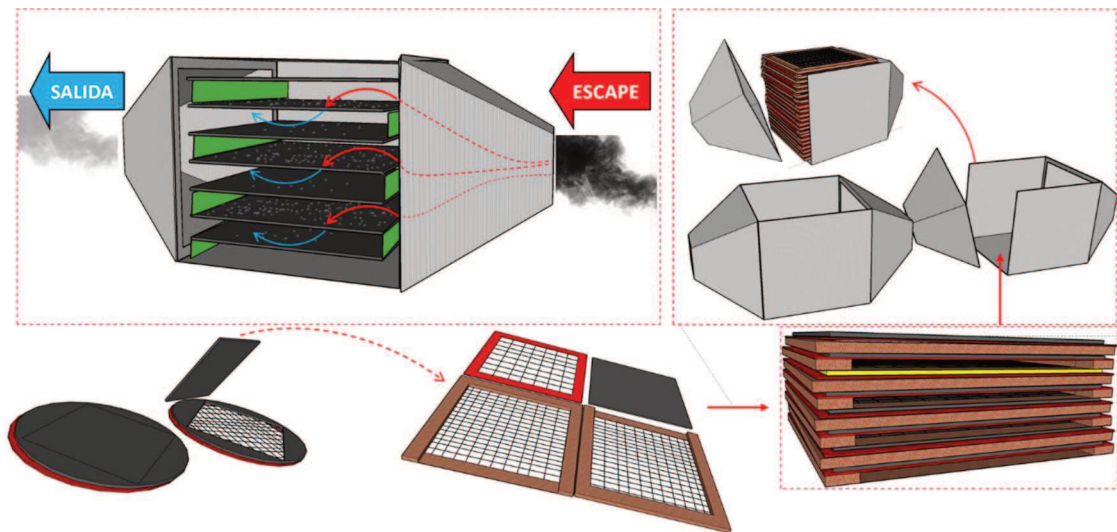
Por otra parte, el cubrimiento del espesor del PC fue directamente proporcional al incremento de la tensión superficial de la solución de precursores, resultando en un cubrimiento total del mismo cuando la impregnación se realizó con agua pura (solvente con mayor tensión superficial).

Finalmente, el escalado del método de impregnación permitió obtener cargas metálicas relativas similares a las alcanzadas en escala laboratorio.

6.5 REFERENCIAS

- [1] E. Bayramli, R.L. Powell, The normal (transverse) impregnation of liquids into axially oriented fiber bundles, *J. Colloid Interface Sci.* 138 (1990) 346–353. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90217-C](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90217-C).
- [2] R. Usha, R. Maheshwari, A. Dhathathreyan, T. Ramasami, Structural influence of mono and polyhydric alcohols on the stabilization of collagen, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 48 (2006) 101–105. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.01.015>.

ENSAYOS EN BANCO DE PRUEBAS



7.1 INTRODUCCIÓN

Los ensayos en banco de pruebas de los catalizadores estructurados constituyen un importante paso hacia la aplicación tecnológica de estos sistemas. Por ello, en primera instancia se realizó el escalado de las condiciones de impregnación de los papeles cerámicos y luego se evaluó su capacidad de filtración en condiciones reales de operación de un motor diésel.

Para obtener valores representativos de la capacidad de filtración de los sistemas catalíticos se utilizó un analizador de gases. El parámetro analizado fue la opacidad de los gases de escape, luego del pasaje de los mismos por la carcasa metálica con los papeles cerámicos catalíticos.

La opacidad es el grado en que el humo bloquea el paso de luz y es la base para estimar la cantidad de humos provenientes de un vehículo con motor diésel. Indica la cantidad de luz bloqueada por el material particulado en los gases de escape de motores diesel, medida bajo condiciones normales de operación. Se utiliza como parámetro de control en las Normas EURO (hasta EURO V).

7.2 EXPERIMENTAL

Para analizar el desempeño de los PCC como filtros de partículas diésel, se precisó de un soporte donde disponerlos para que queden expuestos a la corriente de gases de escape generada por el motor de combustión interna. Se utilizó una carcasa metálica diseñada previamente en el grupo de investigación, que permite alojar 9 papeles cerámicos catalíticos.

7.2.1 Deposición de hollín diésel

La impregnación de los papeles cerámicos catalíticos (PCC) con el material carbonoso se realizó a diferentes escalas. Cada catalizador de 16 cm de diámetro se fraccionó de la siguiente manera: 1 cuadrado de 11,5 cm de lado (cuadrado circunscrito) y 3 discos de 16 mm de diámetro extraídos de los laterales sobrantes.

En la Figura 1 se muestra la manera en que se cortaron los papeles cerámicos y papeles cerámicos catalíticos para el proceso de deposición de

hollín y posterior evaluación catalítica. Cada cuadrado se dispuso dentro de la carcasa metálica que se conectó a la salida del caño de escape del motor diésel, para la posterior impregnación con el hollín generado por éste.

Por otro lado, los discos de 16 mm de diámetro se impregnaron con una suspensión de hollín 600 ppm en hexano, de manera análoga a como se procedió para la evaluación catalítica de los PCC preparados a escala laboratorio.

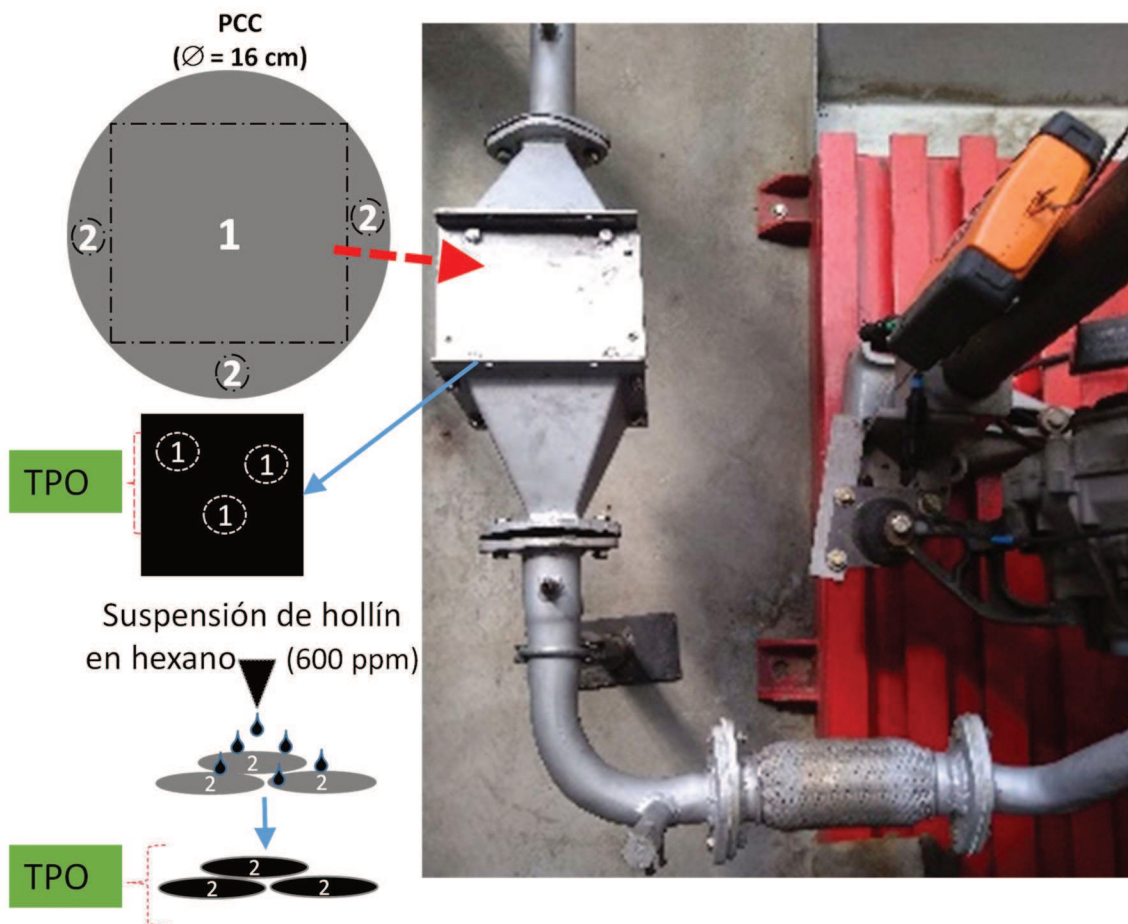


Figura 1. Secuencia de preparación e impregnación de los papeles cerámicos catalíticos (PCCs) con hollín para la evaluación catalítica.

7.2.1.1 Impregnación con suspensión de hollín

Los PCC de 16 mm de diámetro, extraídos de los bordes, se impregnaron gota a gota hasta saturación con una suspensión de hollín 600 ppm en hexano. Estas muestras se realizaron para evaluar la reproducibilidad del desempeño

catalítico al cambiar de escala de impregnación, comparándolos con los papeles preparados en escala laboratorio.

7.2.1.2 Impregnación en el Banco de pruebas

Para esta etapa, nueve (9) papeles cerámicos catalíticos (cuadrados de 11,5 cm de lado) apilados uno sobre otro y con una malla metálica como separación entre ellos, se dispusieron en la carcasa metálica (Figura 2).

