

Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química



**CONTAMINACIÓN AMBIENTAL  
ANÁLISIS Y MITIGACIÓN/REMOCIÓN DE MATERIAL  
PARTICULADO (MP) Y COMPUESTOS ORGÁNICOS  
VOLÁTILES (COVs) Y SEMIVOLÁTILES (COSVs)**



**Tesis Doctoral**

**Lic. Jorge Esteban Colman Lerner**

**La Plata, Febrero 2013**



El presente trabajo, desarrollado en los laboratorios de la Planta Piloto Multipropósito (PLAPIMU), dependiente de la Comisión de Investigaciones Científicas, Provincia de Buenos Aires, en los laboratorios del Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIMA) dependiente de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP y en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge Ronco (CINDECA) dependiente del CONICET y de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, bajo la dirección de los Doctores Andrés Porta y Jorge E. Sambeth, constituye la tesis doctoral que elevo a consideración de las autoridades correspondientes para optar por el título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

La Plata, Febrero del 2013



## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a *Sil*, a quien amo y adoro, por compartir esta vida a mi lado.

A mis padres, hermanos y tíos, por apoyarme tanto en la carrera de Licenciatura en Química como en el camino hacia la obtención del Doctorado.

A los Doctores Andrés Porta y Jorge Sambeth, por sus estímulos, apoyo y confianza brindados a lo largo de todo el trabajo de investigación.

A los Doctores Horacio Thomas y Andrés Peluso por su tiempo y asesoramiento en mis primeros pasos en la catálisis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el financiamiento de las becas con las cuales pude concretar este trabajo de tesis.

A mis compañeros de “*casita*”, Yanina, Lucila y Marcos, por su amistad y las ideas y momentos compartidos.

A Enrique Cabiglia por la construcción del extractor-reactor a escala piloto utilizado para el trabajo de investigación.

A la Doctora Daniela Lick, por sus medidas de ATG (Análisis Termogravimétrico).

A la Doctora Agustina Campesi, por su colaboración en la realización de los cálculos para la aplicación de un intercambiador de calor al sistema bajo estudio.

A mis compañeros de la Cátedra de Química Analítica Instrumental por su amistad.



# INDICE

<b>Capítulo 1. Introducción a la problemática ambiental (COVs, COSVs y MP) .....</b>	<b>11</b>
1.1. Objetivos. ....	13
1.2. Estructura de la Tesis. ....	14
1.3. Compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos orgánicos semivolátiles (COSVs) y material particulado (MP). ....	15
1.4. Métodos de eliminación de COVs, COSVs y MP.....	16
1.5. Referencias Bibliográficas. ....	21
<b>Capítulo 2. Introducción a los catalizadores soportados. ....</b>	<b>25</b>
2.1. Manganeso, Cerio y Platino como catalizadores.....	27
2.1.1. Manganeso .....	27
2.1.2. Cerio.....	38
2.1.3. Platino. ....	47
2.2. Estructuras catalíticas.....	50
2.2.1. Métodos de preparación de estructuras catalíticas .....	56
2.3. Referencias bibliográficas. ....	59
<b>Capítulo 3. Metodología de muestreo y análisis de COVs, HAPs y MP.....</b>	<b>69</b>
3.1. Muestreo de COVs.....	71
3.1.1. Muestreo intramuros. Procedimiento experimental. ....	72
3.1.2. Muestreo extramuros. Procedimiento experimental.....	72
3.1.3. Análisis de COVs por cromatografía gaseosa con detección FID. Procedimiento experimental. ....	73
3.2. Muestreo de MP .....	76
3.2.1. Muestreo intramuros .....	77
3.2.2. Muestreo extramuros.....	78
3.2.3. Análisis de HAPs asociados al MP por cromatografía líquida de alta resolución con detección de fluorescencia. Procedimiento experimental. ....	78
3.3. Referencias bibliográficas. ....	80
<b>Capítulo 4. Síntesis y caracterización de los catalizadores soportados. ....</b>	<b>83</b>

4.1. Preparación Catalizadores soportados sobre estructuras monolíticas.....	85
4.1.1. Impregnación de monolitos cerámicos.....	86
4.1.1.1. Catalizador de Manganeso.....	86
4.1.1.2. Catalizador de Platino.....	87
4.1.1.3. Catalizadores de Cerio.....	87
4.1.1.4. Catalizador de Platino y Manganeso.....	87
4.1.1.5. Catalizador de Cerio y Manganeso.....	88
4.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	88
4.2.1. Determinación de superficie específica.....	88
4.2.1.1. Procedimiento experimental.....	89
4.2.2. Difracción de rayos X.....	89
4.2.2.1. Teoría.....	90
4.2.2.2. Procedimiento experimental.....	91
4.2.3. Espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS).....	92
4.2.3.1. Teoría.....	92
4.2.3.2. Procedimiento experimental.....	93
4.2.4. Microscopía electrónica de barrido.....	93
4.2.4.1. Teoría.....	94
4.2.4.2. Principio de funcionamiento.....	95
4.2.4.3. Procedimiento experimental.....	96
4.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa.....	96
4.2.5.1. Teoría.....	97
4.2.5.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS).....	99
4.2.5.3. Procedimiento experimental.....	100
4.2.6. Reducción térmica programada (RTP).....	100
4.2.6.1. Procedimiento experimental.....	101
4.2.7. Test de adherencia.....	101



4.2.8. Determinación de Acidez Superficial en Materiales Sólidos Mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina .....	102
4.2.8.1. Procedimiento experimental.....	103
4.2.9. Determinación de conductividad eléctrica .....	103
4.3. Actividad catalítica.....	104
4.3.1. Descripción del equipo.....	104
4.3.2. Actividad catalítica frente a COVs. Procedimiento experimental.....	106
4.3.3. Actividad catalítica frente a MP. Procedimiento experimental.....	108
4.3.3.1. Ensayo de actividad catalítica frente a MP en reactor.....	108
4.3.3.2. Análisis termo gravimétrico sobre monolitos con Carbón activado.....	109
4.3.4. Curvas de calibración cromatográficas. ....	110
4.4. Referencias bibliográficas. ....	113
<b>Capítulo 5. Niveles de contaminantes. Resultados y discusión.....</b>	<b>117</b>
5.1. Introducción .....	119
5.2. Niveles Intramuros .....	119
5.2.1. COVs.....	119
5.2.2. MP y HAPs.....	127
5.3. Niveles Extramuros .....	129
5.3.1. COVs.....	129
5.3.2. MP y HAPs.....	135
5.4. Referencias bibliográficas. ....	136
<b>Capítulo 6. Catalizadores de Platino, Manganeso y Cerio soportados sobre monolitos cerámicos. Resultados y Discusión. ....</b>	<b>139</b>
6.1. Introducción .....	141
6.2. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	141
6.2.1. Determinación de Pt y Mn por espectroscopia de absorción atómica.....	141
6.2.2. Superficie específica .....	142
6.2.3. Difracción de rayos X. ....	142
6.2.4. XPS .....	143

6.2.5. Microscopía electrónica de barrido .....	146
6.2.7. Reducción térmica programada (RTP).....	157
6.2.8. Test de adherencia.....	158
6.2.9. Determinación de Acidez Superficial mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina .....	158
6.2.10. Determinación de conductividad eléctrica. ....	161
6.2.11. Resumen de caracterización fisicoquímica de los catalizadores soportados.....	161
6.3. Actividad catalítica.....	163
6.3.1. Actividad catalítica respecto a los COVs en forma individual.....	163
6.3.2. Actividad catalítica respecto a mezclas binaria de COVs.....	175
6.3.3. Actividad catalítica respecto a mezcla compleja de COVs.....	183
6.3.4. Test de estabilidad frente a mezcla compleja de COVs .....	186
6.3.5. Actividad catalítica respecto a MP.....	187
6.3.5.1. Ensayo de actividad catalítica frente a MP (CB) en reactor catalítico. ....	187
6.3.5.2. Análisis termo gravimétrico sobre monolitos con Carbón activado.....	188
6.3.6. Cálculo de CO <sub>2</sub> equivalente .....	190
6.3.7. Discusión.....	200
6.4. Referencias Bibliográficas .....	202
<b>Capítulo 7. Análisis de riesgo asociado.....</b>	<b>207</b>
7.1. Life Time Cancer Risk “LCR” .....	209
7.2. Hazard quotient “HQ” .....	213
7.3. Riesgo asociado a la exposición a MP <sub>10</sub> “HR” .....	215
7.4. Referencias bibliográficas. ....	217
<b>Capítulo 8. Conclusiones.....</b>	<b>219</b>
<b>Apendice 1. Espectros XPS de los catalizadores soportados .....</b>	<b>227</b>

## **Capitulo 1. Introducción a la problemática ambiental (COVs, COSVs y MP)**



## 1.1. Objetivos.

Objetivos Generales:

- Analizar la presencia de COVs, HAPs y MP en distintos lugares de trabajo donde se usan extractores de aire para renovar el ambiente.
- Desarrollar y aplicar una tecnología para lograr la eliminación de los COVs y MP antes de ser eliminados al exterior.

Objetivos Específicos:

- Caracterizar la contaminación del aire extramuros incluyendo como parámetros de calidad el material particulado (MP) respirable y/o inhalable (MP<sub>10</sub>, MP<sub>2.5</sub>), los compuestos orgánicos semivolátiles (HAPs) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs).
- Caracterización del aire intramuros de empresas PyMEs: determinación cualitativa y cuantitativa de los principales compuestos presentes en cada una de las actividades. Entre estas se destacan: tintorerías, imprentas y fotocopiadoras, talleres mecánicos y de chapa y pintura, talleres textiles, laboratorios de análisis químicos, locales de fotocopia y casas de comidas rápidas.
- Desarrollar y optimizar tecnologías para la eliminación y/o disminución de los contaminantes detectados intramuros, basados en sistemas catalíticos, que puedan ser aplicables en los procesos específicos de las empresas estudiadas. Como fases activas se han analizado Pt, óxido de manganeso, óxido de cerio y sistemas mixtos de platino/óxido de manganeso y óxido de cerio/óxido de manganeso soportado sobre estructuras monolíticas cerámicas. La finalidad de este desarrollo es primero eliminar los COVs del aire interior, mediante el

extractor, y por otro que antes de ser venteados al exterior sean tratados catalíticamente y eliminados/mitigados.

## **1.2. Estructura de la Tesis.**

Sobre la base de lo expuesto anteriormente, este trabajo de tesis estará dividido en 8 capítulos:

En el capítulo 1 se introduce la problemática de los COVs, HAPs y el MP, así como también los distintos métodos de eliminación haciendo énfasis en el uso de catalizadores para la eliminación de dichos contaminantes.

En el capítulo 2 se realiza una introducción en particular a los catalizadores usados en esta tesis (platino, óxidos de manganeso y óxidos de cerio) y en particular al sistema de catalizadores soportados sobre estructuras monolíticas.

En el capítulo 3 se describen las distintas metodologías para el muestreo y análisis de COVs, HAPs y MP.

En el capítulo 4 se describe la metodología para la preparación de los distintos catalizadores soportados sobre estructuras monolíticas junto a las técnicas de caracterización empleadas.

En el capítulo 5 se describen los resultados de los muestreos de COVs, HAPs y MP en el aire extramuros de la región estudiada y en el aire intramuros de las diferentes pequeñas y medianas empresas (PyMEs).

En el capítulo 6 se describe la caracterización fisicoquímica y los resultados de la medida de actividad catalítica de los diferentes catalizadores soportados utilizados.

En el capítulo 7 se aplican diferentes índices que tienen en cuenta el riesgo asociado a la exposición de los diferentes contaminantes estudiados, tanto a los niveles de contaminación extramuros e intramuros. A su vez se aplicarán los mismos índices,

respecto al aire intramuros, a partir de la aplicación de la tecnología de eliminación de contaminantes utilizada en esta tesis, para así evaluar el cambio en los niveles de riesgo a la salud en ambiente laboral.

Finalmente en el capítulo 8 se recogen las conclusiones generales del trabajo realizado.

### **1.3. Compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos orgánicos semivolátiles (COSVs) y material particulado (MP).**

Estudios epidemiológicos recientes evidencian cómo la exposición crónica a contaminantes relacionados a la contaminación del aire urbano e industrial tales como material particulado en suspensión (MP), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), compuestos orgánicos volátiles (COVs), SO<sub>2</sub>, ozono y NO<sub>x</sub>, producen efectos adversos al desarrollo y la función pulmonar, además del incremento de la morbilidad respiratoria, expresada frecuentemente como diagnóstico de asma o enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC), y un incremento de la mortalidad, principalmente en niños. En particular, los compuestos volátiles orgánicos (COVs) comprenden un grupo importante de contaminantes de aire. Entre éstos podemos mencionar al benceno, tolueno, xilenos, hexano, heptano, cloroformo, tricloroetano y percloroetano y el ciclohexano. La exposición a los COVs está asociada con efectos a nivel respiratorio y alergias, y por otro lado constituyen una de las principales fuentes de ozono troposférico, un conocido irritante de las vías respiratorias (1-10). Asimismo varios COVs pueden clasificarse como carcinogénicos tales como 1,3- butadieno, benceno y percloroetileno.

Desde el punto de vista del cambio climático los COVs contribuyen de dos maneras (11):

- Una contribución principal derivada del efecto directo si el COV es un hidrocarburo halogenado, debido a su vida media atmosférica y a sus propiedades de absorción de radiación infrarroja en su valor de “GWP” (Global Warming Potentials) o en forma indirecta si es un hidrocarburo debido a su reactividad atmosférica para generar gases de efecto invernadero.
- Una contribución secundaria es a partir del CO<sub>2</sub> resultante de la degradación de cada COV determinado por la cantidad de átomos de carbonos presentes en el COV.

Por su parte los HAPs (hidrocarburos aromáticos policíclicos) son contaminantes ambientales extendidos y muchos de ellos son conocidos como cancerígenos (12) y compuestos mutagénicos. Los HAPs reconocidos como cancerígenos se asocian sobre todo con material particulado (13). Estos compuestos orgánicos son producidos por las reacciones de elevada temperatura, tales como la combustión incompleta y la pirolisis de los combustibles fósiles y otros materiales orgánicos. Se someten a la descomposición térmica y reaccionan con un número de productos químicos atmosféricos que producen derivados, que pueden ser más tóxicos que los compuestos originales, tales como los nitro-HAPs (14).

#### **1.4. Métodos de eliminación de COVs, COSVs y MP.**

Las técnicas de tratamientos de COVs, COSVs (Compuestos Orgánicos Semivolátiles) y MP más importantes son la incineración, la oxidación catalítica, la adsorción, la condensación entre otros dependiendo de la concentración de COVs. Diferentes autores han propuesto la oxidación catalítica como una tecnología para eliminar compuestos orgánicos volátiles del aire interior (8,15-17). En este sentido, Centi et al. (18), señalan que “el desarrollo de la catálisis medioambiental innovadora es



también un factor crucial para alcanzar el objetivo de desarrollar nuevas industrias sostenibles” y se propuso la reducción de la contaminación en interiores como un nuevo campo de la catálisis.

Existen dos tipos de sistemas catalíticos que son utilizados para la oxidación destructiva de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles; (i) metales nobles como Pt, y Pd y (ii) óxidos de metales de transición simples o mixtos tales como óxidos de cromo, manganeso u hopcalitas y perovskitas (19,20). En la tabla 1.1 se muestran distintos sistemas catalíticos con sus respectivas  $T_{90}$  (temperatura necesaria para la conversión del 90 % del COV en la corriente gaseosa) para diferentes COVs encontrados en literatura.

Compuesto	Catalizador	Condiciones	T <sub>90</sub> (°C)	Referencia
Formaldehido	(1% p/p)Pt/TiO <sub>2</sub>	100ppm, O <sub>2</sub> 20%, flujo total 50 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> (He)	90	(21)
Formaldehido	(1% p/p)Pd/ TiO <sub>2</sub>	100ppm, O <sub>2</sub> 20%, flujo total 50 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> (He)	100	(21)
Formaldehido	(1% p/p)Au/ TiO <sub>2</sub>	100ppm, 20% O <sub>2</sub> , flujo total 50 mL min <sup>-1</sup> (He)	120	(21)
Tolueno	(1% p/p)Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000ppm, 9% O <sub>2</sub> , flujo total 120 mL min <sup>-1</sup> (He)	210	(22)
Benceno	0.1% Pt/3% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	375ppm, velocidad espacial 209 h <sup>-1</sup> (aire)	215	(23)
n-Hexano	0.1% Pt/3% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	410ppm, velocidad espacial 209 h <sup>-1</sup> (aire)	310	(23)
Benceno	γ-MnO <sub>2</sub>	250ppm, velocidad espacial 72000 h <sup>-1</sup> (aire)	200	(24)
Acetato de etilo	γ-MnO <sub>2</sub>	250ppm, velocidad espacial 72000 h <sup>-1</sup> (aire)	150	(24)
n-Hexano	γ-MnO <sub>2</sub>	250ppm, velocidad espacial 72000 h <sup>-1</sup> (aire)	180	(24)
Etanol	MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al (monolito de aluminio anodizado)	4000mg C m <sup>-3</sup> , velocidad espacial 3000 h <sup>-1</sup> (aire)	284	(25)
Acetato de etilo	MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al (monolito de aluminio anodizado)	4000mg C m <sup>-3</sup> , velocidad espacial 3000 h <sup>-1</sup> (aire)	360	(25)
Tolueno	MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al (monolito de aluminio anodizado)	4000mg C m <sup>-3</sup> , velocidad espacial 3000 h <sup>-1</sup> (aire)	422	(25)
Etanol	MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeCrAlloy (monolito)	4000mg C m <sup>-3</sup> , velocidad espacial 3000 h <sup>-1</sup> (aire)	206	(25)
Acetato de etilo	MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeCrAlloy (monolito)	4000mg C m <sup>-3</sup> , velocidad espacial 3000 h <sup>-1</sup> (aire)	231	(25)
Tolueno	MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeCrAlloy (monolito)	4000mg C m <sup>-3</sup> , velocidad espacial 3000 h <sup>-1</sup> (aire)	275	(25)

Tabla 1.1. Valores de T<sub>90</sub> para diferentes COVs con diferentes sistemas catalíticos

La oxidación catalítica de COVs y HAPs en forma individual ha sido ampliamente estudiada, sin embargo, hay pocos artículos acerca de la eliminación de mezclas, situación más representativa respecto al tratamiento “in situ” de aire contaminado en los procesos que ocurren con evaporación del disolvente (sistemas de secado rápido, imprentas, talleres de pintura, etc.), en donde la corriente de gas contiene mezclas de compuestos orgánicos volátiles que generalmente son de composición variable.

En general se observa que la eliminación de un COV individual difiere a su oxidación estando en una mezcla de compuestos, atribuyéndose este efecto a la interacción de las diferentes especies orgánicas con el catalizador. En estudios de la oxidación de o-xileno y metilisobutilcetona en catalizadores de Pt, se observó un efecto inhibitorio de o-xileno sobre la metilisobutilcetona, debido a la competencia en los sitios activos, donde la adsorción del o-xileno por medio de electrones  $\pi$  del anillo aromático se ve beneficiada respecto de la cetona (24). También se ha observado un efecto inhibitorio mutuo entre tolueno y benceno utilizando  $Mn_3O_4$  dopado con Ca (0.5 % p/p) como catalizador (25), sugiriendo una reacción muy competitiva donde los compuestos se adsorben sobre los mismos sitios activos, siendo la interacción con el catalizador de manganeso dada por los electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos.

Por otro lado también se observa un efecto de promoción en algunas mezclas de COVs. Por ejemplo Van den Brink et al. (26) observan una mejora en la actividad catalítica cuando hidrocarburos clorados se oxidan en la presencia de hidrocarburos no clorados. Asimismo los efectos de la promoción se ven beneficiados en algunas reacciones debido al carácter exotérmico de la reacción de oxidación completa, lo que eleva la temperatura a nivel local la superficie del catalizador tal como han determinado Burgos et al. (27).

La reducción simultánea en la emisión del material particulado (MP) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) ha sido un gran reto para los fabricantes de automóviles y para los investigadores. De hecho, en varios casos, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles son acompañadas por la emisión partículas de carbono. El ejemplo más conocido y uno de lo más estudiado es el de los motores diesel (28-30), pero muchas industrias también son fuentes de emisiones de partículas y COVs, tales como

petroquímicas, imprentas, generadores de electricidad mediante combustibles líquidos como el fuel oil, etc. (31).

Las estrategias para el control de las emisiones incluyen cambios y mejoras en el combustible utilizado, en el motor o en modificaciones en el proceso o salidas de los sistemas de post tratamiento. Estos últimos proporcionan resultados satisfactorios para el cumplimiento de las normas de emisión, donde las modificaciones en el motor, el proceso o mejoras en el combustible no son suficientes. El uso de catalizadores de oxidación con el fin de oxidar las partículas carbonosas, es uno de los prometedores sistemas de post tratamiento. Estos catalizadores también proporcionan importantes reducciones en la emisión del monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC).

En la bibliografía, diferentes experiencias a escala laboratorio se realizaron para estudiar la combustión de las partículas de hollín. En algunos de ellos, se utilizó carbono negro (CB) para estudiar la oxidación en condiciones isotérmicas y en otros estudios se utilizó mezclas de "CB + catalizador" sometiéndolas a un aumento dinámico de la temperatura (32-34).

Los catalizadores de óxido de rutenio han demostrado ser reactivo frente a ácido acético (35), propeno (35) y carbón negro (37,38) en reacciones de oxidación. La reactividad de catalizadores de óxido rutenio parece resultar de la reductibilidad del propio óxido. En la presencia de otro óxido reducible tal como óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), el oxígeno necesario para la reacción de oxidación parece ser proporcionado por el segundo óxido.

En resumen los COVs, HAPs y MP generan al medio ambiente en general y a la salud humana en particular severos problemas, razón por la cual es necesaria la purificación del aire interior y la extracción de los mismos a la atmósfera, y deben ser

posteriormente tratados fisicoquímicamente para evitar problemas ambientales tales como el aumento de gases de efecto invernadero (GEIs).

Es importante tener en cuenta que existen distintos tipos de catalizadores que son capaces de eliminar este tipo de contaminantes individualmente, pero su aplicación a nivel industrial es compleja debido fundamentalmente a las mezclas presentes en las corrientes gaseosas que pueden provocar desde efectos inhibitorios en la oxidación y/o el envenenamiento del catalizador.

### **1.5. Referencias Bibliográficas.**

- (1) IPCS 2000. International Programme on chemical safety Environmental Health criteria 214: Human Exposure Assessment. Geneva, World Health Organization.
- (2) Tanaka PL, Oldfield S, Neece JD, Mullins CB, Allen DT, 2000. Environmental Science & Technology 34 (21): 4470-4473.
- (3) Gauderman WJ, Gilliland F, Vora H, 2002. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 166: 76-84.
- (4) Leikauf GD, 2002. Hazardous Air Pollutants and Asthma. Environmental Health Perspectives 110 (S4): 505-526.
- (5) Weisel C.P, 2002. Environmental Health Perspectives, VOL. 110 (S4), 527-537.
- (6) Adgate JL, Church TR, Ryan AD, Ramachandran G, Fredrickson AL, Stock TH, Morandi MT, Sexton K, 2004. 112 (14): 1386-1392.
- (7) Elliott L, Longnecker MP, Kissling GE, London SJ, 2006. Environmental Health Perspectives, Vol. 114 (8): 1210-1214.
- (8) Zhang Y, Yang R, Zhao R, 2003. Atmospheric Environment 37: 3395-3399.
- (9) WHO, 2006. Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial

2005. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02. Organización Mundial de la Salud, [http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_spa.pdf](http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_spa.pdf)
- (10) WHO, 2009. Environmental Health Criteria 239. Principles for Modelling Dose–Response for the Risk Assessment of Chemicals. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization and the World Health Organization. World Health Organization, Geneva.
- (11) Murrells T, Derwent G, 2007. Climate Change Consequences of VOC Emission Controls. Report to the Department for Environment, Food and Rural Affairs, Welsh Assembly Government, the Scottish Executive and the Department of the Environment for Northern Ireland, AEAT/ENV/R/2475-Issue 3.
- (12) IARC, 1984. Polynuclear aromatic compounds, Part 1. Lyon: International Agency for Research on Cancer.
- (13) Lyall RJ, Hooper MA, Mainwaring SJ, 1988. Atmos Environ; 22: 2549-2555.
- (14) Nicolaou K, Masclet P, Mouvier G, 1984. Sci Total Environ; 32: 103-132.
- (15) Obee T, Brown R, 1995. Environmental Science & Technology 29, 1223-1231.
- (16) Ho W, Park K, 2004. Chemosphere 57, 555-565.
- (17) Mo J, Zhang Y, Xu Q, Lamson J, Zhao R, 2009. Atmospheric Environment 43: 2229-2246.
- (18) Centi G, Ciambelli P, Perathoner S, Russo P, 2002. Environmental catalysis: trends and outlook. Catalysis Today, 75: 3-15.
- (19) Spivey J, Andersson J, Boudart M, 1989. Complete oxidation of Volatile Organics, Catalysis, a Specialist Periodical Report Vol. 8 Royal Chem. Soc. Cambridge.

- (20) Heck R, Ferrauto R, 1995. Catalytic air pollution control: commercial technology. Van Nostrand Reinhold, New York.
- (21) C. Zhang, H. He, Catal. Today 126 (2007) 345.
- (22) S. Bénard, M. Ousmane, L. Retailleau, A. Boreave, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, Can. J. Civil Eng. 36 (2009) 1935.
- (23) Gangwal, S. K., Mullins, M. E., Spivey, J. J., Caffrey, P. R., and Tichenor, B. A., Appl. Catal. 36, 231 (1988).
- (24) Lahousse C., Bernier A., Grange P., Delmon B., Papaefthimiou P., Ioannides T., Verykiosy X., 1998. Journal Of Catalysis 178: 214–225.
- (25) Agüero F.N., Barbero B.P., Sanz O., Echave Lozano F.J., Montes M., Cadús L.E., 2010. Ind. Eng. Chem. Res., 49: 1663–1668.
- (26) Tsou J, Magnoux P, Guisnet M, Orfao J, Figueiredo J, 2005. Applied Catalysis B: Environment 57: 117-123.
- (27) Kim S, Shim W, 2010. Applied Catalysis B: Environmental 98: 180-185.
- (28) Van den Brink R, Mulder P, Louw R, 1999. Catalysis Today 54: 101-106.
- (29) Burgos N, Paulis M, Mirari AM, Montes M, 2002. Applied Catalysis B: Environmental 38: 251-258.
- (30) Schulz H., Bandeira De Melo G., Ousmanov F., 1999. Comb. Flame; 118: 179–190.
- (31) Schmitz T., Hassel D., Weber FJ, 2000. Atmos. Environ; 34:4639–4647.
- (32) Jobson BT, Alexander ML, Maupin GD, Muntean GG, 2005. Int. J. Mass Spectrom; 245: 78–89.
- (33) Hsu YC, Tsai JH, Lin TC, 1998. J. Aeros. Sci.; 29: 457–458.
- (34) Ciambelli P, D'Amore M, Palma V, Vaccaro S, 1994. Comb. Flame; 99: 413–421.

- (35) Setiabudi A, Van Setten B.A.A.L., Makkee M, Moulijn JA, 2002. Appl. Catal. B: Environ. 35: 159–166.
- (36) Liu S, Obuchi A, Uchisawa J, Nanba T., Kushiya S, 2002. Appl. Catal. B: Environ. 37: 309–319
- (37) Hosokawa S, Kanai H, Utani K, Taniguchi Y, Saito Y, Imamura S, 2003. Appl. Catal. B: Environ. 45: 181–187.
- (38) Hosokawa S, Fujinami Y, Kanai H, Mol J, 2005. Catal. A: Chem. 240; 49–54.
- (39) Aouad S, Saab E, Abi Aad E, Aboukar's A, 2007. Catal. Today; 119: 273–277.
- (40) Aouad S, Saab E, Abi Aad E, Aboukar's A, 2007. Kinetics Catal. 48: 835–840.



## **Capitulo 2. Introducción a los catalizadores soportados.**



## 2.1. Manganeso, Cerio y Platino como catalizadores.

### 2.1.1. Manganeso

El manganeso es un metal de transición perteneciente al grupo VII B, y es el decimo elemento más abundante en la corteza terrestre y el segundo después de hierro entre los metales pesados.

Naturalmente existe en tres estados de oxidación, 2+, 3+ y 4+, dando lugar a un gran número de fases multivalentes. Los óxidos de manganeso presentan una marcada diversidad en cuanto arquitectura atómica, existiendo varios óxidos que pueden acomodar fácilmente en su estructura diferentes cationes metálicos.

En la figura 2.1 se representan las estructuras más comunes de los óxidos de manganeso. El octaedro  $MnO_6$  es la estructura básica de la mayoría de estos óxidos (figura 2.1.a). Estos octaedros pueden estar unidos entre sí compartiendo vértices y/o aristas que dan lugar a una gran variedad de estructuras, las cuales pueden ser en cadenas, túneles y laminares. La unión de los octaedros  $MnO_6$  es representada por el símbolo  $T(m,n)$  donde  $m$  y  $n$  son la cantidad de octaedros por capa que se unen para formar el túnel.

Las estructuras y propiedades de los óxidos de manganeso más importantes se describen a continuación (tabla 2.1):

**Pirolusita ( $\beta$   $MnO_2$ ).** La pirolusita es el polimorfo del  $MnO_2$  más estable termodinámicamente. Posee una red tetragonal, tipo rutilo, formada por cadenas infinitas de octaedros de  $MnO_6$  unidos por los vértices. Los túneles que se forman son demasiado pequeños como para acomodar otras especies químicas, por lo que la composición es muy cercana a  $MnO_2$  como lo demuestran análisis químicos (1).

**Ramsdelita ( $R MnO_2$ ).** En este óxido, los octaedros se hallan unidos por los lados y estos unidos a otros dos octaedros por el vértice. Los túneles generalmente se encuentran vacíos pero en algunas ocasiones puede contener pequeñas cantidades de moléculas de  $H_2O$ . La Ramsdelita es un mineral relativamente raro, que se encuentra generalmente asociado o impurificando a la pirolusita (2).

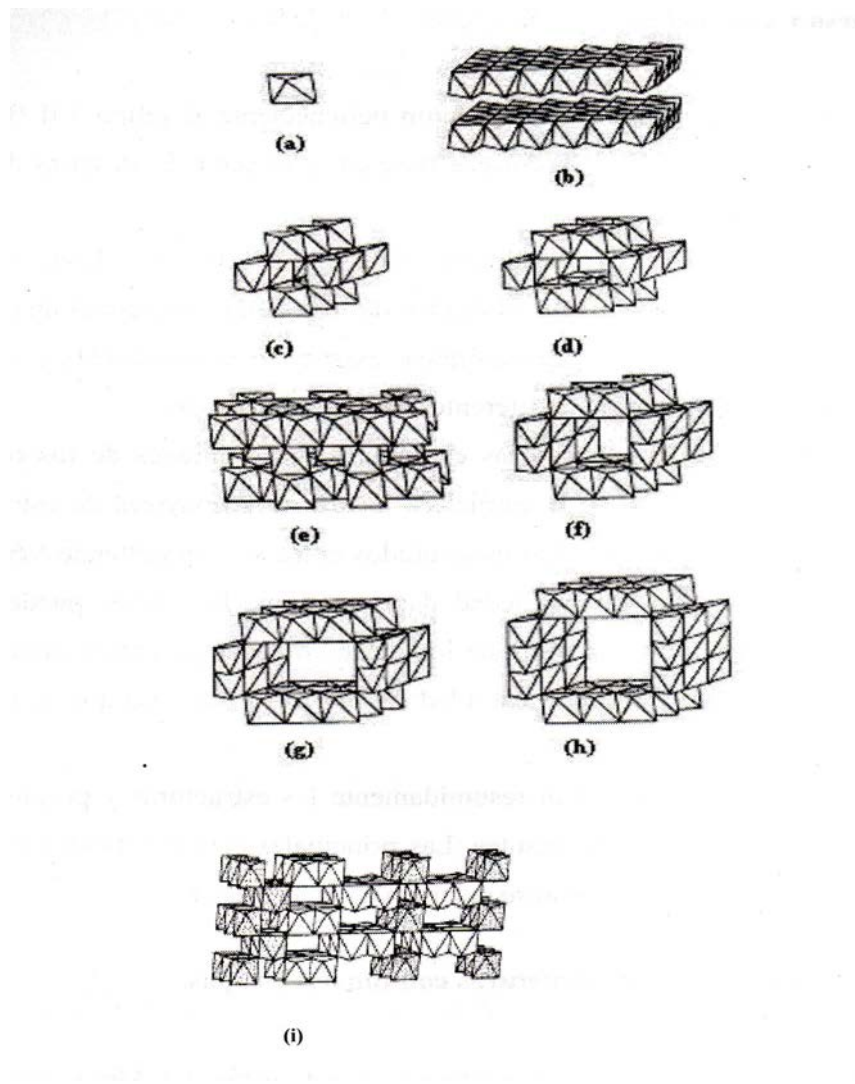


Figura 2.1. Estructura de óxidos de manganeso: (a) octaedro de  $MnO_6$ ; (b) birnesita, capas  $1 \times \infty$ ; (c) pirolusita T(1,1); (d) ramsdelita T(1,2); (e) espinela  $MnO_2$ ; (f) criptomelano T(2,2); (g) romancita T(2,3); (h) todorokita T(3,3); (i) nsutita T(1,1)-T(1,2).

Mineral	Designación	Formula Química	Características	Estructura	Ref
Pirolusita	$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	T(1,1)	Tetragonal	(1)
Ramsdelita	R-MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	T(1,2)	Ortorrónica	(2)
Espinela	$\lambda$ -MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	T(1,1)	Cúbica	(3)
Nsutita	$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	Mn(O,OH) <sub>2</sub>	T(1,1)(1,2)	Hexagonal	(4)
Holandita	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	Ba <sub>x</sub> (Mn <sup>4+</sup> ,Mn <sup>3+</sup> ) <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	T(2,2)	Tetragonal	(9)
Criptomelano		K <sub>x</sub> (Mn <sup>4+</sup> ,Mn <sup>3+</sup> ) <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	T(2,2)	Tetragonal	(9)
Romanchita		Ba <sub>x</sub> (Mn <sup>4+</sup> ,Mn <sup>3+</sup> ) <sub>5</sub> O <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O	T(2,3)	Monoclónica	(11)
Todorokita		(Na,K) <sub>x</sub> (Mn <sup>4+</sup> ,Mn <sup>3+</sup> ) <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	T(3,3)	Monoclónica	(12)
Birnesita		(Na,Ca)Mn <sub>7</sub> O <sub>14</sub> xH <sub>2</sub> O	Capas (1x $\infty$ )	Hexagonal	(13)
Bixbyta	$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tipo C	Cúbica	(17)
$\gamma$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Tetragonal	(17)
Hausmanita	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup> Mn <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Espinela	Tetragonal	(17)
Manganosita	MnO	MnO	NaCl	cúbica	(19)

Tabla 2.1. resumen de la estructura cristalina de los diferentes óxidos de manganeso

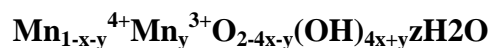
**Nsutita.** La Nsutita o  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> es ampliamente utilizada como contraelectrodo de pilas. Su nombre proviene de los grandes depósitos del mineral encontrado en Nsuta, Ghana. De acuerdo a la técnica de preparación se los suele definir como DMN (dióxido de manganeso natural), DME (MnO<sub>2</sub> electroquímico) y DMQ (MnO<sub>2</sub> químico).

De Wolf (4), basándose en sus estudios de DRX, propuso que la Nsutita está formada por una matriz de ramsdelita donde hay distribuidas estadísticamente unidades de pirolusita. La Nsutita se caracteriza por poseer ciertos defectos estructurales como: (a) desorden de De Wolf, que es la cantidad de distribución de unidades de pirolusita en la matriz de ramsdelita con respecto a la ramsdellita normal y (b) defectos puntuales como vacancias de Mn<sup>4+</sup>, cationes Mn<sup>3+</sup> reemplazando especies Mn<sup>4+</sup> y OH<sup>-</sup> reemplazando aniones O<sup>=</sup> (5).

La Nsutita contiene considerables cantidades de H<sub>2</sub>O y OH<sup>-</sup> en su estructura, presentes en tres formas diferentes:

- a) Oxidrilos compensando las vacancias de  $\text{Mn}^{4+}$  (se asume que cuatro átomos de oxígeno de un octaedro rodeando una vacancia de  $\text{Mn}^{4+}$  son convertidos en oxidrilos).
- b) Oxidrilos compensando cada catión  $\text{Mn}^{3+}$ .
- c) Agua molecular adsorbida.

Por lo tanto, la composición global de la Nsutita puede ser representada como:



Donde x es el número de vacancias de  $\text{Mn}^{4+}$ , y el número de especies  $\text{Mn}^{3+}$  y z es el grado de hidratación (6). Esta fase es utilizada como contraelectrodo en pilas debido a su alta conductividad eléctrica originada por estas vacancias de  $\text{Mn}^{4+}$  (7,8); estas propiedades le confieren al óxido características interesantes desde el punto de vista de la Teoría Electrónica de la Catálisis de Volkstein.

**Espinela  $\lambda\text{-MnO}_2$ .** Este óxido se obtiene extrayendo  $\text{Li}^+$  de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Retiene la estructura de espinela del precursor, y presenta un empaquetamiento cúbico compacto de aniones oxígeno donde el  $\text{Mn(IV)}$  ocupa sitios octaédricos (3).

**Grupos de Holanditas.** La holandita propiamente dicha ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) y los criptomelanos pertenecen a este grupo de óxidos con estructuras de túneles y presentan una composición  $\text{A}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$  donde A generalmente es  $\text{Ba}^{2+}$  (holandita) o  $\text{K}^+$  (criptomelanos), y su concentración depende la cantidad de  $\text{Mn}^{3+}$ .

Presentan una estructura formada por dobles cadenas de octaedros de  $\text{MnO}_6$  unidas por los vértices formando túneles de  $[2 \times 2]$ , con un tamaño de  $4.7\text{\AA} \times 4.7\text{\AA}$  (9). Los túneles se encuentran parcialmente ocupados por grandes cationes mono y divalentes, y en algunas ocasiones por moléculas de agua. Las cargas de los cationes en los túneles son compensadas por la sustitución de  $\text{Mn}^{4+}$  por cationes de menor valencia como  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$  (10). Debido a su particular estructura estos óxidos son comúnmente

denominados tamices moleculares octaédricos u OMS-2 (de octahedral molecular sieves en inglés).

Debido a su estructura en túneles, estos óxidos de manganeso son usados como cátodos en baterías de litio, catalizadores y tamices moleculares, y para inmovilizar cationes radiactivos.

**Romancita.** Este óxido posee una estructura de túnel parecida a la holandita, pero con túneles más grandes formados por dobles y triples cadenas de octaedros (11).

Dentro de los túneles se encuentran cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y moléculas de agua y la carga es balanceada por la sustitución de  $\text{Mn}^{3+}$  por algunos cationes  $\text{Mn}^{4+}$ . Estudios de DRX de cristal simple indicaron que el  $\text{Mn}^{3+}$  se concentra en sitios octaédricos que están en las aristas de las triples cadenas. Al ser calentado por encima de  $550^\circ\text{C}$  se transforma en holandita.

**Todorokita.** Posee una estructura tipo túnel construida por triples cadenas de octaedros de  $\text{MnO}_6$  unidos por vértices. Dentro de estos túneles se encuentran cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y moléculas de agua (11). La todorokita posee propiedades interesantes como intercambiador catiónico y adsorción molecular similares a las que presentan las zeolitas y las arcillas por lo que está siendo empleada como tamices moleculares; generalmente esta fase es denominada OMS-1.

**Filomanganatos.** Son óxidos con estructura en capas. Poseen una estructura laminar construida a partir de láminas de  $\text{MnO}_6$ , las cuales son separadas por moléculas de agua u oxidrilos. Dentro de estos grupo, el mineral más conocido es la Birnesita, la cual presenta un espaciado entre láminas de generalmente  $7 \text{ \AA}$  (12).

**Oxihidróxidos de manganeso ( $\text{MnOOH}$ ).** Existen tres polimorfos naturales de  $\text{MnOOH}$ ; manganita, que es el más estable y abundante, grutita y feiknequita. La manganita ( $\gamma\text{-MnOOH}$ ) posee estructura cristalina similar a la pirolusita, pero en este

caso todos los cationes de manganeso se encuentran en el estado trivalente, y la mitad y medio de los aniones de oxígeno son reemplazados por especies  $\text{OH}^-$  (13). El octaedro de  $\text{Mn}^{3+}$  está bastante distorsionado debido al efecto Jahn-Teller. La Grutita ( $\alpha$ - $\text{MnOOH}$ ) es isoestructural con la ramsdellita, pero, como en la magnatita, todos los cationes  $\text{Mn}_{4+}$  son sustituidos por  $\text{Mn}^{3+}$ , y la mitad y media de los aniones oxígeno son sustituidos por aniones  $\text{OH}^-$  (14). Por último, la Feitknequita ( $\beta$ - $\text{MnOH}$ ) es un Oxihidróxido de manganeso que posee un diagrama de difracción de rayos X (DRX) similar al óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; su estructura cristalina no ha sido muy bien determinada (15).

**Nódulos oceánicos de manganeso.** Los depósitos naturales más extensos de óxidos de manganeso se encuentran en los mares como nódulos. Los óxidos de manganeso predominantes en estos nódulos son todorokita y birnesita (16). Además de manganeso estos nódulos contienen grandes cantidades de óxidos de Fe, Si y Al, además de óxidos de Cu, Ni y Co en menor proporción (16).

**Pirocrita ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ).** Consiste en láminas de octaedros de  $\text{Mn}^{2+}(\text{OH})_6$  compartiendo aristas. Su estructura es topológicamente idéntica a los filamanganatos (17).

**Manganosita ( $\text{MnO}$ ).** Es el óxido de manganeso con estado de oxidación (II). Presenta la estructura cristalina cúbica del NaCl (18).

**Hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ).** Todos los óxidos e hidróxidos de manganeso al ser calentados al aire a  $1000^\circ\text{C}$  forman  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (17). La forma correcta de representar este óxido es  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ . Este óxido presenta una estructura de espinela distorsionada, donde los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  ocupan sitios tetraédricos y los cationes  $\text{Mn}^{3+}$  sitios octaédricos. A altas temperaturas cambia a la forma cúbica de espinela.

**$\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .** Este óxido posee una estructura cristalina semejante al mineral bixibiyta  $[(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3]$ . Los átomos de manganeso se encuentran en dos diferentes sitios



octaédricos, y se encuentran cuatro enlaces manganeso-oxígeno cortos, y dos más largos. La distorsión es consecuencia probablemente del efecto Jahn-Teller provocado por el alto spin  $d^4$  del Mn (III).

**$\gamma$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Este óxido presenta una celda unidad tetragonal, y los diagramas de DRX del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y  $\gamma$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son casi idénticos entre sí.

**Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.** Estos dos óxidos son poco frecuentes y no han sido muy bien caracterizados.

**Óxidos mixtos.** El Mn puede formar óxidos mixtos del tipo AMnO<sub>3</sub>, denominado Perovskitas, en donde A es catión de gran tamaño, generalmente un metal de las tierras raras (lantano) o alcalino terreo. El Mn se encuentra coordinado octaédricamente por 6 oxígenos, mientras que el catión A se encuentra en las cavidades formadas por los octaedros de MnO<sub>6</sub>.

Para una óptima identificación de las diferentes fases de los óxidos de manganeso es necesario usar en conjunto diferentes técnicas espectroscópicas tales como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja, XPS, XANES y técnicas tales como RTP.

En la tabla 2.2 se presentan los ángulos de los principales picos y su intensidad relativa en DRX de fases cristalinas de algunos de los más importantes óxidos de manganeso obtenidos de la base de datos JCPDS (19) utilizando anticátodo de Cu.

La espectroscopia infrarroja especialmente en valores pequeños de números de onda, es sensible a la polimerización de los octaedros de MnO<sub>6</sub> (20). Por medio de esta técnica en principio es posible diferenciar entre las distintas fases que presenta el MnO<sub>2</sub>. Las principales bandas obtenidas en el espectro infrarrojo de los óxidos de manganeso se resumen en la tabla 2.3.

<b>Fase</b>	<b>Ref.</b>	<b>2<math>\theta</math> (intensidad relativa)</b>						
Pirolusita	24-0735	28.7° (100)	37.4° (55)	42.8° (16)	56.7° (55)			
Ramsdelita	44-0142	22.0° (100)	35.0° (46)	36.9° (49)	42.1° (34)	55.8° (57)	68.4° (25)	
Nsutita	17-0510	22.9° (95)	37.1° (65)	38.6° (70)	42.4° (45)	56.3° (100)	68.7° (40)	
Criptomelano	29-1020	18.7° (68)	37.6° (100)	42.0° (18)	49.9° (12)	56.2° (12)		
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	44-0141	28.8° (82)	36.7° (24)	37.5° (100)	42.0° (28)	49.9° (50)	56.4° (29)	60.3° (58)
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41-1442	23.1° (16)	33.0° (100)	55.2° (28)	65.8° (13)			
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24-0734	18.0° (30)	29.9° (40)	32.3° (85)	36.1° (100)	59.8° (50)		
MnO	07-0230	34.9° (60)	40.5° (100)	58.7° (60)				

Tabla 2.2.Principales picos DRX para los óxidos de manganeso

<b>Óxido</b>	<b>Bandas características en IR (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referencia</b>
Pirolusita	545, 615-618, 626	(21,22)
Ramsdelita	515, 740	(20,22)
Nsutita	476, 535, 570, 712-715, 800, 1068, 1633, 3500	(20,22,23)
Criptomelano	380, 470, 520, 535, 600, 700, 1150, 3100-3600	(20,23)
Romancita	400, 432, 461, 520, 577, 716, 748	(22)
Todorokita	419, 493, 530, 620, 748, 3000-3500	(20,22)
Birnesita	423, 477, 513, 583, 635, 1630, 3200-3500	(20,22)
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	490-501, 525, 574-580, 599-605, 665, 676	(23,24,25)
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	356, 475, 527, 594-600, 655, 843, 975	(22,25)
MnO	258, 329, 473	(22)

Tabla 2.3.Principales picos bandas IR para los óxidos de manganeso

La caracterización mediante XPS de los óxidos de manganeso ha sido ampliamente discutidas en la bibliografía (26-30). La región Mn 2p, caracterizada por una diferencia de energía entre los niveles 2p<sub>3/2</sub>-2p<sub>1/2</sub> de 11.4-11.6 eV con relación de intensidad 2:1, es ensanchada debido a múltiples splitting y a estructuras satélites. El MnO presenta picos con una diferencia de aproximadamente 5 eV entre los picos Mn 2p, por otro lado, tanto los espectros de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como del MnO<sub>2</sub> muestran claramente la presencia de

satélites asociados al pico principal  $2p_{1/2}$ . Los compuestos que no tienen electrones desapareados, como el  $\text{KMnO}_4$  dan picos simétricos.

Una de las características del espectro XPS de los óxidos de manganeso, es la diferencia de energía entre los picos del nivel del Mn 3s, conocido como splitting múltiple del Mn 3s. Esta diferencia de energía varía con el estado de oxidación del manganeso: a mayor número de oxidación, menor valor del splitting del Mn 3s (26, 27, 31, 32) motivo por el cual es una técnica utilizada para estimar el estado de oxidación promedio del manganeso (EOP).

Aunque existe en bibliografía un acuerdo general en los valores de energía de enlace (EE) asociados a los diferentes estados de oxidación del manganeso, la identificación de las diferentes especies superficiales es bastante complicada debido al pequeño cambio de EE entre los diferentes estados de oxidación y el normal ensanchamiento de los picos. En la tabla 2.4 se muestran los datos más relevantes para los óxidos de manganeso puros.

Compuesto	Mn2p <sub>3/2</sub> EE(eV)	FWHM (eV)	Mn3s (eV) <sup>a</sup> Splitting Multiplete
MnO	640.5 <sup>b</sup>	3	5.8
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	641.4	3.3	5.4
$\gamma$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	641.7	3.4	5.4
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	641.4	3.3	5.5
$\alpha$ -MnOOH	641.7	3	5.4
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	642.3	3.4	4.7

Tabla 2.4. Características del espectro XPS de óxidos de manganeso.

<sup>a</sup> Los valores de EE y de splitting múltiple poseen un error de  $\pm 0.2$  eV

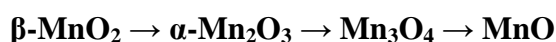
<sup>b</sup> pico satélite de 5.0 eV de EE más grande

De acuerdo a la bibliografía, para la identificación de los diferentes estados de oxidación del manganeso se tienen en consideración tres parámetros: (a) la energía del pico de Mn 2p<sub>3/2</sub>, (la cual aumenta progresivamente a medida que aumenta el estado de

oxidación del manganeso); (b) la diferencia de energía de enlace Mn 2p<sub>3/2</sub>-O1s y (c) el valor del splitting del Mn 3s (30-33).

El pico correspondiente a Mn 2p<sub>3/2</sub> generalmente es ancho y asimétrico, por lo que algunos autores para la identificación de los diferentes estados de oxidación utilizan el método de deconvulsión del pico (32, 33, 34). Cuando se realiza esto se encuentran tres componentes, una debido a Mn<sup>4+</sup>, otra a Mn<sup>3+</sup> y la tercera se atribuye a un pico satélite. Sin embargo, otros autores (35-37) sugieren que este método presenta inconvenientes y no resulta preciso para calcular estados de oxidación, y utilizan el splitting del Mn 3s como método para obtener el estado de oxidación del manganeso.

En cuanto a la estabilidad térmica de los óxidos de manganeso, se encuentra que en atmósfera de aire, el aumento de la temperatura produce las siguientes transformaciones termodinámicas:



El MnO<sub>2</sub> es estable hasta los 550 °C, donde se reduce a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A 900°C el Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se transforma en Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el cual es estable hasta los 1700 °C, temperatura a la cual este óxido se reduce a MnO (38). Antes de la transformación de MnO<sub>2</sub> a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son reportados dos efectos diferentes: (a) pérdida de agua absorbida físicamente en el intervalo 100-200 °C y (b) pérdida de agua químicamente enlazada y cambio de fase cristalina entre 200 y 400 °C (39).

Respecto a la utilidad de los óxidos de manganeso como catalizadores en reacciones de combustión total de contaminantes han sido estudiados por varios autores.

Parida y col (40) estudio la oxidación de CO utilizando diferentes fases de dióxido de manganeso ( $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\alpha\text{-MnO}_2$  y  $\gamma\text{-MnO}_2$ ) concluyendo que la actividad estaba relacionada con la presencia del par Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup> encontrando un orden de actividad decreciente  $\gamma > \alpha > \beta$ .

Las reacciones de oxidación de CO y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fueron estudiadas por Hoflund y col (41) utilizando un catalizador de Au/MnO<sub>x</sub> encontrándose el Au en forma no metálica y al compararlo con un catalizador de Pt/SnO<sub>x</sub>, encontraron que la actividad era mayor en el sistema AuMnO<sub>x</sub> por sobre el Pt/SnO<sub>x</sub>.

Autores como Ferrandom y col (42) y Carno y col (43) estudiaron la oxidación de CO, metano y naftaleno sobre diferentes óxidos de manganeso puros y dopados con Pt y Pd los cuales fueron comparados con un catalizador de óxido de Cu. En las tres reacciones analizadas, un sólido compuesto por las fases MnO<sub>2</sub> y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó más activo que el Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y que el CuO<sub>x</sub> pero la adición de Pt y Pd a ambos óxidos daba lugar a un incremento en la actividad de los óxidos de cobre por encima de los de manganeso. En los catalizadores dopados, los metales preciosos se encontraban en la forma de sus respectivos óxidos y no en forma metálica.

La combustión de COVs tales como aldehídos y cetonas fue ampliamente estudiada por distintos autores como Sekine (44), Gandía y col (44,45), Gil y col (46), Paulis y col (48), Álvaerz-Galvan y col (49) y Spinicci y col (50), empleando diferentes fases de MnO<sub>x</sub> u óxidos mixtos. En todos los casos los catalizadores de mayor actividad catalítica son aquellos donde se destaca la presencia del par Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup>, y en aquellos que fueron dopados con cationes como Pd y Cs.

Lahouse y col (50) analizaron la actividad catalítica de tres modificaciones cristalinas del MnO<sub>2</sub> (pirolusita, ramsdellita y Nsutita) en las reacciones de oxidación completa del n-hexano y acetato de etilo. El orden de actividad encontrado fue nsutita (γ-MnO<sub>2</sub>) > ramsdellita (R-MnO<sub>2</sub>) > pirolusita (β-MnO<sub>2</sub>). Los autores atribuyeron a la distinta actividad catalítica a la diferencia de coordinación de los aniones oxígenos y a la presencia de vacancias que modifican la conductividad electrónica de estos óxidos. Los mismos autores (51) encontraron que el óxido γ-MnO<sub>2</sub> resultó más activo para la

eliminación de acetato de etilo y n-hexano que un catalizador de Pt/TiO<sub>2</sub>, aunque este último presento mejor actividad en la reacción de destrucción de benceno.

Peluso y col (52) estudio la actividad catalítica en la combustión de etanol de un oxido de manganeso perteneciente a la fase criptomelano (OMS-2) preparado a partir de la reacción entre Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y KMnO<sub>4</sub> frente a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y β-MnO<sub>2</sub>, resultando el más activo el oxido OMS-2 sintetizado atribuyendo la actividad a la presencia del par Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup>. A su vez encontraron que la cantidad de Mn<sup>3+</sup> es función de la preparación, es decir si se agrega el Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gota a gota sobre el KMnO<sub>4</sub> el contenido de Mn<sup>3+</sup> aumenta.

Li y col (53) estudio los óxidos mixtos de Mn-Zr, Fe-Mn, Cu-Mn y Co-Mn en la reacción de oxidación de tolueno encontrándose el siguiente orden de actividad Cu-Mn > Co-Mn > Mn-Zr > Fe-Mn.

Las combustión de benceno y tolueno sobre diferentes óxidos de manganeso (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub>) fue estudiada por Kim y col (54) encontrando el siguiente orden de actividad Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MnO<sub>2</sub>, la cual es correlacionada con la diferencia de movilidad del oxígeno sobre el catalizador. El dopaje con K, Ca y Mg al Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aumento su actividad catalítica responsabilizando dicho aumento en la actividad en las vacancias de grupos oxígeno u oxidrilo.

