



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Evaluación de catalizadores de NiCoMn reciclados de baterías de notebook para la conversión de mezcla de biogás sintético a gas de síntesis a través de la reacción de reformado seco y en la pirolisis catalítica de polipropileno

Tesista: Franco Dubois

Director/a: Jorge Sambeth

Codirector/a: Andrés Peluso

Año: 2023

Agradecimientos

Mi profundo agradecimiento hacia mis directores: el Dr. Jorge Sambeth y el Dr. Andrés Peluso por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo en el CINDECA, institución que me permitió formarme y con la cual estoy muy agradecido de pertenecer en sus 50 años de trayectoria.

Mi profundo agradecimiento también a mi grupo de trabajo: Esteban, Toto, Victoria, Milagros, Nacho, Cynthia y Guillermo. De todos he aprendido valiosas cosas: a ser paciente, a no opinar sobre lo que no se sabe, a intercambiar experiencias, a atacar los problemas en grupo y a debatir ideas sobre el funcionamiento del mundo que habitamos.

Mi profundo agradecimiento a la Universidad Nacional de La Plata, La Facultad de Ciencias Exactas y al CONICET: Instituciones públicas de un valor inestimable que buscan alcanzar el -no menor- ideal de lograr una sociedad más informada y crítica con la realidad de su entorno, más diversificada en su pensamiento y con mayores oportunidades.

Mis agradecimientos a los científicos y trabajadores de los institutos CINDECA, Laboratorio UPL, INIFTA, CETMIC, IFLP, INCAPE y Exactas UBA por ayudarme en mi formación, y principalmente en la disposición y colaboración en varias de las técnicas utilizadas para este trabajo. Mención especial a la colega Florencia Volpe y al grupo del Dr. Pompeo del CINDECA por su buena predisposición para los ensayos requeridos en este trabajo. Eternamente agradecido.

Mi profundo agradecimiento a mi familia: mamá y papá gracias por entender mis eternas divagaciones, excesos y explicaciones sobre cualquier tema. Gracias por darme todo lo necesario para afrontar y dedicar mi tiempo en esta empresa modesta que llamamos *investigar* (empresa similar a lo que todo niño realiza cuando rompe una cosa y la observa en silencio para *ver qué paso, qué tiene, cómo funciona, qué le pasa si...* pero un poco más sofisticado)

Gracias a mis hermanas Lia y Made: compañeras de convivencia durante largo tiempo y con las cuales siempre puedo contar. Los quiero mucho.

Mi profundo agradecimiento a mi grupo de amigos *-la casteada-* por ser el apoyo moral, humorístico y crítico en todo este tiempo. Difícil tarea intentar resumir lo que siento por su amistad, por lo que me voy a escudar citando al maestro:

“Los amigos son esa familia que elegimos para recorrer el camino de la vida. Hay amistades fugaces, amistades de la infancia, amistades para toda la vida. Es un concepto enorme, maravilloso y tan difícil de abordar, que nos cuesta hacerlo con unas palabras”

Si hay una frase interesante que he aprendido a tener en cuenta en estos años (y que leí del personaje menos esperado para nuestra disciplina) y estimo loable para -no solo- la práctica científica, dicta lo siguiente:

“El objetivo es proceder poco a poco, para introducir modificaciones que, si no son suficientes para alcanzar soluciones, por lo menos lo sean para cambiar los datos del problema”

Es ese *poco a poco*, que uno aprende con el tiempo al emprender un trabajo de investigación. Aprende a ser cauto con los resultados, a no dar nada por sentado, a continuar con la inquisición en la búsqueda por destilar explicaciones más adecuadas con los datos de un problema.

¡Muchas Gracias!

RESUMEN

En este trabajo de Tesis se llevó a cabo el estudio y evaluación de catalizadores sólidos obtenidos a partir del reciclado hidrometalúrgico de baterías ión-litio agotadas (LIBs), utilizando una solución de lixiviado conteniendo nitratos de los metales Ni, Co, Mn y Li como punto de partida en la preparación de catalizadores soportados mediante impregnación sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con 1-3% Ce, con la finalidad de evaluar su desempeño en las reacciones de Reformado Seco de Metano (DRM) y en la Pirólisis Catalítica de polipropileno (PP).

Los catalizadores fueron estudiados mediante distintas técnicas de caracterización: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Isoterma de adsorción/desorción de N_2 (BET), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) y Titulación Potenciométrica con n-butilamina.

Se los evaluó en la reacción DRM a 600°C y 800°C en un reactor tubular de cuarzo a presión atmosférica, presentando valores de conversión comparables a los reportados para sistemas catalíticos convencionales y condiciones similares. Entre los sólidos preparados a partir de los lixiviados la actividad catalítica observada a 600°C fue de $X_{\text{CH}_4}=46\%$, $X_{\text{CO}_2}=43\%$, $\text{H}_2/\text{CO}=0,91$, y en el caso de los catalizadores preparados con sales comerciales de los mismos metales $X_{\text{CH}_4}=55\%$, $X_{\text{CO}_2}=58\%$, $\text{H}_2/\text{CO}=0,94$. En ambos casos se obtuvieron buenas relaciones H_2/CO , que las vuelven de interés en procesos industriales como la síntesis Fischer-Tropsch. Entre las diferencias de actividad de los catalizadores preparados con lixiviado se plantea el rol del litio y su capacidad de formar distintas fases con el soporte y los demás metales presentes, aportando una morfología particular a la superficie de los catalizadores observada por SEM, la cual se asignó a la fase LiAlO_2 . El dopado del soporte con Ce logró mejorar la actividad catalítica de forma notable de estos catalizadores, aumentando la conversión de metano en hasta un 50% para un 3% p/p de Ce.

Para los ensayos de DRM a 800°C se probó un catalizador preparado con lixiviado y soporte dopado con 3% de Ce. Se hallaron elevadas conversiones ($X_{\text{CH}_4}=98\%$, $X_{\text{CO}_2}=85\%$, a las 5 h), pero una rápida desactivación a partir de las 10 h de reacción, posiblemente asociada al sinterizado de las partículas de Ni^0 por las altas temperaturas y/o una baja dispersión del Ni.

Los ensayos de la Pirólisis Catalítica de PP se realizaron en un reactor en dos etapas: una primera donde ocurre la pirolisis térmica a 500°C , utilizando PP proveniente de bandejas de alimentos, y una segunda con un reactor catalítico donde ocurre el craqueo de la fracción pirolizada. La fracción líquida condensada fue recolectada a la salida del segundo reactor y analizada mediante cromatografía gaseosa. En la pirolisis térmica del PP se observó predominancia de los cortes pesados (94% Diesel), y el resto Kerosene. La incorporación de un sólido en el reactor catalítico aumentó notablemente el craqueo de la corriente pirolizada. El soporte de Al_2O_3 utilizado generó un aumento en la proporción de Naftas (24%), lo cual puede explicarse por su marcado carácter ácido. El dopado con metales de transición como Ni, Co y Mn genera una mayor proporción hacia cortes livianos como Kerosene (K) y Naftas (GRO), obteniéndose valores cercanos al 83-85% tanto para los catalizadores preparados con sales comerciales de Ni, Co y Mn, como para los preparados con lixiviado de LIBs. Al aumentar la cantidad de lixiviado sobre el soporte, se observó una mayor selectividad hacia compuestos de C10, mientras que en el caso del catalizador de sales comerciales se dio un aumento de compuestos de C11 y C13. Estos

resultados se fundamentan en la sinergia entre la cantidad de sitios ácidos presentes, y principalmente en la distribución del tamaño de poros de cada catalizador.

Entre la distribución de cortes hallados en todos los catalizadores se detectaron alcoholes terminales que podrían ser atribuidos a enlaces peróxido (-O-O-) originados por una contaminación por oxígeno durante el proceso de polimerización, o bien a partir de los óxidos y espinelas formadas en la estructura de los sólidos, que colaboran aportando oxígenos de red, dado que el mecanismo de pirolisis es radicalario y por escisiones de cadena, el cual aporta especies $H^{e(+)}$ y $C^{e(-)}$ con densidades de carga que pueden interactuar con el catalizador.

Estos resultados nos aportan alternativas al reciclado de LIBs, las cuales son dispositivos de un uso ubicuo y cada vez con mayor predominio en nuestro día a día, por lo que buscar alternativas que revaloricen los materiales que los componen es de gran importancia socioambiental.

ABSTRACT

In this thesis work, the study and evaluation of solid catalysts obtained from the hydrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) was carried out, using a leachate solution containing nitrates of the metals Ni, Co, Mn and Li, as a starting point in the preparation of supported catalysts by impregnation on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ doped with 1-3% Ce, in order to evaluate their performance in Dry Reforming of Methane (DRM) reaction and Catalytic Pyrolysis of polypropylene (PP).

The catalysts were studied using different characterization techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM), N_2 adsorption/desorption isotherm (BET), Temperature Programmed Reduction (TPR), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) and Potentiometric Titration with n-butylamine.

They were evaluated in the DRM reaction at 600°C and 800°C in a quartz tubular reactor at atmospheric pressure, presenting conversion values comparable to those reported for conventional catalytic systems and similar conditions. Among the solids prepared from the leachates, the catalytic activity observed at 600°C was $X_{CH_4} = 46\%$, same metals $X_{CH_4} = 55\%$, $X_{CO_2} = 58\%$, $H_2/CO = 0,94$. In both cases, good H_2/CO ratios were obtained, which make them of interest in industrial processes such as the Fischer-Tropsch synthesis. Among the differences in activity of the catalysts prepared with leachate, the role of lithium and its ability to form different phases with the support and the other metals present arises, providing a particular morphology to the surface of the catalysts observed by SEM, which is assigned to the $LiAlO_2$ phase. Doping the support with Ce managed to significantly improve the catalytic activity of these catalysts, increasing the methane conversion by up to 50% for 3%wt. Ce.

For the DRM tests at 800°C, a catalyst prepared with leachate and support doped with 3%wt. Ce was tested. High conversions were found ($X_{CH_4} = 98\%$, $X_{CO_2} = 85\%$, at 5 h), but rapid deactivation after 10 h of reaction, possibly associated with the sintering of the Ni^0 particles due to high temperatures and/or low dispersion of Ni.

The PP Catalytic Pyrolysis tests were carried out in a reactor in two stages: a first where thermal pyrolysis occurs at 500°C, using PP from food trays, and a second with a catalytic reactor where cracking of the pyrolyzed fraction takes place. The condensed liquid fraction was collected at the outlet of the second reactor and analyzed by gas chromatography. In the thermal pyrolysis

of PP, the predominance of heavy cuts is controlled (94% Diesel), and the rest Kerosene. The incorporation of a solid into the catalytic reactor notably increased the cracking of the pyrolyzed stream. The Al_2O_3 support generated an increase in the proportion of gasoil (24%), which can be explained by its marked acid character. Doping with transition metals such as Ni, Co and Mn generates a greater proportion towards light cuts such as Kerosene (K) and Naphtha (GRO), obtaining values close to 83-85% for both the catalysts prepared with commercial salts of Ni, Co and Mn, as for those prepared with LIBs leachate. By increasing the amount of leachate on the support, a greater selectivity towards C10 compounds was obtained, while in the case of the commercial salts catalyst there was an increase in C11 and C13 compounds. These results are based on the synergy between the amount of acid sites present, and mainly on the pore size distribution of each catalyst.

Among the distribution of cuts found in all the catalysts, terminal alcohols were detected that could be attributed to peroxide bonds (-O-O-) caused by oxygen contamination during the polymerization process, or from the oxides and spinels formed in the solids, which collaborate by providing network oxygens, given that the pyrolysis mechanism is radical and by chain scissions, which provides $\text{H}^{\oplus(+)}$ and $\text{C}^{\ominus(-)}$ species with charge densities that can interact with the catalyst.

These results provide us with alternatives to recycling LIBs, which are devices with ubiquitous use and increasingly prevalent in our daily lives, so seeking alternatives that revalue the materials that make them up is of great socio-environmental importance.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN: EL PROBLEMA DE LOS GASES DE EFECTO INVERNADERO Y LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

1. INTRODUCCIÓN: CAMBIO CLIMÁTICO PROBLEMÁTICA Y ALTERNATIVAS	10
1.1 ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA EL CONTROL GEI	12
1.2 REFORMADO SECO DE METANO	15
1.2.1 CATALIZADORES PARA REFORMADO CONSIDERACIONES Y PROBLEMÁTICAS	17
1.2.2 RESIDUOS PLÁSTICOS: PROBLEMÁTICA Y RECICLADO.....	20
1.2.3 PIRÓLISIS CATALÍTICA.....	23
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	25

CAPÍTULO 2. RESIDUOS ELECTRÓNICOS: PROBLEMÁTICA Y RECICLADO

2.1. RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS.....	31
2.1. BATERÍAS DE IÓN-LITIO	
2.2.1 IMPORTANCIA HISTÓRICA	32
2.2.1.1 PROBLEMÁTICA SOCIOAMBIENTAL.....	33
2. CONCEPTOS DE QUÍMICA VERDE	36
2.2 OBJETIVOS	37
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	38

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
3.1 OBTENCIÓN DE LIXIVIADO DE BATERÍAS IÓN-Li.....	41
3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	42
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	43
3.3.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA	43
3.3.2 DETERMINACIÓN DE SUPERFICIE ESPECÍFICA	44
3.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	44
3.3.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRICA DE RAYOS X.....	45
3.3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: SEM-EDS.....	46
3.3.6 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H ₂ (TPR).....	46

3.3.7 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA	47
3.4 REFORMADO SECO DE METANO: CONDICIONES DE REACCIÓN.....	47
3.5 PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO: CONDICIONES DE REACCIÓN....	49
BIBLIOGRAFÍA	52

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4. RESULTADOS	54
4.1 LIXIVIACIÓN DE BATERIAS ION-Li.....	54
4.2. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS	
4.2.1 COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES TEXTURALES	56
4.2.1.1 RESULTADOS ISOTERMA DE ADSORCIÓN Y MÉTODO BET	58
4.2.2 RESULTADOS DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	69
4.2.2.1 CATALIZADORES PREPARADOS CON LIXIVIADO.....	69
4.2.2.2 CATALIZADORES DOPADOS CON CERIO.....	72
4.2.2.3 ESTIMACIÓN DEL TAMAÑO PROMEDIO DE CRISTAL.....	74
4.2.3. RESULTADOS MICROSCOPIA ELECTRÓNICA SEM.....	75
4.2.3.1 CATALIZADORES PREPARADOS CON LIXIVIADO	75
4.2.3.2 CATALIZADORES DOPADOS CON CERIO.....	81
4.2.3.3 ANÁLISIS EDS.....	83
4.2.4 RESULTADOS XPS.....	84
4.2.4.1 CATALIZADORES PREPARADOS CON LIXIVIADO	84
4.2.4.2 CATALIZADORES DOPADOS CON CERIO	92
4.2.4.3 ANÁLISIS DE LA REGIÓN DEL O 1s.....	97
4.2.4.4 ANÁLISIS CUANTITATIVO	99
4.2.5. RESULTADOS REDUCCIÓN CON H ₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA	
4.2.5.1 CATALIZADORES PREPARADOS CON LIXIVIADO	100
4.2.5.2 RESULTADOS H ₂ -TPR CATALIZADORES DOPADOS CON CERIO	102
BIBLIOGRAFÍA	105

CAPÍTULO 5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

5.1 REFORMADO SECO DE METANO A BAJAS TEMPERATURAS	111
5.1.1 REFORMADO A 600°C CON CATALIZADORES COMERCIALES Y CON LIXIVIADO.....	111
5.1.2 REFORMADO CON CATALIZADORES DOPADOS CON CERIO	115
5.2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DEL REFORMADO A 600°C.....	119
5.3 REFORMADO SECO DE METANO A ALTA TEMPERATURA.....	123

5.3.1 RESULTADOS DEL REFORMADO A 800°C.....	125
BIBLIOGRAFÍA	129

CAPÍTULO 6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO	133
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	146

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES	149
--------------------	-----

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN: EL PROBLEMA DE LOS GASES
DE EFECTO INVERNADERO Y LOS RESIDUOS
PLÁSTICOS

1. INTRODUCCIÓN

CAMBIO CLIMÁTICO: PROBLEMÁTICA Y ALTERNATIVAS

Según la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, entendemos por **cambio climático** al “cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana, que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante períodos de tiempo comparables” [1]. Entre las causas del mismo se destaca el **Efecto Invernadero**, el cual está ligado a la acumulación y retención de gases en la atmósfera tales como vapor de agua, óxidos de nitrógeno (NO_x), metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), los cuales presentan la particularidad de absorber la radiación electromagnética de la región infrarroja que reemite la tierra hacia el espacio, generando una retención del calor en la atmósfera, tal y como sucede al utilizar un recubrimiento en un invernadero. Si bien estos gases de efecto invernadero (GEI) presentan variaciones naturales en su concentración atmosférica, es debido al aporte de la actividad humana de los últimos dos siglos que encontramos mayores niveles de emisión sin precedentes históricos, principalmente desde las revoluciones industriales del siglo XVIII y las transformaciones asociadas a este nuevo modo de producción que predomina hasta la actualidad. El asombroso desarrollo de las fuerzas productivas de los últimos siglos se debe en gran medida al uso de combustibles fósiles como fuentes de energía y como materia prima en la producción de diversos compuestos químicos esenciales en la producción de infinidad de materiales y productos que utilizamos en nuestras actuales sociedades complejas.

El asombroso desarrollo industrial de estas sociedades complejas está anclado a la capacidad de producción de energía, la cual ha ido cambiando históricamente en sus fuentes, pero manteniéndose una matriz principal fuertemente dependiente de combustibles fósiles (carbón, gas y petróleo). A lo largo del tiempo esta matriz ha ido incorporando lentamente otras fuentes alternativas como la energía nuclear, hidroeléctrica, eólica, solar y la bioenergía.

En la **Figura 1.1** se muestran estadísticas mundiales sobre el desarrollo de cada una de estas fuentes de energía para la producción de electricidad desde el año 2000 hasta el 2021, donde puede observarse una incipiente transición hacia fuentes renovables (eólica y solar), pero sobre una matriz primordialmente dependiente de fuentes no renovables.

1. INTRODUCCIÓN: EL PROBLEMA DE LOS GASES DE EFECTO INVERNADERO Y LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

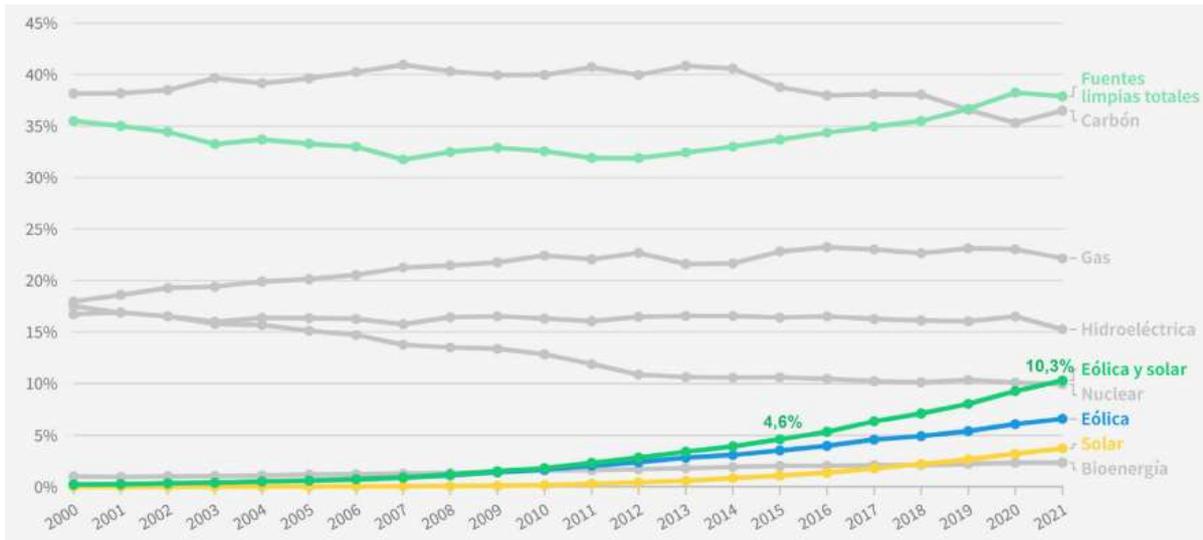


Figura 1.1: Participación de la generación de electricidad mundial por fuente en porcentaje para el período 2000-2021. Fuente: Global Electricity Review de Ember de 2022. (https://ember-climate.org/app/uploads/2022/03/SP_Report-GER22.pdf)

La fuerte dependencia del sistema energético global en fuentes como el carbón y el gas acarrea ciertos problemas debido a la gran generación de GEI asociada.

En Argentina, la capacidad instalada de la matriz energética para el 2021 está compuesta de hasta un 59% en fuentes térmicas (gas natural, petróleo y carbón mineral), un 25% en hidroeléctrica, un 4% en nuclear y el resto en fuentes renovables (eólica, solar y biogás, entre otras) [2]. En la **Figura 1.2** se detallan las contribuciones a la generación de GEI en Argentina para el año 2018, detalladas en el Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero y Monitoreo de Medidas de Mitigación del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible [3].

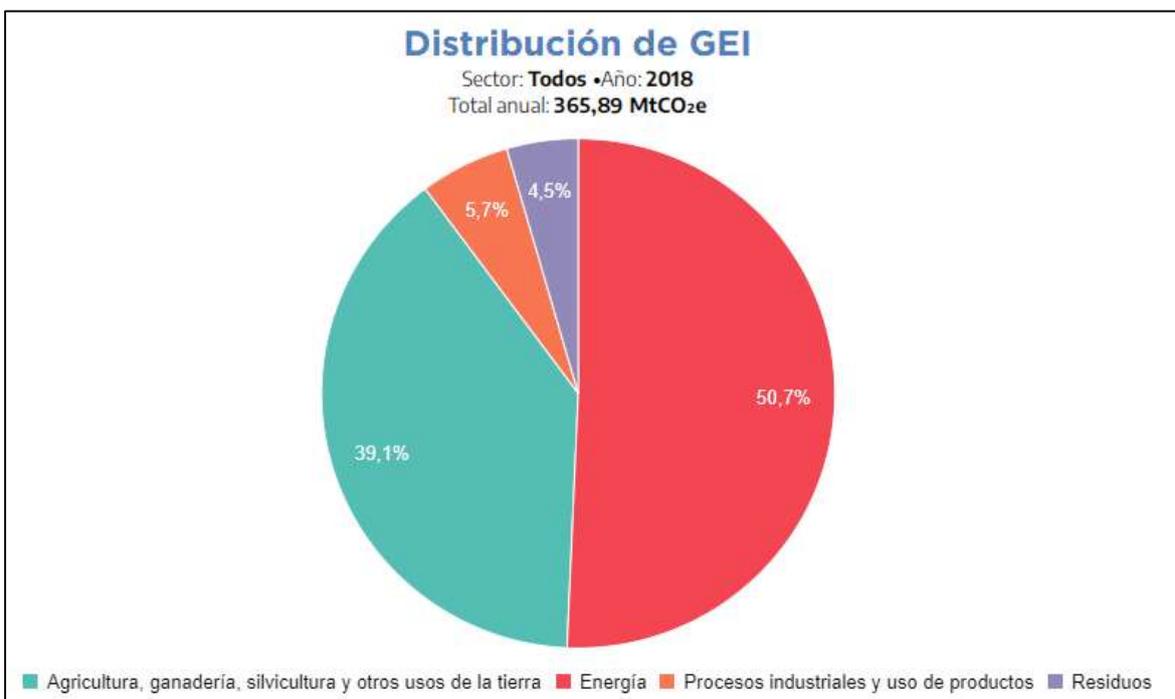


Figura 1.2: Distribución de GEI en Argentina por fuente, expresado en MtCO₂ equivalentes para el año 2018. Fuente: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.

1. INTRODUCCIÓN: EL PROBLEMA DE LOS GASES DE EFECTO INVERNADERO Y LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

Como se observa en el gráfico la principal fuente de GEI en el país se debe a procesos implicados en la generación y consumo de energía, de los cuáles hasta un 94% de los mismos se deben a emisiones de actividades con quema de combustibles, comprendiendo principalmente combustibles fósiles.

Debido a que este tipo de combustibles son los principales responsables de la emisión de GEI, y sumado a que los hidrocarburos se tratan de recursos no renovables, es crucial la búsqueda de posibles sustitutos a esta dependencia de combustibles fósiles. En ese sentido, tratar de conjugar este complejo y diverso modo de producción que nos permita mantener una elevada calidad de vida (comparada con períodos preindustriales), a la vez que minimizar el impacto de los residuos y la contaminación asociada a la producción de bienes y servicios, es una ecuación difícil pero necesaria de balancear para poder garantizar un verdadero desarrollo sostenible.

La Economía Circular es un paradigma reciente que busca congeniar un tipo de producción de bienes y servicios en la cual los residuos generados en los procesos (sean líquidos, sólidos o gaseosos) puedan ser reutilizados y revalorizados en otra parte del mismo u en otros procesos, de modo que se logre aumentar la eficiencia y minimizar el impacto ambiental, extendiendo el ciclo de vida de los productos [4]. Este paradigma busca modificar nuestra concepción predominante sobre la manera en que producimos las cosas, es decir reemplazar el modelo lineal de extracción-producción-deshecho, el cual se basa en la suposición de que los recursos naturales son infinitos y de una supuesta capacidad ilimitada de resiliencia de los compartimentos ambientales, lo cual nos ha generado gran parte de los problemas ambientales conocidos, entre ellos el cambio climático.

La extrema complejidad y escala global de los problemas a los que nos enfrenta el cambio climático (mayor frecuencia de eventos climáticos extremos, sequías, olas de calor, inundaciones) hace que la búsqueda y aplicación de soluciones sean muy desiguales entre las naciones. En el último informe del Panel Intergubernamental del Cambio Climático de la ONU (IPCC) del 2021 [5], se detalla que las emisiones de GEI no parecen estar próximas a controlarse y poder cumplir con el objetivo de no superar los 1,5°C de temperatura global promedio, pero expertos afirman que si logramos reducir las emisiones de carbono a cero para 2050, es muy probable que establezcamos las temperaturas globales en el límite de 1,5° C. Es por ello que una de las principales propuestas para esta problemática radica en mitigar y controlar las emisiones de GEI.

1.1. ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA EL CONTROL DE GEI

De acuerdo con el monitoreo de la concentración de GEI en la atmósfera realizado por la Organización Meteorológica Mundial (WMO), en 2020 las concentraciones de CO₂ y CH₄ fueron de 413,2 ppm y 1,9 ppm, respectivamente. Estos valores representan aumentos del 149% y 262% en su abundancia relativa a los valores preindustriales de estos gases respecto del año 1750 [6]. Si bien la proporción de metano es comparativamente pequeña frente a la de dióxido de carbono, su potencial como gas de efecto invernadero (GWP) es 28-36 veces superior, contribuyendo severamente en el desbalance radiativo de la Tierra.

Ante esta problemática en las últimas décadas se han estudiado y desarrollando alternativas tecnológicas para disminuir y controlar las emisiones de estos GEI. Por un lado, se promueve mejorar la eficacia energética tanto en su generación como en su uso, lo cual produce menos

emisiones por unidad de energía generada. También reducir o anular el contenido de carbono en las fuentes de energía mediante el cambio de combustibles (carbón a gas, gasolina a biocombustibles, etc.), empleando energías sin generación de CO₂ como las energías renovables (biomasa, eólica, solar) o la nuclear. Por último, se promueve secuestrar los GEI generados, ya sea mediante sumideros naturales como en el caso del CO₂ o mediante su captura y almacenamiento, lo cual se conoce comúnmente por sus siglas en español como CAC (Captura y almacenamiento del CO₂). En este sentido existe todo un campo de estudio de materiales para CAC que apunta a separar este gas cuando es generado en la industria y en los procesos de combustión para la generación de energía y transportarlo para su almacenamiento. Este procedimiento presenta ciertos problemas en cuanto al costo energético y la disposición final del producto, ya que en general se trata de obtener diversos minerales del tipo carbonatos, los cuales pueden llegar a presentar un problema por acidificación dependiendo de su deposición final [7].

Debido a la gran incertidumbre respecto de la rapidez y los costos con que puedan adoptarse e introducirse las fuentes renovables a la matriz energética global, y sumado al hecho de que los combustibles fósiles proporcionan más del 80% de la energía que consume el mundo actualmente, es de importancia contar con una tecnología que permita continuar empleando los combustibles fósiles y que a la vez evite el problema de las emisiones de GEI. De ahí el interés por la captura y almacenamiento del CO₂, y por reacciones de aplicación industrial que permitan utilizar GEI en otras cadenas productivas de modo que se evite su liberación a la atmósfera [8].

La conversión catalítica de moléculas tipo C1 (ej.: CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, etc) en la obtención de combustibles y compuestos con valor agregado, son procesos cruciales en el desarrollo de la industria química. En ese sentido, una alternativa que puede aportar valor agregado a la vez que tratar el problema de las emisiones de estos gases, es el estudio de reacciones químicas de interés industrial en donde se logre utilizar GEI en alguna parte del proceso, que de otra manera terminarían en la atmósfera. Debido al aumento de exploraciones en reservas de gas natural no convencional (shale gas), a la producción de biogás y a la necesidad de reducir la dependencia de petróleo crudo, existen diversos procesos de conversión de metano para la obtención de electricidad, combustibles y compuestos químicos. Actualmente el metano se utiliza mayoritariamente en la combustión para generación eléctrica y de calor. La estabilidad de esta molécula y la débil polarización del enlace C-H, hacen que se requieran severas condiciones de reacción para poder utilizarlo en forma directa en la síntesis de combustibles y otros compuestos, por lo tanto, se lo utiliza mayormente en rutas tecnológicamente avanzadas que requieren la conversión indirecta de metano hacia *compuestos plataforma* de gran utilidad para la industria química. En la **Figura 1.3** se detallan diversos procesos de conversión de metano a altas y bajas temperaturas.