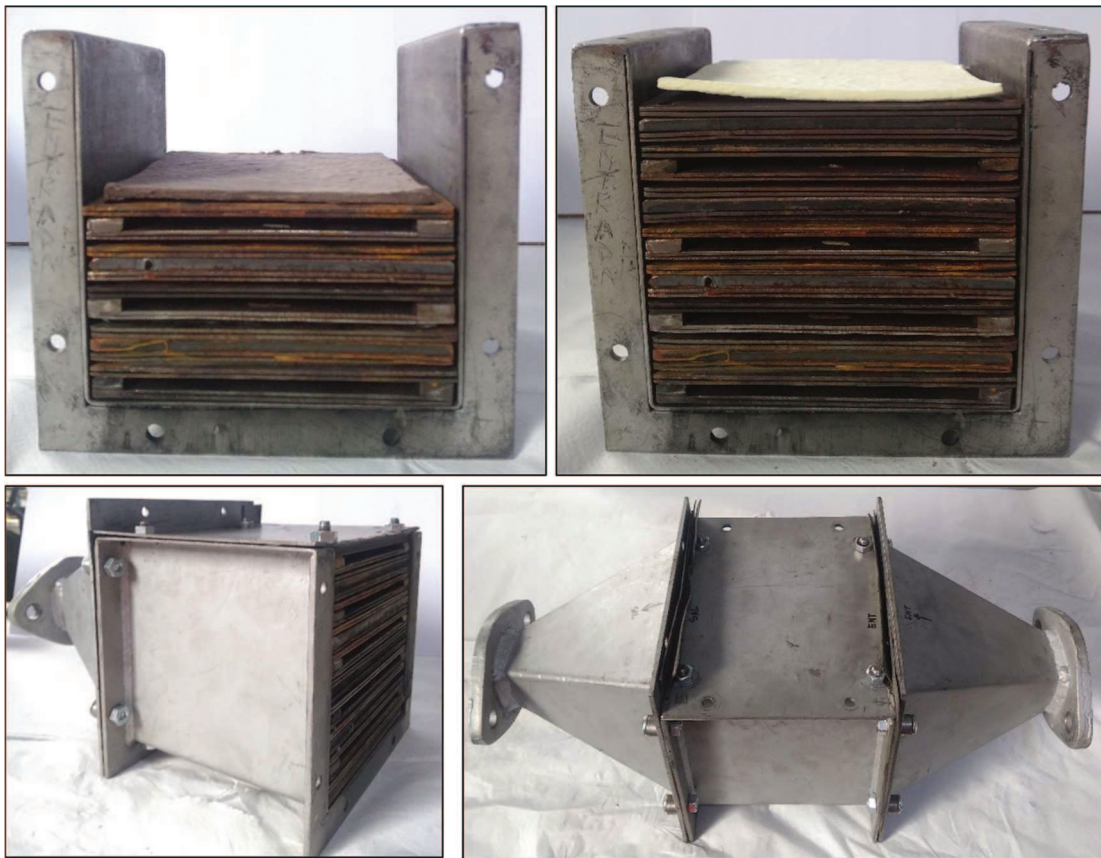


Figura 2. *Fotografías de carcasa metálica para la disposición de los papeles cerámicos catalíticos.*

La deposición del material particulado se realizó tras sucesivas aceleraciones instantáneas, como lo sugiere la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE) en sus Prácticas Recomendadas – J – 1667 para la obtención de valores de opacidad a la salida de los tubos de escape de motores diésel. Para ello, se colocó la carcasa metálica con los papeles cerámicos catalíticos a la salida del tubo de escape del motor diésel

La carcasa, dispuesta entre el motor y el silenciador, se diseñó para que permita el flujo alternado de los gases a través de los catalizadores, como se describió en el Capítulo 2 (Figura 24). De esta manera, se asegura que todos los papeles filtren una fracción de material particulado con uno de sus lados.

7.2.2 Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se realizó mediante Oxidación a Temperatura Programada (TPO), en las mismas condiciones indicadas en el Capítulo 2.

Los papeles impregnados con la suspensión de hollín (denominados con un número 2 (Figura 1)), se dejaron secar toda la noche a temperatura ambiente y luego se evaluaron mediante TPO. Como se detalla en la Figura 1, para la evaluación catalítica de los PCC impregnados con hollín del banco de pruebas, se procedió de la siguiente manera: luego de las múltiples aceleraciones instantáneas, los papeles se retiraron de la carcasa metálica y de cada uno se extrajeron 3 discos de 16 mm de diámetro. Se evaluaron catalíticamente de la misma manera que los impregnados con la suspensión de hollín.

Los PCC impregnados con la suspensión de hollín se distinguieron con la letra “S” al final del catalizador y los extraídos de la carcasa, con las siglas “B.P.”.

7.2.3 Capacidad de filtración

El desempeño de los papeles cerámicos como filtros de partículas diésel se evaluó teniendo en cuenta los valores de opacidad promedio obtenidos luego de los ensayos de aceleraciones instantáneas.

A la salida del caño de escape, luego del silenciador (Figura 22, Capítulo 2), se colocó la sonda del opacímetro para medir la opacidad durante cada aceleración instantánea (en régimen de carga máxima)

Las prácticas recomendadas sugieren que se realicen aceleraciones instantáneas partiendo desde el régimen de ralentí hasta régimen de carga

máxima manteniendo en este último 2 segundos aproximadamente y luego volviendo al régimen inicial.

Se registraron valores de opacidad para múltiples aceleraciones instantáneas (más de 10) y se compararon con los obtenidos en ausencia de los papeles cerámicos catalíticos entre el motor y el opacímetro.

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1 Ensayos en banco de pruebas

Se evaluó el desempeño de catalizadores basados en Co-Ce y Mn-Ce preparados en las mismas proporciones que fueron evaluados en menor escala (Capítulos 4 y 5).

En este apartado se presentarán resultados sobre los catalizadores preparados con sus respectivas ganancias en peso de material activo, los valores de opacidad obtenidos y la actividad catalítica para cada ensayo realizado en el banco de pruebas.

7.3.1.1 Ensayo N° 1

En la Tabla 1 se detallan los papeles cerámicos catalíticos basados en Co-Ce, preparados para evaluarse de manera conjunta en el banco de pruebas. Se decidió para un primer ensayo, emplear catalizadores basados en Co-Ce con las mismas formulaciones que los preparados a escala laboratorio (Capítulo 4).

Tabla 1. Detalle de los papeles cerámicos catalíticos preparados y su respectiva ganancia en peso (%). Ensayo N° 1.

Catalizador	PC (g)	Ganancia en peso (%)*
Co100Ce0(0,30-I 60)	11,05	9,14
Co100Ce0(0,30-I 40)	11,22	8,29
Co100Ce0(0,30-I 20)	11,11	7,65
Co100Ce0(0,30-W)	11,11	9,00
Co75Ce25(0,30-W)	11,26	13,23
Co50Ce50(0,30-W)	11,20	14,38
Co25Ce75(0,30-W)	10,84	18,91
Co0Ce100(0,30-W)	11,22	23,98
Co100Ce0(0,15-W)	10,98	5,00

* Porcentaje calculado respecto al peso del Papel cerámico.

El primer ensayo se realizó con los papeles cerámicos catalíticos listados en la Tabla 1. Si se observan los valores de ganancia en peso de los papeles impregnados con las soluciones de alcoholes, se evidencia un incremento al disminuir la tensión superficial de la solución (mayor proporción de alcohol). Sin embargo, la impregnación de los papeles con los precursores en agua pura resulta en una ganancia en peso similar a la obtenida con la solución de menor tensión superficial.

Los catalizadores se ubicaron como se muestra en la Figura 3. Se realizaron una serie de aceleraciones instantáneas que consistieron en llevar el motor a máxima carga durante dos segundos aproximadamente, hasta que el software indica la necesidad de retornar a régimen de ralentí. En cada aceleración se tomó el valor de opacidad máximo arrojado por el programa de control y los valores de las variables descriptas en la Tabla 2.

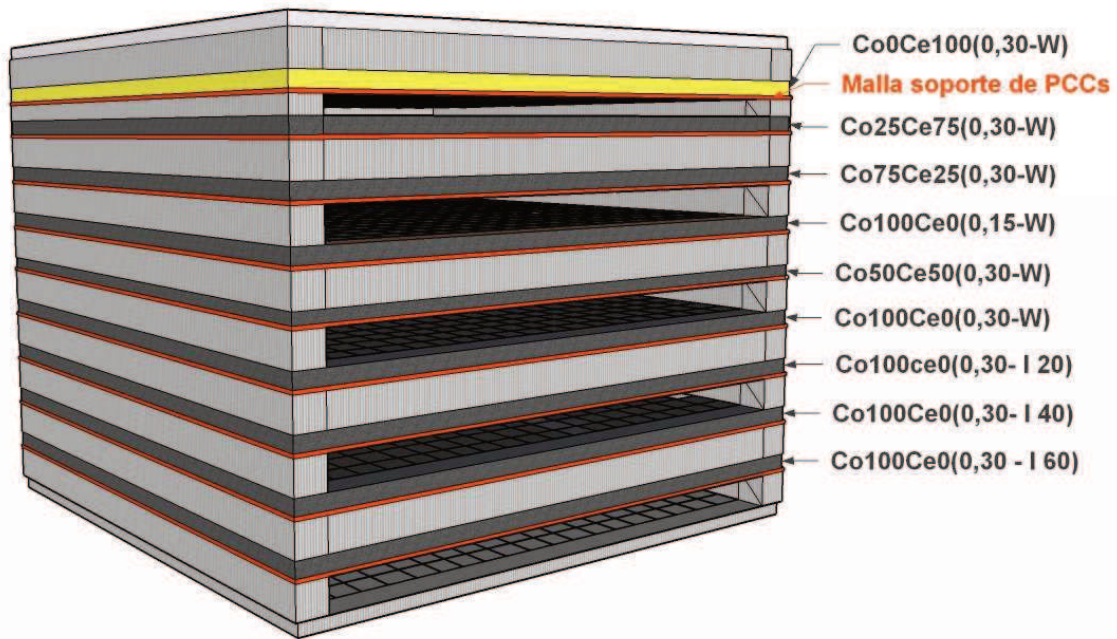


Figura 3. Disposición de papeles cerámicos catalíticos dentro de la carcasa metálica para el primer ensayo en banco de pruebas.

Tabla 2. Resultados del primer ensayo en banco de pruebas para evaluación de la capacidad de filtración de los PCC

Aceleración N°	Opacidad Máxima (m ⁻¹)	Opacidad (%)	RPM ralenti	RPM máximas	Temperatura de aceite (°C)
0	-		840		65
1	0,45	9,00	840	4670	70
2	0,40	8,00	830	4920	70
3	0,49	9,00	850	5020	70
4	0,62	12,00	820	5010	70
5	0,39	8,00	820	5010	70
6	0,68	13,00	830	5000	70
7	0,73	14,00	830	5010	70
8	0,80	15,00	830	5020	70
9	0,72	13,00	860	5020	70
10	0,58	-	-	-	70
11	0,69	-	-	-	70

Al considerar todos los valores de opacidad máxima, se obtiene un promedio de $0,60 \text{ m}^{-1}$. Este valor, en comparación con los límites establecidos por la Norma EURO V ($0,50 \text{ m}^{-1}$), resulta prometedor y demuestra que los papeles cerámicos catalíticos podrían aplicarse como filtros de partículas. Durante el ensayo, se tomó el valor de temperatura en la carcasa metálica conteniendo los PCC, el cual varió 40 y 70°C durante el transcurso del ensayo. Este valor, resulta alejado del valor real de la temperatura de los gases de escape durante el funcionamiento de un auto. Eso deja en evidencia que en este ensayo sólo se evaluó la capacidad de filtración de los PCC ya que la temperatura se mantuvo muy por debajo de los valores de temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín de los catalizadores dispuestos en la carcasa ($\sim 400^\circ\text{C}$). De esta manera, las partículas filtradas se acumularon tras las sucesivas aceleraciones sin ningún proceso de regeneración del filtro.