### **2.1.2. Cerio.**

El Cerio presenta dos estados de valencia estables, Ce (IV) y Ce (III). La producción comercial de Ce es vía extracción con solvente (líquido-líquido), precipitación selectiva o intercambio iónico.

Carbonato, oxalato e hidróxido de cerio son considerados los más importantes precursores de los derivados de cerio a escala comercial.

La aplicación de materiales basados en cerio está relacionada a su química redox que involucra en par  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Ce}^{4+}$ , a su gran afinidad por los elementos oxígeno y sulfuro y sus bandas de energía de absorción/excitación asociadas con su estructura electrónica.

Algunas importantes áreas de aplicación de materiales basados en cerio son:

- Catálisis
- Vidrios y cerámicos
- Fosforescencia
- Metalurgia

El cerio con una configuración electrónica  $4f^2 5d^0 6s^2$  pueden exhibir tanto el estado de oxidación 3+ y 4+, y óxidos intermedios pueden formarse cuya composición está en el intervalo  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ . Datos termodinámicos indican que el cerio metálico es inestable en presencia de oxígeno y los óxidos  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  son fácilmente formados (55). La estequiometría final es fuertemente dependiente de la temperatura y la presión de oxígeno.

El  $\text{CeO}_2$  cristaliza con la estructura de la fluorita (figura 2.2). En dicha estructura cada catión de Cerio es coordinado por 8 aniones oxígenos equivalentes en las esquinas del cubo, cada anión se encuentra tetraédricamente coordinado por cuatro cationes.

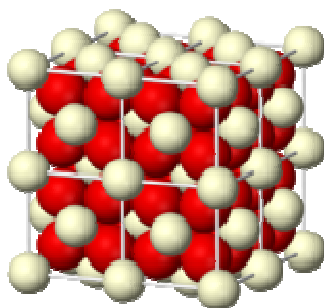


Figura 2.2. Estructura de  $\text{CeO}_2$ .

La reducción del CeO<sub>2</sub> resulta de la remoción de iones O<sup>-</sup> de su red, la cual genera vacancias de sitios aniónicos de acuerdo al siguiente esquema:



Donde  $\square$  representan un sitio de vacancia de aniones originado por la remoción de O<sup>-</sup> de la red cristalina, aquí representado como un sitio de oxígeno tetraédrico (Ce<sub>4</sub>O). El balance electrostático se mantiene por la reducción de dos Ce<sup>4+</sup> a dos Ce<sup>3+</sup>.

El CeO<sub>2</sub> es reducido a elevadas temperaturas y bajas presiones de oxígeno para formar un óxido no estequiométrico con una aparente continua deficiencia de oxígeno, que al enfriarse se organiza en una superestructura altamente ordenada relacionada con la fluorita. Varios estudios han indicado que dicho continuo existe por encima de 685°C en un rango de composición que varía desde CeO<sub>1.714</sub> a CeO<sub>2</sub> (56, 57, 58).

En la tabla 2.5 se resumen las distintas fases observadas en el rango CeO<sub>2</sub>-CeO<sub>1.714</sub>.

Fase	x en CeO <sub>x</sub>	Composición <sup>a</sup>	Referencia
β	1.833	Ce <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	(59)
δ	1.817-1.818	Ce <sub>11</sub> O <sub>20</sub>	(60,61)
(β) <sup>b</sup>	1.812		(56,62)
P1	1.808		(63)
δ'	1.806	Ce <sub>62</sub> O <sub>112</sub>	(64)
ε	1.8	Ce <sub>10</sub> O <sub>18</sub>	(60,63)
P2	1.79		(63)
M39	1.795	Ce <sub>39</sub> O <sub>70</sub>	(65)
M29	1.793	Ce <sub>29</sub> O <sub>52</sub>	(65)
M19	1.789	Ce <sub>19</sub> O <sub>34</sub>	(65)
M13	1.769	Ce <sub>13</sub> O <sub>23</sub>	(56,60)
(γ)ζ	1.775-1.785	Ce <sub>9</sub> O <sub>12</sub>	(61,66)
(δ) <sup>t</sup>	1.714	Ce <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	(56)

Tabla 2.5. Diferentes fases de CeO<sub>2-x</sub>.

a: composición estequiométrica.

b: nombres originales de las fases asignados por Bevan (56), en paréntesis.

Todas las estructuras reportadas en la tabla 2.5 están relacionadas con la fluorita.

Bevan (68) y Brauer (62) y luego Bevan y Kordis (56) construyeron el diagrama de fases del sistema Ce-O (figura 2.3).



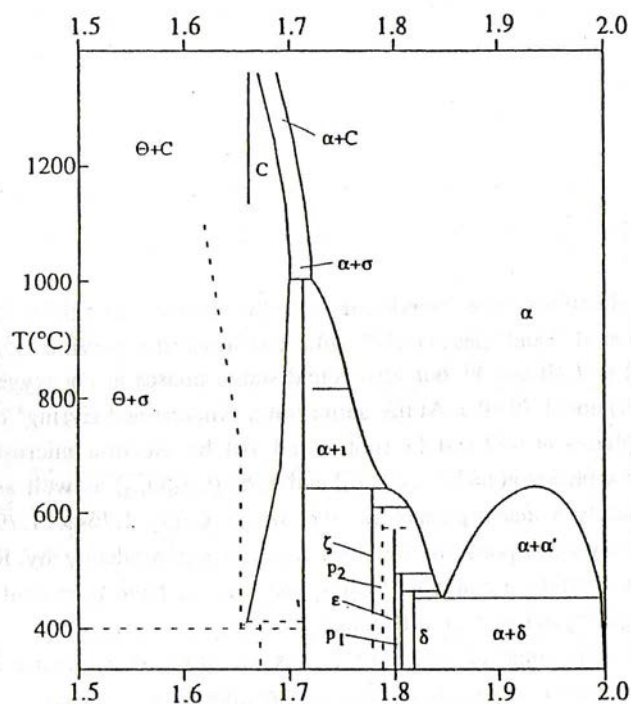


Figura 2.3 Diagrama de fases de  $\text{CeO}_2$ .

A una relación de O/Ce menor a 1.714 ( $\text{CeO}_{1.714}$ - $\text{CeO}_{1.5}$ ) el diagrama de fases del Ce es dominado a altas temperaturas por la presencia de la fase  $\sigma$ , una fase no estequiométrica ( $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$ ) la cual cristaliza con la estructura cubica centrada en la caras (estructura tipo C). El sesquióxido tipo C  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (de composición incierta pero obteniéndose una mejor descripción como  $\text{CeO}_{1.5-1.53}$ ) es el miembro composicional final de la series de fases no estequiométricas  $\sigma$  y cristaliza con estructura tipo Bixbyta, la cual puede ser considerada como la estructura de la fluorita con doble lado con uno de los 4 sitios de átomos de oxígeno vacantes y regularmente ordenados (figura 2.4).

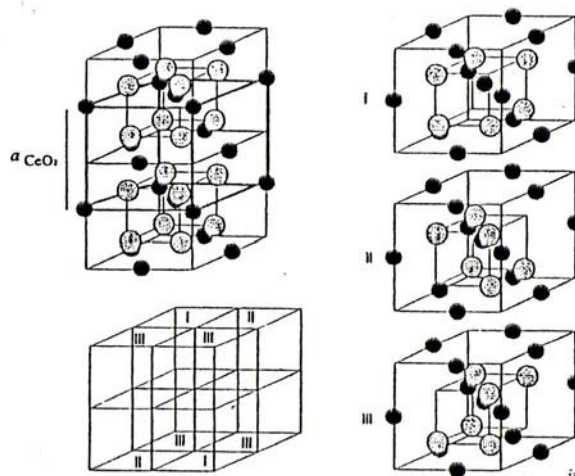


Figura 2.4. Relación entre la estructura de  $\text{CeO}_2$  y el sesquióxido tipo-C. La celda unidad del  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  es obtenida por empaquetamiento de 3 octantes como se indica. Los octantes derivan de la estructura de la fluorita por eliminación ordenada de 2 oxígenos por unidad de celda.

En la tabla 2.6 se presentan los ángulos de los principales picos y su intensidad relativa en DRX de fases cristalinas de algunos de los más importantes óxidos de cerio obtenidos de la base de datos JCPDS (67) utilizando anticátodo de Cu.

Fase	Ref.	$2\theta$ (intensidad relativa)						
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	78-0484	26.43	29.46	30.33	39.98	52.80	56.14	63.09
		(30)	(28)	(99.9)	(24.9)	(22.5)	(21.7)	(49)
$\text{CeO}_2$	81-0792	28.54	33.07	47.47	56.33	59.08	69.40	76.68
		(99.9)	(28.5)	(45.8)	(36.1)	(71)	(58)	(12.5)

Tabla 2.6. Principales picos DRX para los óxidos de cerio.

Las técnicas espectroscópicas de XPS y XANES/EXAFS son de gran utilidad para el estudio de sistemas redox, tal es el caso del par  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Ce}^{4+}$ .

En catalizadores basados en Ce mediante la técnica XPS es posible determinar el estado de oxidación del metal (determinar la proporción de  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ ) para diferentes sólidos obtenidos por diferentes preparaciones o tratamientos. Los espectros de XPS de los óxidos de cerio son bastante complejos debido a la hibridización de los niveles 4f y los estados 2p del O. Tanto el nivel  $3d_{5/2}$  como el  $3d_{3/2}$  presentan 5 componentes denominadas  $v_0$ ,  $v$ ,  $v'$ ,  $v''$ ,  $v'''$  y  $u_0$ ,  $u$ ,  $u'$ ,  $u''$ ,  $u'''$  respectivamente. De acuerdo con

Burroughs et al. (68) las componentes  $v$  ( $3d_{5/2}$ ) se atribuyen a (lo mismo vale para las componentes  $u$ ):

**Ce (III):**  $v_o, v'$ ; combinación de  $(5d6s)^0 4f^2 O2p^5$  y  $(5d6s)^0 4f^1 O2p^6$

**Ce (IV):**  $v, v''$ ; combinación de  $(5d6s)^0 4f^2 O2p^4$  y  $(5d6s)^0 4f^1 O2p^5$  y  $v'''$ ;  $(5d6s)^0 4f^0 O2p^6$

En la figura 2.5 se muestran las componentes anteriormente descritas para el Ce 3d.

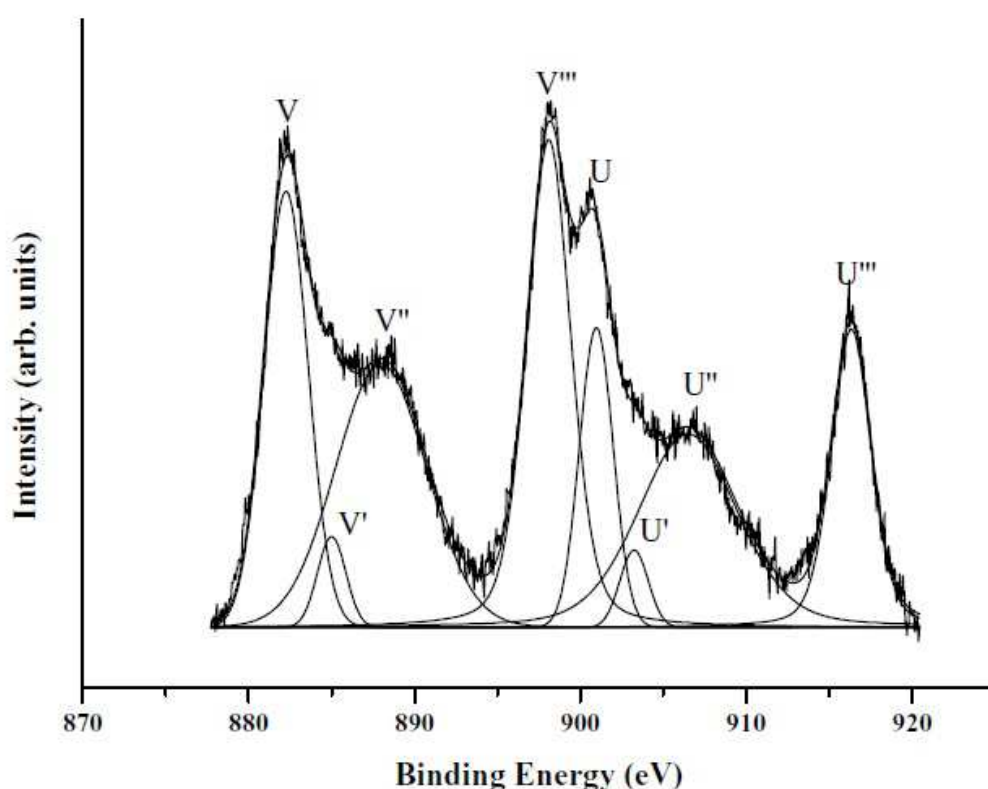


Figura 2.5. Espectro XPS de Ce 3d.

El pico  $u'''$ , localizado a  $E_B \approx 915.6$  eV típico de  $Ce^{4+}$  y ausente para  $Ce^{3+}$ , consecuentemente decrece al aumentar la reducción del metal y es usado frecuentemente para determinar la proporción de  $Ce^{4+}$  presente ( $\% u'''$ ) respecto al espectro total integrado, aunque no es el mejor método ya que Romeo y col (69) afirmaron que los picos  $v'$  y  $u'$  (característicos del  $Ce^{3+}$ ) aumentan mucho antes que la

disminución del pico  $u'''$  durante el proceso de reducción del Ce, por lo que el %  $u'''$  se puede utilizar con fines semi-cuantitativos.

Otro método propuesto es la descomposición del espectro en picos individuales vía ajuste de cuadrados mínimos (69,70). La relación de intensidad entre  $(u^o - v^o + u^- v^-)$  y el espectro total daría la fracción de  $Ce^{3+}$ .

Una tercera posibilidad es la utilización de métodos estadísticos tal como el factor de análisis (71-73).

Respecto a la técnica de absorción de rayos X (EXAFS y XANES) se utiliza la línea  $L_{III}$  del Ce, la cual los electrones del nivel 2p son excitados con fotones de energías de 5720 eV o superiores (en la figura 2.6 se muestra es espectro para el  $CeO_2$ ).

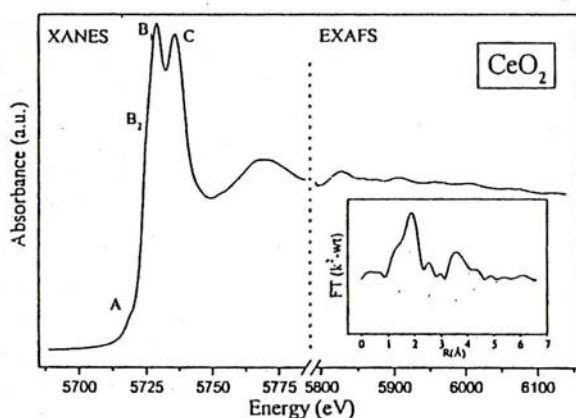


Figura 2.6. Espectro de  $CeO_2$  en la línea  $L_{III}$ .

Dos regiones pueden considerarse, la región llamada XANES que refleja las transiciones electrónicas a estados vacíos situado por debajo del nivel de vacío y para los estados cuasi-consolidados o continuo en o por encima de dicho valor (resonancias). El primero está ausente en el  $CeO_2$ , y el segundo produce picos y hombros superpuestos. Para el cerio los picos principales son atribuidos a las transiciones electrónicas  $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2,3/2}$  del Ce cuasi-atómico (74).

La región EXAFS, indaga también los estados continuos por encima del límite del vacío, pero con mayor energía.

Para el CeO<sub>2</sub>, la región XANES está dominada por 4 resonancias resueltas, llamadas en la figura 2.5 A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> y C siguiendo el criterio en la literatura (75); tales picos en la línea de salto son conocidos como “líneas blancas” por razones históricas. El doble pico de la estructura de las líneas blancas del CeO<sub>2</sub> surge de dos posibles configuraciones en el estado final de la transición  $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2,3/2}$ .

La línea L<sub>III</sub> Ce del espectro XANES ha sido analizada usando diferentes enfoques. El más simple involucra el ajuste de todo el espectro XANES (luego de la substracción de la línea de base y normalización) a combinación lineal de espectros de referencia. Para el caso del Ce, una variante ha sido desarrollada la cual ajusta el espectro a la suma de contribuciones individuales representando a las diferentes resonancias presentes.

Este enfoque ha sido utilizado para examinar la reducción en presencia de H<sub>2</sub> del Ce en sistemas M/CeO<sub>2</sub> (76, 77). Cambios en la forma de la línea L<sub>III</sub> del Ce son luego evaluados como una función de la razón Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>, utilizando las 4 resonancias principales (tres por el Ce<sup>4+</sup> y una por el Ce<sup>3+</sup>).

Otro método de análisis usa el método de substracción y ha sido aplicado para investigar el estado de oxidación de una serie de óxidos mixtos de Ce-Zr durante procesos de temperatura programada (78).

El espectro EXAFS de la línea L<sub>III</sub> del Ce ha sido analizado de la manera usual, substracción del fondo, normalización, ajuste en los espacio k y R de la función de EXAFS y su transformada de Fourier respectivamente, etc. (79).

La técnica de reducción térmica (RTP) programada es una técnica rutinaria en la caracterización redox de catalizadores M/CeO<sub>2</sub> y relacionados. Ha sido ampliamente utilizada en estudios comparativos destinada a establecer la influencia de variables

como la composición química (80, 81, 82, 83, 84) o la influencia de los tratamientos por alta temperatura (85, 86, 87, 88).

Una de las propiedades más importantes del Ce es su habilidad para oxidar totalmente hidrocarburos, relacionando dicha propiedad al potencial electroquímico del par  $\text{Ce}^{4+}$ - $\text{Ce}^{3+}$ .

Morooka y col (89) obtuvieron claras evidencias de las propiedades catalíticas del Ce comparadas frente a otros óxidos en la oxidación total de acetileno, etileno, propeno, isobuteno y propano.

La oxidación de metano por cerio ha sido ampliamente estudiada por Bozo (90) y por el sistema Ce-Zr por Zamar y col (91).

Terrible y col han estudiado el efecto de dopar soluciones de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  con Mn y Cu (92), resultando en una fuerte modificación de las propiedades redox del sólido y por ende en su actividad catalítica en la combustión de alcanos (etano, propano, butano e isobuteno) concluyendo que el aumento de la actividad catalítica por el dopaje resulta de una mayor movilidad del oxígeno por la generación de sitios con vacancias.

Bozo y col (93) estudiaron el depósito de platino sobre sólido de Ce-Zr obteniendo mayor actividad catalítica en la combustión del metano que un catalizador de platino depositado sobre alúmina.

Dai y col estudiaron la combustión de tricloroetileno (94) como modelo de hidrocarburos clorados con catalizadores de  $\text{CeO}_2$  calcinados a diferentes temperaturas (450°C, 550°C, 650°C y 800°C) siendo el más activo el calcinado a 550°C, aduciendo que al calcinarse a 650°C y 800°C disminuye el área BET y aumenta el tamaño de cristales y a 450°C debido a una menor cantidad de sitios básicos y por ende menor cantidad de sitios activos.

La total oxidación de naftaleno fue estudiada frente a varios óxidos metálicos ( $\text{CoO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuZnO}$ ), preparados por el método de precipitación, por García y col (95) siendo el más activo el  $\text{CeO}_2$ , con una selectividad del 100% en la formación de  $\text{CO}_2$ ; obteniendo un orden de actividad  $\text{CeO}_2 > \text{MnO}_x > \text{CoO}_x > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ .

El sistema  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  obtenido por la técnica sol-gel fue estudiado por Azalim y col (96) en la combustión de n-butanol concluyendo que la presencia de las cuplas redox  $\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$  lleva a obtener una excelente actividad catalítica.

Abbasi y col (97) compararon la actividad catalítica de Pt soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$  en la combustión de benceno, tolueno y xileno observando una mayor actividad catalítica con el sistema  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ . La presencia de Pt en el catalizador mejora el comportamiento redox del  $\text{CeO}_2$ . En un catalizador con Pt, el tolueno reacciona con el  $\text{O}_2$  débilmente adsorbido sobre el Pt, sin embargo, el tolueno en un catalizador que contiene  $\text{CeO}_2$  puede reaccionar con el  $\text{O}_2$  débilmente adsorbido y con el oxígeno de la red cristalina.

### **2.1.3. Platino.**

El platino es un metal noble blanco, blando y dúctil. Los metales del grupo del platino (platino, paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio) se encuentran ampliamente distribuidos sobre la tierra, pero su dilución extrema imposibilita su recuperación, excepto en circunstancias especiales. Los metales del grupo del platino se utilizan mucho en el campo de la química a causa de su actividad catalítica y de su baja reactividad. Como catalizador, el platino se emplea en las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, ciclización, deshidratación, deshalogenación y oxidación.

El platino conserva su brillantez y no exhibe película de óxido cuando se calienta, aunque se forma una película fina adherente debajo de los 450°C. El hidrógeno u otras atmósferas reductoras no son peligrosos para el platino a temperaturas elevadas. El dióxido de platino, PtO<sub>2</sub>, es un compuesto marrón oscuro insoluble, conocido comúnmente como catalizador de Adams.

La fase o estado de oxidación del platino que es activo en las reacciones de oxidación es una cuestión sobre la que todavía no existe acuerdo (98-104) por lo cual es importante caracterizar el estado de oxidación del Pt utilizando diversas técnicas tales como RTP, DRX, XPS y XANES/EXAFS.

En la tabla 2.7 se presentan los ángulos de los principales picos y su intensidad relativa en DRX de fases cristalinas de compuestos de Pt obtenidos de la base de datos JCPDS (19) utilizando anticátodo de Cu.

Est. Oxidación	Ref.	2θ (intensidad relativa)			
Pt <sup>0</sup>	011190	17.9	20.8	29.6	
		(100)	(86)	(86)	
Pt <sup>0</sup>	011311	35	36.6	46.4	52.6
		(100)	(57)	(71)	(57)
Pt <sup>+2</sup>	850714	39.9	33.5	54.7	
		(100)	(22)	(24)	
Pt <sup>+2</sup>	431100	33.5	33.6	54.3	60
		(20)	(100)	(48)	(34)
Pt <sup>+4</sup>	841439	27.9	34.7	34.9	53.8
		(100)	(45)	(59)	(28)
Pt <sup>+4</sup>	431045	21.3	35	39.9	47
		(100)	(96)	(26.1)	(47)

Tabla 2.7. Principales picos DRX para platino

La técnica de RTP nos da información sobre las especies oxidadas de Pt que serán reducidas por el H<sub>2</sub> al elevar la temperatura. Algunos autores como Hwang y Yeh (105) y Lieski y colaboradores (106) proponen que la oxidación de Pt soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 500°C produce especies PtO<sub>2</sub> cuya reducción se produce a 100°C, sin tener en cuenta el



tamaño de la partícula de Pt, mientras que Wang y col (107) afirman que a temperaturas de oxidación mayores a 480 °C se forma un óxido superficial cuya estequiometría depende del tamaño de la partícula de Pt.

Estudios realizados por Hernandez y col (108) y Finol (109) sobre el comportamiento térmico de los complejos de platino más utilizados en la preparación de catalizadores de platino soportado, encontraron que dicho comportamiento del complejo de platino no soportado depende no solamente de la naturaleza del complejo, sino también directamente de la atmósfera gaseosa en la cual se realice la descomposición y que factores tales como la ausencia o presencia de humedad no juegan un papel determinante en la estabilidad de los complejos puros en presencia de una atmósfera reductora de hidrógeno.

En estudios por XPS la línea más destacada de platino, es la Pt 4f, pero presenta el inconveniente de encontrarse enmascarada casi por completo con la línea 2p del Al cuando el Pt se encuentra soportado sobre alúmina (110). Como consecuencia, la línea Pt 4d se utiliza generalmente para el análisis de Pt cuando no se encuentra soportado en alúmina.

La caracterización de catalizadores de Pt mediante XANES/EXAFS se realiza sobre la banda de vacancia d, en las líneas  $L_{II}$  y  $L_{III}$  (111). En dicho espectro aparece una línea blanca (pico grande justo después de la línea de absorción de rayos X) y es atribuida a la transición de electrones 2p a estados no ocupados 5d. Varios estudios han demostrado que la banda de vacancia de electrones d depende del tamaño de partícula de Pt (112-114) teniendo dicho tamaño consecuencia en su actividad catalítica.

El Pt junto al Pd y Rh forman parte de los metales nobles más activos en catálisis. En general utilizados soportados sobre  $Al_2O_3$  en polvo de gran área superficial o soportados sobre monolitos (cerámicos o metálicos). El Pt soportado es uno de los

sistemas catalíticos más estudiados en la oxidación de COVs debido a su alta eficiencia (115-121).

Las reacciones de oxidación de benceno, tolueno y 1-hexeno han sido investigadas por Patterson y col sobre Pt, Pd y Rh soportados en monolitos de cordierita (119). Cada metal exhibe una actividad diferente orden para las reacciones individuales. La diferencia es mayor con el rodio, que es el más activo para la oxidación hexeno pero poco activo para la oxidación de los compuestos aromáticos. El platino es el más eficaz con el benceno y el paladio con tolueno.

La eficacia de catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la oxidación de COVs no halogenados, tales como n-hexano, metanol, n-butilamina, tolueno, propano y propeno, ha sido reivindicado por varios autores (121-125). Además, en comparación con sistemas que contienen Au y óxidos mixtos Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>, los catalizadores de Pt son superiores (125, 126). Sin embargo, es bien conocido que la actividad en las reacciones de oxidación de Pt es fuertemente reprimida por la presencia de monóxido de carbono (119, 127). La adición de Au/TiO<sub>2</sub> a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (como mezcla física de ambos catalizadores) mejora sustancialmente la oxidación C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sobre Pt gracias a la alta actividad del catalizador de Au hacia CO (124).

## **2.2. Estructuras catalíticas.**

Como su nombre indica estos reactores están constituidos por bloques de estructuras monolíticas de catalizador, pudiendo definirse estos monolitos catalíticos (figura 2.7) como: *“Estructuras unitarias que están atravesadas longitudinalmente por canales paralelos”*.



Figura 2.7. Monolito catalítico

Su primer uso como soporte catalítico fue realizado por Stopka (128) y Johnson y col. (129), aunque sus aplicaciones y especificaciones más importantes desde el punto de vista comercial fueron desarrolladas por Anderson y col. (130) para decolorar los gases de salida de las plantas de ácido nítrico y por Keith y col. (131) para controlar las emisiones de los vehículos automóviles.

A finales de los sesenta las investigaciones en monolitos se extendieron desde la industria de los automóviles hasta otras industrias, responsables de emisiones con cantidades considerables de gases contaminantes. Un ejemplo, suficientemente representativo, es el proceso de eliminación de los  $\text{NO}_x$  de los gases de salida de centrales térmicas de combustibles fósiles y de las fábricas de ácido nítrico (Figura 2.8), cuyos principales efectos en la atmósfera son las temidas lluvias ácidas y el smog fotoquímico.

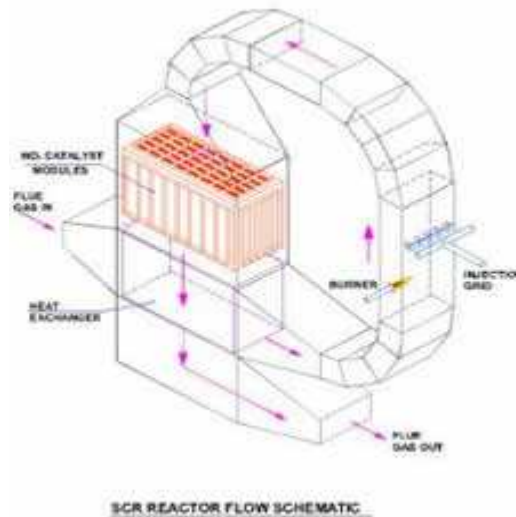


Figura 2.8. Esquema de eliminación de NOx en centrales térmicas

Entre los principales factores que han influido decisivamente en la implantación técnica de estos procesos destaca el hecho de que estas estructuras producen una pequeña pérdida de carga, efecto muy deseable cuando los caudales a tratar son elevados, como ocurre en muchas de las emisiones de gases de fuentes móviles o fijas, y que hace de los reactores monolíticos una alternativa muy atractiva a los lechos fijos, donde la pérdida de carga es un orden de magnitud mayor.

Otras ventajas de los monolitos catalíticos son:

- Alta superficie geométrica, o área externa por unidad de volumen, que los hace especialmente indicados en reacciones con velocidades elevadas de la etapa química.
- Uniformidad en el flujo en los canales, evitando los problemas que la mala distribución del fluido origina a menudo en otros reactores (puntos calientes, etc.).
- Escasa influencia de la dispersión axial, lo que aumenta la conversión del reactivo. Evitan problemas de taponamiento, aspecto a tener en cuenta en

aquellos casos en que el fluido arrastre importantes cantidades de polvo o sólidos en suspensión.

La clasificación de los reactores monolíticos se puede realizar atendiendo a diversos criterios, como son:

- A.** Material que constituye el soporte que forma la estructura monolítica. Puede ser fundamentalmente de dos tipos: Cerámico o Metálico. Esta composición influye de forma inherente en las características de resistencia mecánica y térmica, y en el flujo de calor a través de los canales (los monolitos cerámicos suelen considerarse como canales adiabáticos), y por tanto, en cada caso habrá que analizar la conveniencia o no de su aplicación. Por ejemplo, los monolitos metálicos podrían ser una buena alternativa en procesos endotérmicos, ya que presentan un elevado transporte de calor en dirección axial.
- B.** Número de fases que atraviesan el canal, pudiendo ser una fase (generalmente gaseosa) o varias (gas-líquido). El empleo de estructuras monolíticas en reacciones gas-líquido catalizadas por sólido es una tecnología prometedora, generalmente como alternativa a los “Trickle Bed”, respecto a los que mejora el contacto.
- C.** En cuanto a la dirección del flujo en los canales, éste puede ser en Paralelo o Cruzado. Normalmente, los reactores monolíticos con flujo cruzado en los canales emplean uno de los fluidos como refrigerante, y la principal diferencia en su modelado respecto a los de flujo paralelo es el balance de calor en los canales.

En los siguientes puntos se analizarán los reactores monolíticos con flujo paralelo en los canales.

Los monolitos catalíticos son estructuras de porosidad relativamente elevada, entre 40 y 90%, y consisten en un conjunto de canales paralelos cuya sección puede tener geometría circular, cuadrada, rectangular, trapezoidal, triangular, hexagonal. Es precisamente esta geometría hexagonal la que se empleó en la fabricación de los primeros monolitos, y de ahí que en ocasiones se les denomine también catalizadores de tipo “honeycomb” o de “panal de abeja”. En la Figura 2.9 se muestran algunas de las geometrías antes citadas. La geometría de los canales influye en las propiedades estructurales (porosidad del reactor monolítico, área geométrica, etc.), en la resistencia térmica y en los fenómenos de transporte en los canales.

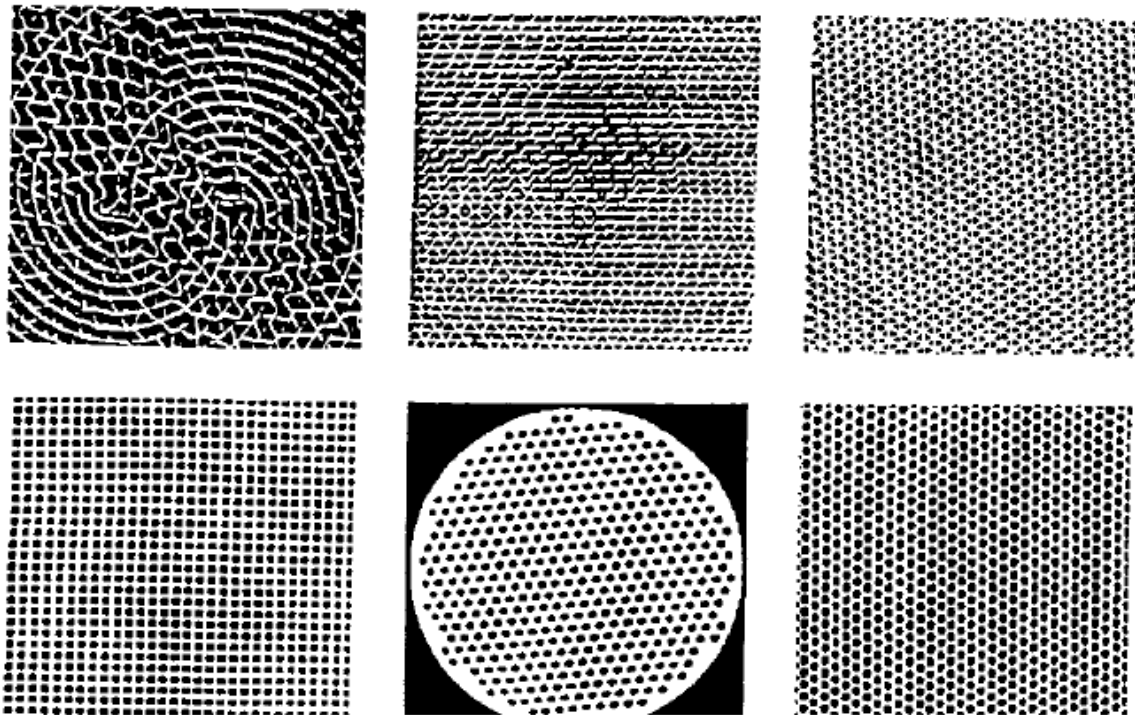


Figura 2.9. Tipos de geometrías de los canales de los monolitos

Algunos de los parámetros característicos de estas estructuras son los siguientes (figura 2.10):

- Espesor de pared,  $\delta w$ , es el espesor de la pared del monolito entre dos canales.

- Espesor de la capa activa,  $e$ , donde se encuentran las especies catalíticamente activas.
- Tamaño de la celda,  $D$ , también denominado “pitch” en inglés, que significa la longitud característica de la sección abierta ( $S_a$ ) de un canal, y que depende de la geometría de éste.
- Longitud del canal,  $L$ .

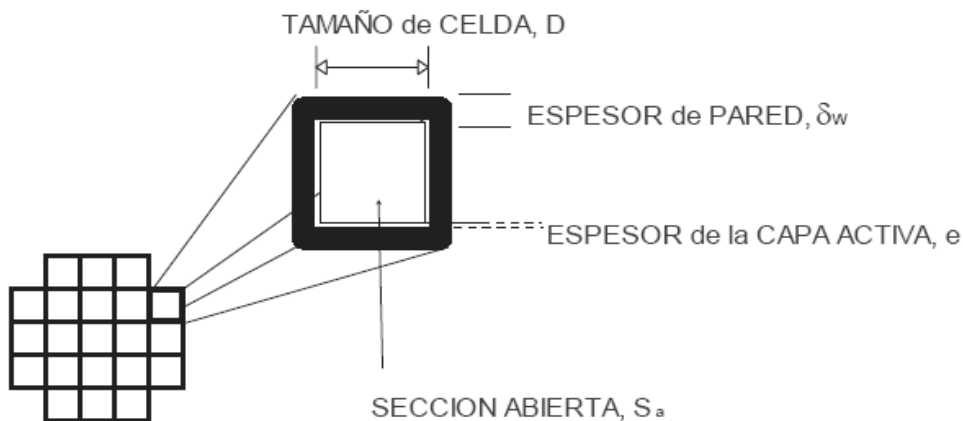


Figura 2.10. Parámetros geométricos utilizados para caracterizar un monolito

Algunos valores típicos de los parámetros antes citados podrían ser:

- El número de celdas por centímetro cuadrado oscila generalmente entre 20 (monolitos cerámicos) y 100 (monolitos metálicos) celdas /cm<sup>2</sup>.
- El diámetro hidráulico del canal,  $d_c$ , puede valer desde 1 mm (automóviles) hasta un intervalo de 3 a 7 mm (centrales térmicas).
- El espesor de pared,  $\delta_w$ , puede tomar valores entre 0,15 mm (automóviles) a 1 mm (centrales térmicas).
- La longitud de los canales,  $L$ , puede variar desde pocos centímetros hasta metros.

En la tabla 2.8 se muestran algunos materiales utilizados para la fabricación de monolitos:

<b>Material</b>	<b>Composición</b>
$\alpha$ y $\gamma$ - Alumina	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Cordierita	$2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
Cordierita-Mullita	$2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Oxido de Magnesio-Espinel	$\text{MgO} - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Mullita	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Mullita-Óxidos de titanio y aluminio	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$
Sílice	$\text{SiO}_2$
Carburo de silicio	$\text{CSi}$
Nitruro de silicio	$\text{Si}_3\text{N}_4$
Espinel	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Titanio	$\text{TiO}_2$
Zeolitas	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
Oxido de zirconio	$\text{ZrO}_2$
Oxido de zirconio-Espinel	$\text{ZrO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Metálicos	$\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Al} - \text{Yr}$

Tabla 2.8. Materiales usados en monolitos comerciales

### 2.2.1. Métodos de preparación de estructuras catalíticas

Las diferentes formas de preparación de estructuras catalíticas cerámicas fueron ampliamente revisados por Luca y Campbell (132), Lachmann y col., (133-136) publicó y más recientemente Nijhuis y col., (137). En resumen, se puede decir que los monolitos cerámicos inicialmente se prepararon mediante corrugado (138).

Para su preparación, se deposita los materiales cerámicos en polvo con un aglutinante sobre un soporte flexible. Posteriormente, se utilizan alternando placas onduladas y planas para producir una estructura corrugada monolítica. Después de que se obtiene la forma deseada, la estructura catalítica cerámica se obtiene mediante horneado para sinterizar las partículas de cerámica y por lo tanto producir una estructura unitaria.

La extrusión es el procedimiento más ampliamente utilizado para la producción de estructuras catalíticas cerámicas.



El perfeccionamiento progresivo de esta técnica ha permitido la preparación de estructuras cerámicas con densidades celulares de hasta 1600 cpsi (137). Con el aumento del conocimiento sobre la influencia de diferentes variables que afectan el proceso de extrusión (139,140), se ha logrado la optimización de las propiedades de fluidodinámicas de los monolitos no sólo desde el punto de vista de la caída de presión, sino también desde el diseño con diferentes formas que conducen a un mejor comportamiento de los catalizadores con respecto a fenómenos tales como la transferencia de masa (141,142) o transferencia de calor (143).

Hay dos tipos básicos de estructuras catalíticas: recubiertas e incorporadas (144).

Las estructuras del tipo recubiertas se basan en un sustrato inerte de cerámica de baja área superficial, que está revestida con una película delgada de material poroso que permite la dispersión de las fases activas. Los elementos catalíticamente activos se encuentran exclusivamente en las paredes externas del monolito que está principalmente constituido por un material inerte y no poroso.

Las estructuras catalíticas del tipo "incorporado" se caracterizan por tener sus fases activas distribuidas no sólo en las paredes externas de la estructura monolítica, sino también dentro de ellas. Se pueden distinguir dos tipos de estructuras catalíticas en función del procedimiento para la incorporación de la fase activa: (a) los catalizadores donde se deposita la fase activa por impregnación de un monolito de gran área superficial de cerámica que actúa como un soporte de la sal del precursor y (b) catalizadores integrales extruidos, en los que las fases activas o sus precursores se mezclan con los otros componentes que constituyen el catalizador antes de su extrusión en forma monolítica.

Junto a las estructuras catalíticas cerámicas, monolitos metálicos se propusieron pronto (145-151), debido a su mayor resistencia mecánica y conductividad térmica, la

posibilidad de paredes más delgadas que permiten una mayor densidad de caldas y la menor caída de presión. Pero a las ventajas adicionales del sustrato metálico se descubrió pronto la mayor facilidad de producción de formas diferentes y complicadas que posibilitaban su adaptación a una amplia variedad de problemas y usos.

Diferentes metales y aleaciones se han propuesto para la fabricación de monolitos en búsqueda de estabilidad mecánica, química y térmica, la disponibilidad en láminas delgadas y la buena adherencia superficial de la capa catalítica. Además de algunas aleaciones de Ni y Cr, el acero es la aleación más ampliamente utilizada, en particular, aleaciones ferríticas que contienen Al que pueden producir revestimientos protectores de alúmina con excelentes propiedades para el anclaje del recubrimiento catalítico. Otro material interesante para preparar monolitos metálicos cuando la temperatura de trabajo no es tan elevada es el aluminio, que tiene excelentes propiedades mecánicas y térmicas, y puede ser anodizado producir capas de alúmina muy adherentes con adecuadas propiedades de textura para ser utilizado como soporte catalítico (152-154).

El diseño más frecuente en los monolitos metálicos se basa en la rodadura (Figura 2.11) o apilamiento (Figura 2.12) que alternas tiras corrugadas y planas. De esta forma se generan múltiples canales. El corrugado sobre la lámina metálica se produce mediante el prensado de dicha una lámina metálica sobre un par de rodillos que tienen dientes sinusoidales o triangulares produciendo la ondulación. La variación en el número de celdas por unidad de superficie se consigue variando el paso y la anchura del perfil de dientes en los rodillos (155).

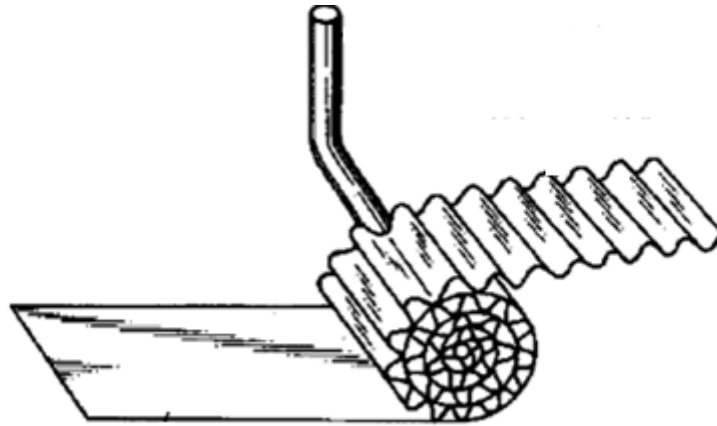


Figura 2.11. Estructura catalítica metálica generada con rodillos dentados.

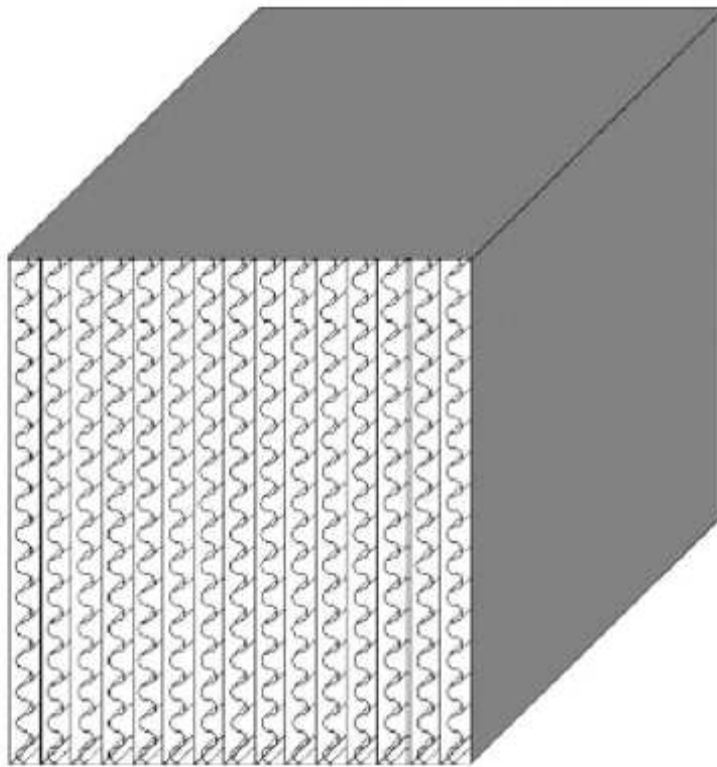


Figura 2.12. Estructura catalítica metálica generada por apilamiento.

### 2.3. Referencias bibliográficas.

- (1) Baur W, 1976. Acta Crystallogr. B32: 2200.
- (2) Bystrim A., 1949. Acta Chem. Scand. 3: 163.

- (3) Thackeray M., Rossouw M., Gummow R., Liles D., Pearce K., De Kock A., David W., Hull S., 1993. *Electroc*
- (4) *him. Acta.* 38: 1259.
- (5) De Wolf P.M., 1959. *Acta Crystallogr.* 12: 341.
- (6) fernandez J., Desai B., Dalal K., 1985. *J. Power Sources.* 15: 209.
- (7) Chabre Y., Pannetier J., 1995. *Prog. Solid St. Chem.* 23: 1.
- (8) Ruestchi P., Giovanoli R., 1988. *J. Electrochem. Soc.* 135: 2663.
- (9) El-Shebini Kh., 2002. *J. Solid State Chem.* 166: 375.
- (10) Post J., Von Dreele R., Buseck P., 1982. *Acta Crystallogr.* B38: 1056.
- (11) Post J., Bish D., 1988. *Am. Mineral.* 73: 861.
- (12) Turner S., Post J., 1988. *Am. Mineral.* 73: 1155.
- (13) Giovanoli R., Sthali E., 1970. *Chimia.* 24: 49.
- (14) Dachs H., 1963. *Zeit. Kristall.* 118: 303.
- (15) Glasser L., Ingram I., 1968. *Acta crystallogr.* B24: 1233.
- (16) Feitknecht W., Brunner P., Oswald H., 1962. *Z. Anorg. Allg. Chemie.* 316: 154.
- (17) Post J., 1999. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96: 3447.
- (18) Christensen A., 1965. *Acta Chem. Scand.* 19: 1765.
- (19) Moore T., Ellis M., Selwood P., 1950. *J. Am. Chem. Soc.* 72: 856.
- (20) Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS Files, International Centre of Diffraction Data, 2000.
- (21) Potter R., Rosmann G., 1979. *Am. Mineral.* 64: 1199.
- (22) Ferraro J., 1971. *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York.
- (23) Julien C., Massot M., Poinignon C., 2004. *Spect. acta A.* 60: 689.
- (24) Fernandes J., Desai B., Dalal V.K., 1983. *Electrochim. Acta.* 28: 309.

- (25) Boyero Macstre J., Lopez E., Amores J.G., Casero R., Escribano V., Bernal E., 2001. *International J. Inorg. Mat.*3: 889.
- (26) Nohman A., Zaki M., Mansour S., Fahim R., Kappenstein, 1992. *Termochim. Acta.* 210: 10.
- (27) Oku M., Hirokawa K., Ikeda S., 1975. *J. Electron spectrosc. Relat. Phenom.* 7: 465.
- (28) Zhao L.L., Young V., 1984. *J. Electron spectrosc. Relat. Phenom.* 34: 45.
- (29) Di Castro V., Polzonetti G., 1989. *J. Electron spectrosc. Relat. Phenom.* 48: 117.
- (30) Uozumi T., Okada K., Kotami A., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S., Tezuka Y., Shin S., 1997. *J. Electron spectrosc. Relat. Phenom.* 83: 9.
- (31) Oku M., Wagatsuma K., Konishi T., 1999. *J. Electron spectrosc. Relat. Phenom.* 98-99: 277.
- (32) Zhang-Steenwinkel Y., Beckers J., Bliet A., 2002. *Appl. Catal. A.* 235: 79.
- (33) Lee Y.N., Lago R.M., Fierro J.L.G., Cortés V., Sapila F., Martínez E., 2001. . *Appl. Catal. A.* 207: 17.
- (34) Cadus L.E., Ferreti O., 2002. . *Appl. Catal. A.* 233: 239.
- (35) Ponce S., Peña M., Fierro J., 2000. . *Appl. Catal. B.* 24: 193.
- (36) Chigane M., Ishikawa M., 2000. *J. Electrochem. Soc.* 147: 2246.
- (37) Toupin M., Brousse., Belanger D., 2002. *Chem. Mater.* 14: 3946.
- (38) Van de Klett D., 1994. On the preparation and properties of manganese oxides based combustion catalysts. Tesis Doctoral, Universidad de Utrecht, Holanda.
- (39) Kanungo S., Sant P., 1981. *Electrochim. Acta.* 26: 1147.
- (40) Parida K., Kanungo S., 1983. *Termochim. Acta* 64: 131.
- (41) Hoflund G., Gardner S., Schryer D., Upchurch B., Kielin E., 1995. *Appl. Catal. B* 6: 117.

- (42) Ferrandom M., Carno J., Jarás S., Bjornbom E., 1999. *Appl Catal. A* 180: 153.
- (43) Carno J., Ferrandom M., Bjornbom E., 1997. *Appl Catal. A* 155: 265.
- (44) Sekine Y., 2002. *Atmosph. Environm* 36: 5543.
- (45) Gandía L., Gil A., Korili S., 2001. *Appl Catal. B* 33: 1.
- (46) Gandía L., Vicente M., Gil A., 2002. *Appl Catal. B* 38: 295.
- (47) Gil A., Gandía L., Korili S., 2004. *Appl Catal. A* 274: 229.
- (48) Pauils M., Gandía L., Gil A., Sambeth J. Odriozola J., Montes M., 2003. *Appl Catal. B* 26: 147.
- (49) Alvarez-Galvan M., O`Shea V., Fierro J., Arias P., 2003. *Cat. Comm* 4: 223.
- (50) Spinicci R., Faticami M., Marini P., De Rosi S., Porta P., 2003. *J. Molec. Catal. A* 197: 147.
- (51) Lahousse C., Bernier A., Gaigneux E., Ruiz P., Grange P., Delmon B., 1997. 3<sup>rd</sup> World Congress on Oxidation Catalysis (Ed. graselli R., Oyama T., Gafney A., Lyon J.) Elsevier Science (Netherland).
- (52) Lahousse C., Bernier A., Grange P., Delmon B., P. Papaefthimiou P., Ionnides T., Verykios X., 1998. *J. Catal.* 178: 214.
- (53) Peluso M.A., Gambaro L.A., Pronsato E., Gazzoli D., Thomas H.J., Sambeth J.E., 2008. *Catalysis Today* 133–135: 487–492.
- (54) Li W.B., Chu W.B., Zhuang M., Hua J., 2004. *Catalysis Today* 93–95: 205–209.
- (55) Kima S.C., Shimb W.G., 2010. *Applied Catalysis B: Environmental* 98: 180–185.
- (56) Morss L.R., 1994. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier Science, New York Vol.18: 239-291.
- (57) Bevan D.J.M., Kordis J., 1964. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26: 1509-1523.
- (58) Campserveux J., gerdanian P., 1978. *J. Solid State Chem.* 23: 73-92.

- (59) Panlener R.J., Blumenthal R.N., Garnier J.E., 1975. *J. Phys. Chem.Solids* 36: 1213-1222.
- (60) Sorensen O.T., 1976. *J. Solid State Chem.* 18: 217-233.
- (61) Ray S.P., Nowick A.S., Cox D.E., 1975. *J. Solid State Chem.* 15: 344-351.
- (62) Kummerle E.A., Heger G.J., 1999. *J. Solid State Chem.* 147: 485-500.
- (63) Brauer G., Gingerich K.A., 1960. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16: 87-99.
- (64) Ricken M., Nölting J., Riess I., 1984. *J. Solid state Chem.* 54: 89-99.
- (65) Knappe P., Eyring L., 1985. *J. Solid state Chem.* 58: 312-324.
- (66) Martin R.L., 1974. *J. Chem. Soc. Dalton* 1335-1350.
- (67) Ray S.P., Cox D.E., 1975. *J. Solid State Chem.* 15: 333-343.
- (68) Romeo M., Back K., El fallah J., Le Normand F., Hilaire L., 1993. *Surf. Interf. Anal.* 20: 508-512.
- (69) Burroughs P., Hammett A., Orchard A.F., Thornton G., 1976. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1686.
- (70) Laachir A. et al, 1991. *J. Chem. Soc. Farady Trans.* 87: 1601-1609.
- (71) Malinovski E.R., Howery D.G., 1980. *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley New York.
- (72) Malinovski E.R., 1977. *Analytical Chem.* 49: 606-617.
- (73) Gonzales-Elipse A.R., Fernández A., Holgado J.P., Caballero A., Munuera G., *J. Vac. Sci. Technol.* A11: 58-65.
- (74) Appel L.G. 1995. *Phys. Sta. Sol. B*192: 477-491.
- (75) Soldatov A.V., Ivanchenko T.S, Della Longa S., Kotani S., Iwamoto Y., Bianconi A., 1994. *Phys. Rev. B.* 50: 5074-5080.
- (76) Le Normand F., Hilaire L., KiliK., Krill G., Maire G., 1988. *J. Phys. Chem.* 92: 2561-2568.

- (77) Soria J., Martínez-Arias A., Conesa J.C., Munuera G., González Elise A.R., 1991. *Surf. Sci.* 251/252: 990-994.
- (78) Overbury S.H., Huntley D.R., Mullins R.F., Gleaves G.N., 1998. *Catal. Lett.* 51: 133-138.
- (79) Sayers D.E., Bunker B.A., 1988. X-Ray Absorption, eds Koningsberger D.C. and Prins R. (New York, Wiley), Chp. 6.
- (80) Bernnal S., Blanco G., Botana F.J., Gatica J.M., Pérez-Omil J.A., Pintado J.M., Rodríguez-Izquierdo J.M., 1994. *J. Alloys Comp.* 207/208: 196-200.
- (81) Fornasiero P., Di Monte R., Rao G.R., Kaspar J., Meriani S., Trovarelli A., Graziani J., 1995. *J. Catal.* 151:168-177.
- (82) Bernnal S., Blanco G., Cauqui M.A., Ciredo G.A., Pintado J.M., Rodríguez-Izquierdo J.M., 1998. *Catal. Lett.* 53: 1-57.
- (83) Bernnal S., Blanco G., Cauqui M.A., Cifredo G.A., Pérez-Omil J.A., Pintado J.M., Rodríguez-Izquierdo J.M., 1997. *J. Alloys Comp.* 250: 449-454.
- (84) Vidmar P., Fornasiero P., Kaspar J., Graziani M., 1997. *J. Catal.* 171: 160-168.
- (85) Bernnal S., Blanco G., Cauqui M.A., Corchado M.P., Pintado J.M., Rodríguez-Izquierdo J.M., 1997. *Chem. Commun.* 145-1546.
- (86) Fornasiero P., Fonda E., Kaspar J., Montini T., Graziani M., 2000. *J. Catal.* 189: 339-348.
- (87) Fally F., Perrichon V., Vidal H., Kaspar J., Daturi M., Lavalley J.C., Blanco G., Pintado J.M., Bernal S., 2000. *Catal. today* 59: 387-393.
- (88) Vidal H., Kaspar J., Pijolat M., Colón G., Bernal S., Cordon A.M., Perrichon V., Fally F., 2001. *Appl. Catal. B* 30: 75-85.
- (89) Morooka Y., Osaki A., 1966. *J. Catal.* 5: 116-124.
- (90) Bozo C., 2000. PhD Tesis N°43-00, Université Claude Bernard, Lyon.