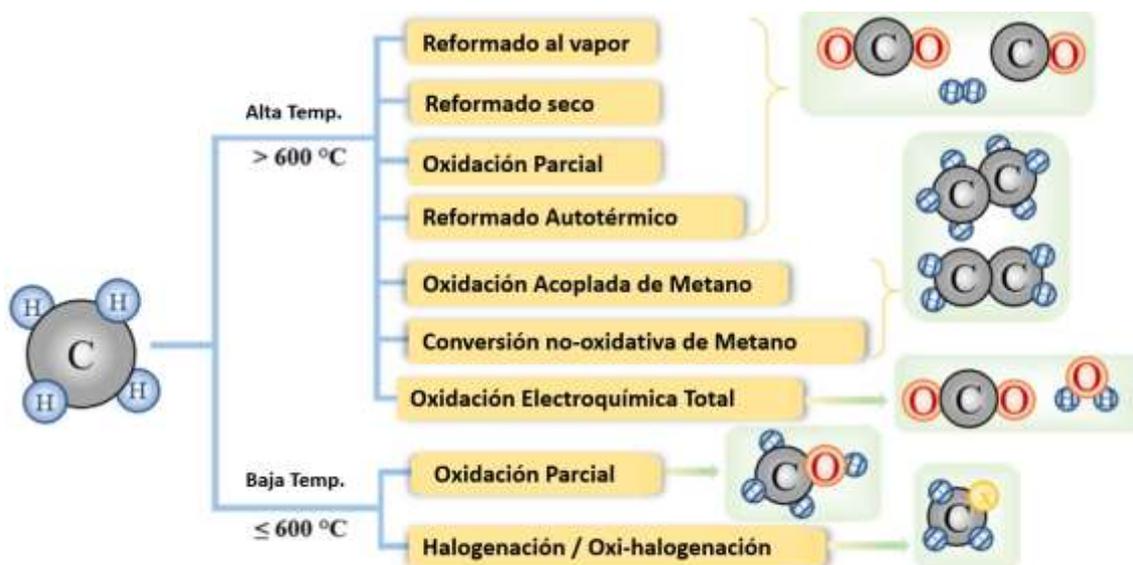
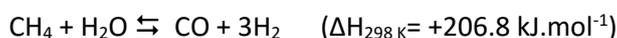


Figura 1.3: Algunos procesos de conversión de metano a bajas y altas temperaturas hacia productos de interés. Fuente: B. Wang et al. 2017 [9]

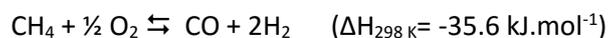
Son de destacarse las reacciones de reformado de metano, en donde el principal producto de interés es **gas de síntesis** (mezcla de H_2 y CO), el cual como su nombre lo indica, es de amplio uso en la industria química como punto de partida para la síntesis de moléculas más complejas y de mayor valor agregado. Entre las reacciones de reformado encontramos las siguientes: El reformado con vapor de agua (*steam reforming of methane*, SRM):



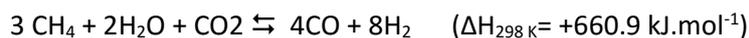
El reformado seco de metano (*dry reforming of methane*, DRM):



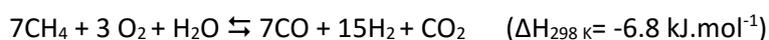
La oxidación parcial de metano (*partial oxidation of methane* POM):



El reformado de metano combinado (seco y húmedo, DRM + SRM):



El reformado auto-térmico (SRM + POM):



Estas reacciones tienen sus particularidades: dependiendo de la relación H_2/CO que se obtenga, tendrá distinta utilidad para procesos posteriores como, por ejemplo, en la síntesis Fischer-Tropsch de hidrocarburos [10]. La reacción de SRM produce una relación H_2/CO de 3:1, mientras que el POM tiene una relación de 2:1 siendo más adecuada para la síntesis F-T, pero teniendo

en cuenta que se trata de un proceso exotérmico, requiere de equipamiento adecuado para soportar altas temperaturas además de contemplar el suministro de O₂. En algunos casos estas reacciones presentan importantes problemas por desactivación de los catalizadores debido a reacciones secundarias que se deben controlar, pudiendo llegar a reducirse este problema en el caso del reformado combinado (DRM + SRM). De entre estas reacciones, el reformado seco de metano (DRM) ha cobrado relevancia debido a que trata con dos importantes gases de efecto invernadero y puede aportar una buena relación H₂/CO. A continuación, analizaremos en detalle esta reacción.

1.2. REFORMADO SECO DE METANO

Esta reacción fue primeramente estudiada por Fischer y Tropsch en 1928, y ha ganado interés en el último tiempo debido a que utiliza como reactivos dos de los principales gases de efecto invernadero: CH₄ y CO₂. Es una reacción llevada a cabo con catalizadores de Ni y Co, para obtener como producto una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), o gas de síntesis. Este tipo de reformado puede ser aprovechado por yacimientos de gas natural con alto contenido de CO₂, y es susceptible de utilizar biogás como fuente de alimentación, siendo útil en proyectos que buscan acoplar alternativas al problema del tratamiento de la biomasa. Sumado a la potencialidad de reducción de GEI, esta reacción es de interés debido a su buena selectividad hacia CO, pudiendo obtenerse un gas de síntesis con baja relación H₂/CO (≈1), apropiado para la síntesis de hidrocarburos de cadena larga del proceso Fischer-Tropsch, o para la producción de compuestos oxigenados como dimetil éter y oxo-alcoholes [11].

La reacción de reformado seco de metano es una reacción catalítica que sigue la relación:



donde se observa su carácter altamente endotérmico. Esto se debe a que el reformado es una reacción lenta que requiere gran cantidad de energía para poder disociar moléculas con gran estabilidad como el CO₂ (526 kJ·mol⁻¹) y CH₄ (435 kJ·mol⁻¹), lo cual se traduce en el requerimiento de altas temperaturas que pueden implicar mayores costos operativos. La generación del gas de síntesis se puede ver afectada por reacciones secundarias competitivas que además plantean un problema de desactivación para el catalizador debido a la progresiva formación de depósitos de especies carbonosas. Entre las principales reacciones que pueden competir por el reformado de metano se encuentran:



En términos termodinámicos, esto plantea una relación de compromiso para la temperatura de reacción, la cual suele tomarse en el rango de 700-1000°C para obtener niveles de conversión aceptables y minimizar reacciones secundarias. A partir de la estequiometría de la reacción, es de esperar que las conversiones de CO₂ y CH₄ sean iguales y que la proporción de H₂/CO sea la unidad. La presencia de reacciones secundarias y la medida en que ocurren se miden por la desviación de los productos formados a partir de la estequiometría ideal. La reacción de Reverse

Water Gas Shift (RWGS) se puede confirmar por la presencia de agua a la salida del reactor y una conversión estequiométrica más alta de CO_2 que de CH_4 . La reacción de Boudouard puede ser confirmada por la desproporción de la formación de CO y mientras que la descomposición de CH_4 por una conversión de CH_4 más alta que la conversión de CO_2 [12].

El reformado de metano presenta inconvenientes para poder llevarse a escala industrial, en general asociados a las altas temperaturas y largos tiempos de conversión, pero principalmente debido a la desactivación del catalizador por la formación de depósitos de carbono durante la reacción, los cuales bloquean los sitios activos del mismo [10]. En general, la cantidad y tipo de carbono depositado depende de la temperatura, presión, composición de reactivos, tiempo en la corriente y tipo de catalizador utilizado [13]. La tendencia a la deposición de carbono se puede estimar observando la relación O/C y H/C de los gases de alimentación para los distintos tipos de reformado: a menores relaciones se minimiza la deposición de carbono [14]. Vemos que en comparación, el DRM presenta menores valores de estas relaciones, lo que explica la mayor tendencia a este fenómeno. Para sortear esta problemática diversos autores apuntan al desarrollo de catalizadores que garanticen una buena conversión a la vez que tengan estabilidad frente a la formación de carbono, o que permitan trabajar a bajas temperaturas para minimizar la desactivación y el consumo energético del proceso [15]. La deposición de carbono en los catalizadores depende fuertemente de las condiciones operativas. Se reporta que a temperaturas $>800^\circ\text{C}$ y a altas relaciones de $\text{CO}_2/\text{CH}_4 (>1)$, se puede minimizar la deposición de carbono. Algunas investigaciones demuestran que la descomposición del CH_4 se produce a temperaturas superiores a 557°C , mientras que la reacción de desproporción de CO (*Reacción de Boudouard*) ocurre a temperaturas inferiores a 700°C . Por lo tanto, la formación de carbono puede ocurrir frecuentemente en el rango de temperatura de 557 a 700°C [16], [17].

En la búsqueda de mejorar la eficiencia energética del proceso, se prefieren buscar condiciones menos rigurosas a menores temperaturas y con una relación CO_2/CH_4 cercana a la unidad, junto con el desarrollo de catalizadores a partir de metales de transición que presenten buena actividad y estabilidad. Trabajando a condiciones de temperatura inferiores a 700°C , se espera disminuir el consumo energético y evitar el sinterizado de metales, junto con la prevención de algunas reacciones secundarias. Debido a que en estas condiciones es posible que se den reacciones de deposición de carbono, se apela al diseño de catalizadores que aporten mecanismos para minimizar este problema, por ejemplo a partir del dopado con ciertos elementos que aporten una capacidad de gasificar los depósitos de carbono [12].

En un estudio mediante cálculos termodinámicos [16], se investigó la viabilidad de la activación del CO_2 y CH_4 para bajas temperaturas mediante el uso de catalizadores, siendo la temperatura mínima adecuada para la activación de alrededor de 400°C . En este sentido se reportan los trabajos de Lemonidou *et al.* [18] los cuales utilizando un catalizador con 5% p/p de Ni/CaO- Al_2O_3 , reportaron buena estabilidad sin caída de la actividad para 50 h a los 600°C . Sokolov *et al.* [19] llevaron a cabo el reformado a 400°C con Ni soportado en distintas composiciones de los óxidos de ZnO- Al_2O_3 , hallando buena estabilidad hasta por 150 h. Zhang *et al.* [20], mediante catalizadores de Ni soportados en SiO_2 y Al_2O_3 y dopados con Ce, reportaron buena estabilidad y conversiones ($\sim 60\%$) para el reformado de metano a 600°C .

Estos trabajos nos muestran toda un área de investigación activa en la búsqueda de formulaciones catalíticas que permitan trabajar el reformado de metano a temperaturas inferiores a los 700°C , intentando congeniar estabilidad y actividad con un menor consumo

energético. Por lo tanto, a continuación, se presentará el estado del arte sobre las principales variables implicadas en la formulación de los catalizadores para esta reacción.

1.2.1. CATALIZADORES PARA REFORMADO: CONSIDERACIONES Y PROBLEMÁTICAS

El desarrollo de catalizadores que sean altamente activos, estables, resistentes a la desactivación y económicamente viables, es muy importante para la industrialización exitosa del proceso DRM.

En el diseño y selección de un catalizador se deben tener en cuenta un conjunto de propiedades fundamentales que estarán directamente relacionadas con la performance del sistema catalítico:

- **Actividad:** relacionada con la velocidad de la reacción química de interés o en este caso con el consumo de metano y CO₂. Experimentalmente la podemos medir a través de la Conversión.
- **Selectividad:** relacionada al rendimiento que refleja la contribución relativa de las reacciones secundarias frente a la reacción principal.
- **Estabilidad:** propiedad de especial interés para catalizadores que operan en un proceso continuo. Se refiere al mantenimiento de niveles de actividad y selectividad considerados como adecuados durante el periodo de operación. La estabilidad depende fuertemente de la velocidad de desactivación.

Dado que este proceso de reformado de metano se opera a elevadas temperaturas (>700°C), las fuentes de desactivación catalítica más importantes son tres:

- a) Formación de depósitos de carbón debido a reacciones de craqueo y polimerización, generando el bloqueo de sitios activos y la probable destrucción de la textura del catalizador.
- b) Envenenamiento por reactivos, productos o componentes presentes en la alimentación (p.ej.: azufre y sus derivados).
- c) La fase activa del catalizador puede sinterizarse debido a los altos niveles térmicos (mayores a la temperatura de Tamman) lo que produce una disminución de la superficie expuesta catalíticamente activa.

Al momento de diseñar un catalizador adecuado, en la catálisis heterogénea resulta crucial la elección del tipo de metales activos, los soportes, los promotores, y los métodos de preparación y activación. El DRM se trata de una reacción bifuncional en la que tanto los metales como el soporte juegan un rol fundamental en la actividad: el CO₂ es activado en el soporte mientras que el CH₄ en los sitios metálicos.

Entre los metales que presentan actividad para el reformado seco de metano se encuentran primeramente los metales nobles como Pt [21], Rh [22], Ru [23] y Pd [24], y alternativamente metales no preciosos como los de transición, destacándose Ni [11], [25], Co [26], Fe [27] y Mo [13], entre otros [14], [15]. De estos últimos, el Ni es de los más empleados debido principalmente a que su actividad y selectividad es comparable a la de los metales nobles, sumado a su buena disponibilidad y bajo costo. Sin embargo, presenta problemas de estabilidad por deposición de carbono [28], [29]. Esto hace que se estudien diversas alternativas que logren mejorar la performance y estabilidad de los catalizadores de Ni. En la **Figura 1.4** se detallan varios de los metales implicados en el reformado seco de metano, junto a los elementos estudiados en su utilización como promotores en la composición del catalizador.

Promotores

Los promotores son especies no activas que se incorporan a la composición del catalizador buscando mejorar su performance al modificar efectos de la estructura superficial. Por ejemplo, pueden actuar mejorando la dispersión del metal activo sobre el soporte, a través de la interacción metal-soporte o la basicidad del mismo. También pueden utilizarse para beneficiar el proceso de gasificación del carbón que pueda acumularse durante la reacción, mejorando la estabilidad del catalizador. Entre los metales utilizados como promotores, encontramos el uso de algunos metales alcalinos (Ca, K, Li), los cuales actuarían mejorando la estabilidad, sin influir significativamente en la actividad. También se destaca el estudio de algunos metales de transición como Mn, Fe, Cu y Co.

El manganeso suele tener buena aplicación en reacciones de combustión de hidrocarburos y en reacciones de eliminación de contaminantes como COVs, NO_x y CO. Esta capacidad es debido a la presencia de sus óxidos polivalentes (MnO_x), lo que permite la presencia de pares redox de tipo Mn⁴⁺/Mn³⁺. Por ejemplo, en un trabajo de Vrijburg et al. [31] el agregado de Mn al catalizador de Ni-silica-alúmina en la reacción de metanación de CO₂, favoreció la dispersión de especies de Ni, mejorando la reducibilidad junto a la capacidad de adsorción y activación del CO₂. Otro aspecto interesante reportado para el uso de MnO_x en catálisis apunta a la capacidad de aumentar los defectos y las vacancias de oxígeno en la red del soporte, lo que mejoraría la remoción de los depósitos de coque y la activación de CO₂ [32]. Estos efectos del par redox Mn³⁺/Mn⁴⁺, la labilidad de los O de la red, la baja cristalinidad de los óxidos, y sumado a que en general se trata de compuestos de bajo costo y con buena resistencia térmica, los vuelve un tipo de promotor interesante para el estudio de diversas composiciones y reacciones catalíticas [33].

Uno de los promotores más estudiados en la búsqueda de limitar la desactivación de los catalizadores por depósitos de carbono es la adición de cerio. Es conocida la actividad del CeO₂ para disminuir la acidez de la alúmina, así como mejorar la capacidad de almacenamiento de oxígeno debido a la presencia del par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺, lo que favorece la oxidación de los depósitos de carbono [34]. Dependiendo del método de preparación es posible que el CeO₂ pueda mejorar la dispersión del Ni, la interacción metal-soporte, y mejorar la reducibilidad de las especies superficiales de Ni presentes [35], [36]. Por otro lado, la reducción del CeO₂ depende de la carga del mismo en el soporte siendo incompleta para cargas <3% y completa para >20%, de esta forma cargas intermedias y menores al 3% garantizarían la presencia de las especies Ce³⁺ y Ce⁴⁺, par redox implicado la movilidad del oxígeno en las condiciones reductoras de la reacción del reformado de metano [37]. Debido a estas propiedades el dopado con cerio se vuelve interesante en la búsqueda de mejorar la estabilidad de los catalizadores para el reformado.

Métodos de Preparación

Existen diversos métodos de preparación de catalizadores, cada uno presentando distintos costos de reactivos, materiales y condiciones de equipamiento. Las propiedades catalíticas de los catalizadores heterogéneos se pueden ver afectadas por cada paso u operación unitaria utilizada en la preparación junto con la calidad de las materias primas. La elección de un método dado depende de las características físicas y químicas deseadas en la composición final, las cuales pueden llegar a influir decisivamente en el desempeño catalítico. Para un método de preparación dado, es importante ver el efecto sobre el grado de dispersión de la fase activa, el

área superficial, el tamaño de partícula, la interacción metal-soporte, las propiedades ácidas, básicas y redox, entre otras.

Entre las técnicas existentes de preparación de catalizadores, una de las más simples es la **Impregnación a Humedad Incipiente** o a volumen de poro, técnica que permite incorporar la fase activa a un soporte con condiciones simples y de bajo costo [38]. Consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior en un breve período de tiempo. En ocasiones el llenado de los poros con la solución impregnante puede ser demorado por la presencia de aire en los mismos. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte. Luego de la impregnación se realiza un secado y calcinado para estabilizar la fase activa en el soporte. Las características finales del catalizador dependerán de las condiciones definidas en cada operación unitaria, como el tipo de solución de impregnación o el tiempo y temperatura de secado y calcinado, entre otras.

1.3 RESIDUOS PLÁSTICOS: PROBLEMÁTICA Y RECICLADO

Como se explicó anteriormente, desde la revolución industrial el patrón de crecimiento de las sociedades complejas ha seguido el esquema “tomar-fabricar-consumir-eliminar”; un modelo lineal basado en la hipótesis de una abundancia y disponibilidad ilimitada de recursos, y de una facilidad de obtención y eliminación barata de los mismos, que en los hechos nos ha llevado a severos problemas de contaminación. Como se detalló anteriormente, la visión de la **economía circular** se basa en cambiar este paradigma mediante la conversión de los residuos en un recurso, siendo este el elemento que “cierra el círculo”. La optimización de la productividad a partir de utilizar residuos como materia prima ha sido evaluada económicamente por Meyer [39], quien estima que el aprovechamiento de los recursos a lo largo de las cadenas de valor podría reducir los insumos materiales necesarios entre un 17 y 24% en un período no mayor de 10 años, lo que podría significar un crecimiento del PIB entre un 3 y 4% debido a la generación de nuevos empleos a partir de nuevas tecnologías y disminución de costos de producción.

Argentina genera por año 13 M Tn (millones de toneladas) de basura, con una distribución de los residuos domiciliarios promedio de entre 44% orgánicos, 13% de papel y cartón, 18% de plásticos y 4% de vidrio entre los mayoritarios (ver **Figura 1.5**). Sólo la población de ciudades con más de 200.000 habitantes tiene asegurada la disposición final de residuos en una forma más o menos controlada, existiendo unos 5000 basurales a cielo abierto en el país. Se estima que de las 13 M de Tn, alrededor de 4 M Tn son potencialmente reciclables, aunque sólo se recicla el 5%, razón por la cual aplicar conocimientos de ciencias de materiales al esquema de la economía circular serían una interesante acción en cuanto a la gestión integral de los residuos sólidos urbanos y las cuatro R; reducir, reciclar, reutilizar y revalorizar [4].

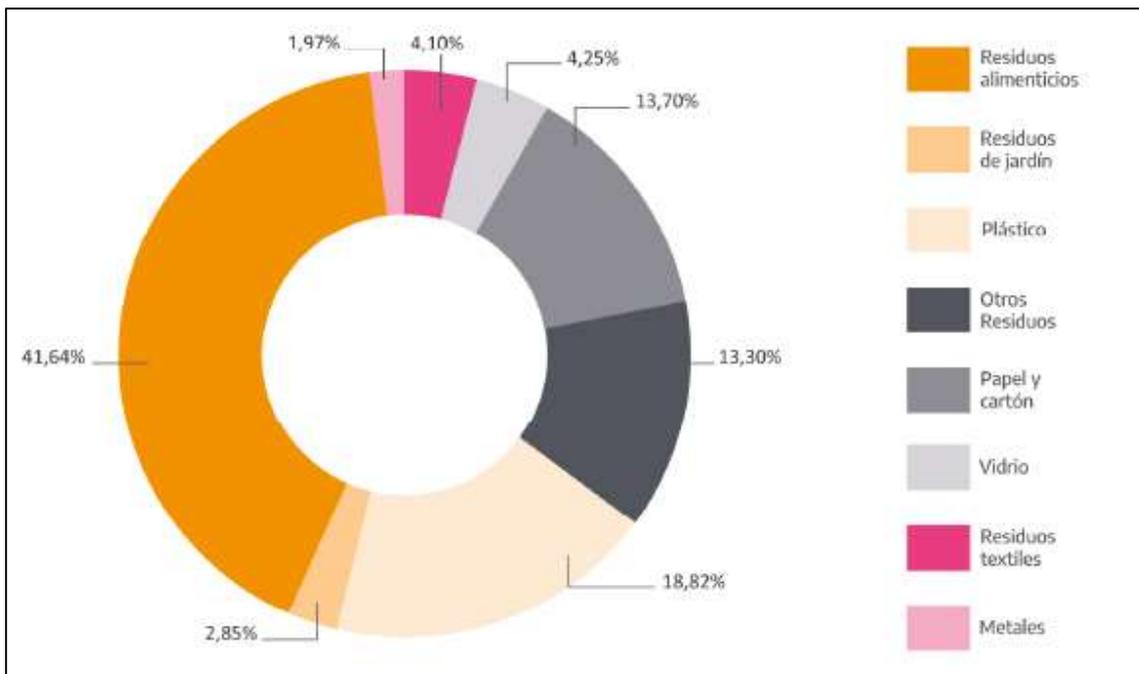


Figura 1.5: Composición en porcentaje de los residuos sólidos urbanos ingresados al CEAMSE en 2021. Fuente: Informe del estado del ambiente 2021 [2].

La producción mundial de plástico comenzó a principios del siglo XX, siendo en 1950 el primer plástico sintético preparado. La demanda mundial anual de plástico alcanzó los 3 mil millones de toneladas en 2018 [40], generándose cada año unos 380 millones de toneladas de residuos plásticos que de acuerdo con los estudios de proyección podrán alcanzar en 2035 unas 600 millones de toneladas. Polipropileno (PP), polietileno (PE), poliuretano (PU), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), polietileno el tereftalato (PET) y la resina fenólica son los plásticos más utilizados, siendo el PP y el PE polímeros ampliamente utilizados en productos plásticos cotidianos, en particular productos desechables como envases de plástico, usos médicos estériles, construcción y botellas de plástico portátiles [41]. Esto se debe a que las poliolefinas son altamente resistentes a las enzimas microbianas, la luz y el agua debido a su alto peso molecular e hidrofobicidad [42]. Según algunos investigadores [43], [44], la tasa de degradación de los plásticos es muy baja, tardando entre 60 y 1000 años en degradarse en un entorno natural. Los antioxidantes y estabilizadores, que están destinados a prolongar la vida útil de los plásticos, frecuentemente inhiben la descomposición de los desechos plásticos en el medio ambiente. Además, colorantes, plastificantes y estabilizantes se utilizan como aditivos en estos plásticos, pudiendo contener elementos como cadmio, cobre y plomo en su composición.

El PP es un material termoplástico que se produce mediante la polimerización de moléculas de monómero de propileno. El PP es un polímero saturado con una cadena hidrocarbonada lineal, resistente química y térmicamente, con un punto de fusión de 160 °C [45]. Atribuido con excelentes y deseables propiedades físicas, mecánicas y térmicas a temperatura ambiente, juega un papel importante con una amplia aplicación en la industria del plástico, desde muebles, cajas de almacenamiento, parachoques de automóviles y artículos de papelería.

Uno de los mayores uso que ha tenido en los últimos tres años es en equipos de protección del personal sanitario de primera debido a la pandemia de COVID-19 [45], [46].

1. INTRODUCCIÓN: EL PROBLEMA DE LOS GASES DE EFECTO INVERNADERO Y LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

De acuerdo con los datos del Instituto Argentino el Petróleo [47] en 2019 la producción de plásticos fue de un 46% de PE, 22 % de PP, 14% de PVC, 12% de PET y 6% de PS. Respecto del consumo en nuestro país, según datos de ECOPLAST, fue de 43 Kg por habitante por año y el 45% corresponde a embalajes y envases (bolsas, botellas, envases y bandejas de alimentos). En la región de La Plata y alrededores, hace alrededor de 12 años que se realiza la recolección selectiva de residuos sólidos urbanos (RSU) por parte de Cooperativas de Recicladores, con una estimación entre 150 y 200 Tn/día de RSU secos. Respecto de los plásticos la relación entre la cantidad por Kg de RSU y peso de plásticos potencialmente reciclables entre los años 2001 y 2015 ha disminuido aproximadamente en 40% [48], atribuyendo esta importante disminución a la presencia de recuperadores urbanos, cuya actividad se centra en el reciclado mecánico. Algunos autores [49] estiman que por cada tonelada de CO₂ equivalente generado en la atmósfera, un 56% se relaciona con el ciclo de vida completo de los plásticos (fabricación, transporte, uso y descomposición), por lo cual apostar a un proceso que logre la revalorización de este tipo de residuos puede ser crucial en la reducción de las emisiones asociadas.

Una de las tecnologías para reducir los residuos de PP en vertederos es la pirólisis. Se trata de un método de descomposición termoquímica a altas temperaturas en un ambiente con muy poco oxígeno [50], con el cual se pueden obtener líquidos, gases y sólidos que pueden ser utilizados como fuente de energía, entre otras aplicaciones. La pirólisis se clasifica en varias categorías según las condiciones de funcionamiento, incluida la temperatura pirólítica, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia de la materia volátil. En la **Tabla 1.1** se puede ver un resumen de las características principales de las diferentes pirólisis térmicas. La pirólisis, tanto rápida como lenta, generalmente se realiza en un ambiente inerte, pudiendo ser asistida por vacío y con un aumento del tiempo de residencia hasta 30 s. Asimismo, puede realizarse en presencia de hidrógeno, denominada hidropirólisis o en presencia de atmósfera de aire (pirólisis oxidativa).

MÉTODO DE PIRÓLISIS	TIEMPO DE RESIDENCIA	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	FINAL TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO PRINCIPAL
FLASH	< 1 s	1000 °C/s	800 - 1000	Líquido
RÁPIDA	< 5s	10-200 °C/s	400 - 800	Líquido
LENTA		< 5 °C/s	300 - 600	Gas, Carbón, Líquido
ULTRA RÁPIDA	< 0.5 s	Muy alta	>1000	Gas
VACÍO	2-30 s	Media	400	Líquido

Tabla 1.1. Condiciones operativas y características de los diferentes tipos de pirólisis térmicas

En un estudio publicado previamente, Xue et al. [51], afirman que la pirólisis es una técnica de gestión viable y eficaz para el tratamiento de residuos sólidos industriales y médicos. Debido al calor y/o presión utilizados, los productos finales de la planta de pirólisis de residuos son en su mayoría moléculas combustibles de menor peso molecular y de cadena corta [52]. También puede generarse un producto gaseoso formado por gases como hidrógeno, metano y monóxido

de carbono, y una fracción volátil que puede recuperarse por condensación formada por parafinas, isoparafinas, olefinas y aromáticos, e incluso estas fracciones líquidas pueden llegar a incluir metanol, acetona, acetaldehído dependiendo de la concentración de oxígeno, aceites y otras materias orgánicas, y por último una fracción de sólidos como coque, carbonilla y negro de humo [50].

Diversos autores han estudiado en distintas condiciones la pirólisis del PP. Sogancioglu et al. [53] y Ahmad et al. [54], han demostrado que la velocidad de calentamiento y la temperatura de pirólisis son factores importantes a tener en cuenta en el proceso. Así por ejemplo Sogancioglu señala que la pirólisis lenta produce mayor cantidad de productos de carbón y a mayor temperatura la producción de residuos carbonosos es menor, debido a una mayor despolimerización primaria de plásticos y una despolimerización secundaria del carbón producido.

1.3.1 PIROLISIS CATALÍTICA

La descomposición térmica del PP da subproductos que pueden ser difíciles de controlar, de aquí que el uso de catalizadores permite mejorar la selectividad y el rendimiento de los subproductos. Sumado a que la presencia del catalizador acelera la reacción y conduce al ahorro de energía.

Los catalizadores encontrados en bibliografía para la pirólisis rápida de PP incluyen caolín, sílice, alúmina, zeolitas (beta, USY, ZSM, HZSM, etc.), FCC, MCM y HMOR. Luo et al. [55], utilizando catalizadores de sílice/alúmina para degradar una mezcla de HDPE y PP en un reactor de lecho fluidizado en atmósfera de nitrógeno obteniendo como resultado que una mayor cantidad de Al en el catalizador da una mejor cantidad de líquidos. Elordi et al. [56] muestran que la pirólisis catalítica dependiendo del tipo de catalizador permite modificar los cortes de carbono en la distribución de nafta, kerosene y diesel así como la de olefinas C2-C4. Abbas-Abadi et al. [57] han utilizado un catalizador de FCC en un reactor de tanque agitado, determinando que la cantidad de productos no condensables es inversamente proporcional a la masa del catalizador de FCC. Kim et al.[58] investigaron la co-pirólisis catalítica de PP y biomasa en un reactor de lecho fijo utilizando diferentes catalizadores como HZSMS-5, Pt/MFI mesoporoso y Al-SBA-16. Sus resultados muestran que las cantidades de oxigenados, ácidos y ceras se redujeron, mientras que la cantidad de aromáticos e hidrocarburos ligeros en los rangos de gasolina y diésel se incrementó considerablemente.

Santos et al. [59], estudiaron el craqueo catalítico de PE y PP utilizando zeolitas BHZSM-5 y BNH4ZSM-5. La reacción fue en flujo de nitrógeno a una temperatura de 450 °C durante 30 min dentro de un reactor tubular. Los resultados que muestran estos autores es que el mejor catalizador para rendimientos líquidos es la zeolita BHZSM-5 con casi el 90 % de fracción líquida, mientras que el sólido BNH4ZSM-5 mostró el mejor rendimiento para la producción de fracción gaseosa. Los autores concluyen que la estructura mesoporosa es fundamental en este tipo de zeolitas para el rendimiento a productos líquidos o gaseosos, encontrado que la de menor volumen de mesoporos tiende a producir una mayor fracción gaseosa.

El gas de pirólisis de los plásticos, a diferencia del gas natural, incluye una combinación de alcanos, alquenos, dienos y alquinos. La remoción de hidrocarburos insaturados es necesaria para la operación en turbinas de gas y celdas de combustible. Los hidrocarburos no saturados

pueden producir hollín, compuestos similares al caucho y gomas durante la pirólisis debido a su alta reactividad [60]. Así, los hidrocarburos gaseosos son aptos para ser utilizados en varias aplicaciones que incluyen combustibles gaseosos sostenibles [61], [62] y precursores para síntesis químicas para la producción de nanotubos de carbono (CNT) [60], [63].

Recientemente, Jung et al. [61] investigaron la pirólisis catalítica usando como carriers N_2 y CO_2 , un catalizador de Ni/SiO_2 y como material de pirólisis mascarillas desechables de PP en un reactor de varias etapas. Los resultados señalaron que, debido a la capacidad de deshidrogenación de catalizador, se obtuvieron altas concentraciones de H_2 y CH_4 tanto en presencia de CO_2 como de N_2 , aunque en atmósfera de CO_2 también se detectó la formación de CO. Los autores concluyen que el uso de CO_2 podría ser una forma ambientalmente benigna de eliminar los desechos plásticos de COVID-19, generando productos de valor agregado y como un posible reemplazo del gas natural.

El aceite líquido producido a partir de la pirólisis de desechos plásticos es un material renovable importante para la generación de productos químicos y combustible [58], [61], [64], [65]. Lee et al. [66] y Rehan et al. [67] evaluaron el potencial uso del aceite líquido de pirólisis como combustible de motores diésel para la producción de energía eléctrica. Das y Tiwari (2018) [68], demostraron un alto rendimiento líquido a través de la pirólisis lenta de PP cuyo producto estaba compuesto por hidrocarburos de cadena corta con alto número de octano y el valor de número de octano de investigación (RON) cercano a 92. Por lo tanto, el aceite derivado de plástico puede ser adecuado para ser reutilizado como componentes de mezcla de gasolina de alta calidad y los altos valores de relación H/C de los aceites garantizarán una combustión limpia. Panda et al. [69] también estudiaron la conversión de residuos de PP en productos químicos útiles de la gama de gasolina, diésel o queroseno mediante pirólisis catalítica térmica. Además, varios investigadores [66], [70] habían utilizado el aceite líquido producido como combustible de transporte después de mezclarlo con combustible diésel en varias proporciones.

Por otro lado, el residuo carbonoso (*char*) posee importantes aplicaciones incluidas las briquetas de combustible a base de carbón [71], materias primas para la fabricación de grafeno y sus derivados [72], materiales adsorbentes, nanorellenos para aplicación de compuestos [73], sensores [74] y supercondensadores [75].