Cabe destacar además que se realizó una medición de opacidad en las mismas condiciones, pero sin colocar los papeles cerámicos dentro de la carcasa. En este caso, no fue posible la obtención de valores de opacidad ya que el cristal del analizador de gases se obstruyó muy rápidamente debido a la cantidad de material particulado que llegó al lector, provocando su saturación de forma casi inmediata.

Previo a la realización de las aceleraciones instantáneas, se realizaron lecturas de opacidad lejanas a la salida del tubo de escape del motor para verificar los valores de opacidad cero del aire (requisito de las Prácticas Recomendadas). Se obtuvieron valores cercanos a cero. Además, se tomaron valores de opacidad en régimen de ralentí obteniéndose valores entre $0,01 \text{ m}^{-1}$ y $0,05 \text{ m}^{-1}$.

En cuanto a los resultados de evaluación catalítica, en la Figura 4A se muestran los perfiles de TPO de combustión de hollín impregnado a escala laboratorio y en la Figura 4B de hollín filtrado en el banco de pruebas (-BP) sobre los sistemas catalíticos impregnados con solución de nitrato de cobalto ($\text{Co}_{100}\text{Ce}_0$) empleando solventes con diferentes valores de tensión superficial.

En cada figura, las leyendas diferencian la concentración del precursor y solvente empleado.

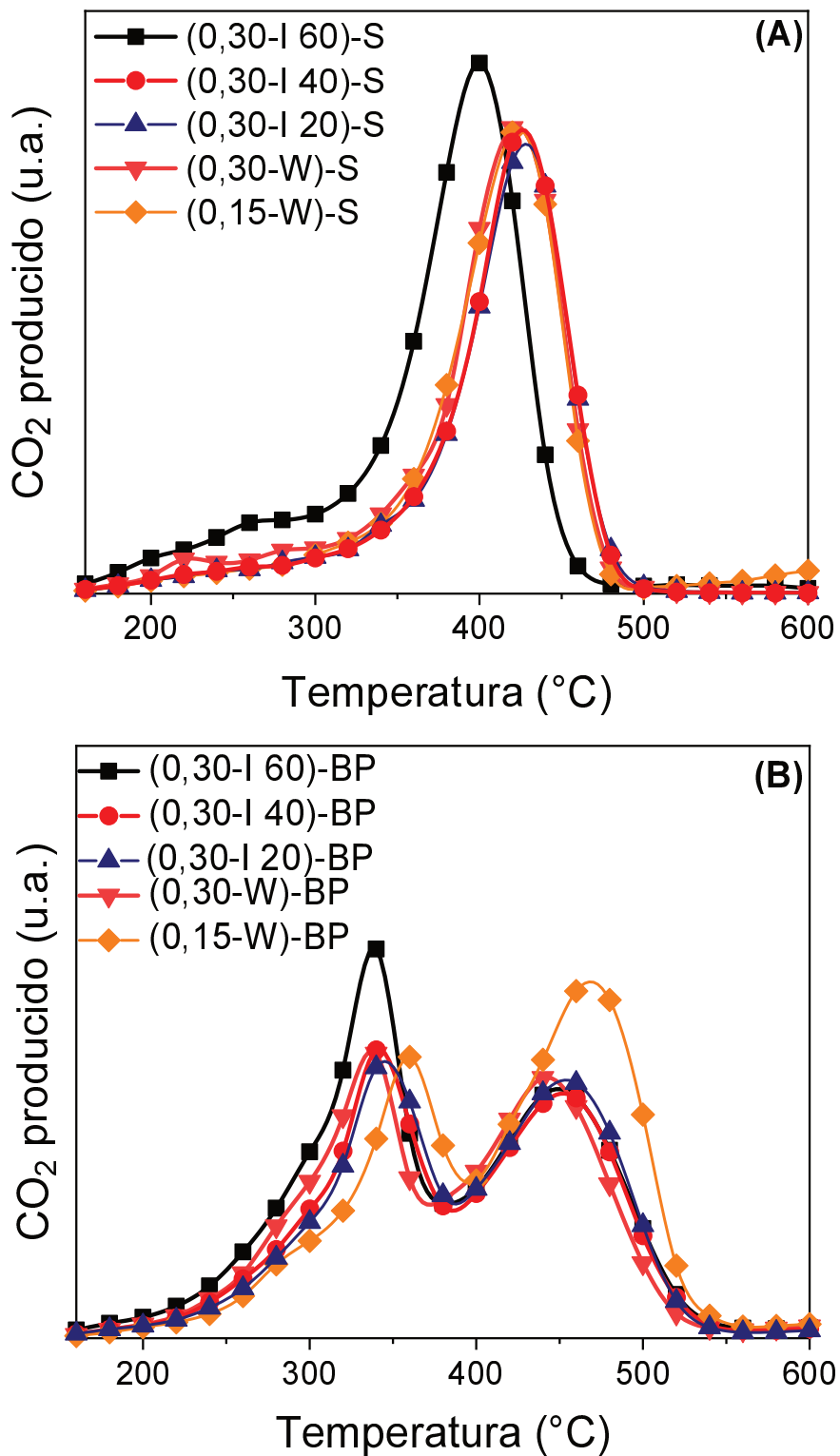


Figura 4. Perfiles de TPO de hollín sobre PCC impregnados con soluciones de Co en diferentes solventes. (A) impregnados con suspensión de hollín. (B) Impregnados con hollín en banco de pruebas.

Se observa una notable diferencia entre los perfiles de combustión de hollín obtenidos a escala laboratorio (-S) y a escala banco (-BP) sobre los PCCs. En cuanto al hollín generado en el banco de pruebas se observan dos picos, uno entre 400 y 500°C, que corresponde al quemado del hollín (al igual que en las muestras impregnadas con la suspensión de hollín) y otro, a menor temperatura (entre 200 y 350°C), atribuido a la oxidación de hidrocarburos adsorbidos (HCs) [1,2].

Para la combustión de hollín depositado en el laboratorio (Figura 4A) se observó el mismo comportamiento verificado en el Capítulo 4. Cuando el catalizador se deposita con el solvente de menor tensión superficial (I -60), hay un corrimiento de la temperatura de máxima velocidad de combustión de alrededor 20°C hacia menores valores, lo cual se atribuyó a una mejor distribución de la fase catalítica sobre las fibras cerámicas.

Sin embargo, para la combustión de hollín obtenido en el banco de pruebas (Figura 4B), se puede observar que aparentemente no hay un efecto del solvente, como se verificó durante los ensayos a escala de laboratorio. En la Tabla 3 se resumen las temperaturas de máxima velocidad de combustión para las experiencias con el hollín de escala en laboratorio (-S) y el del banco de pruebas (-BP) representados en la Figura 4.

Tabla 3. Temperaturas de máxima velocidad de combustión para compuestos orgánicos volátiles (HC) y hollín, según se haya depositado en escala laboratorio o banco de pruebas. Ensayo Nro. 1.

Catalizador	Escala Laboratorio	Escala Banco de Prueba	
	T _{máx.} (-S) hollín (°C)	T _{máx} HCs (°C)	T _{máx.} (-BP) hollín (°C)
Co100Ce0(0,30-I 60)	400	338	449
Co100Ce0(0,30-I 40)	425	341	451
Co100Ce0(0,30-I 20)	428	345	453
Co100Ce0(0,30-W)	422	336	440
Co100Ce0(0,15-W)	423	360	468

La Figura 5 presenta un esquema que puede explicar estos resultados, en la cual se esquematiza de qué manera se impregnan los precursores y el hollín

en ambas escalas. Se observó que el uso de solventes de menor tensión superficial generó un cubrimiento parcial en el espesor de los PC con pequeñas partículas dispersas sobre las fibras cerámicas. En cambio, al emplear agua (solvente de mayor tensión superficial), se generaron aglomerados de material catalítico, pero en todo el espesor del PC

Por otra parte, cuando los PC se impregnaron con la suspensión de hollín se observó que las partículas de éste se depositaron sólo sobre la superficie. Sin embargo, en escala banco de pruebas, las partículas de hollín se depositaron sobre todo el espesor del entramado fibroso.

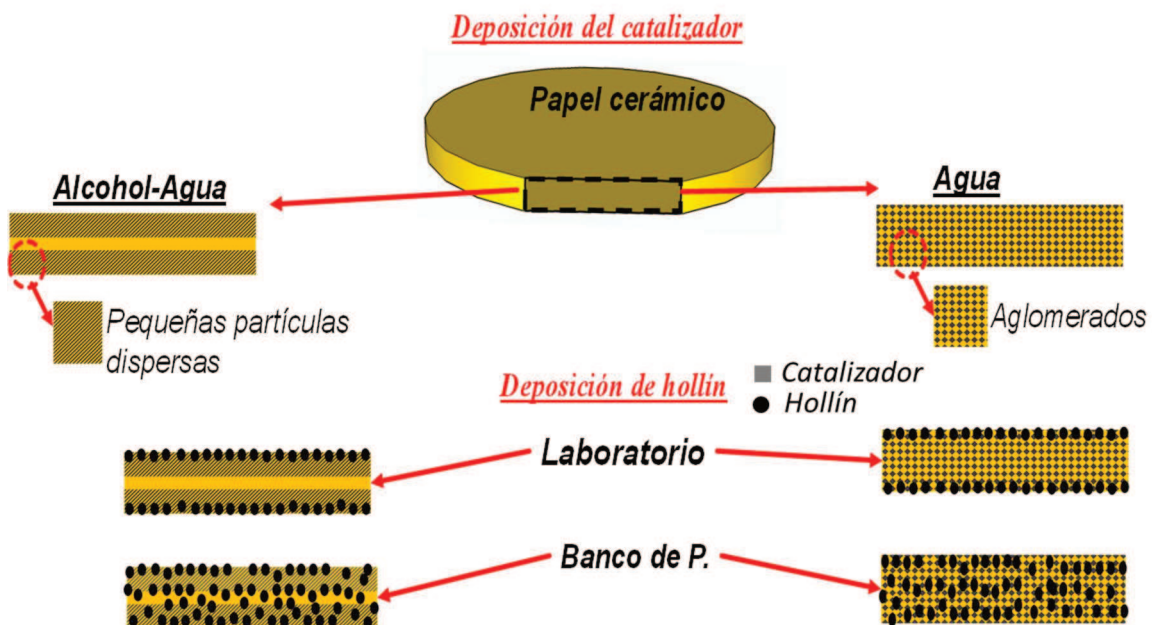


Figura 5. Representación esquemática de la distribución del catalizador y el hollín sobre las fibras cerámicas de papeles cerámicos en diferentes escalas.