- (91) Zamar F., Trovarelli A., de Leitenburg C., Dolcetti G., 1995. *J. Chem. Soc. Chem. Com.* 965-966.
- (92) Terribile D., Trovarelli A., de Leitemburg C., Primavera A., Dolcetti G., 1999. *Catal. today* 47: 133-140.
- (93) Bozo C., Guilhaume N., Garbowski E., Primet M., 2000. *Catal. Today* 59: 33-45.
- (94) Dai Q., Wang X., Lu G., 2008. *Applied Catalysis B: Environmental* 81: 192–202.
- (95) García T., Solsona B., Taylor S.H., 2006. *Applied Catalysis B: Environmental* 66: 92–99.
- (96) Azalim S., Franco M., Brahmi R., Giraudon J., Lamonier J., 2011. *Journal of Hazardous Materials* 188: 422–427.
- (97) Abbasia Z., Haghghia M., Fatehifara E., Saedy S., 2011. *Journal of Hazardous Materials* 186: 1445–1454.
- (98) Völter J., Lietz H., Splinder H., Lieske H., 1987. *J. Catal.* 104: 375-380.
- (99) Yu Yao Y.F., 1980. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19: 293-298.
- (100) Burch R., Loader P.K., 1995. *Appl. Cat. A: Gen.* 122: 169-190.
- (101) Burch R., Hayes M.J., 1995. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 100: 13-33.
- (102) Burch R., Loader P.K., Urbano F.J., *Catal. Today* 27: 243-248.
- (103) Burch R., Crittle D.J., Hayes M.J., *Catal. Today* 47: 229-234.
- (104) Papaefthimiou P., Ioannides T., Verykios X.E., 1997. *Appl. Cat. B: Env.* 13: 175-184.
- (105) Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS Files, International Centre of Diffraction Data, 2000. Hwang C.P., Yeh C.T., 1996. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 112: 295-302.
- (106) Lieske H., Lietz G., Splinder H., Völter J., 1983. *J. Catal.* 81: 8-16.
- (107) Wnag C.B., Yeh C.T., 1998. *J. Catal.* 59: 450-456.

- (108) Hernández J., Choren E., 1983. *Thermoch. Ada.* 71: 265-272.
- (109) Finol. D.M., 1989. Tesis de Magister. Universidad del Zulla. Maracaibo.
- (110) Talo A., Lahtinen J., Hautojtirvi P., 1995. *Applied Catalysis B: Environmental* 5: 221-231.
- (111) Min M., Cho J., Cho K., Kim H., 2000. *Electrochimica Acta* 45: 4211–4217.
- (112) Short D.R., Mansour A.N., Cook J.W., Sayers D.E., Katzer J.R., 1983. *J. Catal.* 82: 299.
- (113) Yoshitake H., Iwasawa Y., 1992. *J. Phys. Chem.* 96: 1329.
- (114) Herron M.E., Doyle S.E., Pizzini S., Roberts K.J., Robinson J., Hards G., Walsh F.C., 1992. *J. Electroanal. Chem.* 324: 243.
- (115) Heck R.M, Farrauto R.J., 2002. *Catalytic Pollution Control*, second ed., Wiley-Interscience, New York.
- (116) Papaefthimiou P., Ioannides T., Verykios X.E., 1997. *Appl. Catal. B* 13: 175.
- (117) L.M. Carballo, E.E. Wolf, *J. Catal.* 53 (1978) 366.
- (118) Marécot P., Fakche A., Kellali B., Mabilon G., Prigent P., Barbier J., 1994. *Appl. Catal. B* 3: 283.
- (119) Patterson M.J., Angove D.E., Cant N.W., 2000. *Appl. Catal. B* 26: 47.
- (120) Paulis M., Gandia L.M., Gil A., Sambeth J., Odriozola J.A., Montes M., *Appl. Catal. B* 26: 37.
- (121) Tahir S.F., Koh C.A., 1999. *Chemosphere* 38: 2109.
- (122) Radic N., Grbic B., Terlecki-Baricevic A., 2004. *Appl. Catal. B* 50: 153.
- (123) Bénard S., Ousmane M., Retailleau L., Boreave A., Vernoux P., Giroir-Fendler A., 2009. *Can. J. Civil Eng.* 36: 1935.
- (124) Kim D.H., Kung M.C., Kozlova A., Yuan S.D., Kung H.H., 2004. *Catal. Lett.* 98: 11.

- (125) Gluhoi A.C., Bogdanchikova N., Nieuwenhuys B.E., 2006. *Catal. Today* 113: 178.
- (126) Liotta L.F., Ousmane M., Di Carlo G., Pantaleo G., Deganello G., Boreave A., Giroir-Fendler A., 2009. *Catal. Lett.* 127: 270.
- (127) McCabe R.W., Mitchell P.J., 1986. *Appl. Catal.* 27: 88.
- (128) Stopka V., 1950. US Patent 2, 506.
- (129) Johnson L.L., Jonnson W.C., O'Brien D.L., 1961. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 33: 55.
- (130) Anderson H.C., Green W.J., Romeo P.L., 1966. *Engelhardt Industries, Techn. Bull.*, 7: 100.
- (131) Keith C., Kenah P. Bair D., 1971. "A Catalyst for Oxidation of Automobile and Industrial Fumes", US Pant, 3, 565: 830.
- (132) De Luca J.P., Campbell L.E., 1977. *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, (Chapter 10).
- (133) Lachmann I.M., McNally R.N., 1981. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 2: 5.
- (134) Lachmann I.M., McNally R.N., 1985. *Chem. Eng. Progr.* 18 (1): 29.
- (135) Lachmann I.M., 1986. *Sprechsaal* 119 (1): 1116.
- (136) Lachmann I.M., Willians J.L., 1992. *Catal. Today* 14: 317.
- (137) Nijhuis A.A., Beers A.E.W., Vergunst T., Hoek I., Kapteijn F., Moulijn J.A., 2001. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 43 (4): 345.
- (138) Hollenbach R.Z., 1963. *Method of making ceramic articles*, US Patent 3, 112, 184.
- (139) Benbow J.J., Oxley E.W., Bridgwater J., 1987. *Chem. Eng. Sci.* 42 (9): 2151.
- (140) Morton-Jones D.H., 1992. *Polymer Processing*, Chapman and Hall.

- (141) Heibel A.K., Heiszwolf J.J., Kapteijn F., Moulijn J.A., 2001. *Catal. Today* 69: 153.
- (142) West D.H., Balakotaiah V., Jovanovic Z., 2003. *Catal. Today* 88: 3.
- (143) Kolaczkowski S.T., Crumpton P., 1988. A. Spence, *Chem. Eng. Sci.* 43(2): 227.
- (144) Avila P., Montes M., Miró E.E., 2005. *Chemical Engineering Journal* 109: 11–36.
- (145) Braütigam H., Weidenbach G., Koepernik K.H., 1975. Catalyst for purification exhaust gases, US Patent 3, 891, 575.
- (146) Lacroix R.C., 1975. Multi-layer supported catalysts of the platinoid family, US Patent 3, 907, 708.
- (147) Pugh S.F., 1975. Supports for catalyst materials, US Patent 3, 920, 583.
- (148) Chart J.E., Knapp B.B., 1975. Catalyst structure, US Patent 3, 923, 696.
- (149) Takeoka S., Inaba H., Ichiki M., 1976. Exhaust gas cleaning catalyst and method of producing same, US Patent 3, 939, 097.
- (150) Ford J.A., Butt S.H., 1976. Catalyst for the diminution of automobile exhaust gases, US Patent 3, 944, 504.
- (151) Santala T.J., Jost E.M., 1976. Catalytic converter, US Patent 3, 953, 176.
- (152) Cairns J.A., Noakes M.L., 1976. Fabricating catalyst bodies, British Patent 1, 546, 097.
- (153) Hönicke D., 1983. *Appl. Catal.* 5: 179.
- (154) Burgos N., Paulis M., Montes M., 2003. *J. Mater. Chem.* 13: 1458.
- (155) Sakurai K., Shimoji K., Yoshinaga T., Watanabe K., 1998. Electrically heated catalytic converter for an engine, US Patent 5, 744, 104.

### **Capitulo 3. Metodología de muestreo y análisis de COVs, HAPs y MP.**



### 3.1. Muestreo de COVs.

El monitoreo de COVs tanto en aire intramuros como en extramuros se realizó mediante el uso de monitores de vapores orgánicos (OVM), específicamente el modelo 3M 3500. El monitor de vapor orgánico (OVM) consta de una membrana hidrofóbica permeable a gases y COVs y una placa de carbón activado de unos 180 mg montados en una matriz plástica. La sección areal por la cual difunden y se adsorben los COVs es  $\approx 7.07 \text{ cm}^2$  y la distancia de difusión es  $\approx 1 \text{ cm}$  (Figura 3.1)



Figura 3.1. 3M 3500 utilizado en este estudio (dimensiones: 50 mm x 30 mm)

El modelo OVM 3M-3500 usa un adsorbente de carbón vegetal. Son dispositivos simples y eficaces que recogen contaminantes por difusión, para luego desorberlos con solventes adecuados e inyectados en un cromatógrafo de gases. Cumplen con las exigencias de exactitud de la OSHA del  $\pm 25 \%$  en el nivel de confianza del 95 % para los contaminantes más representativos (1-4).

La concentración media  $C$  de cada componente (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) durante el intervalo de muestreo se calculó según la fórmula adoptada en el Boletín de Aplicación de 3M (1), detallada en el punto 3.1.3.

### **3.1.1. Muestreo intramuros. Procedimiento experimental.**

La metodología utilizada para el monitoreo de COVs consistió en la colocación de equipos monitores pasivos (3M 3500) en Pequeñas y Medianas Empresas (PyMEs) en ambientes intramuros. Los rubros de PyMEs estudiadas fueron:

- Taller de electromecánica y pintura (5 muestras)
- Taller textil (3 muestras)
- Local de comida (3 muestra)
- Laboratorio de análisis químicos (10 muestras)
- Local de fotocopias (3 muestras)

El período de muestreo fue de 30 días, período que permite alcanzar la sensibilidad adecuada, y obtener una muestra integrada de la concentración de exposición para quienes habitan en ese lugar (5-9).

### **3.1.2. Muestreo extramuros. Procedimiento experimental.**

Se desarrolló un monitoreo durante el período 2008-2011, colocando equipos monitores pasivos (3M 3500) en ambientes extramuros de las PyMEs estudiadas y en viviendas familiares y escuelas cercanas a las PyMEs. Las regiones de estudios donde se ubican las PyMEs (Figura 3.2) corresponden al casco urbano de La ciudad de La Plata (zona urbana) y a la región de Gonnet (zona residencial). El período de muestreo fue de 30 días, período que permite alcanzar la sensibilidad adecuada, y obtener una muestra integrada de la concentración de exposición para quienes habitan en ese lugar. Se colocaron 45 monitores 3M Gonnet y 45 en La Plata. En todos



los casos se dispusieron en domicilios particulares o escuelas a cubierta de la lluvia, entre 1,5 a 2 metros de altura (5-8, 10).

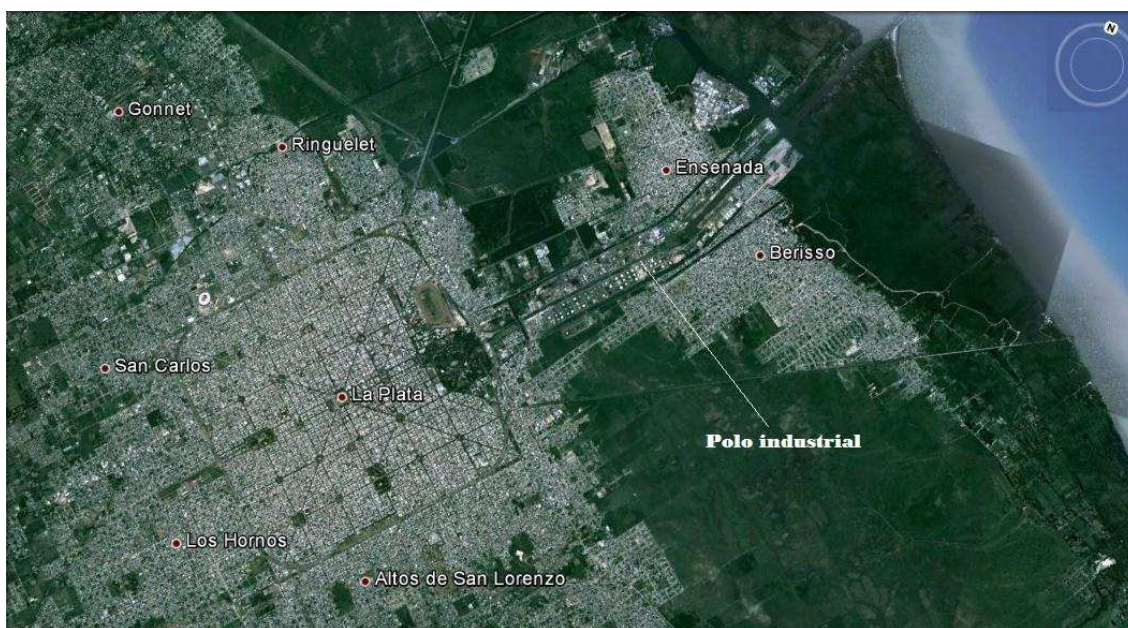


Figura 3.2. Las regiones de estudios donde se ubican las PyMEs

### 3.1.3. Análisis de COVs por cromatografía gaseosa con detección FID.

#### Procedimiento experimental.

Fue utilizado un método de separación y cuantificación para 20 VOCs (n-hexano, n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, tricloroetileno, tetracloroetileno, metiletilcetona, metilisobutilcetona, 2-hexanona, benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno, p-xileno, o-xileno, estireno, naftaleno, cumeno y limoneno), mediante el uso de soluciones estándares de los mismos y la optimización de las condiciones cromatográficas de modo de obtener un tiempo de análisis razonable.

El equipamiento y las condiciones óptimas establecidas para la realización de los análisis, son las siguientes: cromatógrafo gaseoso Agilent serie 6890N, columna zebron ZB-624 de 30 m x 320  $\mu\text{m}$  x 1,80  $\mu\text{m}$ , detección FID (250  $^{\circ}\text{C}$ ), rampa de temperatura: 35  $^{\circ}\text{C}$ , 7 min; incremento de 4  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta 80  $^{\circ}\text{C}$  durante 1 min; nueva rampa 6  $^{\circ}\text{C}$

min-1 hasta 160 °C durante 3 minutos (tiempo total 36 minutos). Inyector modo split (relación 1:1, 145 °C), carrier hidrógeno, caudal de columna 3,7 ml min<sup>-1</sup>, programa de adquisición de datos ChemStation revisión A.08.03.

En la Tabla 3.1 se muestran los valores obtenidos para los parámetros típicos cromatográficos como t<sub>R</sub>, número de platos medio de la columna y Altura equivalente de plato teórico medio.

Compuesto	t <sub>R</sub> (minutos)	N	H
n-Hexano	5.109		
Metiletilcetona	6.189		
Cloroformo	6.610		
Ciclohexano	6.768		
Tetracloruro de carbono	7.034		
Benceno	7.480		
1,2-Dicloroetano	7.635		
Tricloroetileno	8.903		
Metilciclohexano	9.146		
Metilisobutilcetona	12.037		
Tolueno	12.160		
Percloroetileno	13.626	67472	0.446
2-Hexanona	14.561		
Etilbenceno + m-Xileno	16.801		
p-Xileno	17.209		
o-Xileno	18.482		
Estireno	18.614		
Cumeno	19.920		
n-Decano	22.366		
Limoneno	24.015		
n-Dodecano	29.174		
Naftaleno	30.440		

Tabla 3.1. Valores obtenidos en las condiciones descritas para los parámetros cromatográficos más representativos. N = n° de platos teóricos promedio; H = Altura equivalente de plato teórico promedio (mm/plato).

El rango de linealidad para el sistema utilizado (CG-FID) quedó comprendido entre 1 y 100 mg L<sup>-1</sup> en la inyección, mostrándose en la Tabla 3.2 los valores de límite de detección en µg m<sup>-3</sup> para cada analito. La concentración media C de cada componente (en µg m<sup>-3</sup>) durante el intervalo de muestreo se calculó según la fórmula adoptada en el Boletín de Aplicación de 3M (1, 9):

Donde  $m$  es la masa absoluta del contaminante adsorbido (en  $\mu\text{g}$ ),  $t$  el intervalo de tiempo muestreado (en minutos),  $r$  el factor de recuperación y  $A$  es una constante que incluye el coeficiente de difusión del contaminante, el área de difusión en la pastilla de carbón activado y la distancia de difusión dentro del muestreador 3M.

<b>Compuesto</b>	<b>LD</b>
n-Hexano	0.28
Metiletilcetona	0.51
Cloroformo	0.50
Ciclohexano	0.31
Tetracloruro de carbono	0.74
Benceno	0.18
1,2-Dicloroetano	0.64
Tricloroetileno	0.53
Metilciclohexano	0.43
Metilisobutilcetona	0.38
Tolueno	0.39
Percloroetileno	1.11
2-Hexanona	0.47
Etilbenceno + m-Xileno	0.38
p-Xileno	0.49
o-Xileno	0.50
Estireno	1.89
Cumeno	0.51
n-Decano	0.60
Limoneno	0.41
n-Dodecano	0.47
Naftaleno	0.79

Tabla 3.2. Límites de detección para cada analito (LD, en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

Se procedió a determinar experimentalmente el factor de recuperación ( $r$ ) para cada analito. La desorción de los analitos de la matriz del monitor se llevó a cabo con una mezcla de diclorometano: metanol (50:50). Para la determinación de cada factor de recuperación se utilizó una técnica estandarizada (1, 5, 9). El método consiste en colocar sobre el monitor de un disco de 2 cm de diámetro de Wathmann N ° 1 de papel de filtro, luego se impregna con una solución que contenga los COVs de concentración conocida; se mantuvo a temperatura ambiente durante 48 h después de cerrar herméticamente el monitor. Posteriormente se procede a desorber los analitos presentes en la matriz adsorbente (carbón activado) en series de 6 monitores, con 1 ml de mezcla

diclorometano (50%)-metanol (50%). Todos fueron sometidos a agitación mecánica de 10 minutos, 60 ciclos por minuto. Luego de 15 min de reposo, se procedió a la extracción de las muestras para inyectar en el CG. En la Tabla 3.2 se muestran los factores de recuperación obtenidos.

Los estándares fueron adquiridos a la firma Accustandard de 20 mg ml<sup>-1</sup> en metanol cada uno (Chemicals referente estándar, International Edition contents), el diclorometano (J.T. Baker, 99.8%) y el metanol (Mallinckrodt, 99.9%).

Compuesto	r	$\sigma$
n-Hexano	1.022	0.013
Metiletilcetona	1.030	0.014
Cloroformo	0.964	0.038
Ciclohexano	0.923	0.007
Tetracloruro de carbono	1.030	0.017
Benceno	0.712	0.006
1,2-Dicloroetano	0.981	0.010
Tricloroetileno	0.981	0.010
Metilciclohexano	0.923	0.007
Metilisobutilcetona	1.011	0.010
Tolueno	0.756	0.005
Percloroetileno	0.660	0.013
2-Hexanona	1.000	0.010
Etilbenceno + m-Xileno	0.893	0.018
p-Xileno	0.692	0.007
o-Xileno	0.683	0.018
Estireno	0.254	0.006
Cumeno	0.923	0.007
n-Decano	1.000	0.013
Limoneno	0.923	0.007
n-Dodecano	1.000	0.013
Naftaleno	0.712	0.006

Tabla 3.3. Factores de recuperación para cada analito.

r: factor de recuperación;  $\sigma$ : desviación estándar

### 3.2. Muestreo de MP

El muestreo y análisis de material particulado se realizó mediante muestreos de material particulado inhalable (MP<sub>10</sub>, partículas < 10  $\mu$ m), material particulado respirable (MP<sub>2.5</sub>, partículas < a 2.5  $\mu$ m) utilizando un muestreador MiniVol TAS, con una duración de 5 días por zona, registrando el punto de muestreo por

georeferenciamiento satelital. Una fracción intermedia  $MP_4$  (partículas  $< 4 \mu\text{m}$ ) se muestreo utilizando ciclón de aluminio (SKC, 225-01-02) y bomba de muestreo portátil (solamente en ambientes intramuros). El contenido de  $MP_{10}$ ,  $MP_4$  y  $MP_{2.5}$  en cada muestra se determina por gravimetría (5, 7, 11).

### 3.2.1. Muestreo intramuros

El muestreo en aire intramuros se realizo en las mismas PyMEs que se muestreo COVs. Para el muestreo de  $MP_{10}$  y  $MP_{2.5}$  se utilizó MiniVol TAS (Figura 3.3) a un caudal de  $5 \text{ L min}^{-1}$  durante 5 días. Se utilizaron filtros de PTFE de  $2 \mu\text{m}$  de tamaño de poro.



Figura 3.3. Mestreador MiniVOL TAS (tactical air sampler)

Para el muestreo de  $MP_4$  se utilizó un ciclón de aluminio (Figura 3.4), utilizando filtros de PTFE de  $2 \mu\text{m}$  de tamaño de poro, a un caudal de  $2.5 \text{ L min}^{-1}$  durante 5 días.



Figura 3.4. Ciclón de aluminio (SKC, 225-01-02) utilizado para el muestreo de MP<sub>4</sub>.

### 3.2.2. Muestreo extramuros

Se desarrolló un monitoreo colocando el equipo MiniVol TAS en ambientes extramuros de las PyMEs estudiadas y en viviendas familiares y escuelas cercanas a las PyMEs. Las regiones de estudios donde se ubican las PyMEs corresponden al casco urbano de La ciudad de La Plata (zona urbana) y a la región de Gonnet (zona residencial). Se muestreo MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> a un caudal de 5 L min<sup>-1</sup> durante 5 días. Se muestreo 2 veces en Gonnet y 2 en La Plata.

### 3.2.3. Análisis de HAPs asociados al MP por cromatografía líquida de alta resolución con detección de fluorescencia. Procedimiento experimental.

Para el análisis de HAPs (acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, benzo[a]pireno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno [1,2,3-cd]pireno, naftaleno, fenantreno y pireno) sobre las muestras de material particulado se procedió siguiendo la norma NIOSH 5506 (12). Para la extracción de los HAPs se utilizó 5 ml de acetonitrilo

(J. Baker, calidad HPLC) y se sonicó en baño ultrasónico (TESTLAB TB10, Potencia = 400 Watts, frecuencia = 40kHz) durante 60 minutos. Luego los extractos se filtraron por filtros de 0.22  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.

Se procedió a determinar el factor de recuperación para cada analito agregando a filtros sin uso una cantidad conocida de los 16 HAPs (por triplicado), para luego proceder a extraerlos de la misma forma que las muestras (Tabla 3.4).

Compuesto	r	$\sigma$
Naftaleno	0.807	0.033
Acenaftileno	0.829	0.013
Acenafteno	0.919	0.234
Fluoreno	0.989	0.037
Fenantreno	0.760	0.058
Antraceno	0.594	0.006
Fluoranteno	0.750	0.021
Pireno	0.874	0.141
Benzo[a]antraceno	0.915	0.034
Criseno	1.043	0.196
Benzo[b]fluoranteno	0.827	0.160
Benzo[k]fluoranteno	0.927	0.109
Benzo[a]pireno	1.030	0.209
Dibenzo[a,h]antraceno	0.963	0.030
Benzo[ghi]perileno	0.845	0.058
Indeno [1,2,3-cd]pireno	0.901	0.021

Tabla 3.4. Factores de recuperación para cada analito.

r: factor de recuperación;  $\sigma$ : desviación estándar

Los extractos de fueron analizados por cromatografía líquida de alta resolución (UHPLC Nexera, Shimadzu) con detectores de PDA (arreglo de diodos) y fluorescencia. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: Columna C18 (Zorbax Eclipse PAH 100mm x 4.6mm, 3.5 $\mu\text{m}$ ), modo isocrático acetonitrilo (40%) - agua (60%) durante 0.66 minutos, luego gradiente lineal hasta 100 % de acetonitrilo en 20 minutos a un caudal de 2.0 L min<sup>-1</sup>. para la cuantificación de los compuestos se

utilizó con el detector PDA  $\lambda$  220 nm, 231 nm, 254 nm y 291 nm, para fluorescencia (F)  $\lambda$  280 nm (excitación) y  $\lambda$  425 nm (emisión). En la Tabla 3.5 se muestran los valores obtenidos para los parámetros típicos cromatográficos, y límites de detección.

Compuesto	$t_R$ (minutos)	LD (mg L <sup>-1</sup> )	N	H	Detector
Naftaleno	5.631	2.903			PDA y F
Acenaftileno	6.660	1.521			PDA
Acenafteno	7.983	1.865			PDA y F
Fluoreno	8.425	0.113			PDA
Fenantreno	9.192	0.100			F
Antraceno	10.201	0.180			PDA y F
Fluoranteno	11.171	0.009			F
Pireno	11.776	0.206			F
Benzo[a]antraceno	14.168	0.012	14983	0.00667	F
Criseno	14.682	0.429			F
Benzo[b]fluoranteno	16.529	0.009			F
Benzo[k]fluoranteno	17.407	0.004			F
Benzo[a]pireno	18.042	0.027			F
Dibenzo[a,h]antraceno	19.474	0.137			F
Benzo[ghi]perileno	19.948	0.094			F
Indeno [1,2,3-cd]pireno	20.414	0.031			F

Tabla 3.5. Valores obtenidos en las condiciones descritas para los parámetros cromatográficas más representativos. N = n° de platos teóricos promedio; H = Altura equivalente de plato teórico promedio (mm/plato).

### 3.3. Referencias bibliográficas.

- (1) 3M Occupational Health and Environmental Safety Division, 2000. 3M Technical Data Bulletin. Organic Vapor Monitor Sampling and Analysis Guide. 3M Organic Vapor Monitor 3500/3510 and 3M Organic Vapor Monitor 3520/3530. [http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSu7zK1fslxtUo8\\_U4x2vev7qe17zHvTSevTSeSSSSSS--&fn=OVMAAnalysisGuide.pdf](http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSu7zK1fslxtUo8_U4x2vev7qe17zHvTSevTSeSSSSSS--&fn=OVMAAnalysisGuide.pdf).
- (2) Begerow J., Jermann E., Keles T., Dunemann L., 1999. Anal Chem. 363, 399–403.



- (3) Namieśnik J., Zabiegała B., Kot-Wasik A., Partyka M., Wasik A., 2005. *Anal Bioanal Chem.* 381: 279–301.
- (4) Kot-Wasik A., Zabiegała B., Urbanowicz M., Dominiak E., Wasik A., Namiesnik J., 2007. *Analytica chimica acta* 602:141–163.
- (5) Massolo L. 2004. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- (6) Cianni N., Müller A., Lespade P., Aguilar M., Matamoros N., Colman Lerner J.E., Martín M., Chiapperini M., Bussi L., Massolo L., Wichmann F., Porta A. 2009. Contributions of the Second Annual Meeting PROIMCA. Editors: E. Puliafito & N. Quaranta, 37-44. Universidad Tecnológica Nacional, Buenos Aires.
- (7) Wichmann F.A, Müller A., Busi L.E, Cianni N., Massolo L., Porta A., Schlink U., Sly P.D., 2009. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 12 (3), 632-638.
- (8) Massolo L., Rehwagen M., Porta A., Ronco A., Herbarth O., Mueller A., 2010. *Environmental Toxicology*, 25(4), 339-349.
- (9) Colman Lerner J.E, Sanchez E.Y., Sambeth J.E., Porta A.A., 2012. *Atmospheric Environment* 55: 440-447.
- (10) Colman Lerner J.E, Müller A., Lespade P., Aguilar M., Matamoros N., Schlink U., Massolo L., Porta A., 2010. V Iberoamerican Congress of Environmental and Quality of Life and VI Congress of Environment and Quality of Life, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Catamarca.

- (11) Massolo L; Müller A; Rehwagen M; Porta A, Herbarth, O; A. Ronco, 2009.  
Contribuciones de la II Reunión Anual PROIMCA. Editores: E. Puliafito & N.  
Quaranta. UTN, Buenos Aires, 45-54.
- (12) NIOSH method 5506, 1998. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by HPLC.  
NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.

## **Capitulo 4. Síntesis y caracterización de los catalizadores soportados.**



#### 4.1. Preparación Catalizadores soportados sobre estructuras monolíticas.

Se empleó la técnica de *impregnación* (1, 2), para preparar los sistemas catalíticos soportados. El método de impregnación es usado para preparar catalizadores en donde partículas ultra finas se depositan en soportes de gran área superficial. Una solución que contiene el componente catalítico se impregna en el poro del soporte y se adhiere mediante posteriores procesos de secado y calcinado. Los cationes metálicos se adsorben sobre los sitios básicos del soporte, ( $O^-$  o  $OH^-$  básicos) o por intercambio iónico entre cationes metálicos y grupos  $H^+$  o  $OH^-$  ácidos (1,2).

Se prepararon 5 catalizadores soportados sobre monolitos cerámicos. Para la fabricación de dichos monolitos se utilizó una bentonita natural (90 % p/p de Montmorillonita) del norte de la Patagonia, Argentina. Su composición química (% p/p) dada por el proveedor es  $SiO_2$  (58.0),  $Al_2O_3$  (20.1),  $MgO$  (2.66),  $CaO$  (0.77),  $Fe_2O_3$  (5.88),  $Na_2O$  (2.28),  $K_2O$  (0.01),  $TiO_2$  (0.55),  $MnO$  (0.01) y 8.0 % de cenizas indeterminados (contenido de la muestra seca). A la bentonita se le agregó una arcilla (Tincar Super, Piedra Grande, Argentina) y  $Al(OH)_3$  (Gibbsita). La extrusión de la pasta de bentonita se realizó en un UNICERAM Groupe Mirovide Struder, con un contenido de agua de 8% en peso. La pasta se secó 48 hs a temperatura ambiente y finalmente se calentó a 800 °C durante 2 h en un horno eléctrico en atmósfera de aire (Figura 4.1). Se describirá a continuación la preparación de cada uno de ellos como así las técnicas utilizadas para su caracterización.

Las características geométricas de los monolitos son las siguientes:

- Longitud: 25mm
- Diametro: 17mm
- Espesor de pared: 2.04 mm
- Número de canales: 7
- Perímetro canal: 13.4mm
- Abertura canal: 8.0mm<sup>2</sup>



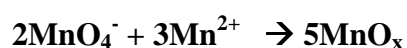
Figura 4.1. Monolitos cerámicos utilizados

#### **4.1.1. Impregnación de monolitos cerámicos.**

Se procedió a impregnar monolitos cerámicos para obtener catalizadores monometalicos de Manganeso, de Platino y de Cerio. Asimismo se prepararon catalizadores mixtos de Platino sobre Manganeso y de Cerio sobre Manganeso.

##### **4.1.1.1. Catalizador de Manganeso.**

Se procedió a preparar el catalizador de Manganeso a partir de la reacción de reducción de  $\text{KMnO}_4$  que se muestra en la siguiente reacción:



La impregnación de los monolitos se realizó en dos etapas. Primero se sumergieron los monolitos en solución acuosa de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  1M (100 mL, de modo de tener exceso

de solución y mojase completamente los monolitos), permaneciendo en agitación durante 60 minutos, luego fue secado a 100°C por 4 horas. Pasada esta etapa se procedió a la impregnación de los monolitos mediante el mismo procedimiento en solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  0.66 M (100 mL), siendo secado a 100 °C y finalmente calcinado a 500°C por espacio de 3 horas. Este catalizador fue llamado ***Mn/B***.

#### **4.1.1.2. Catalizador de Platino.**

Los monolitos fueron sumergidos en solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.02M ((100 mL, de modo de tener exceso de solución y mojase completamente los monolitos), permaneciendo en agitación durante 60 minutos. Luego los monolitos se secaron a 100°C y calcinados a 500°C durante 3 horas. Este catalizador fue llamado ***Pt/B***.

#### **4.1.1.3. Catalizadores de Cerio.**

Los monolitos fueron sumergidos en solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  0.2M (100 mL, de modo de tener exceso de solución y mojase completamente los monolitos), permaneciendo en agitación durante 60 minutos. Luego los monolitos se secaron 1 hora a 100°C y posterior calcinación a 500°C 3hs. Este catalizador fue llamado ***Ce/B***.

#### **4.1.1.4. Catalizador de Platino y Manganeso.**

La impregnación de los monolitos se realizó en 3 etapas. Primero se sumergieron los monolitos en solución acuosa de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  1M (100 mL, de modo de tener exceso de solución y mojase completamente los monolitos), permaneciendo en agitación durante 60 minutos, luego fue secado a 100°C por 4 horas. Pasada esta etapa se procedió a la impregnación de los monolitos mediante el mismo procedimiento en solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  0.66 M (100 mL), siendo secado a 100 °C y finalmente calcinado a 500°C por espacio de 3 horas. Luego los monolitos de fueron sumergidos en

solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  0.02M (100 mL), permaneciendo en agitación durante 60 minutos. Luego los monolitos se secaron a 100°C y calcinados a 500°C durante 3 horas. Este catalizador fue llamado *Pt/Mn/B*.

#### **4.1.1.5. Catalizador de Cerio y Manganeso.**

La impregnación de los monolitos se realizó en 3 etapas. Primero se sumergieron los monolitos en solución acuosa de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  1M (100 mL, de modo de tener exceso de solución y mojase completamente los monolitos), permaneciendo en agitación durante 60 minutos, luego fue secado a 100°C por 4 horas. Pasada esta etapa se procedió a la impregnación de los monolitos mediante el mismo procedimiento en solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  0.66 M (100 mL), siendo secado a 100 °C y finalmente calcinado a 500°C por espacio de 3 horas. Luego los monolitos fueron sumergidos en solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  0.2M (100 mL), permaneciendo en agitación durante 60 minutos. Luego los monolitos se secaron 1 hora a 100°C y posterior calcinación a 500°C 3hs. Este catalizador fue llamado *Ce/Mn/B*.

## **4.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.**

### **4.2.1. Determinación de superficie específica.**

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas sobre la superficie sólida. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una monocapa. Este es el principio del método Brunauer – Emmett - Teller “B.E.T” (1).

El método clásico para determinar áreas superficiales se basa en admitir cantidades crecientes de un gas, generalmente  $\text{N}_2$ , que se adsorbe sobre el material sólido que ha sido previamente secado, pesado y librado de gases y vapores adsorbidos por



calentamiento haciendo vacío, midiendo el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido y la presión de equilibrio. El equipo opera a presiones que pueden variarse desde 10<sup>-3</sup> torr hasta la presión atmosférica. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal del N<sub>2</sub> (77 K). Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones de equilibrio en la cámara de adsorción. Graficando volúmenes de adsorción vs. Presiones de equilibrio se obtiene la isoterma de adsorción. Aplicando la ecuación de BET a dicha isoterma se obtiene la cantidad de moléculas de gas adsorbido en la monocapa. Conociendo la superficie efectiva por molécula ( $n_m$ ) en la monocapa, se calcula la superficie específica multiplicando la cantidad de moléculas adsorbidas por  $n_m$ .

#### **4.2.1.1. Procedimiento experimental.**

Las superficies específicas de los catalizadores estudiados (previamente molidos los catalizadores soportados) en esta tesis fueron determinadas a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K por el método BET. Las medidas se llevaron a cabo en un sortómetro Micrometrics Accusorb 2100 D. Los gases empleados fueron N<sub>2</sub> y He.

#### **4.2.2. Difracción de rayos X.**

Muchas veces los catalizadores utilizados son sólidos cristalinos, aunque puede ocurrir que en ocasiones esa estructura cristalina sea pobre, especialmente cuando los métodos de preparación producen sólidos formados por partículas pequeñas. Sin embargo, la técnica de difracción de rayos X (DRX) es un método estándar para la caracterización de sólidos y es generalmente utilizada para determinar las fases cristalinas presentes, así como también como una medida del tamaño de partícula.

#### 4.2.2.1. Teoría.

La difracción de rayos X (DRX) se refiere a la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino. Los diagramas de difracción se utilizan para deducir el arreglo de las partículas en el retículo de un sólido.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda comparables con la magnitud de las distancias interatómicas en un cristal, por lo que una red cristalina es capaz de difractar los rayos X. Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X.

Cuando rayos X inciden sobre dos planos paralelos, cada plano dispersa ondas (Figura 4.2). La onda superior es dispersada por un átomo del primer plano, mientras que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estos dos rayos vuelvan a entrar en fase después de la difracción, o sea, que ocurra un máximo en el patrón de difracción a cualquier Angulo de incidencia  $\theta$  (respecto a los planos cristalinos  $hkl$ ) debe satisfacerse la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen}\theta_{hkl}$$

Conocida como la ecuación de Bragg, donde:

$d_{hkl}$  = distancia entre los planos ( $hkl$ )

$n$  = orden de la difracción

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X incidentes.

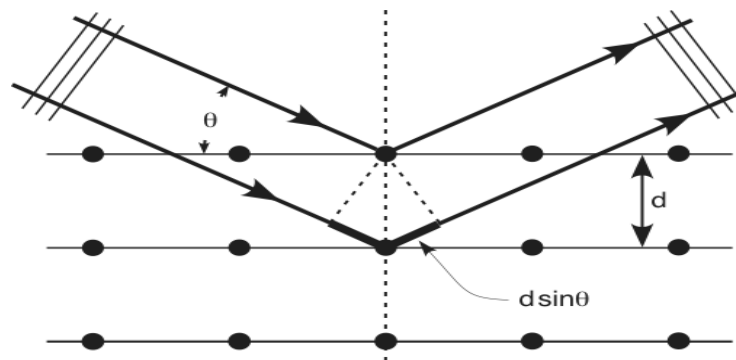


Figura 4.2. Reflexión de rayos X de planos de átomos. La onda inferior viaja a una distancia  $2d \sin\theta$  mayor que la onda superior. Para que las ondas entren en fase debe satisfacerse la ecuación de Bragg.

Mediante la difracción de rayos X es posible identificar óxidos metálicos cristalinos. Sin embargo, esta técnica no es apta para detectar fases amorfas, ni aquellas que se encuentren en formas microcristalinas (cristales menores a  $40 \text{ \AA}$ ). Asimismo, en catalizadores soportados no siempre es posible ver todas las líneas de difracción y por lo tanto encontrar la fase buscada.

#### 4.2.2.2. Procedimiento experimental.

El análisis de difracción de rayos X se realizó en un equipo Philips PW 1390, utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.540589 \text{ \AA}$ ) con filtro de níquel. Se realizó un barrido de difracción en el intervalo de ángulos  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $70^\circ$  con incrementos de  $2^\circ \text{min}^{-1}$ .

El espectro fue obtenido por medio de un software específico realizado en el CINDECA. Las fases cristalinas fueron identificadas con referencia a datos estándares de difracción de polvos JCPDS – ICDD (3).

Para analizar los catalizadores soportados se procedió a molerlos previamente para poder incluirlos en el portamuestras.

### 4.2.3. Espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X o XPS (de X-Ray Photoelectron Spectroscopy) es ampliamente utilizada para la caracterización de superficies de catalizadores. Esta técnica permite obtener información acerca de las energías de enlace, el estado de oxidación de los elementos y la composición de las capas superficiales de espesor del orden de 1-3 nm.

#### 4.2.3.1. Teoría.

Cuando una especie A es irradiada con rayos X monocromáticos, se produce una emisión de electrones, en un proceso denominado fotoemisión, el cual puede ser representado mediante la siguiente ecuación:



Donde una especie A es ionizada a una especie excitada  $\mathbf{A}^{+*}$  por medio del fotón de energía  $h\nu$ .

Si  $h\nu$  es la energía del fotón incidente, la relación entre la energía cinética del electrón liberado  $E_k$  y la energía de enlace  $E_b$  del electrón, es la siguiente:

$$\mathbf{E}_k = h\nu - \mathbf{E}_b$$

En XPS, las emisiones de electrones son de los niveles electrónicos internos del sólido. La radiación incidente es producida por una fuente de rayos X que tiene generalmente un anticátodo de Al  $K_\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) o Mg  $K_\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV). La vacancia generada en un nivel interno luego de una fotoemisión puede ser reocupada por uno o dos procesos distintos: por una reorganización, en donde cuando un electrón “cae” desde un nivel mayor para ocupar esa vacancia hay una concomitante emisión de radiación que puede expulsar un electrón de un nivel superior más externo; o

alternativamente, un fotón de rayos X es emitido cuando un electrón desciende desde el nivel de mayor energía para ocupar la vacancia. El primer evento es el proceso Auger y el segundo la fluorescencia de rayos X.

#### **4.2.3.2. Procedimiento experimental.**

Los espectros XPS se obtuvieron utilizando un sistema multitechnique (SPECS) equipado con un doble fuente de rayos X Mg/Al y un analizador 150 hemisférico PHOIBOS operando en modo de analizador de transmisión (FAT), equipamiento perteneciente al INCAPE (CCT CONICET Santa Fe). Las energías de enlace (BE:  $\pm 0.1$  eV) se calcularon utilizando hidrocarburos adventicias (C 1s = 284,6 eV) como referencia interna.

Los análisis de datos incluyeron remoción de las señales de rayos X satélites, substracción del fondo y deconvolución usando una función mixta Gaussiana-Lorentziana. La descomposición de la forma del espectro por deconvolución fue realizada manteniendo fijos parámetros espectroscópicos, la posición, la intensidad y siendo el valor FWHMH optimizado por la computadora.

#### **4.2.4. Microscopía electrónica de barrido.**

El microscopio electrónico de barrido o SEM (de Scanning Electron Microscopy) es un instrumento de gran utilidad para examinar y analizar características morfológicas de muestras sólidas. Las razones de esta utilidad son la alta resolución, la gran profundidad de foco que le da apariencia tridimensional y la fácil preparación de las muestras e interpretación de los resultados. La información que se obtiene corresponde a una profundidad de hasta 1-3 micrones.

#### 4.2.4.1. Teoría

Cuando un haz de electrones focalizados incide sobre una muestra se producen distintos fenómenos, siendo los más comunes las dispersiones elásticas. Si la interacción es elástica con los electrones más externos del material analizado, estos electrones pueden ser eyectados fuera de la muestra como “electrones secundarios”. Debido a su baja energía estos electrones escapan de zonas poco profundas, lo que los hace sensibles a la topografía de la muestra. Si la interacción se produce cerca del núcleo la dirección del haz de electrones sufre una gran deflexión. La fracción de electrones que salen en la dirección contraria a la de incidencia se conoce como “electrones retrodispersados”, y depende del número atómico de la muestra.

Cuando la interacción es inelástica con los núcleos, ésta provoca en el electrón incidente un cambio en su dirección inicial, y en algunos casos se emiten fotones de rayos X, perdiendo el electrón una cantidad equivalente de energía. Esto da lugar al “espectro continuo de rayos X”.

Si la interacción es inelástica con los electrones de las capas más internas del átomo de la muestra se produce el “espectro de rayos X de líneas características” de los elementos de la muestra. Esto se origina cuando electrones de una capa interna son arrancados, dejando una vacancia, la cual es llenada por otro electrón de otra capa más externa y así sucesivamente. Cada transición implica una pérdida de energía que aparece como un fotón característico o fluorescente.

Algunas veces la energía disponible de una transición es utilizada para eyectar otro electrón en lugar de emitir un fotón fluorescente. Este efecto se denomina “Efecto Auger”, y también puede ser utilizado para el análisis espectrométrico, debido a que la energía de los mismos depende de los niveles de energía del átomo en cuestión.

#### 4.2.4.2. Principio de funcionamiento.

En la figura 4.3 se esquematiza el principio de funcionamiento del SEM. Como fuente de electrones o cátodo se utiliza un filamento de tungsteno de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro, en forma de V, el cual es calentado por medio de una corriente eléctrica. Este haz de electrones se acelera a través de un potencial de hasta 30Kv entre el cátodo y el ánodo. Simultáneamente un cilindro polarizado negativamente respecto al cátodo obliga al haz a converger en una sección eficaz de 10-50  $\mu\text{m}$  de diámetro. Un sistema de lentes magnifica esta sección eficaz para obtener una sonda de electrones cuyo diámetro puede variarse entre 100 y 500  $\mu\text{m}$ .

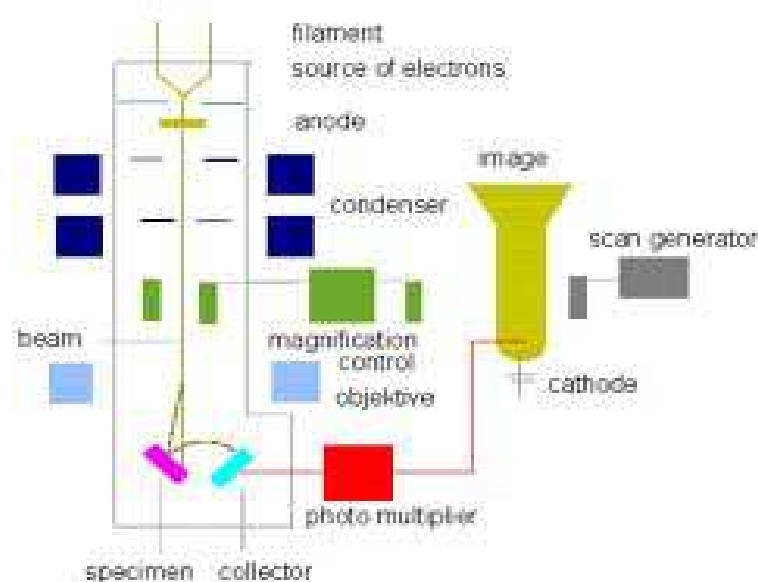


Figura 4.3. Diagrama esquemático del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido

La señal más comúnmente utilizada es la provocada por los electrones secundarios debido a su alta resolución espacial. El detector utilizado para estos electrones es el centelleo-fotomultiplicador, el cual contiene un material centellador que emite luz al ser alcanzado por electrones de alta energía. Estos fotones son llevados hasta la ventana de un fotomultiplicador a través de una guía. Allí produce una cascada de electrones que

luego generan una señal eléctrica en el sistema de video que posibilita la formación de la imagen.

El sistema de visualización de imágenes del microscopio cuenta con dos tubos de rayos catódicos, uno destinado a la observación directa de la imagen y el otro al registro fotográfico.

#### **4.2.4.3. Procedimiento experimental.**

Las muestras se analizaron en el laboratorio de Microscopía Electrónica, Centro Científico Tecnológico Bahía Blanca (CCT-CONICET-BB) y el equipo utilizado es un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca JEOL, modelo 35 CF. Sistema de microanálisis por rayos x dispersivo en energía (EDX), marca EDAX, modelo DX-4, (este es un sistema detector que está adosado al SEM). El equipo se operó a 15 Kv y las imágenes fueron obtenidas a partir de la señal de electrones secundarios.

Las muestras antes de ser utilizadas se las cubre con una capa muy delgada de un material conductor, en general oro. Esto se realiza para evitar distorsión de la imagen, debido a que cuando un haz de electrones incide sobre un material aislante, se produce una acumulación de electrones en la superficie de la muestra generando una región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos.

#### **4.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa.**

El fenómeno óptico conocido como reflectancia difusa es comúnmente utilizado en las regiones del UV-Vis en Infrarrojo del espectro para obtener información espectroscópica molecular. Es usual su empleo para obtener espectros de muestras en polvo con una mínima preparación previa de las mismas. El espectro de reflectancia difusa es obtenido colectando y analizando radiación electromagnética reflejada por una



superficie como función de la frecuencia ( $\nu$ , generalmente como número de onda,  $\text{cm}^{-1}$ ) o longitudes de onda ( $\lambda$ , generalmente en nanómetros, nm).

#### **4.2.5.1. Teoría.**

Cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre una superficie, este puede ser reflejado de dos maneras: como reflexión regular o especular, tal como ocurre con la reflexión de superficies lisas como espejos, y como reflexión difusa asociada a la reflexión sobre superficies mate como la de los polvos.

La reflexión especular se caracteriza por tener ángulo de reflexión de la radiación electromagnética igual al ángulo de incidencia. Contrariamente, en la reflexión difusa la radiación incidente es reflejada a distintos ángulos independientemente del ángulo de incidencia. La reflexión especular puede ser rigurosamente estudiada utilizando la ecuación de Fresnel (4), la cual relaciona la reflectancia con el índice de refracción de la muestra bajo estudio. Por otro lado, los fenómenos ópticos resultantes de la reflexión difusa son varios y muy complejos, por lo que a continuación se explicara brevemente los conceptos fundamentales de ésta técnica.

En la figura 4.4 se esquematizan algunos fenómenos ópticos que ocurren en un experimento de reflectancia difusa. Consideremos la muestra como constituida por partículas distribuidas al azar. Estas partículas individuales pueden provocar la reflectancia especular de la radiación presente. Para el tratamiento teórico se asume que la reflectancia difusa ocurre por reflexiones especulares producidas por espejos elementales de la muestra con planos estadísticamente distribuidos a diferentes ángulos.

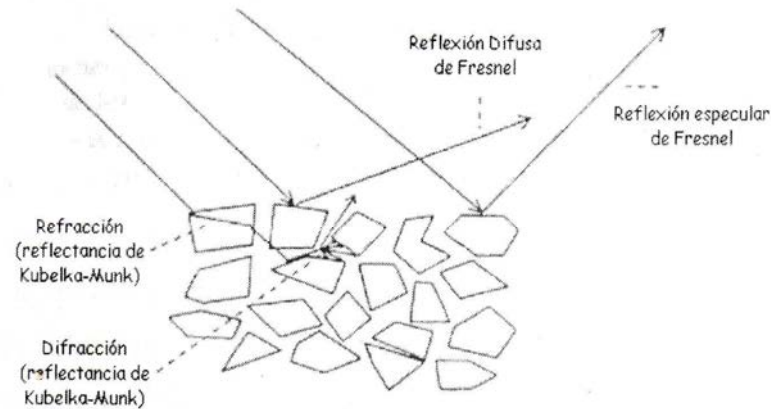


Figura 4.4. Tipos de reflectancia que ocurren en una muestra sólida.

La reflexión especular puede ser diferenciada como reflexión especular de Fresnel y reflexión difusa de Fresnel. Como las partículas individuales de la superficie de la muestra están distribuidas al azar, la superficie de una partícula no está necesariamente paralela con la superficie macroscópica de la muestra. Por lo tanto, aunque la radiación reflejada por dicha superficie puede conducir a reflexión especular (ángulo de incidencia = ángulo de reflexión) la radiación reflejada aparece como difusa respecto de la superficie macroscópica de la muestra. De ahí el término reflexión difusa de Fresnel. Si la superficie de la partícula es paralela a la superficie macroscópica de la muestra, se tiene la reflexión especular de Fresnel. Como las reflexiones especular y difusa de Fresnel ocurren por el mismo fenómeno, la información espectroscópica que proveen es la misma. El rayo de luz en la reflectancia de Fresnel interactúa solo una vez con la superficie de la muestra. Sin embargo, si la radiación interacciona más íntimamente con la muestra, es decir, si ocurren múltiples reflexiones, más absorción por parte de la muestra va a ocurrir. Este es el caso del fenómeno conocido como reflectancia difusa. El rayo incidente puede refractarse y por lo tanto penetrar dentro de la muestra, y, si no es absorbido, puede producir múltiples reflexiones y difracciones. Esta radiación se la

conoce como reflectancia de Kubelka-Munk. La reflectancia de Fresnel y la de Kubelka-Munk ocurren casi simultáneamente y en mayor o menor medida dependiendo de la naturaleza de la muestra y el método de preparación de la misma (4).

La mezcla de las reflectancia difusa y especular puede causar distorsiones espectrales. Una operación matemática conocida como transformación de Kramers-Kroing (5) puede ser usada para corregir espectros que son dominados por contribuciones de la reflexión especular.

Los instrumentos utilizados para las espectroscopias UV-Vis e infrarroja con reflectancia difusa, varían de una técnica a la otra. Una de las mayores diferencias es el detector utilizado. Los espectros de UV-Vis usan tubos fotomultiplicadores que son muy sensibles. Los detectores para infrarrojo son menos sensibles. Por consiguiente, la colección de los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis es diferente a aquella en la región infrarroja del espectro electromagnético.

#### **4.2.5.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS).**

Los accesorios disponibles para usar en reflectancia difusa usan espejos elipsoidales para enfocar y coleccionar la energía infrarroja. La configuración óptica para una de las principales celdas comúnmente utilizadas, la celda Spectra Tech, se diagrama en la Figura 4.5. Dos espejos planos, E1 y E2, son usados para enfocar el rayo hacia un espejo esférico (E3). Este espejo redirecciona el rayo sobre la superficie de la muestra, ubicada en el portamuestras. La posición de la muestra se ajusta para que la superficie quede posicionada en el punto focal. La radiación emitida por la muestra se colecciona en un segundo espejo esférico y se pasa a un detector óptico a través de los espejos planos E4 y E5. Este arreglo geométrico es bastante eficiente ya que gran parte de la radiación

emitida es colectada y analizada. Sin embargo, no hay discriminación entre las componentes difusa y especular de la radiación emitida. Esto se puede solucionar acumulando más espectros, con un mayor tiempo de obtención del espectro final.