Sin embargo, hay que remarcar que el uso de plásticos en general en estos procesos puede originar una alta concentración de compuestos aromáticos como benceno, estireno y policíclicos aromáticos como los benzopirenos, moléculas que pueden dañar la salud humana y el ambiente [72], [76].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ONU, “Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, 1992,” 1992.
- [2] “INFORME DEL AMBIENTE 2021.” [Online]. Available: <https://informe.ambiente.gov.ar/>. [Accessed: 29-Oct-2023].
- [3] “Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero y Monitoreo de Medidas de Mitigación.” [Online]. Available: <https://inventariogei.ambiente.gov.ar/>. [Accessed: 29-Oct-2023].
- [4] E. H. Arruda, R. A. P. B. Melatto, W. Levy, and D. de M. Conti, “Circular economy: A brief literature review (2015–2020),” *Sustain. Oper. Comput.*, vol. 2, pp. 79–86, Jan. 2021.
- [5] “IPCC AR6 Working Group 1: Summary for Policymakers | Climate Change 2021: The Physical Science Basis.” [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/chapter/summary-for-policymakers/>. [Accessed: 07-Mar-2023].
- [6] “World Meteorological Organization |.” [Online]. Available: <https://public.wmo.int/en>. [Accessed: 07-Mar-2023].
- [7] “Carbon Dioxide Capture and Storage — IPCC,” 2005. [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/>. [Accessed: 07-Mar-2023].
- [8] M. Aresta and A. Dibenedetto, “Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges,” *Dalton Trans.*, no. 28, pp. 2975–2992, Jun. 2007.
- [9] B. Wang, S. Albarracín-Suazo, Y. Pagán-Torres, and E. Nikolla, “Advances in methane conversion processes,” *Catal. Today*, vol. 285, pp. 147–158, 2017.
- [10] S. Arora and R. Prasad, “An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 110, pp. 108668–108688, 2016.
- [11] W. J. Jang, J. O. Shim, H. M. Kim, S. Y. Yoo, and H. S. Roh, “A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties,” *Catal. Today*, vol. 324, no. June 2018, pp. 15–26, 2019.
- [12] A. Abdulrasheed, A. A. Jalil, Y. Gambo, M. Ibrahim, H. U. Hambali, and M. Y. Shahul Hamid, “A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 108, no. April, pp. 175–193, 2019.
- [13] I. V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, and G. Artemakis, “A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 296, no. February, p. 120210, 2021.
- [14] M. Usman, W. M. A. Wan Daud, and H. F. Abbas, “Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 710–744, 2015.
- [15] Y. Wang, L. Yao, S. Wang, D. Mao, and C. Hu, “Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 169, no. June 2017, pp. 199–206, 2018.
- [16] M. K. Nikoo and N. A. S. Amin, “Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 3, pp.

- 678–691, Mar. 2011.
- [17] W. J. Jang *et al.*, “Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application,” *Appl. Energy*, vol. 173, pp. 80–91, Jul. 2016.
- [18] A. A. Lemonidou and I. A. Vasalos, “Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 228, no. 1–2, pp. 227–235, Mar. 2002.
- [19] S. Sokolov, J. Radnik, M. Schneider, and U. Rodemerck, “Low-temperature CO₂ reforming of methane over Ni supported on ZnAl mixed metal oxides,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 9831–9839, 2017.
- [20] Y. Zhang *et al.*, “Low-temperature dry reforming of methane tuned by chemical speciations of active sites on the SiO₂ and γ -Al₂O₃ supported Ni and Ni-Ce catalysts,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 48, pp. 76–90, 2022.
- [21] J. Niu, J. Ran, and D. Chen, “Understanding the mechanism of CO₂ reforming of methane to syngas on Ni@Pt surface compared with Ni(1 1 1) and Pt(1 1 1),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 513, p. 145840, May 2020.
- [22] B. Faroldi *et al.*, “Well-dispersed Rh nanoparticles with high activity for the dry reforming of methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 25, pp. 16127–16138, Jun. 2017.
- [23] V. A. Kondratenko, U. Karimova, A. A. Kasimov, and E. V. Kondratenko, “Methane conversion into synthesis gas over supported well-defined Pt, Rh or Ru nanoparticles: Effects of metal and support,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 619, p. 118143, Jun. 2021.
- [24] C. Pan, Z. Guo, H. Dai, R. Ren, and W. Chu, “Anti-sintering mesoporous Ni–Pd bimetallic catalysts for hydrogen production via dry reforming of methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 32, pp. 16133–16143, Jun. 2020.
- [25] J. L. Rogers *et al.*, “Differences in the Nature of Active Sites for Methane Dry Reforming and Methane Steam Reforming over Nickel Aluminate Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 9, pp. 5873–5886, 2016.
- [26] Horváth *et al.*, “Dry reforming of CH₄ on Co/Al₂O₃ catalysts reduced at different temperatures,” *Catal. Today*, vol. 281, pp. 233–240, 2017.
- [27] K. Ray, S. Sengupta, and G. Deo, “Reforming and cracking of CH₄ over Al₂O₃ supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 156, pp. 195–203, 2017.
- [28] Z. Alipour, M. Rezaei, and F. Meshkani, “Effects of support modifiers on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CO₂ reforming of methane,” *Fuel*, vol. 129, pp. 197–203, 2014.
- [29] W. Y. Kim, Y. H. Lee, H. Park, Y. H. Choi, M. H. Lee, and J. S. Lee, “Coke tolerance of Ni/Al₂O₃ nanosheet catalyst for dry reforming of methane,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 7, pp. 2060–2064, Apr. 2016.
- [30] A. S. Al-Fatesh, N. Patel, A. H. Fakeeha, M. F. Alotibi, S. B. Alreshaidan, and R. Kumar, “Reforming of methane: Effects of active metals, supports, and promoters,” <https://doi.org/10.1080/01614940.2023.2211447>, 2023.
- [31] W. L. Vrijburg *et al.*, “Ni-Mn catalysts on silica-modified alumina for CO₂ methanation,” *J. Catal.*, vol. 382, pp. 358–371, Feb. 2020.
- [32] V. T. Sagar and A. Pintar, “Enhanced surface properties of CeO₂ by MnO_x doping and their role in mechanism of methane dry reforming deduced by means of in-situ DRIFTS,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 599, p. 117603, Jun. 2020.

1. INTRODUCCIÓN: EL PROBLEMA DE LOS GASES DE EFECTO INVERNADERO Y LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

- [33] M. V. Curia, "Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O-V," 2010.
- [34] I. Luisetto, S. Tuti, C. Battocchio, S. Lo Mastro, and A. Sodo, "Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 500, pp. 12–22, 2015.
- [35] X. Du, D. Zhang, L. Shi, R. Gao, and J. Zhang, "Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ nanostructures for carbon dioxide reforming of methane," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 18, pp. 10009–10016, May 2012.
- [36] J. Ashok and S. Kawi, "Steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over CeO₂ promoted Ni/CaO–Al₂O₃ catalytic systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 32, pp. 13938–13949, Oct. 2013.
- [37] N. A. Pechimuthu, K. K. Pant, and S. C. Dhingra, "Deactivation studies over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 6, pp. 1731–1736, 2007.
- [38] C. Perego and P. Villa, "Catalyst preparation methods," *Catal. Today*, vol. 34, no. 3–4, pp. 281–305, 1997.
- [39] P. O. of the E. Union, "Macroeconomic modelling of sustainable development and the links between the economy and the environment.," Apr. 2013.
- [40] H. Ritchie, M. R.-O. W. in Data, and undefined 2018, "Plastic pollution," *ourworldindata.org*.
- [41] U. N. E. Programme, "Single-Use Plastics: A Roadmap for Sustainability (rev. 2)," 2018.
- [42] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, Jul. 2017.
- [43] A. Arkatkar, J. Arutchelvi, M. Sudhakar, S. Bhaduri, P. V. Uppara, and M. Doble, "Approaches to Enhance the Biodegradation of Polyolefins," *Open Environ. Eng. J.*, vol. 2, no. 1, pp. 68–80, Sep. 2009.
- [44] A. Chamas *et al.*, "Degradation Rates of Plastics in the Environment," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 9, pp. 3494–3511, Mar. 2020.
- [45] J. H. Verbeek *et al.*, "Personal protective equipment for preventing highly infectious diseases due to exposure to contaminated body fluids in healthcare staff," *Cochrane Database Syst. Rev.*, vol. 2020, no. 4, Apr. 2020.
- [46] "Technical specifications of personal protective equipment for COVID-19." [Online]. Available: https://www.who.int/publications/i/item/WHO-2019-nCoV-PPE_specifications-2020.1. [Accessed: 02-May-2023].
- [47] "Subsecretaría de Programación Macroeconómica | Argentina.gob.ar." [Online]. Available: <https://www.argentina.gob.ar/economia/politicaeconomica/macroeconomica>. [Accessed: 29-Oct-2023].
- [48] I. M. Rosso *et al.*, "ESTUDIO DE CALIDAD DE LOS RESIDUOS SOLIDOS URBANOS (RSU) DE LA CIUDAD AUTONOMA DE BUENOS AIRES 2015 INFORME FINAL CEAMSE PRESIDENTE Lic. Gustavo CORIA GERENTE DE NUEVAS TECNOLOGÍAS Y CONTROL AMBIENTAL DIRECCION GENERAL DE TRATAMIENTO Y NUEVAS TECNOLOGIAS."
- [49] "Life cycle assessment of supermarket carrierbags: a review of the bags available in 2006 - GOV.UK." [Online]. Available: <https://www.gov.uk/government/publications/life-cycle-assessment-of-supermarket-carrierbags-a-review-of-the-bags-available-in-2006>.

[Accessed: 29-Oct-2023].

- [50] A. K. Varma, L. S. Thakur, R. Shankar, and P. Mondal, "Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products," *Waste Manag.*, vol. 89, pp. 224–235, Apr. 2019.
- [51] Y. Xue, A. Kelkar, and X. Bai, "Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem micropyrolyzer," *Fuel*, vol. 166, pp. 227–236, Feb. 2016.
- [52] A. Kairyte, A. Kremensas, S. Vaitkus, S. Czlonka, and A. Strakowska, "Fire Suppression and Thermal Behavior of Biobased Rigid Polyurethane Foam Filled with Biomass Incineration Waste Ash," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 3, Mar. 2020.
- [53] M. Sogancioglu, E. Yel, and G. Ahmetli, "Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars," *J. Clean. Prod.*, vol. 165, pp. 369–381, Nov. 2017.
- [54] I. Ahmad *et al.*, "Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene Into Premium Oil Products," <http://dx.doi.org/10.1080/15435075.2014.880146>, vol. 12, no. 7, pp. 663–671, Jul. 2015.
- [55] G. Luo, T. Suto, S. Yasu, and K. Kato, "Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 70, no. 1, pp. 97–102, Jan. 2000.
- [56] M. Arabiourrutia, G. Elordi, G. Lopez, E. Borsella, J. Bilbao, and M. Olazar, "Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 230–237, 2012.
- [57] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghghi, H. Yeganeh, and A. G. McDonald, "Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 109, pp. 272–277, Sep. 2014.
- [58] Y. M. Kim *et al.*, "Catalytic co-pyrolysis of polypropylene and *Laminaria japonica* over zeolitic materials," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 29, pp. 18434–18441, Jul. 2017.
- [59] B. P. S. Santos, D. Almeida, M. de F. V. Marques, and C. A. Henriques, "Petrochemical feedstock from pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene using different catalysts," *Fuel*, vol. 215, pp. 515–521, Mar. 2018.
- [60] A. Veksha, A. Giannis, W. Da Oh, V. W. C. Chang, and G. Lisak, "Upgrading of non-condensable pyrolysis gas from mixed plastics through catalytic decomposition and dechlorination," *Fuel Process. Technol.*, vol. 170, pp. 13–20, Feb. 2018.
- [61] S. Jung, S. Lee, X. Dou, and E. E. Kwon, "Valorization of disposable COVID-19 mask through the thermo-chemical process," *Chem. Eng. J.*, vol. 405, p. 126658, Feb. 2021.
- [62] K. B. Park, Y. S. Jeong, and J. S. Kim, "Activator-assisted pyrolysis of polypropylene," *Appl. Energy*, vol. 253, Nov. 2019.
- [63] J. Liu, Z. Jiang, H. Yu, and T. Tang, "Catalytic pyrolysis of polypropylene to synthesize carbon nanotubes and hydrogen through a two-stage process," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 10, pp. 1711–1719, Oct. 2011.
- [64] W. Cai *et al.*, "Plastic waste fuelled solid oxide fuel cell system for power and carbon nanotube cogeneration," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 3, pp. 1867–1876, Jan. 2019.
- [65] S. Ryu *et al.*, "Catalytic fast co-pyrolysis of organosolv lignin and polypropylene over in-situ red mud and ex-situ HZSM-5 in two-step catalytic micro reactor," *Appl. Surf. Sci.*, vol.

- 511, p. 145521, May 2020.
- [66] S. Lee, K. Yoshida, and K. Yoshikawa, "Application of Waste Plastic Pyrolysis Oil in a Direct Injection Diesel Engine: For a Small Scale Non-Grid Electrification," *Energy Environ. Res.*, vol. 5, no. 1, p. p18, Mar. 2015.
- [67] M. Rehan *et al.*, "Pyrolytic liquid fuel: A source of renewable electricity generation in Makkah," <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1153753>, vol. 38, no. 17, pp. 2598–2603, Sep. 2016.
- [68] P. Das and P. Tiwari, "The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel," *Waste Manag.*, vol. 79, pp. 615–624, Sep. 2018.
- [69] A. K. Panda, R. K. Singh, and D. K. Mishra, "Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 233–248, Jan. 2010.
- [70] K. D. Nileshkumar, R. Jani, T. Patel, and G. P. Rathod, "Effect of Blend Ratio of Plastic Pyrolysis Oil and Diesel Fuel on the Performance of Single Cylinder CI Engine," *Int. J. Sci. Technol. Eng.*, 2015.
- [71] M. M. Harussani, U. Rashid, S. M. Sapuan, and K. Abdan, "Low-Temperature Thermal Degradation of Disinfected COVID-19 Non-Woven Polypropylene-Based Isolation Gown Wastes into Carbonaceous Char," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 22, Nov. 2021.
- [72] R. Miandad *et al.*, "Catalytic pyrolysis of plastic waste: Moving toward pyrolysis based biorefineries," *Front. Energy Res.*, vol. 7, no. MAR, p. 27, Mar. 2019.
- [73] M. Sogancioglu, E. Yel, and G. Ahmetli, "Behaviour of waste polypropylene pyrolysis char-based epoxy composite materials," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 27, no. 4, pp. 3871–3884, Feb. 2020.
- [74] S. Chaudhary, M. Kumari, P. Chauhan, and G. Ram Chaudhary, "Upcycling of plastic waste into fluorescent carbon dots: An environmentally viable transformation to biocompatible C-dots with potential prospective in analytical applications," *Waste Manag.*, vol. 120, pp. 675–686, Feb. 2021.
- [75] K. K. Garg, S. Pandey, A. Kumar, A. Rana, N. G. Sahoo, and R. K. Singh, "Graphene nanosheets derived from waste plastic for cost-effective thermoelectric applications," *Results Mater.*, vol. 13, p. 100260, Mar. 2022.
- [76] C. Fuentes, J. Colman Lerner, P. Vázquez, and J. Sambeth, "Analysis of the emission of PAH in the thermal and catalytic pyrolysis of polystyrene," *Catal. Today*, vol. 372, pp. 175–182, Jul. 2021.

CAPÍTULO 2

RESIDUOS ELECTRÓNICOS: PROBLEMÁTICA Y RECICLADO

2.1. RESIDUOS DE APARATOS ELECTRICOS Y ELECTRONICOS

Los aparatos eléctricos y electrónicos comprenden un amplio grupo de dispositivos que funcionan con corriente eléctrica o campos electromagnéticos y que se utilizan con una tensión nominal menor a 1.000 V en corriente alterna y 1.500 V en corriente continua, y aquellos aparatos necesarios para generar, transmitir y medir tales corrientes y campos. Esto incluye desde grandes y pequeños electrodomésticos (como heladeras, lavarropas, planchas o aspiradoras) a equipos de informática y telecomunicaciones, aparatos de iluminación, herramientas eléctricas, equipos médicos o máquinas expendedoras (Ley N°14.321 de la Provincia de Buenos Aires, Argentina). Cuando este tipo de aparatos son descartados sin intención de que vuelvan a utilizarse, pasan a formar lo que se conoce como **residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE)**. Esta disposición en general dependerá de la vida útil del aparato y de factores culturales como el acceso a nueva tecnología o las prácticas de reutilización y consumo de una sociedad en un momento determinado.

Debe tenerse en cuenta que los AEE son aparatos complejos que incluyen numerosas partes y componentes: piezas y carcasas de diversos materiales, plaquetas de circuitos impresos, tubos de rayos catódicos, pantallas de cristal líquido, cables, componentes eléctricos y electrónicos, contrapesos de hormigón, pilas y baterías, etc. Estos componentes pueden ser de materiales muy diversos: algunos de ellos tienen alto valor de mercado (chatarra ferrosa y plástica, aluminio, oro, plata o estaño), mientras que otros pueden ser riesgosos para los ecosistemas y las personas (plomo, compuestos fluorocarbonados, mercurio y otros metales pesados) [1]. Esta gran heterogeneidad en su composición dificulta su reciclado y obliga a pensar estrategias implicando distintos tratamientos y procedimientos en varias etapas. No existe un único procedimiento para reciclar y tratar los RAEE en su conjunto, por lo que resulta crucial estudiar la viabilidad y los tratamientos de los componentes separados de este tipo de residuos.

La gestión de los RAEE representa un problema creciente actualmente debido al acelerado recambio tecnológico de este tipo de aparatos y en que apenas una fracción mínima de los mismos se recicla o reutiliza. Esta no es una problemática menor en la Argentina: según los datos del Observatorio Mundial de Residuos Electrónicos (Baldé et al., 2017), se generan anualmente alrededor de 8,4 kg de RAEE por persona. Si se multiplica por los 46 millones de habitantes (censo 2022), se obtienen 386 mil toneladas de RAEE generados anualmente en el país. Fernández Protomastro (2013) estima que entre un 10% a 15% de ese volumen llega a talleres de reparación y servicios técnicos, y solo del 5% al 10% se recicla con el fin de recuperar materiales. Luego de pasar un tiempo almacenado o de atravesar las distintas etapas de recuperación, se calcula que un 60% de los RAEE termina en basurales o rellenos sanitarios (INTI, 2018).

Se debe resaltar que en la gestión de este tipo de residuos también se incluyen las pilas y baterías las cuales se utilizan como fuente de energía para una infinidad de dispositivos. Por ejemplo, en el uso de smartphones, notebooks y tablets se requieren de baterías para su funcionamiento. Actualmente el sector de los smartphones ha venido experimentando un constante desarrollo tanto en términos de tamaño de mercado como de número de modelos y proveedores. Tanto es así que 2022 ha concluido con alrededor del 90% de la población mundial poseedora de al menos un smartphone. Sin embargo, en el 2022 los envíos de estos dispositivos han experimentado un leve descenso en esta industria, posiblemente debido a las constantes tensiones político-económicas entre EE. UU. y China, sumadas a la crisis de semiconductores,

los preocupantes niveles de inflación y el conflicto bélico entre Rusia y Ucrania [2]. A pesar de estas vicisitudes, el mercado de estos dispositivos proyecta aumentar a futuro, con lo que sumado a los efectos generados por la obsolescencia percibida en el marketing de este tipo de industria y a la vida útil promedio de 2-4 años de estos aparatos; es de esperar un gran aumento en los residuos asociados a smartphones, notebooks y tablets, principalmente de las baterías utilizadas por los mismos, las cuales como veremos presentan una complejidad especial en su disposición y una potencialidad de valor socio ambiental para su reciclado.

2.2 BATERÍAS DE IÓN-Li

2.2.1 IMPORTANCIA HISTÓRICA

Uno de los avances más destacables del siglo XX fue el desarrollo de materiales capaces de almacenar y liberar energía eléctrica de manera reversible. Estos materiales en forma de pilas y baterías, permitieron su uso en grandes y pequeños AEE de todo tipo, teniendo un enorme impacto y alcance en la sociedad. Las baterías de ión litio (LIBs) son dispositivos electroquímicos recargables, ampliamente utilizados en computadoras, celulares, cámaras fotográficas e infinidad de dispositivos similares; actualmente presentan un fuerte interés en el desarrollo de automóviles eléctricos y como grandes dispositivos de almacenamiento de energía.

Estas baterías fueron desarrolladas por Whittingham en los 70's, utilizando Li metálico y disulfuro de Ti como electrodos, pero debido a su riesgo de explosión y bajo rendimiento no pudo continuar su desarrollo. John Goodenough y sus colegas en la Universidad de Oxford conocían el problema de las baterías de Whittingham y descubrieron una solución entre 1979 y 1980. En el cátodo se podía sustituir el disulfuro por un dióxido, en concreto el dióxido de cobalto y litio (LiCoO_2). Como electrolito se propuso usar LiBF_4 mezclado con carbonato de propileno. Como el LiCoO_2 tenía un potencial muy alto, 4–5 V, relativo al Li^+/Li se podía usar un ánodo con un potencial mayor que el del litio, por lo que se propuso el uso de materiales carbonáceos.

El interés en el desarrollo de baterías ligeras de alta capacidad energética cayó mucho en occidente por la caída de los precios del petróleo. Sin embargo, en Japón, las compañías electrónicas necesitaban baterías recargables muy ligeras para los futuros dispositivos portátiles, por lo que gracias al trabajo de Akira Yoshino, en 1985 identificó el coque de petróleo (un sólido carbonoso, producto derivado de la coquización en refinerías de petróleo) como la alternativa más adecuada para el ánodo. Este material presenta una mezcla de dominios cristalinos (grafíticos) y no cristalinos entre los que se pueden intercalar de forma muy eficiente los iones de litio. Con estas modificaciones es que, a partir de 1991 de la mano de Sony, comenzó la industrialización de estas baterías a gran escala, generando una verdadera revolución tecnológica que continua hasta nuestra actualidad [3], [4]. Gracias a los estudios y avances tecnológicos desarrollados por Whittingham, Goodenough y Yoshino, en el 2019 fueron galardonados con el Premio Nobel de Química [5].

2.2.2. PROBLEMÁTICA SOCIOAMBIENTAL

El rol que estas baterías ocupan es cada vez mayor considerando la problemática de disponibilidad de combustibles fósiles y la urgencia de medidas frente al cambio climático, por lo que la búsqueda de dispositivos que puedan almacenar la energía que se obtenga de fuentes renovables se presenta como principal alternativa [4].

Actualmente las LIBs están constituidas por: un cátodo que suele ser un óxido de litio de la forma LiMO_2 (donde M puede ser Co, Mn, Ni); un ánodo generalmente de carbono grafito; un colector de corriente de ánodo de cobre; un colector de corriente de cátodo de papel de aluminio; un electrolito de hexafluorofosfato de litio con un disolvente orgánico; un separador de polipropileno o polietileno; una cubierta metálica y piezas de sellado (ver Figura 2.1).

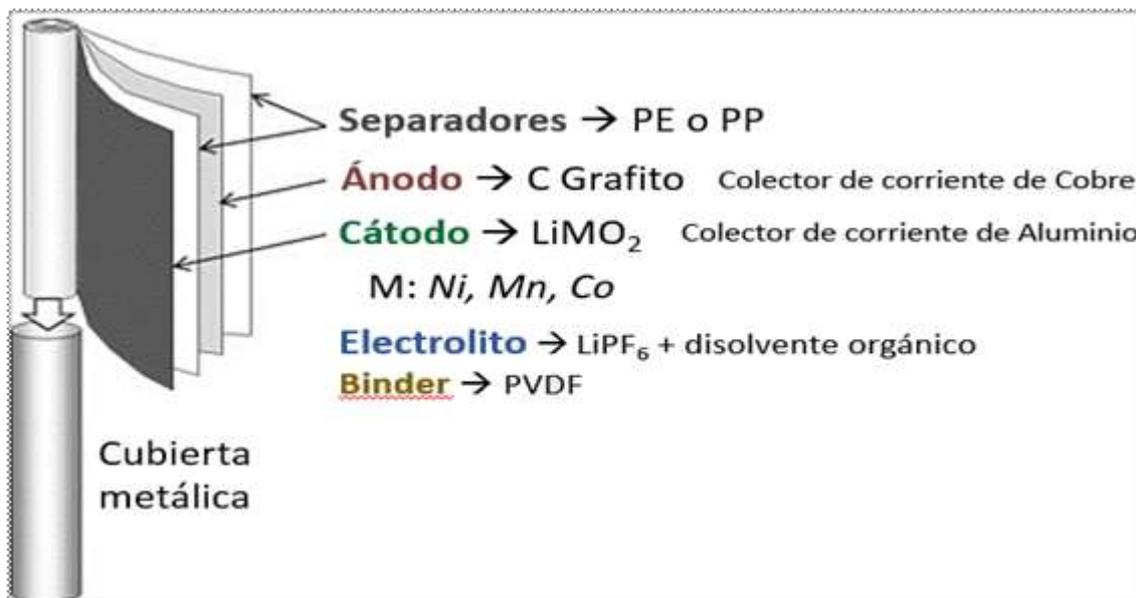


Figura 2.1: Componentes de una batería ión litio de tipo celda. Elaboración Propia.

La parte más costosa de las baterías son los materiales del cátodo, y su composición puede variar considerablemente a medida que se desarrollan nuevas tecnologías para producir LIBs de bajo costo y alta densidad energética. La primera generación de baterías de ion-litio utilizaba LiCoO_2 (LCO) como cátodo. Sin embargo, actualmente se utilizan como materiales catódicos una amplia variedad de compuestos de litio, tales como LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC), LiFePO_4 (LFP) o $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA). Entre los materiales catódicos del tipo NMC más comúnmente comercializados se encuentran $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$, materiales comúnmente empleados en las celdas que componen las baterías de computadoras portátiles y dispositivos similares [6].

Actualmente, las baterías que se fabrican con iones de litio presentan un incremento en la demanda, especialmente en los sectores de automoción y almacenamiento de energía [7]. En la **Figura 2.2** se muestra la demanda proyectada de varios de los principales elementos necesarios

2. RESIDUOS ELECTRÓNICOS: PROBLEMÁTICA Y RECICLADO

en este tipo de baterías aplicadas en el desarrollo de vehículos eléctricos, para el período 2020-2040.

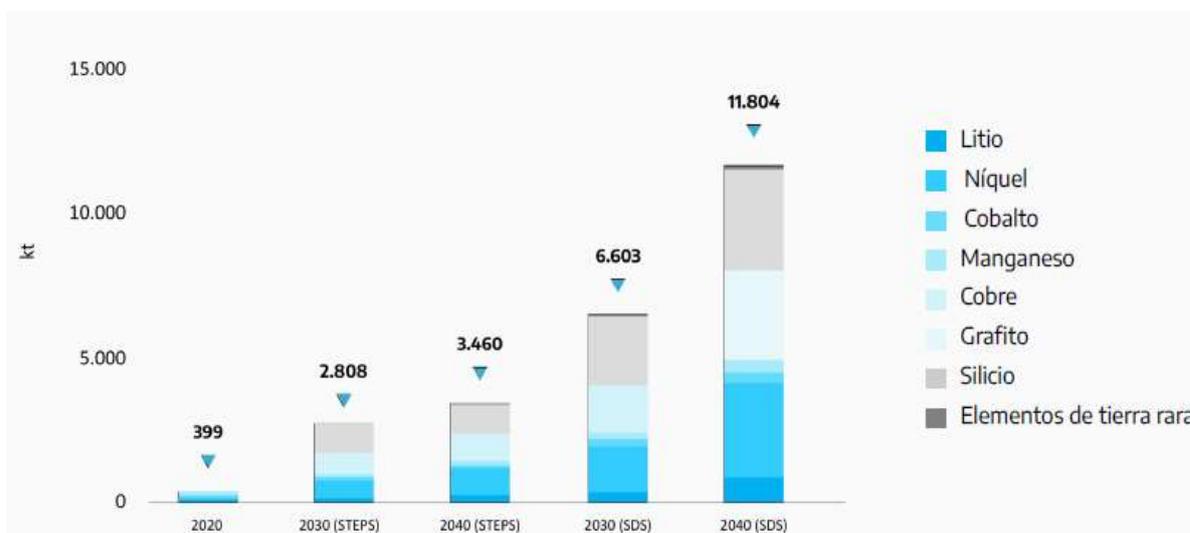


Figura 2.2: Demanda total de metales y minerales en vehículos eléctricos en kt para el período 2020-2040. Fuente: D. Minero [7].

El aumento proyectado para algunos metales como Ni, Co y Mn se debe a que en el mercado actual de las baterías de litio mayormente utilizadas en los vehículos eléctricos se encuentran las baterías de tipo NMC (Ni, Mn y Co), NCA (Ni, Co y Al) y LMO (Mn), disputándose el mercado junto a las de tipo LFP (hierro y fosfato) [8]. Para el 2025 se proyecta que hasta un 64% de la demanda de baterías para vehículos sea de tipo NMC [9]. Además, el silicio registra el mayor crecimiento relativo ya que los ánodos de grafito dopados con silicio pasarían a presentar una participación del 1% en 2020 al 15% en 2040.

Teniendo en cuenta que la vida útil de estas baterías es de aproximadamente de 3-5 años, su uso conlleva aparejado un elevado número de residuos [10]. Es importante plantear soluciones a esta cuestión por dos motivos: por un lado, porque la disposición de los materiales de las baterías en rellenos sanitarios resulta perjudicial para el ambiente y para la salud debido a la presencia de elementos o compuestos inflamables y tóxicos, y por otro, porque la obtención de las materias primas para la fabricación de las mismas implica el consumo de recursos naturales no renovables y de alto costo económico. Los metales lixiviados de este tipo de baterías cuando son dispuestas pueden exhibir diversos grados de toxicidad para los humanos y el ambiente, atacar diferentes órganos y tener diferentes mecanismos de acción [11]. El litio se dirige principalmente al sistema nervioso central y el cobalto es potencialmente cancerígeno para los humanos. Por otro lado el cobre, hierro y níquel se han reportado como agentes implicados en la generación de especies reactivas de oxígeno, las cuales se sabe que causan daño al ADN [11].

Plantear la recuperación de los metales de LIBs es una actividad no sólo beneficiosa para el ambiente sino también un potencial negocio. La recuperación de cobalto y litio es uno de los objetivos primarios en el reciclado de LIBs agotadas ya que el cobalto es un metal precioso y es un material relativamente caro en comparación con los otros constituyentes de los LIBs [12]. También no debemos olvidar que la principal fuente de explotación de este recurso está asociada a violentas condiciones y desigualdades sociales como en el caso de trabajo infantil en

las minas del Congo, las cuales representaron más del 70% de la producción mundial de cobalto en 2019 [13].

Asimismo, el litio también es de vital importancia en muchas aplicaciones industriales. Ambos metales son considerados como metales estratégicos para países como Estados Unidos y Japón. Adicionalmente a los beneficios de la recuperación del material catódico, las láminas de aluminio tienen un potencial uso como precursores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con características superficiales superiores a la alúmina comercial [14].

2.2.3 RECICLADO DE LIBs

La recuperación de los metales y de los componentes de las LIBs resulta necesaria no solo en vista de la protección del ambiente, sino también para un mejor uso de estos recursos no renovables, los cuales pueden ser reutilizados para distintas aplicaciones disminuyendo así costos de materia prima, permitiendo incorporar estos productos a un esquema de economía circular que logre reducir la demanda en la producción de las materias primas de las LIBs y su impacto asociado.

El reciclaje de este tipo de dispositivos es un proceso complejo que se ve obstaculizado por la ausencia de un producto estandarizado en todo el mercado de LIBs, el cuál presenta una amplia variedad de productos y formatos para estas baterías. Además, surgen complejidades adicionales de la necesidad de desmantelar y pretratar grandes cantidades de baterías para alcanzar tamaños compatibles con el proceso de reciclaje. Previo a cualquier tipo de tratamiento es necesario una clasificación en base al tipo y composición química de cada batería, junto a un proceso de descarga de las mismas para evitar cualquier riesgo de cortocircuito o combustión durante su manipulación posterior. Existen diferentes tipos de tecnologías de reciclaje [15]: procesos mecánicos, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y combinación de piro e hidrometalúrgicos.