Poniendo atención en la combustión de hollín de laboratorio (-S) cuando éste se deposita sobre PCC resultantes de la impregnación con solventes de menor tensión superficial (Alcohol-Agua), se encuentra en contacto con partículas pequeñas altamente dispersas, situación altamente favorable para un mejor resultado catalítico. En cambio, las partículas de hollín sobre los PCC resultantes de la impregnación de precursores en agua pura (mayor tensión superficial) se encuentran en contacto con aglomerados de catalizador. En este

caso, el desempeño catalítico se ve desfavorecido respecto al caso anterior (Figura 4A).

Al observar la deposición de hollín de banco de pruebas (BP), sobre papeles impregnados con solventes de menor tensión superficial, las partículas se encuentran en contacto sólo a nivel superficial con el catalizador altamente disperso. Por su parte, las partículas en el centro del PCC sólo se encuentran con el CeO_2 agregado como ligante. Por otro lado, sobre los PCC impregnados con soluciones de mayor tensión superficial, el hollín se encuentra en contacto con los aglomerados de catalizador en todo el espesor. Se podría decir entonces que, observando que no hay notables diferencias en el desempeño catalítico entre los PCC impregnados con solventes de diferente tensión superficial, existe una compensación entre el contacto de una fracción de partículas de hollín sobre el catalizador altamente disperso (cuando se usan solventes de menor tensión superficial) y el contacto de todas las partículas de hollín con aglomerados de catalizador en todo el espesor del papel (al impregnar los precursores en agua pura).

La Figura 6 muestra los perfiles de TPO de la combustión de hollín diésel sobre PCCs con diferentes proporciones de Co-Ce impregnados con agua pura en una concentración de $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$. En la figura 6A se detallan los perfiles correspondientes a la combustión de hollín diésel (-S) con catalizadores de Co-Ce. Se puede observar que la presencia de cobalto en la formulación mejora considerablemente el desempeño catalítico, disminuyendo la temperatura de máxima velocidad de combustión entre 40 y 60°C respecto a cuando sólo se usa CeO_2 . Además, el PCC preparado con la mezcla equimolar (Co50Ce50(0,30 – W)) resultó ser el más activo de los sistemas basados en Co-Ce impregnados con agua pura, en concordancia con los resultados obtenidos a escala laboratorio [3]. Estos resultados muestran que el escalado de la preparación de los PCC no modifica las propiedades catalíticas de los catalizadores.

En la Figura 6B se muestran los perfiles de combustión de hollín generado en el banco de pruebas sobre los PCC basados en Co-Ce y sólo Ce. Además de la mejora catalítica promovida por la adición de cobalto, se puede

observar que los catalizadores con mayor proporción de CeO₂ disminuyen la temperatura de máxima velocidad de combustión de los hidrocarburos (HC). Este resultado podría estar ligado a que el CeO₂ tiene la capacidad de acelerar la oxidación de NO a NO₂ [4], lo cual mejora la combustión de HC [5]. La Tabla 4 resume las temperaturas de esta figura.

Tabla 4. *Temperaturas de máxima velocidad de combustión para los compuestos orgánicos volátiles (HCs) y el hollín, según se haya depositado a escala laboratorio o banco de prueba. Ensayo N° 1.*

Catalizador	Escala Laboratorio		Escala Banco de Prueba	
	T _{máx.} hollín (°C)	T _{máx.} HCs (°C)	T _{máx.} hollín (°C)	T _{máx.} hollín (°C)
Co100Ce0(0,30-W)	422	336	440	440
Co75Ce25(0,30-W)	420	335	436	436
Co50Ce50(0,30-W)	405	333	437	437
Co25Ce75(0,30-W)	420	270	429	429

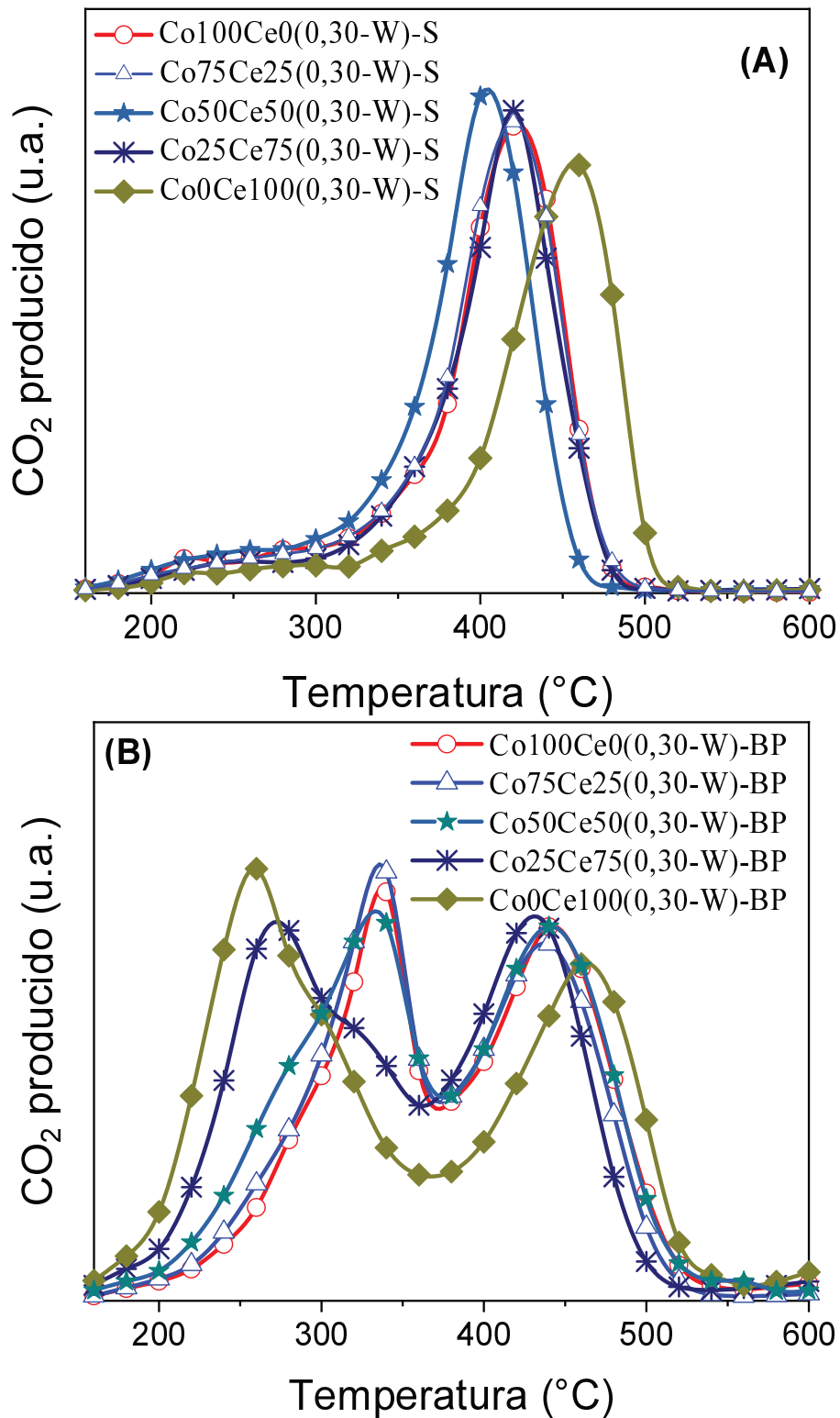


Figura 6. Perfiles de TPO de PCC impregnados soluciones acuosas y diferentes relaciones Co-Ce de concentración total 0,3 M. (A) impregnados con suspensión de hollín. (B) Impregnados con hollín en banco de pruebas.

Para corroborar que el pico de CO₂ a menores temperaturas corresponde a HC adsorbidos, se realizaron dos pruebas de TPO diferentes empleando el catalizador Co₂₅Ce₇₅(0,30 – W). En primera instancia, los discos, impregnados con el hollín generado en el banco de pruebas se calentaron desde temperatura ambiente hasta 300°C en presencia de helio y luego se enfriaron hasta temperatura ambiente. Posteriormente se calentaron hasta 600°C pero en presencia de NO y O₂ diluidos en helio. De la misma manera, el segundo ensayo se realizó con el calentamiento inicial en helio hasta 600°C. En la Figura 7 se muestran los perfiles de TPO de combustión de hollín sobre Co₂₅Ce₇₅(0,30 – W) para los dos ensayos mencionados. Se puede observar que, luego de exponer los PCC con hollín generado en el banco de pruebas a un calentamiento en helio hasta 600°C, el pico de CO₂ de menor temperatura disminuye considerablemente con respecto al perfil de TPO realizado sin tratamiento térmico previo, lo que indica la combustión de los HCs adsorbidos.