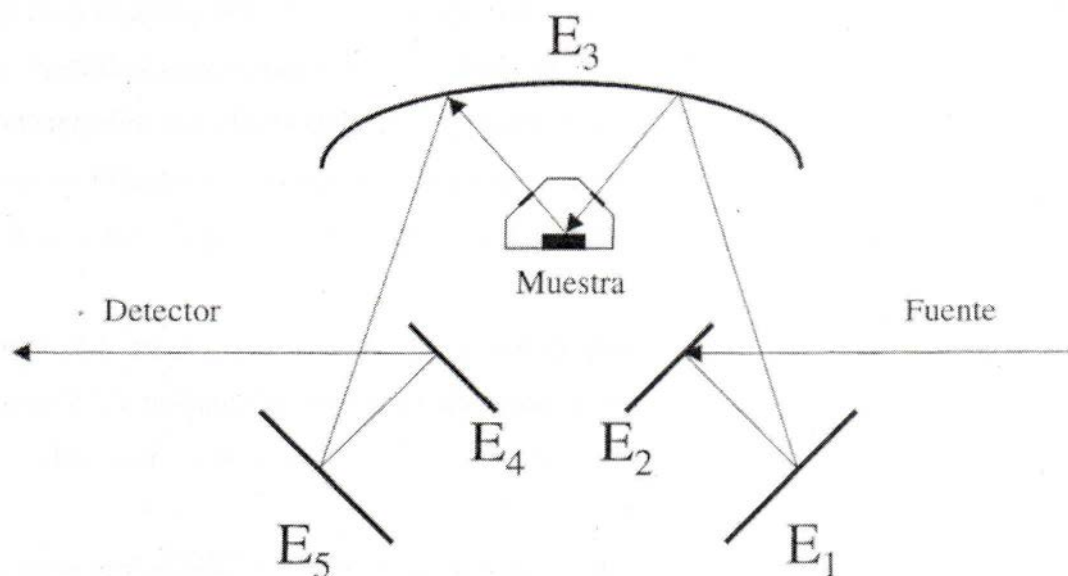


Figura 4.5. Celdas de reflectancia. E1, E2, E4 y E5 son espejos planos y E3 es un espejo semiesférico.

#### 4.2.5.3. Procedimiento experimental.

Los espectros DRIFTS fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Vertex 70 equipadas con celda Spectra Tech 0030-011. Las muestras se secaron en atmósfera de N<sub>2</sub> a temperatura ambiente durante 24 h. Los espectros DRIFT se obtuvieron en la atmósfera de N<sub>2</sub>, con una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup> y la acumulación de 500 scan a temperatura ambiente.

#### 4.2.6. Reducción térmica programada (RTP).

La técnica de reducción térmica programada (RTP) es una herramienta muy utilizada para la caracterización de catalizadores. Un gas reductor (generalmente H<sub>2</sub>), es

continuamente pasado a través de un lecho catalítico a medida que la temperatura es incrementada.

En RTP se monitorea la señal que produce la corriente de salida al pasar por un detector de conductividad térmica (DTC), en función de la temperatura. Al reducirse parte de la muestra, disminuye la cantidad de H<sub>2</sub> en la corriente de salida, y se genera un pico en el registro de la señal. El área bajo el pico de reducción es proporcional a la cantidad de materia reducida. Sin embargo, la reducibilidad de las sustancias es función del compuesto a analizar y en cada caso factores como el tamaño de partícula, la superficie específica, la cristalinidad, etc., pueden modificar uno de los parámetros fundamentales de ésta técnica que es la temperatura de reducción.

#### **4.2.6.1. Procedimiento experimental.**

El equipo utilizado es un Quantachrome Quantasorb Jr. Los experimentos informados en este trabajo se realizaron empleando 25-50 mg de muestra en forma de polvo (monolito previamente molido). En todos los casos, la temperatura se incremento desde la ambiente hasta 900°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>. Se empleó como gas reductor una mezcla de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, 5% en vol., a una velocidad de flujo total de 22 ml min<sup>-1</sup>. Para calibración del equipo se utilizó oxido de cobre.

#### **4.2.7. Test de adherencia**

Se procedió a realizar un test de adherencia a los catalizadores soportados y al soporte. Se procedió a colocar en vial de vidrio con tapa el monolito correspondiente a cada caso (soporte y soporte + catalizador) más 5 mL de éter de petróleo. Tanto el monolito soporte como los catalizadores soportados se dejaron en estufa a 105°C durante 3hs antes de pesarlos para realizar el ensayo. Luego se colocaron los viales en un baño de ultrasonido (TESTLAB TB10, Potencia = 400 Watts, frecuencia = 40kHz) y

se los sónico durante 30 minutos. Se dejó escurrir el éter de petróleo de cada monolito en papel y se secaron en estufa a 105°C durante 3 horas antes de pesarlos nuevamente.

#### **4.2.8. Determinación de Acidez Superficial en Materiales Sólidos Mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina**

La acidez superficial es una de las características más importantes en materiales sólidos empleados como soporte de catalizadores heterogéneos; entre los catalizadores sólidos que poseen estas características se encuentran las zeolitas tipo H-ZSM5 (6), mordenita (7), óxidos de circonio puros y boratados (8), fosforados (9), sulfatados (10), estos materiales se han utilizado en reacciones demandantes de acidez como la isomerización de parafinas ligeras.

Entre las técnicas para determinar acidez en materiales sólidos en fase líquida se cuenta con técnicas de titulación convencionales, como la titulación potenciométrica con n-butilamina (n-bta). Esta técnica permite conocer de una forma rápida y con bajo costo, además de manipular muestras oscuras en las cuales las técnicas espectroscópicas no son fácilmente aplicables, la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales presentes en un catalizador así como la concentración total de sitios ácidos (11); la técnica tiene sus desventajas, entre ellas que la prueba se lleva a cabo en un medio distinto al medio de reacción en la cual se aplicará finalmente el catalizador; sin embargo, es una guía importante para comparar como afectan los tratamientos térmicos o químicos a los que será sometido un catalizador.

En la técnica de titulación Potenciométrica con n-butilamina, el potencial (E) del electrodo indica la máxima fuerza de los sitios ácidos superficiales (MFA), y el rango donde una meseta es observada indica el número total de sitios ácidos (NTSA en meq de n-bta/g de sólido). La fuerza de los sitios ácidos en el sólido se asigna de acuerdo con

los siguientes rangos:  $E > 100 \text{ mV}$  corresponde a sitio muy fuerte,  $0 < E < 100 \text{ mV}$  a sitio fuerte;  $-100 < E < 0 \text{ mV}$  a sitio débil y  $E < -100 \text{ mV}$  a sitio muy débil; y el área bajo la curva da una idea de la cantidad de sitios ácidos presentes en el sólido.

#### 4.2.8.1. Procedimiento experimental.

Se suspendieron en 45 mL de Acetonitrilo 0.50 gramos de muestra (J.T. Baker) y tituló con solución 0.025N de n-butilamina previa estabilización de la misma en agitación durante 3 horas; registrándose los valores de voltaje (mV) en un Metrohm 794 Basic Titrino con unidad intercambiable 806 y electrodo para medir mV marca Metrohm.

#### 4.2.9. Determinación de conductividad eléctrica

Se procedió a determinar la conductividad eléctrica del sólido soporte y de los diferentes catalizadores soportados mediante la medida de la resistencia al paso de corriente. Se utilizó un medidor de resistencias de aislamiento SIEMENS ISOWID B4105, que al aplicar una diferencia de potencial de 500 voltios entre los extremos del monolito (Figura 4.6) mide la resistencia (R) en mega ohm ( $M\Omega$ ), siendo la conductividad (C) la inversa de la resistencia.

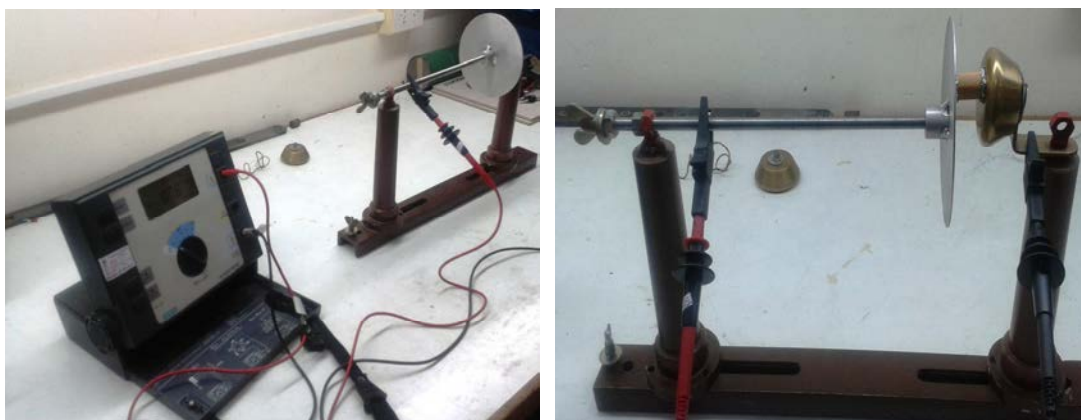


Figura 4.6. Dispositivo para medir resistencia de aislamiento en sólidos.

### 4.3. Actividad catalítica.

#### 4.3.1. Descripción del equipo.

Tal como se muestra en la figura 4.7 se adaptó la chimenea de un purificador de aire comercial colocándose en el ducto de salida del extractor un sistema catalítico calefaccionado mediante un sistema de resistencias eléctricas.

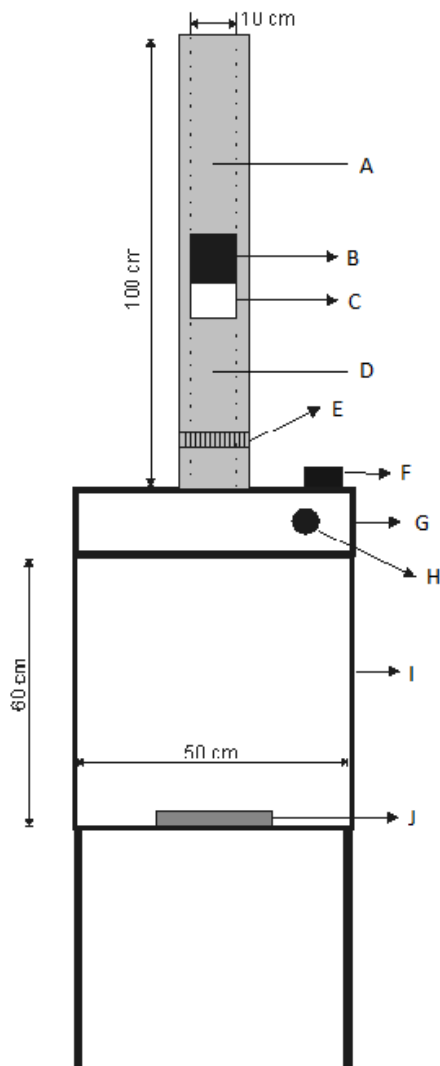


Figura 4.7. Esquema del dispositivo para el estudio de la destrucción de COVs.



Donde:

*A- Boca para toma de muestra de contaminantes después de los monolitos*

*B- Soporte de los monolitos*

*C- Sistema de calentamiento por resistencia eléctrica*

*D- Boca para toma de muestra de contaminantes antes de los monolitos*

*E- Honeycomb (sistema para generar flujo uniforme)*

*F- Selector de temperatura*

*G- Sistema extractor de aire*

*H- Selector de caudal de extracción*

*I- Campana*

*J- Recipiente con la mezcla de contaminantes*

Para estudiar la actividad catalítica frente a COVs se utilizaron en forma simultánea 8 monolitos, por lo que se procedió a fabricar un soporte adecuado que permitiera un fácil intercambio de monolitos (Figuras 4.8 y 4.9).

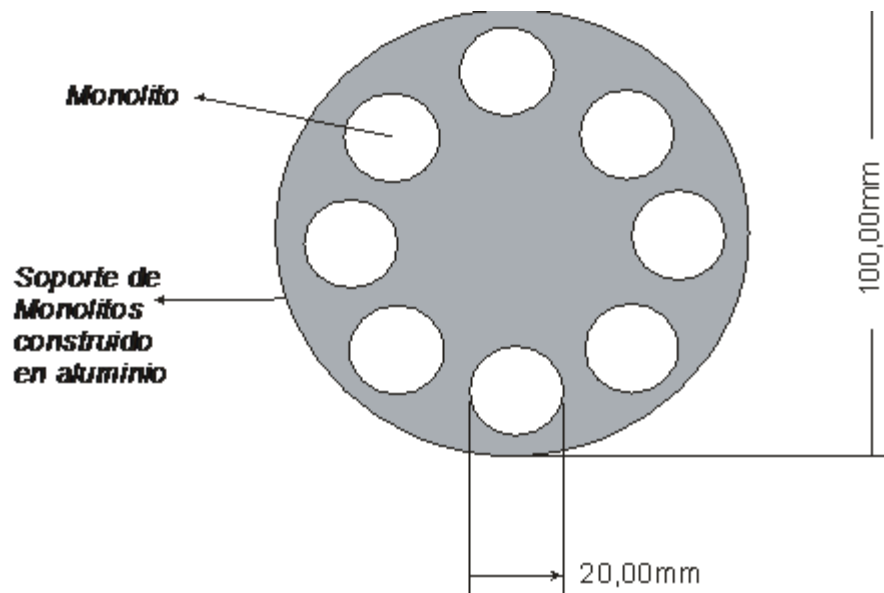


Figura 4.8. Vista superior del soporte para los monolitos

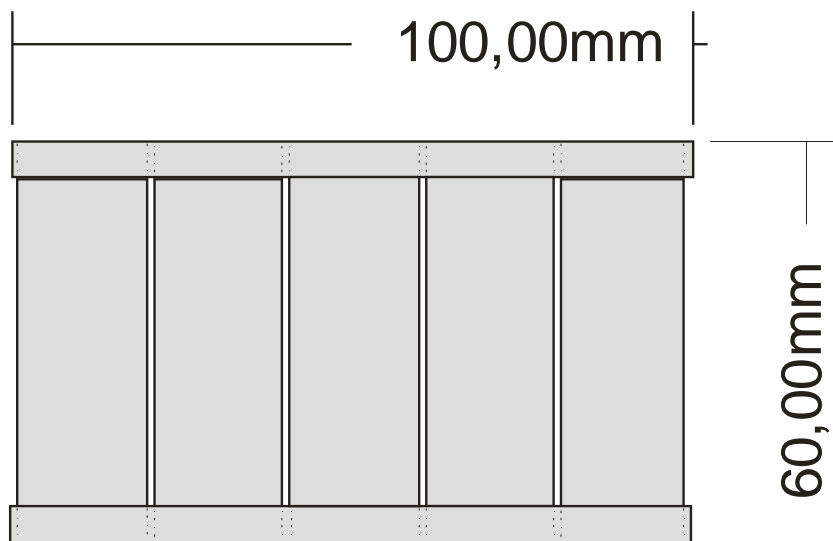


Figura 4.9. Vista lateral del soporte para los monolitos

El caudal de circulación de los gases a la entrada del sistema de extracción se calculo de acuerdo a las normas ASTM (12,13), obteniéndose los siguientes resultados:

Velocidad media de los gases ( $v$ ) =  $166,8 \text{ m min}^{-1}$

Diámetro interno del conducto =  $0,10 \text{ m}$

Área ( $A$ ) =  $3,14 \times (0,05 \text{ m})^2 = 0,00785 \text{ m}^2$

Caudal de los gases ( $Q$ ) =  $v \times A = 166,8 \times 0,00785 = 1,3094 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$  ( $0,022 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ).

#### 4.3.2. Actividad catalítica frente a COVs. Procedimiento experimental

A partir del análisis del aire intramuros en las PyMEs se seleccionó 6 compuestos orgánicos volátiles para evaluar el sistema catalítico, metiletilcetona, cloroformo, tolueno, m-xileno, p-xileno y o-xileno. La corriente de gas de COVs se genera a partir de la evaporación de una mezcla líquida de dichos compuestos orgánicos volátiles a

temperatura constante ( $28 \pm 1$  °C), con el fin de reproducir la temperatura media observada en el interior de las PyMEs.

La concentración en la fase líquida fue de 41.5, 26.0 y 32.5% de H, Cl y C, respectivamente (representando la relación de cada COV presentes en Thinner comercialmente más usados en la región), lo que representa una concentración de  $38 \text{ mg H N}^{-1} \text{ m}^{-3}$ ,  $24 \text{ mg Cl N}^{-1} \text{ m}^{-3}$  y  $30 \text{ mg C N}^{-1} \text{ m}^{-3}$ . Asimismo se analizó el efecto de los COVs individuales y en mezclas de los componentes con el objetivo de analizar la influencia de los COVs en la actividad (manteniendo la misma cantidad de cada compuesto respecto a la mezcla líquida de 6 COVs representativa del Thinner).

Los estudios de actividad catalítica se llevaron a cabo con un nivel de agua en la corriente de gas entre 14.900 y 16.000 ppmv, es decir entre el 55% y 60% de humedad relativa a temperatura ambiente lo cual es comparable a la humedad de un día medio en la zona. Las temperaturas de reacción estudiados estuvieron entre 80 °C y 300 °C (Inicialmente con los sistemas Mn/B, Pt/B y Pt/Mn/B trabajé a temperaturas superiores a 150°C pero al trabajar con los sistemas que contienen Ce fue necesario ir a temperaturas más bajas dado que ya a 150°C tuvieron alta performance en la combustión de los diferentes COVs). Después de cada día de muestreo, los monolitos fueron tratados aire a 425 °C durante 90 minutos para su reactivación.

La concentración de COVs en la corriente gaseosa antes y después del soporte de monolitos se determinó por cromatografía de gases, GC Agilent 6890N equipado con un detector FID, con una columna ZB-624 (30 m x 320 mm x 1,80  $\mu\text{m}$ ). Antes de los análisis de GC, los contaminantes se muestrearon mediante tubos de carbón activado a un ritmo de  $0,150 \text{ L min}^{-1}$  durante unos 40 minutos. Luego, los COVs se desorben con 1 ml de diclorometano grado GC y fueron sometidos a sonicación durante 15 minutos antes de analizar por cromatografía de gases.

Para el muestreo de  $\text{Cl}_2$  y CIH se hizo burbujear, mediante una bomba de muestreo de aire, la corriente gaseosa de salida sobre una solución de NaOH 0.1N (15ml). El Cloro se analizó por método colorimétrico de la DFD (14) y el CIH se determinó por titulación argentométrica (15).

### **4.3.3. Actividad catalítica frente a MP. Procedimiento experimental**

#### **4.3.3.1. Ensayo de actividad catalítica frente a MP en reactor**

La actividad catalítica de los monolitos preparados para la oxidación completa de material particulado, se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable a presión atmosférica. Se hizo circular aire a un caudal total de  $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (GHSV =  $12000 \text{ h}^{-1}$ ). Las curvas de ignición se obtuvieron en el intervalo de 100-450 °C con pasos de 25 °C y la temperatura de reacción se midió por un termopar colocado en el centro del monolito. Los datos fueron obtenidos en estado estacionario. La conversión se calcula midiendo la concentración de  $\text{CO}_2$  por un detector en línea IR (Telaire T6613). El material particulado (carbón negro “CB”) fue adherido a cada monolito mediante la técnica de washcoating, utilizando una solución de 4 g de CB en 30 ml de etanol, dejando sumergidos los monolitos durante 30 segundos, luego posterior secado a 100 °C durante 1 hora (repetiendo dicho procedimiento 3 veces). El contenido de CB adherido a los monolitos se determinó por pesada antes y después de la impregnación (previa impregnación inicial los monolitos fueron mantenidos en estufa a 100 °C 1 hora). Mediante este método de incorporación del CB al sistema Catalizador+monolito se obtiene una dispersión homogénea del CB sobre la superficie del catalizador y un contacto íntimo entre ambos (tight contact).

#### **4.3.3.2. Análisis termo gravimétrico sobre monolitos con Carbón activado.**

El análisis termo gravimétrico (ATG) es una técnica de análisis usada para medir cambios en la masa de una sustancia en función de la temperatura y/o el tiempo. Es comúnmente utilizada para medir el contenido de humedad, la estabilidad térmica, la composición y la cinética de descomposición de materiales sólidos tanto inorgánicos como orgánicos. Esta técnica provee una medida cuantitativa de los cambios de masa asociados a transformaciones térmicas que ocurren en el material. Son registrados cambios de masa debido a deshidratación, descomposición, reducción y oxidación de la muestra con el tiempo y la temperatura. Un material específico produce curvas termo gravimétricas características debido a una secuencia de reacciones fisicoquímicas que ocurren a intervalos de temperaturas y velocidades de calentamiento específicos. Estas características están relacionadas con la estructura molecular de las sustancias.

Una explicación simplificada del funcionamiento de un equipo de ATG se puede describir de la siguiente manera: una muestra es colocada en un porta muestra que está solidario a una micro balanza, la cual se encuentra dentro de un horno. El sistema de la balanza mide la masa inicial de la muestra a temperatura ambiente y luego continuamente monitorea cambios en la masa de la muestra a medida que esta es calentada en un flujo de un gas el cual puede ser inerte o no. Los ensayos pueden ser realizados usando una rampa de calentamiento o isotérmicamente. Los perfiles típicos de variación de masa son registrados como porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura.

Los estudios termo gravimétricos se realizaron en un analizador DTA-TG 50 Shimadzu, usando una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (temperatura a la cual se calcinaron los monolitos impregnados) en un flujo de aire de  $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ . Se utilizaron pequeñas porciones de muestra (14-16

mg). Las muestras se prepararon moliendo cada monolito y a 180 mg de la molienda resultante se agregó 20 mg de carbón activado (CB) y se mezcló con espátula, obteniendo de esta forma un contacto suave entre el CB y el catalizador (loose contact)

#### **4.3.4. Curvas de calibración cromatográficas.**

Fue optimizado un método de separación y cuantificación para los 6 COVs estudiados (metiletilcetona, cloroformo, tolueno, m-xileno, p-xileno y o-xileno). El equipamiento utilizado y las condiciones óptimas establecidas para la realización de los análisis, son las siguientes: cromatógrafo gaseoso Agilent serie 6890N, columna zebron ZB-624 de 30 m x 320  $\mu\text{m}$  x 1,80  $\mu\text{m}$ , detección FID (250 °C), rampa de temperatura: 35 °C, 8 min; incremento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  hasta 120 °C durante 3 min; tiempo total 28 min. Inyector modo split (relación 1:1, 145 °C), carrier hidrógeno, caudal de columna 3,7  $\text{ml min}^{-1}$ , programa de adquisición de datos ChemStation revisión A.08.03.

El rango de linealidad para el sistema utilizado (CG-FID) queda comprendido entre 1 y 1000  $\text{mg L}^{-1}$  en la inyección. Tanto los patrones de referencia como los solventes utilizados son de calidad cromatográficas. Los estándares fueron adquiridos a la firma Accustandard de 20  $\text{mg ml}^{-1}$  en metanol cada uno (Chemicals referente estándar, International Edition contents), el diclorometano (J.T. Baker, 99.8%) y el metanol (Mallinckrodt, 99.9%). En las figuras 4.10 a 4.15 se muestra las curvas de calibración para cada compuesto.

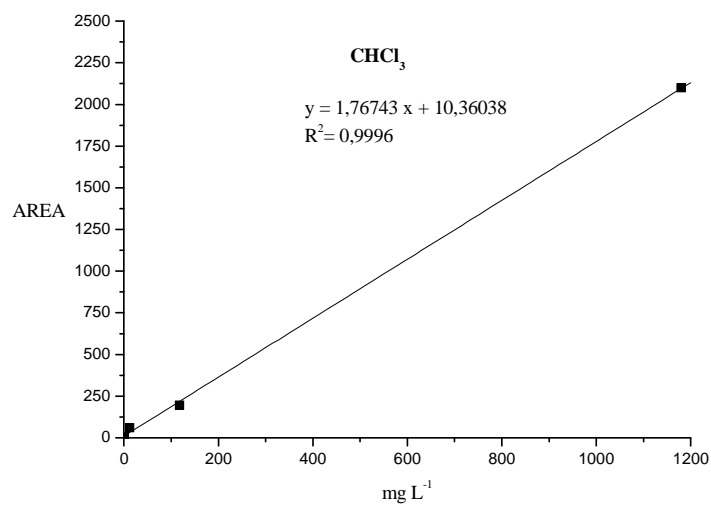


Figura 4.10. Curva calibración para cloroformo (CHCl<sub>3</sub>).

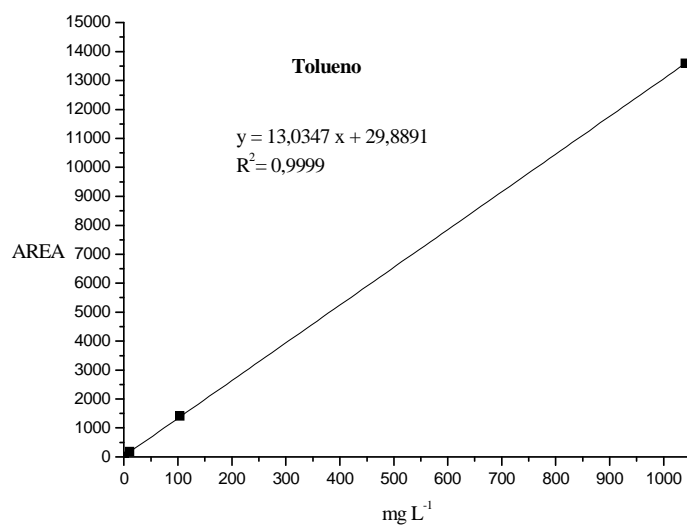


Figura 4.11. Curva calibración para tolueno.

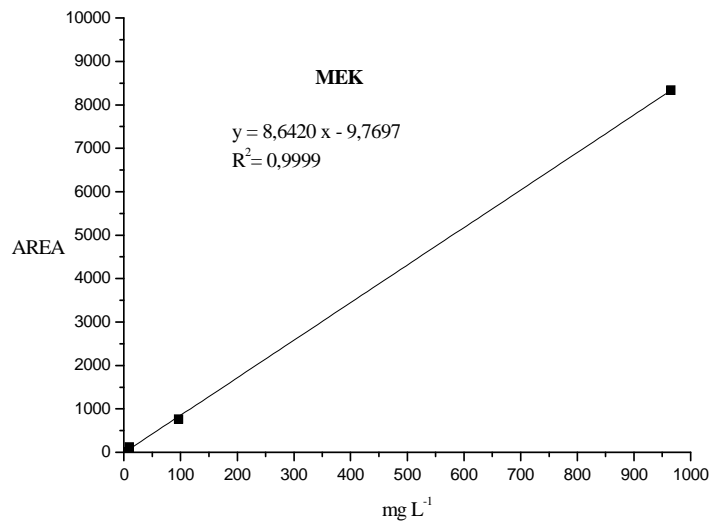


Figura 4.12. Curva calibración para metiletilcetona (MEK).

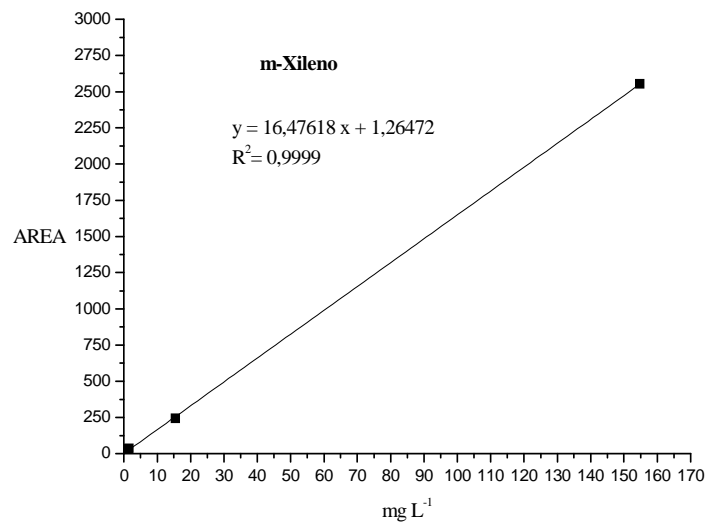


Figura 4.13. Curva calibración para m-xileno.



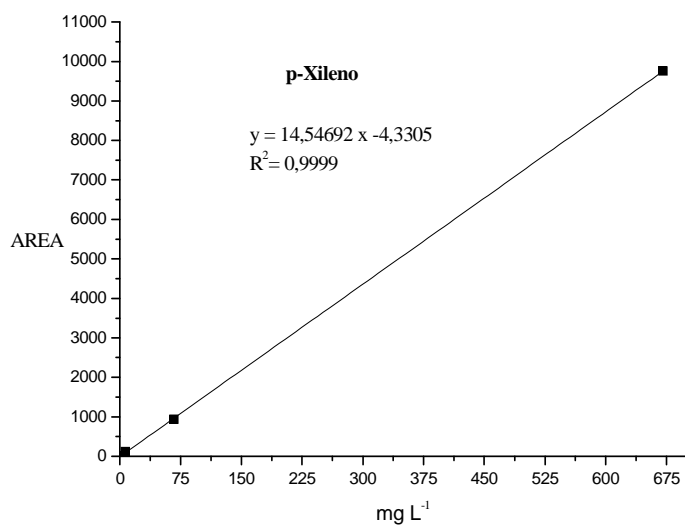


Figura 4.14. Curva calibración para p-xileno.

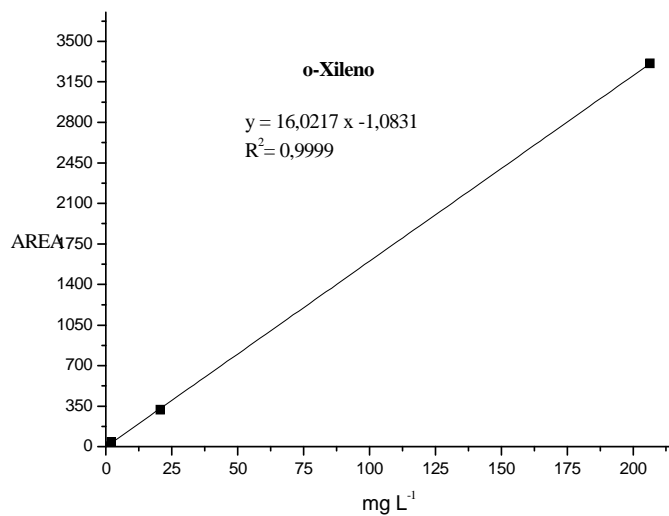


Figura 4.15. Curva calibración para o-xileno.

#### 4.4. Referencias bibliográficas.

- (1) Thomas J., Thomas W., 1997. Principles and Practice of Hetrogeneus Catalysis.  
(VHC, Alemania).

- (2) Avila P., Garetto T., Montes M., 2008. Libro “Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción”, Ediciones CYTED, 63-76.
- (3) Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS files, International Centre of Diffraction Data, 2000.
- (4) Fuller M., 1990. Diffuse Reflectance Infrared Analysis. Nicolet FT-IR Spectral Lines, p.15.
- (5) Blitz J., 1998. Diffuse Reflectance Spectroscopy. Modern Technique in Applied Molecular Spectroscopy, J. Wiley & Son, Inc. p.185.
- (6) Le van Mao, R.; Nguyen, T. M.; Yao, J. (1990). Applied Catálisis, 61, 161-173.
- (7) García Alamilla R., Ramos Galvan C.E., Sandoval Robles G., Melo Banda J.A., García Serrano L.A. (2005). Rev. Mex. Ing. Quim. 4, 253-260.
- (8) Cortez-Lajas, L. A., Hernández Enriquez J. M., Castillo Mares A., Sandoval Robles G., García Serrano L. A., García Alamilla R. (2006). Rev. Mex. Ing. Quim. 5, 3, 321-327.
- (9) Hernández Enríquez, J. M., Cortez Lajas L. A., García Alamilla, R., Castillo Mares, A., Sandoval Robles, G., Rivera Armenta J. L., García Serrano L.A. (2008). Afinidad.
- (10) Silva Rodrigo R., Hernández Enríquez J.M., Castillo Mares A., Melo Banda J.A., García Alamilla R., Picquart M., López Gorrne T. (2005). Catálisis Today, 107, 838-843.
- (11) Cid Ruby and Ginna Pechi. (1985). Applied Catalysts A., 14., 15-20
- (12) ASTM D 3686-89, 1991. Sampling atmospheres to collect organic compound vapors. Annual book of ASTM Standards volumen 1103 Atmospheric analysis; occupational health and safety. ASTM, Philadelphia.

- (13) ASTM D 4597-87, 1991. Sampling work place atmosphere collect organic gases or vapors with activated charcoal diffusional samplers.. Annual book of ASTM Standards volumen 1103 Atmospheric analysis; occupational health and safety. ASTM, Philadelphia.
- (14) SM-4500Cl-G determinación de cloro por método colorimétrico de la DFD (N, N-dietil-p-fenilendiamina).
- (15) SM-4500-Cl-B. Determinación de cloruros por titulación argentométrica.



## **Capitulo 5. Niveles de contaminantes. Resultados y discusión.**



## **5.1. Introducción**

En este capítulo se discutirá los niveles de COVs, MP (inhalable y respirable) y HAPs asociados al material particulado encontrados en ambientes intramuros en pequeñas y medianas empresas como así los niveles extramuros en la región (La Plata y alrededores) donde se encuentran dichas PyMEs analizadas.

## **5.2. Niveles Intramuros**

### **5.2.1. COVs**

Los niveles de COVs encontrados en el aire intramuros en las diferentes PyMEs se muestran en la tabla 5.1

- Taller de electromecánica y pintura (TEP, 5 muestras)
- Taller textil (TT, 3 muestras)
- Local de comida (LC, 3 muestras)
- Laboratorio de análisis químicos (LAQ, 10 muestras)
- Local de fotocopias (LF, 3 muestra)

En la tabla 5.2 se muestra valores intramuros de referencia en la zona de muestreo obtenidos, principalmente en hogares y escuelas de La ciudad de La Plata y alrededores durante la última década (1-4).

Compuesto	TEP			LAQ			LC			LF			TT		
	mediana	media	max	mediana	media	max	mediana	media	max	mediana	media	max	mediana	media	max
n-Hexano	49.6	171.8	545.8	5.5	17.3	207.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.26	20.26	54.84
Metiletilcetona	23.8	154.6	608.8	0.9	0.9	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cloroformo	47.8	175.3	471.7	63.3	80.0	223.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ciclohexano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.7	2.3	3.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tetracloruro de Carbono	436.6	436.5	515.8	21.4	96.4	382.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benceno	28.9	59.2	206.7	5.4	6.9	23.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-Dicloroetano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tricloroetileno	109.5	109.5	179.2	0.9	1.2	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metilciclohexano	71.0	43.8	181.7	0.7	2.3	14.4	1.0	1.2	1.7	1.1	1.3	1.8	ND	ND	ND
Metiisobutilcetona	328.1	296.7	744.0	1.2	0.9	1.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tolueno	601.5	243.1	1779.1	9.2	7.7	24.4	1.4	1.9	3.0	3.0	3.3	4.4	1.5	6.3	16.3
Percloroetileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-Hexanona	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ethylbenceno + m-Xileno	384.9	379.1	725.0	3.1	6.3	20.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.6	3.3	9.2
p- Xileno	836.5	721.8	1680.2	2.2	11.8	124.2	0.5	0.3	ND	2.1	2.4	3.0	ND	ND	ND
o- Xileno	959.7	257.9	3524.6	9.0	15.7	60.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.7	5.0	14.4
Estireno	160.4	168.5	302.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cumeno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-Decano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.6	1.7	2.1	1.2	1.5	2.2	2.6	1.8	3.0
Limoneno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.8	2.0	2.5	ND	ND	ND	2.0	1.5	2.6
n-Dodecano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.2	0.9	1.4	1.1	0.7	1.1	1.9	1.4	2.2
Naphthaleno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tabla 5.1. Niveles de COVs ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) encontrados en las diferentes PyMEs; ND: no detectable.



Compuestos	Niveles de COVs intramuros		
	mediana	media	max
n-Hexano	5.42	6.91	23.06
Ciclohexano	0.66	1.36	19.80
Benceno	1.90	2.43	9.58
Tricloroetileno	0.06	0.14	3.30
Metilciclohexano	2.15	3.07	10.69
Tolueno	6.07	7.50	22.74
Percloroetileno	0.06	0.47	5.89
2-Hexanona	0.03	0.04	0.22
Etilbenceno	1.28	1.40	5.73
p-Xileno + m-Xileno	4.86	5.55	25.18
o-Xileno	1.35	1.65	6.73
Estireno	0.08	0.13	0.57
n-Decano	6.76	26.35	255.31
Limoneno	6.08	13.40	101.76
n-Dodecano	1.09	3.06	22.10
Naftaleno	0.53	3.74	28.96

Tabla 5.2. Niveles de COVs ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) en ambientes intramuros en La Plata y alrededores

; ND: no detectable.

Los resultados del monitoreo revelan que los niveles de compuestos orgánicos volátiles (COVs) fueron mucho mayores en varios órdenes de magnitud, sobre todo para cloroformo, tetracloruro de carbono, tolueno y xilenos en el taller de electromecánica y pintura respecto a los otros sitios muestreados. Este hecho se esperaba, siempre las actividades habituales en este tipo de lugares implican el uso de disolventes orgánicos para el pintado y la limpieza de partes mecánicas. Una situación similar se observa en los laboratorios de análisis químicos, donde los compuestos orgánicos clorados (cloroformo, tetracloruro de carbono) son especialmente utilizados como disolventes universales para muchos tratamientos previos de muestras y análisis químicos.

Un alto nivel de hexano y BTEX se observó en el taller textil, probablemente debido a la proximidad (a unos 50 metros) del taller de electromecánica y pintura; En las figuras (5.1-5.5) se muestran los perfiles de contaminantes para las distintas PyMEs.

Los COVs se clasifican en 5 familias:

- **Alcanos:** n-hexano + n-decano + n-dodecano + ciclohexano + metilciclohexano.
- **BTEX:** benceno + tolueno + etilbenceno + (o+ m+ p) xilenos.
- **Compuestos clorados:** cloroformo + tetracloruro de carbono + 1,2-dicloroetano + tricloroetileno + tetracloroetileno.
- **Cetonas:** metiletilcetona + metilisobutilcetona + 2-hexanona.
- **Terpenos:** cumeno + limoneno.

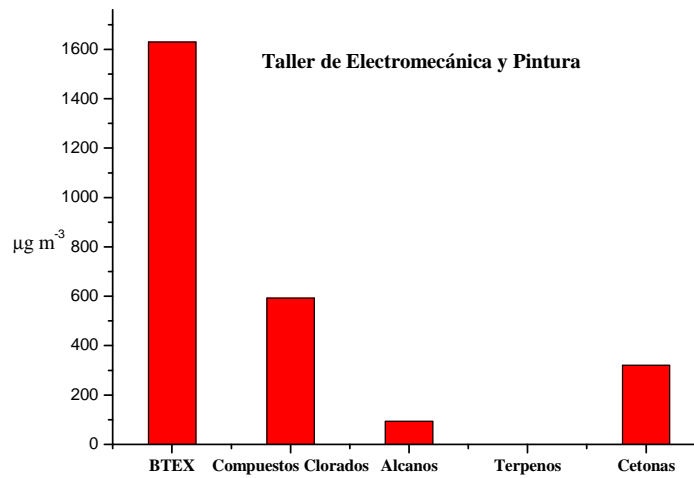


Figura 5.1. Niveles de COVs (mediana,  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

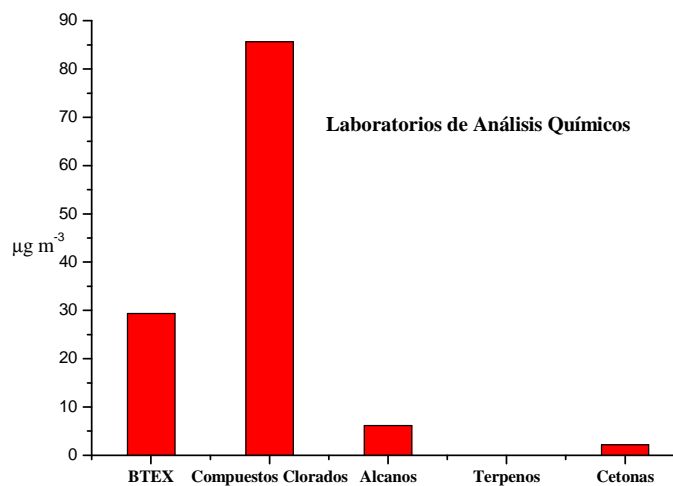


Figura 5.2. Niveles de COVs (mediana,  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

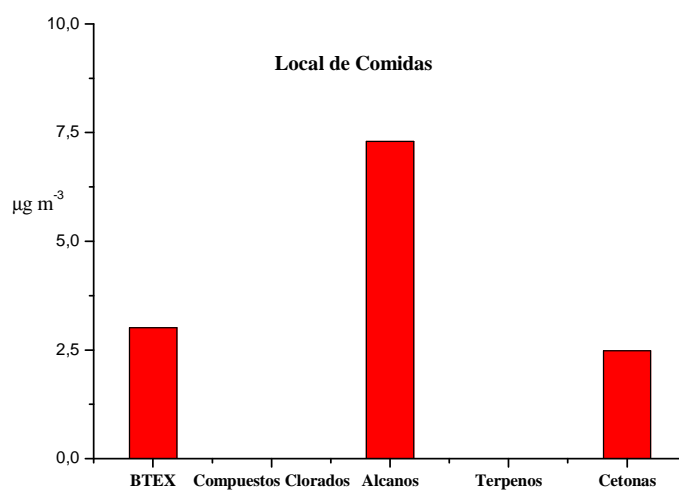


Figura 5.3. Niveles de COVs (mediana,  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

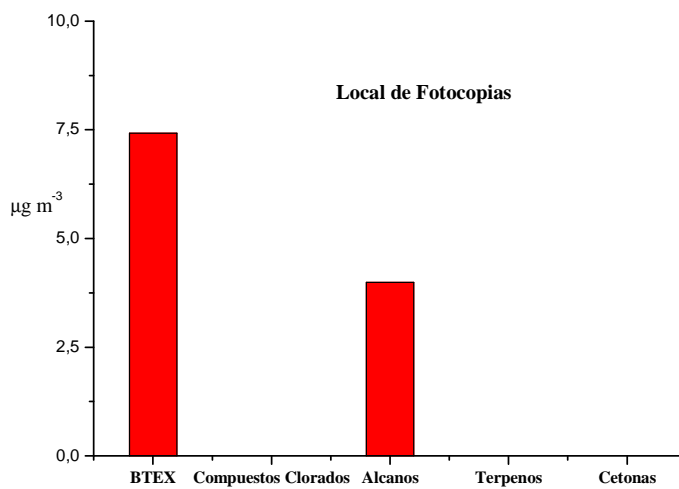


Figura 5.4. Niveles de COVs (mediana,  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

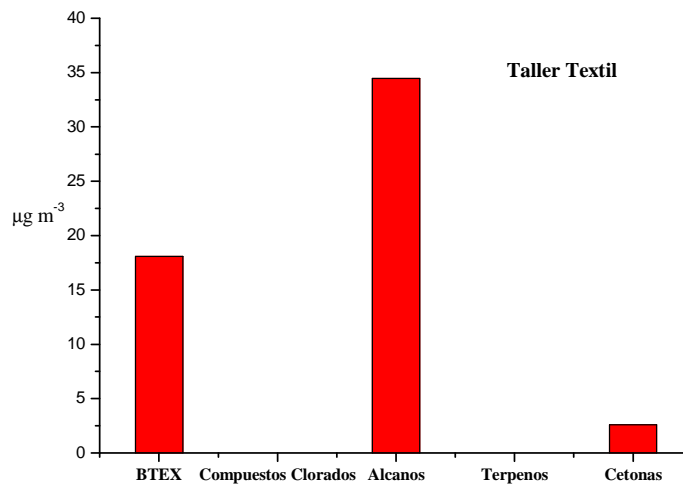


Figura 5.5. Niveles de COVs (mediana,  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

Al calcular la relación entre los niveles de los contaminantes intramuros en cada una de las PyMEs y los valores de referencia en hogares para la misma región de estudio se demuestra que los niveles de benceno en taller de electromecánica y pintura son 15 veces superiores y en los laboratorios de análisis químicos es casi 3 veces superior. En el caso de la relación de tolueno en taller de electromecánica y pintura aumenta a 99 veces y disminuye en los laboratorios de análisis químico a 1.5 y respecto a las otras PyMEs es de 0.5 o menor. Tomando en consideración la relación de BTEX en el taller de electromecánica y pintura es de 180 veces superior a los valores de referencia, para los laboratorios de análisis químico es cercano a 2 y sigue siendo inferior a 0.5 para otros ambientes interiores. Al tomar en cuenta los alcanos, se observa que para el taller de electromecánica y pintura la relación sigue siendo superior a 1 (9 para el hexano y 33 para metilciclohexano) y menor o igual a 1 para otros ambientes intramuros de las PyMEs analizadas.

Si comparamos con datos obtenidos de literatura para diferentes ambientes intramuros (Tabla 5.3) se observa que salvo el taller de electromecánica y pintura como

los laboratorios de análisis químicos los niveles en las demás PyMEs estudiadas se encuentran en niveles similares a los correspondientes en literatura.

<b>Compuesto</b>	<b>Hogares<sup>5-8</sup></b>	<b>Escuelas<sup>6</sup></b>	<b>Librerías<sup>8</sup></b>	<b>Oficinas<sup>5-7</sup></b>	<b>Restaurantes<sup>6-7</sup></b>
Hexano	NR	NR	NR	NR	NR
Decano	NR	NR	NR	NR	NR
Dodecano	NR	NR	NR	NR	NR
Ciclohexano	NR	NR	NR	NR	NR
Metilciclohexano	NR	NR	NR	NR	NR
Benceno	0.7-13.9	0.6-3.0	17.1	0.5-5.9	1.1-22.7
Tolueno	7.5-38.4	4.4	27.0	1.5-22.0	57.0
Etilbenceno	1.3-2.3	NR	NR	0.3-2.4	6.2
m+p-Xileno	3.9	2.7	17.3	0.5-7.7	21.9
Etilbenceno +m-Xileno	NR	NR	NR	NR	NR
o-Xileno	0.5-1.9	0.9	NR	0.07	NR
Estireno	0.1-4.0	0.1	NR	0.08	0.3-6.0
Naftaleno	0.8-15.1	NR	NR	1.7	0.9
Tricloroetileno	0.3	NR	NR	NR	0.2
Tetracloroetileno	0.3	1.3	NR	NR	0.4
$\alpha$ -pineno	11.9	0.03	NR	NR	NR
$\beta$ -pineno	NR	NR	NR	NR	NR
Limoneno	20.1	NR	NR	NR	NR

Tabla 5.3. Niveles de COVs intramuros en diferentes ambientes ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). NR= No reportado

En la Tabla 5.4 se muestra algunos valores de referencia para los compuestos químicos orgánicos en el aire intramuros (entornos industriales y no industriales), lo que demuestra que el límite de exposición permitido “PEL” (9) y el valor umbral límite “TVL” (10) para el taller de electromecánica y pintura están muy cercanos a los permitidos para el n-hexano, metiletilcetona, metilisobutilcetona, cloroformo, benceno, tolueno, xileno y estireno. En el caso de los laboratorios de análisis químicos, se observó que sólo el nivel de cloroformo es próximo de los valores límites recomendados en aire intramuros en entornos de trabajo. Los niveles de COVs en aire intramuros de las restantes PyMEs estudiadas están muy por debajo de los límites recomendados por la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) y la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) en los EEUU.

Compound	ACGIH <sup>1</sup>	OSHA <sup>2</sup>	OEHHA <sup>3</sup>	WHO <sup>4</sup>	Japon <sup>5</sup>	HK <sup>6</sup>	Alemania <sup>7</sup>
n-Hexano	176	1800	7				
Metietilcetona	590	590					
Cloroformo	49	240	0.3			0.163	
Ciclohexano	344	1050					
Benceno	2	32	0.06	n.v		0.0161	
1,2-Dicloroetano	405	400					
Tricloroetileno	269	538	0.6	n.v		0.77	
Metilciclohexano	1607	2000					
Metilisobutilcetona	205	410					
Tolueno	189	754	0.3	0.26[1Wk]	0.26	1.092	3/0.3
Percloroetileno	170	679	0.035	0.25[24hs]		0.25	
2-Hexanona							
Etilbenceno	434	435	2	22[1yr]	3.8	1.447	
Xileno (isómeros)	434	435	0.7	4.8[24hs]	0.87	1.447	
Estireno	85	426	0.9	0.26[1Wk]	0.22		0.3/0.03
Cumeno	246	245					
Naftaleno	52	50	0.009				0.02/0.002

Tabla 5.4. Valores de referencia para COVs en el aire intramuros (instalaciones industriales y no industriales, en mg m-3)

<sup>1</sup>ACGIH TLV (ACGIH, 2004); TLV: valor umbral límite establecido por la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales.

<sup>2</sup>OSHA PEL (OSHA, 2004 a & 2004 b); PEL: nivel de exposición permisible establecido por la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA), EE.UU. Departamento de Trabajo para la protección de los trabajadores contra los efectos de la exposición a sustancias peligrosas a través de un día de trabajo normal de 8 horas o una semana laboral de 40 h.

<sup>3</sup>CREL(OEHHA, 2005); Nivel de referencia para exposición crónica no cancerígena; Oficina de Env. Peligro para la salud de Evaluación (OEHHA), EPA de California.

<sup>4</sup>WHO Guidelines for Air Quality (WHO, 1999); Directrices para los contaminantes del aire con los puntos finales de salud no cancerígenos y cancerígenos. NV: No se da valor para los productos químicos con los puntos finales de salud del cáncer, número entre corchetes [] es un promedio de tiempo.

<sup>5</sup>Japon - MHLW IAQ Guidelines (MHLW, 2004); IAQ pautas por parte de Ministerio de Salud, Trabajo y Bienestar de Japón.

<sup>6</sup>Hong Kong - IAQ Guidelines (Hong Kong, 2003); Directrices para calidad del aire interior por el Gobierno de la Región Administrativa Especial de Hong Kong.

<sup>7</sup>Germany - IAQ Guidelines (Umwelt Bundes Amt, 2005); IAQ directrices establecidas por un grupo de trabajo ad hoc de los miembros de la Comisión de Higiene de la Agencia Federal del Medio Ambiente del Aire (IRK) y el Grupo de Trabajo de los Ministerios de Salud de los Estados federados (AOLG) de Alemania.\*Valor guía II / Valor Guía I [averaging time]

La caracterización de los perfiles de los contaminantes intramuros es muy útil para la implementación de metodologías destinadas a mitigar su impacto en la salud del

trabajador y su ventilación a la atmósfera mediante el uso de las tecnologías de adsorción y / o la eliminación catalítica (11).

### 5.2.2. MP y HAPs

En la tabla 5.5 se muestra valores de material particulado (MP<sub>2.5</sub>, MP<sub>4</sub> y MP<sub>10</sub>) en algunas PyMEs muestreadas.

Tamaño partícula	LAQ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	TEP ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	TT ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
MP <sub>10</sub>	857.1	1511.1	559.5
MP <sub>4</sub>	567.2	1111.1	396.8
MP <sub>2.5</sub>	212.4	416.7	142.9

Tabla 5.5. Niveles de material particulado en PyMEs (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

De acuerdo a los datos obtenidos se observa que los mayores niveles de material particulado se encuentran en el taller de electromecánica y pintura, duplicando los niveles de laboratorios de análisis químicos y triplicando los niveles en el taller textil. Otros estudios muestran que los niveles de MP<sub>2.5</sub> en oficinas en México se encuentran entre 70-140  $\mu\text{g m}^{-3}$  (12), mientras que Chao et al. (13) estudiaron los niveles de MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> en hogares de Hong Kong encontrándose en niveles de 69.5 y 47.0  $\mu\text{g m}^{-3}$  respectivamente. Castro et al (14) estudiaron los niveles de MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> en hogares influenciado por fumadores y no influenciados por fumadores (Portugal) obteniendo valores de 66.1 y 57.2  $\mu\text{g m}^{-3}$  en hogares con fumadores y en hogares libres de fumadores obtuvo valores de 18.6 y 14.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  para MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub>. Un estudio similar fue realizado por Gemenetzis et al. (15) analizando los niveles de MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> en oficinas influenciadas por fumadores y no influenciadas por los mismos en Grecia encontrando en oficinas libres de humos niveles de MP<sub>2.5</sub> de 67.0  $\mu\text{g m}^{-3}$  y de 93.0  $\mu\text{g m}^{-3}$  para MP<sub>10</sub>; mientras que en oficinas influenciadas por humo de tabaco los niveles de MP<sub>2.5</sub> y MP<sub>10</sub> se incrementan obteniendo 111 y 139  $\mu\text{g m}^{-3}$  respectivamente.

Para la OSHA, el nivel de exposición permitido (PEL) para  $MP_{10}$  es de  $5000 \mu\text{g m}^{-3}$  (16). En cambio para la EPA (17) los niveles permitidos para exposición de 24hs son de  $150 \mu\text{g m}^{-3}$  para  $MP_{10}$  y de  $35 \mu\text{g m}^{-3}$  para  $MP_{2.5}$  en ambientes laborales.

Teniendo en cuenta todos estos valores los niveles de material particulado se encuentran muy por encima que los encontrados en hogares y oficinas y dependiendo de la normativa, se encuentran por encima (US EPA) o debajo (OSHA) de los límites permitidos.

En la tabla 5.6 se muestran los niveles de HAPs asociados al material particulado muestreado en los ambientes intramuros.

Compuesto	LAQ		TEP		TT	
	$MP_{10}$	$MP_{2.5}$	$MP_{10}$	$MP_{2.5}$	$MP_{10}$	$MP_{2.5}$
Naftaleno	<3.5305	<3.2806	<4.118	<3.8615	<2.2066	<2.9421
Acenaftileno	<1.7671	<1.6420	<2.062	<1.9328	<1.1046	<1.4726
Acenafteno	<2.3576	<2.1906	<2.750	<2.5786	<1.4735	<1.9643
Fluoreno	<0.1060	<0.0985	<0.1237	<0.1160	<0.0663	<0.0884
Fenantreno	<0.1325	<0.1231	<0.1546	<0.1449	<0.0828	<0.1104
Antraceno	<0.2930	<0.2704	<0.3395	<0.3183	0.1819	<0.2425
Fluoranteno	<0.0117	<0.0108	<0.0136	<0.0128	<0.0073	<0.0097
Pireno	0.2536	<0.2356	0.0034	<0.27733	<0.1585	<0.2113
Benzo[a]antraceno	<0.0122	<0.0113	<0.0142	<0.01331	<0.0076	<0.0101
Criseno	<0.3457	0.3212	<0.4033	<0.3781	<0.2161	<0.2881
Benzo[b]fluoranteno	0.0120	<0.0111	<0.0140	<0.0131	<0.0075	<0.0010
Benzo[k]fluoranteno	0.0034	0.0001	0.0024	0.0019	0.0020	0.0015
Benzo[a]pireno	<0.0218	<0.0203	0.0003	<0.0239	<0.0136	<0.0182
Dibenzo[a,h]antraceno	<0.1385	<0.1287	<0.1616	<0.1515	<0.0866	<0.1154
Benzo[ghi]perileno	<0.1114	<0.1035	<0.1300	<0.1218	<0.0696	<0.0928
Indeno [1,2,3-cd]pireno	<0.0323	<0.0300	<0.0376	<0.0353	<0.0202	<0.0269

Tabla 5.6. Niveles de HAPs asociados a  $MP_{10}$  y  $MP_{2.5}$  (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

Sobre las muestras de  $MP_{2.5}$  se realizó análisis mediante Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia difusa “DRIFTS” (Figura 5.6), en donde sólo sobre la muestra de laboratorios de análisis químicos (LAQ) se pudo detectar la presencia de señales correspondiente al enlace N-H de  $\text{NH}_4^+$  ( $3199 - 1440 \text{ cm}^{-1}$ ), enlace C-H de hidrocarburos ( $2930 \text{ cm}^{-1}$ ), ácidos carboxílicos ( $1700 - 972 - 892 \text{ cm}^{-1}$ ) y



Silicatos ( $1042\text{ cm}^{-1}$ ), asociados a que en dichos laboratorios se trabajan tanto con hidrocarburos, reacciones en medio amoniacal, etc.