El **pretratamiento mecánico** incluye la trituración, separación física de los componentes y la recuperación de un barro que contiene metales valiosos como cobalto, níquel, manganeso y litio [15]. Debido a la diversidad del tipo de baterías este procedimiento suele realizarse en forma manual, aunque existen desarrollos que buscan su automatización [16].

En los procesos **pirometalúrgicos** las LIBs agotadas se procesan en hornos a alta temperatura sin ningún tratamiento mecánico previo, por lo que con este procedimiento se pueden tratar simultáneamente distintos tipos de baterías de diferentes composiciones químicas. Este proceso recupera cobalto, níquel, cobre y hierro en forma de una aleación, la cual es posible tratarla mediante procesos hidrometalúrgicos para separar y recuperar sus elementos. Metales como aluminio, manganeso y litio se pierden en la escoria, y el plástico y otros componentes orgánicos son incinerados. Este tipo de procedimientos no sería una solución adecuada ya que acarrea una alta generación de GEI y otros gases tóxicos durante la combustión, por lo cual es necesario utilizar métodos de purificación de la corriente gaseosa generada antes de liberarse a la atmósfera [17]. A pesar de los altos costos de instalación, consumo energético y emisiones peligrosas, el tratamiento pirometalúrgico es frecuentemente utilizado para la extracción de Ni y Co.

Los procesos **hidrometalúrgicos** son los más utilizados. Estos requieren un pretratamiento para desmantelar y separar los componentes de las baterías, y a menudo se utiliza un paso de pretratamiento térmico para eliminar compuestos orgánicos y grafito que puedan afectar negativamente pasos posteriores, con lo cual el resultado final puede depender fuertemente de este paso pretratamiento. La recuperación de los metales de los electrodos se realiza mediante

la lixiviación de los materiales catódicos utilizando distintos tipos de ácidos. Las principales variables a tener en cuenta son la temperatura, concentración de ácidos y agentes reductores, la relación sólido/líquido y el tiempo utilizado [18]. Los metales en solución obtenidos pueden ser recuperados en posteriores tratamientos de precipitación, extracción con solventes, resinas de intercambio iónico y biolixiviación [15]. Además de cobalto, níquel, cobre y hierro, los procesos hidrometalúrgicos permiten la recuperación de litio con alta pureza.

En general la lixiviación es producida usando ácidos inorgánicos como H_2SO_4 , HCl , HNO_3 y H_3PO_4 junto con un agente reductor, el cual es adicionado para reducir el Co y el Mn a estado 2+ [19]. Como alternativa a la lixiviación ácida, se ha desarrollado un proceso de lixiviación con amoníaco que es capaz de lixiviar el cobalto, el cobre y el níquel de los cátodos de metales mixtos, dejando sin lixiviar manganeso y aluminio [20].

En comparación con el pirometalúrgico, el tratamiento hidrometalúrgico presenta una mayor eficiencia de recuperación de metales valiosos (hasta un 95% del Ni y Co, y hasta un 90% de Li), con un menor consumo de energía, bajo costo de capital y menor emisión de gases tóxicos. Como contraparte este tipo de tratamientos presenta riesgos debido al uso de sustancias como ácidos fuertes y otras sustancias peligrosas, y cierta dificultad para tratar distintas baterías a la vez debido a las diferentes composiciones químicas de las mismas, ya que cada secuencia en el reciclado suele estar optimizada para un tipo de composición química de la batería a tratar para poder garantizar una buena eficiencia de recuperación y menor costo operativo [8].

2.1 CONCEPTOS DE QUIMICA VERDE

Desde la década de 1990 comenzó a desarrollarse una nueva forma de hacer química que intenta ser rentable y a la vez disminuir los riesgos de desastres ambientales: este nuevo paradigma que busca la sustentabilidad de los procesos se conoce como "Química Verde". Paul Anastas y John Warner (1998) en su libro "*Green Chemistry (Theory and Practice)*" propusieron los fundamentos hacia una nueva forma de hacer Química más sustentable, definiéndola y enunciando doce principios que sirven como una herramienta o guía para llevarla a cabo:

La Química Verde involucra la invención, el diseño y la aplicación de productos y procesos químicos, con el objetivo de reducir o eliminar el uso o la producción de sustancias peligrosas, teniendo en cuenta los aspectos tecnológicos, económicos y sociales [21].

Los doce principios de la Química Verde implican [22]:

- 1-**Prevención:** evitar la formación de residuos en lugar de tratarlos una vez creados.
- 2-**Economía de átomos:** diseñar métodos que maximicen la utilización de todos los materiales desde el inicio hasta el final del proceso.
- 3-**Síntesis químicas menos peligrosas:** los métodos deben diseñarse de tal manera que se utilicen y generen sustancias con toxicidad baja o nula para la salud y el ambiente.
- 4-**Diseño de productos químicos seguros:** diseñar productos que funcionen y no sean tóxicos.
- 5-**Reducir el uso de sustancias auxiliares:** evitar, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos de separación) y en caso que se utilicen, que sean lo más inocuos posible.
- 6-**Diseño de procesos energéticos eficientes:** buscar métodos que involucren una reducción en la cantidad de energía involucrada en los procesos, tendiendo, dentro de lo posible a que se lleven a cabo a temperatura y presión normales.

7-Uso de materiales renovables: fomentar su utilización cuando sea técnica, ambiental y económicamente practicable.

8-Reducción de derivados: realizar modificaciones en los procesos con el fin de disminuir el empleo de reactivos adicionales.

9-Catalizadores: favorecer el empleo de catalizadores selectivos.

10-Diseño de degradación de productos: obtener productos que sean biodegradables y no contaminen una vez cumplida su función.

11-Metodologías en tiempo real: llevar a cabo el monitoreo del proceso y control de la formación de contaminantes en el momento en que éstos se generen.

12-Química segura para prevenir accidentes: seleccionar sustancias que disminuyan el riesgo de accidentes, explosiones e incendios tanto en su uso como almacenamiento.

En base a este paradigma que entiende a los procesos químicos en su dimensión socioambiental, es clave analizar aquellas partes de un proceso que sean susceptibles de modificarse siguiendo los lineamientos de la química verde. En nuestro caso de estudio, la catálisis es una de las principales variables a optimizar. También podemos plantear la necesidad de disminuir el consumo energético apuntando al desarrollo de catalizadores que logren buen rendimiento a menores temperaturas de reacción y en condiciones menos severas. Pero uno de los principios que nos pareció importante a considerar es el que versa sobre la necesidad del uso de materias primas renovables. Aplicándolo a la catálisis, es interesante estudiar la posibilidad de obtener los materiales que forman el catalizador a partir de metales reciclados, por ejemplo, del reciclado de baterías ión-litio agotadas [23]. Si bien puede ser matizable el término “renovable” para este caso, si tenemos en cuenta los principios de **Economía Circular y la revalorización de deshechos**, nos pareció importante contemplar la posibilidad de recuperar y reutilizar los metales de baterías, tales como el Ni, Co y Mn y plantear la posibilidad de aplicación de los mismos en reacciones de interés ambiental.

Entre las reacciones que vienen ganando interés en base a sus posibilidades y aplicaciones de este tipo de metales, puede plantearse el **reformado seco de metano**, con el cuál se lograría reutilizar gases de efecto invernadero para obtener gas de síntesis, de gran interés para la síntesis de compuestos más complejos en la industria [24]. También nos planteamos la posibilidad de aplicación de estos metales en la **pirólisis catalítica** de residuos plásticos para obtener distintos cortes de combustible, de modo que se pueda lograr una economía circular de este tipo de residuos que permita dar productos con valor agregado [25].

2.4. OBJETIVOS

A partir de la problemática expuesta en los capítulos precedentes, en este trabajo se propone preparar y caracterizar catalizadores soportados conteniendo Ni, Co, Mn y Li en diferentes composiciones, los cuales se obtienen de aplicar un tratamiento hidrometalúrgico simple al material catódico de baterías de notebook agotadas, y posteriormente evaluar su desempeño en reacciones de interés ambiental: en la reacción de reformado seco de metano para la obtención de gas de síntesis (mezcla de $H_2 + CO$) y en la pirólisis de polipropileno para la obtención de cortes de combustibles de valor agregado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. M. y E. R. (Asociación C. N. T. A. B. R. I. L. M. y T. M. (Fundación E. Cecilia Di Santo, “Gestión integral de RAEE. Los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, una fuente de trabajo decente para avanzar hacia la economía circular.”
- [2] “Industria mundial de smartphones - Datos estadísticos | Statista.” [Online]. Available: <https://es.statista.com/temas/10145/industria-y-consumo-mundial-de-smartphones/#topicOverview>. [Accessed: 29-Oct-2023].
- [3] R. F. Service, “Lithium-ion battery development takes Nobel,” *Science* (80-.), vol. 366, no. 6463, p. 292, Oct. 2019.
- [4] Y. Gao, Z. Pan, J. Sun, Z. Liu, and J. Wang, *High-Energy Batteries: Beyond Lithium-Ion and Their Long Road to Commercialisation*, vol. 14, no. 1. Springer Singapore, 2022.
- [5] A. Ramanan, “Nobel Prize in Chemistry 2019,” *Resonance*, vol. 24, no. 12, 2019.
- [6] T. B. Reddy, *Linden’s Handbook of Batteries, Fourth Edition*, 4th ed. New York: McGraw-Hill Education, 2011.
- [7] D. Minero, “Metales y Minerales Críticos para la Transición Energética,” 2022.
- [8] D. Karabelli *et al.*, “Tackling xEV Battery Chemistry in View of Raw Material Supply Shortfalls,” *Front. Energy Res.*, vol. 8, p. 594857, Nov. 2020.
- [9] “El NMC es el material preferible para el cátodo de las baterías a iones de litio - LG Battery Blog Europe.” [Online]. Available: <https://lghomebatteryblog.eu/es/nmc-lfp-baterias-iones-litio/>. [Accessed: 29-Oct-2023].
- [10] P. P. Axel Thielmann, Ralf Isenmann, Martin Wietschel, “Product roadmaP Lithium-ion Batteries 2030,” *Fraunhofer Inst. Syst. Innov. Res. ISI.*, p. 20, 2013.
- [11] K. M. Winslow, S. J. Laux, and T. G. Townsend, “A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 129, no. November 2017, pp. 263–277, 2018.
- [12] L. Li *et al.*, “Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment,” *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 180–189, 2013.
- [13] H. von B. B Elisee Isheloke, “Dimensions of the coltan and cobalt resource curse in the Democratic Republic of Congo.” [Online]. Available: <https://www.ausimm.com/publications/conference-proceedings/sdimi-2019/dimensions-of-the-coltan-and-cobalt-resource-curse-in-the-democratic-republic-of-congo/>. [Accessed: 07-Mar-2023].
- [14] A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, M. McLaren, F. Laffir, P. Nockemann, and D. Rooney, “A Facile Green Synthetic Route for the Preparation of Highly Active γ -Al₂O₃ from Aluminum Foil Waste,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [15] T. Tran and V. T. Luong, “Lithium Production Processes,” *Lithium Process Chem. Resour. Extr. Batter. Recycl.*, pp. 81–124, Jan. 2015.
- [16] E. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodríguez, J. M. Pérez, and M. Colledani, “Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues

- of recycling treatments,” *J. Environ. Manage.*, vol. 264, p. 110500, Jun. 2020.
- [17] L. Gaines, “Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 17, p. e00068, Sep. 2018.
- [18] L. Li *et al.*, “Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching,” *Waste Manag.*, vol. 71, pp. 362–371, Jan. 2018.
- [19] X. Chen, H. Ma, C. Luo, and T. Zhou, “Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 326, pp. 77–86, Mar. 2017.
- [20] X. Zheng *et al.*, “Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite,” *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 680–688, Feb. 2017.
- [21] G. P. Romanelli, D. M. Ruiz, and G. A. Pasquale, “Química de la biomasa y los biocombustibles,” p. 113, 2016.
- [22] N. Winterton, “News and Views,” *Green Chem.*, vol. 3, no. 6, pp. G73–G81, Dec. 2001.
- [23] X. Duan, W. Zhu, Z. Ruan, M. Xie, J. Chen, and X. Ren, “Recycling of Lithium Batteries—A Review,” *Energies 2022, Vol. 15, Page 1611*, vol. 15, no. 5, p. 1611, Feb. 2022.
- [24] S. Aouad *et al.*, “A Review on the Dry Reforming Processes for Hydrogen Production: Catalytic Materials and Technologies,” pp. 60–128, Nov. 2018.
- [25] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza, M. Rehan, and A. S. Nizami, “Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 102, pp. 822–838, Jul. 2016.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. OBTENCIÓN DE LIXIVIADO DE BATERÍAS IÓN-LI

Para la recuperación de los metales presentes en baterías tipo Ion-litio como Ni y Co, necesarios en catalizadores para la reacción DRM, se tomó como punto de partida las investigaciones de Marcoccia et al. [1] sobre diversos métodos de lixiviación de los metales contenidos en LIBs agotadas.

Se optó por utilizar baterías de notebook agotadas mediante un tratamiento hidrometalúrgico con ácidos inorgánicos a temperatura ambiente. Las baterías de notebook están compuestas por 6 u 8 celdas cilíndricas, recubiertas por plástico. Las mismas fueron recolectadas en el Campus de la CICPBA en la Ciudad de La Plata, Argentina. La carcasa de plástico que contiene las celdas de tipo 18650 (Comisión Electrotécnica Internacional, IEC) se retiró manualmente, para luego poder reciclarlas. Primero, las celdas se descargaron por completo para evitar cortocircuitos por inmersión en una solución electrolítica (NaCl al 5%, p/v) durante 24 h y luego se lavaron con agua desionizada y se secaron a 90°C durante 12 h. Posteriormente, se abrieron manualmente haciendo un corte transversal en la cubierta metálica. Una celda de tipo 18650 promedio de una batería de notebook tiene un peso de 44 g, y contiene aproximadamente 15 g de material catódico (34% p/p de la celda). Se separaron por un lado acero y por otro plástico, láminas de aluminio conteniendo el cátodo y láminas de cobre conteniendo los ánodos. El material catódico activo en forma de polvo se separó de las láminas de aluminio calentándolas a 250–300°C durante 30 minutos, lo que facilitó el desprendimiento del polvo. Luego se calcinó a 750°C durante 2 h para eliminar posibles restos de carbono. El polvo recuperado se molió por molienda en mortero y se tamizó para obtener un tamaño de malla de menos de 200 μm [2].

Para el lixiviado de los metales del material catódico se trataron 9 g de material del cátodo con solución de HNO_3 (20 %) y H_2O_2 (100 vol.) como agente reductor, para obtener 300 ml de lixiviado. Se utilizó una relación sólido/líquido de 30 g/L y H_2O_2 al 5%v/v, manteniendo agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 horas. En el diagrama de la **Figura 3.1** se detalla este procedimiento.

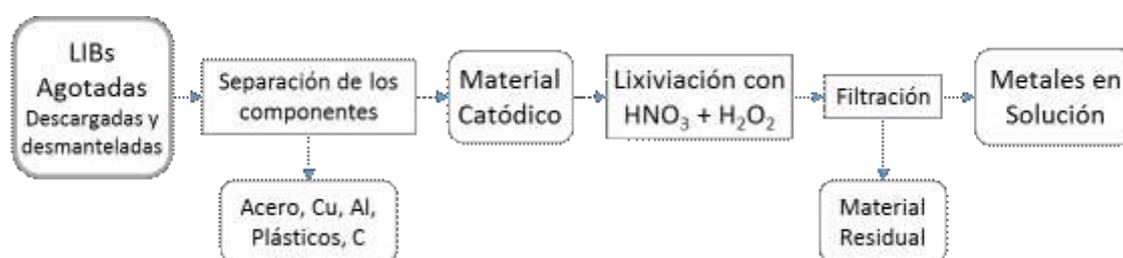


Figura 3.1: Diagrama de flujo del proceso de lixiviación de LIBs

Una vez obtenida la solución de lixiviado se procedió a concentrarla mediante evaporación controlada hasta obtener tres soluciones de concentración creciente, de manera que permitan utilizarse como soluciones de partida en la síntesis de los catalizadores.

3.2. PREPARACION DE CATALIZADORES

Para la síntesis de los catalizadores se procedió a realizar una impregnación a humedad incipiente utilizando como soporte γ -Al₂O₃ de la marca comercial PURALOX®, correspondiente a una alúmina de alta densidad. La elección de esta técnica de síntesis y de este soporte se deben a la gran versatilidad, disponibilidad y buena dispersión de los metales en los catalizadores que se obtienen para las condiciones de la reacción DRM [3], [4].

Cada impregnación se realizó con las distintas soluciones del lixiviado y con soluciones de sales comerciales (nitratos) de los metales de interés, con posterior secado a 105°C por 24 hs y luego calcinando en estufa a 600°C por 4 h. La composición de los catalizadores se ajustó de forma de obtener concentraciones nominales que no supere entre 10-15% p/p de metales totales en cada sólido.

A partir de la solución madre de lixiviado de pilas conteniendo Ni, Co, Mn y Li, se procedió a concentrarla para poder lograr valores acordes a los porcentajes buscados. De esta forma se sintetizaron los siguientes catalizadores: LX1, LX2, LX3 y LX3c en orden creciente de concentración de metales respectivamente, todos soportados sobre γ -Al₂O₃. Luego se sintetizaron dos sólidos más a partir del lixiviado más concentrado, impregnándolos sobre alúmina dopada con 1 y 3% p/p de Ce, a partir de solución comercial de Ce(NO₃)₄, denominándose LXCe1 y LXCe3 respectivamente. Además, para poder comparar la actividad catalítica se prepararon distintos sólidos a partir de las sales comerciales (nitratos) de Ni, Co, Mn y de Li (LiCl) siguiendo el mismo procedimiento.

Las descripciones de los sólidos utilizados en este trabajo y su nomenclatura se detallan en las **Tablas 3.1 y 3.2.**

SÓLIDO	DESCRIPCIÓN
LX1	γ -Al ₂ O ₃ impregnada con lixiviado de menor concentración
LX2	γ -Al ₂ O ₃ impregnada con lixiviado de concentración media
LX3	γ -Al ₂ O ₃ impregnada con lixiviado de mayor concentración
LX3c	γ -Al ₂ O ₃ impregnada dos veces sucesivas con lixiviado de mayor concentración
LXCe1	γ -Al ₂ O ₃ dopada con Ce (1%p/p) e impregnada con lixiviado de mayor concentración
LXCe3	γ -Al ₂ O ₃ dopada con Ce (3%p/p) e impregnada con lixiviado de mayor concentración
LXCe-800	γ -Al ₂ O ₃ dopada con 3% Ce e impregnada con lixiviado en concentración similar a LXCe3 y calcinada a 800°C

Tabla 3.1: Catalizadores sólidos preparados mediante la impregnación de alúmina con lixivados en distinta concentración y metodología.

SÓLIDO	DESCRIPCIÓN
N5C5	γ -Al ₂ O ₃ impregnada con nitratos de Ni y Co en similar proporción (5% c/u)
NCM	γ -Al ₂ O ₃ impregnada con nitratos de Ni, Co y Mn, en concentración similar a LX3
NCMCe	γ -Al ₂ O ₃ impregnada con nitratos de Ni, Co, Mn y Ce en concentración similar a LXCe3
NCMCeLi	γ -Al ₂ O ₃ impregnada con nitratos de Ni, Co, Mn, Ce y Li en concentración similar a LXCe3

Tabla 3.2: Catalizadores sólidos preparados mediante la impregnación de sales comerciales de los metales de interés.

Todos los sólidos fueron preparados siguiendo el mismo procedimiento detallado en la metodología: impregnación a volumen de poro, secado y calcinado a 600°C por 4 h, excepto la muestra LXCe-800 que fue calcinada a 800°C por 4 h (ver **Capítulo 5**). En la **Figura 3.2** se muestran tres de los catalizadores preparados con lixiviado en concentración creciente LX1 < LX2 < LX3, en donde se aprecia un cambio en la coloración debido a la mayor concentración de metales impregnados en el soporte.



Figura 3.2: Catalizadores obtenidos a partir de la impregnación con lixiviado y posterior calcinación a 600°C, en orden creciente de concentración de metales de izquierda a derecha.

Tanto los sólidos preparados con sales comerciales, con lixiviado y con el soporte dopado con cerio, presentaron características similares en cuanto a la forma de polvo fino con coloraciones levemente verdosa oscura hacia marrón oscuro a medida que aumenta la carga de metales incorporados en el soporte.

3.3. METODOS DE CARACTERIZACION

3.3.1. ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

Para la determinación de las concentraciones de los elementos de interés, tanto en los procedimientos de lixiviación de metales como en la preparación de los catalizadores, se recurrió a la técnica de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

(ICP-AES). Esta técnica permite detectar concentraciones trazas de gran variedad de metales presentes en muestras, generalmente líquidas que son nebulizadas hacia aerosol para ser analizadas. Se basa en una ionización (formando cationes principalmente) en un ambiente inerte que previene la oxidación y obteniendo una ionización completa. Es mediante esta excitación de las especies presentes en la muestra por la generación del plasma ($T > 6000$ K), que luego es analizada mediante espectroscopia de absorción atómica (AES). Para determinar la concentración de cada metal se requieren curvas de calibración con patrones adecuados.

Se utilizó un espectrómetro Varian AA 240. En la determinación, las muestras sólidas fueron previamente tratadas mediante una digestión ácida (HNO_3 y HCl , relación 1:3) con calentamiento a 100°C en agitación por 2 h o hasta disolución de todo el material sólido, y llevada a volumen con agua destilada para grado analítico.

3.3.2. DETERMINACIÓN DE SUPERFICIE ESPECÍFICA

En la caracterización de materiales sólidos es de gran importancia estudiar ciertas propiedades estructurales como la porosidad y la superficie específica, ambas propiedades de interés en el desarrollo de catalizadores. 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 (BET) [5]. El método clásico para determinar áreas superficiales se basa en admitir cantidades crecientes de un gas, generalmente nitrógeno, 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_2 adsorbido y la presión de equilibrio. El equipo opera a presiones que pueden variarse desde 10^{-3} torr hasta la presión atmosférica. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal del nitrógeno (77 K). Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones de equilibrio en la cámara de adsorción. Graficando volúmenes vs. presión se obtiene la isoterma de adsorción. Aplicando la ecuación BET a dicha isoterma se pueden obtener diversos parámetros de interés como la superficie específica (S_{BET}), el diámetro y volumen de poro (D_p y V_p , respectivamente).

Las medidas se llevaron a cabo en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100 D. Los gases empleados fueron N_2 y He. La muestra se puso a desgasificar a 120°C hasta alcanzar una presión residual de 10^{-3} torr.

3.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es un método estándar para la caracterización de catalizadores y es generalmente utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en un sólido, como también en la estimación del tamaño de partícula. Muchas veces los catalizadores utilizados suelen ser sólidos cristalinos, aunque en ocasiones puede suceder que su estructura presente un bajo grado de cristalinidad, especialmente cuando los métodos de preparación producen sólidos formados por partículas pequeñas, por lo que esta técnica no es apta para detectar fases amorfas, ni aquellas fases que se encuentren en forma microcristalina (cristales menores a 40 \AA).

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal con un determinado ángulo, una porción es reflejada por la capa de átomos de la superficie. La porción no reflejada penetra hasta

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

la segunda capa de átomos donde, nuevamente, solo una porción es reflejada. El efecto acumulativo de estas reflexiones sobre los centros de los cristales provoca interferencias, tanto constructivas como destructivas. De esta manera, se obtendrá la difracción del haz incidente cuando se den simultáneamente las siguientes dos condiciones:

- La distancia entre las capas de átomos debe ser coincidente con la longitud de onda de la radiación incidente.
- Los centros que provocan las reflexiones deben estar uniformemente distribuidos.

A partir de estas dos condiciones y consideraciones geométricas, la ecuación de Bragg nos permite predecir el ángulo de incidencia del haz requerido para que se produzca la interferencia constructiva de los rayos X:

$$\text{sen } \theta = n \lambda / 2d$$

Donde:

θ : ángulo de incidencia

n : numero entero

λ : longitud de onda de la radiación

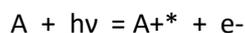
d : distancia interplanar del cristal

Con cualquier otro ángulo de incidencia se produce interferencia destructiva. En la determinación de las fases presentes tanto en los barros del material catódico como en los catalizadores preparados, se utilizó un equipo de difracción de rayos X (DRX) 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 2θ entre 5° y 90° con incrementos de $2^\circ/\text{min}$. El análisis de los espectros se realizó mediante el software y base de datos X'Pert Pro Panalytical HighScore Plus.

3.3.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de X-Ray Photoelectron Spectroscopy) es ampliamente usada para la caracterización de superficies de catalizadores y materiales sólidos. 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 un material, en un espesor del orden de 1-3 nm del mismo. Esto quiere decir que la información que nos aporta esta técnica es acerca de las propiedades electrónicas de la superficie de un material.

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 A^{+*} por medio de un fotón de energía $h\nu$, liberando un electrón e^{-} en el proceso, el cual a su vez presenta una relación entre su energía cinética (E_k) y la energía de enlace (EE) del átomo del que proviene:

$$E_k = h\nu - EE$$

En XPS las emisiones de electrones provienen de los niveles electrónicos internos de los átomos del sólido. La radiación incidente es producida por una fuente de rayos X que tiene generalmente un anticátodo de $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) o de $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$). La vacancia generada en un nivel interno luego de una fotoemisión puede ser reocupada por uno o dos procesos

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

distintos: por una reorganización, 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 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.

Los espectros XPS de este trabajo se obtuvieron utilizando un sistema multitechnique (SPECS) equipado con una doble fuente de rayos X de Al (1486,6 eV) y Mg (1253,6 eV), y un analizador 150 hemisférico PHOIBOS operando en modo de analizador de transmisión (FAT), equipamiento perteneciente al instituto INCAPE (CCT-CONICET Santa Fe). Las energías de enlace (EE: $\pm 0,1$ eV) se calcularon utilizando las señales de hidrocarburos adventicias (C 1s = 284,6 eV) como referencia interna. Los análisis de datos de los espectros se realizaron utilizando el programa CasaXPS (Casa Software Ltd., UK).

3.3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: SEM-EDS

Las técnicas de microscopía electrónica son la principal herramienta para obtener imágenes visuales de la superficie, la textura y morfología de materiales sólidos.

El microscopio electrónico de barrido o SEM (de Scanning Electrón Microscopy) es un instrumento de gran utilidad para examinar y analizar características morfológicas de muestras sólidas. Permite obtener imágenes en dos dimensiones a partir de los electrones secundarios emitidos por la muestra analizada luego de ser bombardeada con un haz de electrones. Como los electrones secundarios son de baja energía (< 50 eV), se detectan los electrones más cercanos a la superficie, a una profundidad de hasta 1-3 micrones. Por lo tanto, se producen zonas brillantes y sombras dependiendo de la topografía de la muestra, siendo útil en la caracterización física de partículas como tamaño y forma, entre otras. De este modo se pueden obtener imágenes de las muestras con una resolución del tamaño de partículas de 1 a 10 nm.

Una capacidad adicional del microscopio SEM es el análisis de los rayos X producidos al bombardear la muestra con el haz de electrones. El análisis mediante la microsonda de electrones (EDS) permite obtener información química semicuantitativa del bulk de los elementos presentes en la muestra y, mediante la selección de una longitud de onda característica realizar un mapeo de los distintos elementos.

El equipo utilizado es un Microscopio Philips SEM 505. Las muestras en polvo antes de ser utilizadas se las cubre con una capa muy delgada de un material conductor, en nuestro caso de oro. Esto se realiza para evitar una 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.

3.3.6. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H₂ (TPR)

Esta técnica permite la identificación de las diferentes especies presentes en la muestra al evaluar la facilidad con la cual dichas especies pueden ser reducidas. No se trata de una técnica superficial, sino que la reducción que tiene lugar involucra a la totalidad de las especies reducibles en el catalizador [6], [7]. Es una técnica importante para el estudio sobre la influencia de soportes, procesos de pretratamiento y la adición de promotores en la catálisis heterogénea.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este tipo de ensayos, una corriente de gas inerte conteniendo una pequeña concentración del gas reductor (usualmente H_2) atraviesa la muestra. La concentración del agente reductor es monitoreada en el efluente del reactor y graficada como una función de la temperatura de la muestra. De estos gráficos se puede obtener información sobre la naturaleza y diferencias de las fases activas en la superficie de los catalizadores, información sobre la interacción de los óxidos con el soporte, reducibilidad, etc.

La práctica usual es someter a la muestra a una rampa lineal y creciente de temperatura, comenzando a temperatura ambiente y con una velocidad de $10^\circ C \cdot min^{-1}$. El monitoreo del consumo de H_2 a la salida del reactor se realiza empleando un detector de conductividad térmica (TCD).

La medición consiste en someter una muestra de masa conocida de catalizador a una corriente de gas reductor (5% H_2 en N_2) aumentando la temperatura del lecho desde 50 hasta $900^\circ C$ con una velocidad de calentamiento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$.

Esta técnica permite un análisis cualitativo mediante la disposición de los picos u eventos de reducción en función de la temperatura, los cuales se relacionan con distintas especies reducibles presentes en la muestra, pero también puede utilizarse para un análisis cuantitativo si se conoce el consumo de H_2 de la muestra, con lo cual es posible estimar el grado de reducción de una muestra a una temperatura determinada [7].

Los ensayos de H_2 -TPR en este trabajo se realizaron en un equipo artesanal del Laboratorio de Procesos Catalíticos (Depto. de Ingeniería Química, Pabellón de Industrias – UBA-CONICET), que consta de un reactor de cuarzo en forma de U dispuesto en un horno eléctrico, alimentado con $100 \text{ ml} \cdot min^{-1}$ de una mezcla H_2/N_2 (2% H_2), con una rampa de temperatura de $5^\circ C \cdot min^{-1}$. A la salida del mismo se colocó una trampa de tamiz molecular para retener el agua que pudiera generarse. El H_2 es monitoreado mediante un detector de conductividad térmica. Previamente a cada ensayo, las muestras son tratadas in situ con una corriente de N_2 de $100 \text{ ml} \cdot min^{-1}$ a $110^\circ C$ por 30 min para eliminar impurezas adsorbidas.

3.3.7. TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Esta técnica es utilizada para estimar la acidez de un material sólido. La misma se basa en la suspensión de una masa conocida de la muestra en acetonitrilo, y titularla con una solución de n-butilamina en acetonitrilo. Luego mediante un electrodo se realiza el seguimiento de las diferencias de potencial a medida que se titula la muestra. De esta forma al analizar la curva de E (diferencia de potencial, en mV) vs el volumen de n-butilamina agregado (expresado como meq por unidad de masa de muestra), es posible estimar la cantidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en la superficie de la muestra [8], [9].

En este trabajo los ensayos se llevaron a cabo en el CINDECA, pesando 0,025 g de muestra en 45 ml de acetonitrilo, titulando con una solución de n-butilamina en acetonitrilo de concentración 0,025 N. Las diferencias de potencial (en mV) se midieron utilizando un dispositivo 794 Basic Tritino con un electrodo Solvotrode.

3.4. REFORMADO SECO DE METANO: CONDICIONES DE REACCIÓN

Con los catalizadores obtenidos a partir del lixiviado de baterías ion litio, tal y como se describió anteriormente, se evaluó su desempeño en la reacción DRM. Siguiendo los lineamientos de la

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

química verde, se estudió la posibilidad de llevar adelante la reacción con un menor consumo energético, es decir evaluándola a temperaturas no mayores a 600°C.