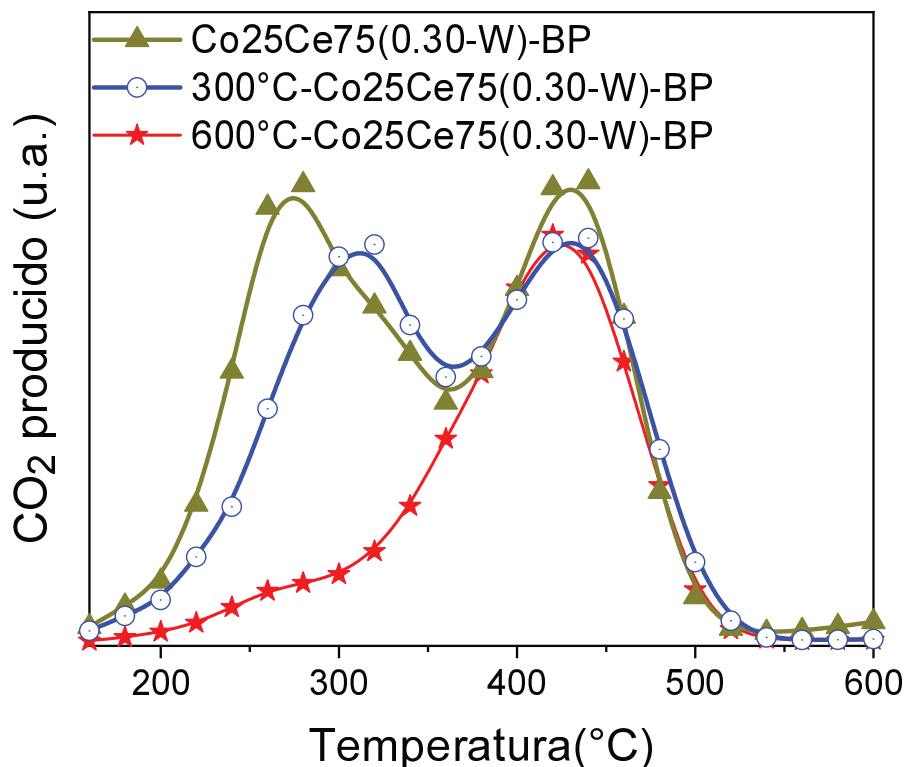


Figura 7. Perfiles de TPO de combustión de hollín sobre con Co₂₅Ce₇₅(0,30 – W) luego de tratamiento térmico en helio a diferentes temperaturas.

7.3.1.2 Ensayo N° 2

Considerando la mejora en la distribución de material catalítico obtenida con el agregado de ácido cítrico, se prepararon catalizadores basados en Co-Ce y Mn-Ce para su evaluación en el banco de pruebas. Asimismo, como el alcohol isopropílico no resultó conveniente para incrementar la distribución del material catalítico en el espesor de los PC, el mismo dejó de emplearse para la impregnación de los precursores a escala banco de pruebas. En la Tabla 5 se resumen las características de los papeles cerámicos catalíticos preparados para el segundo ensayo.

Tabla 5. Papeles Cerámicos Catalíticos preparados y su respectiva ganancia en peso (%). Ensayo N° 2.

Catalizador	PC (g)	Ganancia en peso (%)*
Co25Ce75(0,30-AC)-M	11.06	17,84
Co25Ce75(0,30-AC)-E	11.35	18,50
Co50Ce50(0,30-AC)	11.22	10,25
Co75Ce25(0,30-AC)	10.93	12,72
Mn50Ce50(0,30-AC)-M	11.41	14,70
Mn50Ce50(0,30-AC)-E	11.40	12,63
Mn100Ce0(0,30-AC)	11.30	8,62
Mn100Ce0(0,15-AC)	11.70	1,96
Papel cerámico	11.42	-

**E y M indican la posición de los papeles duplicados en la carcasa. E: (extremos) y M (medio)*

Para este caso particular, se decidió preparar por duplicado aquellos catalizadores con un buen desempeño catalítico en la menor escala y evaluar si la posición de los mismos dentro de la carcasa metálica ejerce alguna influencia en el comportamiento catalítico de los mismos. Para diferenciar la posición de estos catalizadores, al final de la nomenclatura de cada PCC se agregó – **M** o –**E**, indicando la posición del papel más cercana al medio o a los extremos de la carcasa, respectivamente.

Los catalizadores basados en Co-Ce y Mn-Ce impregnados con ácido cítrico se dispusieron dentro del recinto metálico como se muestra en la Figura 8.

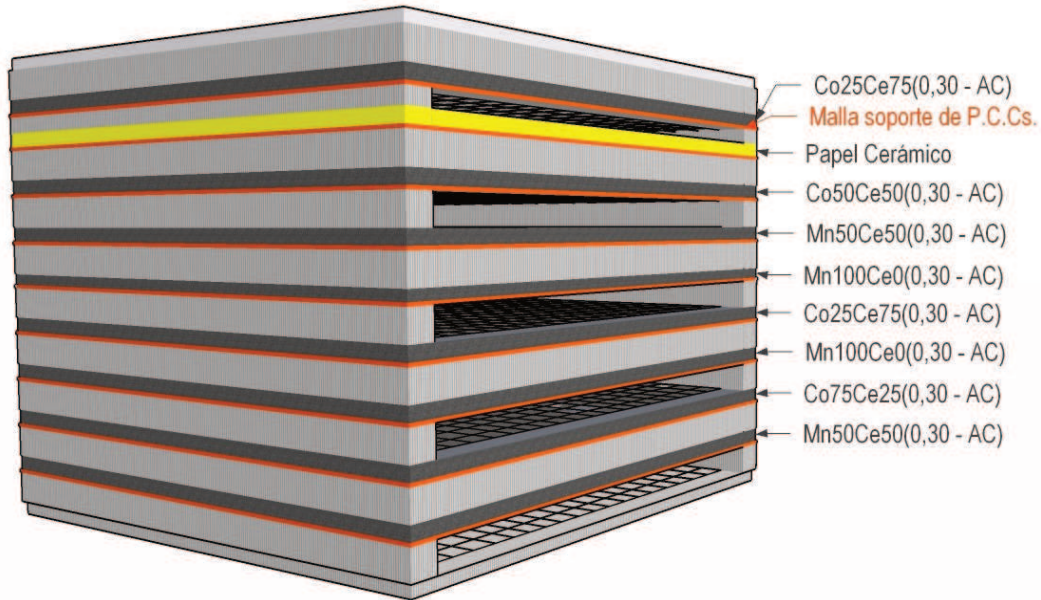


Figura 8. Disposición de papeles cerámicos catalíticos dentro de la carcasa metálica para el segundo ensayo en banco de pruebas.

Los ensayos en el banco de pruebas se realizaron de la misma manera que en el ensayo Nro. 1. En la Tabla 6 se resumen los resultados obtenidos. Los valores de revoluciones por minuto (rpm) del régimen de ralentí y carga máxima se fijaron en valores cercanos a los obtenidos en el primer ensayo (900 rpm y 4000 rpm).

Al igual que en el ensayo anterior, la temperatura de la carcasa no excedió los 100°C, por lo que los resultados de opacidad corresponden al desempeño de los PCC sólo como filtros y no como filtros catalíticos.

El valor promedio de opacidad obtenido fue de **0,67 m⁻¹**, similar al obtenido en el primer ensayo.

Tabla 6. Resultados de opacidad del segundo ensayo en banco de pruebas.

Aceleración (N°)	Opacidad máxima (m⁻¹)	Opacidad (%)
1	0,74	14,00
2	0,79	15,00
3	0,71	13,00
4	0,85	16,00
5	0,85	16,00
6	0,95	17,00
7	0,47	9,00
8	0,42	8,00
9	0,43	8,00
10	0,34	7,00
11	0,78	14,00

En Tabla 7 se presentan los valores de temperatura de máxima velocidad de combustión de HCs y hollín, obtenidos a partir de los perfiles de TPO con hollín filtrado en el segundo ensayo del banco de pruebas.

Tabla 7. Temperaturas de máxima velocidad de combustión para los HCs y el hollín depositado en el banco de prueba en el ensayo °2.

Catalizador	T_{máx} HCs (°C)	T_{máx.} hollín (°C)
Co25Ce75(0,30-AC)-M	284	452
Co25Ce75(0,30-AC)-E	261	441
Co50Ce50(0,30-AC)	335	477
Co75Ce25(0,30-AC)	319	455
Mn50Ce50(0,30-AC)-M	273	447
Mn50Ce50(0,30-AC)-E	246	433
Mn100Ce0(0,15-AC)	285	455
Mn100Ce0(0,30-AC)	297	470
Papel cerámico	294	497

En la Figura 9 se muestran fotografías de los PCC extraídos de la carcasa luego de las aceleraciones instantáneas, en la misma orientación en que estaban dispuestos (A) y fotografiados del lado opuesto (B) en el orden que fueron colocados en la carcasa.

Se observa claramente la deposición mayoritaria de material particulado sobre una cara de cada papel (lado más oscuro). Además, como cada papel filtró MP del lado opuesto a su adyacente, se verificó el flujo alternado de gases en el interior de la carcasa, como se describió en el Capítulo 2.