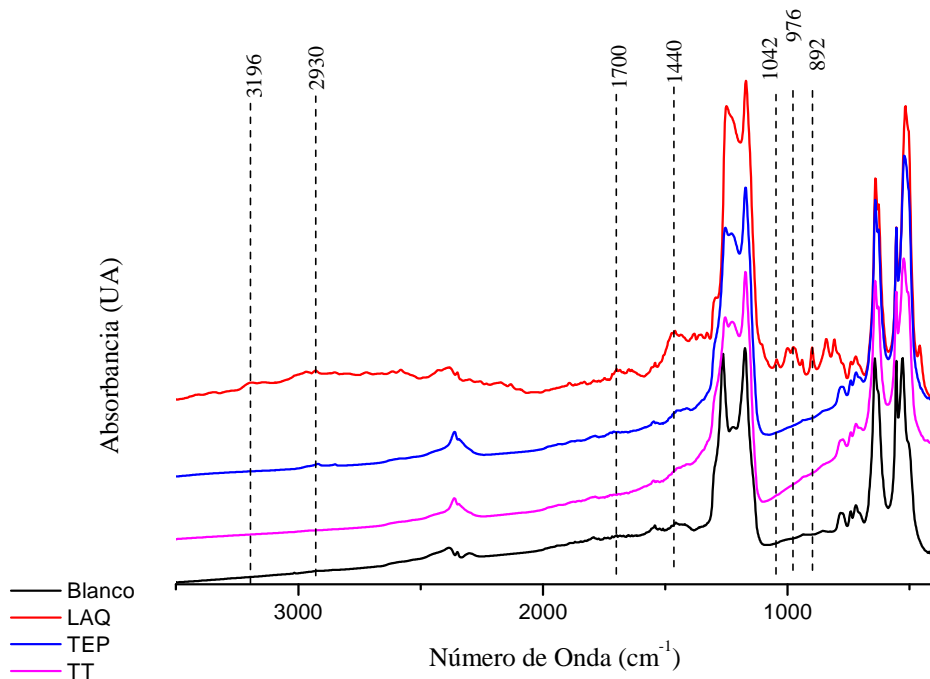


Figura 5.6. Espectros DRIFTs sobre las muestras de  $MP_{2.5}$  en los ambientes intramuros analizados

### 5.3. Niveles Extramuros

#### 5.3.1. COVs

Todas las concentraciones de COVs presentadas fueron calculadas como medianas en  $\mu\text{g m}^{-3}$  de todos los muestreos llevados a cabo en las áreas de estudio durante el periodo de muestreo entre 2008 y 2011, y puestos en comparación con los niveles de de compuestos orgánicos volátiles (mediana) en las mismas áreas realizados por el CIMA en estudios anteriores durante el período 1999-2002 (18,19) y también la comparación con la región industrial del partido de La Plata (Ensenada-Berisso) con el propósito de evaluar la evolución de los niveles de compuestos orgánicos volátiles entre los periodos estudiados (tablas 5.7 y 5.8). En la tabla 5.9 se muestran los niveles de COVs para los

mismos periodos en la zona industrial del partido de La Plata (Ensenada-Berisso) para poder evaluar también su posible influencia sobre las áreas de estudio.

Compuesto	La Plata 1999-2002 (n=17)		La Plata 2008-2011 (n= 45)	
	Mediana	Máximo	Mediana	Máximo
Hexano	4.54	39.86	3.35	35.65
Heptano	1.71	2.23	1.28	25.73
Octano	0.65	2.32	0.76	19.75
Nonano	1.18	2.68	0.97	28.55
Decano	1.58	5.90	1.31	63.57
Undecano	0.88	4.02	0.70	118.78
Dodecano	0.37	0.60	0.46	30.43
Tridecano	0.35	0.58	0.22	2.31
Metilciclopentano	1.54	2.28	1.18	19.71
Ciclohexano	0.50	0.88	0.33	6.87
Metilciclohexano	0.95	1.35	0.76	20.94
Benceno	3.18	5.63	1.78	27.35
Tolueno	6.62	30.09	5.70	177.60
Etilbenceno	1.02	2.29	1.11	64.69
(m+p)-Xileno	6.61	15.01	4.13	238.63
Estireno	0.12	0.46	0.06	1.35
o-Xileno	1.14	2.48	1.21	55.62
4-Etiltolueno	1.51	3.06	1.00	38.42
3-Etiltolueno	0.62	1.34	0.36	13.31
2-Etiltolueno	0.57	1.02	0.27	14.49
Naftaleno	0.12	5.55	0.13	11.32
Clorobenceno	0.56	6.20	0.79	8.61
Tetracloroetileno	0.04	2.82	0.04	0.29
α-Pineno	0.03	0.14	0.17	1.60
β-Pineno	0.01	0.19	0.04	1.43
Limoneno	0.24	1.15	0.50	19.23
COVs totales	23.44	40.53	22.56	161.03

Tabla 5.7. Niveles de COVs en La Plata en los periodos 1999-2002 y 2008-2011 (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

Compuesto	La Plata 1999-2002 (n=9)		La Plata 2008-2011 (n=45)	
	Mediana	Máximo	Mediana	Máximo
Hexano	2.82	18.18	2.24	7.16
Heptano	0.76	1.19	0.96	4.00
Octano	0.32	0.45	0.47	2.79
Nonano	0.70	1.25	0.58	5.33
Decano	0.81	2.73	0.68	7.63
Undecano	0.45	4.55	0.41	6.99
Dodecano	0.19	0.45	0.33	9.31
Tridecano	0.16	0.54	0.11	54.73
Metilciclopentano	0.55	0.99	0.82	10.29
Ciclohexano	0.30	0.51	0.21	0.79
Metilciclohexano	0.40	0.73	0.56	3.31
Benceno	1.66	1.80	1.56	4.40
Tolueno	2.88	6.26	3.80	28.52
Etilbenceno	0.41	0.66	0.76	4.63
(m+p)-Xileno	2.22	4.25	2.60	18.72
Estireno	0.07	0.19	0.06	0.18
o-Xileno	0.45	0.73	0.76	4.70
4-Etiltolueno	0.49	1.34	0.56	3.98
3-Etiltolueno	0.18	0.63	0.22	1.43
2-Etiltolueno	0.17	0.50	0.19	1.12
Naftaleno	0.05	0.08	0.07	41.78
Clorobenceno	1.88	13.83	0.74	2.68
Tetracloroetileno	0.02	0.41	0.05	0.27
$\alpha$ -Pino	0.04	0.11	0.21	1.36
$\beta$ -Pino	0.01	0.15	0.03	0.23
Limoneno	0.15	1.83	0.32	1.21
COVs totales	37.71	89.99	30.59	822.14

Tabla 5.8. Niveles de COVs en Gonnet en los periodos 1999-2002 y 2008-2011 (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

Compuesto	Ensenada/Berisso 1999-2002(n=7)		Ensenada/Berisso 2008-2011(n=45)	
	Mediana	Máximo	Mediana	Máximo
Hexano	26.52	81.65	5.29	28.55
Heptano	11.87	29.38	2.72	27.59
Octano	5.86	12.13	1.20	10.38
Nonano	4.18	8.45	1.72	28.27
Decano	4.12	15.36	1.78	41.04
Undecano	2.10	8.50	0.91	22.82
Dodecano	0.98	3.18	0.66	13.41
Tridecano	0.74	1.88	0.27	6.10
Metilciclopentano	6.24	13.30	1.68	14.53
Ciclohexano	2.93	6.27	0.84	6.15
Metilciclohexano	8.77	19.92	2.06	20.79
Benceno	13.42	37.21	1.97	7.02
Tolueno	18.90	54.49	4.29	14.36
Etilbenceno	1.80	3.46	0.87	2.90
(m+p)-Xileno	10.91	24.71	3.15	13.00
Estireno	0.13	0.38	0.04	0.18
o-Xileno	2.30	4.40	0.93	6.04
4-Etiltolueno	1.90	4.12	0.75	2.67
3-Etiltolueno	0.77	1.70	0.27	0.92
2-Etiltolueno	0.74	1.58	0.19	0.72
Naftaleno	0.13	0.22	0.06	16.73
Clorobenceno	0.83	4.97	0.95	3.00
Tetracloroetileno	0.11	0.15	0.04	0.21
α-Pineno	0.04	0.19	0.13	0.82
β-Pineno	0.00	0.07	0.03	0.54
Limoneno	0.18	0.94	0.40	13.82
COVs totales	129.15	324.97	41.46	136.47

Tabla 5.9. Niveles de COVs en Ensenada-Berisso en los periodos 1999-2002 y 2008-2011 (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

Se puede observar una disminución pronunciada de los Niveles de COVs totales en la región industrial (Ensenada-Berisso), una pequeña disminución en la región urbana (La Plata) permaneciendo los niveles de COVs casi invariantes en la región residencial (Gonnet).

En la zona industrial hay una reducción significativa en los alcanos, especialmente hexano y heptano (origen industrial), cicloalcanos y también en los niveles de BTEX, observándose pequeños cambios en los niveles de otros compuestos orgánicos volátiles.

Estos hechos están probablemente relacionados con un mayor control del Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible de la provincia de Buenos Aires (OPDS). Con respecto a la zona urbana se observa una leve disminución respecto a COVs totales probablemente por influencia de la disminución de los valores de COVs en la zona industrial; tomando el caso de zona residencial se evidenció una leve disminución en los niveles de alcanos pero un tenue aumento en los niveles de cicloalcanos y aromáticos (excepto benceno), por lo que se podría suponer que este aumento se asocia con el incremento tráfico de vehicular como producto del incremento de la población en esta zona (20).

Una herramienta para poder estimar la posibilidad de que se tenga una o más fuentes de emisión es calcular coeficientes de correlación lineal para BTEX (tablas 5.10 y 5.11). Una buena correlación mutua puede expresar una sola fuente de emisión, mientras que una pobre correlación podría indicar más de una fuente de emisión de BTEX (21, 22).

Compuesto	Gonnet				La Plata				Ensenada-Berisso			
	B	T	E	X	B	T	E	X	B	T	E	X
B	1.00	0.45	0.09	0.09	1.00	0.85	0.70	0.56	1.00	0.92	0.64	0.38
T		1.00	0.15	0.46		1.00	0.64	0.43		1.00	0.72	0.49
E			1.00	0.79			1.00	0.85			1.00	0.94
X				1.00				1.00				1.00

Tabla 5.10. Coeficientes de correlación lineal para el periodo 1999-2002

Compuesto	Gonnet				La Plata				Ensenada-Berisso			
	B	T	E	X	B	T	E	X	B	T	E	X
B	1.00	0.85	0.90	0.88	1.00	0.96	0.89	0.89	1.00	0.91	0.65	0.59
T		1.00	0.92	0.92		1.00	0.95	0.95		1.00	0.78	0.75
E			1.00	1.00			1.00	1.00			1.00	0.97
X				1.00				1.00				1.00

Tabla 5.10. Coeficientes de correlación lineal para el periodo 2008-2011

Comparando los coeficientes de correlación en el área industrial, se puede ver una mejora en los coeficientes para el período 2008-2011 en comparación con el período de

1999-2002. Sin ser capaz de obtener correlaciones muy buenas, esto indicaría la existencia de más de una fuente de emisión (posiblemente el tráfico y la industria), y debido a la reducción de las emisiones industriales (difusas y fugitivas) en la última década se incrementaría la contribución proporcional proveniente del tráfico mejorando los coeficientes de correlación de BTEX.

Al observar los coeficientes de correlación para el área urbana en el período 1999-2002 los valores obtenidos no muestran una buena correlación, mientras que en el período 2008-2011, las correlaciones son muy buenas. Esto podría ser debido a la disminución en los niveles de BTEX zona industrial y como consecuencia una reducción de su influencia en la zona urbana provocando este último hecho que el tráfico sea la principal fuente de emisión de BTEX.

En cuanto a la zona residencial como una consecuencia de su incremento poblacional el nivel de tráfico se incrementó significativamente, y en de la alta correlación encontrada para BTEX, hace suponer entonces que el tráfico es la principal fuente de emisión.

Otra herramienta interesante para estimar la naturaleza de la fuente de emisión es la utilización de las relaciones Benceno/etilbenceno (B/E) y Tolueno/etilbenceno (T/E). Estudios previos indican que en las emisiones provenientes de automóviles se encuentran relaciones encontradas B/E <5 y T/E <6 (21,23). De acuerdo con estos parámetros se observa un cambio en las fuentes de emisión tanto en la zona industrial y zonas urbanas (tabla 5.11) , en la zona industrial se observa una disminución de la relación B/E, de 7.46 a 2.27 y para T/E, de 10.50 a 4.93 mostrando una clara reducción de las emisiones de fuentes industriales. En el caso de la zona urbana la relación B/E disminuyó 3.12 a 1.60 y T/E, de 6.49 a 5.12 probablemente debido a la disminución de la influencia de las emisiones de la región industrial. El incremento en los valores de

B/E y T/E, siendo actualmente 1.46 y 3.57, en la zona de control, puede asociarse con el incremento del tráfico vehicular en los últimos años.

Relación	Gonnet		La Plata		Ensenada-Berisso	
	1999-2002	2008-2011	1999-2002	2008-2011	1999-2002	2008-2011
B/E	1.30	1.46	3.12	1.60	7.46	2.27
T/E	2.26	3.57	6.49	5.12	10.50	4.93

Tabla 5.11. Relaciones B/E y T/E para las diferentes zonas estudiadas.

### 5.3.2. MP y HAPs

En la tabla 5.12 se muestran los niveles de MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> para las zonas de Gonnet, La Plata y Ensenada-Berisso.

Tamaño partícula	Gonnet	La Plata	Ensenada-Berisso
MP <sub>10</sub>	29.0	32.3	116.0
MP <sub>2.5</sub>	24.6	23.1	32.72

Tabla 5.12. Niveles de MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> en las diferentes zonas estudiadas ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

De acuerdo a los datos obtenidos se observa que los niveles de MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> de la zona residencial y la zona urbana son cercanos aunque ligeramente superiores en la zona residencial. Tanto los niveles de MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> de la zona industrial superan los valores de las zonas urbana y residencial. Estudios previos en la misma región entre los años 1999 y 2002 (1) revelan que los niveles de MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> se mantuvieron constantes en la ciudad (34.5 y 22.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  respectivamente), mientras que aumentaron en la zona residencial (12.4 y 4.9  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) y aumentando en la zona industrial los niveles de MP<sub>10</sub> (50.9  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) manteniéndose en el mismo orden para MP<sub>2.5</sub> (36.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

En la Tabla 5.13 se muestran los valores de HAPs asociados a MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> en las mismas regiones en donde fueron analizados los COVs.

Compuesto	La Plata		Gonnet		Ensenada-Berisso	
	MP <sub>2.5</sub>	MP <sub>10</sub>	MP <sub>2.5</sub>	MP <sub>10</sub>	MP <sub>2.5</sub>	MP <sub>10</sub>
Naftaleno	<347.89	<344.11	<527.54	<525.01	<338.10	<663.95
Acenaftileno	<183.92	<181.93	<278.90	<277.57	<185.43	<364.14
Acenafteno	<291.85	<288.68	<442.57	<440.45	<208.97	<410.37
Fluoreno	<15.69	<15.52	<23.79	<23.68	<17.06	<33.49
Fenantreno	<11.55	<11.42	<17.51	<17.43	<10.69	<20.99
Antraceno	<15.53	<15.37	<23.56	<23.44	<15.77	<30.97
Fluoranteno	<0.99	<0.98	<1.51	<1.50	<0.98	<1.93
Pireno	<28.95	<28.63	<43.90	<43.69	<23.71	<46.55
Benzo[a]antraceno	<1.54	<1.53	<2.34	<2.33	<1.68	<3.29
Criseno	<56.03	<55.43	<84.97	<84.56	<75.40	<148.07
Benzo[b]fluoranteno	<1.22	<1.21	<1.85	<1.84	<0.96	<1.88
Benzo[k]fluoranteno	0.86	0.58	0.87	0.87	0.87	<0.99
Benzo[a]pireno	<3.44	<3.40	<5.21	<5.18	<4.73	<9.29
Dibenzo[a,h]antraceno	<19.46	<19.25	<29.50	<29.36	<19.19	<37.69
Benzo[ghi]perileno	<12.02	<11.88	<18.22	<18.13	<11.24	<22.06
Indeno [1,2,3-cd]pireno	<3.96	<3.92	<6.01	<5.98	<4.22	<8.28

Tabla 5.13. Niveles de HAPs asociados a MP<sub>10</sub> y MP<sub>2.5</sub> (en ng m<sup>-3</sup>)

Los niveles de HAPs asociados a material particulado se encuentran en niveles reportados por Massolo et al (24) para las mismas regiones en donde encontró que la sumatoria de HAPs totales se encontraba entre los 1.3-7.3 ng m<sup>-3</sup> para las mismas regiones estudiadas.

#### 5.4. Referencias bibliográficas.

- 1) Wichmann F.A, Müller A., Busi L.E, Cianni N., Massolo L., Porta A., Schlink U., Sly P.D., 2009. Journal of Allergy and Clinical Immunology, 12 (3), 632-638.
- 2) Massolo L., Rehwagen M., Porta A., Ronco A., Herbarth O., Mueller A., 2010. Environmental Toxicology, 25(4), 339-349.
- 3) Colman Lerner J.E, Müller A., Lespade P., Aguilar M., Matamoros N., Schlink U., Massolo L., Porta A., 2010. V Iberoamerican Congress of Environmental and Quality of Life and VI Congress of Environment and Quality of Life, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Catamarca.
- 4) Colman Lerner J.E., Morales A., Aguilar M., Barrionuevo P., Ditondo J., Porta A., Massolo L., Dodero V., 2011. Contributions of the Third Congress PROIMCA 2011. Editor Puliafito, Universidad Tecnológica Nacional, Buenos Aires, 257-268.



- 5) J. Zhou et al. *Science of the Total Environment* 409 (2011) 452–459.
- 6) Guo, H., Lee, S.C., Chan, L.Y., Li, W.M., 2004. *Environ Res* 94, 57-66.
- 7) Min Kin Y., Harrad S., Harrison R.M., 2001. *Sci. Technol.*, 35, 997-1004.
- 8) Sarigiannis D.A., Karakitsios S.P., Gotti A., Liakos I.L., Katsoyiannis A., 2011. *Environment International* 37: 743–765.
- 9) OSHA PEL (OSHA, 2004 a & 2004 b); PEL: permissible exposure level set by the Occupational Safety and Health Administration (OSHA), US Department of Labor to protect workers against the health effects of exposure to hazardous substances over a normal 8-h workday or a 40-h workweek.
- 10) ACGIH TLV (ACGIH, 2004); TLV: threshold limit value set by American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
- 11) Colman Lerner J.E, Peluso A., Porta A., Thomas H, Sambeth J.E, 2010. XXII CICAT – Iberoamerican Congress on Catalysis.
- 12) Tovalin-Ahumada H., Whitehead L., Blanco S., 2007. *Atmospheric Environment* 41: 7401–7413.
- 13) Chao C.Y., Wong K.K., 2002. *Atmospheric Environment* 36: 265–277.
- 14) Castro D., Slezakova K., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M., Morais S., Pereira M., 2011. *Atmospheric Environment* 45: 1799-1808.
- 15) Gemenetzi P., Moussas P., Arditoglou A., Samar C., 2006. *Atmospheric Environment* 40: 3195–3206.
- 16) OSHA (Occupational Safety and Health Standards), Standard-29 CFR. [http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owastand.display\\_standard\\_group?p\\_toc\\_level=1&p\\_part\\_number=1910](http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owastand.display_standard_group?p_toc_level=1&p_part_number=1910).
- 17) US EPA, Federal Register / Vol. 71, No. 200 / Tuesday, October 17, 2006 / Rules and Regulations. <http://www.epa.gov/air/criteria.html>.
- 18) Massolo L. 2004. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- 19) Massolo L., Rehwagen M., Porta A., Ronco A., Herbarth O., Mueller A., 2009. *Environmental Toxicology*, 339-349.
- 20) INDEC (National Institute of Statistic and Cense), 2011. Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010. <http://www.censo2010.indec.gov.ar/>.
- 21) Wang X., Sheng G., Fu J, Chan C., Lee, S., Yin, L., Wang Z., 2002. *Atmospheric Environment*, 36: 5141-5148.

- 22) Buczynska, A.J., Krata, A., Stranger, M., Locateli Godoi, A. F., Kontozova-Deutsch, V., Bencs, L., Naveau, I., 2009. *Atmospheric Environment*, 43: 311-318.
- 23) Monod A., Sive B.C., Avino P., Chen T., Blake D. R., Rowland F.S., 2001. *Atmospheric Environment*, 35: 135-149.
- 24) Rehwagen M., Müeller A., Massolo L., Herbarth O., Ronco A., 2005. *Science of the Total Environment* 348: 199– 210.

**Capítulo 6. Catalizadores de Platino, Manganeso y Cerio soportados sobre monolitos cerámicos. Resultados y Discusión.**



## **6.1. Introducción**

Uno de los objetivos de los estudios en catálisis es el de correlacionar las propiedades estructurales de los catalizadores con la actividad catalítica en una dada reacción. Por esta razón, la caracterización fisicoquímica de los catalizadores es de fundamental importancia en el campo de la catálisis. En este trabajo se han empleado varias técnicas de caracterización con el objetivo de dilucidar la estructura de los catalizadores soportados.

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores soportados preparados por diferentes técnicas como medida de superficie específica, DRX, XPS, RTP; DRIFTS, etc.

En la segunda parte de este capítulo se estudia la actividad catalítica de estos catalizadores en la combustión de cloroformo, tolueno, metiletilcetona y los isómeros del xilenos, tanto en forma individual como mezclas binarias y la mezcla completa, También se estudia la actividad de los catalizadores en la combustión de carbón simulando el material particulado.

## **6.2. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores**

### **6.2.1. Determinación de Pt y Mn por espectroscopia de absorción atómica**

Mediante espectroscopia de absorción atómica (Varian AA 240) se determinó el contenido de platino en los catalizadores siendo de 0.23 % p/p para Pt/B y de 0.22% p/p para Pt/Mn/B. El contenido de Mn fue del 2.00 % p/p para el catalizador de Mn/B y 1.90 % p/p Pt/Mn/B. El contenido de Ce en los sólidos Ce/B y Ce/Mn/B se estimó teóricamente en 0.45 % p/p dado que no fue posible utilizar la lámpara adecuada para determinar su concentración por espectroscopia de absorción atómica.

### 6.2.2. Superficie específica

Los resultados de superficie específica, volumen y tamaño de poro del soporte (B) como de los sólidos Pt/B, Mn/B, Pt/Mn/B, Ce/B y Ce/Mn/B se muestran en la tabla 6.1, siendo en todos los casos las isothermas de adsorción del tipo II.

Catalizador	SBET (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (Å)
B	52.6	0.164	124.4
Pt/B	35.5	0.148	167.1
Mn/B	56.9	0.164	114.9
Pt/Mn/B	58.2	0.153	74.3
Ce/B	56.4	----	----
Ce/Mn/B	54.3	----	----

Tabla 6.1. Propiedades texturales de los monolitos.

Los resultados muestran la menor superficie específica para el catalizador Pt/B (inclusive menor a la superficie del soporte), teniendo los demás catalizadores soportados preparados mayor superficie específica que el soporte (B), siendo el de mayor superficie específica el Pt/Mn/B. La disminución de la superficie específica para el catalizador Pt/B puede asociarse a que una fracción de los cristales de platino bloquean los poros más pequeños del soporte dándose un incremento del radio de poro medio de 124.4 a 167.1 Å.

### 6.2.3. Difracción de rayos X.

En las figuras 6.1 (a)-(f) se observan los espectros de DRX, en los mismos se destacan en el caso de Mn/B la formación de las fases  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 41-1442) y K<sub>0,7</sub>MnO<sub>2</sub> (JCPDS 31-1052) y en el sólido Pt/B la formación del óxido PtO<sub>2</sub> (JCPDS 73 – 2359). En el caso de Pt/Mn/B y Ce/Mn/B se observan las mismas fases para Mn y Pt

que para los catalizadores de Mn/B y Pt/B. Respecto al Ce los espectros DRX se observa la fase CeO<sub>2</sub> (JCPDS 81-0792).

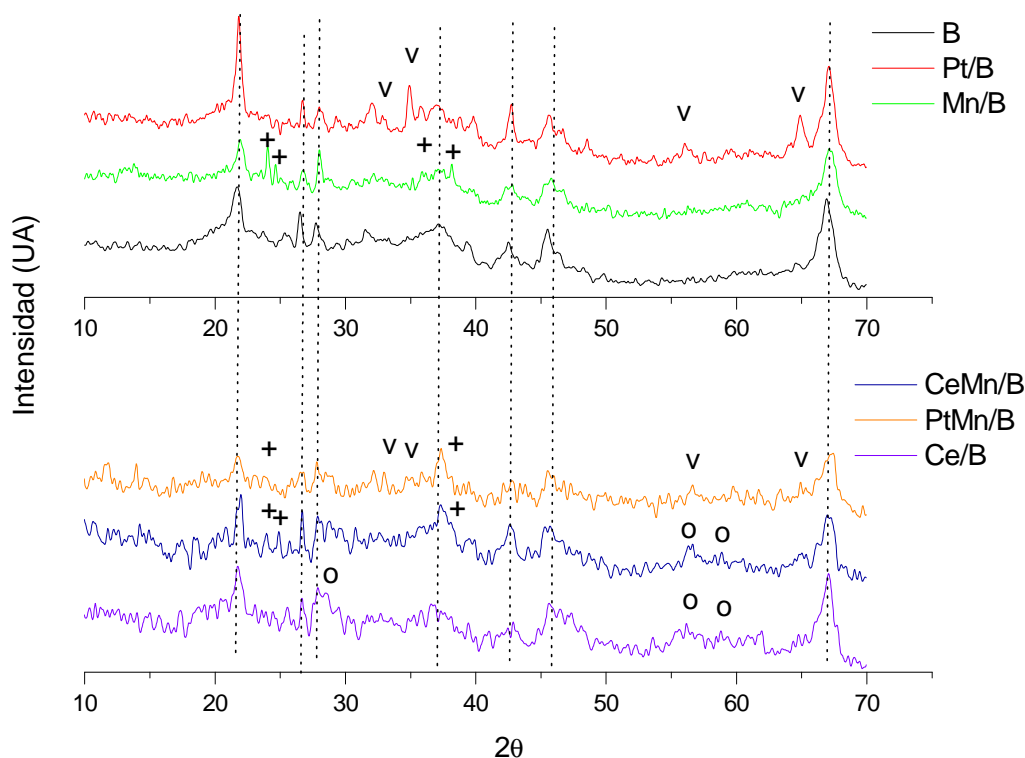


Figura 6.1. Espectros de DRX del soporte y los catalizadores soportados:

(- - -) Bentonita (+) MnOx (o) CeO<sub>2</sub> (v) Pt

#### 6.2.4. XPS

Los resultados de XPS se muestran en la tabla 6.2. Para el sistema catalítico Mn/B, el pico O1s compuesto por tres componentes a 529.5 eV (39 % de dicha especie), 530.9 eV (43%) y 534.8 eV (18%), atribuidos a O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> (con defectos de red u oxígeno con

baja coordinación, es decir no se encuentra totalmente enlazado) y  $O_{(\text{adsorbido})}$  (posiblemente  $O_2$ ,  $H_2O$ ) respectivamente. La forma del espectro de  $Mn2p$  puede ser reproducido con las componentes del  $Mn2p_{3/2}$  a 641.1 eV atribuido a Mn(III), y a 643.1 eV atribuido a Mn(IV).

El splitting multiplete  $Mn3s$  fue de 4.8. De acuerdo con literatura, para determinar los estados químicos superficiales se puede utilizar el  $Mn2p$  y el valores satélite asociados como, la separación  $Mn2p_{3/2}-O1s$  y el splitting multiplete  $Mn3s$ . La correlación entre la energía de enlace ( $Mn2p_{3/2}-O1s$ ) y el splitting multiplete  $Mn3s$  nos permite decir que el estado de oxidación promedio (AOS) del catalizador Mn/B se encuentra entre 3.6 y 3.8, que está de acuerdo con los resultados de (1) y (2), que han informado de AOS de manganeso entre 3.5 y 3.8, en sólidos obtenidos por la misma técnica empleada en este trabajo de tesis.

Para el sistema catalítico Pt/B el  $Pt4d_{5/2}$  puede reproducirse con las componentes a 315.4 y 318.4 eV, atribuidas a Pt (II) y Pt (IV), respectivamente (3,4). El pico  $O1s$  consiste en dos componentes a 528.9 eV (13%) y 530.8 eV (87%) atribuidos a  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  (con defectos de red u oxígeno con baja coordinación, es decir no se encuentra totalmente enlazado).

En cuanto al Pt/Mn/B espectro de  $Mn2p$  puede ser reproducido con la componente del  $Mn2p_{3/2}$  a 643.9 eV asignado a Mn (IV). El pico  $O1s$  consiste en dos componentes a 530.1 eV (30%) y 532.1 eV (70%) atribuidos a  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  (con defectos de red u oxígeno con baja coordinación, es decir no se encuentra totalmente enlazado) respectivamente. Del análisis del splitting multiplete  $Mn3s$  da un estado de oxidación promedio mayor a 4+, posiblemente a la presencia de Mn no reducido. El pico  $Pt4d_{5/2}$  puede reproducirse con la componente 317.1 eV asignada a Pt(IV) posiblemente enlazados a  $O^{2-}$  (5).



Catalizador	Mn 3s	Mn 2p <sub>3/2</sub>	Pt 4d <sub>5/2</sub>	Ce 3d <sub>5/2-3/2</sub>	O 1s
<b>Pt/B</b>	----	----	315.4	----	528.9
			318.4		530.8
<b>Mn/B</b>	84.9	641.1			529.5
	89.6	643.1	----	----	530.9
	89.8				534.8
<b>Pt/Mn/B</b>	----	643.9	317.1	----	530.1
					532.1
<b>Ce/B</b>				882.9	
				888.5	
	----	----	----	899.4	529.8
				906.7	531.2
				917.1	
<b>Ce/Mn/B</b>	84.6	642.0			528.6
	89.1	643.5	----	----	530.2
		644.9			

Tabla 6.2. Resultados XPS de los catalizadores (Energía de Enlace en eV).

Respecto al sistema Ce/B se observa el pico O1s compuesto por 2 componentes, 529.8 eV (18%) y 531.2 eV (82%) asociados a O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> (con defectos de red u oxígeno con baja coordinación, es decir no se encuentra totalmente enlazado) respectivamente. La forma del espectro correspondiente al Ce 3d pudo ser reproducido en 5 componentes del Ce 3d<sub>5/2-3/2</sub> a 882.9 eV (asociado a v), 888.5 eV (v'), 899.4 eV (u'), 906.7 eV (v'') y 917.1 eV (u'''), asociados a Ce (III) y Ce (IV), (6), lo cual es consistente con la presencia de especies O<sup>2-</sup> y vacancias o defectos de oxigenos de red.

Finalmente para el sistema Ce/Mn/B, el espectro al O 1s se pudo reproducir en 2 componentes a 528.6 eV (42%) y 530.2 eV (58%) asociados a O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> (con defectos de red u oxígeno con baja coordinación, es decir no se encuentra totalmente enlazado). El espectro correspondiente al Mn 2p se pudo reproducir con tres componentes del Mn 2P<sub>3/2</sub> a 642.0 eV, 643.5 eV y 644.9 eV atribuidos a Mn (III), Mn (IV) y a Mn con estado

de oxidación superior a IV. El splitting Multiplete Mn3s fue de 4.5 dando un estado de oxidación promedio de 4+ (7-8).

En todos los sólidos se observa un % importante de especies O asociadas a OH-, defectos de red u oxígeno con baja coordinación en donde es probable que hay una fuerte contribución del soporte en el resultado.

El MnO<sub>x</sub> en la superficie del soporte presenta las distintas especies O posibles esto es coincidente con los resultados de Curia y col. (9) quienes por análisis TPSR detectan la presencia de H<sub>2</sub>O adsorbida sobre este tipo de MnO<sub>x</sub>, que posiblemente se ubique en los túneles que caracterizan los MnO<sub>x</sub>

El sólido Pt/B la presencia de especies O<sup>2-</sup> es coincidente con los resultados del estado de oxidación de Pt encontrados.

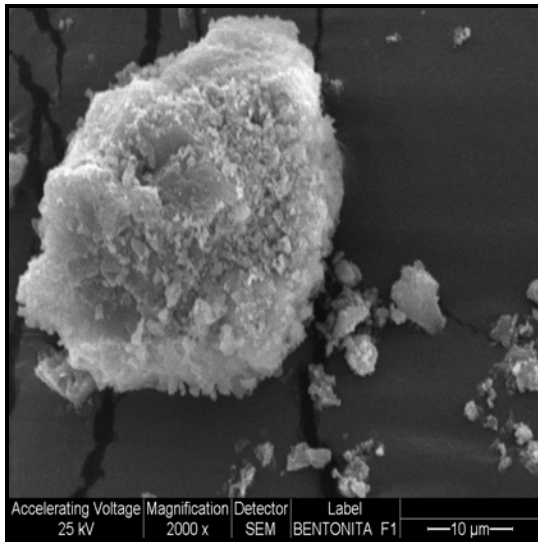
En el caso del Ce/B puede sugerirse que la presencia de ambas especies O estén asociadas a la formación de Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>.

En el catalizador mixto CeMn se detecta una alta concentración de O como óxidos en un orden similar al de Mn y muy superior al de Ce sólo. Este fenómeno es atribuido por distintos autores (10-11) a un efecto sinérgico Mn-Ce en donde el Mn favorece la formación de O<sup>2-</sup>.

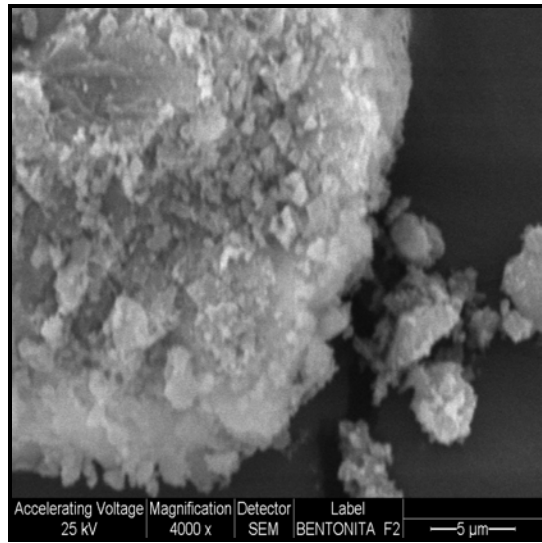
#### **6.2.5. Microscopía electrónica de barrido**

El análisis por microscopía de barrido electrónico (SEM) del soporte y de los catalizadores soportados se muestra en las figuras 6.2-6.7 Se puede observar que el sólido Pt/B (Figura 6.4 a-c) tiene una morfología similar a la del soporte, (Figura 6.2 a-c), mientras que el Mn/B y Pt/Mn/B (Figuras 6.3 a-c y 6.5 a-b) muestran un conjunto de partículas de la superficie pequeña en la apoyo de la matriz. Los resultados de la caracterización estructural nos permiten decir que en el catalizador Mn/B el Mn se encuentra en la superficie del soporte cambiando su morfología. En el caso de del

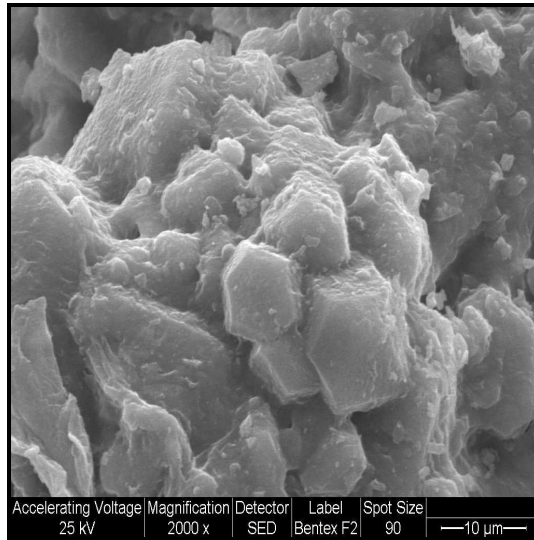
catalizador Pt/Mn/B el Pt probablemente ocluye dentro de las estructuras del MnOx razón por la cual no se pueda observar la señal de Pt mediante el detector de espectro de rayos X característicos (EDS) acoplado al SEM. Para el catalizador Ce/B (Figura 6.6 a-f) la superficie es de tipo globular con grietas y agujeros encontrándose la señal correspondiente al Ce mediante EDS en las regiones de las grietas. No se encontraron partículas agregadas. Respecto al catalizador Ce/Mn/B (Figura 6.7 a-c) en general tiene una morfología globular. Sobre los glóbulos (100micras) hay partículas agregadas de 0.5 micras aproximadamente pertenecientes al Ce de acuerdo con el análisis EDS.



(a)

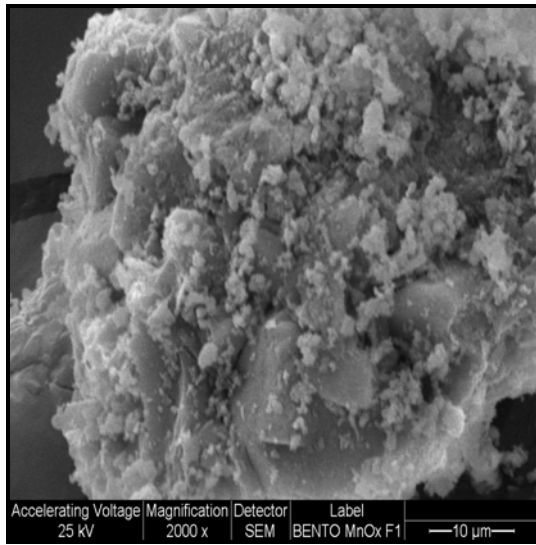


(b)

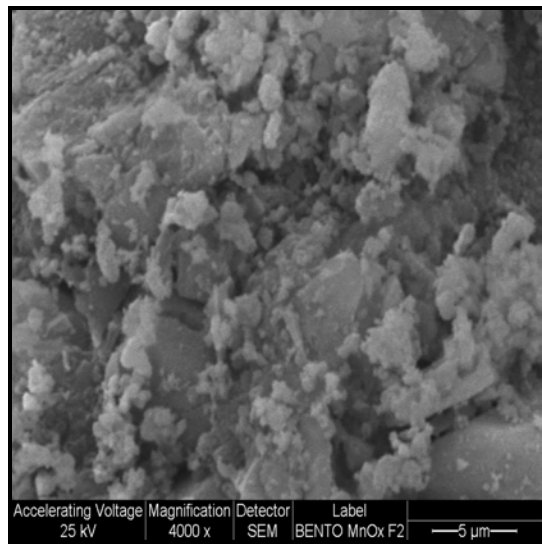


(c)

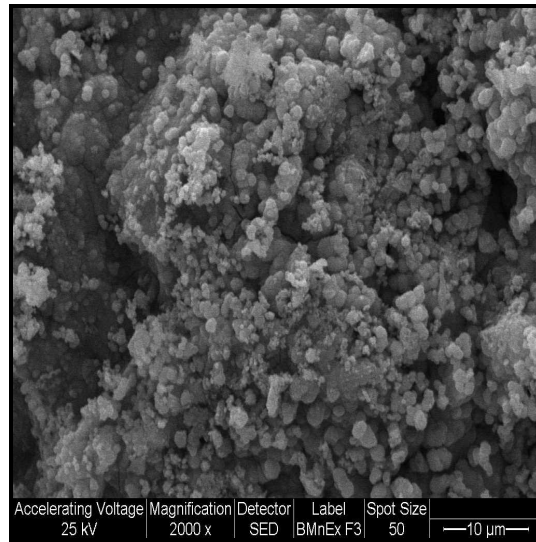
Figura 6.2. Micrografías del soporte: (a) y (c) 2000x; (b) 4000x



(a)

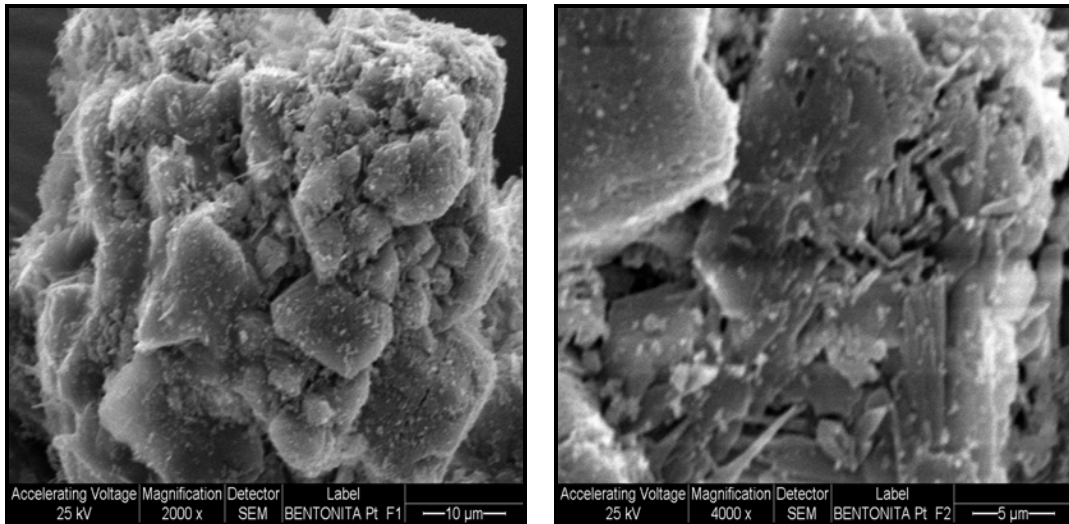


(b)



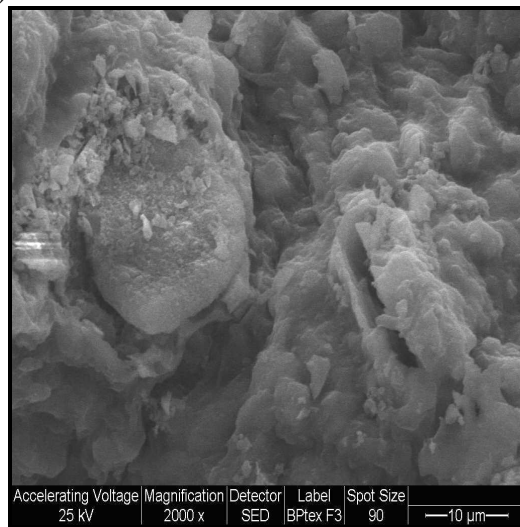
(c)

Figura 6.3. Micrografías de Mn/B: (a) y (c) 2000x; (b) 4000x



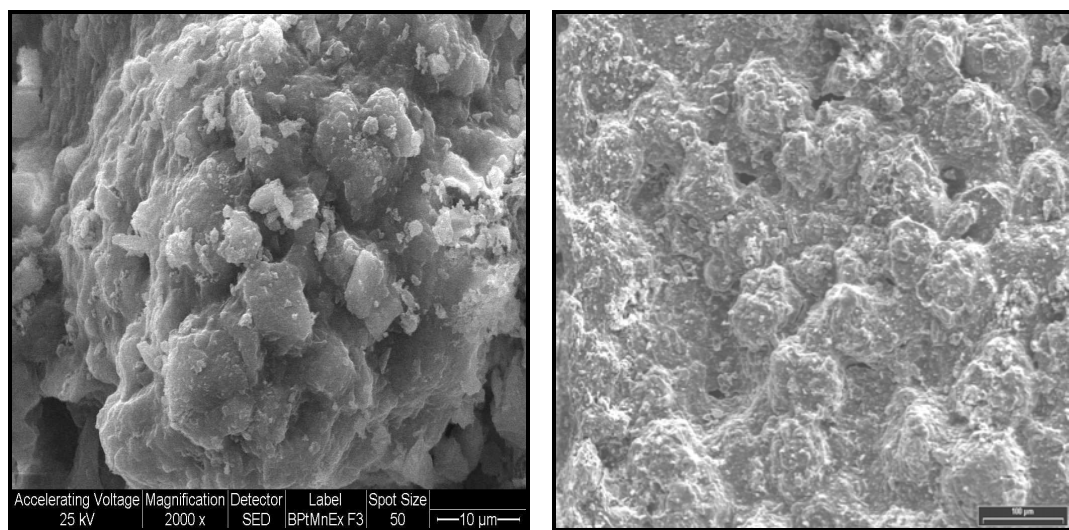
(a)

(b)



(c)

Figura 6.4. Micrografías de Pt/B: (a) y (c) 2000x; (b) 4000x



(a)

(b)

Figura 6.5. Micrografías de Pt/Mn/B: (a) 2000x y (b) 200x

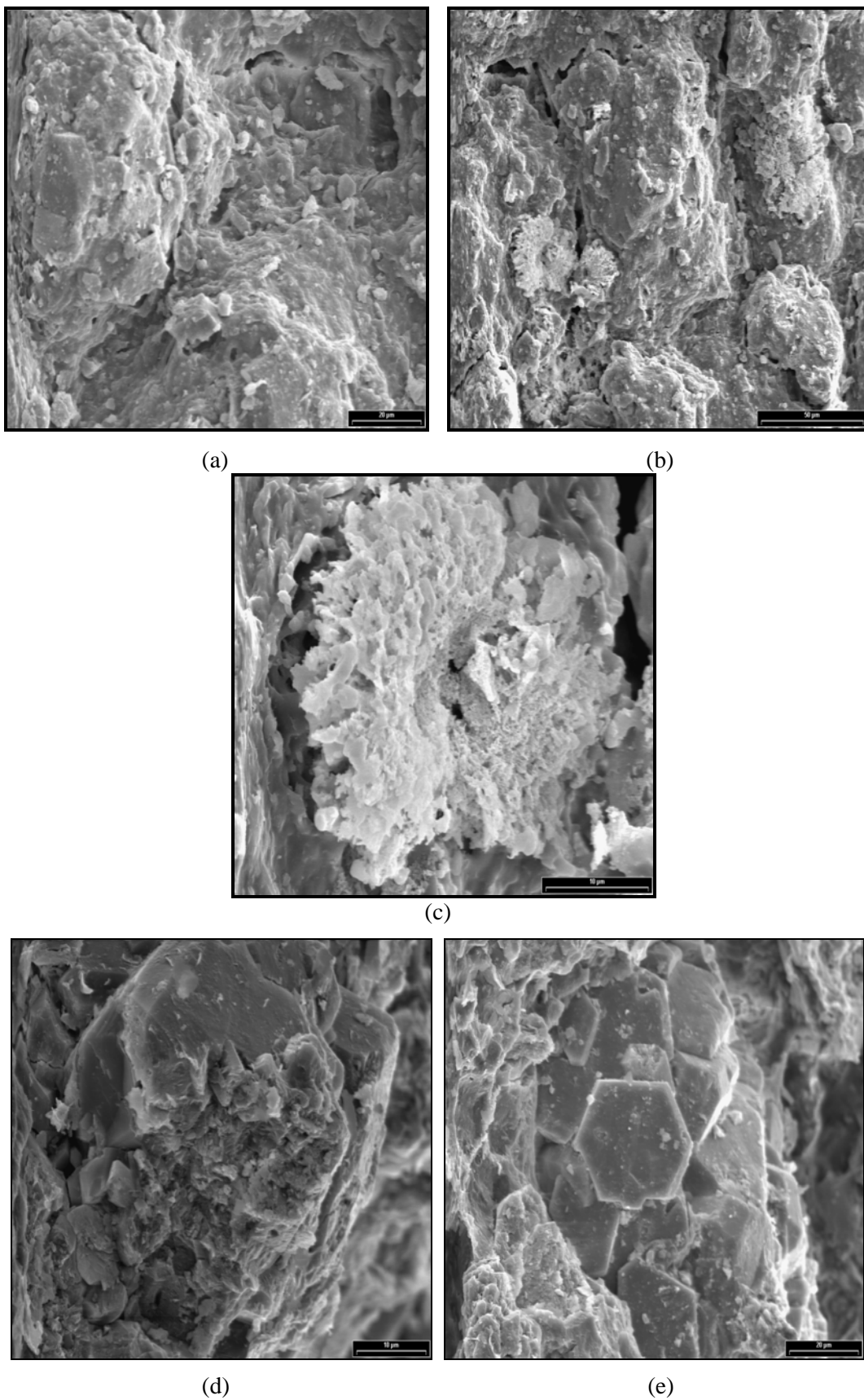


Figura 6.6. Micrografías de Ce/B: (a) y (b) 2000x; (c) 4000x; (d) 2000x sobre las grietas y (e) 4000x sobre las grietas.

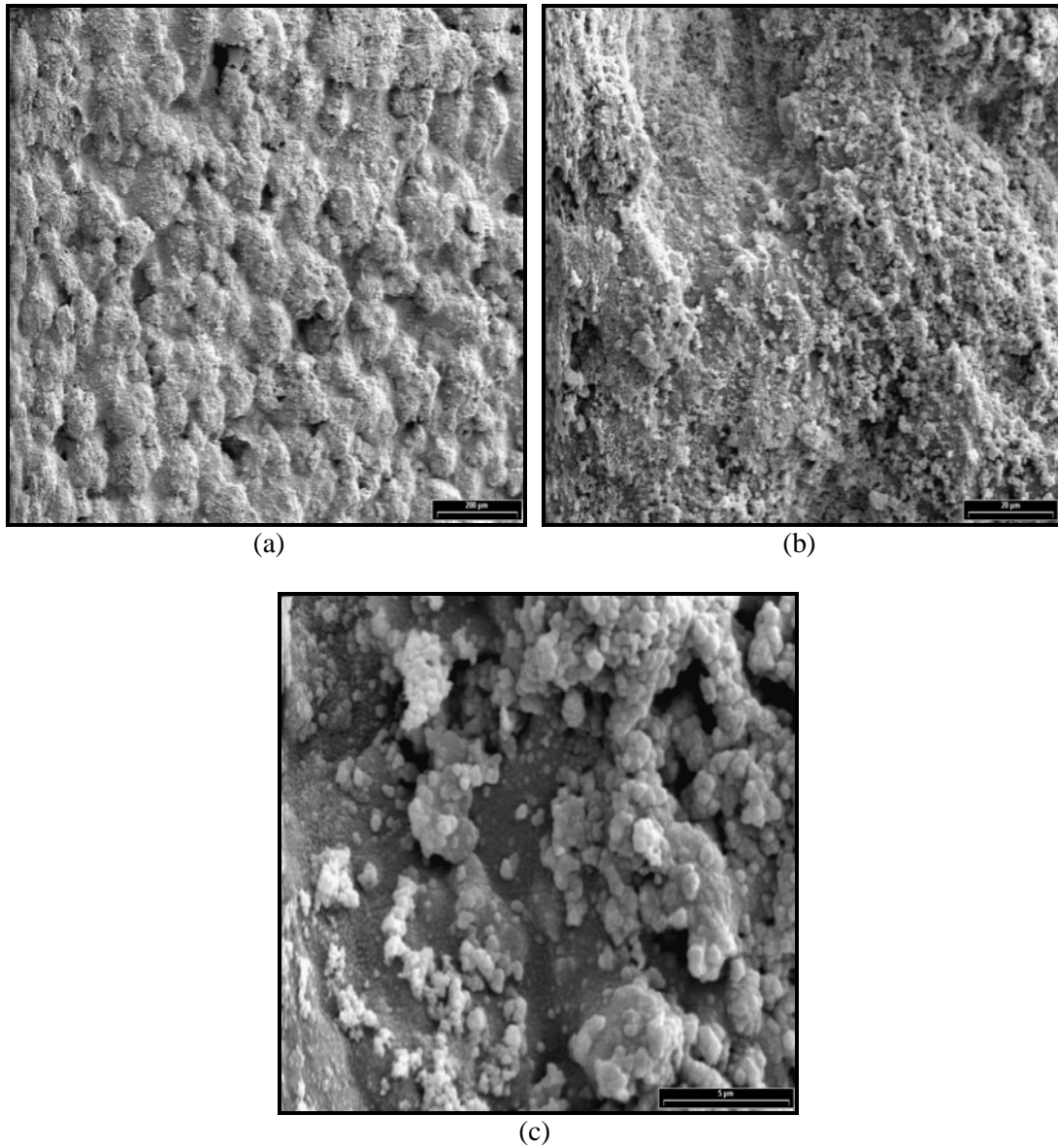


Figura 6.7. Micrografías de Ce/Mn/B: (a)200x; (b)2000x y (c) 4000x

El resultado del análisis mediante EDS de la superficie del soporte se muestra en la figura 6.8.

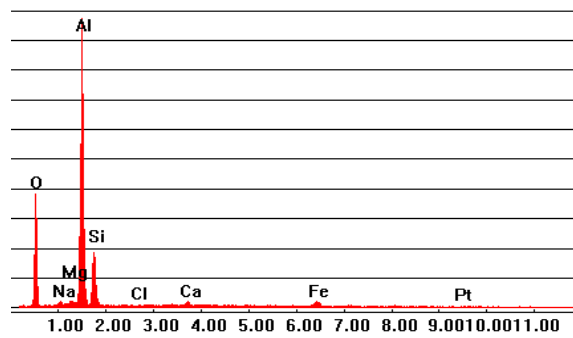


Figura 6.8. Espectro del soporte



Para el sistema catalítico Pt/B se analizó mediante EDS dos zonas, una lisa y otra globular detectando Pt solo en la zona globular del soporte (Figura 6.9).