La reacción de reformado se realizó en un equipo de flujo continuo constituido por un reactor tubular de cuarzo (i.d. = 8 mm) que opera bajo presión atmosférica, con un sistema de condensación de gases aguas abajo. Los caudales de metano, dióxido de carbono y nitrógeno (gas carrier) fueron manipulados a partir de controladores de flujo másico (Bürkert, modelo 8741). Las condiciones de operación tales como el caudal de alimentación total y el tamaño promedio de las partículas del catalizador, fueron definidas de forma de eliminar inconvenientes relacionados a limitaciones de transporte en la interfase gas-sólido. El catalizador se diluyó con una relación másica 1/10, utilizando alfa alúmina como sólido inerte con motivo de evitar o minimizar la presencia de puntos calientes denominados usualmente como “hot spots” que puedan desarrollarse en el lecho catalítico debido a la posibilidad de que ocurran reacciones secundarias de naturaleza exotérmica. A su vez, la magnitud de los puntos calientes se cuantificó a través de la diferencia de temperaturas registrada por dos termocuplas, una ubicada dentro del lecho catalítico y otra localizada sobre la superficie superior del lecho. De esta manera se corroboró, para las condiciones experimentales ensayadas en este trabajo, que el gradiente de temperaturas axial a lo largo del lecho fue menor a los 5 °C en todos los casos.

Las pruebas de actividad se realizaron a presión atmosférica, contemplando temperaturas de reacción de 600°C, y un ensayo posterior a 800°C. Se utilizó una mezcla de alimentación estequiométrica estándar para el DRM de composición volumétrica $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{N}_2 = 1/1/8$, con un caudal total de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ($10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 y $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 en N_2). La masa de catalizador empleada fue de 30 mg diluido 1/10 en inerte, lo cual conduce a una velocidad espacial total (GHSV) de $200 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Antes de cada reacción el catalizador fue sometido a un proceso de reducción para el cual se hizo circular por el lecho $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 puro, se calentó el mismo hasta 600°C y se mantuvo a esa temperatura durante 1,5 horas. Previo a cada reacción se barre del reactor el H_2 utilizado para la reducción haciendo circular por el lecho $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de Ar durante 5 minutos, antes de hacer circular los gases correspondientes a la alimentación de reacción.

Las pruebas de actividad de reformado seco se realizaron a 600°C manteniendo la reacción durante un lapso de 3 horas, de manera de lograr condiciones de estado estacionario. Los test de estabilidad fueron realizados durante 30 horas, tanto los realizados a 600°C como a 800°C.

La cuantificación y el análisis de los gases se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases modelo Shimadzu GC-8A equipado con una columna Hayesep D y un detector TCD conectado en línea a la unidad experimental, el cual utiliza Ar como gas carrier.

Para el cálculo de las conversiones se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4,e} - F_{\text{CH}_4,s}}{F_{\text{CH}_4,e}} \times 100\%$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2,e} - F_{\text{CO}_2,s}}{F_{\text{CO}_2,e}} \times 100\%$$

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Donde X_{CH_4} y X_{CO_2} representan las conversiones de metano y dióxido de carbono respectivamente; $F_{CH_4,e}$, $F_{CO_2,e}$, $F_{CH_4,s}$ y $F_{CO_2,s}$ representan los flujos molares de entrada y salida al reactor de metano y dióxido de carbono respectivamente.

Para el cálculo de la Selectividad (%S) y el grado de desactivación (%D) se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\%S_{H_2} = \frac{F_{H_2,s}}{F_{CH_4,e} - F_{CH_4,s}} \times 100\%$$

$$\%D_x = \frac{X_{x,i} - X_{x,f}}{X_{x,i}} \times 100\%$$

Donde $X_{x,i}$ y $X_{x,f}$ representan las conversiones del componente x al tiempo inicial (i) y final (f), respectivamente.

3.5. PIROLÍISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO: CONDICIONES DE REACCIÓN

Como se detalló en la sección 1.3.1, existen diversos reactores para llevar a cabo la pirólisis. Hay diferentes trabajos donde evalúan la pirólisis catalítica por contacto directo en un mismo reactor donde se colocan el catalizador y el plástico. Este proceso tiene algunos problemas como la dificultad de recuperar el catalizador usado y una posible rápida desactivación del mismo por los depósitos carbonosos y el efecto de envenenamiento. Esto llevó a optar por el uso de un proceso en dos etapas. Para esto se utilizó un equipo diseñado por la Dra. Fuentes [10] que puede verse en la **Figura 3.3**.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

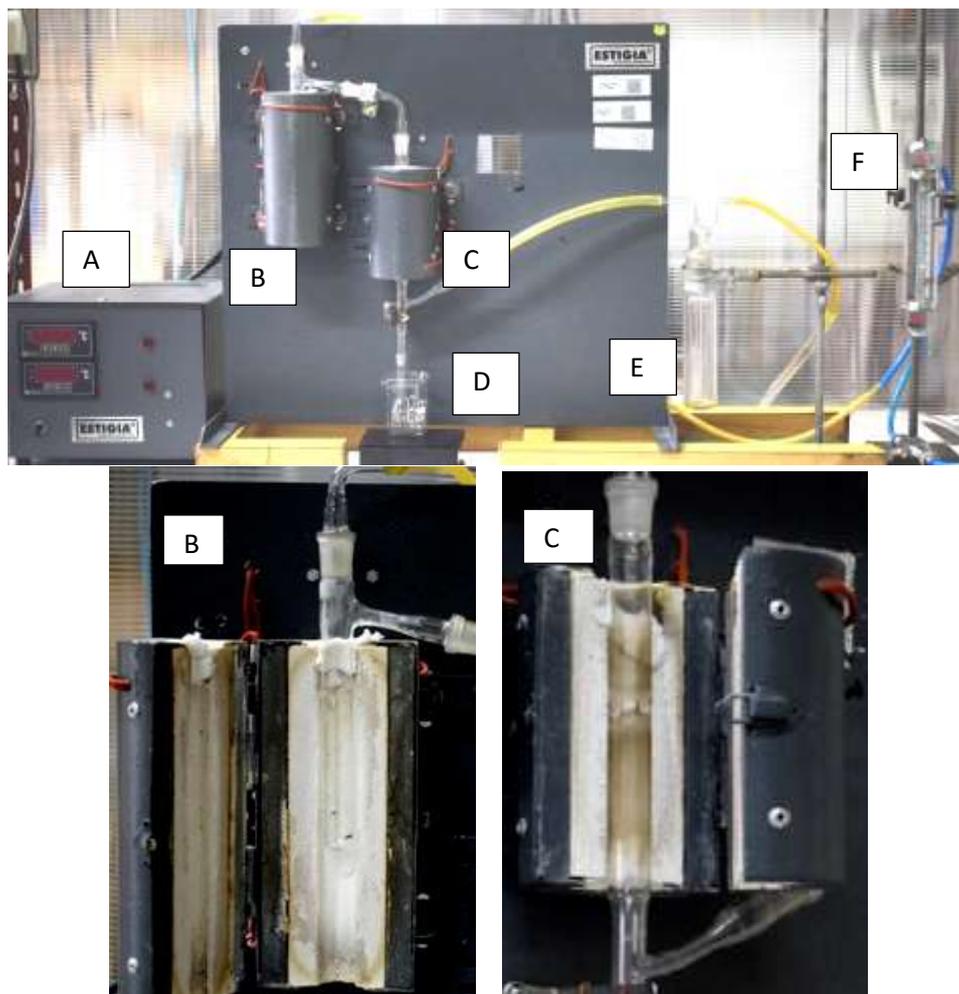


Figura 3.3: Reactor del pirolisis catalítica. **A)** Controladores de temperatura de los reactores **B)** Reactor 1 tipo lecho fijo (diámetro externo 2 cm y diámetro interno 1,5 cm). Aquí se deposita el plástico. **C)** Reactor 2 tipo lecho fijo (diámetro externo 2 cm y diámetro interno 1,5 cm). Aquí se deposita el catalizador. Se realiza un empaquetado con fibra de vidrio y esferas de vidrio para no perder carga. **D)** Recolección de fracciones líquidas con baño de hielo y sal. **E)** Recolección de fracciones gaseosas. **F)** Controlador del flujo de N_2 .

En la primera etapa (**Figura 3.3 B**), se somete a los plásticos a pirólisis (degradación térmica de plásticos sin oxígeno) en un reactor de lecho fijo y los gases así obtenidos pasan a la siguiente etapa (**Figura 3.3 C**). En esta segunda etapa, el craqueo catalítico sucede en otro reactor de lecho fijo, con su propio control de temperatura.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la **Tabla 3.3** se muestran las variables operativas utilizadas en los experimentos.

PARÁMETRO OPERACIONAL	CONDICIONES
Temperatura de reacción	Reactor B 450 °C y reactor C 500 °C
Tiempo de reacción	45 min
Flujo de Nitrógeno	70 cm ³ .min ⁻¹
Relación plástico:catalizador	100:1
Catalizadores	Al ₂ O ₃ , NCM, LX1, LX3 ¹

Tabla 3.3: Condiciones experimentales de la pirolisis catalítica. ¹Sobre la nomenclatura de los catalizadores ver sección 3.2.

El plástico evaluado fue polipropileno proveniente de bandejas de alimentos, aptas para microondas (PP lineal).

Para todos los ensayos evaluados se prosiguió de la siguiente manera: una vez pesadas las masas de plástico y catalizador se arma el equipo como se muestra en la **Figura 3.3** y se deja purgando con N₂ durante 15 min. Entre el reactor B y C se coloca una manta calefactora para mantener la temperatura y evitar condensación de líquidos entre ellos. El reactor C que contiene el catalizador se enciende primero y se deja estabilizar la temperatura hasta alcanzar los 450 °C. A continuación, se enciende el reactor B (en este momento se coloca el baño de hielo y sal a la salida del reactor C), y se programa la temperatura de reacción a 500°C. El proceso ocurre con una velocidad de calentamiento de 20°C.min⁻¹.

El equipo se apaga una vez finalizado el tiempo de reacción y se almacenan en la heladera las fracciones líquidas recolectadas para posteriores caracterizaciones por GC-MS. Finalmente se desarma el equipo para realizar la limpieza de los reactores con tolueno.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Marcoccia, M. V. Gallegos, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, and H. J. Thomas, "Recuperación de metales a partir de pilas y baterías agotadas," *J. Argentine Chem. Soc.*, vol. 101, no. 1–2, pp. 120–126, 2014.
- [2] F. Dubois, J. E. Sambeth, and M. A. Peluso, "Reciclado de baterías de ión-Li agotadas. Aplicaciones tecnológicas de los metales recuperados," in *El litio en la Argentina: visiones y aportes multidisciplinarios desde la UNLP*, Universidad Nacional de La Plata, Ed. 2020, pp. 188–198.
- [3] W. J. Jang, J. O. Shim, H. M. Kim, S. Y. Yoo, and H. S. Roh, "A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties," *Catal. Today*, vol. 324, no. June 2018, pp. 15–26, 2019.
- [4] D.-B. Cao, Y.-W. Li, J. Wang, and H. Jiao, "Mechanism of gamma-Al₂O₃ Support in CO₂ Reforming of CH₄-A Density Functional Theory Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 1, pp. 225–233, 2011.
- [5] H. Knözinger and K. Kochloefl, "Heterogeneous catalysis and solid catalysts," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, vol. 1, pp. 2–110, 2009.
- [6] G. Öhlmann, "Handbook of Heterogeneous Catalysis," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 208, no. Part_1_2, pp. 274–278, 1999.
- [7] M. Campanati, G. Fornasari, and A. Vaccari, "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts," *Catal. Today*, vol. 77, no. 4, pp. 299–314, 2003.
- [8] J. A. Lumbreras *et al.*, "Síntesis y caracterización de nitruros y carburos de vanadio," *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 24, no. 1, pp. 13–19, 2008.
- [9] M. B. Colombo Migliorero, V. Palermo, G. P. Romanelli, and P. G. Vázquez, "New niobium heteropolyacid included in a silica/alumina matrix: Application in selective sulfoxidation," *Catal. Today*, vol. 372, pp. 89–97, Jul. 2021.
- [10] C. A. Fuentes, "Reciclado terciario de residuos plásticos: craqueo catalítico y glicólisis," Oct. 2020.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1. LIXIVIACIÓN DE BATERÍAS IÓN-LI

De la recolección de diversas pilas y baterías de tipo ión-Li en el Laboratorio UPL (CICPBA-UNLP) ubicado en la localidad de M.B. Gonnet, Prov. Buenos Aires, se seleccionaron celdas provenientes de baterías de notebook agotadas, obteniéndose el material catódico de las mismas mediante la metodología expuesta anteriormente en la sección 3.1.

Las LIBs contienen diversos tipos de composiciones del material catódico, siendo usualmente comercializadas las de tipo LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 y $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, también conocido como NMC [1].

La composición del material catódico crudo utilizado en este trabajo fue identificado mediante DRX (ver **Figura 4.1**) y SEM-EDS (ver **Figura 4.2**) como $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, detallado en trabajos previos de Marcoccia et al. [2], [3].

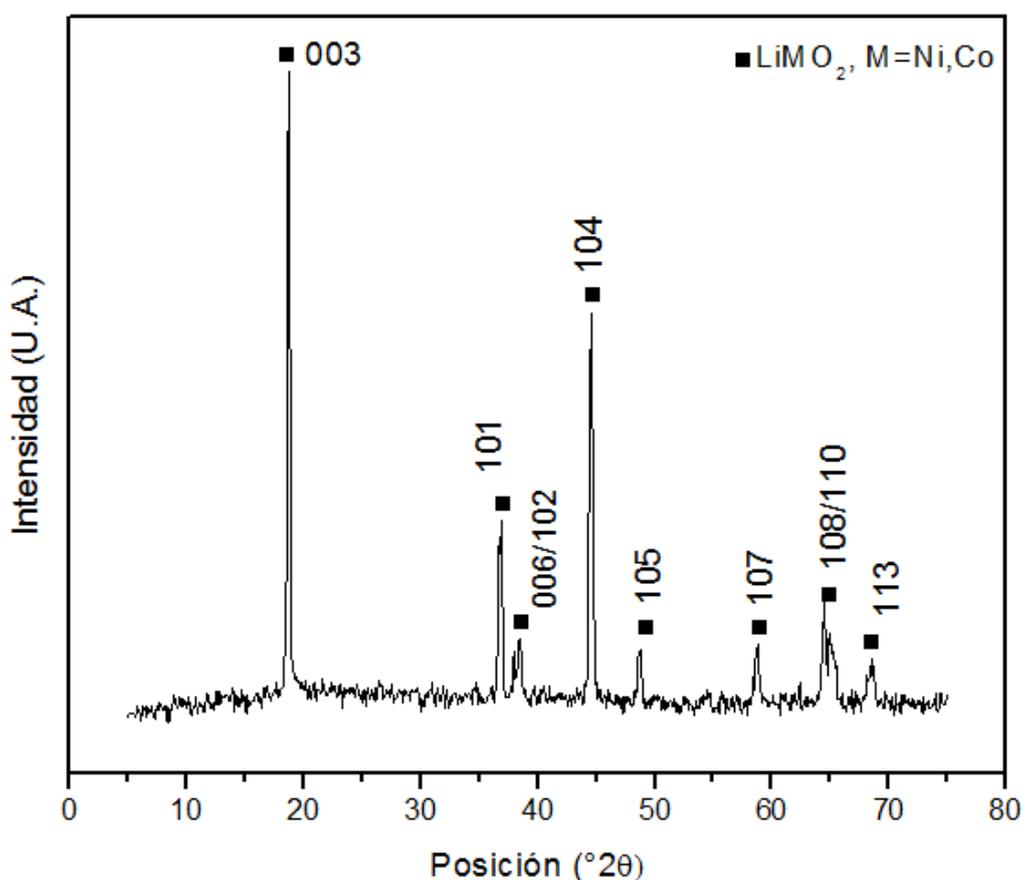


FIGURA 4.1: Diagrama de difracción de rayos X del material catódico crudo utilizado inicialmente para el tratamiento hidrometalúrgico proveniente de una celda tipo NMC descargada.

4. RESULTADOS

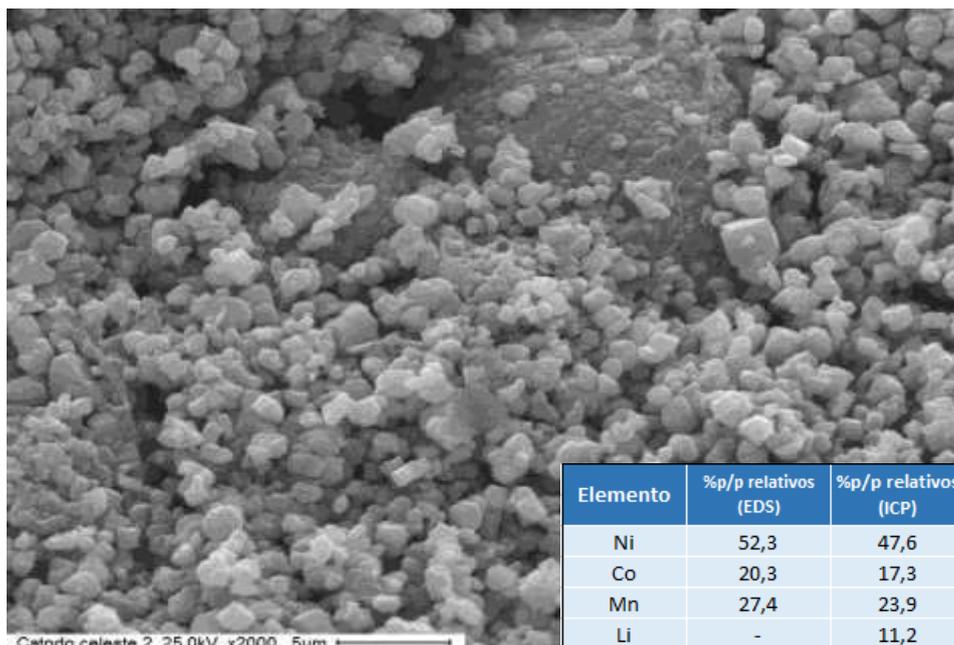


FIGURA 4.2: Micrografía SEM del material catódico crudo inicial. En la tabla inserta se detallan las concentraciones de los metales obtenidas por el análisis EDS e ICP.

El análisis por DRX detecta la presencia de la fase LiMO_2 , en donde M representa metales como Ni y Co, los cuales son capaces de generar este tipo de fases con el Li debido a su similitud en sus radios iónicos, siendo posiblemente la fase de LiNiO_2 (PDF#01-074-0919) [4]–[6]. Además de estos compuestos, el material catódico puede estar contaminado con carbono y con residuos de fluoruro de polivinilideno (PDVF) y/o politetrafluoroetileno (PTFE) [7], siendo estos últimos materiales propios del *binding* utilizado en este tipo de celdas.

En la micrografía SEM de la **Figura 4.2** se observa una morfología de tipo globulares de pequeño tamaño, y mediante el análisis por EDS se encuentra que las relaciones en %p/p tienen un orden $\text{Ni} > \text{Mn} > \text{Co}$. Para la determinación de los metales presentes en todo el material catódico se trató una masa determinada del mismo con solución de agua regia en calentamiento y agitación hasta disolver la muestra y se analizó mediante ICP. Las cantidades de metales presentes se detallan en la tabla inserta de la **Figura 4.2**. El orden para este tipo de celdas es similar al análisis EDS. Del análisis comparativo SEM/ICP surge que la composición de las celdas es aproximadamente $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

Como las concentraciones de los metales presentes en los lixiviados no eran lo suficientemente elevadas (ver **Tabla 4.1**) para el método de impregnación en la síntesis de sólidos catalíticos, se procedió a concentrarlos mediante evaporación por calentamiento para obtener tres soluciones de concentración creciente (ver **Imagen 4.1**).

Metal	C (ppm)
Ni	32600
Co	12800
Mn	17200
Li	16600

Tabla 4.1: Concentración inicial de metales en la solución madre de lixiviado de material catódico de celda tipo NMC, determinada por ICP.

4. RESULTADOS



Imagen 4.1: Solución de lixiviado del material catódico de celda tipo NMC obtenida mediante el tratamiento hidrometalúrgico.

A partir de la evaporación de la solución madre de lixiviado se prepararon tres soluciones en concentración creciente a partir de las cuales se estimaron para utilizarlas en la impregnación del soporte y lograr concentraciones aproximadas de entre 5 y 10% p/p de metales totales en cada catalizador preparado.

4.2. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS

4.2.1 COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES TEXTURALES

En la **Tabla 4.3** se exponen los resultados de la composición elemental (%p/p) y características texturales como superficie específica, volumen y diámetro de poro determinadas por isoterma de adsorción con el método de BET y BHJ, para los catalizadores utilizados en las reacciones de este trabajo.

4. RESULTADOS

MUESTRA	Concentración de Metales (%p/p) ¹	Superficie Específica (m ² ·g ⁻¹) ²	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹) ²	Diámetro de Poro Dp (nm)
γ-Al ₂ O ₃	-	190	0,47	9,9
LX1	Ni 0,8% ; Co 0,3% ; Mn 0,5% ; Li 0,5%	174	0,48	11,2
LX2	Ni 1,1% ; Co 0,4% ; Mn 0,6% ; Li 0,6%	169	0,46	10,9
LX3	Ni 3,2% ; Co 1,1% ; Mn 1,7% ; Li 1,6%	139	0,40	11,4
LX3c	Ni 6,8% ; Co 1,9% ; Mn 2,8% ; Li 2,0%	120	0,38	12,9
LXCe1	Ni 2,8% ; Co 1,04% ; Mn 1,5% ; Li 0,9% ; Ce 1%	143	0,41	11,5
LXCe3	Ni 3,3% ; Co 1,23% ; Mn 2,68% ; Li 0,9% ; Ce 3%	143	0,40	11,3
N5C5	Ni 3,8% ; Co 3,8%	175	0,42	9,6
NCM	Ni 4,2% ; Co 1,4% ; Mn 2,48%	195	0,58	11,8
NCMce	Ni 5,8% ; Co 1,3% ; Mn 2% ; Ce 1%	152	0,42	11,2
NCMLiCe	Ni 3,3% ; Co 1,23% ; Mn 2,68% ; Li 1,6% ; Ce 3%	124	0,41	13,4

TABLA 4.3: resultados de composición y propiedades texturales de los catalizadores preparados con lixiviado y sales comerciales. ¹Determinado mediante ICP. ²Determinado mediante isoterma BET.

Por el método de impregnación a volumen de poro se logró obtener concentraciones aceptables a las calculadas nominalmente. De la **Tabla 4.3** se observa que al aumentar la concentración de los metales incorporados al soporte, disminuye la superficie específica y en menor medida el volumen de poro. Esta tendencia no se cumple para la muestra NCM, en la cual se observa un leve aumento de la superficie y del volumen de poro.

El diámetro de poro promedio presentó un leve aumento en comparación con la alúmina de partida, siendo estos valores característicos de materiales mesoporosos (2-20 nm) [8]. Estos resultados pueden deberse a la presencia de óxidos metálicos (principalmente de Ni, Mn y Co) y a especies no identificadas presentes en el lixiviado que se pudieron formar durante la calcinación. El aumento del diámetro de poro en las muestras impregnadas puede deberse al colapso de la fracción microporosa de la estructura del soporte durante el proceso de calcinación, lo cual se condice con la disminución de la superficie específica y la leve variación del volumen de poro observado.

En los sólidos dopados con nitrato de cerio, primeramente, como se observa en la **Tabla 4.4** el incremento de 1 a 3% de Ce sobre el soporte no parece tener un efecto apreciable en la superficie específica del mismo. El agregado de cerio genera un leve aumento del diámetro de poro del soporte. Al impregnar estos soportes con lixiviado se observó un descenso de la superficie específica: en LXCe1 y LXCe3, donde las cantidades de metales presentes es muy similar, este descenso puede deberse al efecto de los metales incorporados tal y como se

4. RESULTADOS

observa para el caso de la muestra LX3, la cual tiene similares concentraciones de metales presentes. Al contrario, en el caso del sólido NCMCe impregnado con sales comerciales, es posible que el descenso del área se deba a la mayor carga de Ni presente (comparable al sólido LX3c), por lo que no podemos concluir que la disminución del área específica se deba únicamente al agregado de Ce. Este comportamiento se ha observado en sistemas de tipo Ce-Al₂O₃ mostrando una dependencia con la concentración de Ce y principalmente con la temperatura de calcinación. Por ejemplo, Adamu et al. [9] reportaron una disminución del área superficial BET en muestras de Al₂O₃ dopadas con 0.5, 1.0 y 1.5% de Ce debido principalmente a la temperatura de calcinación de 750°C, y no al agregado de Ce.

	Superficie Específica (m ² .g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de Poro Dp (nm)
Soporte + 1% Ce	181,9	0,48	10,7
Soporte + 3% Ce	179,0	0,48	10,8

Tabla 4.4: propiedades texturales de los soportes dopados con Ce (1 y 3% p/p)

4.2.1.1 RESULTADOS ISOTERMA DE ADSORCIÓN Y MÉTODO BET

En las **Figuras 4.3 a 4.12** se muestran las Isotermas de adsorción y la distribución del tamaño de poros representativas de los sólidos preparados a partir de sales comerciales y lixiviados, tanto con el soporte común como con los dopados con cerio. Las isotermas muestran curvas típicas de tipo IV con un paso de condensación distinto y bucle de histéresis entre 0,6-0,9, característico de estructuras mesoporosas donde las formas de los bucles de histéresis están asociadas con estructuras de poros específicas [8]. Las muestras tanto del soporte como de los catalizadores dopados con sales comerciales y con lixiviado muestran un tipo de histéresis denominada H1, asociada a materiales porosos que consisten en esferas y briquetas con distribuciones relativamente estrechas del tamaño de los poros.

4. RESULTADOS

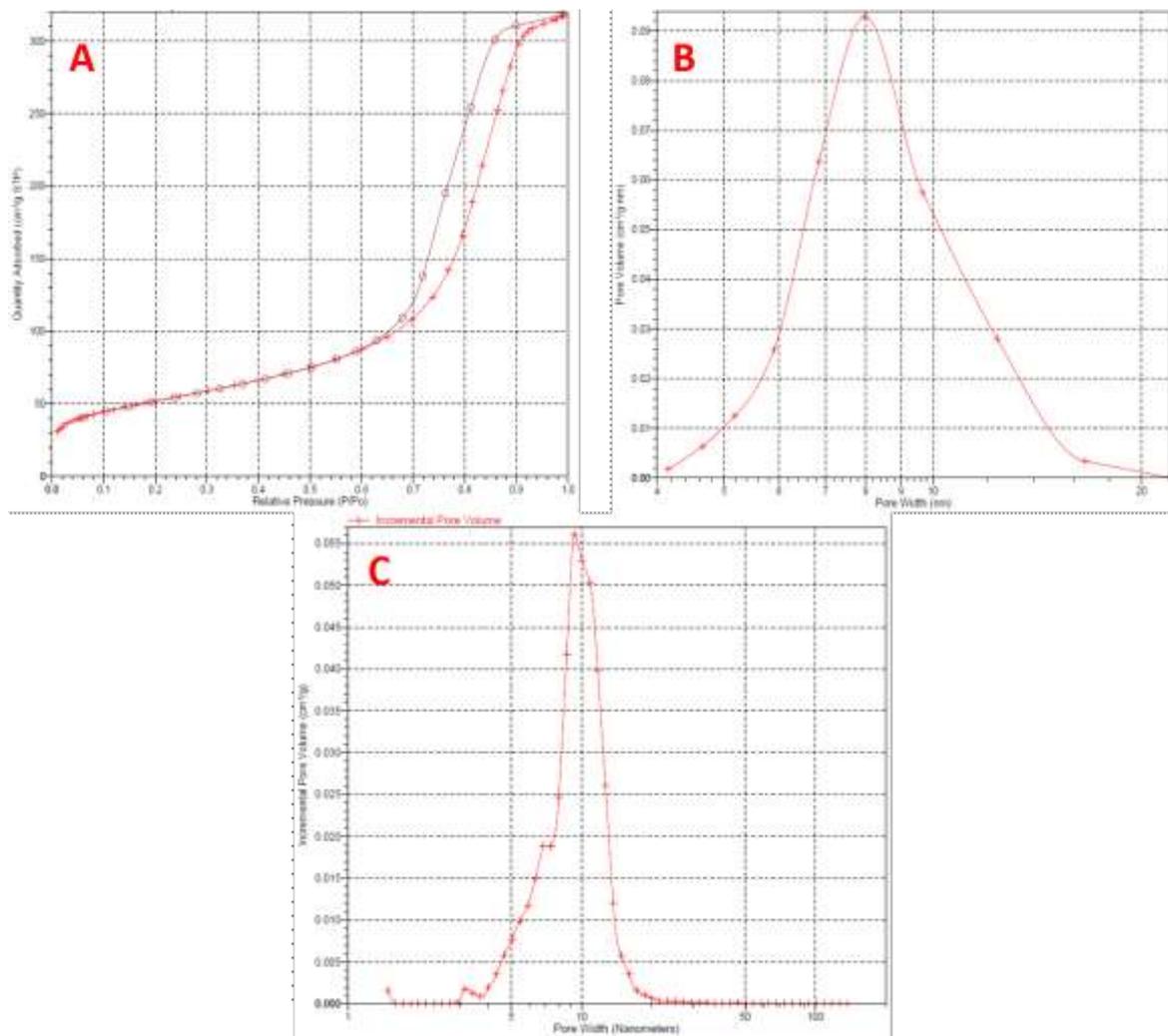


FIGURA 4.3: Propiedades texturales del soporte. A) Isotherma de adsorción de N_2 . B) Volumen de poro en función del diámetro de poro determinado por el método BJH. C) Distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro.

4. RESULTADOS

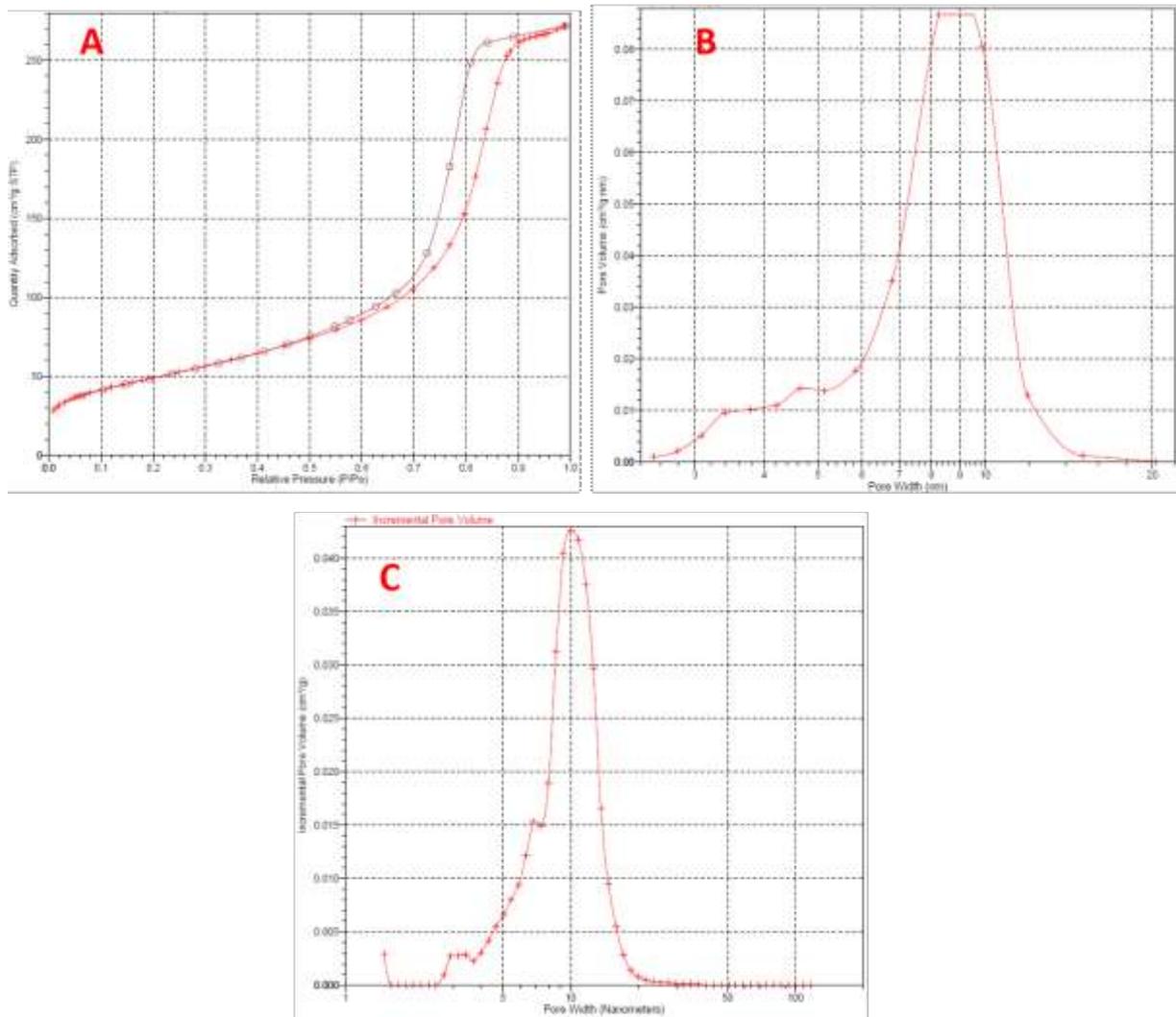


FIGURA 4.4: Propiedades texturales del sólido N5C5. A) Isotherma de adsorción de N_2 . B) Volumen de poro en función del diámetro de poro determinado por el método BJH. C) Distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro.