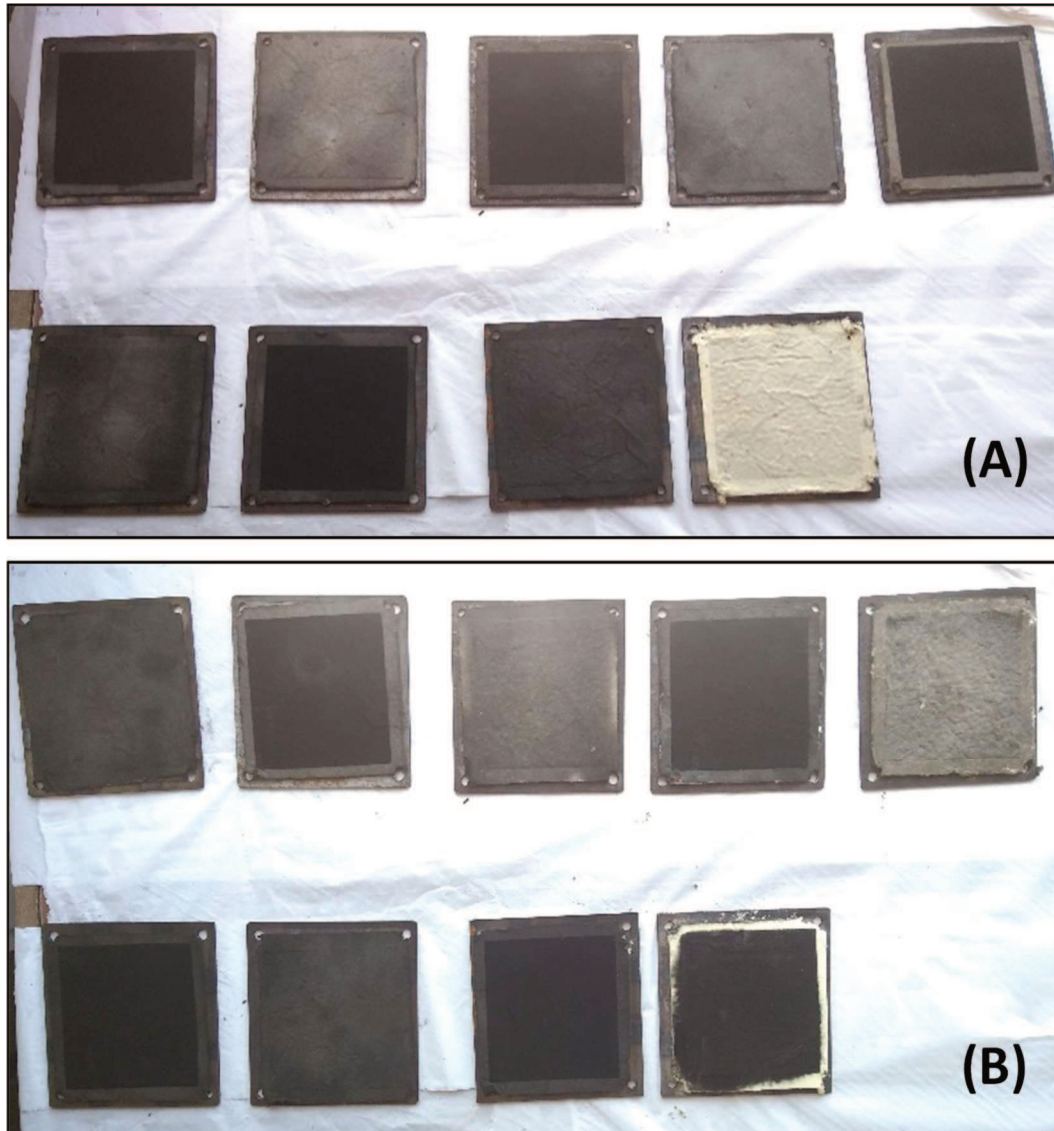


Figura 9. PCC extraídos de la carcasa metálica luego de las aceleraciones instantáneas. (A) PCC orientados de la misma manera en que estaban en la carcasa. (B) Mismos PCC que en (A) pero fotografiados del lado opuesto.

En la Figura 10 se presentan los perfiles de TPO correspondientes a los catalizadores preparados por duplicado y dispuestos en diferentes regiones de la carcasa. Para ambos catalizadores, a partir de los perfiles se calculó la

relación de áreas de combustión de HC y hollín, las cuales se muestran en la Tabla 8.

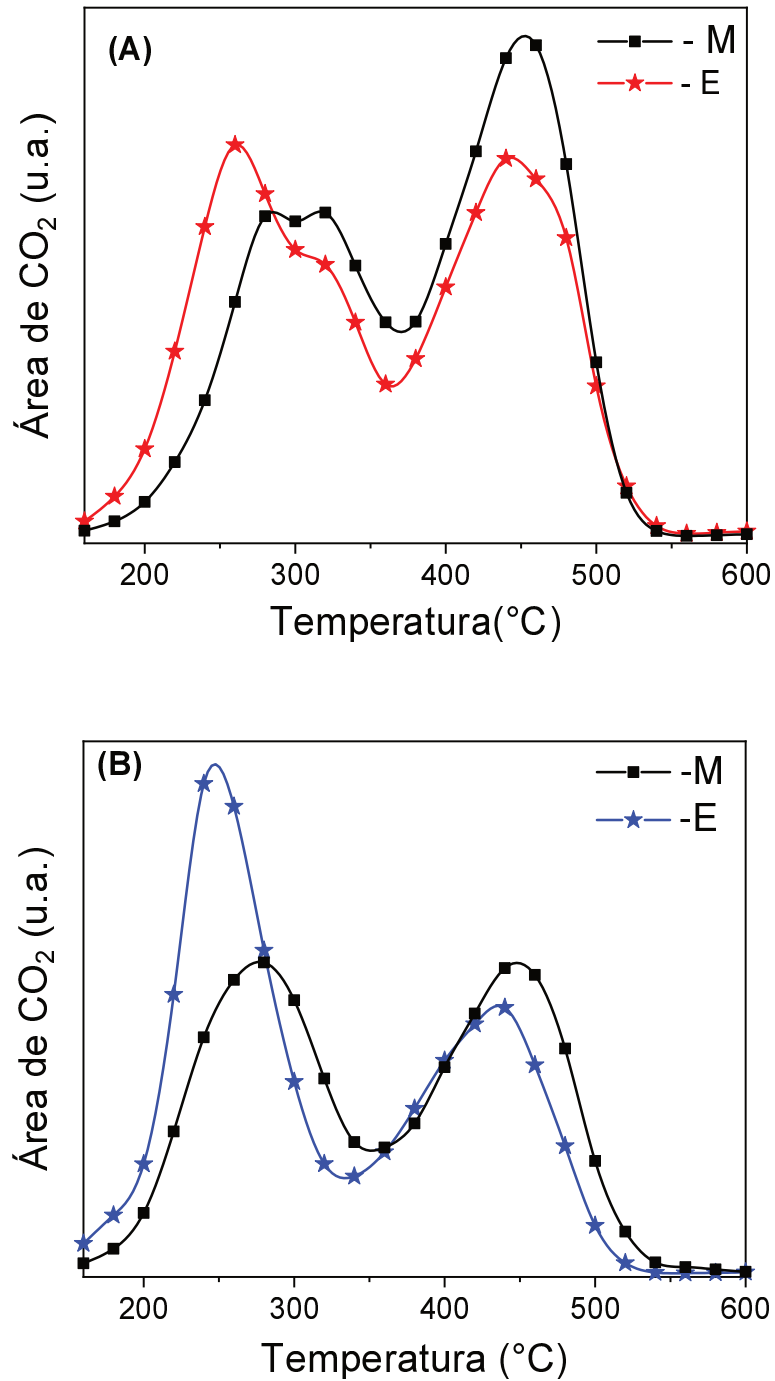


Figura 10. Perfiles de TPO de combustión de hollín sobre catalizadores localizados en diferentes posiciones de la carcasa. (A) Co₂₅Ce₇₅(0,30 - AC). (B) Mn₅₀Ce₅₀(0,30 - AC). -M: PCC posicionado en medio de la carcasa, -E: PCC en extremos (superior o inferior) de la carcasa.

Tabla 8. Valores de temperatura de máxima velocidad de combustión de HC y hollín para diferentes catalizadores ubicados en distintas posiciones dentro de la carcasa metálica del ensayo 2.

Catalizador		T _{máx} HCs (°C)	T _{máx.} hollín (°C)	A ₁ (x10 ⁶)	A ₂ (x10 ⁶)	100*A ₁ /A ₂
Co25Ce75(0,30 – AC)	E	260	443	1,16	1,02	114
	M	283	451	1,28	1,31	98
Mn50Ce50(0,30 – AC)	E	247	435	1,35	1,06	127
	M	275	447	1,19	1,16	103

A₁: área bajo la curva del pico atribuido a la combustión de HCs.

A₂: área bajo la curva del pico atribuido a la combustión de hollín.

Se observó que, para los catalizadores ubicados en los extremos de la carcasa, la proporción de HC quemada fue mayor a la de hollín (relación de áreas mayor a 100), mientras que para los catalizadores ubicados en el centro de la carcasa la proporción entre HC y hollín fue similar.

Por otra parte, en cuanto al desempeño catalítico se observó un pequeño corrimiento del máximo en la velocidad de combustión hacia menores temperaturas (< 10°C) cuando el catalizador se localizó en los extremos de la carcasa (donde la proporción de HC acumulada fue mayor que la de hollín), lo cual indica que no hay una influencia significativa de la posición de los papeles dentro de la carcasa en su desempeño. Sin embargo, la influencia fue notable en la combustión de HC. Al observar el primer pico, en ambos catalizadores la temperatura de máxima velocidad de combustión de HC para los catalizadores dispuestos en los extremos es menor a la de los HC de los catalizadores ubicados en el medio (diferencia > 20°C). Además, en ambos extremos la proporción de HC es mucho mayor que en el medio de la carcasa, lo cual podría estar asociado a la posible diferencia de temperatura en ambas regiones (la posibilidad de que en la temperatura en el centro de la carcasa sea mayor que en los extremos permitiría una mayor desorción de los HCs que en esta última región).

7.3.1.3 Ensayo N° 3

Para un tercer ensayo se prepararon catalizadores basados en Mn-Ce y Co-Ce con agregado de ácido cítrico con el fin de completar los estudios sobre las series de catalizadores analizadas en capítulos anteriores (a escala laboratorio) y comparar los desempeños de los óxidos mixtos. Además, se realizó una preparación por duplicado de dos catalizadores, para evaluar la influencia de la posición del papel dentro de la carcasa en la performance catalítica.

En la Tabla 9 se presentan las características de los catalizadores empleados para el ensayo N° 3 con el peso del papel cerámico empleado como sustrato y sus respectivos valores de ganancia en peso de catalizador.

Tabla 9. Catalizadores preparados y su respectiva ganancia en peso (%) para el ensayo N°3.

Catalizador	PC (g)	Ganancia en peso (%) *
Mn25Ce75(0,30-AC)-M	11,48	9,76
Mn25Ce75(0,30-AC)-E	11,47	6,98
Mn75Ce25(0,30-AC)-M	11,33	9,27
Mn75Ce25(0,30-AC)-E	11,64	7,13
Mn0Ce100(0,30-AC)-M	11,35	6,52
Mn0Ce100(0,30-AC)-E	11,36	5,72
Co100Ce0(0,15 – AC)	11,32	1,08
Co100Ce0(0,30 – AC)	11,19	3,84
Papel cerámico	11,13	-

-M: PCC posicionado en medio de la carcasa,
-E: PCC en extremos (superior o inferior) de la carcasa.

En la Figura 11 se muestra el diseño del interior de la carcasa metálica con los papeles empleados y su correspondiente posición.