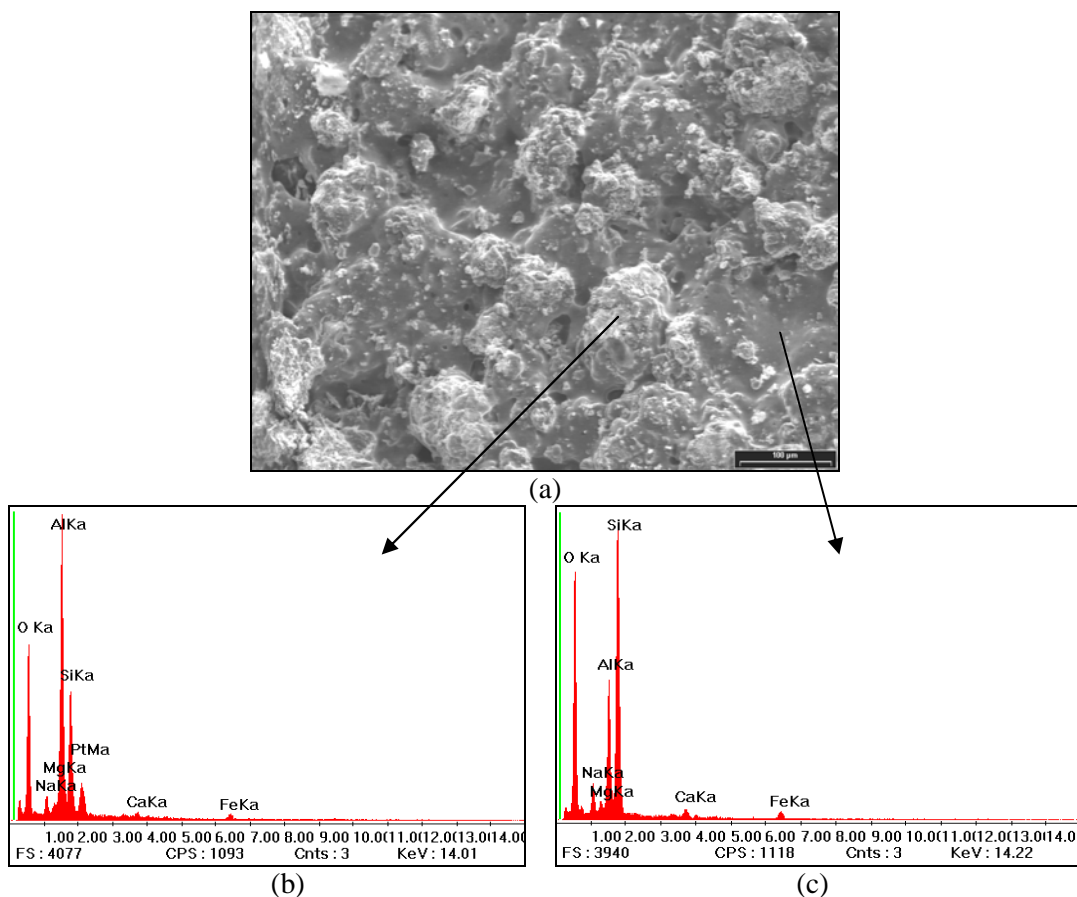


Figura 6.9. (a) Micrografía de Pt/B a 200x: (b) espectro zona globular y (c) espectro zona lisa

En la figura 6.10 se muestra el espectro EDS realizado para el sistema catalítico Mn/B realizado en las partículas observadas en la superficie.

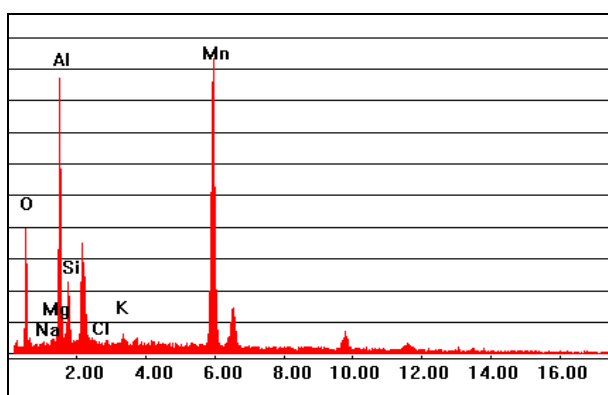


Figura 6.10. Espectro las partículas superficiales en el sistema Mn/B

Al sistema Pt/Mn/B se le realizo análisis por EDS en dos zonas, una globular y una zona con depresión (Figura 6.11), donde en ambos caso se detecto la señal de Mn pero no la de Pt.

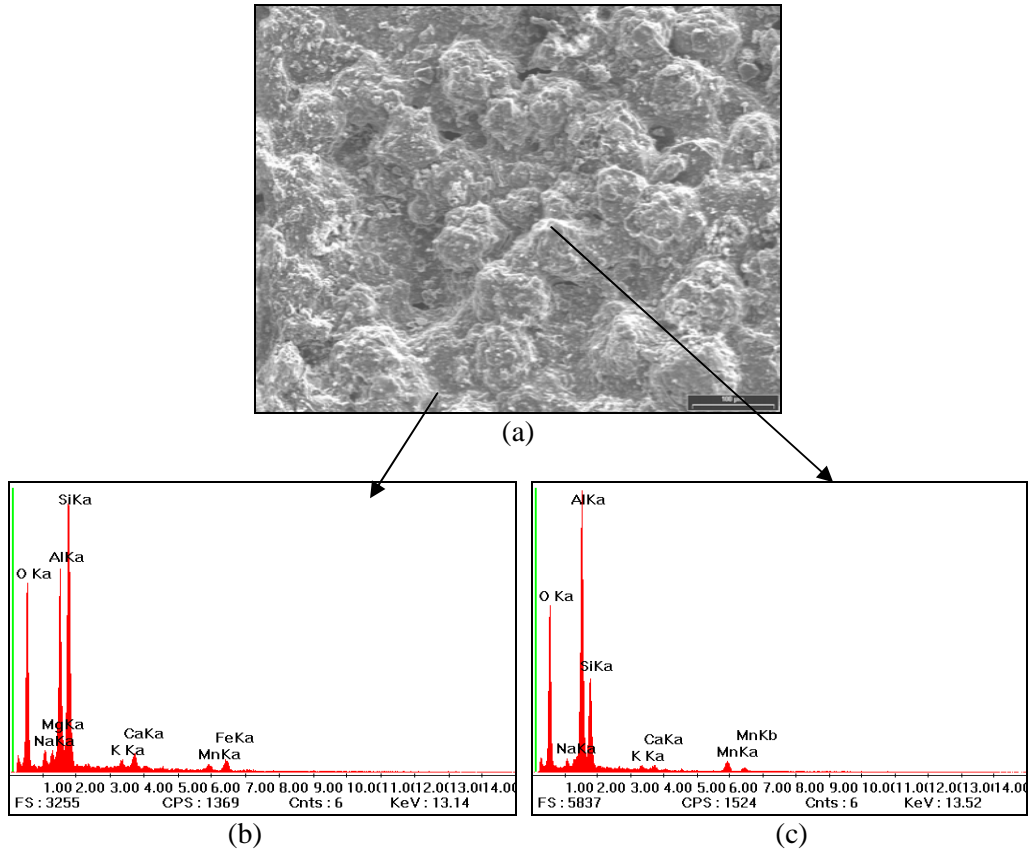
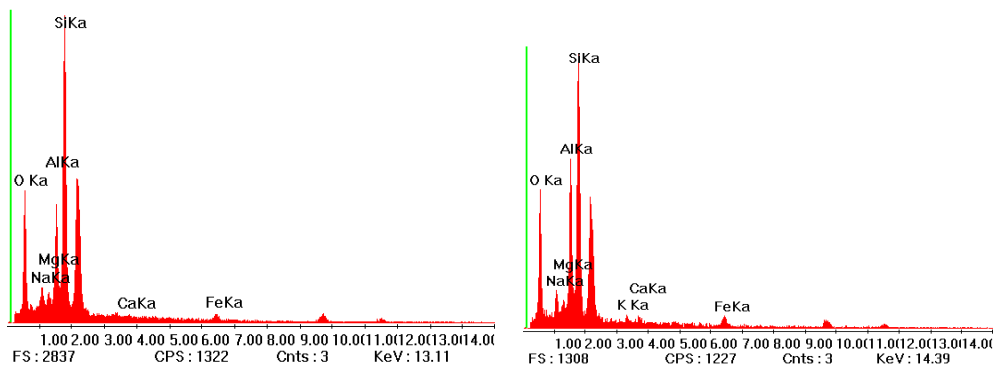


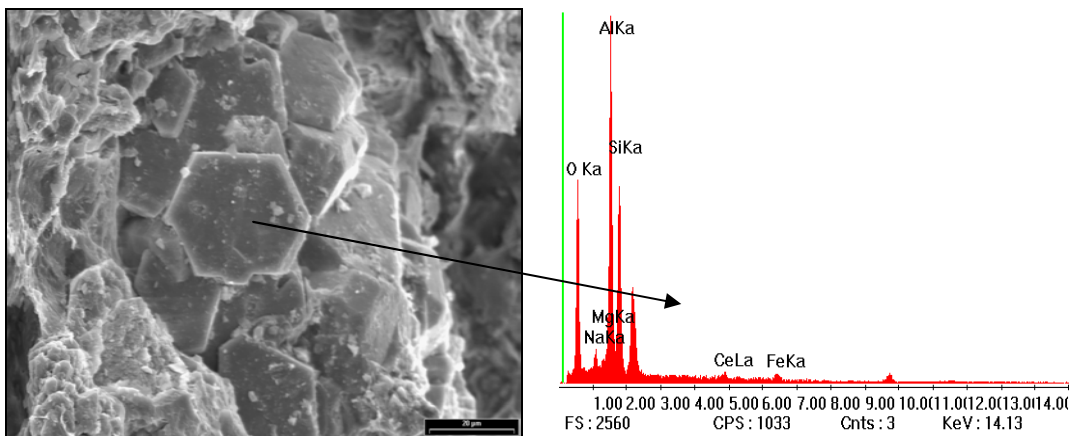
Figura 6.11. (a) Micrografía de Pt/Mn/B a 200x; (b) espectro zona depresión y (c) espectro zona globular

Para el sistema Ce/B se realizo análisis por EDS en tres zonas, sobre el fondo, sobre las zonas globulares y en las grietas (de la estructura del soporte) sólo encontrándose la señal correspondiente al Ce en las grietas como se muestra en la Figura 6.12



(a)

(b)



(c)

Figura 6.12. Espectros EDS para el sistema Ce/B: (a) Espectro sobre el fondo; (b) espectro zona globular y (c) espectro en las grietas

Finalmente al analizar por EDS el sistema catalítico Ce/Mn/B se realizó sobre la zona fondo y sobre las partículas encontrándose sobre estas últimas la señal correspondiente a Ce y en ambas zonas se encontró la señal correspondiente al Mn (Figura 6.13).

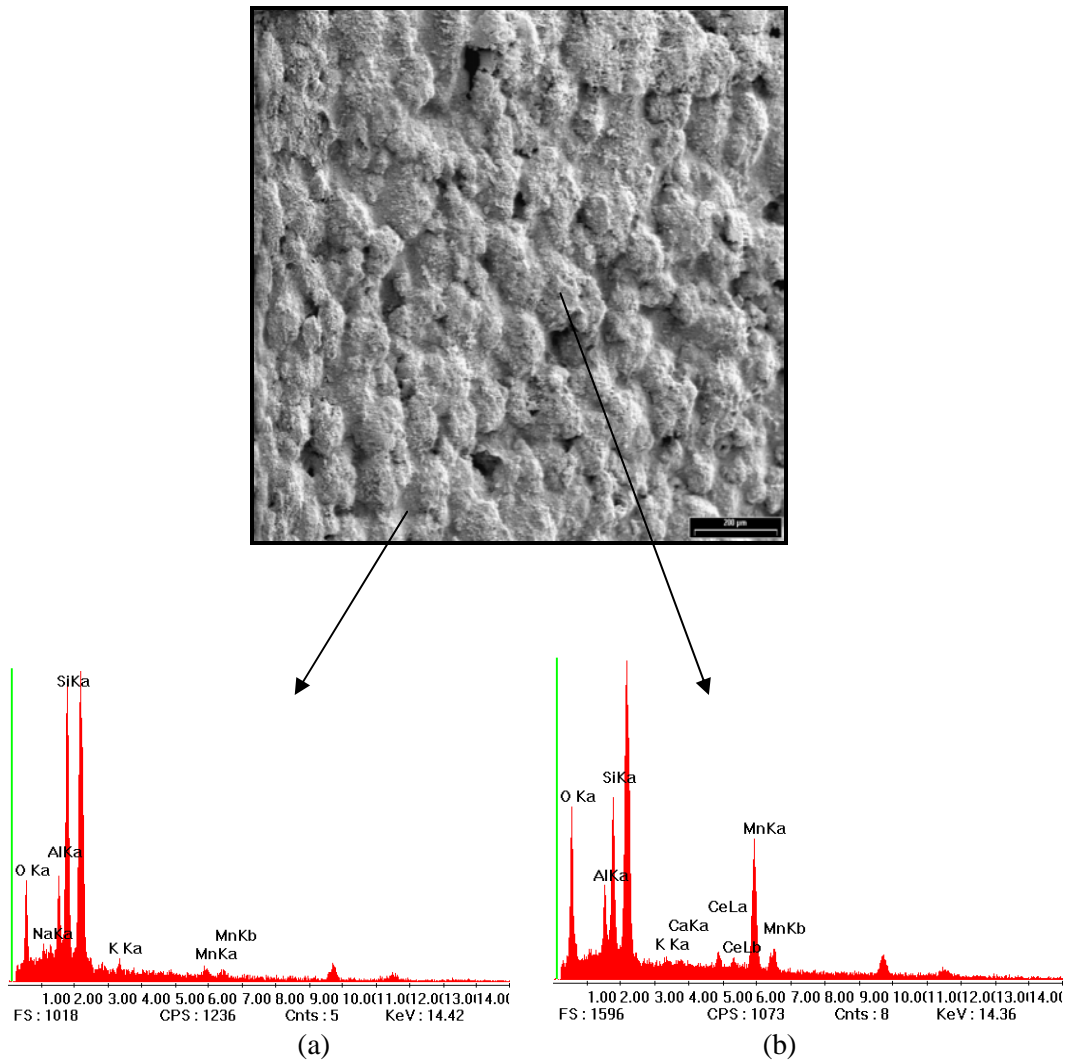


Figura 6.13. Espectros EDS para el sistema Ce/Mn/B: (a) Espectro sobre el fondo y (b) espectro zona globular

En el caso del Ce se detecta la formación de  $\text{CeO}_2$  por DRX aunque en forma poco definida. Esto es probablemente debido a que se formen pequeños cristales dispersos que podrían formarse en las grietas. En el caso de la impregnación con Mn en todas las muestras se observa la formación de estructuras globulares de  $\text{MnOx}$  y al impregnarse con Ce se detecta sobre este catión. Respecto a los sólidos que contienen Mn, como se mencionó más arriba, se observa un ligero aumento en la superficie específica el cual puede ser consecuencia de la presencia de dichas estructuras globulares.

En el caso del Pt es interesante señalar que el mismo ocluye dentro de la estructura del MnO<sub>x</sub>, posiblemente en el interior de tuneles que estos óxidos forman, lo cual según distintos autores favorece la interacción Pt-MnO<sub>x</sub> (12-14,18)

#### **6.2.7. Reducción térmica programada (RTP).**

En la figuras 6.14 se presentan las curvas de reducción térmica programada de los monolitos. Para el catalizador conteniendo solo manganeso (Mn/B), se observa un hombro a menor temperatura (310 °C) que se encuentra relacionado con la reducción de especies altamente dispersas de MnO<sub>x</sub> (15-17)

Por otro lado, en el catalizador mixto Pt-Mn (Pt/Mn/B), el platino afecta significativamente las temperaturas de reducción del óxido de manganeso. Se produce un cambio en la forma de la curva, el número de picos y la temperatura a la que ocurre la reducción (322.1 °C). Una posible explicación puede ser que el Pt y el Mn estén en íntimo contacto y se produzca una difusión de átomos de hidrogeno desde el Pt hacia el manganeso (18).

Respecto a los catalizadores que contienen Ce, el estudio de TPR señala que la temperatura de los eventos de reducción de Mn disminuye con la presencia de Ce (368.7 y 444 °C), en coincidencia a lo que D'Alessandro y col han señalado (19), aunque en menor medida respecto al efecto generado por el Platino. Para los catalizadores Ce/B y Ce/Mn/B se observa la reducción del CeO<sub>2</sub> a 552.5 °C para Ce/B y corriéndose a menores temperaturas para el caso de Ce/Mn/B a 527.7 °C, coincidente con lo reportado en literatura en donde la presencia de Mn genera una disminución en la temperatura de reducción del Ce<sup>4+</sup> (20,21). Finalmente para los catalizadores que contienen Pt se observó un evento de reducción a 585 °C para Pt/B asociado a la reducción de PtO<sub>2</sub> altamente dispersado en el soporte (22).

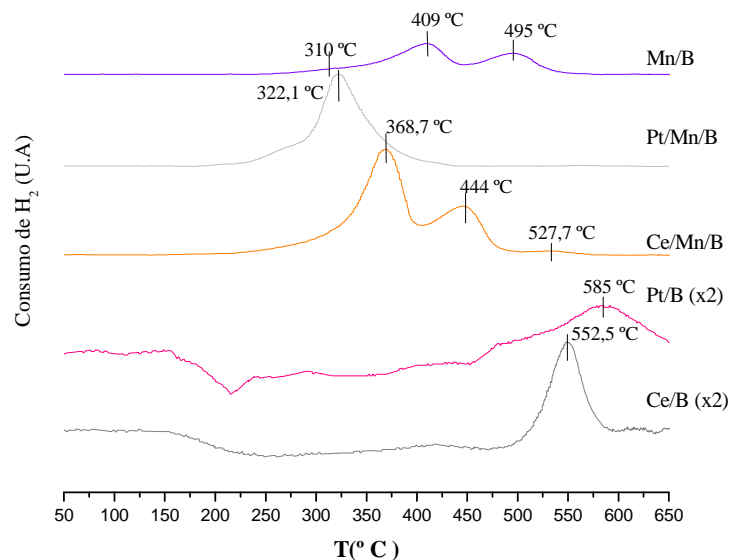


Figura 6.14. TPR para los catalizadores soportados

### 6.2.8. Test de adherencia

En la tabla 6.3. Se muestran los datos del test de adherencia para los catalizadores soportados observándose que salvo para el Mn/B que tuvo una pérdida de 0.15% los demás catalizadores soportados tuvieron pérdidas menores al 0.05%, obteniéndose catalizadores con fases impregnadas con muy buena adherencia.

Catalizador	perdida %
Mn/B	0.15
Pt/B	0.04
Ce/B	0.03
Pt/Mn/B	0.01
Ce/Mn/B	0.02

Tabla 6.3. Valores de Test de adherencia para los catalizadores soportados

### 6.2.9. Determinación de Acidez Superficial mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina

En las Figuras 6.15 y 6.16 se muestran las curvas de titulación Potenciométrica para el soporte y los catalizadores soportados.

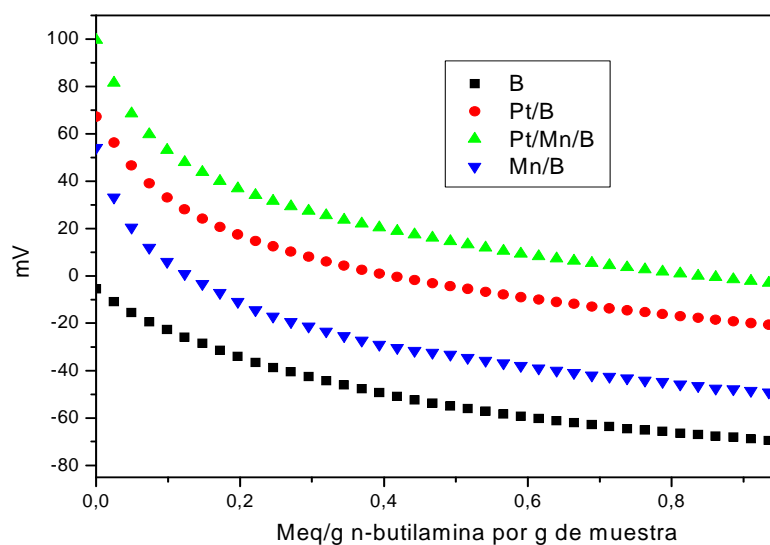


Figura 6.15. Curvas de titulación para el soporte y catalizadores de Pt/B, Mn/B y Pt/Mn/B.

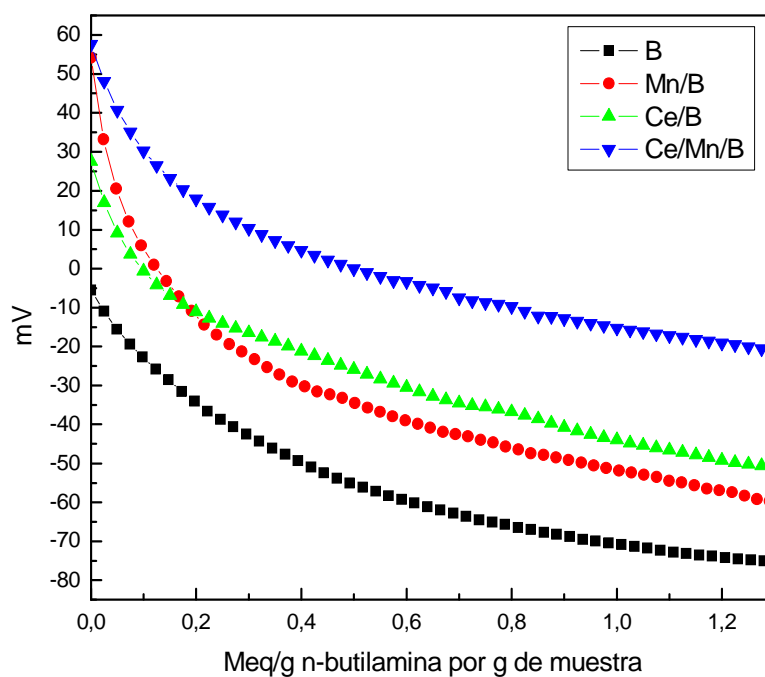


Figura 6.16. Curvas de titulación para el soporte y catalizadores de Ce/B, Mn/B y Ce/Mn/B.

De las curvas de titulación se observa que en todos los catalizadores se tienen sitios ácidos fuertes siendo los de mayor fuerza ácida los correspondientes al Pt/Mn/B ( $\approx 100$  mV), seguido por el Pt/B ( $\approx 70$  mV). Los catalizadores de Ce/Mn/B y Mn/B ( $\approx 60$  mV)

poseen sitios con igual fuerza ácida siendo los más débiles los correspondientes al Ce/B ( $\approx 30$  mV).

En la tabla 6.4 se muestran la relación porcentual de los distintos tipos de sitios calculándolas a partir de que el área bajo la curva que es proporcional al n° de sitios ácidos en el sólido.

Monolito	$E_i$ (mV)	Area total (mV x meq/g)	Sitios			
			Muy Fuertes (%)	Fuertes (%)	Débiles (%)	Muy Débiles (%)
<b>B</b>	0	38.7	---	---	100.0	---
<b>Mn/B</b>	60	37.2	---	9.0	91.0	---
<b>Pt/B</b>	70	27.3	---	50.6	49.4	---
<b>Ce/B</b>	30	32.3	---	4.6	95.4	---
<b>Pt/Mn/B</b>	100	44.9	---	92.5	7.5	---
<b>Ce/Mn/B</b>	60	24.1	---	63.4	36.4	---

Tabla 6.4. Tipo de sitios ácidos en cada sólido

Los resultados señalan que la impregnación genera sitios ácidos fuertes en distintas proporciones, asimismo que el Pt es el catión que origina una mayor cantidad de sitios fuertes colocado en forma individual y finalmente que la interacción  $MnO_x$ -M (M = Ce, Pt) da lugar a un importante aumento de sitios ácidos fuertes. Si analizamos el aumento Ce/Mn/B respecto de Ce/B y el de Pt/Mn/B respecto de Pt/B el primero aumenta 13,7 veces y el segundo 1,8 veces. Este resultado muestra que la interacción Mn-Ce favorece la creación de sitios ácidos, los cuales podrían ser asociados a especies Bronsted de acuerdo con Rey Bueno y col. (23).

El orden de sitios ácidos fuertes por lo tanto es





En cuanto a la cantidad de sitios ácidos totales (independientemente del tipo de sitios) el orden es el siguiente:



#### 6.2.10. Determinación de conductividad eléctrica.

En la tabla 6.5 se muestran los valores de conductividad para el soporte y los catalizadores sintetizados por centímetro (conductividad a través de la longitud del monolito).

	<b>C (S cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>B</b>	1.5 10 <sup>-4</sup>
<b>Mn/B</b>	2.6 10 <sup>-4</sup>
<b>Pt/B</b>	3.2 10 <sup>-4</sup>
<b>Ce/B</b>	4.8 10 <sup>-4</sup>
<b>Pt/Mn/B</b>	2.8 10 <sup>-3</sup>
<b>Ce/Mn/B</b>	5.5 10 <sup>-4</sup>

Tabla 6.5. Conductividad para el soporte y los catalizadores sintetizados (S = Ω<sup>-1</sup>)

Como se observa en la tabla 6.5 el orden de conductividad para los distintos sólidos es el siguiente, destacándose que para el caso del sólido Pt/Mn/B su conductividad aumenta en un orden de magnitud respecto a los sólidos Pt/B y Mn/B:



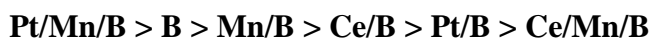
#### 6.2.11. Resumen de caracterización fisicoquímica de los catalizadores soportados.

De la caracterización de los sólidos estudiados se desprende que los que contienen manganeso se observa el par redox Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup> (XPS y DRX), lo cual resulta prometedor para de combustión de COVs según la teoría electrónica de catálisis; observándose también el un par redox (Ce<sup>3+</sup>-Ce<sup>4+</sup>) en los sistemas que contienen Cerio También se observa que el agregado de otros metales (Pt y Ce) a los sólidos que

contienen Mn afecta su temperatura de reducción (RTP) haciéndolos en teoría más reactivos frente a las reacciones de combustión a estudiar.

Del análisis de las micrografías y de los espectros EDS se observa que el Pt ocluye dentro de los poros del soporte confirmándose al disminuir la BET del sistema Pt/B. El Manganeseo (como óxido) cambia la morfología superficial del soporte tanto en el sistema Mn/B como en el Pt/Mn/B, a su vez al no poder observar la señal de Pt en la superficie mediante EDS pero si confirmando su presencia por espectroscopia de absorción atómica. Los resultados permiten sugerir que el Pt se ocluye dentro de la estructuras de los  $MnO_x$  formados en la superficie del soporte. En el mismo sentido el manganeso cambia la morfología del soporte en el sistema Ce/Mn/B variando los sitios en donde se deposita el Ce (como óxido) respecto al sistema Ce/B, dado que en el primer caso el Ce se encuentra en las estructuras globulares superficiales mientras que en el segundo caso el Ce se encuentra en las grietas presentes en el soporte cerámico.

Respecto a la presencia de sitios ácidos la titulación potenciométrica con N-Butilamina evidencia que el soporte (B) posee sitios ácidos débiles (100%), siendo la interacción Pt-Mn la que otorga mayor acidez (sitios fuertemente ácidos 92.7 %) y el Ce el que genera menor cantidad (4.6 % de sitios fuertes) del orden a los del sólido Mn/B; El sólido Pt/B posee porcentajes equivalente entre sitios fuertes y débiles. En cuanto a la cantidad de sitios ácidos (independientemente del tipo de sitios) el orden es el siguiente:



Al observar los valores de conductividad eléctrica en cada sólido se evidencia que en todos los casos la impregnación de un catalizador al soporte aumenta su conductividad eléctrica siendo los valores mayores obtenidos los casos de catalizadores mixtos (Pt/Mn y Ce/Mn), superando a los catalizadores monometalicos.

La Teoría electrónica de la Catálisis señala que las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores permiten, por llamarlo de alguna forma predecir su capacidad como tales.

En primer lugar se puede señalar los sólidos preparados podrían ser buenos catalizadores debido a la presencia de iones con distintos estados de oxidación que permiten oxígenos más lábiles, facilitan la transferencias de carga entre otros.

Si comparamos los monolitos mono y bimetalicos desde el punto de vista estructural comprobamos la formación de una solución sólida donde el MnOx, con diferentes estados de oxidación, sirve como estructura “soporte” de los cationes Pt y Ce. La impregnación de los mismos al óxido como puede verse origina una disminución en la temperatura de reducción de Mn, un aumento de sitios ácidos (muy importante en el caso del Ce) y un aumento en la conductividad eléctrica, que en el caso del Pt/Mn es de un orden de magnitud.

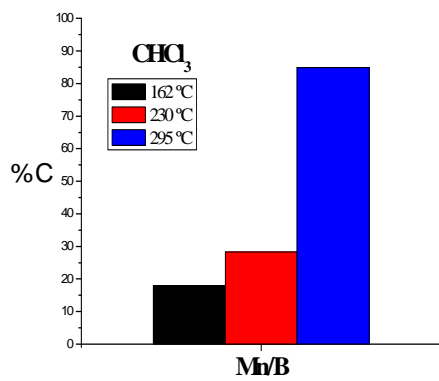
De acuerdo con estos resultados podría esperarse que los sistemas mixtos sean mejores catalizadores en la eliminación de COVs que los monometálicos.

### **6.3. Actividad catalítica**

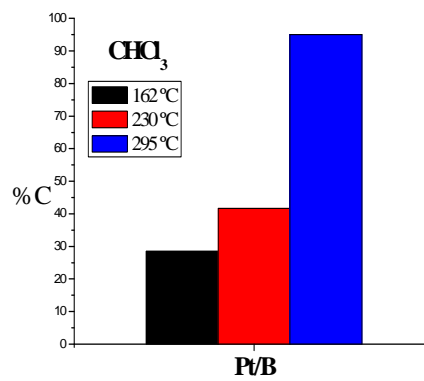
#### **6.3.1. Actividad catalítica respecto a los COVs en forma individual.**

La bentonita presento 100% de conversión frente al cloroformo, 64% para la MEK y conversiones menores al 10% para los compuestos aromáticos a 295°C.

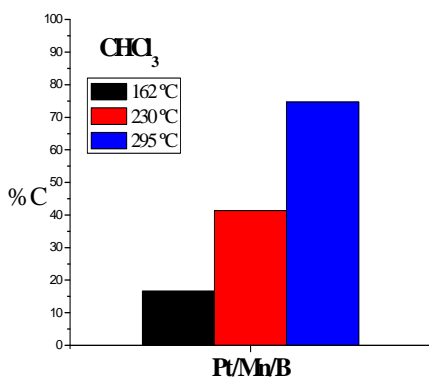
La actividad catalítica en la oxidación de los componentes en forma individual se presenta en la Figuras 6.17-6.20, en donde se evalua la conversión porcentual (%C) a cada temperatura de análisis para cada sistema.



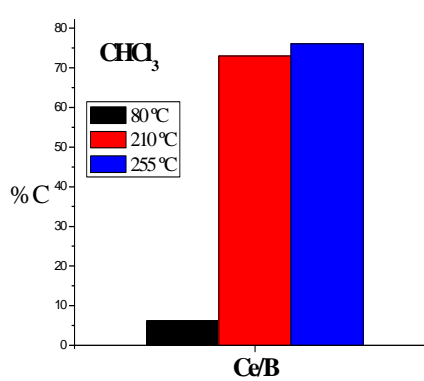
(a)



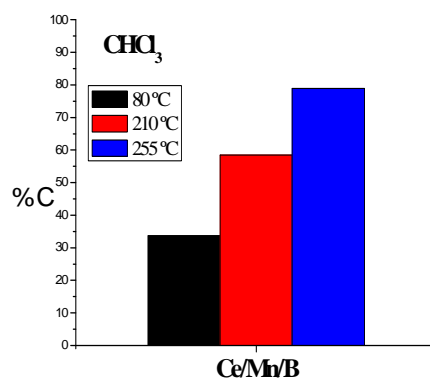
(b)



(c)



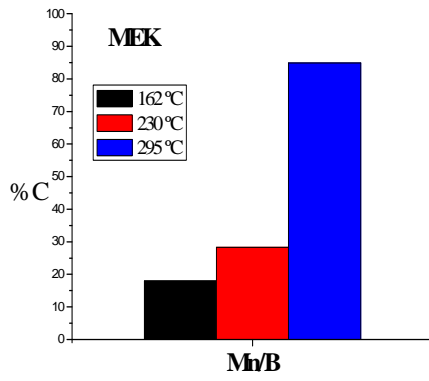
(d)



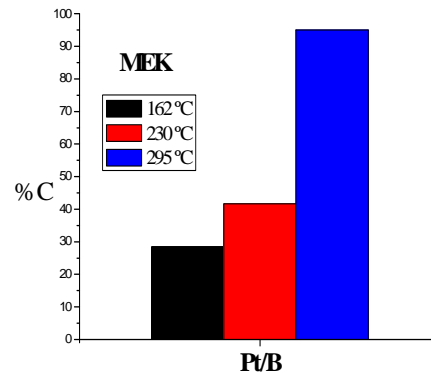
(e)

Figura 6.17. Porcentaje conversión (%C) del  $\text{CHCl}_3$  ( $141.5 \text{ mg N}^{-1} \text{ m}^{-3}$ ):

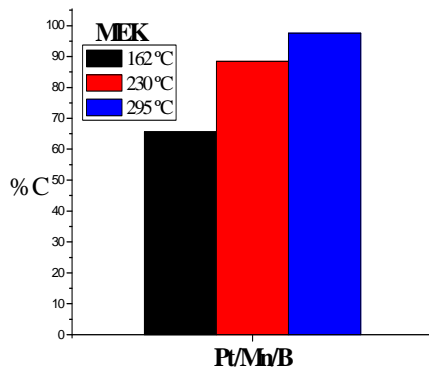
(a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Pt/Mn/B, (d) Ce/B y (e) Ce/Mn/B



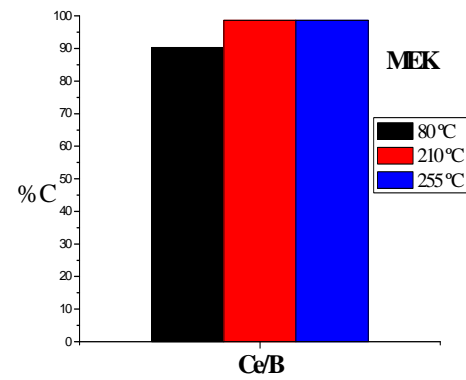
(a)



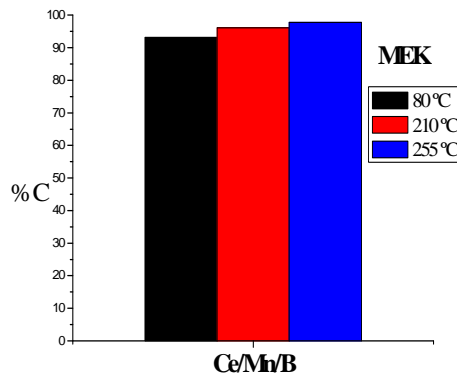
(b)



(c)



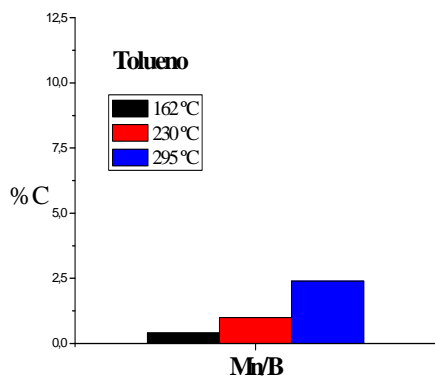
(d)



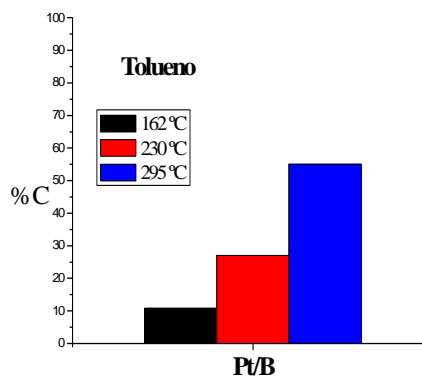
(e)

Figura 6.18. Porcentaje conversión (%C) de la MEK ( $5.6 \text{ mg N}^{-1} \text{ m}^{-3}$ ):

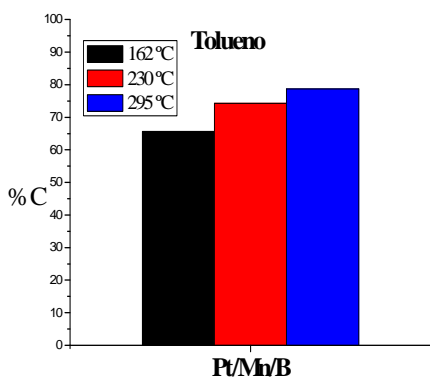
(a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Pt/Mn/B, (d) Ce/B y (e) Ce/Mn/B



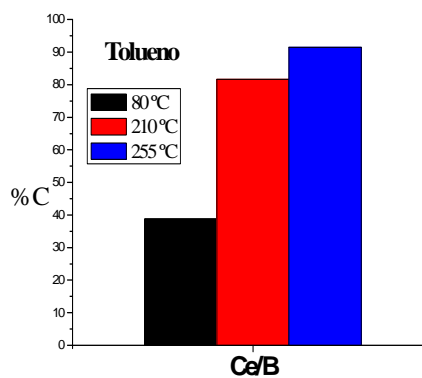
(a)



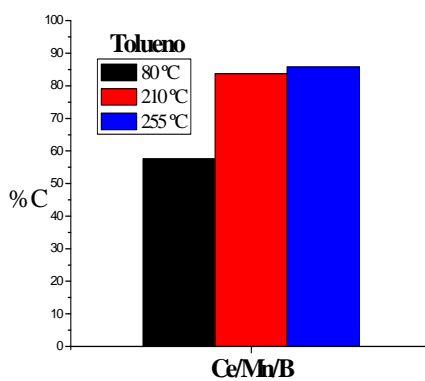
(b)



(c)



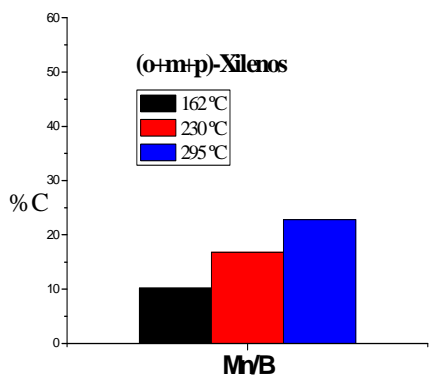
(d)



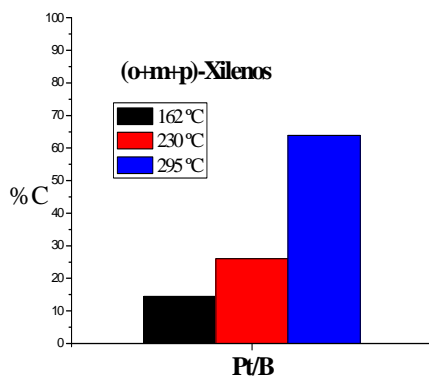
(e)

Figura 6.19. Porcentaje conversión (%C) del Tolueno ( $13.5 \text{ mg N}^{-1} \text{ m}^{-3}$ ):

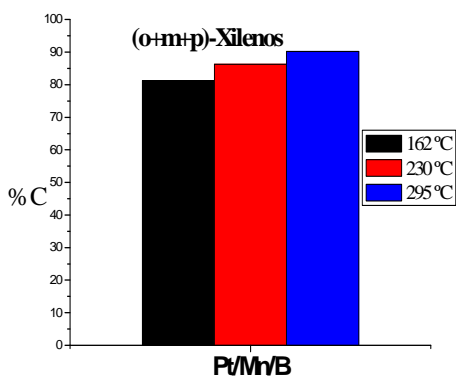
(a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Pt/Mn/B, (d) Ce/B y (e) Ce/Mn/B



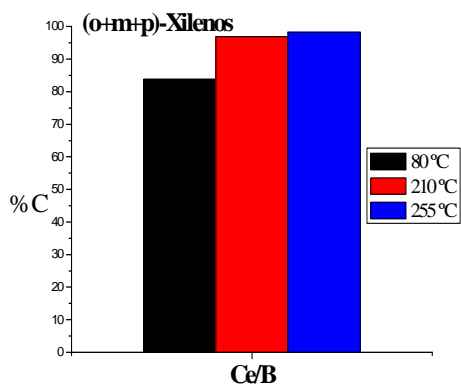
(a)



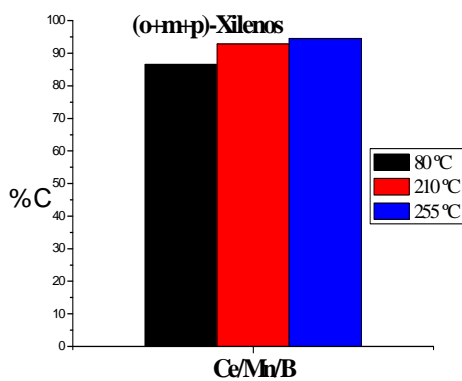
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.20. Porcentaje conversión (%C) del (o+m+p)-Xilenos ( $5.7 \text{ mg N}^{-1} \text{ m}^{-3}$ , total):

(a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Pt/Mn/B, (d) Ce/B y (e) Ce/Mn/B

En general, independientemente del COV estudiado, la actividad de los catalizadores decrece en el orden **Ce/Mn/B > Ce/B > Pt/Mn/B > Pt/B > Mn/B**. La mayor actividad del catalizador mixto Pt-Mn por sobre Pt/B y Mn/B puede ser debido a un efecto sinérgico entre el Pt y el Mn. La actividad en la oxidación del cloroformo no es modificada por el agregado de Pt al Mn, siendo el orden decreciente de actividad: **Pt/B > Mn/B ≈ Pt/Mn/B**.

Como puede apreciarse el sistema Ce/B tiene una mejor actividad para la eliminación de los contaminantes, respecto a Mn/B y Ce/Mn/B (también respecto a los catalizadores de Pt). Este efecto es atribuido a que el Ce que puede introducirse en la estructura del soporte activándolo, fenómeno también observado por Carriazo y col. (24). La incorporación de Ce al Mn/B mejora en la actividad con respecto al Mn/B debido a la sinergia Mn-Ce, cuya consecuencia es una mayor facilidad de reducción del Mn y la consiguiente mejora la oxidación.

El orden de combustión para los catalizadores Mn/B y Pt/B fue el siguiente:

**CHCl<sub>3</sub> > MEK > Xilenos > Tolueno**

En ambos casos se obtuvo conversiones superiores al 80% para el CHCl<sub>3</sub> y MEK, siendo pobre la actividad catalítica del catalizador de Mn frente al tolueno y xilenos a diferencia del Pt que evidencio conversiones del orden del 55-60 % para dichos compuestos.

Para el catalizador Pt/Mn/B el orden de conversión se modifica, superando en todos los casos el 90% de conversión:

**MEK > Xilenos > cloroformo ≈ tolueno**



Respecto a los catalizadores con contenido de Ce (Ce/B y Ce/Mn/B) se lograron interesantes conversiones (por encima del 75%) para todos los COVs a una temperatura menor que para los catalizadores de Mn y Pt, siendo el orden de conversión el siguiente:

**MEK  $\approx$  Xilenos > tolueno > cloroformo**

Teniendo en cuenta los momentos dipolares ( $\mu$ ) de las moléculas el orden de reacción para MEK (2.08), Xilenos (1.3) y Tolueno (0.4) la conversión podría estar asociada a la polaridad de la molécula reaccionante.

Varios autores han informado que el orden de destructibilidad de diferentes COVs está relacionado con la fuerza de la unión más débil C-H en el sustrato (25-27). La energía para romper el enlace más débil C-H en el tolueno (360 kJ mol<sup>-1</sup>) es menor que en MEK y cloroformo (386 y 401 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente), pero es mayor que la energía necesaria para romper el enlace C-Cl en cloroformo (351 kJ mol<sup>-1</sup>). MEK se oxida más fácilmente que el tolueno, indicando que existen otros factores, además de la ruptura de la unión más débil CH, involucrados en la oxidación de los COVs. Tal como Peluso y col (28) el fenómeno de adsorción es importante en la reactividad de los COVs debido a que la presencia de vacancias oxígeno, OH superficiales modifican la actividad (29).

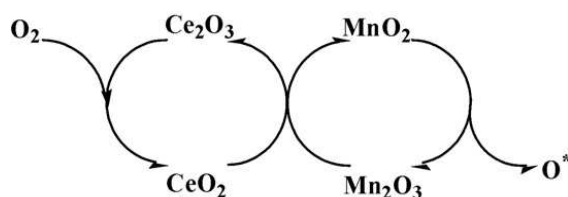
La mayor reactividad de la MEK en comparación con tolueno puede explicarse a partir de la presencia de un oxígeno en la molécula orgánica lo cuál le da una mayor capacidad de interaccionar en la superficie del catalizador.

Por otro lado la mejor capacidad de combustión de los xilenos en comparación con el tolueno podría explicarse a partir de considerar la adsorción de compuestos aromáticos. En tal sentido Lee y col., (30) señalan que la adsorción del anillo ocurre paralela a la superficie, formando la molécula un complejo  $\pi$ , el cual se desestabiliza

con mayor facilidad en presencia de grupos metilo en la estructura aromática de la molécula.

Por otro lado, no se detecto productos de oxidación parcial en todos los COVs examinados. Sólo trazas de acetaldehído se detectaron en la oxidación de MEK a niveles bajos de conversión

La reactividad del Pt en la eliminación de COVs ha sido ampliamente descrita por varios autores (31-37). Es indudable que la interacción Pt-MnOx es la que mejora la actividad respecto del Pt, observándose dicha interacción en el cambio de la forma y temperaturas de reducción registradas en las curvas de RTP (Figura 6.14) en donde se evidencia para el caso de l sólido Pt/Mn/B la presencia de un hombro a 270 °C asociado a Mn<sup>4+</sup> que se reduce ante oxigenos mas labiles mejorando su actividad. En el caso de Mn-Ce la interacción entre Mn (Mn<sup>4+</sup>-Mn<sup>3+</sup>) y el Ce (Ce<sup>4+</sup>-Ce<sup>3+</sup>) en los óxidos mixtos juega un rol crucial en las reacciones de oxidación (38), en donde es postulado por Imamura y col. (39-41) un mecanismo sinérgico entre los óxidos de Manganeso y Cerio. Este mecanismo sinérgico puede esencialmente considerarse como un proceso de activación de oxígeno, y la transferencia de oxígeno a través del ciclo redox Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> propuesto de la siguiente manera por los autores:



### Analisis de la actividad catalítica en la eliminación de CHCl<sub>3</sub>

Debido a que la oxidación de MEK, y aromáticos esta ampliamente descrita en la bibliografía se realizó un estudio más detallado de la oxidación de cloroformo dado que es una molécula cuya oxidación es afectada por la presencia de agua o no en la corriente gaseosa y en menor medida de la superficie del catalizador.

Los resultados del estudio de la actividad en los cinco catalizadores han determinado sólo la presencia de HCl en la corriente de productos de oxidación sin detectarse en ningún caso  $\text{Cl}_2$ . En los gráficos 6.22-6.26 se muestra la evolución (como fracción molar en el efluente gaseoso) de  $\text{CHCl}_3$ , ClH y  $\text{CO}_2$  para cada sistema catalítico en función de la temperatura.

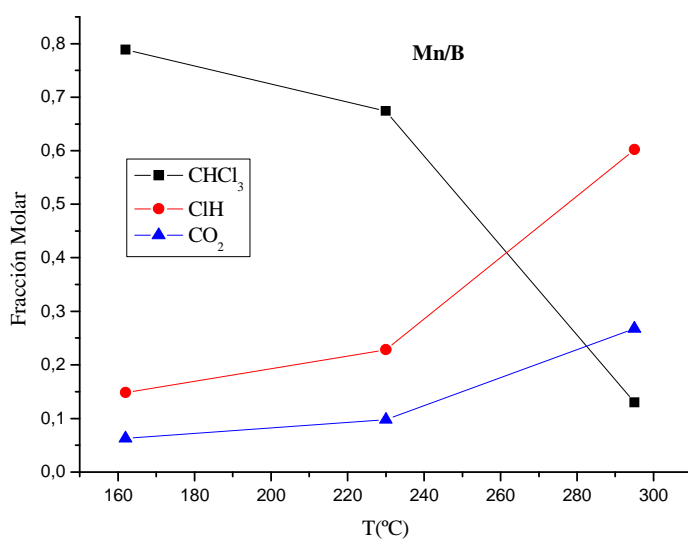


Figura 6.22. Fracción Molar en el efluente gaseoso para el sistema Mn/B

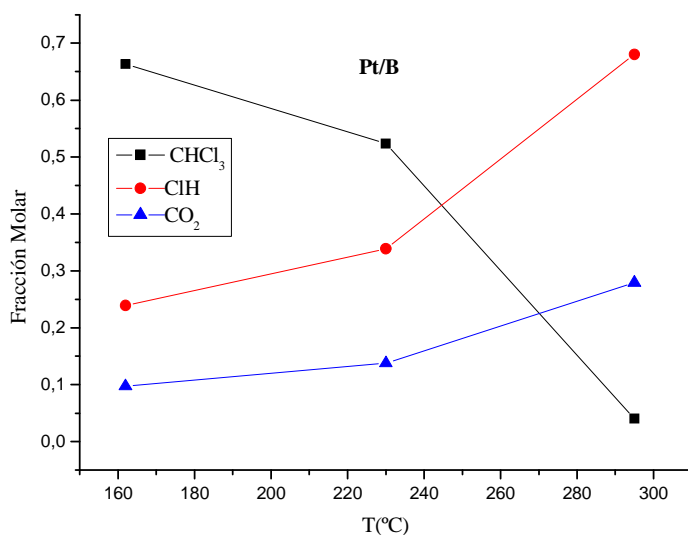


Figura 6.23. Fracción Molar en el efluente gaseoso para el sistema Pt/B

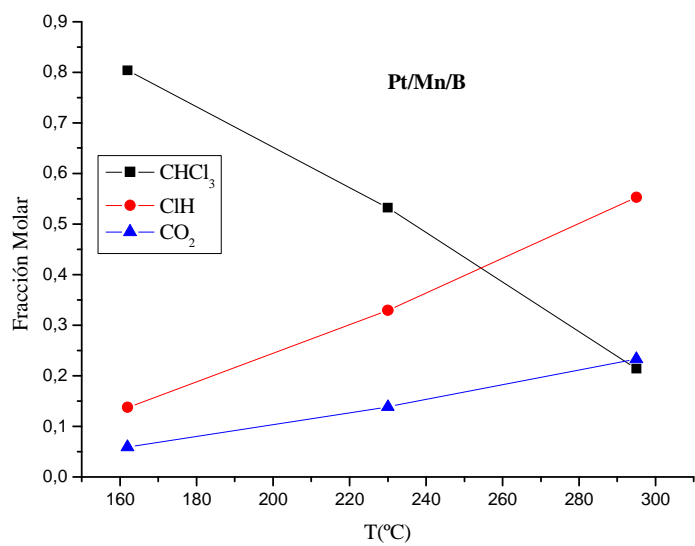


Figura 6.24. Fracción Molar en el efluente gaseoso para el sistema Pt/Mn/B

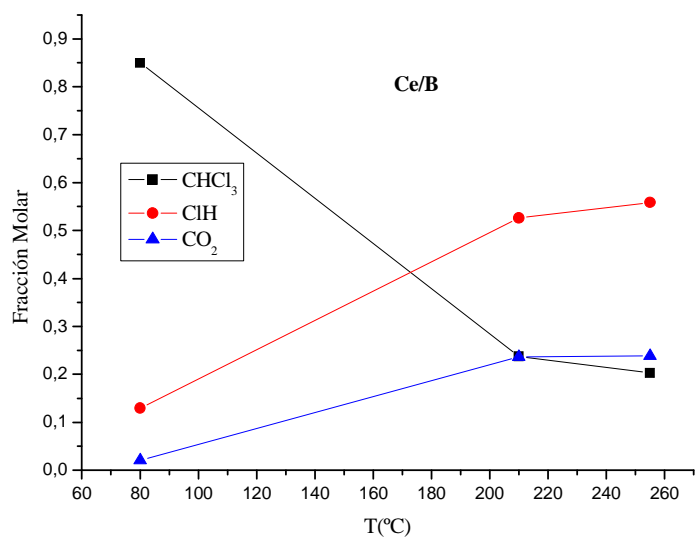


Figura 6.25. Fracción Molar en el efluente gaseoso para el sistema Ce/B

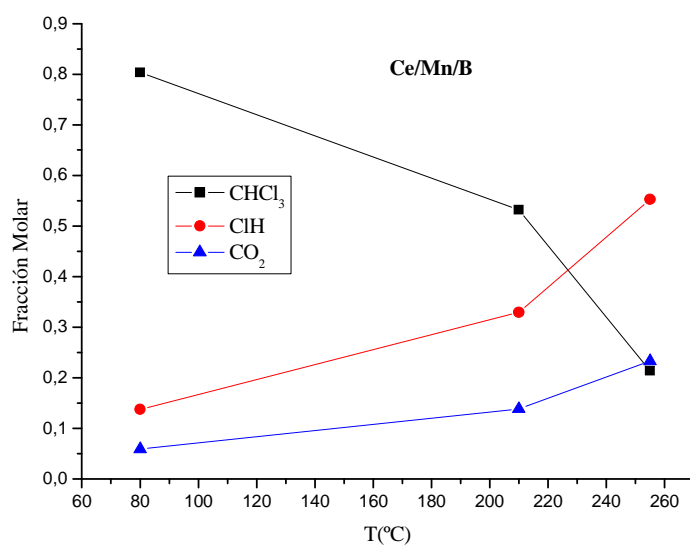


Figura 6.26. Fracción Molar en el efluente gaseoso para el sistema Ce/Mn/B

El análisis DRIFTS de la oxidación de cloroformo permite la detección de bandas a 1562 ,1782 y 1875  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 6.21.). La primera de las bandas puede ser asignada a la formación de carboxilatos (42). Las otras dos podrían ser atribuidas a especies cloradas orgánicas. La banda a 1788  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la especie COHCl (cloroformilo) y especies clorocarbonílicas ClCO (1875  $\text{cm}^{-1}$ ), (43, 44) la cual es por estos autores considerada la especie precursora de HCl y CO<sub>2</sub>. La otra banda de acuerdo con Chen (44) puede ser asociada a la especie ClCO.