4. RESULTADOS

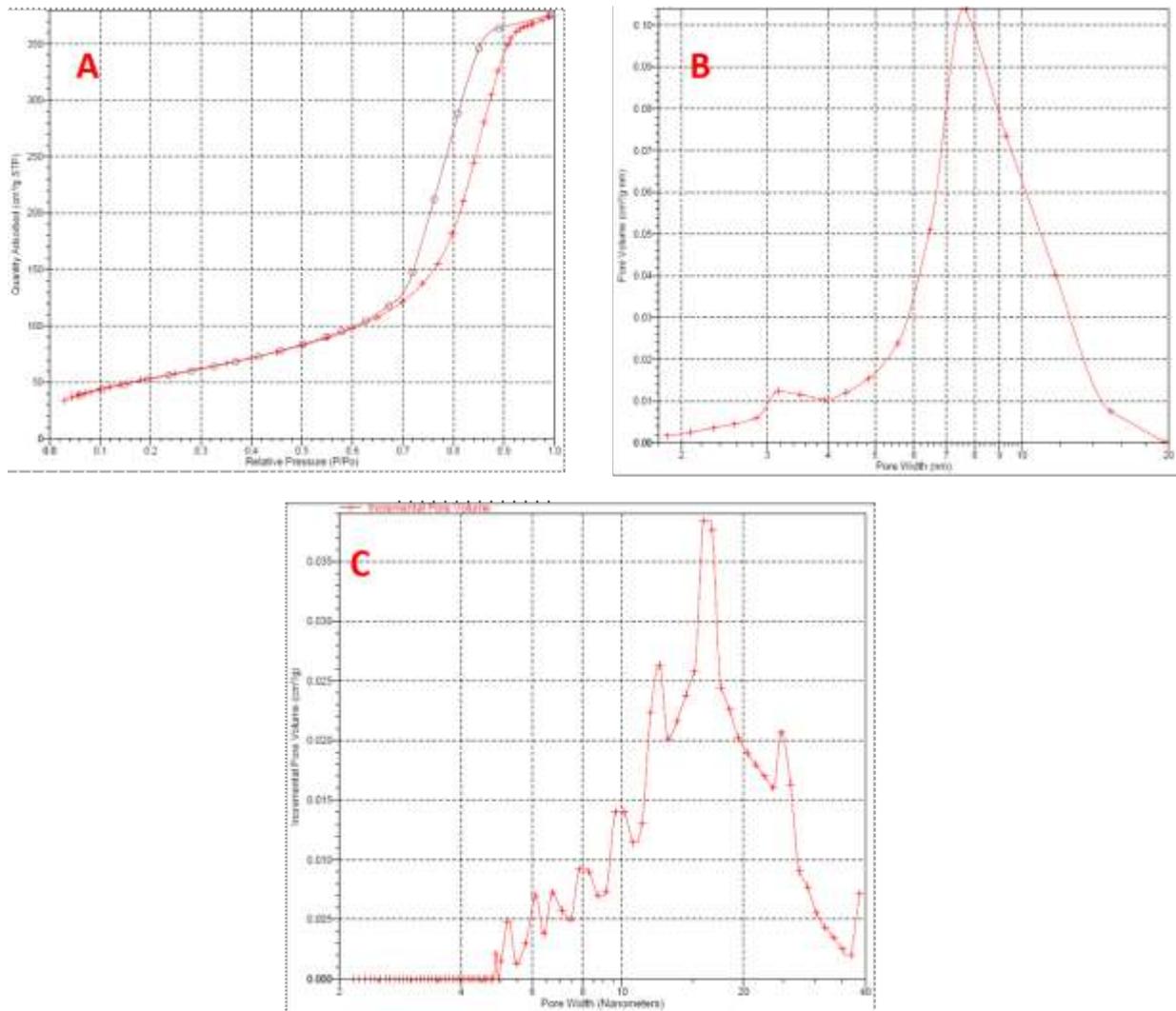


FIGURA 4.5: Propiedades texturales del sólido NCM. A) Isotherma de adsorción de N₂. B) Volumen de poro en función del diámetro de poro determinado por el método BJH. C) Distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro.

4. RESULTADOS

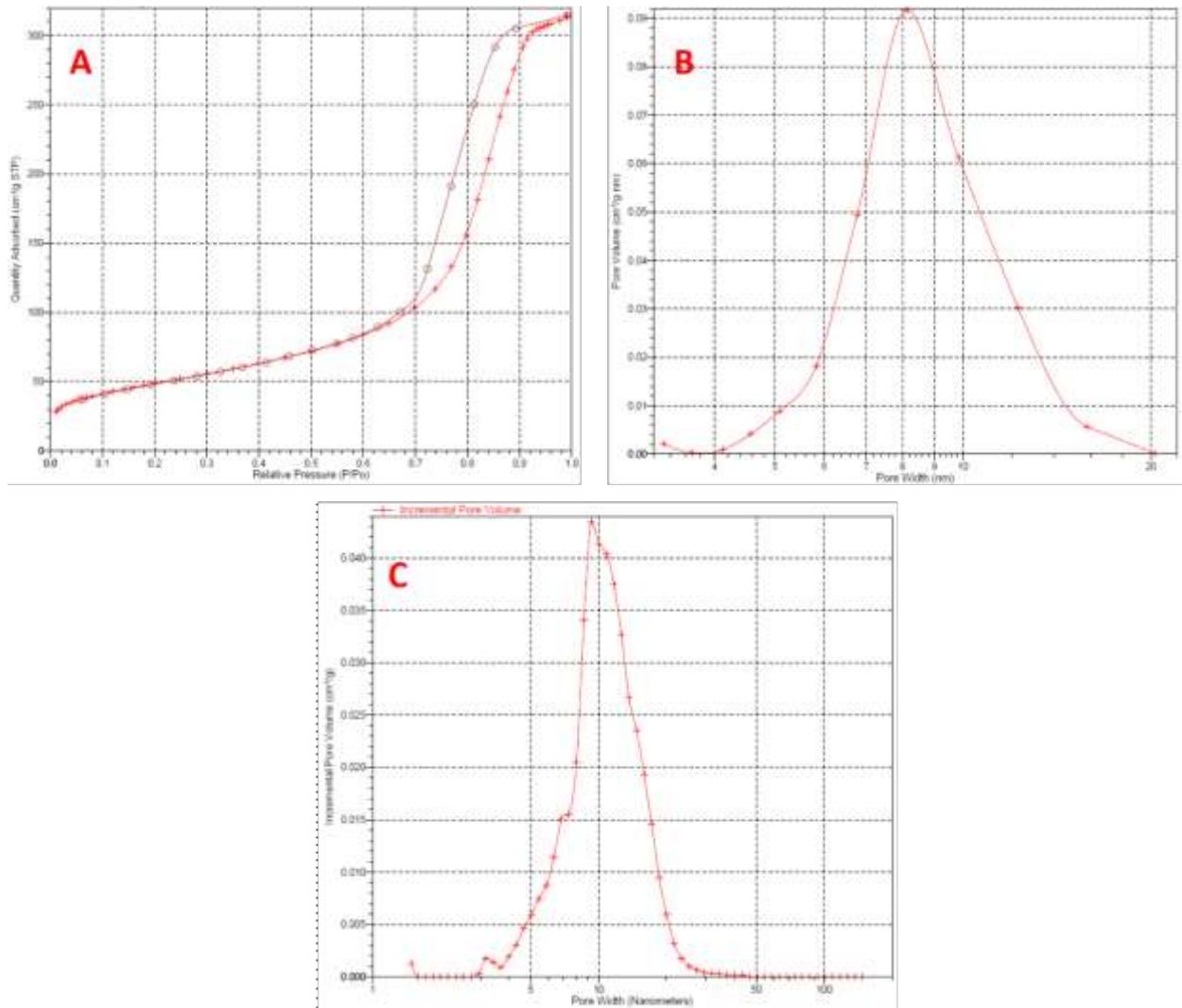


FIGURA 4.6: Propiedades texturales del sólido LX1. A) Isotherma de adsorción de N₂. B) Volumen de poro en función del diámetro de poro determinado por el método BJH. C) Distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro.

4. RESULTADOS

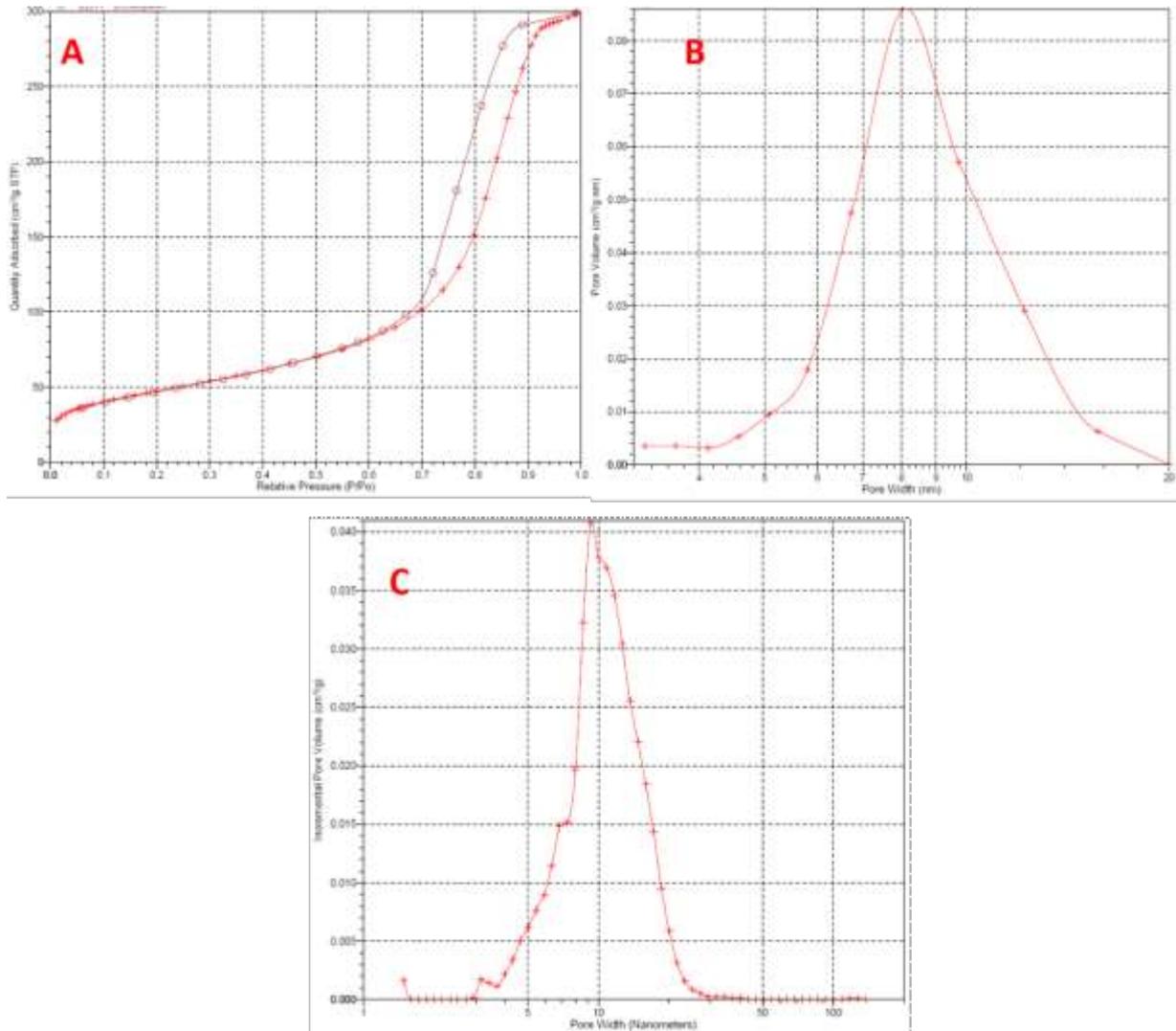


FIGURA 4.7: Propiedades texturales del sólido LX2. A) Isotherma de adsorción de N₂. B) Volumen de poro en función del diámetro de poro determinado por el método BJH. C) Distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro.

4. RESULTADOS

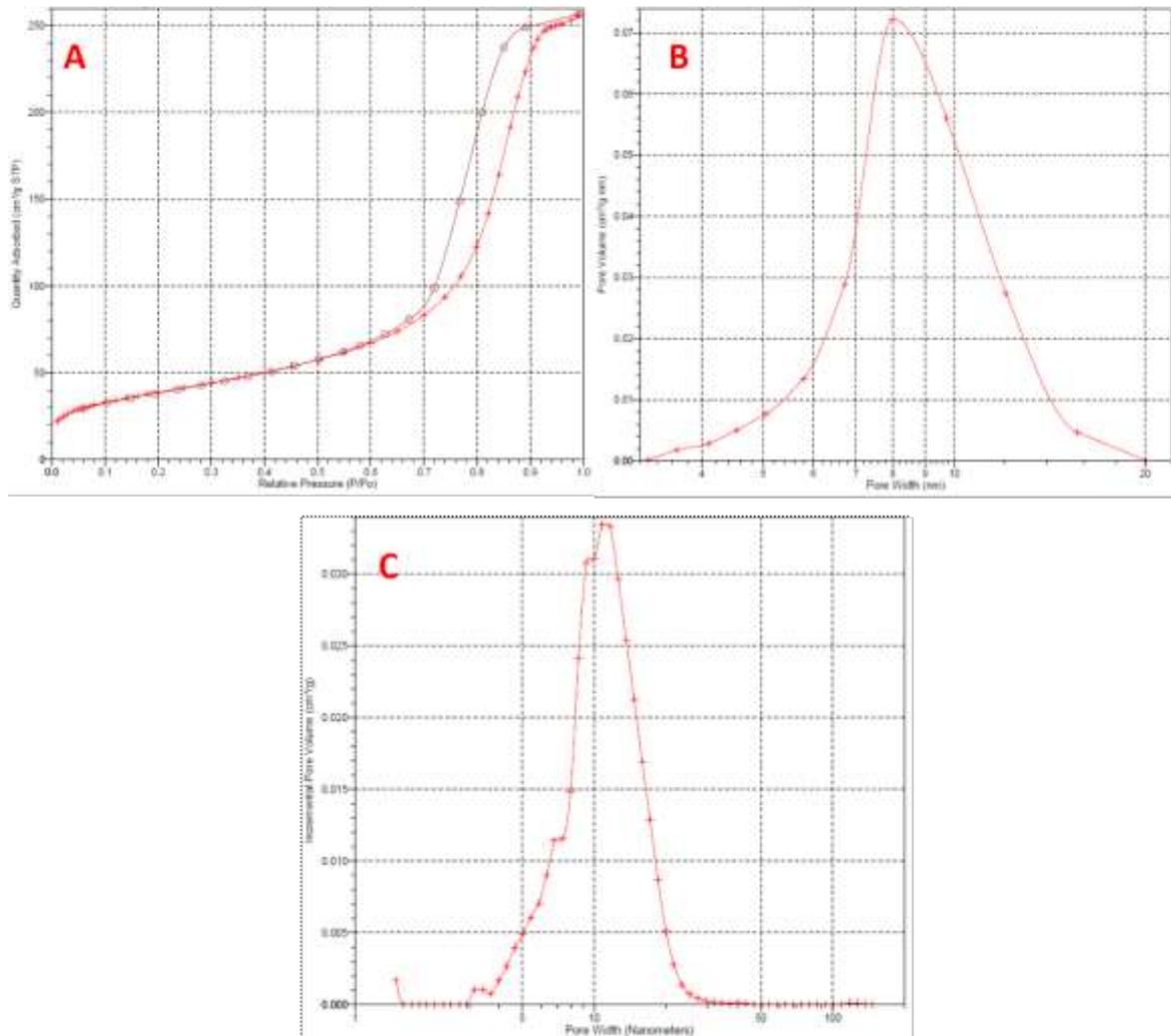


FIGURA 4.8: Propiedades texturales del sólido LX3. A) Isotherma de adsorción de N₂. B) Volumen de poro en función del diámetro de poro determinado por el método BJH. C) Distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro.

4. RESULTADOS

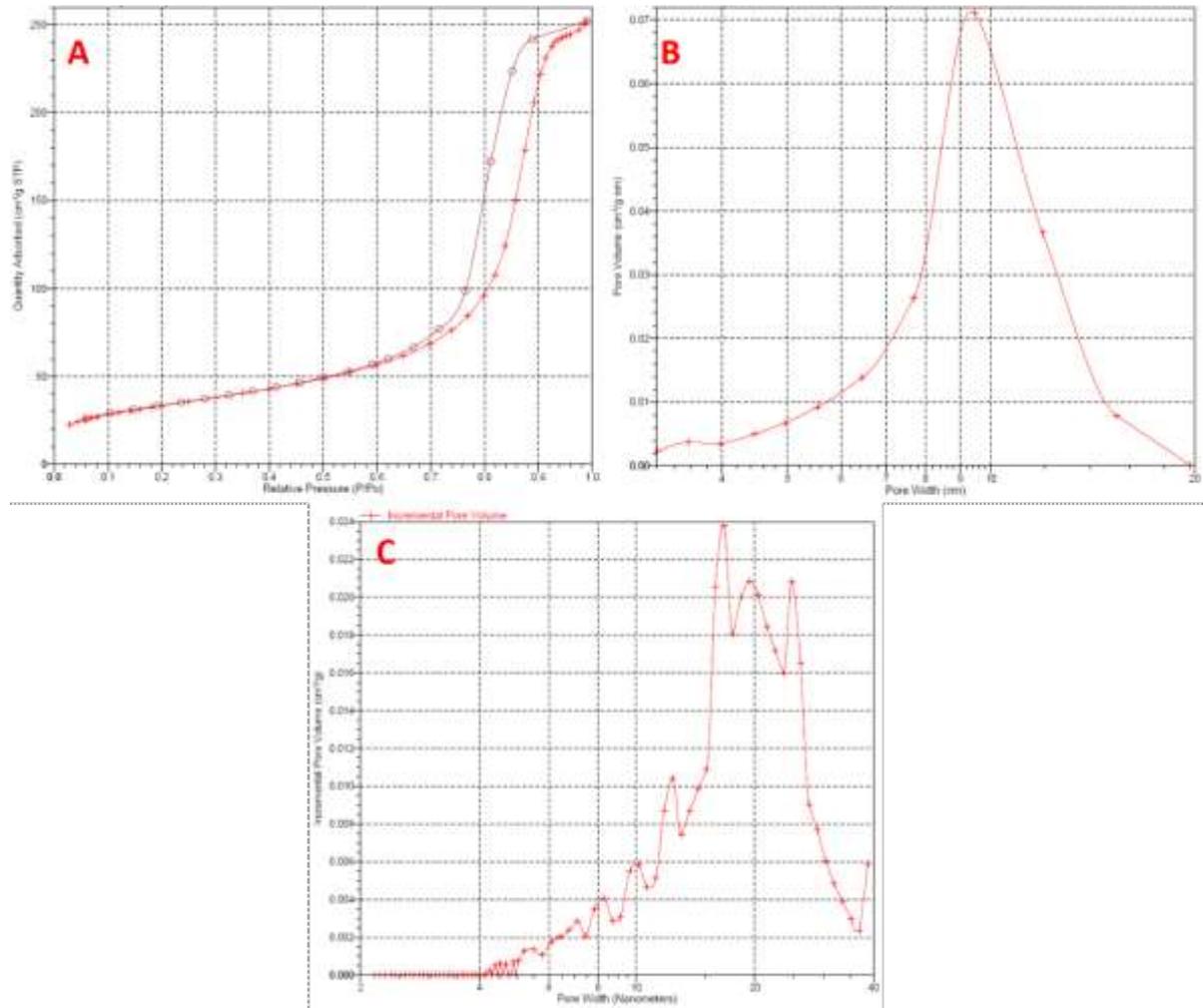


FIGURA 4.9: Propiedades texturales del sólido LX3c. A) Isotherma de adsorción de N₂. B) Volumen de poro en función del diámetro de poro determinado por el método BJH. C) Distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro.

4. RESULTADOS

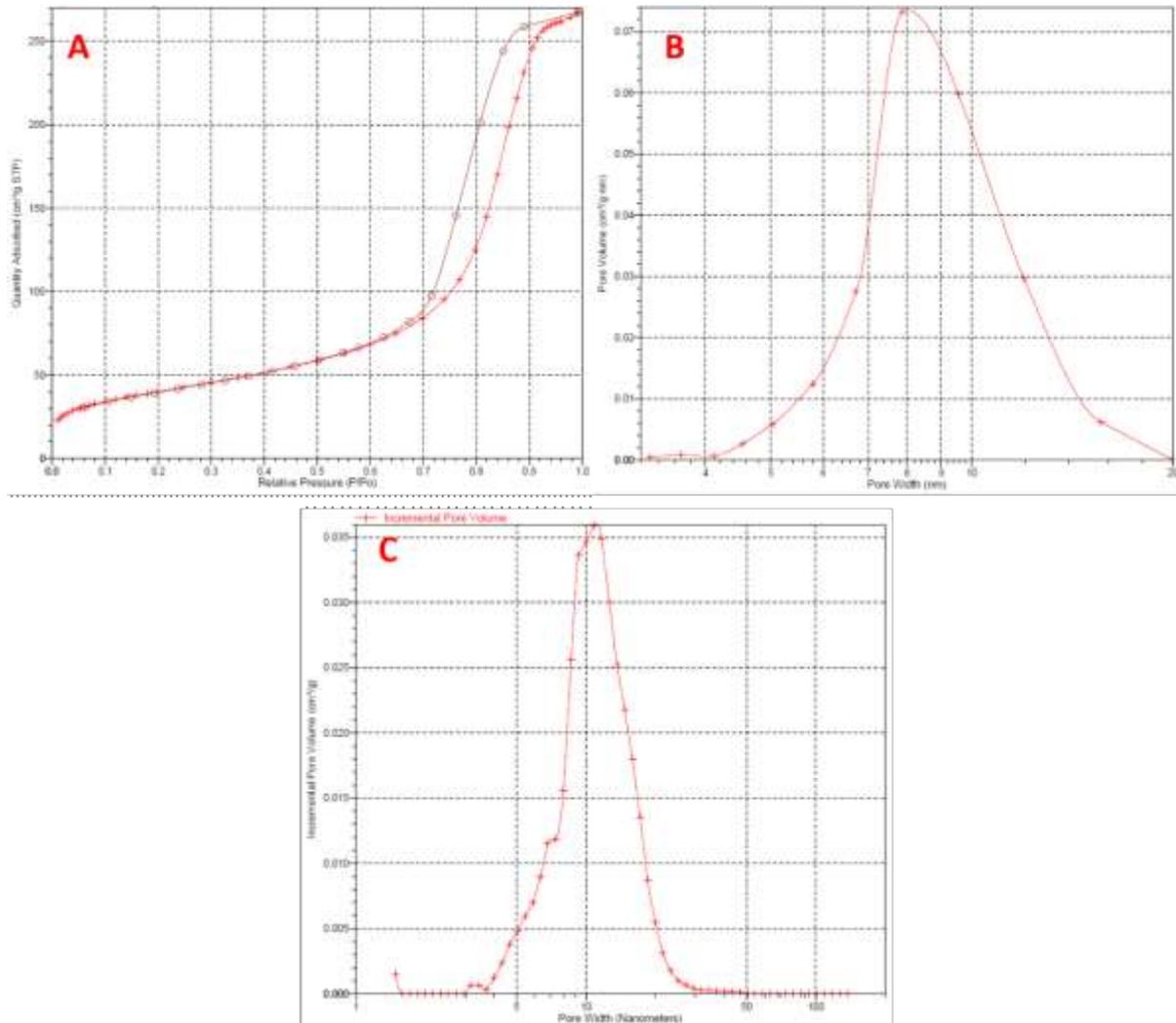


FIGURA 4.10: Propiedades texturales del sólido LXCe1. A) Isotherma de adsorción de N₂. B) Volumen de poro en función del diámetro de poro determinado por el método BJH. C) Distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro.

4. RESULTADOS

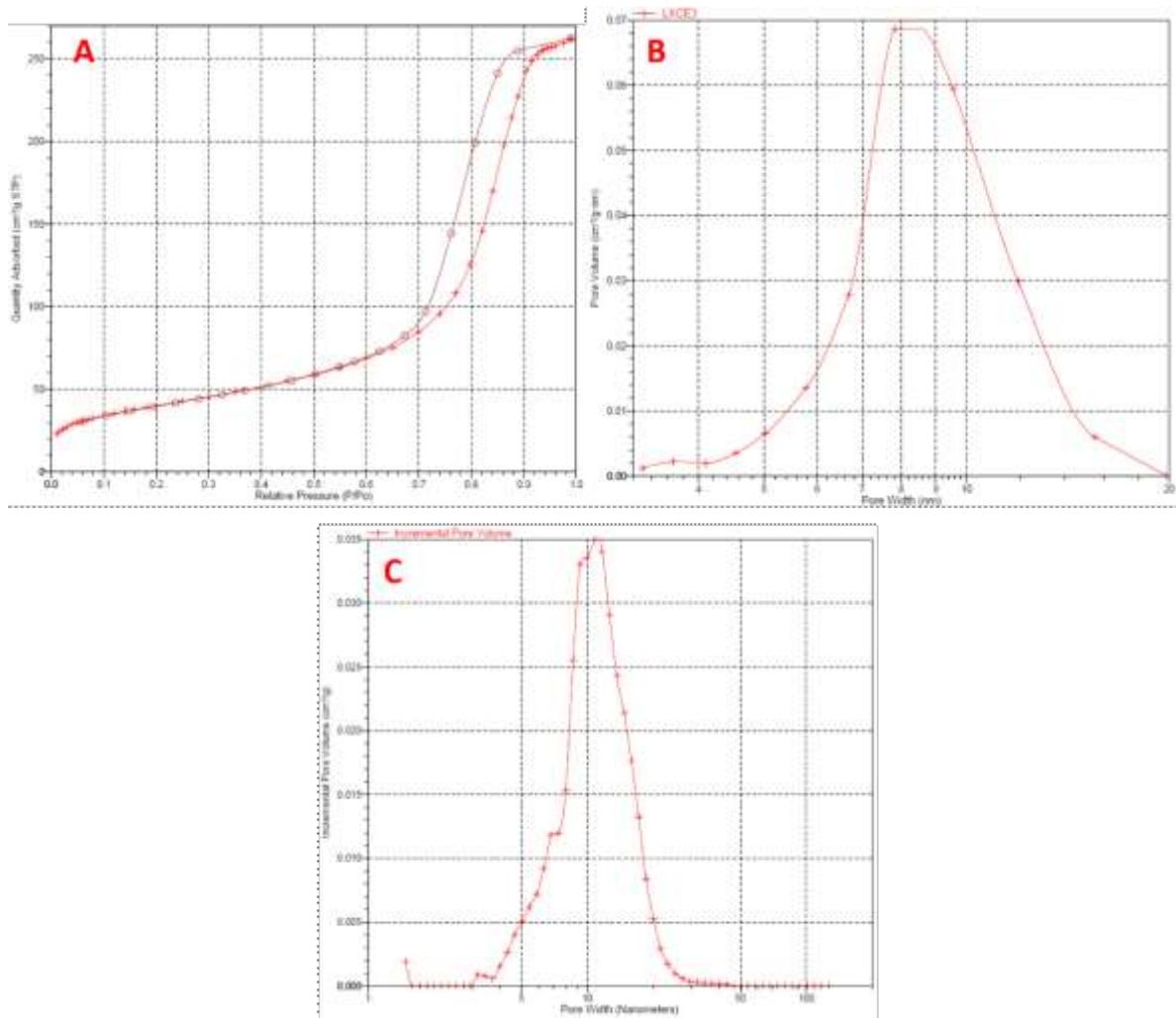


FIGURA 4.11: Propiedades texturales del sólido LXCe3. A) Isotherma de adsorción de N₂. B) Volumen de poro en función del diámetro de poro determinado por el método BJH. C) Distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro.

4. RESULTADOS

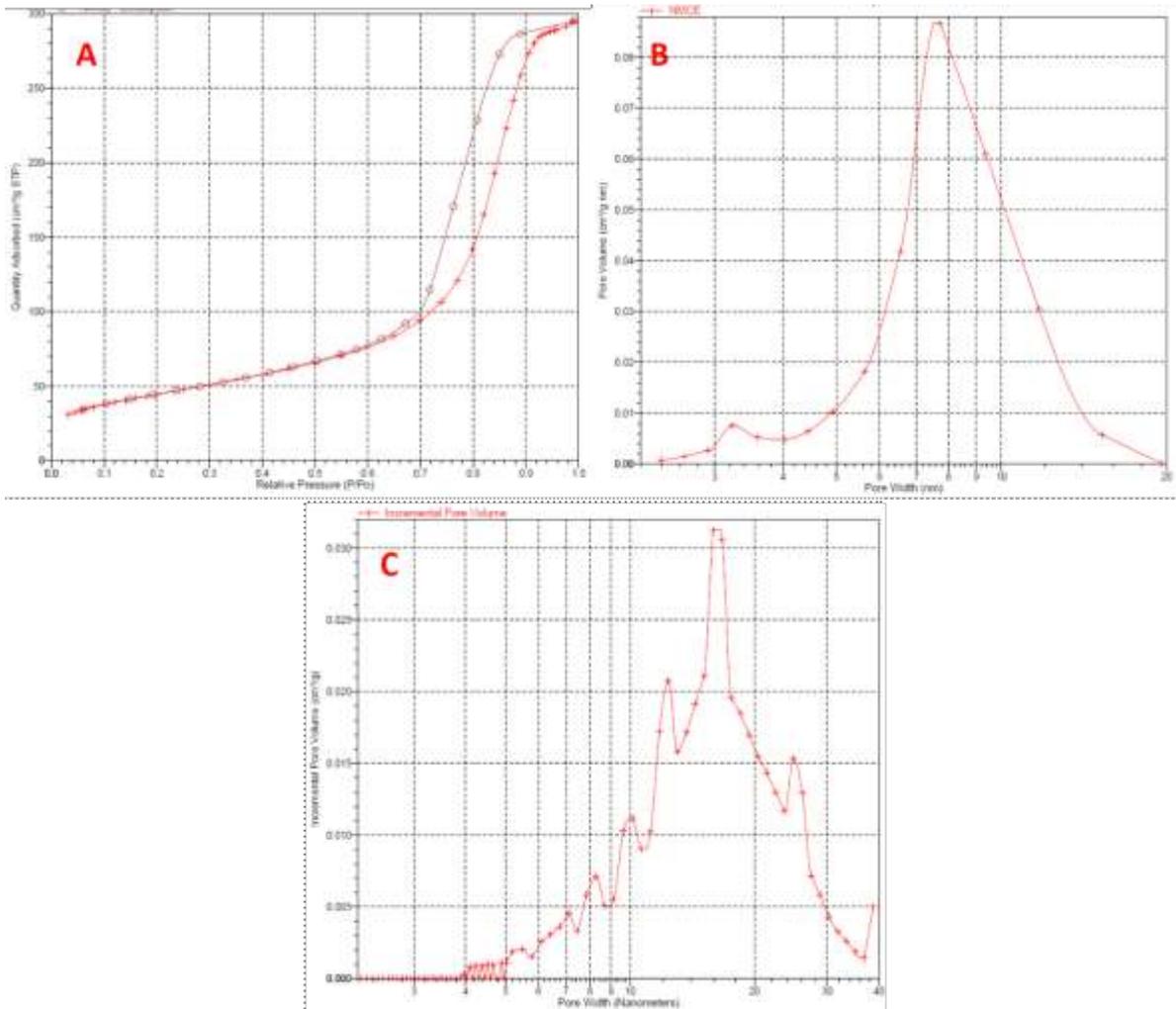


FIGURA 4.12: Propiedades texturales del sólido NCMCe. A) Isotherma de adsorción de N₂. B) Volumen de poro en función del diámetro de poro determinado por el método BJH. C) Distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro.