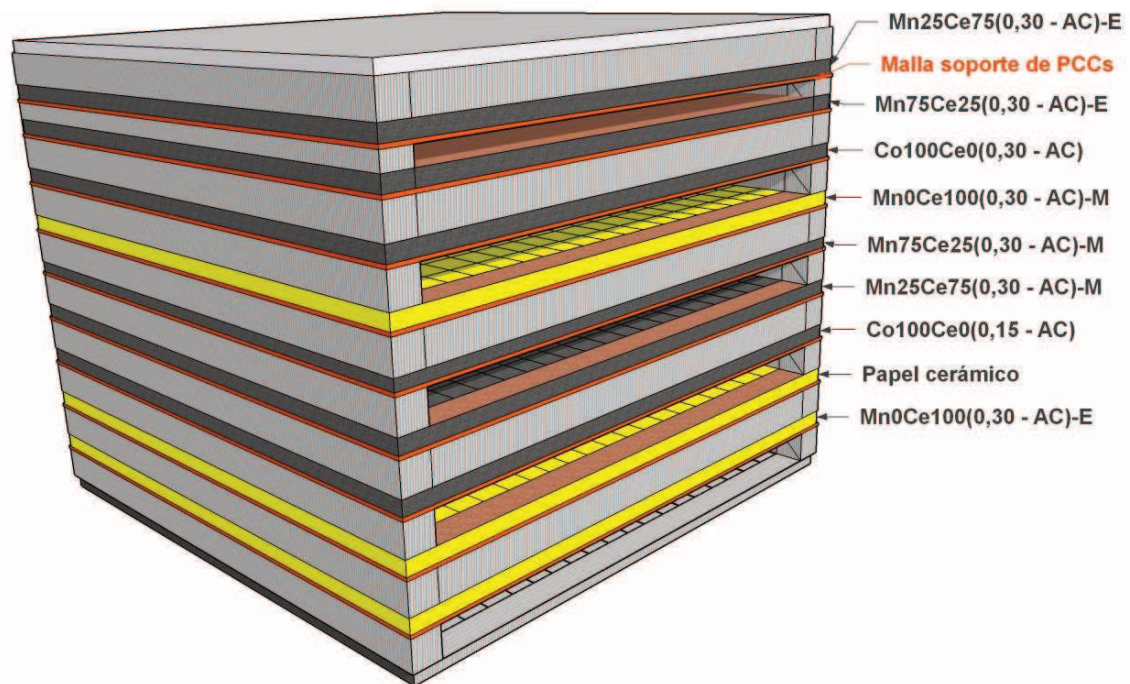


Figura 11. Disposición de papeles cerámicos catalíticos dentro de la carcasa metálica para el tercer ensayo en banco de pruebas.

Los valores de opacidad obtenidos para este ensayo se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados del tercer ensayo en banco de pruebas.

Aceleración N°	Opacidad máxima	Opacidad (%)
1	0,11	2
2	0,19	4
3	0,11	2
4	0,11	2
5	0,10	2
6	0,10	2
7	0,17	3
8	0,10	2
9	0,10	2
10	0,13	3
11	0,16	3
12	0,15	3
13	0,25	5
14	0,12	2
15	0,17	3
16	0,13	3

Para este ensayo, se obtuvo un valor de opacidad máxima promedio de **0,14 m⁻¹**. Este valor es notablemente inferior al obtenido para los ensayos anteriores. Esta diferencia podría deberse a que en este ensayo la mayoría de los catalizadores empleados fueron basados en Mn-Ce, los cuales resultaron más compactos en su estructura final que los basados en Co-Ce.

En la Tabla 11 se presentan los valores de temperatura de máxima velocidad de combustión del quemado de HCs y hollín obtenidos en el banco de pruebas.

***Tabla 11.** Valores de temperatura de máxima velocidad de combustión de HCs y hollín diésel para diferentes catalizadores ubicados en distintas posiciones dentro la carcasa metálica del ensayo 3.*

Catalizador		T _{máx} HCs (°C)	T _{máx.} hollín (°C)
Mn25Ce75(0,30-AC)	E	312	450
	M	326	436
Mn75Ce25(0,30-AC)	E	320	465
	M	305	445
Mn0Ce100(0,30-AC)	E	294	453
	M	324	496
Co100Ce0(0,15 – AC)		356	467
Co100Ce0(0,30 – AC)		299	401
Papel cerámico		300	500

Para el catalizador que sólo contiene CeO₂ en su formulación, la posición de los papeles no sólo influyó en la cantidad y temperatura de quemado de HC adsorbidos, sino que también afectó el desempeño catalítico del sistema en la combustión de hollín, ya que la temperatura de máxima velocidad de combustión fue más baja para el catalizador situado en el extremo de la carcasa. Este comportamiento podría deberse a un efecto de diseño de la carcasa. Como se observa en la Figura 12, las relaciones de áreas (HCs/hollín) son similares en ambas partes de la carcasa, siendo la concentración de HCs mayor a la de hollín. Sin embargo, podría ser que en los extremos de la carcasa se concentren partículas más livianas y fáciles de quemar. Por ello,

ocurriría la disminución en la $T_{\text{máxHC}}$ y la consecuente disminución de la $T_{\text{máxHollín}}$, considerando que el CeO_2 es un excelente catalizador para la combustión de compuestos orgánicos volátiles [6].

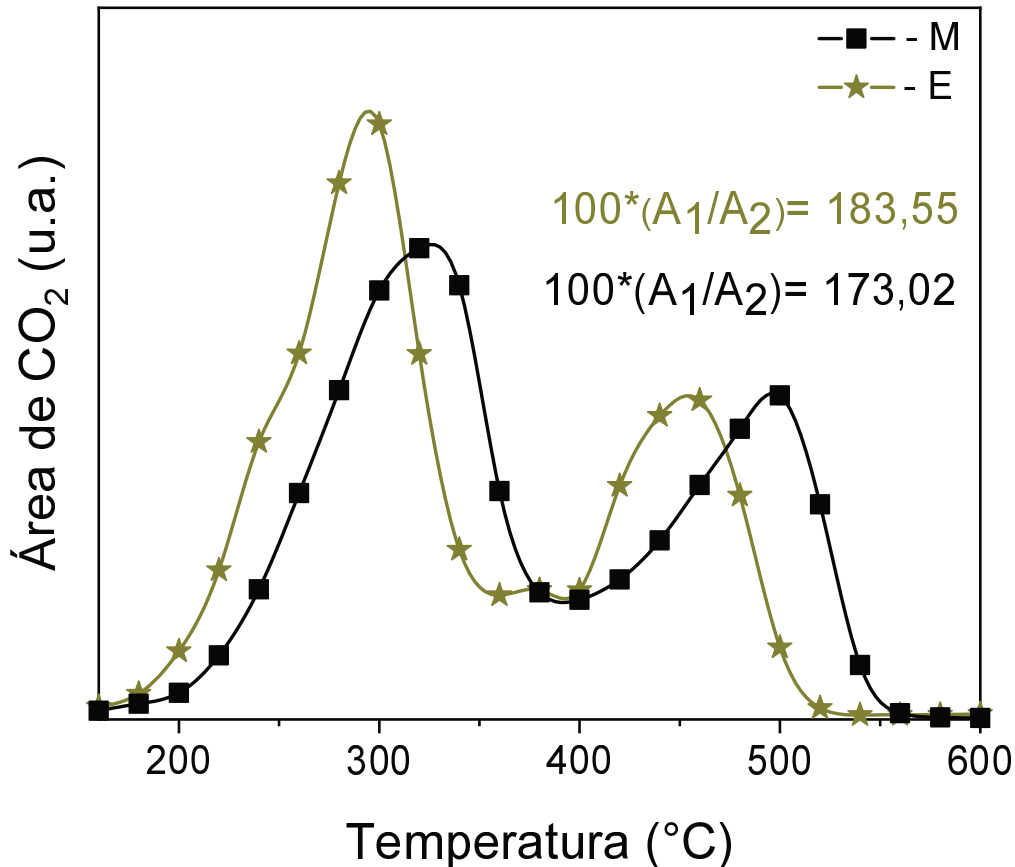


Figura 12. Perfiles de TPO de combustión del hollín de banco de pruebas para el catalizador $\text{MnO/Ce}_{100}(0,30 - \text{AC})$ ubicado en diferentes posiciones de la carcasa metálica.

A_1 : área bajo la curva del pico atribuido a la combustión de HCs.

A_2 : área bajo la curva del pico atribuido a la combustión de hollín.

En las Tablas 12 y 13 se resumen los valores de temperatura de máxima velocidad de combustión correspondientes a los sistemas basados en Co-Ce y Mn-Ce preparados con el agregado de ácido cítrico, respectivamente.

Para los sistemas basados en Co-Ce (Tabla 12) se observó una mejora en el rendimiento catalítico de la combustión de hollín y de HC adsorbidos al aumentar la concentración de Co (de $0,15$ a $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$) y/o agregar Ce a la formulación. Además, se vio que una mayor proporción de CeO_2 disminuyó la temperatura de máxima velocidad de combustión de los HC adsorbidos, en concordancia con lo observado para los catalizadores preparados en ausencia

de ácido cítrico. Sin embargo, no se observó una mejora en el desempeño en aquellos sistemas preparados en presencia de ácido cítrico respecto a los que sólo se prepararon con agua pura.

En resumen, el ácido cítrico no produjo mejoras en el desempeño catalítico de los sistemas preparados a escala banco de pruebas. Además, el mejor rendimiento en cuanto a la combustión de hollín y de HCs lo tuvo el catalizador Co25Ce75(0,30 – AC).

Tabla 12. Resultados catalíticos para sistemas de Co-Ce preparados con y sin ácido cítrico.

Catalizador	T _{máx} HCs (°C)	T _{máx.} hollín (°C)
Co100Ce0(0,15 – AC)	356	467
Co100Ce0(0,15 – W)	360	468
Co100Ce0(0,30 – AC)	299	401
Co100Ce0(0,30 – W)	337	442
Co75Ce25(0,30 – AC)	320	457
Co75Ce25(0,30 – W)	335	437
Co50Ce50(0,30 – AC)	337	478
Co50Ce50(0,30 – W)	333	440
Co25Ce75(0,30 – AC)-M	284	451
Co25Ce75(0,30 – AC)-E	260	443
Co25Ce75(0,30 – W)-E	270	429
Papel cerámico	298	496

Tabla 13. Resultados catalíticos para sistemas de Mn-Ce preparados con ácido cítrico. (E: Extremo, M: Medio).

Catalizador		$T_{\text{máx}}$ HCs (°C)	$T_{\text{máx.}}$ hollín (°C)
Mn100Ce0(0,15 – AC)		285	455
Mn100Ce0(0,30 – AC)		297	470
Mn75Ce25(0,30 – AC)	E	320	465
	M	305	445
Mn50Ce50(0,30 – AC)	E	247	430
	M	275	449
Mn25Ce75(0,30 – AC)	E	312	450
	M	326	436
Mn0Ce100(0,30 – AC)	E	294	453
	M	324	496

Para los sistemas basados en Mn-Ce, el catalizador Mn50Ce50(0,30 – AC) presentó mejor rendimiento catalítico, en concordancia con los resultados obtenidos en escala laboratorio.