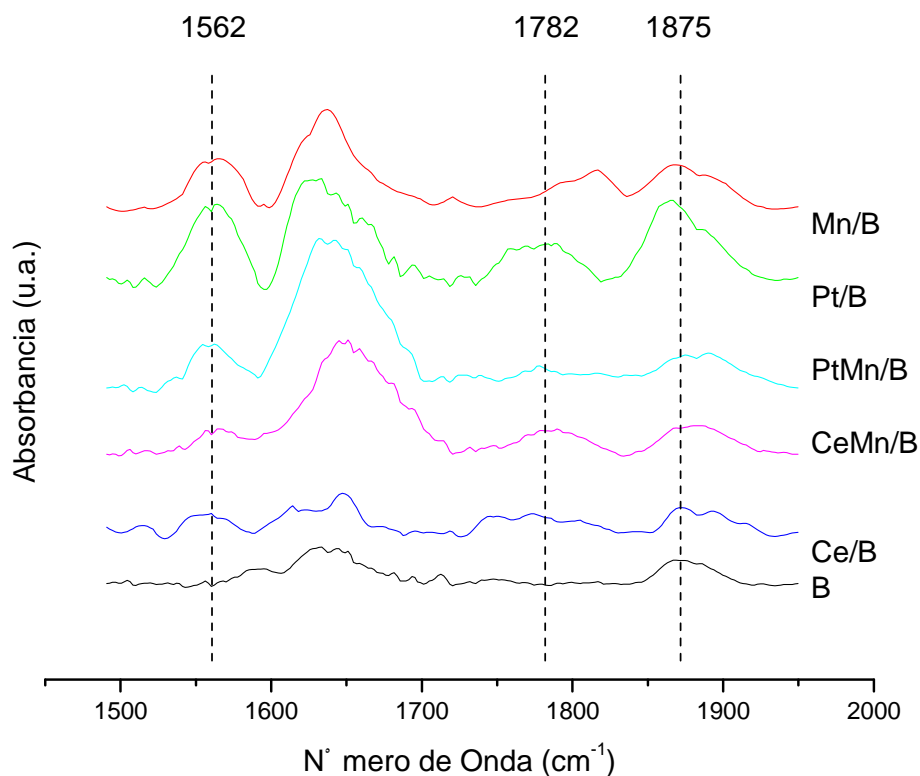
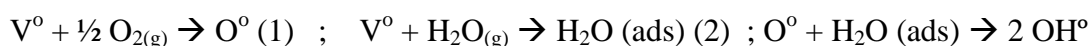
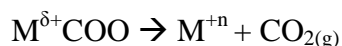
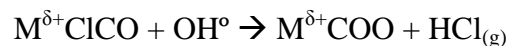
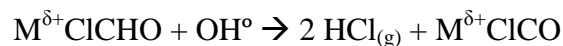
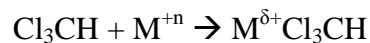


Figura 6.27. DRIFTS para los catalizadores Mn/B, Pt/B y Pt/Mn/B luego de la oxidación de  $\text{CHCl}_3$

La presencia de ClH observada (Figuras 6.22-6.26) está de acuerdo con lo que varios autores han informado (45-47) señalando que la formación de  $\text{Cl}_2$  a través de la oxidación de las moléculas orgánicas halogenadas se puede minimizar a favor de la formación de ClH mediante la adición de vapor de agua a la corriente de alimentación.

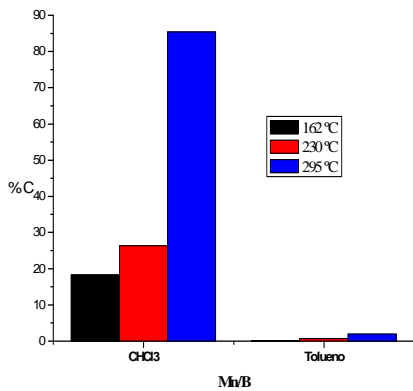
De acuerdo con distintos autores (48-52) el proceso de destrucción de Cl-VOCs se produce en un un ensamble de distintos sitios. A partir de dichos autores y de los resultados de la espectroscopia DRIFTS es posible proponer un mecanismo de reacción



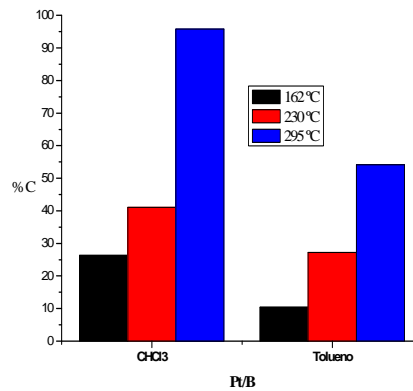
La reoxidación del sitio (1) o la adsorción de agua (2) de acuerdo van den Brink y col. (53) permitiría evitar la formación de  $\text{Cl}_2$ .

### 6.3.2. Actividad catalítica respecto a mezclas binaria de COVs.

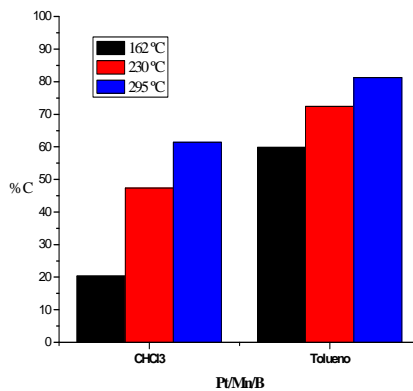
La actividad de los catalizadores se investigó también para todas las combinaciones posibles de las mezclas binarias de los compuestos orgánicos volátiles bajo estudio (se examinaron las mezclas de isómeros de xileno como un componente). Los resultados se resumen en las figuras 6.26-6.31 para las mezclas binarias de Cloroformo-MEK; Cloroformo-Tolueno; Cloroformo-Xilenos; Tolueno-MEK; MEK-Xilenos y Tolueno-Xilenos (en todos los casos se mantuvo la concentración en fase gaseosa correspondiente a los ensayos individuales).



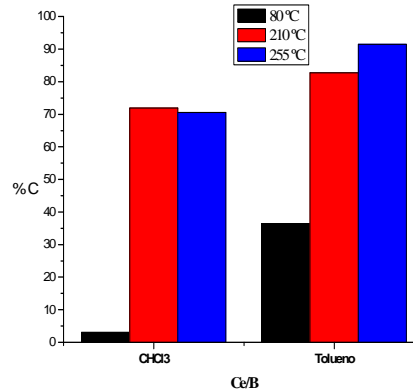
(a)



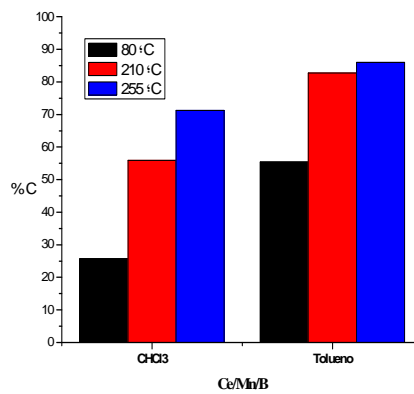
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.26. Porcentaje conversión (%C) de CHCl<sub>3</sub> y Tolueno en la mezcla CHCl<sub>3</sub>/Tolueno:

(a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Pt/Mn/B, (d) Ce/B y (e) Ce/Mn/B



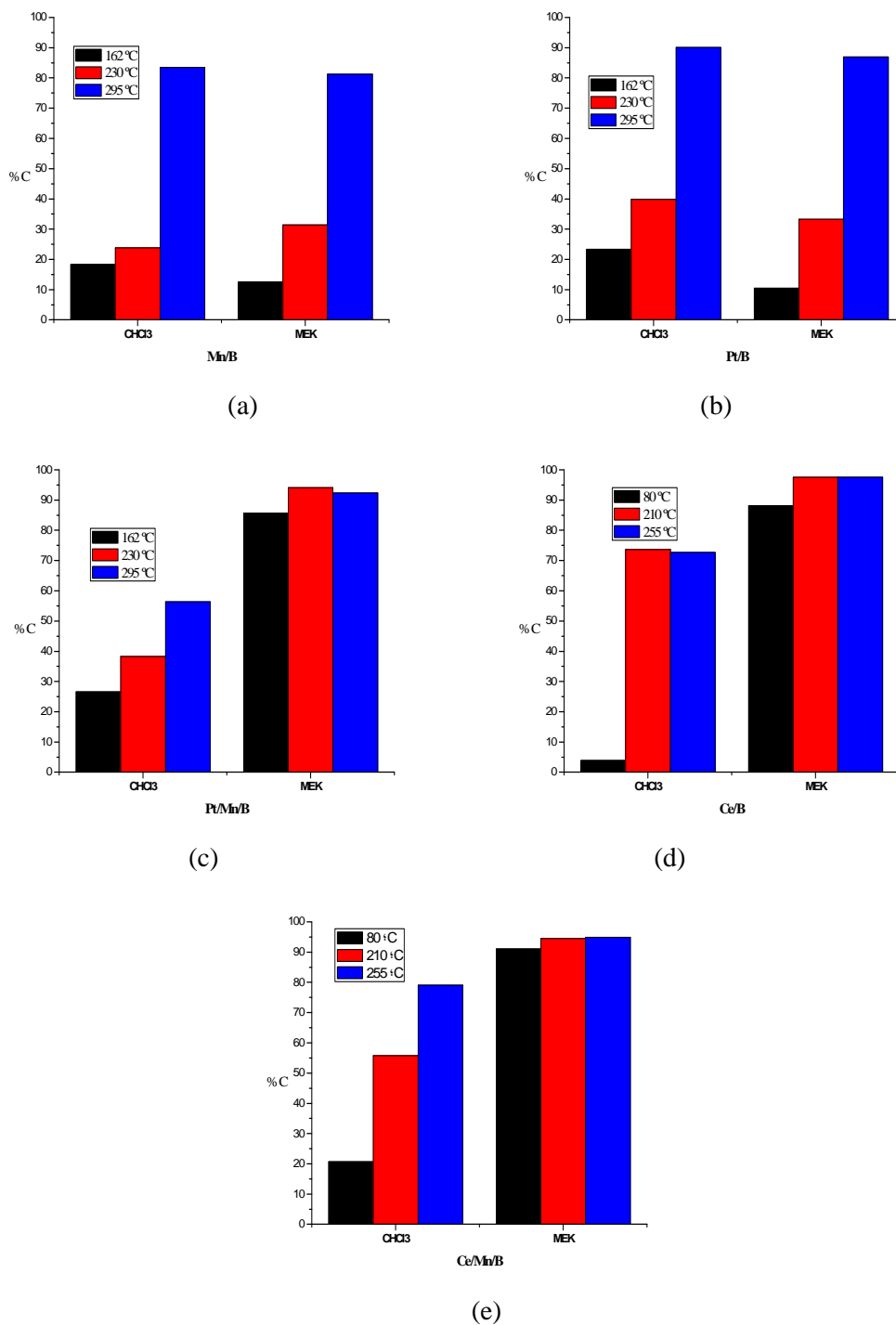


Figura 6.27. Porcentaje conversión (%C) de  $\text{CHCl}_3$  y MEK en la mezcla  $\text{CHCl}_3/\text{MEK}$ :

(a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Pt/Mn/B, (d) Ce/B y (e) Ce/Mn/B

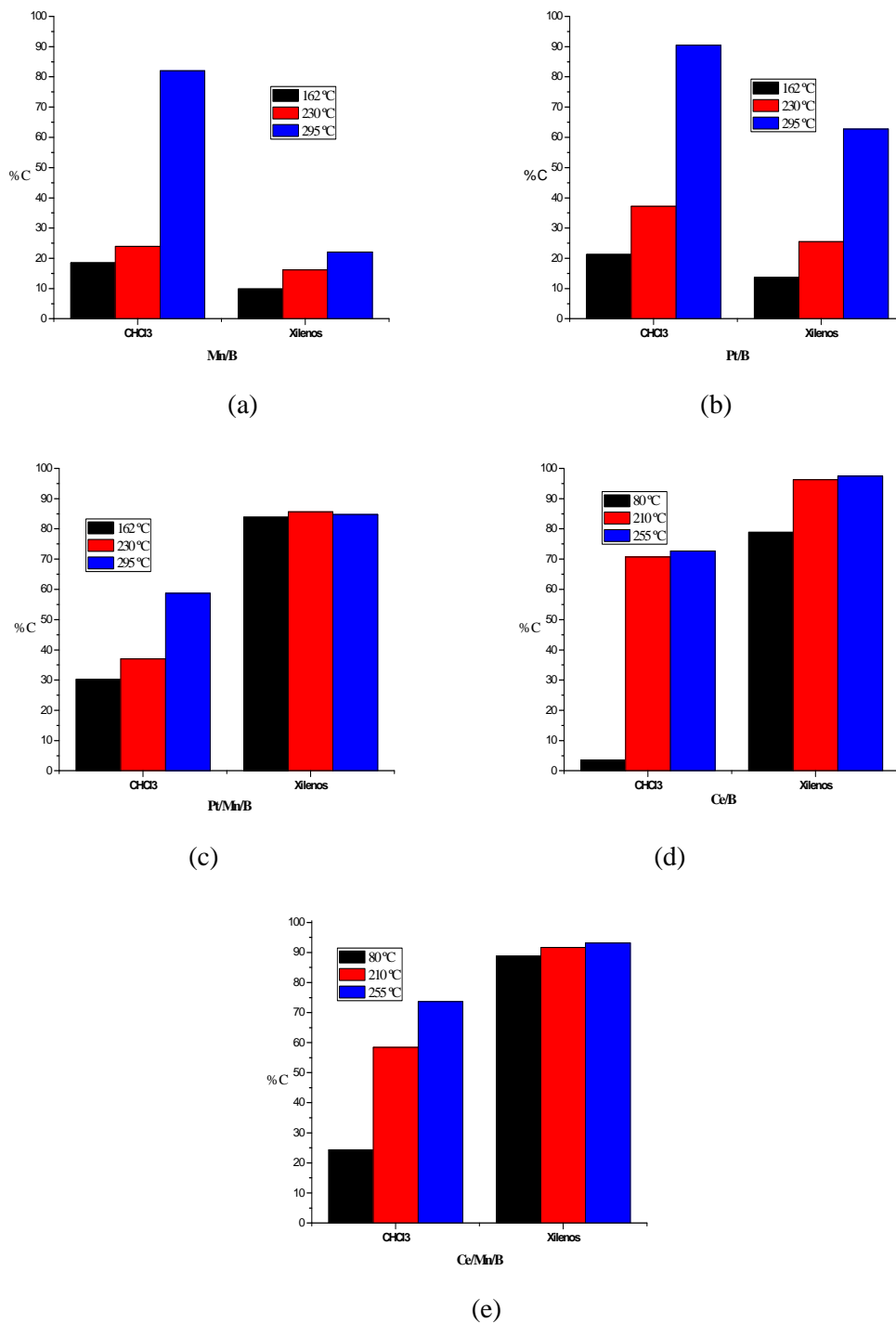
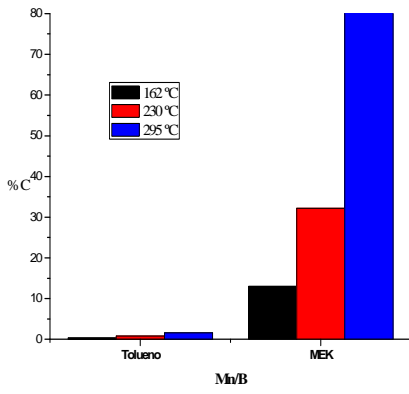
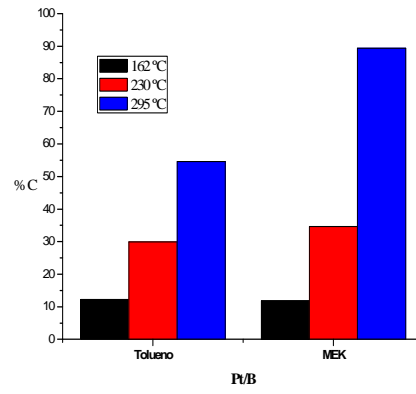


Figura 6.28. Porcentaje conversión (%C) de  $\text{CHCl}_3$  y (o+m+p)-Xilenos en la mezcla  $\text{CHCl}_3$ /Xilenos:

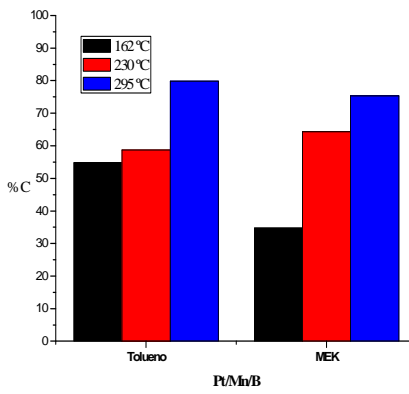
(a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Pt/Mn/B, (d) Ce/B y (e) Ce/Mn/B



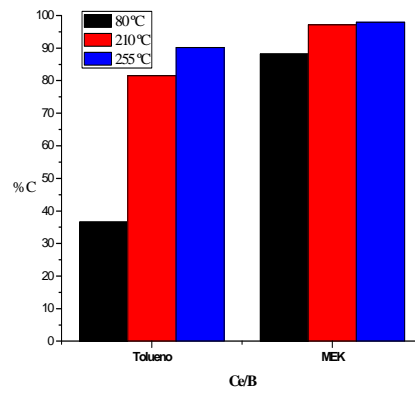
(a)



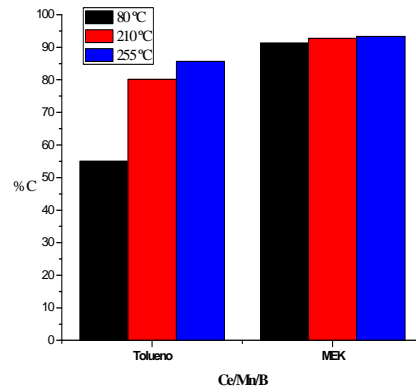
(b)



(c)



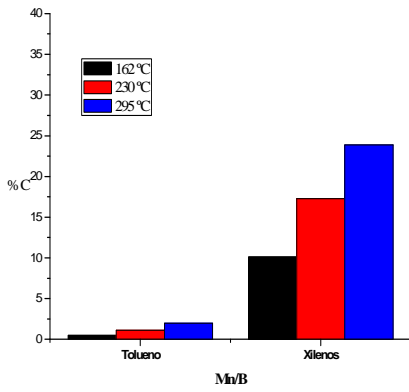
(d)



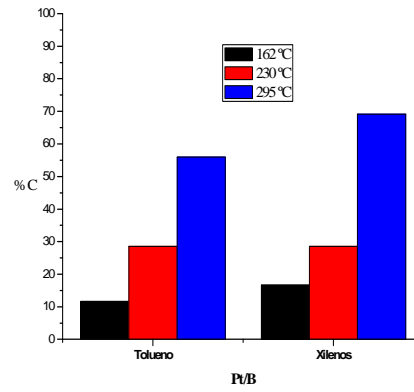
(e)

Figura 6.29. Porcentaje conversión (%C) de Tolueno y MEK en la mezcla Tolueno/MEK:

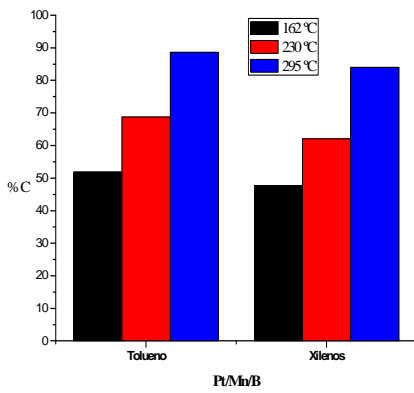
(a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Pt/Mn/B, (d) Ce/B y (e) Ce/Mn/B



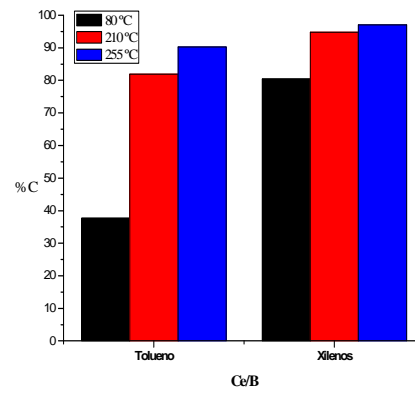
(a)



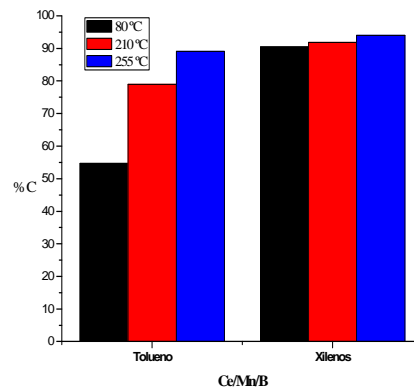
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.30. Porcentaje conversión (%C) de Tolueno y (o+m+p)-Xilenos en la mezcla

Tolueno/Xilenos:

(a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Pt/Mn/B, (d) Ce/B y (e) Ce/Mn/B

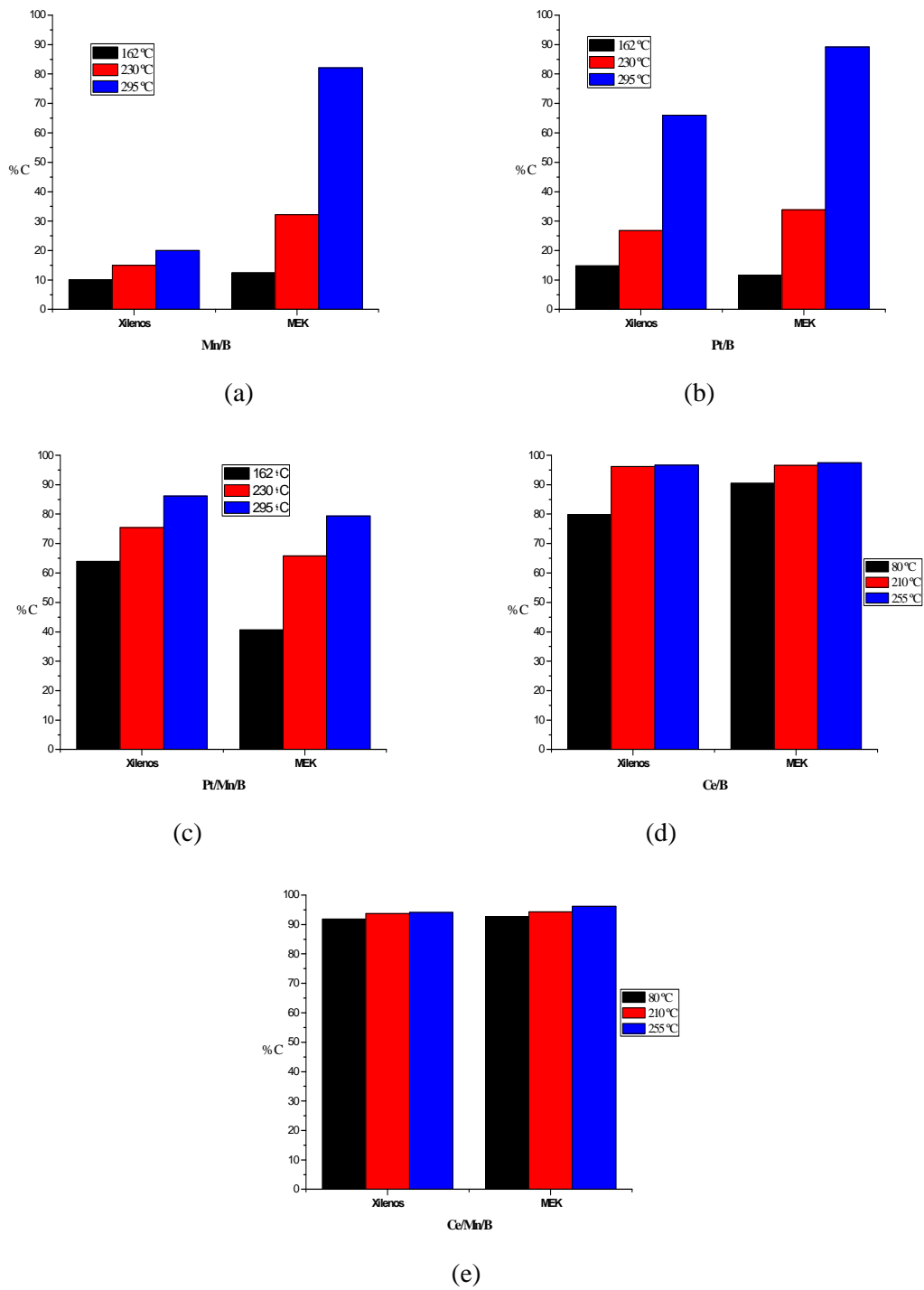


Figura 6.31. Porcentaje conversión (%C) de MEK y (o+m+p)-Xilenos en la mezcla MEK/Xilenos:  
 (a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Pt/Mn/B, (d) Ce/B y (e) Ce/Mn/B

Como puede verse, para los catalizadores, Pt/B y Mn/B, la conversión de MEK no se ve afectada por la presencia de otro COVs, pero con el sistema Pt/Mn/B la conversión de MEK disminuye alrededor del 17% en mezclas con compuestos aromáticos (tolueno y xilenos). En el caso de tolueno y xilenos, la conversión es independiente de la mezcla de compuestos orgánicos volátiles, que tienen valores de conversión casi constantes en las diferentes temperaturas estudiadas. Este efecto se observa para los cinco catalizadores, teniendo en cuenta que para el catalizador Mn/B la conversión de tolueno es muy baja. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Burgos et al. (54), que han encontrado que, en una mezcla binaria de MEK y tolueno, la conversión de ambos compuestos orgánicos volátiles no se ve afectada por la presencia del otro COVs.

La conversión de cloroformo es casi la misma cuando se añade tolueno al gas reactivo. No obstante, la adición de MEK o xilenos causa una disminución pequeña en relación con la conversión del cloroformo con el catalizador Mn/B y Pt/Mn/B. En este sentido, Brink et al. (55) encontraron que el tolueno no compite con Cl en catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que los sitios de adsorción-reacción son diferentes. Este resultado sumado a los presentados en esta Tesis permite suponer que los sitios Mn<sup>n+</sup> son bloqueados por MEK, talvez por un enlace Metal-O, y por Xilenos, un probable efecto estérico, lo cual podría impedir la interacción Cl<sub>3</sub>CH - H<sub>2</sub>O - O<sup>o</sup> que se propone como mecanismo de oxidación afectando también el proceso de reoxidación señalado más arriba.

Con respecto a los catalizadores Ce/B y Ce/Mn/B no se observan variaciones significativas en la conversión cuando se estudia las mezclas respecto a los COVs individuales, manteniéndose estos catalizadores como los más activos. Esto puede ser debido a distintos efectos, uno de ellos la presencia de diferentes cationes capaces de

facilitar la interacción Metal-O y por otro el aporte del Ce con su capacidad de aportar O de red lo cual permitiría reoxidar la superficie o tener oxígenos reactivos.

### **6.3.3. Actividad catalítica respecto a mezcla compleja de COVs.**

La actividad de los catalizadores en la destrucción de los distintos compuestos orgánicos volátiles presentes en la mezcla sintética ( $\text{CHCl}_3$ , Tolueno, MEK y Xilenos) se presenta en la figura 6.31-6.35, manteniendo la concentración en el gas reactivo de los ensayos con COVs en forma individual. Como puede verse, los COVs en general mantienen sus conversiones independientemente de si están en una mezcla o puros. El mismo orden de destructibilidad se encuentra cuando se oxidan los COVs en una mezcla de ellos o solos. Al evaluar los catalizadores monometalicos el catalizador Ce/B es el más activo seguido por el de Pt/B, siendo el menos activo el Mn/B para todos los compuestos estudiados.

En el caso de catalizador de Pt/Mn/B, se observaron niveles mejorados de conversión para los compuestos aromáticos, sin conversión decreciente de MEK y cloroformo respecto a los catalizadores Mn/B y Pt/B. En todos los casos a la mayor temperatura de trabajo se encontraron valores de conversión superior al 90%. Para el caso del catalizador Ce/Mn/B se observa una mayor actividad respecto al catalizador Pt/Mn/B y una disminución en la temperatura necesaria ( $255^\circ\text{C}$ ) para obtener conversiones superiores al 90% respecto a los compuestos aromáticos y la MEK. Si se observa menor actividad frente al  $\text{CHCl}_3$  comparada a los catalizadores de Pt y Mn. Respecto al catalizador Ce/B se observa actividades catalíticas similares.

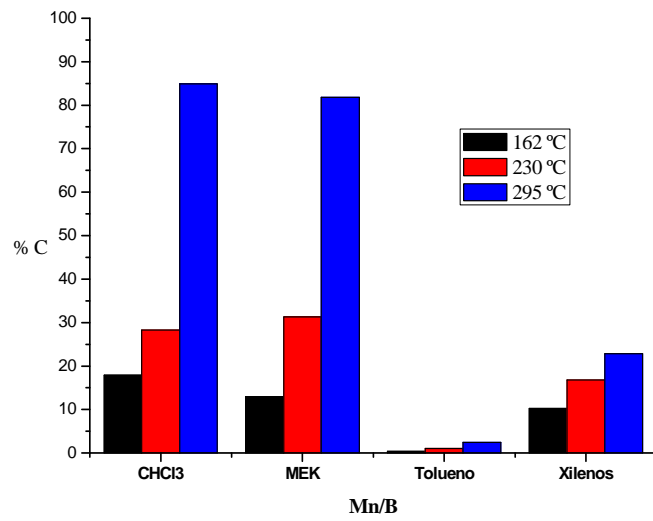


Figura 6.31. Porcentaje conversión (%C) de cada COV en la mezcla frente al sistema Mn/B

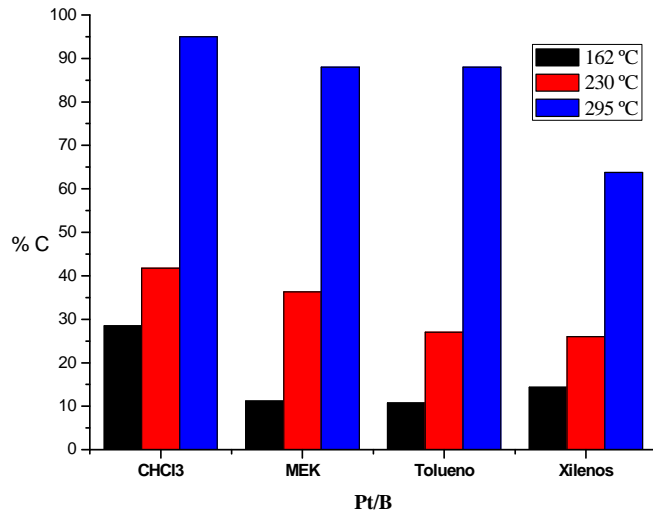


Figura 6.32. Porcentaje conversión (%C) de cada COV en la mezcla frente al sistema Pt/B



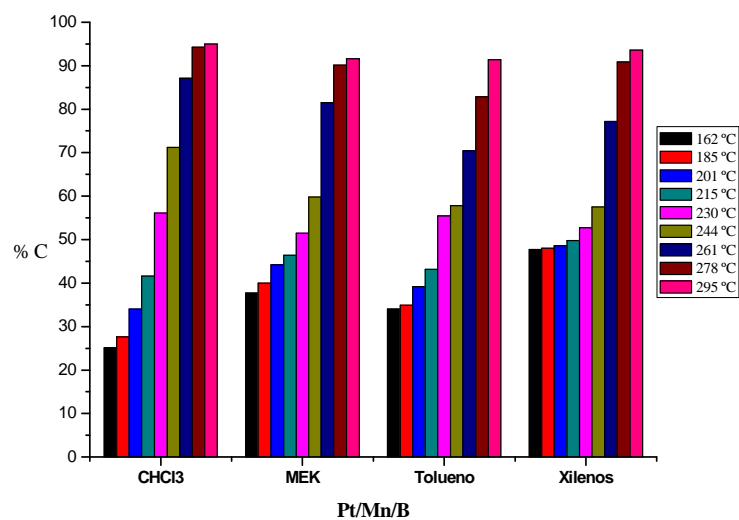


Figura 6.33. Porcentaje conversión (%C) de cada COV en la mezcla frente al sistema Pt/Mn/B

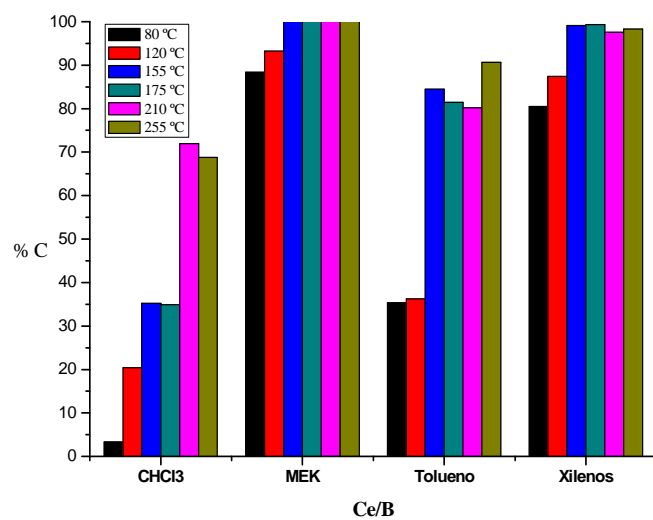


Figura 6.34. Porcentaje conversión (%C) de cada COV en la mezcla frente al sistema Ce/B

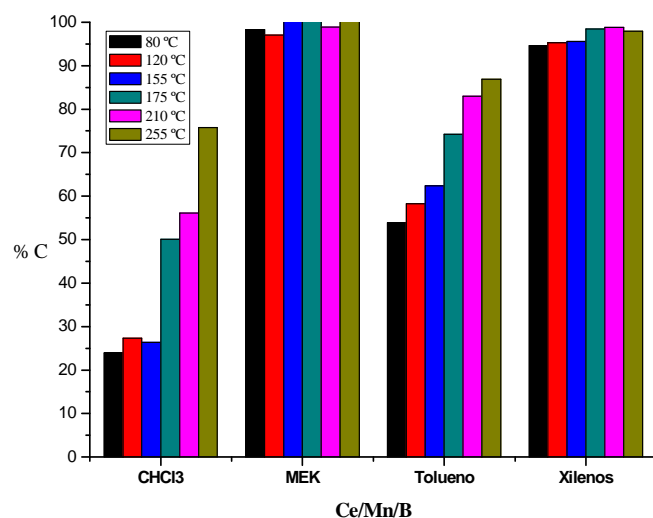


Figura 6.35. Porcentaje conversión (%C) de cada COV en la mezcla frente al sistema Ce/Mn/B

Se observa diferente orden de reactividad en la mezcla dependiendo del COV, dado que para el cloroformo se tiene el siguiente orden:



Para la MEK se invierte el orden de reactividad, siendo los catalizadores que contienen Ce los más reactivos:



El orden de reactividad para el Tolueno



Finalmente para los xilenos el orden de reactividad es el siguiente, siendo los más reactivos los sólidos que contienen Ce:



#### 6.3.4. Test de estabilidad frente a mezcla compleja de COVs

Para evaluar la variación de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores soportados frente a la mezcla de COVs estudiada se realizaron medidas de actividad catalítica a los diferentes catalizadores a un tiempo inicial denominado  $t_{(0)}$  y luego de 6

horas “t<sub>(6)</sub>” durante las cuales se reponía la mezcla líquida de COVs cada hora. Los resultados se muestran en la tabla 6.6.

Compuesto	%C <sub>Mn/B(295°C)</sub>		%C <sub>Pt/B(295°C)</sub>		%C <sub>Ce/B(255°C)</sub>		%C <sub>Pt/Mn/B(295°C)</sub>		%C <sub>Ce/Mn/B(255°C)</sub>	
	t <sub>(0)</sub>	t <sub>(6)</sub>	t <sub>(0)</sub>	t <sub>(6)</sub>	t <sub>(0)</sub>	t <sub>(6)</sub>	t <sub>(0)</sub>	t <sub>(6)</sub>	t <sub>(0)</sub>	t <sub>(6)</sub>
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	87	87	93	93	68	68	94	94	75	73
<b>MEK</b>	82	82	88	87	98	98	92	92	98	98
<b>Tolueno</b>	5	5	57	56	92	92	91	91	86	85
<b>m-Xileno</b>	21	20	66	65	97	95	91	90	97	97
<b>p-Xileno</b>	30	29	62	61	94	94	93	92	93	92
<b>o-Xileno</b>	24	23	64	63	97	97	94	93	98	97

Tabla 6.6. Valores de %C para el test de estabilidad

Al cabo de 6 horas continuas de utilización de el sistema con 8 monolitos en el extractor modificado (a un caudal de 1.3 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) no se observó variación significativa en la actividad catalítica frente a la mezcla de los 6 COVs estudiados.

### 6.3.5. Actividad catalítica respecto a MP.

#### 6.3.5.1. Ensayo de actividad catalítica frente a MP (CB) en reactor catalítico.

En la tabla 6.7 se muestran la cantidad (mg) de CB adherida a los monolitos luego de la impregnación (tight contact).

Monolitos	mg CB	CB:Mn	CB:Pt	CB:Ce
<b>B</b>	60.0	----	----	----
<b>Mn/B</b>	47.0	0.5	----	----
<b>Pt/B</b>	46.0	----	4.0	----
<b>Ce/B</b>	45.0	----	----	2.1
<b>Pt/Mn/B</b>	54.0	0.5	4.6	----
<b>Ce/Mn/B</b>	52.0	0.5	----	2.2

Tabla 6.7. Masa de CB adherido al monolito y relación (en peso) de CB y catalizador.

En la Figura 6.36 se muestran los valores observados de CO<sub>2</sub> (ppm) mientras se aplicaba la rampa de temperatura (desde temperatura ambiente hasta 525 °C).

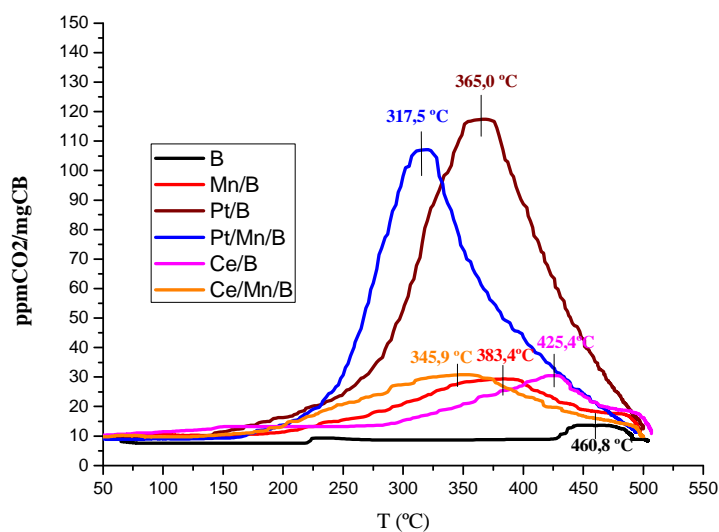


Figura 6.36. Valores ppm CO<sub>2</sub>/mgCB en función de la temperatura para el soporte y cada catalizador estudiado.

Al observar la temperatura correspondiente al máximo nivel observado de CO<sub>2</sub> se evidencia que el sistema Pt/Mn/B es el más activo (317.5 °C), siguiendo el siguiente orden creciente de temperaturas observadas (correspondientes al máximo nivel de CO<sub>2</sub> registrado):

$$\text{Pt/Mn/B} < \text{Ce/Mn/B} < \text{Pt/B} < \text{Mn/B} < \text{Ce/B}$$

Pudiendo establecer el siguiente orden de actividad de cada sistema en la combustión del CB:

$$\text{Pt/Mn/B} > \text{Ce/Mn/B} > \text{Pt/B} > \text{Mn/B} > \text{Ce/B}$$

### 6.3.5.2. Análisis termo gravimétrico sobre monolitos con Carbón activado.

En la figura 6.37 se muestran las curvas de pérdida de masa (%) en función de la temperatura para todos los sistemas estudiados luego de realizarles el análisis termogravimétrico (observándose una pérdida de 10% tanto para el soporte como los diferentes sistemas catalíticos evaluados).

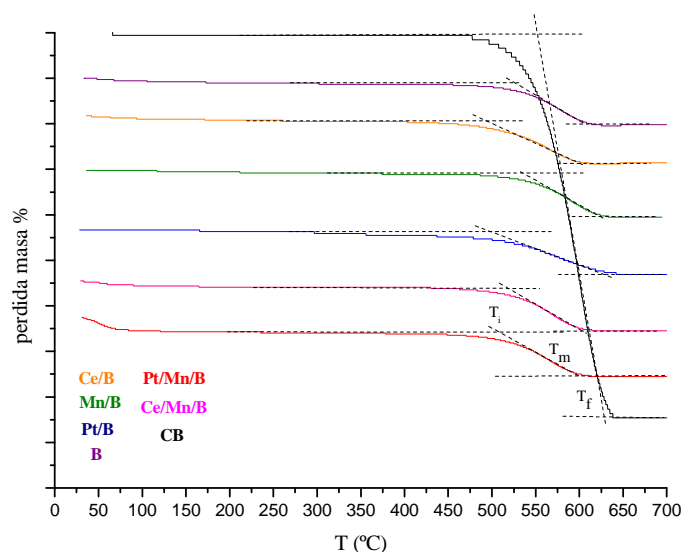


Figura 6.37. Curvas TGA para el soporte y catalizadores

En la Tabla 6.8 se muestran los valores de temperatura inicial ( $T_i$ ), media ( $T_m$ ) y final ( $T_f$ ) obtenidos de las curvas de TGA obtenidas para el CB, el soporte (B) y los sistemas catalíticos (loose contact):

Temperatura (°C)	CB	B	Mn/B	Pt/B	Ce/B	Pt/Mn/B	Ce/Mn/B
$T_i$	551.1	524.5	537.5	499.3	499.3	509.7	512.6
$T_m$	602.8	580.2	590.7	591.6	568.5	563.9	569.1
$T_f$	633.4	633.1	620.8	628.7	601.3	598.5	599.8

Tabla 6.8. Valores de  $T_i$ ,  $T_m$  y  $T_f$  correspondientes al CB, soporte y diferentes sistemas catalíticos evaluados por TGA

Al evaluar los valores de temperatura media ( $T_m$ ) se puede observar el siguiente orden de actividad (combustión del CB) para los diferentes sistemas evaluados:

$$\text{Pt/Mn/B} > \text{Ce/B} \approx \text{Ce/Mn/B} > \text{Mn/B} > \text{Pt/B} > \text{CB}$$

Se observa que tanto para la combustión del CB en el reactor catalítico como en el análisis termogravimétrico (TGA) el sistema Pt/Mn/B es el más activo. Se comprueba que la oxidación del CB en el reactor se produce a temperaturas mucho más bajas respecto al TGA (entre 150-200 °C) debido al diferente tipo de contacto entre el CB y el

catalizador; dado que al impregnarlo se obtiene un contacto más íntimo (tight contact) que al mezclar mediante espátula el CB y el catalizador molido (loose contact), en concordancia con lo observado por Saab y col (56,57), en donde observaron que el grado de contacto físico juega un rol importante en los procesos de oxidación del CB. A su vez describen el mecanismo de oxidación como un mecanismo de transferencia de oxígeno y que la presencia de pares redox favorecen dicha transferencia mejorando la actividad en la oxidación del CB, al estudiar los sistemas Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ce/Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jeong y col. (58) también observaron, al estudiar la combustión de CB con sistemas Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante ATG, que el sistema Pt/Mn es más activo que el Pt. La diferencia en el orden de reactividad para los restantes sistemas catalíticos puede asociarse a la diferencia en el contacto físico entre el CB y el catalizador.

#### **6.3.6. Cálculo de CO<sub>2</sub> equivalente**

Como es conocido el CO<sub>2</sub> es un gas de efecto invernadero que de acuerdo a las resoluciones de la comunidad internacional deben ser reducidas.

Los COVs pueden contribuir al cambio climático en dos formas:

a) Una contribución principal derivada del efecto directo si el COV es un hidrocarburo halogenado, debido a su tiempo de permanencia en la atmósfera y de sus propiedades de absorción de la radiación infrarroja que es reflejada por su GWP (Potencial de Calentamiento Global) o el efecto indirecto si el COV es un hidrocarburo, debido a su efecto químico en la atmósfera.

b) Una contribución secundaria a partir de la eventual formación de CO<sub>2</sub> resultante de la degradación en la atmósfera del COV determinado por la cantidad de carbono presente en el mismo (59).

Las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalentes derivados de (a) viene dado simplemente por el GWP y por la masa de los COV emitidos a la atmosfera.

$$CO_{2 \text{ primario}} = GWP_{COV} m_{COV}$$

Donde  $GWP_{voc}$  es el GWP directo o indirecto para la especie de COV y  $m_{voc}$  es el número de toneladas de equivalente de COV emitidos y  $CO_{2 \text{ primario}}$  es en toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente.

Las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente secundarias derivadas de (b) es en función del número de átomos de carbono en el COV ( $n_{COV}$ ), su peso molecular ( $PM_{COV}$ ) y la masa de la COV liberado.

$$CO_{2 \text{ secundario}} = \frac{44 n_{COV} m_{COV}}{PM_{COV}}$$

Cuando  $n_{COV}$  es el número de átomos de carbono en una molécula de COV,  $PM_{COV}$  es su peso molecular en  $g \text{ mol}^{-1}$  y  $CO_{2 \text{ secundario}}$  es en toneladas de CO<sub>2</sub> (44 se refiere al peso molecular de CO<sub>2</sub>).

El total de las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalentes (en toneladas) derivados de la liberación directa de los COVs es:

$$CO_{2 \text{ equiv}} = CO_{2 \text{ primario}} + CO_{2 \text{ secundario}}$$

Para evaluar el impacto de los COV en el calentamiento global se procede a calcular la equivalencia de VOCs en el sistema catalítico estudiado (cloroformo, tolueno, metiletilcetona y xilenos) suponiendo que el sistema emite a la atmósfera a un caudal de  $1,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$  (trabajo flujo de sistema de escape) durante 12 horas diarias a lo largo de 1 año. A continuación, se procede a calcular la concentración de compuestos orgánicos volátiles emitidas con el mismo sistema pero catalíticamente tratados y se añadió la cantidad de CO<sub>2</sub> generado en la reacción de combustión (combustión

completa). La Tabla 6.9 muestra los valores de COV emitidos (individualmente y como carbono) en  $\text{mg m}^{-3}$  (STP) no tratados y tratados con el sistema catalítico y la Tabla 6.10 muestra los valores de  $\text{CO}_2$  (kg por año) emitido a la atmósfera, con y sin tratamiento catalítico.

	Sin catalizador	Mn/B a 295°C	Pt/B a 295°C	Ce/B a 255°C	Pt/Mn/B a 295°C	Ce/Mn/B a 255°C
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	141.50	18.82	6.37	44.15	11.89	34.24
<b>MEK</b>	5.60	0.93	0.60	0.01	0.28	0.01
<b>Tolueno</b>	13.50	13.26	5.59	1.27	1.16	1.77
<b>m-Xileno</b>	0.67	0.54	0.21	0.001	0.06	0.001
<b>p-Xileno</b>	2.10	1.64	0.65	0.11	0.12	0.13
<b>o-Xileno</b>	2.96	2.16	0.79	0.003	0.12	0.003
<b>mg C m<sup>-3</sup></b>	35.46	18.55	7.64	2.72	5.70	5.18

Tabla 6.9. Los valores de COV emitidos en  $\text{mg m}^{-3}$  (STP) no tratados y tratados con el sistema catalítico

	Sin catalizador	Mn/B at 295°C	Pt/B at 295°C	Ce/B at 255°C	Pt/Mn/B at 295°C	Ce/Mn/B at 255°C
<b>CO<sub>2</sub> (CHCl<sub>3</sub>)</b>	791.3	120.7	52.6	82.8	259.1	205.0
<b>CO<sub>2</sub> (MEK)</b>	23.8	7.9	6.7	5.6	4.7	4.7
<b>CO<sub>2</sub> (Tolueno)</b>	61.6	60.7	34.5	19.4	19.8	21.5
<b>CO<sub>2</sub> (m-Xileno)</b>	3.1	2.6	1.5	1.0	0.8	0.8
<b>CO<sub>2</sub> (p-Xileno)</b>	9.5	8.0	4.6	2.8	2.7	2.8
<b>CO<sub>2</sub> (o-Xileno)</b>	13.5	10.8	6.1	3.8	3.4	3.4
<b>CO<sub>2</sub> (Total)</b>	902.7	210.6	106.0	115.4	290.5	238.1

Tabla 6.10. Niveles de  $\text{CO}_2$  (kg por año) emitidos a la atmósfera, con y sin tratamiento catalítico.

Los valores de emisión de los COVs evaluados para todos los catalizadores evaluados están por debajo de los valores límite de emisión de gases residuales de la US EPA (60), que para actividades como limpieza de superficies, la fabricación de productos farmacéuticos, es de  $20 \text{ mg C m}^{-3}$  (STP) .



Al evaluar las emisiones de CO<sub>2</sub> (equivalente y generado catalíticamente) con y sin tratamiento catalítico muestra un descenso significativo en todos los catalizadores ensayados. Es interesante el efecto sobre el cloroformo ya que tiene la mayor concentración en el efluente y tiene un mayor impacto en la atmósfera debido a la permanencia en la atmósfera y de sus propiedades de absorción de la radiación infrarroja y se refleja en su GWP directo (Potencial de Calentamiento Global).

Para realizar un balance de CO<sub>2</sub> integro del sistema se debe tener en cuenta la cantidad de CO<sub>2</sub> generado por el consumo energético necesario para mantener la temperatura necesaria en el reactor para la combustión catalítica. Dicho sistema consta de un sistema de calentamiento a base de resistencias eléctricas con una potencia de 3630 Watts/h (16.5 Amperes, 220 Voltios), trabajando a una tercera parte de su potencia máxima (para mantener la temperatura de 295 °C en la corriente gaseosa en contacto con los catalizadores) y trabajando 12 horas diarias durante 1 año consume 5300 kWh equivalente a generar 1060 kg de CO<sub>2</sub> al cabo de un año (57).

Teniendo en cuenta la cantidad de CO<sub>2</sub> generado por el consumo eléctrico del sistema extractor-reactor catalítico el balance da negativo por lo que es necesario la optimización del sistema de calefacción para aumentar su eficiencia por lo que se realizo el calculo para dicho sistema aplicando al mismo un intercambiador de calor de modo de disminuir el consumo de electricidad y generar un balance positivo en la generación de CO<sub>2</sub> equivalente al utilizar un sistema como el estudiado en esta tesis.

Teniendo en cuenta que las reacciones de oxidación son altamente exotérmicas, la posibilidad del aprovechamiento de la energía liberada por las reacciones, a través de un intercambio térmico, constituye un camino atractivo de ahorro energético.

Los intercambiadores pueden ser de tipo recuperativo o regenerativo. La opción más sencilla, desde el punto de vista operativo, es un intercambiador de tipo

recuperativo. Dentro de este tipo de intercambiadores, existe una amplia variedad de alternativas entre las cuales se puede elegir el equipo a utilizar (61).

Resulta pertinente destacar algunas características de las corrientes a tratar, y orientar el análisis de las mismas hacia la selección de alternativas de intercambiadores de calor:

- Tanto la corriente fría como la caliente son gaseosas. Esta situación normalmente conducirá a coeficientes peliculares de transferencia de calor bajos o muy bajos.
- Los caudales máxicos de las corrientes a tratar son prácticamente iguales. Esta situación, junto con el punto anterior, conduce a que sean esperables coeficientes peliculares no muy diferentes (en el orden de magnitud) y bajos; por lo tanto la posibilidad de emplear superficies extendidas debería contemplarse como una alternativa de interés para ambas corrientes.

Analizando las características mencionadas previamente y teniendo en cuenta la fracción de energía a recuperar, los intercambiadores de flujo cruzado, tipo “plate-fin”, aparecen como la mejor alternativa por ser altamente compactos y, en consecuencia, ocupar un pequeño volumen.

Este tipo de intercambiador compacto consiste en un conjunto de placas planas, entre las cuales se colocan placas corrugadas, que constituyen una superficie o superficies extendidas, como se muestra en la Figura 6.38. Los espacios entre placas permiten el paso de fluido en forma alternada en cada uno de los sentidos de flujo, constituyendo el flujo cruzado, como se aprecia en la Figura 6.39.

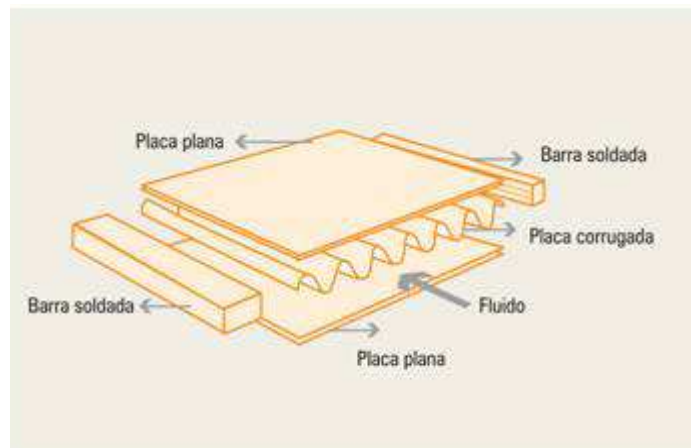


Figura 6.38. Intercambiador de flujo cruzado 1-1 (ambos fluidos unmixed)

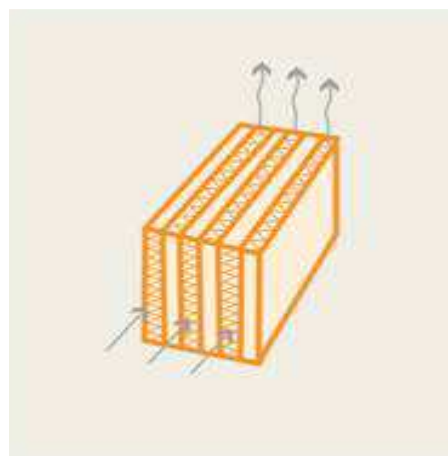


Figura 6.39. Arreglo: Flujo Cruzado

En este tipo de intercambiadores el material seleccionado es particularmente importante para su evaluación térmica porque las placas corrugadas conforman una superficie extendida y la transferencia de calor en las mismas es determinante en el diseño. Por lo tanto, teniendo en cuenta las características de las corrientes, esencialmente su temperatura, se seleccionó acero al carbono y aluminio como material de las placas corrugadas y de las placas planas. Por otro lado, se decidió emplear un único tipo de superficie extendida, consistente en canales rectangulares, con dimensiones definidas como se indica en la Figura 6.40 donde se presentan las características geométricas del sistema.