Con el impregnado de metales del lixiviado en el soporte se observa un leve aumento en el máximo de la distribución del volumen de poro hacia mayores diámetros de poro: en la muestra con mayor carga de lixiviado (LX3c, **Figura 4.9**) el máximo pasa desde los 8 nm iniciales en el soporte, a centrarse entre 9-10 nm. A su vez este último sólido presenta una distribución multimodal en cuanto a la contribución de cada poro al volumen del material (**Figura 4.9 C**). Este comportamiento en la distribución también se observa en el caso de las muestras NCM y NCMCe, incorporando cavidades con diámetros de poro superiores a 20 nm, y en menor medida un aporte de poros entre 4 a 8 nm. Las demás muestras impregnadas con lixiviado (con y sin Ce) presentan una distribución de tamaños de poros muy similar, con un máximo alrededor de 10 nm.

4.2.2. RESULTADOS DIFRACCIÓN DE RAYOS X

4.2.2.1 CATALIZADORES PREPARADOS CON LIXIVIADO

Los diagramas de difracción de rayos X del soporte y de las muestras preparadas a partir de soluciones comerciales de Ni, Co y Mn se detallan en la **Figura 4.13**. En todos se observan tres señales intensas para $2\theta = 36,9^\circ$; $45,5^\circ$ y $66,3^\circ$, características del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF #01-074-2206), correspondientes a los planos (3 1 1), (4 0 0) y (4 4 0), respectivamente. El agregado de metales en el soporte genera un leve ensanchamiento de estas señales lo que se puede interpretar como una disminución en la cristalinidad de las muestras.

Con la impregnación simultánea de sales comerciales de níquel y cobalto en el sólido N5C5, se observa un aumento en el pico de $2\theta = 36,9^\circ$, una disminución del de $45,5^\circ$ y un ensanchamiento en el pico de $66,3^\circ$. Además, se observan señales adicionales para $2\theta = 19,3^\circ$; $31,2^\circ$; $59,2^\circ$; $61,5^\circ$ y $65,1^\circ$ las cuales se relacionan con la formación de óxidos de los metales y el soporte durante la calcinación. Las señales de $2\theta = 31,2^\circ$; $38,4^\circ$; $59,1^\circ$ y $65,2^\circ$ se asignaron al óxido Co_3O_4 (PDF #01-080-1542). No se detectó la fase NiO (señal característica a $2\theta = 43,3^\circ$), lo que posiblemente pueda deberse a una mayor dispersión y/o menor tamaño de partícula para poder ser detectado [10].

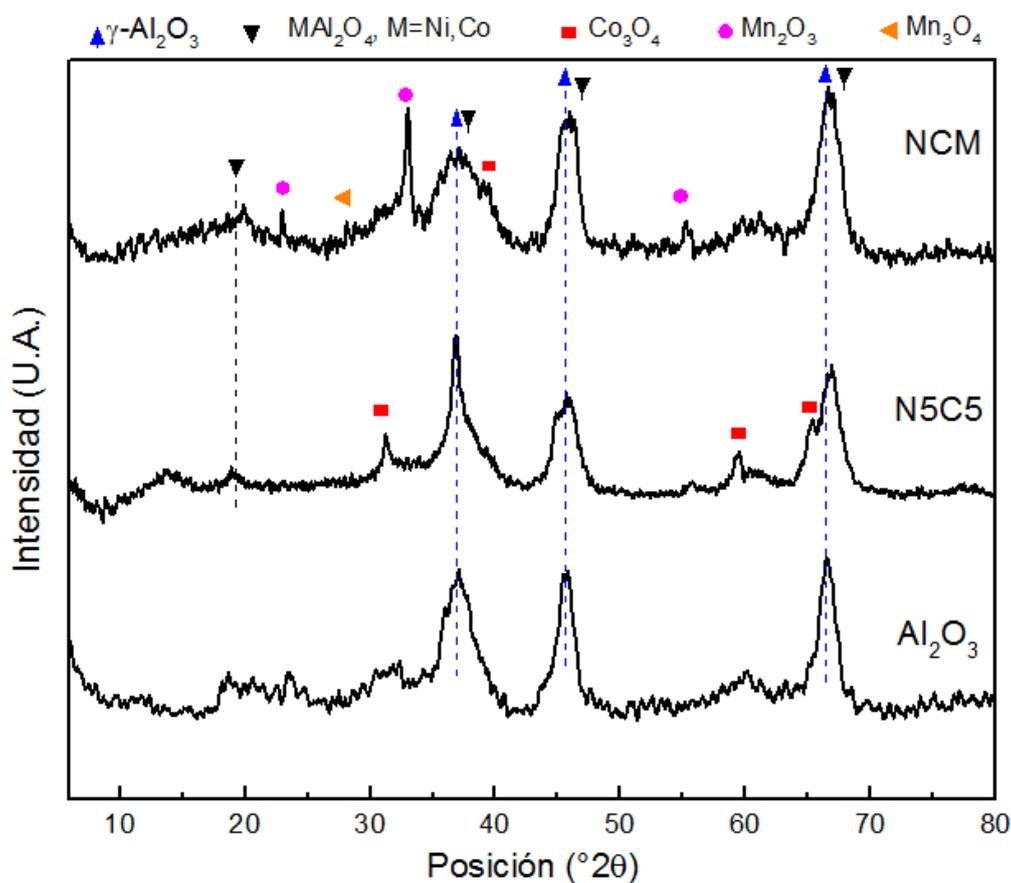


FIGURA 4.13: Difractogramas DRX del soporte (Al_2O_3) y de catalizadores preparados a partir de sales comerciales de los metales (N5C5 y NCM).

4. RESULTADOS

En el caso del sólido NCM, el agregado de Mn a la estructura no parece alterar demasiado la composición de fases de Ni y Co. El Co_3O_4 se distingue por el pico a $2\theta = 38,9^\circ$, lo que explicaría el ensanchamiento observado en el pico de $36,9^\circ$ del soporte. Se observa un pico muy leve a $43,2^\circ$ asignable a NiO (PDF# 00-004-0835). La aparición de la señal intensa a $2\theta = 32,8^\circ$ y otras de menor intensidad a $23,2^\circ$, $35,2^\circ$ y $55,3^\circ$, son atribuibles a la fase Mn_2O_3 (PDF#01-078-0390), mientras que la aparición de una leve señal a $28,9^\circ$ y a 38° se asignó a la especie Mn_3O_4 (PDF#00-003-1041). La presencia de estas fases mixtas para el manganeso nos indican sobre la disponibilidad de distintos estados de oxidación del mismo, lo que aportaría sitios redox a la superficie de estos sólidos, con una mejor capacidad de interacción con el CO_2 , de interés para la reacción del reformado seco de metano [11]. Varios autores reportan que el agregado de Mn podría tener un efecto en la dispersión del Ni sobre el soporte [12]–[14], lo que podría mejorar la actividad del mismo.

Si bien el níquel se observa levemente en su fase de NiO, también parece predominar en la estructura del soporte formando fases del tipo NiAl_2O_4 , la cual presenta señales características para $2\theta = 37,0^\circ$; $44,9^\circ$; $59,7^\circ$ y $65,5^\circ$ que se superponen con las características del soporte de Al_2O_3 , lo cual dificulta su diferenciación.

En los sólidos impregnados con lixiviado de LIBs (**Figura 4.14**), se observa un aumento en el ancho medio (FWHM) de los principales picos del soporte y un leve corrimiento hacia ángulos menores para cada pico a medida que aumenta la concentración de los metales presentes.

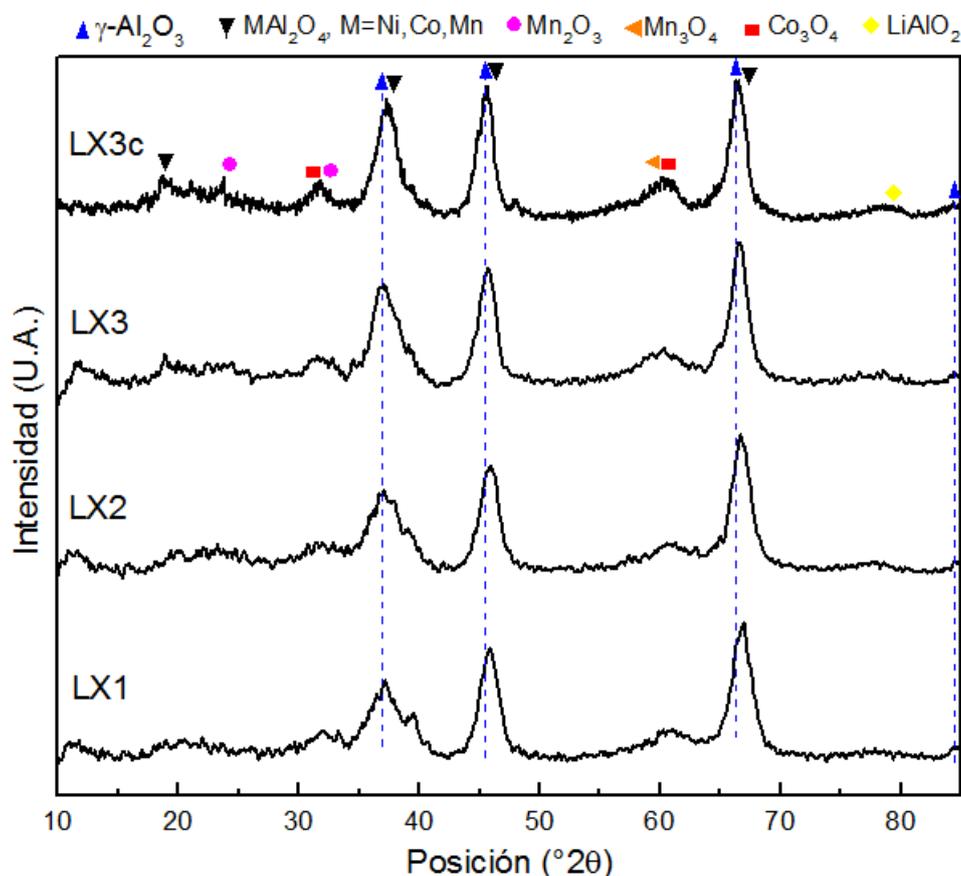


FIGURA 4.14: Diffractogramas DRX de los catalizadores preparados a partir de solución lixiviada de baterías ión-Li sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4. RESULTADOS

En las muestras LX1, LX2, LX3 y LX3c se observan los picos correspondientes a las fases Co_3O_4 , junto con Mn_2O_3 y mayor presencia de la fase Mn_3O_4 , lo que explicaría la disminución abrupta de la señal a $2\theta=32,8^\circ$ observada en NCM (**Figura 4.13**), y el ensanchamiento y aumento de la señal a $58,7^\circ$. A medida que aumenta la carga de lixiviado incorporado al soporte se observa una leve disminución de la señal a 38° del Co_3O_4 , y para el caso del níquel solo se detectó el pico característico del NiO a 43° para el catalizador LX3c de mayor concentración. En base a los resultados de H_2 -TPR (ver **Sección 4.2.5**) y al aumento de intensidad de los principales picos a $2\theta= 37^\circ, 45^\circ$ y 65° , es probable que una fracción importante del Ni se encuentre formando aluminatos con estructuras del tipo NiAl_2O_4 (PDF#010-0339) con un arreglo en espinela, la cual presenta superposición con los picos característicos del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que dificulta su distinción mediante DRX [15]. Debido a que las concentraciones de Ni en todas las muestras es $<10\%$ p/p se espera que coexistan NiAl_2O_4 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que no se cumplen las condiciones adecuadas para una completa transformación de todo el sólido hacia el aluminato [16], [17]. A su vez es posible la presencia de los aluminatos de Co y Mn del tipo CoAl_2O_4 (PDF#003-0896) y MnAl_2O_4 (PDF# 00-001-1302) debido a la dificultad de diferenciar entre todas estas fases de tipo espinela mediante DRX, por lo que no se debería descartar la posibilidad de que una fracción de estos metales se encuentre mejor dispersa en la estructura del soporte.

Este resultado plantea una diferencia en el efecto de los metales del lixiviado en comparación con una solución de los mismos metales a partir de sales comerciales para la impregnación del soporte, indicando una mayor interacción entre los mismos en el lixiviado al incorporarse al soporte y su posterior calcinación a 600°C .

Por otro lado, en los sólidos impregnados con mayor concentración de lixiviado (LX3 y LX3c), al compararse con el catalizador NCM, se observa la aparición de señales a $2\theta=18,3^\circ; 26,6^\circ; 27,6^\circ; 39,8^\circ; 60,8^\circ$ y 78° , las cuales posiblemente puedan explicarse con una fase particular entre litio y el soporte, de tipo LiAlO_2 (PDF#00-044-0224) o LiAl_5O_8 (PDF#017-0497), e incluso una fase con níquel de tipo LiNiO_2 (PDF#01-074-0919), la cual ha sido observada en el material catódico inicial de LIBs. A medida que aumenta la concentración de los metales de lixiviado impregnados, aumenta la intensidad de estas señales en acuerdo con la concentración de litio presente ($1,6\%$ y $2,0\%$ p/p para LX3 y LX3c, respectivamente). Este tipo de fases del litio, y principalmente LiAlO_2 , permitirían explicar una morfología particular observada sobre la superficie de estos sólidos en forma de agregados de planos o láminas, reportada por algunos autores como “nanoflakes” [18] (ver resultados de SEM, **Sección 4.2.3.1**). Además la fase LiAlO_2 es reportada como una capa que recubre al cátodo en algunas baterías LIB, permitiendo el transporte de iones Li^+ y aumentando las vacancias de oxígeno en la estructura [19].

La predominancia de estructuras de tipo espinela en los sólidos puede dificultar su posterior reducción, pero esto podría aportar estabilidad frente al sinterizado en reacciones a altas temperaturas [20]. La fase NiAl_2O_4 no es considerada activa para la reacción DRM, aunque no existe acuerdo firme al respecto del rol de este tipo de fases en los sistemas de tipo $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ concernientes a sus efectos inertes, desactivantes o estabilizantes. Algunos autores reportan la importancia de esta espinela superficial en la inhibición de la deposición de carbono, mejorando la estabilidad [20], [21]. Otros adjudican una mayor actividad catalítica de estas fases en la reacción de reformado húmedo de metano. En general parece existir acuerdo en que estos efectos de la espinela se deberían a la generación de especies Ni° después de la reducción, con un pequeño tamaño de partícula que evitaría el sinterizado [21].

4. RESULTADOS

Debido a la estructura parcialmente invertida de la espinela NiAl_2O_4 se generan vacancias de oxígeno para poder balancear las cargas. Algunos autores apuntan al rol que podrían cumplir estas vacancias en la adsorción y activación del CO_2 , promoviendo la resistencia a la deposición de carbón sobre el catalizador [22]. A su vez la incorporación de Mn y Co en catalizadores con Ni puede resultar beneficioso debido a interacciones metal-metal y a una mayor estabilidad frente al sinterizado y contra la desactivación por depósitos carbonosos [21], [23].

4.2.2.2 CATALIZADORES DOPADOS CON CERIO

En la **Figura 4.15** se detallan los difractogramas tomados a los soportes de Al_2O_3 dopados con 1 y 3 % de nitrato de cerio, denominados AlCe1 y AlCe3 respectivamente. Se observa que al dopar el soporte con cerio ocurre una disminución en algunos picos característicos de la alúmina (**Figura 4.13**), principalmente una caída para el pico a $2\theta=36,9^\circ$. De acuerdo con Luisetto et al. [24], quienes evaluaron la preparación de catalizadores Ni/ CeO_2 - Al_2O_3 argumentan que el método de obtención del sólido lleva a la formación de enlaces Al-O-Ce originando una dispersión del CeO_{2-x} en la red de Al_2O_3 . Esta especie CeO_{2-x} que interactúa fuertemente con el Al_2O_3 , presenta una mayor cantidad de la especie Ce^{3+} . En el mismo sentido el estudio de Le Normand et al. [25] sobre catalizadores Ce-Pd soportados sobre Al_2O_3 y estudiados por XPS señalan que el Ce en bajas concentraciones puede incorporarse a la red del soporte (radio iónico 0,92 y 1,03 Å para Al^{3+} y Ce^{3+} respectivamente). Estos resultados permiten suponer que en el soporte AlCe1 se encontraría la fase CeAlO_3 (PDF# 028-0260), de mayor concentración de Ce^{3+} , debido a la ausencia del pico DRX del CeO_2 a $2\theta=28.5^\circ$; mientras que al aumentar la carga de cerio dopado en la muestra AlCe3 se logra detectar la fase CeO_2 . Estas observaciones concuerdan con los resultados del análisis XPS y la proporción $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ hallada en los catalizadores que se presentan más adelante (ver **Tabla 4.11**).

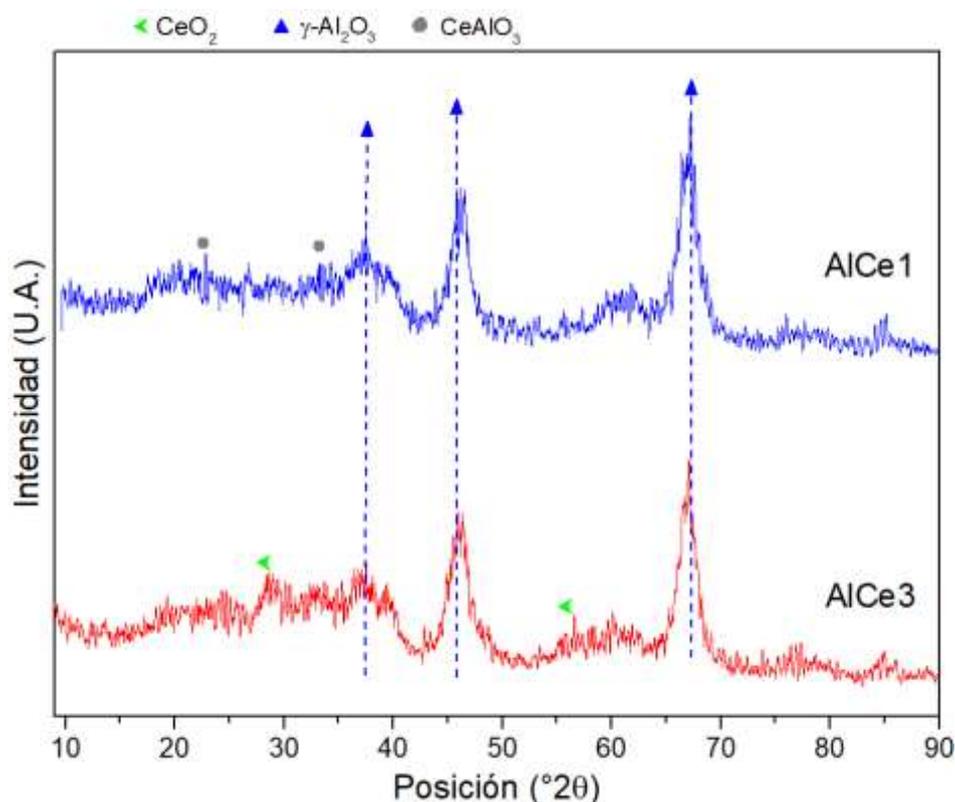


FIGURA 4.15: Difractogramas DRX de los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con 1% (AlCe1) y 3% (AlCe3) de nitrato de cerio.

4. RESULTADOS

En la **Figura 4.16** se presentan los difractogramas de los catalizadores preparados a partir de los soportes dopados con cerio e impregnados con lixiviado, y aquellos impregnados con sales comerciales de los metales. En las muestras impregnadas con lixiviado de los metales en cantidades similares a la muestra LX3, se puede ver un patrón de difracción de rayos X similar, diferenciándose para la muestra LXCe3 una señal para $2\theta = 28,5^\circ$ asignada al CeO_2 (PDF#00-043-1002); fase no detectada en las muestras LXCe1 y NCMCe posiblemente debido a la baja carga de Ce presente. En LXCe1 y LXCe3 se halla la fase CeAlO_3 (PDF# 028-0260), lo que indica una mayor dispersión del Ce al incorporarse los metales del lixiviado sobre el soporte. Esta fase no se detectó en la muestra NCMLiCe. No se observa la fase CeO en ninguna de las muestras.

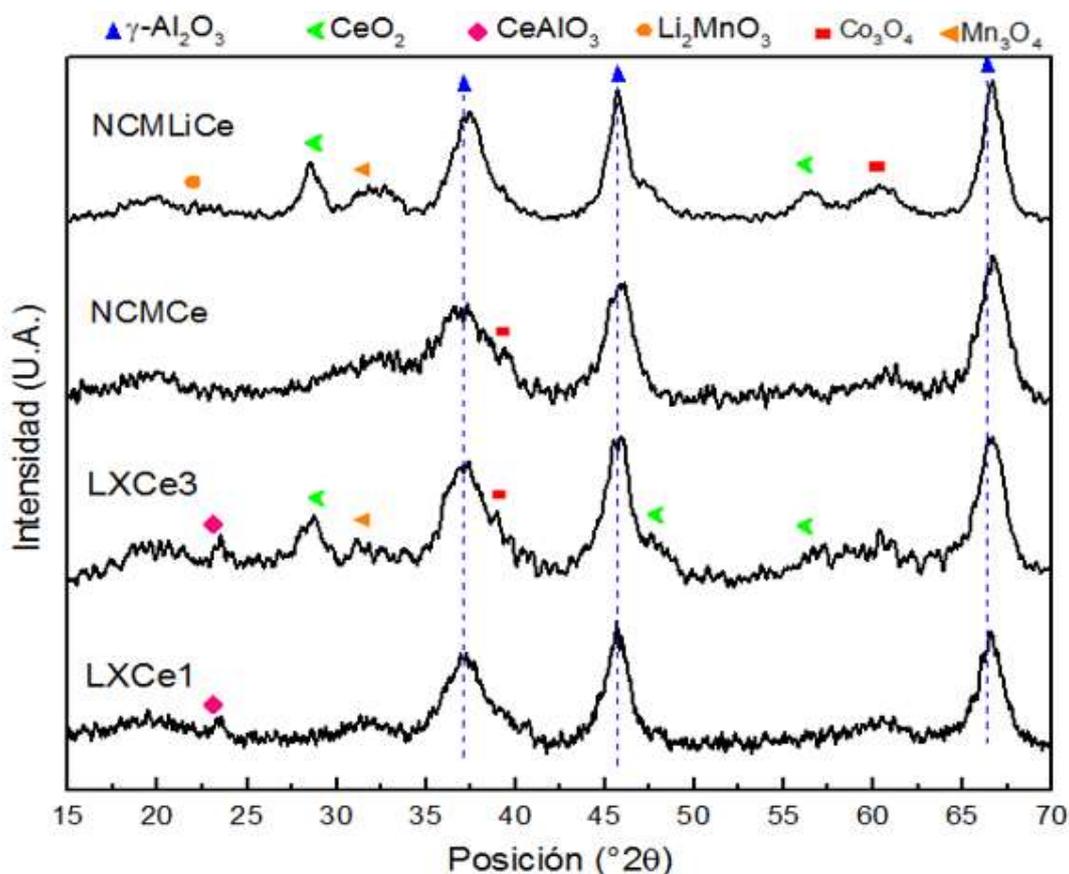


FIGURA 4.16: Difractogramas DRX de los catalizadores preparados a partir de solución lixiviada de baterías ión-Li y de sales comerciales sobre soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado con cerio.

Es posible que las diferencias en la detección del CeO_2 para el caso de las muestras LXCe1 y NCMCe pueda deberse a bajas concentraciones del mismo ($<3\%$ p/p) y a la formación de fases con el soporte, como se observó en los DRX del dopado de cerio en Al_2O_3 de la **Figura 4.15**. En cuanto a los demás metales presentes, LXCe1 y LXCe3 exhiben un comportamiento similar que los sólidos impregnados con lixiviado sin dopado con cerio, observándose las mismas señales características del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las fases tipo espinela con el soporte NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , MnAl_2O_4 y de los óxidos Co_3O_4 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , con una disminución en la intensidad de las señales de los picos a $2\theta = 31^\circ$ y 60° , lo que indicaría que el agregado de Ce podría tener un efecto

4. RESULTADOS

en la dispersión de las fases de Co y Mn. En cuanto al níquel se observa la aparición leve de la fase NiO para aquellos sólidos conteniendo un 1% de Ce, mientras que en los de 3% no se observa esta fase, por lo que se espera que el Ni en este caso se encuentre dispersado en el soporte o formando fases de tamaño muy pequeño para ser detectadas por DRX.

Respecto de las fases del litio en las muestras, en el catalizador NCMLiCe de sales comerciales se observa una señal a $2\theta=22,2^\circ$ que concuerda con una fase con manganeso de tipo Li_2MnO_3 (PDF#027-1252). Esta fase parece estar con menor intensidad en los catalizadores preparados con lixiviado LXCe1 y LXCe3, en los que se observa un ensanchamiento del pico a $2\theta=23,5^\circ$, la cual además de corresponder con la fase mencionada de CeAlO_3 , es posible que se deba a la fase Li_5AlO_4 (PDF#01-072-0792). Esto nos indicaría que en la impregnación del soporte con el lixiviado se genera una mayor interacción y dispersión del litio con soporte, mientras que en el caso de la impregnación con sales comerciales (NCMLiCe) el litio parece tener una mayor interacción con el manganeso.

4.2.2.3 ESTIMACIÓN DEL TAMAÑO PROMEDIO DE CRISTAL

Mediante los difractogramas de Rayos X y algunas suposiciones adecuadas es posible calcular el tamaño de cristal de una muestra. Con “tamaño de cristal” nos referimos al tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación. Cada dominio tiene diferente orientación [26]. La reducción del tamaño del cristal origina que los picos de difracción se ensanchen. En los difractómetros de rayos-X se puede determinar un tamaño de cristal entre 30 a 1000 Å dependiendo de la óptica del equipo. Cuando el tamaño de un cristal individual es menor que $0,1 \mu\text{m}$ (1000 Å), el término tamaño de partícula es usualmente usado, pero la palabra tamaño de cristal es más precisa.

Para estimar este parámetro se suele utilizar la Ecuación de Debye-Scherrer [27]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Donde D representa el tamaño de cristal, K es un factor de forma que normalmente toma el valor de 1, λ es la longitud de onda de la fuente de Rayos X utilizada, β es el ancho de la altura media del pico de difracción de la muestra (FWHM) y θ es la posición del pico de difracción (normalmente medido como 2θ). Por lo tanto, el procedimiento común es tomar los picos principales de difracción de una muestra, calcular el tamaño de cristal de cada uno y realizar un promedio de modo que sea representativo.

En la **Tabla 4.5** se muestran los tamaños de cristal promedio (D_c) en nm de todos los catalizadores. Para el cálculo se utilizaron los picos de difracción de mayor intensidad a $2\theta=36.9^\circ$, 45.5° y 66.3° , correspondientes a los planos (3 1 1), (4 0 0) y (4 4 0) del soporte.

4. RESULTADOS

MUESTRA	Dc (nm)
Soporte	4,6
LX1	4,1
LX2	4,1
LX3	4,5
LX3c	4,5
LXCe1	4,5
LXCe3	3,6
N5C5	3,5
NCM	3,8
NCMCe	4,3
NCMLiCe	5,7

TABLA 4.5: Tamaños promedio de cristales de los catalizadores, estimados con la ecuación de Scherrer.

Se observa que para el caso de los catalizadores impregnados con sales comerciales de Ni, Co y Mn (N5C5 y NCM) hay una disminución en el tamaño promedio de cristal. En comparación, los catalizadores impregnados con el lixiviado presentaron una leve disminución del tamaño promedio de cristal respecto al soporte Al_2O_3 , y de entre ellos se observa que el dopado del soporte con hasta un 3% p/p de Ce disminuyó de mayor manera este parámetro: el catalizador LXCe3 presentó el menor tamaño promedio de entre los sólidos impregnados con lixiviado.

4.2.3. RESULTADOS MICROSCOPIA ELECTRÓNICA SEM

4.2.3.1 CATALIZADORES PREPARADOS CON LIXIVIADO

Se observaron mediante microscopía electrónica de barrido los catalizadores preparados mediante impregnación y posterior calcinación, a partir de sales comerciales y aquellos preparados con soluciones de lixiviado de LIBs. En la **Figura 4.17** se muestran las micrografías del soporte comercial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este presenta una estructura heterogénea con agregados de diversos tamaños y de formas irregulares.

4. RESULTADOS

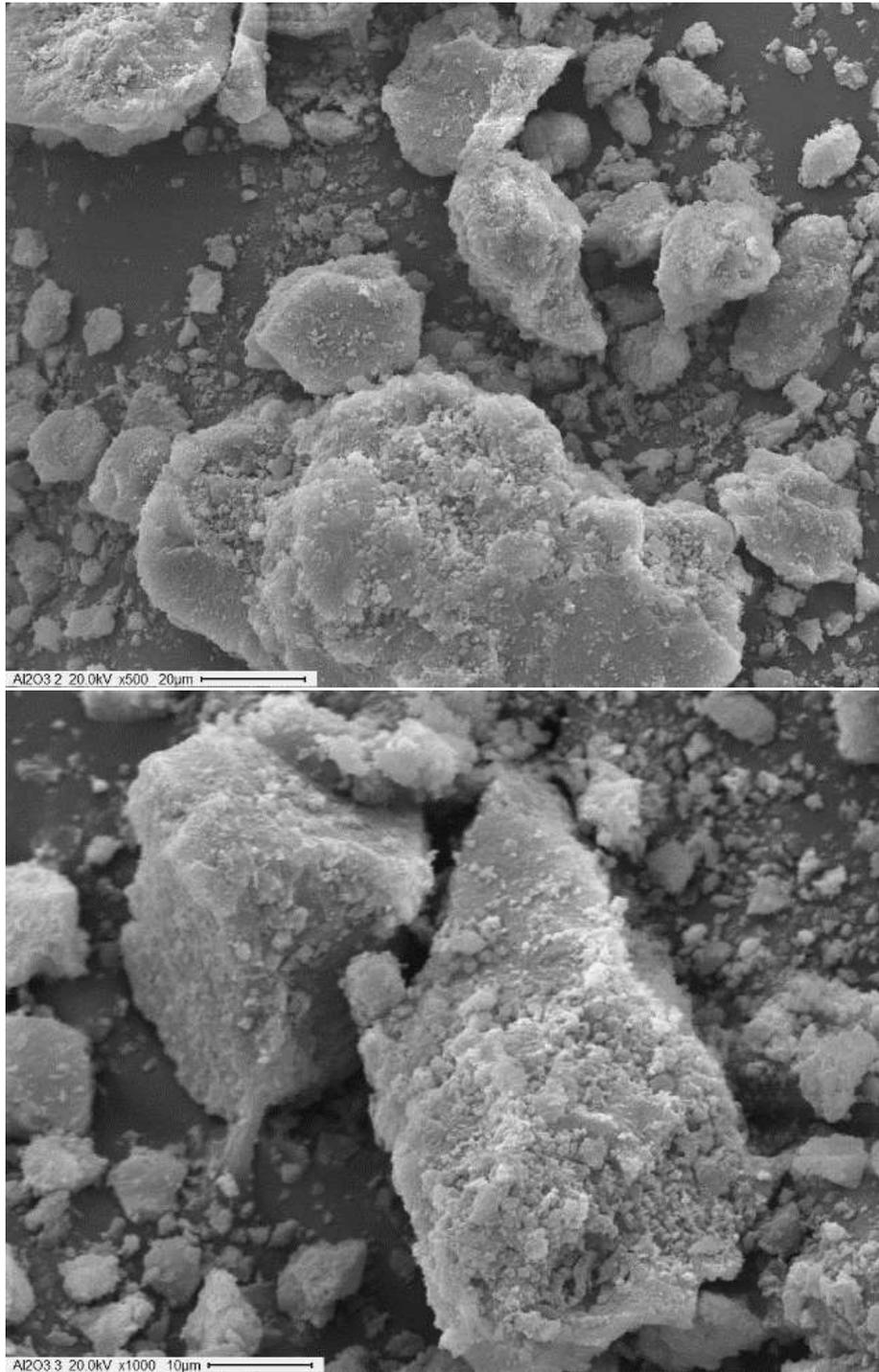


FIGURA 4.17: micrografías SEM del soporte γ - Al_2O_3

En las **Figura 4.18 y 4.19** se detallan las muestras impregnadas con sales comerciales de Ni, Co y Mn (N5C5 y NCM).