Se observó una considerable influencia de la posición del papel dentro de la carcasa en el desempeño catalítico, notándose que aquellos PCC localizados en los extremos quemaron los HCs adsorbidos a menor temperatura y concentraron una mayor proporción de HCs con respecto al hollín sobre su superficie. Con ello se puede inferir que sobre estos PCC se depositó una mayor cantidad de HCs más fáciles de quemar que en los catalizadores alojados en el centro de la carcasa, donde debido al alto caudal este tipo de compuestos puede sufrir algún grado de arrastre.

Para ambos sistemas, se observa que el incremento de la concentración de Mn o Co, o el agregado de cerio a la formulación mejoran el desempeño catalítico de los papeles en la combustión de hollín.

Pudimos observar que el CeO₂ beneficia el quemado de HCs (Figura 6B), lo cual favorecería el quemado de hollín. Sin embargo, se observó que los catalizadores mixtos (Mn-Ce o Co-Ce) presentaron mejor desempeño en la combustión de hollín, comportamiento atribuido a la combinación de la

capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno y las propiedades redox de los metales de transición.

7.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Se diseñó una carcasa metálica que permite alojar hasta nueve papeles cerámicos catalíticos y adaptarlos al tubo de escape de un motor diésel comercial, instalado en un banco de pruebas.

A partir de las Prácticas Recomendadas J1667 de la SAE se evaluaron papeles cerámicos catalíticos como filtros de partículas mediante sucesivas aceleraciones instantáneas. Para cada ensayo realizado, se obtuvieron valores de opacidad, representativos de la capacidad de filtración de los papeles cerámicos catalíticos. Los valores obtenidos, en comparación con aquellos límites regulatorios para motores diesel pesados, resultaron prometedores para la aplicación de estos sistemas fibrosos como filtros de partículas.

Esos ensayos permitieron la posterior evaluación catalítica de los sistemas en la combustión de hollín generado por el motor diesel.

Los sistemas basados en Co-Ce preparados en escala banco de pruebas, se evaluaron en la combustión de hollín incorporado a partir de la suspensión o generado por el motor. En el primer caso, se observó una tendencia similar a la obtenida en los papeles preparados a escala laboratorio e impregnados con la misma suspensión. El agregado de Ce a la formulación mejoró en rendimiento catalítico en la combustión de hollín, respecto a cuando sólo se usa cobalto, al igual que el uso de solventes de menor tensión superficial. Este comportamiento indica que el método de impregnación de precursores catalíticos se pudo escalar logrando reproducibilidad en las propiedades catalíticas de los sistemas preparados.

Por otra parte, en los perfiles de combustión de hollín impregnado en el banco de pruebas se observó la presencia de otro pico de CO₂ a menor temperatura (entre 200°C y 350°C), que se atribuyó a hidrocarburos adsorbidos.

Los resultados catalíticos indicaron que la impregnación con precursores disueltos en agua pura mostró mejores resultados (mayor distribución del catalizador en el volumen del sustrato cerámico).

Se observó además una considerable influencia de la posición de los PCC dentro de la carcasa en el desempeño catalítico y en la relación de HC adsorbidos y hollín. Los papeles localizados en los extremos de la carcasa (-E) presentaron mayor proporción de HC adsorbidos que los correspondientes ubicados en la parte central de la carcasa.

Se evaluó además el desempeño catalítico de los sistemas basados en Co-Ce y Mn-Ce preparados con ácido cítrico. Para ambos casos, al igual que lo obtenido para los sistemas análogos en escala laboratorio, se observó que el agregado de Ce a la formulación mejoró el desempeño catalítico en la combustión del hollín lo cual puede estar asociado al hecho de que, como se mencionó anteriormente, el CeO_2 es un excelente agente de combustión de HC y, la combustión de los mismos podría generar puntos calientes locales que favorecerían a la combustión del hollín. Sin embargo, comparando los sistemas basados en Co-Ce no se observó la misma tendencia obtenida a escala laboratorio, donde el agregado de ácido cítrico mejoró el desempeño catalítico. Este comportamiento podría deberse a que el uso de solventes de menor tensión superficial no permitió la impregnación completa del papel cerámico.

7.5 REFERENCIAS

- [1] C. Milone, M. Grazia, A. Maria, Catalytic combustion of diesel soot over metal oxide catalysts, 11 (1997) 217–231.
- [2] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, Appl. Catal. B Environ. 50 (2004) 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.004>.
- [3] N.A. Sacco, E.D. Banús, J.P. Bortolozzi, V.G. Milt, E.E. Miro, Ultrasound-Assisted Deposition of Co – CeO₂ onto Ceramic Micro fibers to Conform Catalytic Papers: Their Application in Engine Exhaust Treatment, ACS Omega. 3 (2018) 18334–18342. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02949>.
- [4] G. Qi, R.T. Yang, R. Chang, MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by coprecipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures, Appl. Catal. B Environ. 51 (2004) 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.023>.
- [5] W. Esteve, H. Budzinski, E. Villenave, Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles . Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a, Atmos. Environ. 40 (2006) 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.053>.
- [6] E. Oxidation, D. Delimaris, T. Ioannides, Intrinsic Activity of MnO_x-CeO₂ Catalysts in, (2017). <https://doi.org/10.3390/catal7110339>.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS

8.1 CONCLUSIONES

En este trabajo de Tesis se prepararon papeles cerámicos catalíticos para la remoción de material particulado de las corrientes gaseosas emitidas por motores diésel. La metodología de trabajo abarcó el estudio de los catalizadores desde escala laboratorio a escala banco de pruebas.

El primer estudio permitió evaluar el desempeño de las diferentes fases activas empleadas en la combustión de material particulado, así como también se pudieron seleccionar las mejores formulaciones para su escalado y evaluación posterior en el banco de pruebas.

8.1.1 Preparación de papeles cerámicos

Los papeles cerámicos, empleados como sustrato en la conformación de los catalizadores, se prepararon a partir de una técnica de fabricación de papeles celulósicos convencionales mediante el reemplazo de cierta proporción de fibras celulósicas por fibras cerámicas y agregando un agente ligante (nanopartículas de óxido de cerio) que les confirió propiedades físicas adecuadas para su posterior aplicación. La variación de la proporción de ligante influyó considerablemente en las propiedades físicas (resistencia mecánica y rigidez) de las estructuras cerámicas.

8.1.2 Preparación de papeles cerámicos catalíticos

El método de spray húmedo, desarrollado y optimizado para la impregnación de los sustratos cerámicos resultó apropiado para la generación de catalizadores empleados en la oxidación de hollín diésel. La modificación de la tensión superficial de las soluciones de impregnación mejoró la distribución del mismo sobre las fibras cerámicas, posibilitando un mayor contacto hollín-catalizador a escala laboratorio. Esto influyó directamente en la performance catalítica de los mismos.

Por otra parte, el uso de ácido cítrico como agente dispersante generó una mejora en la distribución de los óxidos catalíticos sobre los sustratos, así

como también favoreció la formación de especies más activas de Mn, en los catalizadores Mn-Ce.

Los sistemas catalíticos sintetizados basados en Co-Ce y Mn-Ce, mostraron elevada actividad catalítica en la combustión de hollín diésel. Para ambas formulaciones, los catalizadores mixtos resultaron más activos que los correspondientes óxidos puros mostrando una sinergia entre los óxidos empleados.

8.1.3 Escalado de la preparación de papeles cerámicos catalíticos

El escalado del método de preparación, mediante el uso de un nebulizador de uso continuo y la adaptación del soporte para los sustratos, permitió la generación de sistemas aplicables en la filtración de material particulado generado por un motor diésel en un banco de pruebas.

Si bien se obtuvieron catalizadores con cargas metálicas y especies químicas similares a las obtenidas a escala laboratorio, las variables de impregnación (tensión superficial y agregado de ácido cítrico) influyeron fuertemente en la distribución de la fase catalítica en el espesor de los papeles cerámicos.

El recubrimiento a través del espesor de los sustratos resultó directamente proporcional al incremento en la tensión superficial de la solución de precursores, resultando en un cubrimiento total cuando se utilizó agua durante la impregnación (caso contrario a la escala de laboratorio). Este aspecto, conjuntamente con la diferente naturaleza del hollín empleado en ambas escalas y el método de deposición del mismo, reflejó una diferencia en la performance catalítica de los mismos sistemas en las diferentes escalas.

8.1.4 Ensayos en banco de pruebas

Los ensayos realizados en el banco de pruebas demostraron la eficiencia de los papeles cerámicos catalíticos como filtros de partículas. Esto permitió obtener valores de opacidad (indicativos de la cantidad de material particulado en los gases de escape) menores a los establecidos en las normas

medioambientales. Además, los valores de caída de presión generados por el filtro diseñado fueron relativamente bajos comparados con los registrados en filtros comerciales (monolitos cerámicos).

En resumen, considerando los resultados obtenidos durante el trabajo de Tesis, se puede concluir que los papeles cerámicos catalíticos resultan prometedores para ser aplicados como filtros de partículas diésel.

8.2 ACTIVIDADES FUTURAS

En relación a la formulación de los catalizadores, ameritaría un estudio más exhaustivo del sistema Mn-Ce teniendo en cuenta su rendimiento catalítico depende tanto de la relación Mn/Ce como del método empleado para su obtención.

Los ensayos en banco de pruebas sólo reflejaron la capacidad de filtración de los catalizadores estructurados, debido a que la temperatura de la carcasa no se elevó lo suficiente como para que los catalizadores participen en la combustión del material particulado. Por ello, se propone como actividades futuras:

En una primera medida precalentar el filtro catalítico por medio de un sistema eléctrico diseñado para tal propósito, con el fin de que el filtro alcance la temperatura de trabajo habitual.

En una segunda etapa, adosar al motor diésel un motor de corrientes parásitas que permita generar carga. Con ello, se alcanzarían temperaturas de gases de escape y del filtro, cercanas a las que poseen los sistemas en condiciones de conducción del motor. Conjuntamente permitirá evaluar la capacidad de regeneración de los diferentes papeles cerámicos catalíticos.

Finalmente, sería interesante realizar ensayos de estabilidad catalítica y mecánica de los PCCs frente a diferentes condiciones de cargas y transición entre ellas.