En este caso los fluidos se identifican como “1” y “2” para permitir la selección de características geométricas diferentes para las corrientes fría y caliente. Dada la similitud de las corrientes se empleará la misma geometría para todos los canales. En consecuencia, al agregar un 1 a una letra se refiere a la corriente “1”, al agregar un 2, a la corriente “2” y al agregar un 12 a valores comunes a ambas corrientes. Para el diseño se debe especificar:

- Altura del equipo ( $H_{12}$ )
- Ancho del equipo para la corriente 1 y profundidad para la corriente 2 ( $W_1$ )
- Ancho del equipo para la corriente 2 y profundidad para la corriente 1 ( $L_2$ )
- Espesor de las placas planas ( $a_{12}$ )
- Espesor de las placas corrugadas ( $w_{12}$ )
- Ancho de cada canal ( $s_{12}$ )
- Alto de cada canal ( $h_{12}$ )
- Conductividad del material de las placas planas ( $k_{p,12}$ )
- Conductividad del material de las placas corrugadas ( $k_{f,12}$ )

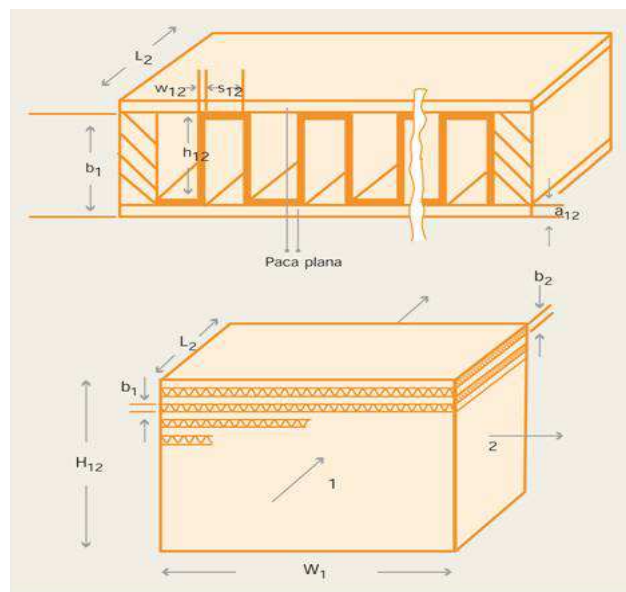


Figura 6.40. Características geométricas de un intercambiador de flujo cruzado con ambos fluidos “unmixed”.

Esta información permite estimar una cantidad de características geométricas derivadas, que se señalan en Campesi (62). Para llevar a cabo el diseño de este tipo de intercambiador se desarrolló un programa de cálculo en Matlab.

La resolución de los siguientes balances entálpicos [1] y [2], permite obtener el calor a intercambiar y la temperatura de salida de una de las corrientes. Dado que el objetivo de este equipo, en este caso particular, será elevar la temperatura de la corriente, previo a su ingreso al reactor, dicha temperatura,  $T_c^S$ , está predeterminada, en consecuencia la temperatura de salida que se calculará será la de la corriente caliente. El resto de las variables operativas se encuentran definidas.

$$Q_{int} = W_c \hat{c}_{p,c} (T_c^S - T_c^0) \quad [1]$$

$$Q_{int} = W_h \hat{c}_{p,h} (T_h^0 - T_h^S) \quad [2]$$

Donde es el calor intercambiado,  $W$  el caudal másico,  $\hat{c}_p$  la capacidad calorífica por unidad de masa y  $T^0$  y  $T^S$  las temperaturas de entrada y salida del intercambiador. Los subíndices “c” y “h” corresponden a las corrientes fría y caliente respectivamente.

El diseño se realizó empleando el método  $\epsilon$ -NTU. Las variables de diseño son las dimensiones globales del equipo, alto, ancho y profundidad, y las dimensiones del canal, alto y ancho. (Las dimensiones del canal pueden variarse, sin embargo, en este caso particular en donde las dos situaciones planteadas para el diseño son muy similares, se mantuvieron las mismas dimensiones en ambos casos)

Un diseño satisfactorio, desde el punto de vista térmico, será aquel que permita cumplir con la relación:

$$\epsilon_{real} > \epsilon_{req} \quad [3]$$

La evaluación de  $\epsilon_{real}$  (eficiencia real del intercambiador) se realizó con una expresión aproximada (63) que es ampliamente utilizada y recomendada, siendo:

$$\varepsilon_{real} = 1 - \exp \left\{ \frac{NTU^{0.22}}{R'} \left[ \exp(-R' NTU^{0.78}) - 1 \right] \right\} \quad [4]$$

Donde para  $W_c \hat{c}_{p,c} < W_h \hat{c}_{p,h}$  (situación dada en el caso en estudio, debido, esencialmente, a la variación de los con la temperatura, resultando:  $\hat{c}_{p,c} < \hat{c}_{p,h}$ ),

$$R' = \frac{W_c \hat{c}_{p,c}}{W_h \hat{c}_{p,h}}, \quad NTU = \frac{U A_T}{W_c \hat{c}_{p,c}} \quad [5a, b]$$

Donde U es el coeficiente global de transferencia de calor y  $A_T$ , el área de transferencia.

Se diseñó un intercambiador y en la Tabla 6.11 se encuentran las condiciones operativas, mientras que en las Tabla 6.12 y 6.13 se presentan las características intercambiador propuesto para la situación planteada. Se puede destacar la baja pérdida de carga y el bajo requerimiento de material a emplear.

<b>Condiciones operativas</b>	
<b>Caudal de la corriente fría (<math>W_c</math>)</b>	$2.53 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$
<b>Caudal de la corriente caliente (<math>W_h</math>)</b>	$2.53 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$
<b>Temperatura de entrada de la corriente caliente (<math>T_h^0</math>)</b>	$300 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>Temperatura de salida de la corriente caliente (<math>T_h^s</math>)</b>	$228.96 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>Temperatura de entrada de la corriente fría (<math>T_c^0</math>)</b>	$28 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>Temperatura de salida de la corriente fría (<math>T_c^s</math>)</b>	$100 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabla 6.11. Condiciones operativas de las corrientes.

<b>Dimensiones Globales</b>	
<b>Altura del intercambiador (<math>H_{12}</math>)</b>	0.12 m
<b>Ancho del intercambiador (<math>W_1</math>)</b>	0.056 m
<b>Profundidad de intercambiador (<math>L_2</math>)</b>	0.088 m
<b>Dimensiones de los Canales</b>	
<b>Alto del canal (<math>h_{12}</math>)</b>	5.55 mm
<b>Ancho del canal (<math>s_{12}</math>)</b>	1.85 mm
<b>Espesor de la placa plana (<math>a_{12}</math>)</b>	0.3 mm
<b>Espesor de la placa corrugada (<math>w_{12}</math>)</b>	0.15 mm
<b>Volumen de material (<math>V</math>)</b>	$8.69 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$
<b>Pérdida de Carga (<math>\Delta P</math>)</b>	0.0019 atm

Tabla 6.12. Características del intercambiador (Iguales para acero o aluminio).

<b>Material de las placas</b>	<b>Acero al Carbono</b>	<b>Aluminio</b>
<b>conductividad</b>	$40 \text{ W } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ m}^{-1}$	$209 \text{ W } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ m}^{-1}$
<b>densidad</b>	$7850 \text{ kg m}^{-3}$	$2700 \text{ kg m}^{-3}$
<b>Masa empleada en el intercambiador</b>	0.682 kg	0.235 kg

Tabla 6.13. Características de los materiales empleados para el intercambiador.

Con la utilización del intercambiador el mayor consumo de energía eléctrica por parte del sistema calefactor es al inicio cuando es necesario entrar en régimen el sistema (calentamiento inicial a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  para que luego el sistema intercambiador funcione correctamente), siendo la energía necesaria de 3090 kcal (3.6 kWh) y al cabo de 1 año funcionando 12 horas diarias equivaldría a la generación de 263 kg de  $\text{CO}_2$ , obteniéndose bajo estas condiciones un balance positivo en la generación de  $\text{CO}_2$  al utilizar el sistema extractor-reactor catalítico para tratar los efluentes gaseosos (Tabla 6.14).

	Sin catalizador	Mn/B at 295°C	Pt/B at 295°C	Ce/B at 255°C	Pt/Mn/B at 295°C	Ce/Mn/B at 255°C
kg CO <sub>2</sub>	902.7	210.6	106.0	115.4	290.5	238.1
kg CO <sub>2</sub> + kg CO <sub>2</sub> por consumo electrico	902.7	473.6	369.0	378.4	553.5	501.1

Tabla 6.14. kg de CO<sub>2</sub> equivalentes emitidos a la atmosfera

### 6.3.7. Discusión.

Se ha estudiado el rendimiento de los catalizadores en la destrucción de distintos compuestos orgánicos volátiles en forma individual y como mezcla entre los 80°C y 295 °C. Como puede verse, los COVs en general mantienen sus conversiones independientemente si están en una mezcla o en forma individual. Los catalizadores más activos fueron los que contiene Ce (Ce/B y Ce/Mn/B) excepto para el cloroformo el donde el más activo fue Pt/Mn/B.

La Teoría Electrónica de Catálisis señala que existen dos sitios de equilibrio en la superficie de los catalizadores, sitios donantes y sitios aceptores, los cuales pueden ser formados por iones metálicos en varios estados de oxidación o por defectos de cargas estabilizados en la superficie del catalizador (60), por lo cual las reacciones catalíticas proceden sobre los sitios constituidos por pares de iones, los cuales uno de ellos posee una valencia menor y el segundo un estado de oxidación superior (61). En el caso del catalizador Ce/B se tiene el par  $Ce^{3+}-Ce^{4+}$ ; el sistema Mn/B tiene el par  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  aunque es el menos activo que el Ce debido a que no posee la capacidad de movilidad y almacenaje de oxígeno que posee en Ce. Es de destacar que las propiedades fisicoquímicas tales como número de sitios ácidos, conductividad eléctrica se ven modificadas al incorporar a los monolitos impregnado con Mn un segundo metal (Pt o Ce), lo cual se evidencia una significativa mejoría en su actividad catalítica frente a



todos los COVs estudiados. Para el caso del sistema Pt/Mn/B el Pt y el Mn se encuentran en íntimo contacto produciéndose un efecto sinérgico mejorando sustancialmente la actividad respecto a los catalizadores monometalicos.

Respecto al sistema Ce/Mn/B se puede postular que a la mayor actividad que presenta el Ce como catalizador ( $Ce^{3+}$ - $Ce^{4+}$ ) se le suma un mecanismo sinérgico entre los pares iónicos correspondiente al Mn y al Ce (presentes como óxidos), que puede esencialmente considerarse como un proceso de activación de oxígeno, y la transferencia de oxígeno a través del ciclo redox  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  y  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  propuesto por Imamura y col (39-41).

Al evaluar los mismos catalizadores en la reacción de oxidación de carbón activado (CB), se evidencia que los sistemas bimetalicos son los que mejor performance presentan, obteniéndose la menor temperatura de combustión para el sistema PtMn, aunque en todos los casos las temperaturas requeridas se encuentran por encima de los 300 °C. La sinergia generada por los pares bimetalicos PtMn y CeMn mejoran la actividad en la combustión del CB de acuerdo con el mecanismo de reacción postulado por Saab y col (56,57) en donde la presencia de pares redox favorece el mecanismo de transferencia de oxígeno mejorando la combuión del CB.

Mediante el análisis de la eliminación de compuestos orgánicos volátiles desde el punto de vista de las emisiones se puede observar que los sólidos Ce/B, Ce/Mn/B y Pt/Mn/B son catalizadores prometedores para este tipo de mezclas de disolventes. Además, el sistema estudiado, que consta de un escape de aire / catalizador del sistema, ha demostrado un uso potencial como un ensayo para las pequeñas empresas que tienen sistemas de purificación de aire de este tipo, evitando así las emisiones de compuestos orgánicos volátiles para el medio ambiente. Este tipo de sistema catalítico es aplicable para reducir los contaminantes orgánicos en el aire interior (COVs y MP), antes de ser

liberados a la atmósfera y se evidencia su potencialidad en el control de la emisión de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera por las pequeñas empresas al evaluar su impacto respecto al calentamiento global a través de su emisión equivalente en CO<sub>2</sub> al cabo de 1 año observando una clara disminución de entre el 68 al 88% al comparar el efluente gaseoso con y sin tratamiento catalítico.

Las modificaciones en el sistema extractor - reactor catalítico – intercambiador de calor permiten comprobar que las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente del efluente sin tratar y tratado catalíticamente al cabo de 1 año se reducen al 39 %.

A manera de conclusión de este capítulo puede decirse que los resultados obtenidos: (i) catalizadores mixtos soportados sobre estructuras monolíticas cerámicas colocados en la salida de un extractor de aire típico de una PyME, en donde se eliminan COVs y (ii) el uso de un intercambiador de calor para favorecer el ahorro de energía, permiten señalar que se ha desarrollado un sistema con un potencial interesante de transferencia tecnológica que permite reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en más del 60% en un año en una pequeña empresa.

#### **6.4. Referencias Bibliográficas**

- 1) Dai Y., Wang K., Zhao J., Xie J., 2006. *J. Power Sources* 161, 737–742.
- 2) Barrio I., Legorburu I., Montes M., Dominguez M., Centeno M., Odriozola J., 2005. *Catal. Letters* 101, 151-157.
- 3) C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire, *J. Catal.* 141 (1993) 1.
- 4) Shyu J.Z., Otto K., 1988. *Appl. Surf. Sci.* 32: 246.
- 5) Davidov, A., 1990. *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. J. Wiley & Sons; New York, USA.
- 6) Matolin V., Matolinova I., Sedlacek L., Prince K.C., Skala T., 2009. *Nanotechnology* 20: 215706.

- 7) Fujiwara M., Matsushita T., Ikeda S., 1995. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 74: 201-206.
- 8) Kozakova A.T., Kochurb A.G., Nikolskya A.V., Googleva K.A., Smotrakova V.G., Eremkina V.V., 2011. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 184: 508– 516.
- 9) Curia V., Sambeth J. Gambaro L. *Reac Kinet Mech Cat.* 106, (2012) 165-176
- 10) Larachi F., Pierre J., Adnot A., Bernis Appl A.. *Surf. Sci.* 195 (2002) 236–250
- 11) O. D´Alessandro, J. Sambeth, H. Thomas *Reac Kinet Mech Cat.* 107, (2012) 295-309
- 12) Yashnika S.A., Kuznetsova V.V., Ismagilova Z.R., Ushakova V.V., Danchenkob N.M., Denisov S.P., 2004. *Topics in Catalysis Vols. 30/31, N os. 1–4.*
- 13) Ani´ca M., Radi´c N., Grbi´c B., Dondur V., Damjanovi´c L., Stoychevc D., Stefanov P., 2005. *Chemical Engineering Journal* 109: 11–36.
- 14) Morales M, Barbero B, Lopez T, Moreno A, Cadús L (2009) *Fuel* 88:2122-2129.
- 15) Trawczynski J, Bielak B, Mista W (2005) *Appl Catal B* 55:277-285.
- 16) Cano J., Ferrandon M., Bjornbom E., Jaras S., 1997. *Appl. Catal. A: General* 155: 265-281.
- 17) Kaptejin F., Van Lengeveld A., Moulijn J., Andreini A., Vuurman M., Turek A., Jehng M., Wachs I., 1994. *J. Catal.*, 150, 94.
- 18) Ramachandran B., Greene H.L., Chatterjee S., 1996. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 8, Issue 2, 157-182.
- 19) Liotta L.F., Longo A., Macaluso A., Martorana A., Pantaleo G., Venezia A.M., Deganello G., 2004. *Applied Catalysis B: Environmental* 48 (2004) 133–149.
- 20) Liu X, Lu J, Qian K, Huang W, Luo M (2009) *J. Rare Earths* 27:418:424.
- 21) D´Alessandro O., Sambeth J., Thomas H., 2009. *Procc. XVI CAC Buenos Aires.*
- 22) Rey Bueno F., García A., Mata Arjona A., Perez Caballero F. *Clays and Clays Minerals* 43 (1995) 554-561
- 23) Meephoka C., Chaisuk C., Samparnpiboon P., Prasertthdam P., 2008. *Catalysis Communications* 9: 546–550.
- 24) Ding Z., Wade L., Gloyne E., 1998. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37: 1707–1716.
- 25) Qi G., Yang R., Chang R., 2004. *Appl. Catal. B* 51: 93–106.

- 26) Batiot C., Hodnett B., 1996. *Appl. Catal. A* 137: 179-191.
- 27) Peluso M.A., Gambaro L.A., Pronsanto E., Gazzoli D., Thomas H.J., Sambeth J.E., 2008. *Catalysis Today* 133–135: 487–492.
- 28) Colman Lerner J.E., Peluso M.A., Sambeth J.E., Thomas H.J., 2012. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, En Prensa.
- 29) O'Malley A., Hodnett B., 1999. *Catal. Today* 54: 31-38.
- 30) Zhang C., He H., *Catal. Today* 126 (2007) 345
- 31) Bénard S., Ousmane M., Retailleau L., Boreave A., Vernoux P., Giroir-Fendler A., *Can. J. Civil Eng.* 36 (2009) 1935.
- 32) Gangwal, S. K., Mullins, M. E., Spivey, J. J., Caffrey, P. R., and Tichenor, B. A., *Appl. Catal.* 36, 231 (1988).
- 33) Lieske H., Lietz G., Splinder H., Völter J., 1983. *J. Catal.* 81: 8-16.
- 34) Wang C.B., Yeh C.T., 1998. *J. Catal.* 59: 450-456.
- 35) Hernández J., Choren E., 1983. *Thermoch. Acta.* 71: 265-272.
- 36) Finol. D.M., 1989. Tesis de Magister. Universidad del Zulla. Maracaibo.
- 37) Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouet J., Molina R., Moreno S. *Catal Today* 107-108 (2005) 126.
- 38) Tang X., Chen J., Huang X., Xu Y., Shen W., 2008. *Applied Catalysis B: Environmental* 81: 115–121.
- 39) Imamura S., Dol A., Ishido S., 1985. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24: 75–80.
- 40) Ding Z., Wade L., Gloyne E., 1998. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37: 1707–1716.
- 41) Ramachandran B., Greene H.L., Chatterjee S., 1996. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 8, Issue 2, 157-182.
- 42) Dai Q., Wang X., Lu G., 2008. *Applied Catalysis B: Environmental* 81: 192–202
- 43) Chen S., Chu L., Chen Y., Chen I., Lee Y., 2001. *Chemical Physics Letters*, Volume 333, Issue 5, 365-370
- 44) Huang H., Liu Y., Tang W., Chen Y., 2008. *Catal. Comm.* 9: 55-59.
- 45) Lee S., Chung K., Hong I., Kim H., 2001. *J. Ind. Eng. Chem.* 7: 193-198.
- 46) Garnett J., Sollich-Baumgartner W., 1996. *Advances in Catal.* 16: 95-121.
- 47) Aida T., Higuchi R., Niiyama H., *Chem. Lett.*, (1990) 2247

- 48) Isupova L.A., Sadykov V.A., Tikhov S.F., Kimkhai O.N., Kovalenko O.N., Kustova G.N., Ovsyannikova I.A., Doubii Z.A., Kryukova G.N., Rozouskii A.Y., *Catal. Today*, 27, (1996), 249.
- 49) Imamura S., *Catal. Today*, 11, (1992), 547
- 50) Chatterjee S., Greene H.L., *Appl. Catal. A*, 95, (1993), 139,
- 51) Rossin J.A., Farris M.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, (1993), 1024.
- 52) Van den Brink R. W., Mulder P., Louw R., Sinquin G., Petit C., Hindermann J-P., *Journal of Catalysis*, 180 (1998) 153-160.
- 53) Burgos N., Paulis M., Mirari Antxustegi M., Montes M., 2002. *Appl. Catal. B* 38: 251-258.
- 54) Brink R., Peter M., Robert L., Gilles S., Corinne P., 1998. *J. Catal.* 180, 153-160.
- 55) Saab E., Aouad S., Abi-Aad E., Zhilinskaya E., Aboukaïs A., 2007. *Catalysis Today* 119: 286-290.
- 56) Saab E., Aouad S., Abi-Aad E., Bokova M.N., Zhilinskaya E., Aboukaïs A., 2007. *Kinetics and Catalysis*, Vol 48, N°6: 841-846.
- 57) Jeong J., Choi B., Lim M.T., 2008. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14: 830-835.
- 58) Murrells T, Derwent G, 2007. *Climate Change Consequences of VOC Emission Controls. Report to the Department for Environment, Food and Rural Affairs, Welsh Assembly Government, the Scottish Executive and the Department of the Environment for Northern Ireland, AEAT/ENV/R/2475-Issue 3.*
- 59) U.S. EPA, "Emissions Of Volatile Organic Compounds From Solvents Regulations 2002" . S.I. No 543, 2002
- 60) Hewitt G.F., Shires G.L., Bott T.R., 1994. *Process heat transfer*, CRC Press.
- 61) Campesi M.A., 2012. *Estudio de sistemas combinados de combustión catalítica de VOCs*, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería - Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de La Plata.
- 62) Incropera F.P., de Witt D.P., 1990. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 3ra Ed., Wiley.



## **Capítulo 7. Análisis de riesgo asociado.**





Para asociar el riesgo asociado a la salud por inhalación de diferentes contaminantes encontrados en los muestreos (COVs y MP) por parte de los trabajadores de las diferentes PyMEs se estimó a través de la aplicación de diferentes índices de riesgo.

El incremento a desarrollar cancer debido a la exposición de COVs carcinógenos, como benceno se realizó mediante el índice *Life Time Cancer Risk* “LCR”. Para COVs no carcinógenos, como tolueno y xilenos, se utilizó el índice *Hazard Quotient* “HQ”. Finalmente para calcular el riesgo asociado a la exposición de material particulado por parte de trabajadores de las PyMEs se utilizó el índice asociado a la exposición al MP<sub>10</sub> “HR”.

Por otro lado se analiza la influencia de la aplicación del desarrollo extractor/catalítico en la disminución de la concentración de los distintos contaminantes presentes en las PyMEs y se recalculan los índices anteriormente descritos de modo de ponderar el beneficio real en el impacto en la salud de los trabajadores al utilizar el dispositivo catalítico desarrollado en esta tesis. Para dicha ponderación se asumirá que la concentración de cada contaminante se ha logrado disminuir en un 70% (tomando de esta forma un valor conservativo).

### **7.1. Life Time Cancer Risk “LCR”.**

Para el cálculo de riesgo de cáncer se requiere del potencial cancerígeno de un compuesto específico y de la exposición media del grupo objetivo. El LCR asociado al benceno (grupo A, conocido carcinógeno), cloroformo (grupo B2, probable cancerígeno) y tetracloruro de carbono (grupo B2, probable cancerígeno) en las diferentes áreas de estudio se calculó mediante la multiplicación de la ingesta crónica

diaria (CDI) por el factor de potencia del sistema IRIS (IRIS- Sistemas de Información Integral de Riesgos) para cada objetivo (1-5).

De acuerdo a Guo et al. (4) el CDI en  $\text{mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$  es calculado según la siguiente ecuación:

$$CDI = \frac{CC \times IR \times ED \times EF \times LE}{BW \times ATL \times NY}$$

Donde CC es la concentración del contaminante (mediana en  $\text{mg m}^{-3}$ ), IR es la tasa de inhalación ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ), ED la duración de la exposición (horas por semana), EF la frecuencia de exposición (semanas por año), LE la duración de la exposición (años), BW el peso corporal (kg), ATL el promedio de vida (período durante el cual se promedia la exposición, se utiliza 47 años), NY el número de días al año (240 días).

La duración de la exposición (LE) se calculó como el promedio de edad menos la edad promedio de inicio laboral (tabla 7.1). Para los cálculos se asumió un peso corporal medio (BW) de 70 kg y una tasa promedio de la inhalación (IR) de  $20 \text{ m}^3$  de aire por día (4,6), un promedio anual de (ED) de 8 horas por día en los ambientes interiores y una frecuencia de exposición (EF) de 48 semanas al año. El factor de absorción de los compuestos orgánicos volátiles para el ser humano se supone que es del 90% y el factor de potencia para el benceno, el cloroformo y el tetracloruro de carbono usado fueron 0,029 y 0,013  $\text{mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$ , respectivamente.

	<b>TEP</b>	<b>TT</b>	<b>LAQ</b>	<b>LC</b>	<b>LF</b>
IR	0.833	0.833	0.833	0.833	0.833
ED	40	40	40	40	40
EF	48	48	48	48	48
LE	8.5	27	22	12	22.5
BW	70	70	70	70	70
ATL	47	47	47	47	47
NY	240	240	240	240	240

Tabla 7.1. Variables usadas para el cálculo del LCR.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) considera como " aceptable" valores de LCR en el rango entre  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-6}$ , mientras que la EPA recomienda un LCR menor  $1 \times 10^{-6}$  (1,7).

En la tabla 7.2 se muestra los valores de LCR obtenidos para cada PyMEs muestreada junto a datos de otras actividades tomadas como referencia.

<b>Ambiente intramuros</b>	<b>Benceno</b>	<b>Cloroformo</b>	<b>Fuente</b>
Taller de electromecánica y pintura	1.44E-04	6.80E-04	Esta Tesis
Laboratorios de análisis químicos	8.71E-05	2.86E-03	Esta Tesis
Local de comidas	<2.37E-06	<1.84E-05	Esta Tesis
Local de fotocopias	<1.29E-06	<1.00E-05	Esta Tesis
Taller textil	<2.43E-06	<1.88E-05	Esta Tesis
Estación de servicio	1.05E-03	1.37E-05	(8)
Oficinas	9.32E-06	1.99E-07	(4)
Imprenta	5.83E-06	1.76E-07	(4)
Restaurante Chino	4.93E-05	3.31E-05	(4)
Restaurante Cantones	5.20E-05	3.44E-05	(4)
Hogar de fumadores	8.35E-05	1.62E-05	(4)
Hogar de no fumadores	1.81E-05	2.82E-06	(4)

Tabla 7.2. Valores de LCR en diferentes ambientes intramuros

En la tabla 7.3 se muestran los valores de LCR calculados bajo la suposición de una disminución del 70 % en la concentración de benceno y cloroformo.

<b>Ambiente intramuros</b>	<b>Benceno</b>	<b>Cloroformo</b>	<b>Fuente</b>
Taller de electromecánica y pintura	4.31E-06	3.27E-05	Esta Tesis
Laboratorios de análisis químicos	4.35E-06	1.38E-04	Esta Tesis
Local de comidas	<2.37E-06	<1.84E-05	Esta Tesis
Local de fotocopias	<1.29E-06	<1.00E-05	Esta Tesis
Taller textil	<2.43E-06	<1.88E-05	Esta Tesis

Tabla 7.3. Valores de LCR en diferentes ambientes intramuros luego de suponer disminución del 70% de su concentración.

Los resultados obtenidos para el benceno y cloroformo (tabla 7.2) en el caso del taller de electromecánica y pintura, y de cloroformo para el caso del laboratorio de análisis químico, se encuentran entre uno y dos órdenes de magnitud superior respecto a las otras PyMEs estudiadas.

Comparando con los resultados obtenidos por Yimrungruang et al (8), para estaciones de servicio en donde obtuvo valores superiores de LCR para el benceno (1.05E-03) respecto a las PyMEs analizadas en esta tesis; en el caso de cloroformo y el LCR en se encuentra dentro de los parámetros aceptados por la organización mundial de la salud (OMS). Por otro lado, Guo et al (10) obtuvieron valores de LCR para diferentes sitios intramuros (salas de impresión, restaurantes y hogares) en todos los casos fueron varios órdenes de magnitud menores que el taller de electromecánica y pintura, en el caso de cloroformo valores inferiores respecto a los laboratorios de análisis químicos. En cuanto al Taller textil, locales de fotocopias y locales de comida se obtuvieron valores del mismo orden de magnitud o menos.

Utilizando los criterios de la OMS y la EPA de los EE.UU., los valores de LCR para el benceno y en el interior del taller de electromecánica y pintura son inaceptables. Lo mismo ocurre con niveles de cloroformo en los laboratorios de análisis químico. Los valores de LCR para las demás PyMEs estudiadas están dentro del rango de aceptabilidad.

Teniendo en cuenta estos niveles de contaminación y aplicando el criterio de una reducción del 70% de dichos niveles luego de la aplicación del sistema extractor/catalítico estudiado en esta tesis se observa que los valores de LCR (tabla 7.3) para el benceno se ubican dentro de los niveles aceptables para la OMS en todas las PyMEs (especialmente mejora el caso del taller de electromecánica y pintura), ocurriendo lo mismo para el caso del cloroformo exceptuando a los laboratorios de análisis químicos en donde no se logro llegar al nivel de  $1 \times 10^{-5}$ , para lo cual la reducción del nivel de cloroformo tendría que ser superior al 79%.

## **7.2. Hazard quotient "HQ".**

Riesgos no cancerígenos se estimaron mediante el uso de las concentraciones de inhalación de referencia (RfC en  $\text{mg m}^{-3}$ ). El valor de RfC se define una estimación de la exposición por inhalación continua durante un período crónico de la población humana (incluyendo grupos susceptibles), que es probable que sea sin un riesgo apreciable de efectos adversos para la salud durante toda la vida. La exposición a tolueno y xilenos en cada una de las PyMEs se calculó dividiendo la concentración del contaminante (CC en  $\text{mg m}^{-3}$ ) por el correspondiente valor de RfC, para calcular el índice de riesgo no carcinógeno "HQ" (9):

$$HQ = \frac{CC}{RfC}$$

Los valores de RfC para el tolueno (grupo D, no clasificable), xileno (grupo D, no clasificable) utilizados fueron de 400, 300 mg m<sup>-3</sup>, respectivamente (10). HQ > 1 indica que la concentración del COV es superior a la concentración de referencia y podría ser un problema a salud pública. Si HQ es ≤ 1, ningún daño es de esperar debido a que la exposición fue por debajo del umbral (RfC) para un efecto adverso.

Los valores de HQ se han calculado para la exposición al tolueno y xileno en el aire intramuros de las distintas PyMEs (tabla 7.4) y se comparan con datos obtenidos de otros estudios. (8, 10).

<b>Ambiente intramuros</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Xileno</b>	<b>Fuente</b>
Taller de electromecánica y pintura	1.504	2.788	Esta Tesis
Laboratorios de análisis químicos	0.023	0.027	Esta Tesis
Local de comidas	0.004	0.002	Esta Tesis
Local de fotocopias	0.007	0.007	Esta Tesis
Taller textil	0.004	<0.002	Esta Tesis
Estación de servicio	3.265	0.695	(8)
Hogares	0.049	0.009	(10)
Librerías	0.068	0.059	(10)
Hospitales	0.0002	0.0001	(10)

Tabla 7.5. Valores de HQ en diferentes ambientes intramuros

En la tabla 7.5 se muestran los valores de HQ calculados bajo la suposición de una disminución del 70 % en la concentración de tolueno y xilenos.

<b>Ambiente intramuros</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Xileno</b>	<b>Fuente</b>
Taller de electromecánica y pintura	0.451	0.837	Esta Tesis
Laboratorios de análisis químicos	0.007	0.002	Esta Tesis
Local de comidas	0.001	<0.002	Esta Tesis
Local de fotocopias	0.002	0.002	Esta Tesis
Taller textil	0.001	<0.002	Esta Tesis

Tabla 7.5. Valores de HQ en diferentes ambientes intramuros luego de suponer disminución del 70% de su concentración.

Al evaluar los valores obtenidos para HQ (tabla 7.4) se ha observado que sólo el taller de electromecánica y pintura tiene valores superiores a 1 para el tolueno y xilenos. En comparación con otros ambientes interiores, sólo se observan valores de HQ de más de 1 para el tolueno y xilenos en las estaciones de servicio (8, 10).

Aplicando el criterio de una reducción del 70% de los niveles de concentración de tolueno y xilenos en las PyMEs (tabla 7.5) se logra disminuir el índice HQ por debajo de 1 para el taller de electromecánica y pintura obteniéndose niveles aceptables (9).

### **7.3. Riesgo asociado a la exposición a MP<sub>10</sub> “HR”.**

El análisis del riesgo para la salud asociado con la inhalación la exposición a MP<sub>10</sub> “HR” se basa en la tasa de dosis “Dose rate (DR)” y en los niveles más bajos observados que presentan efectos adversos a la salud (LOAEL). El cálculo del riesgo asociado “HR” se realizó utilizando el siguiente la ecuación (11,12):

$$HR = \frac{DR}{LOAEL}$$

LOAEL es la dosis más baja de contaminantes que se ha comprobado que causa efectos adversos a la salud en las personas o animales, que para el caso de MP<sub>10</sub> es 15.7

$\mu\text{g Kg}^{-1}$  por día. Los valores de DR ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) son calculados a partir de la siguiente expresión (11, 12):

$$Dose\ Rate\ (DR) = \frac{IR}{BW} \int_0^8 C(t)OF(t)dt$$

Donde IR ( $\text{m}^3$  día, 8.9) y BW (peso corporal, 70 kg), C(t) es la concentración de MP<sub>10</sub> en  $\mu\text{g m}^{-3}$  y OF(t) es el factor de ocupación (porcentaje de trabajadores que puedan estar en la PyME en un intervalo de tiempo dado, en este caso jornada laboral de 8 horas).

En la Tabla 7.6 se muestran los valores de HR obtenidos para las PyMEs estudiadas.

<b>Ambiente intramuros</b>	<b>DR</b>	<b>HR</b>	<b>Fuente</b>
Taller de electromecánica y pintura	353.3	22.5	Esta Tesis
Laboratorios de análisis químicos	200.4	12.8	Esta Tesis
Taller textil	130.8	8.3	Esta Tesis

Tabla 7.6. Valores de DR y HR en diferentes ambientes intramuros

En la tabla 7.7 se muestran los valores de HR calculados bajo la suposición de una disminución del 70 % en la concentración de MP<sub>10</sub>.

<b>Ambiente intramuros</b>	<b>DR</b>	<b>HR</b>	<b>Fuente</b>
Taller de electromecánica y pintura	106.0	6.8	Esta Tesis
Laboratorios de análisis químicos	60.1	3.8	Esta Tesis
Taller textil	39.2	2.5	Esta Tesis

Tabla 7.5. Valores de DR y HR en diferentes ambientes intramuros luego de suponer disminución del 70% de su concentración



Teniendo en cuenta los valores calculados se puede observar que el taller de electromecánica y pintura es el que da el peor valor, siendo dos veces más grande que el de laboratorios de análisis químicos y casi triplicando el valor calculado para el taller textil.

Si se comparan con los niveles permitidos de  $MP_{10}$  para la OSHA (13) y la EPA (14) y calculando los respectivos HR se obtienen los valores de 74.5 y 2.2 respectivamente, observándose que en los tres casos los valores de HR de las PyMEs estudiadas se encuentran por debajo del nivel de la OSHA pero muy por encima del nivel de la EPA.

Al suponer una disminución del 70% de los niveles de  $MP_{10}$  al aplicar el sistema catalítico estudiado en esta tesis, se observan que los valores de HR se acercan a los niveles permitidos por la EPA siendo el valor del taller textil levemente superior al permitido.

#### **7.4. Referencias bibliográficas.**

- 1) IPCS, 2000. IPCS, International Programme on chemical safety. Environmental Health criteria 214: Human Exposure Assessment. World Health Organization, Geneva, 2000. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc214.htm>.
- 2) Hoddinott, K., Lee, A., 2000. Chemosphere 41, 77-84.
- 3) Muller, E., Diab, R., Binedell, M., Hounsom, R., 2003. Atmos. Environ. 37, 2015-2022.
- 4) Guo, H., Lee, S.C., Chan, L.Y., Li, W.M., 2004. Environ. Res. 94, 57-66.
- 5) Colman Lerner J.E., Sanchez E.Y., Sambeth J.E., Porta A.A., 2012. Atmospheric Environment 55: 440-447.
- 6) Castro, M., 1998. Control of breathing. In: Berne, R.M., Levy, M.N. (Eds.), Physiology, 4th ed. Mosby, St. Louis.
- 7) Miller, G., Fortney, P., Lantos, T., Thompson, M., Pelosi, N., Eshoo, A., Lee, B., Woolsey, L., 1999. Exposure to hazardous air pollutants in the San Francisco Bay area. Available at. <http://georgemiller.house.gov/airreport.html>.

- 8) Yimrungruang D., Cheevaporn V., Boonphakdee T., Watchalayann P., Helander H.F., 2008. *EnvironmentAsia* 2, 21-29.
- 9) Payne-Sturges D.C., Burke T.A., Breyse P., Diener-West M., Buckley T.J., 2004. *Environmental Health Perspectives*, volume 112, number 5.
- 10) Sarigiannis D.A., Karakitsios S.P., Gotti A., Liakos I.L., Katsoyiannis A., 2011. *Environment International* 37, 743–765.
- 11) Kalaiarasan, M., Balasubramanian, R., Cheong, K.W.D., Tham, K.W., 2009. *Building and Environment* 44, 1493-1500.
- 12) Castro D., Slezakova K., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M., Morais S., Pereira M., 2011. *Atmospheric Environment* 45: 1799-1808.
- 13) OSHA (Occupational Safety and Health Standards), Standard-29 CFR. [http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owastand.display\\_standard\\_group?p\\_toc\\_level=1&p\\_part\\_number=1910](http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owastand.display_standard_group?p_toc_level=1&p_part_number=1910).
- 14) US EPA, Federal Register / Vol. 71, No. 200 / Tuesday, October 17, 2006 / Rules and Regulations. <http://www.epa.gov/air/criteria.html>.

## **Capitulo 8. Conclusiones.**



En la actualidad, los compuestos orgánicos volátiles representan un factor determinante en la contaminación del aire y en la salud humana. Por ello, es fundamental disponer de métodos sencillos y accesibles para su seguimiento y determinación analítica.

En cuanto al monitoreo, el uso de sistemas pasivos, tales como 3M 3500 permite un muestreo simple dando niveles promedios de exposición durante períodos relativamente prolongados (30 días) con niveles de sensibilidad adecuados para controlar el cumplimiento de la legislación vigente. Para la determinación analítica, es necesario disponer de una metodología apropiada para la desorción y la cuantificación de los COVs presentes en el monitor. En este sentido, se optimizó una metodología analítica que permitió la adecuada separación y resolución de una mezcla de 23 compuestos orgánicos volátiles, de los cuales sólo el par etilbenceno - m-xileno no podía ser resuelto en un breve periodo de tiempo (36 minutos). Por otro lado, mediante una simple técnica de extracción de la matriz del monitor usando diclorometano: metanol (50:50) permitió obtener recuperaciones superiores a 66% a excepción del estireno (25,4%), con desviaciones estándar por debajo de 5%.

El muestreo intramuros reveló que los altos niveles de compuestos orgánicos volátiles están asociados con los lugares donde los disolventes se utilizan con frecuencia, ya sea para la dilución de pintura o la limpieza de piezas mecánicas (Taller de electromecánica y pintura, “TERP”), o como disolventes de las tintas y / o de tóner utilizados en procesos de impresión gráfica (centros de fotocopiado), y también por su uso en procesos químicos (cloroformo en laboratorios de análisis químicos).

Respecto a la evaluación de riesgo para la salud, los resultados mostraron un riesgo de desarrollo de cáncer a lo largo de toda la vida (LCR) para el benceno y el tricloroetileno mayor en el TERP respecto a los otros ambientes interiores analizados, y

el mismo patrón para el cloroformo en los laboratorios de análisis químico. Sin embargo, cuando se comparan estos niveles elevados con otros resultados publicados para procesos productivos similares, sus magnitudes son equivalentes. En referencia al cociente de peligro (HQ), los valores obtenidos mostraron que sólo en el TERP se obtuvieron valores superiores a 1 para el tolueno y xilenos, y en el caso de los laboratorios de análisis químicos, sólo tienen valores superiores a 1 para cloroformo.

Es importante comparar los resultados obtenidos en este estudio con la legislación de protección de los trabajadores (PEL y TVL), donde en el caso del TERP (n-hexano, metiletilcetona, metilisobutilcetona, cloroformo, benceno, tolueno, xileno y estireno) y, los laboratorios de análisis químicos (sólo el cloroformo), los niveles están cerca de los límites aconsejados por la OSHA y ACGIH. En lo que respecta al material particulado se observa que los niveles en las PyMEs estudiadas son muy superiores a los ambientes interiores comunes (casa, oficina, etc.) y por encima de los niveles permitidos por la EPA de los EE.UU. y la OSHA. Al evaluar el riesgo asociado con la exposición de MP<sub>10</sub> "HR" demuestra que están por encima de los niveles óptimos (<1), siendo los peores escenarios el TERP que excede los niveles ideales en 22,5 veces, seguido por los laboratorios de análisis químicos (12,5 veces superior al ideal) y, finalmente, encontró que el taller textil excede el nivel ideal en 8,3 veces.

Estos hechos demuestran la importancia del uso de tecnologías para la reducción completa de los niveles de estas sustancias cancerígenas y no cancerígenas, así como los niveles de material particulado, para mitigar su impacto en la salud del trabajador y su venteo a la atmósfera, logrando niveles de contaminación coherentes (LCR, HQ, HR) con los criterios de la OMS, la EPA de EE.UU. y la OSHA para proteger la salud pública.

En cuanto a los niveles de compuestos orgánicos volátiles extramuros se evidencia en los últimos 5 años una disminución significativa en la zona industrial asociada con una reducción de los niveles de emisiones fugitivas y difusas de las industrias petroquímicas y refinerías de la zona de Ensenada. Esta reducción tiene un impacto significativo en los niveles intramuros de compuestos orgánicos volátiles en la región industrial y los niveles extramuros de las emisiones urbanas de la región siendo la fuente predominante los vehículos (BTEX). El aumento y la mejora de la calidad de vida en la región de control han dado lugar a un incremento en los niveles de compuestos orgánicos volátiles no industriales (terpenos, hidrocarburos clorados) en ambientes intramuros, mientras que el fuerte aumento de vehículos, un incremento de BTEX. El análisis de las correlaciones entre los compuestos B/E y T/E confirma que el tráfico vehicular es la principal fuente de emisiones en las zonas urbanas y control. En cuanto a los compuestos orgánicos volátiles en la zona industrial, el análisis de las correlaciones y las relaciones de BTEX muestran la presencia de múltiples fuentes de emisión.

Respecto del material particulado ( $MP_{10}$  y  $MP_{2.5}$ ), se observa mayores concentraciones en la zona industrial, seguida por la urbana y la residencial. También se evidencia que los niveles de material particulado ( $MP_{10}$ ) han disminuido levemente en la región industrial pero se han incrementado en las regiones urbana y residencial. Respecto al  $MP_{2.5}$  sólo se observa un claro aumento en la región residencial, asociado al incremento significativo del tráfico vehicular en dicha zona.

Este estudio ha mostrado que los sistemas basados en Ce (Ce/B y Ce/Mn/B) y el mixto de Pt y Mn (Pt/Mn/B) poseen una muy buena actividad catalítica.

Se logró a partir de simples modificaciones en un extractor de aire comercial, colocando a su salida un tubo de ventilación con un dispositivo catalítico, la destrucción

de una mezcla disolvente que consiste de MEK, cloroformo, tolueno y xilenos. El orden de actividad en la combustión de los COVs no clorados presentes en la mezcla fue:

Para la MEK se invierte el orden de reactividad, siendo los catalizadores que contienen Ce los más reactivos:



El orden de reactividad para el Tolueno es el siguiente:



Finalmente para los xilenos los sólidos que contienen Ce:



Respecto al cloroformo el orden de actividad cambia siendo el siguiente:



No obstante, todos los catalizadores (a excepción del sistema Mn/B) son capaces de reducir las emisiones de compuestos clorados a la atmósfera (%C > 65%) a temperaturas en el rango 255-295 °C.

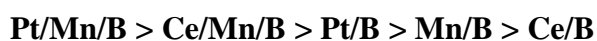
No se observó diferencias significativas en la actividad de los catalizadores frente a los COVs individuales o en mezclas, detectándose en todos los casos como producto de la combustión CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y en el caso del cloroformo se detectó la formación de ClH.

Los valores de las emisiones de COVs luego de la utilización de los catalizadores de Ce/B, Ce/Mn/B, Pt/Mn/B y Pt/B están por debajo del límite de emisión permitido por la EPA para compuestos orgánicos volátiles señalados en actividades tales como imprentas, limpieza de superficie, y la fabricación de productos farmacéuticos, que es 20 mg C N<sup>-1</sup> m<sup>-3</sup>. De acuerdo con estos resultados, desde el punto de vista de las emisiones, se puede observar que los sólidos Ce/B, Ce/Mn/B y Pt/Mn/B son catalizadores prometedores para este tipo de mezclas de disolventes, más prometedor



aún es el hecho de poder sustituir el Platino (altamente costoso) por el Ce (más económico).

Al evaluar los mismos catalizadores en la oxidación de carbón activado (como modelo de material particulado) se evidenció nuevamente que los sistemas bimetálicos son los más eficientes logrando las menores temperaturas de combustión siendo el orden de reactividad el siguiente:



El sistema estudiado, extractor-catalizador, ha demostrado un uso potencial para las pequeñas empresas que cuentan con sistemas de purificación de aire de este tipo, evitando así las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y material particulado al medio ambiente.

Este tipo de sistema catalítico es aplicable para reducir los contaminantes orgánicos en el aire interior, antes de ser liberados a la atmósfera, y se evidencia su potencialidad en el control de la emisión de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera por las pequeñas empresas al evaluar su impacto respecto al calentamiento global a través de su emisión equivalente en CO<sub>2</sub> al cabo de 1 año observando una clara disminución al comparar el efluente gaseoso con y sin tratamiento catalítico.

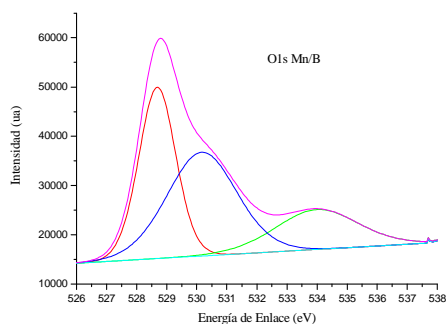
A manera de conclusión puede decirse que a partir de los resultados obtenidos: (i) catalizadores mixtos soportados sobre estructuras monolíticas cerámicas colocados en la salida de un extractor de aire típico de una PyME, en donde se eliminan COVs y (ii) el uso de un intercambiador de calor para favorecer el ahorro de energía, permiten señalar que se ha desarrollado un sistema con un potencial interesante de transferencia tecnológica que permite reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en más del 60% en un año en una pequeña empresa.



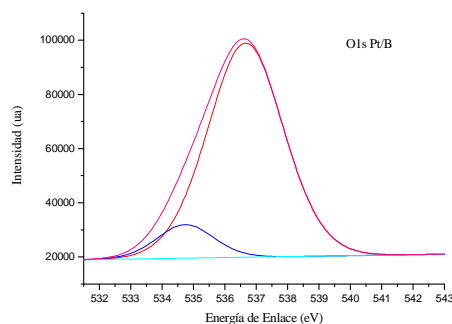
## **Apendice 1. Espectros XPS de los catalizadores soportados**



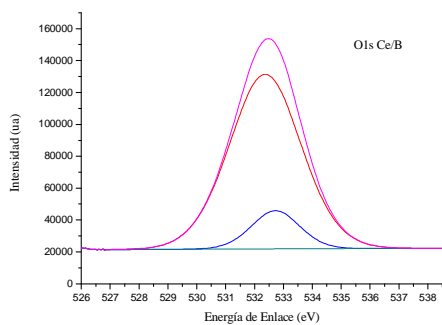
A continuación se muestran los espectros XPS obtenidos para los diferentes catalizadores estudiados (Figuras A1.1 a A1.5).



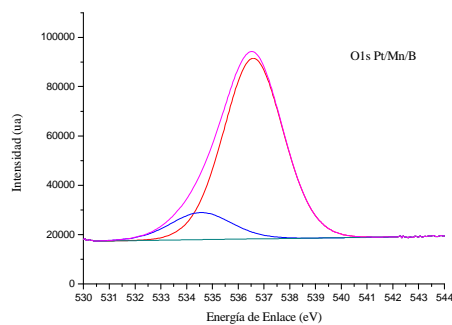
(a)



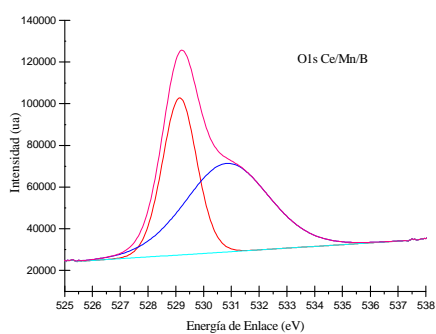
(b)



(c)



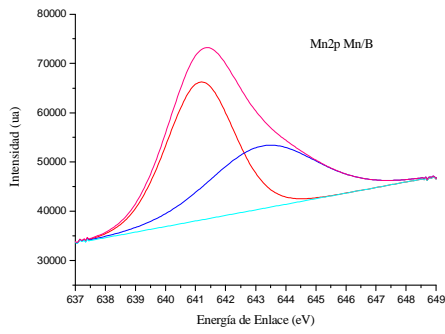
(d)



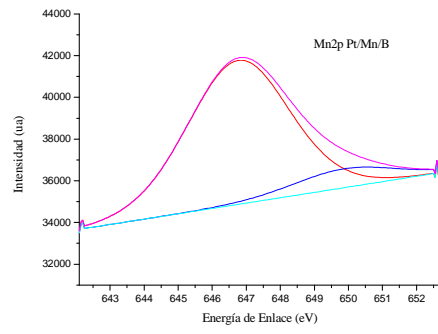
(e)

Figura A1.1. Espectros de O1s de los catalizadores soportados:

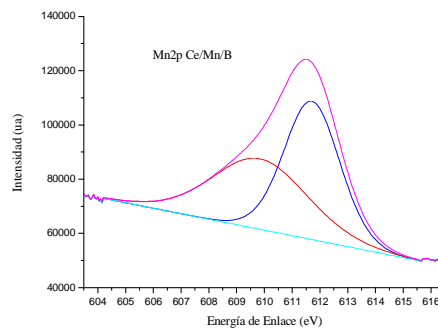
(a) Mn/B; (b) Pt/B; (c) Ce/B; (d) Pt/Mn/B; (e) Ce/Mn/B



(a)



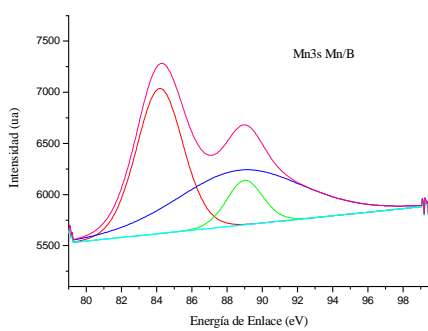
(b)



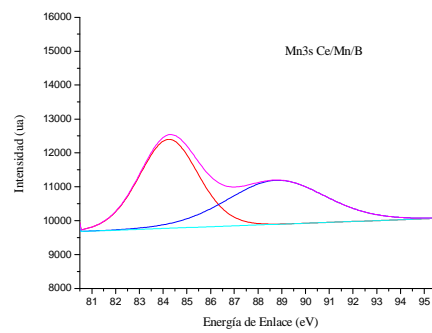
(c)

Figura A1.2. Espectros de Mn 2p de los catalizadores soportados:

(a)Mn/B; (b) Pt/Mn/B; (c) Ce/Mn/B



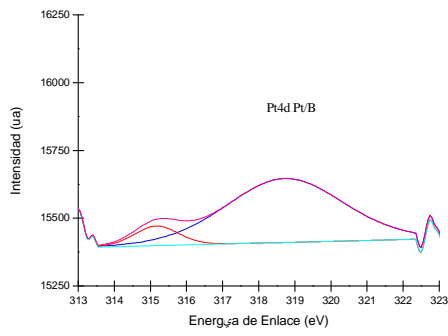
(a)



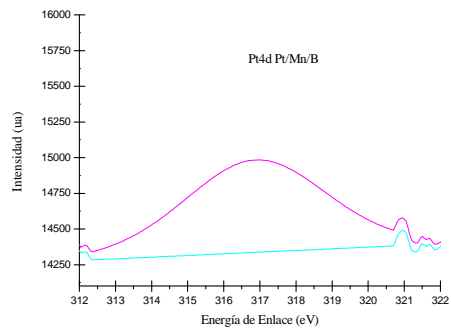
(b)

Figura A1.3. Espectros de Mn 3s de los catalizadores soportados:

(a)Mn/B; (b) Ce/Mn/B



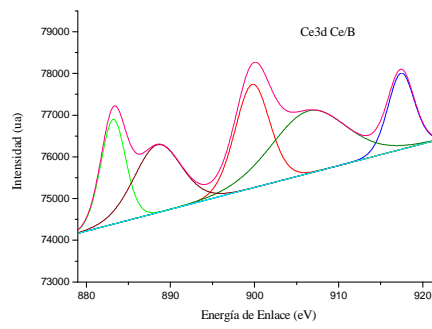
(a)



(b)

Figura A1.4. Espectros de Pt 4d de los catalizadores soportados:

(a)Pt/B; (b) Pt/Mn/B



(a)

Figura A1.5. Espectro de Ce 3d del catalizador soportado Ce/B