4. RESULTADOS

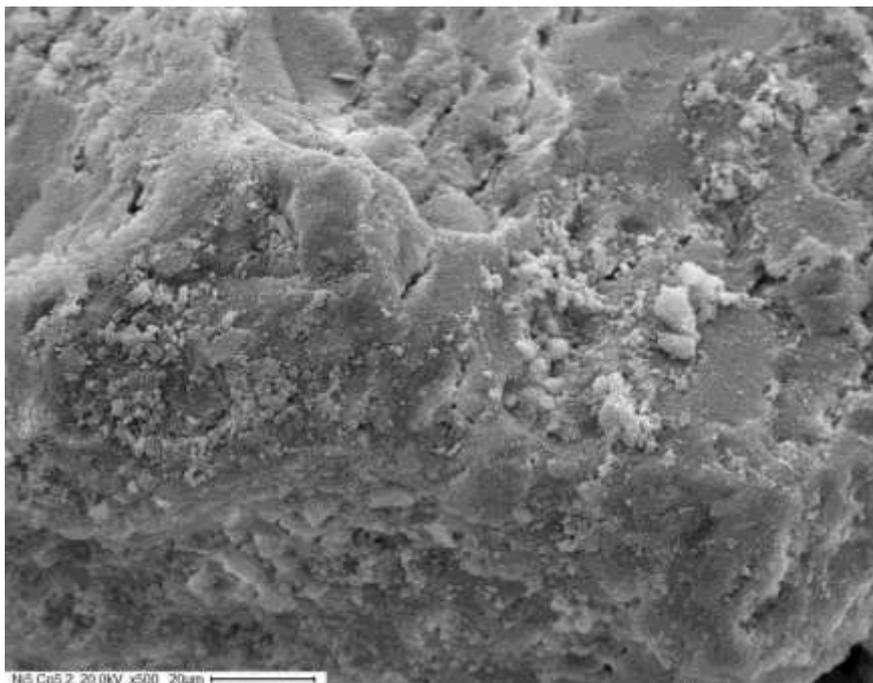


FIGURA 4.18: micrografías SEM del catalizador N5C5.

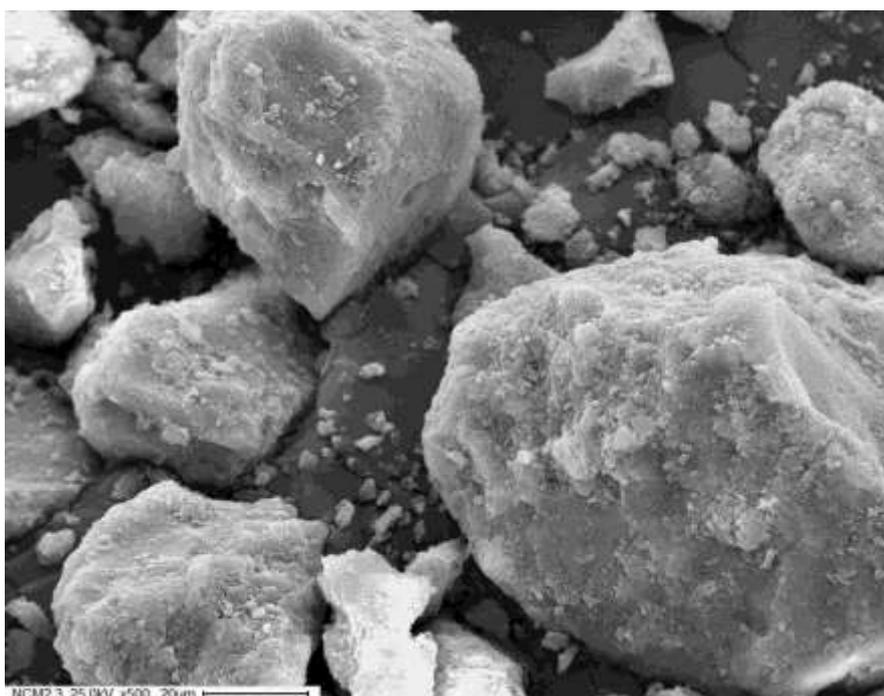


FIGURA 4.19: micrografía SEM del catalizador NCM

La impregnación con sales de nitratos de Ni y Co en el soporte genera un leve aumento en la agregación de las partículas en mayores tamaños. La misma morfología se observa para la muestra NCM, la cual además de Ni y Co contiene Mn proveniente de nitrato de manganeso comercial.

En las **Figuras 4.20 a 4.23** se presentan micrografías de las muestras impregnadas con lixiviado de LIBs. Las muestras LX1, LX2 y LX3 (**Figuras 4.20, 4.21 y 4.22**) están formadas por partículas

4. RESULTADOS

irregulares, con un tamaño y rugosidad que aumenta con la concentración de los metales impregnados en el soporte, observándose una segregación de las partículas.

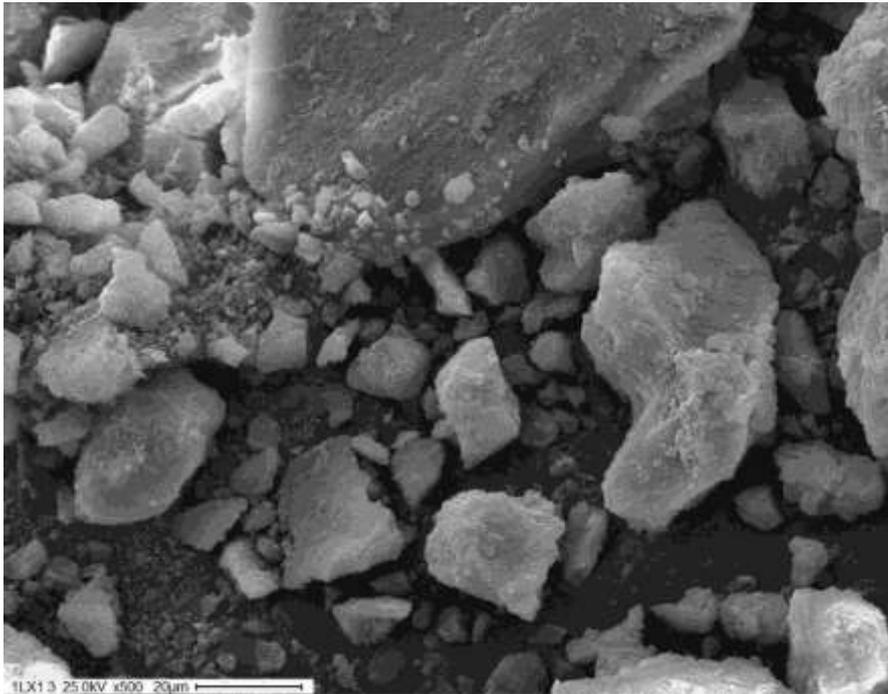


FIGURA 4.20: Micrografías SEM del sólido LX1 impregnado con lixiviado de menor concentración.

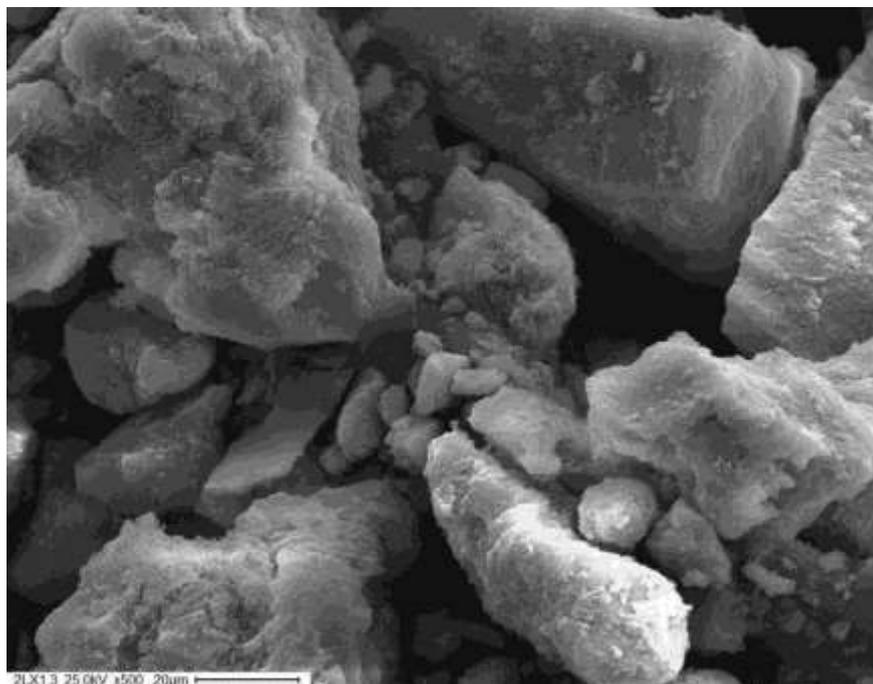


FIGURA 4.21: Micrografía SEM del sólido LX2 impregnado con lixiviado de concentración media.

4. RESULTADOS

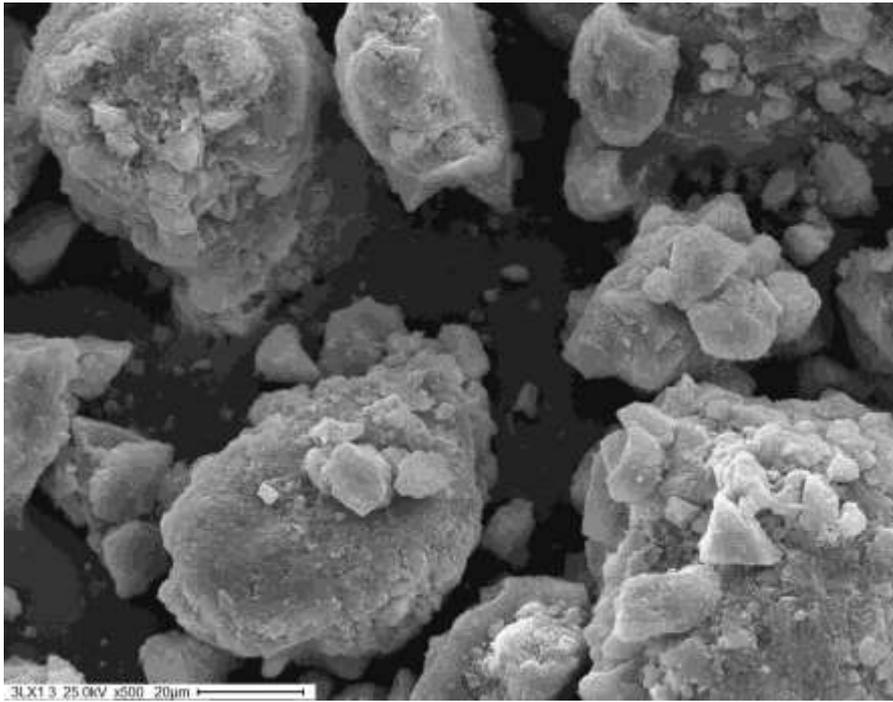


FIGURA 4.22: Micrografía SEM del sólido LX3 impregnado con lixiviado de concentración alta.

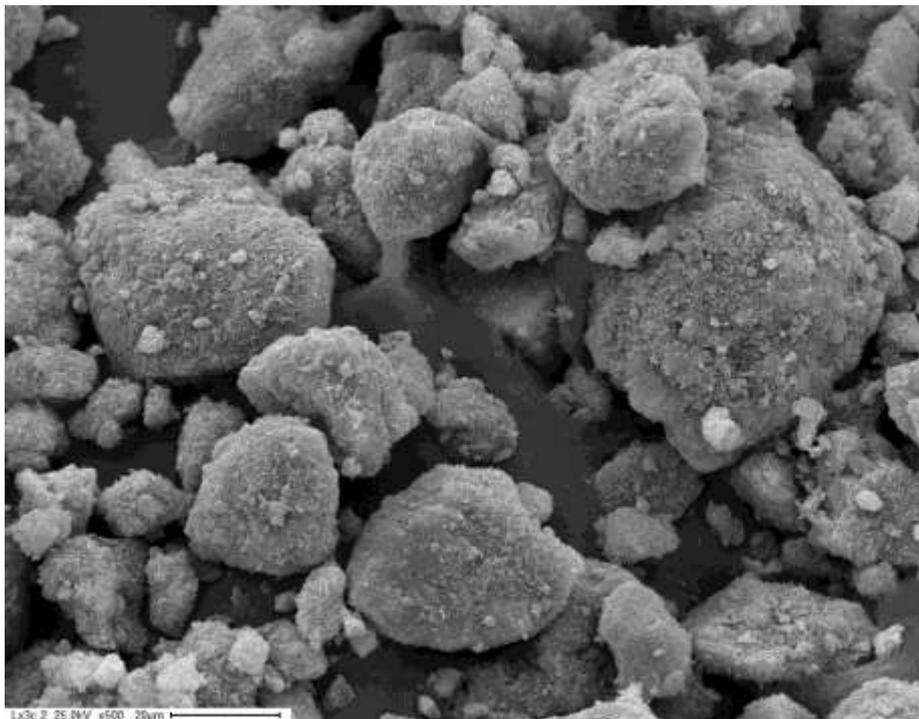


FIGURA 4.23: Micrografía SEM del sólido LX3c doblemente impregnado con lixiviado de mayor concentración.

Cuando aumenta la concentración de los metales impregnados en el soporte provenientes del lixiviado se observa la aparición de una morfología particular sobre la superficie de las partículas,

4. RESULTADOS

en comparación con el soporte y las muestras impregnadas con sales comerciales. En las muestras impregnadas con lixiviado, principalmente en LX3 y LX3c se observa la aparición de pequeñas estructuras en forma de planos o filamentos distribuidos sobre la superficie de los distintos agregados sólidos (muestra LX3c, **Figura 4.23**), estructuras también observadas en menor cantidad en LX3, y débilmente en LX2 y LX1. En las micrografías de mayor aumento de la **Figura 4.24** se detalla mejor este tipo de estructuras para las muestras LX3 y LX3c.

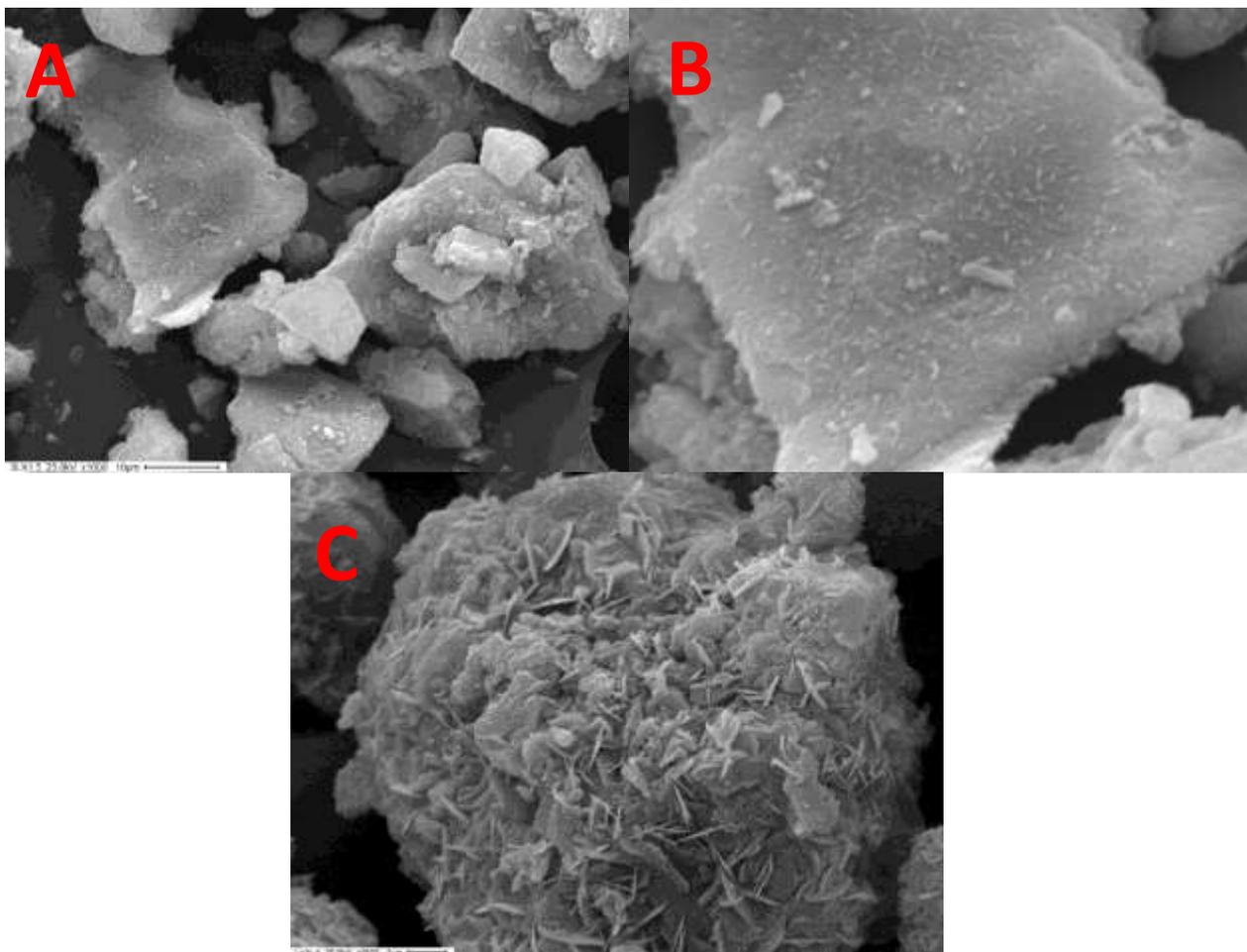


FIGURA 4.24: Micrografías SEM de las muestras LX3 y LX3c. **A:** LX3 x1000 aumentos. **B:** detalle de A, donde se observan en menor grado estructuras filamentosas sobre su superficie. **C:** micrografía a x2500 aumentos de la muestra LX3c exhibiendo en mayor grado este tipo de estructuras.

Para corroborar el origen de estas estructuras particulares halladas en las muestras impregnadas con lixiviado, se realizaron ensayos con el soporte modificándole el pH de la solución impregnante con HNO_3 concentrado, para ver un posible efecto que el exceso de nitratos pudiera tener en la morfología observada. No se observó ningún efecto en la morfología de la superficie de los sólidos mediante estos ensayos, por lo que se supone que estas estructuras filamentosas de las muestras con lixiviado se encuentran relacionadas a fases entre el litio y el soporte, como fue explicado en el análisis DRX (ver **Sección 4.2.2**).

4. RESULTADOS

En la bibliografía, Gao et al. [19] muestran estructuras del α -LiAlO₂, preparada a partir de la mezcla sólida de gibbsita y Li₂CO₃ a 600°C, que luego de ser hidratada durante 30 días con agua desionizada muestran una morfología por SEM muy similar con filamentos o planos superpuestos a los hallados para las muestras preparadas con lixiviado. Jopat et al. [28] preparando sólidos a partir de Al₂O₃ y Li₂CO₃, dopados con Sm mediante la técnica de sinterizado en estado sólido calcinando a 800°C x 24h, hallaron estructuras filamentosas muy similares al dopar con Sm, adjudicándolas a fenómenos de vaporización-condensación que ocurrirían durante la síntesis. Abello et al. [29] obtienen estructuras muy similares al dopar con hasta 1,2% p/p de litio en catalizadores de MoO₃-Al₂O₃ preparados mediante impregnación y calcinados a 450°C.

4.2.3.2 CATALIZADORES DOPADOS CON CERIO

En las **Figuras 4.25 a 4.27** se muestran las micrografías SEM para los catalizadores preparados sobre el soporte previamente dopado con nitrato de cerio comercial.

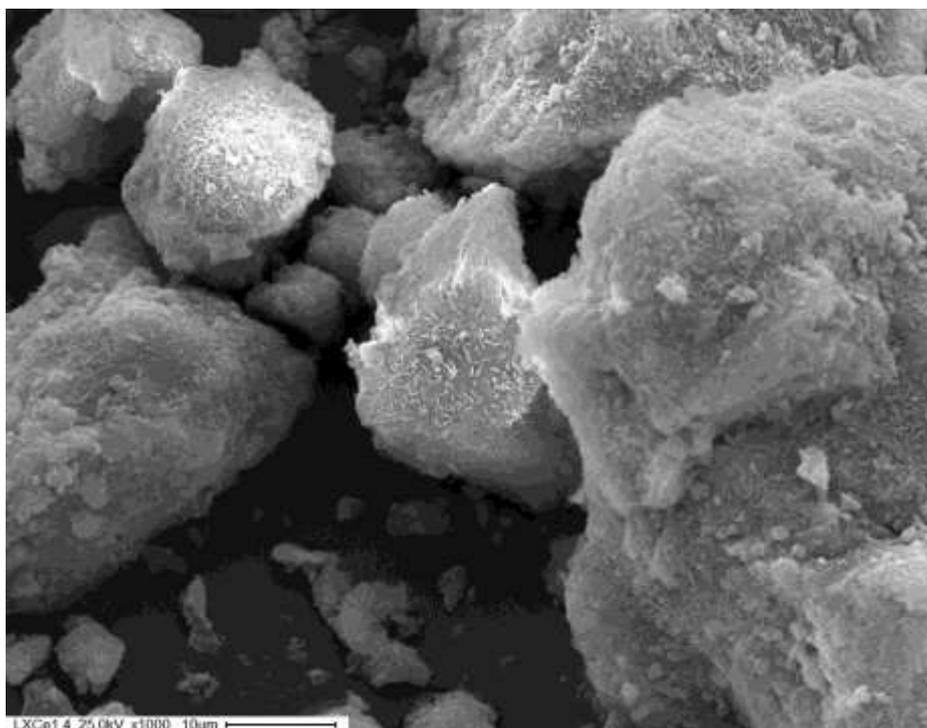


FIGURA 4.25: Micrografía SEM del catalizador LXCe1 preparado a partir del lixiviado concentrado y con soporte dopado con 1% de cerio.

4. RESULTADOS

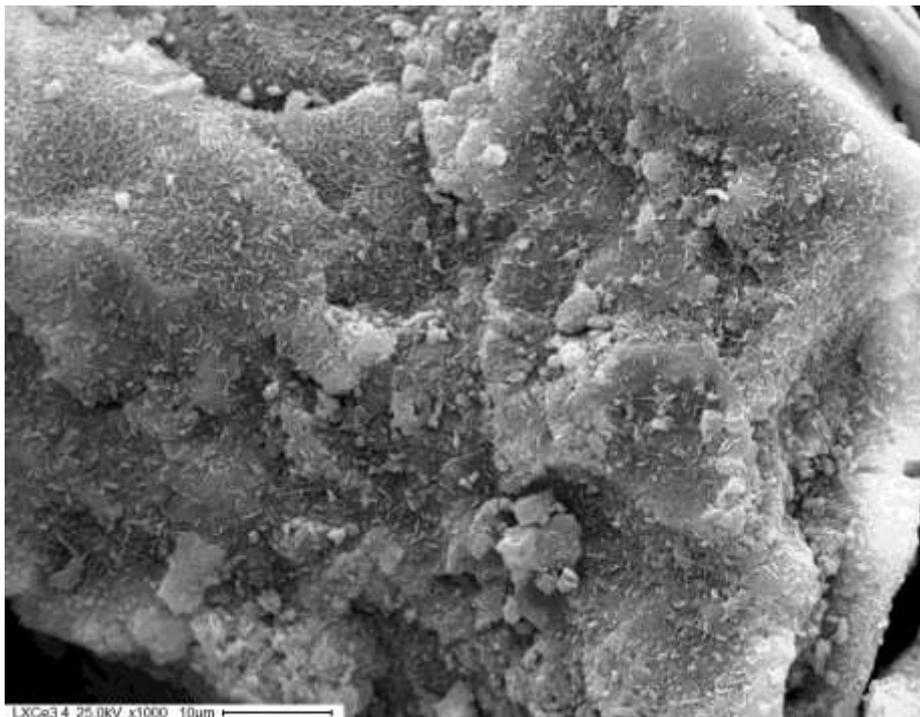


FIGURA 4.26: Micrografía SEM del catalizador LXCe3 preparado a partir del lixiviado concentrado y con soporte dopado con 3% de cerio.

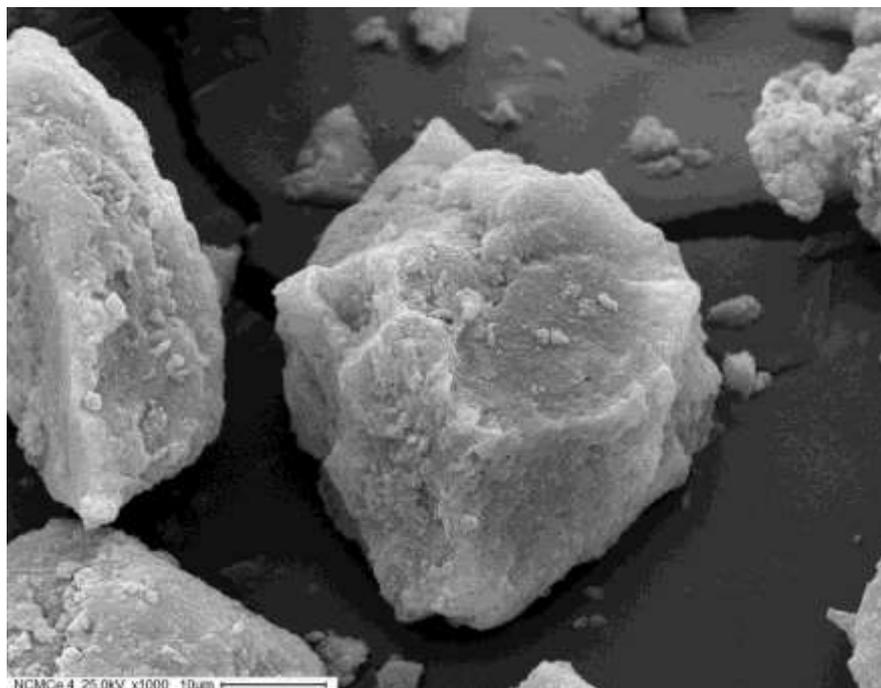


FIGURA 4.27: Micrografía SEM del catalizador NCMCe preparado a partir de sales comerciales de Ni, Co, Mn, y con soporte dopado con 1% de cerio.

Los catalizadores preparados con lixiviado y soporte con cerio presentan estructuras similares con agregados de partículas heterogéneas y la aparición de estructuras filamentosas distribuidas en la superficie, en forma similar a la hallada para las muestras LX3 y LX3c. Estas estructuras no

4. RESULTADOS

se hallaron en las muestras preparadas con sales comerciales de los metales y cerio (NCMce y NCMLiCe). En la **Figura 4.28** se muestran micrografías en detalle para comparar las estructuras particulares halladas en los catalizadores impregnados con mayor concentración de lixiviado sobre el soporte con y sin dopado de cerio.

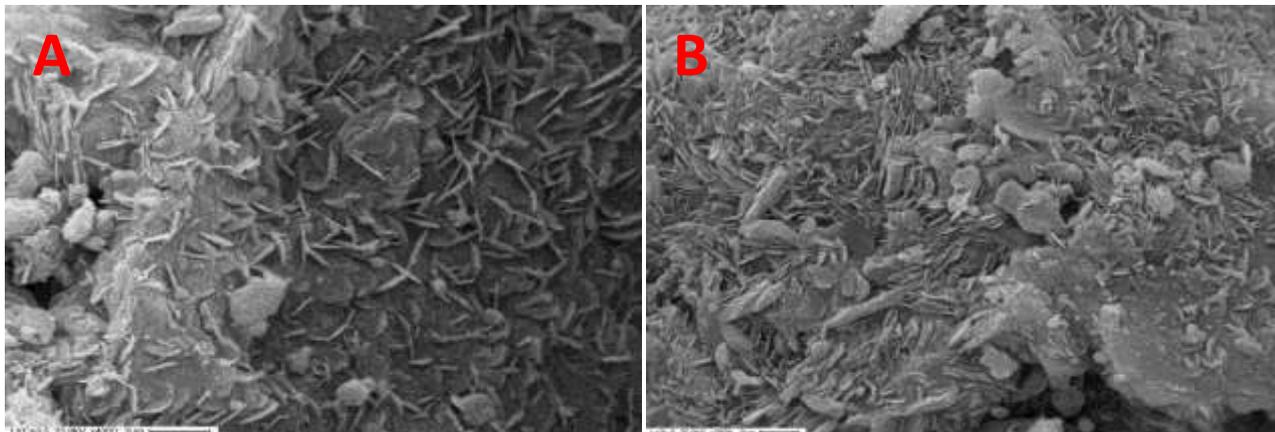


FIGURA 4.28: Micrografías SEM. **A:** catalizador LXCe3 a x4000 aumentos. **B:** catalizador LX3c a x2500 aumentos.

Se observan similitudes entre las estructuras filamentosas de las muestras de lixiviado concentrado con y sin dopaje de cerio, siendo un poco más densos para el caso de LX3c. No se observan grandes diferencias en la morfología entre las muestras LXCe1 y LXCe3, pero sí ambas con respecto a la muestra NCMce de sales comerciales, la cual al igual que las NCM y N5C5 no presentan estas estructuras filamentosas en su superficie.

Estos resultados nos permiten inferir que el litio presente en la solución de lixiviado, al impregnarse en el soporte y calcinarse a 600°C, da lugar a fases de tipo LiAlO_2 y LiNiO_2 , las cuales presentan estructuras características (nanoflakes) sobre la superficie de los sólidos.

4.2.3.3 ANÁLISIS EDS

El análisis mediante el detector EDS del microscopio electrónico permitió identificar los elementos presentes en las muestras y estimar sus porcentajes atómicos (% At.). En la **Tabla 4.6** se detallan estos resultados, junto con la relación entre los principales metales de interés.

Estos valores nos muestran diferencias en la dispersión y distribución de los metales entre la superficie y el bulk al compararlos con los determinados por ICP (**Tabla 4.3**).

4. RESULTADOS

MUESTRA	% At. EDS				Relación Entre Metales			
	Ni	Co	Mn	Ce	Ni/Co	Ni/Mn	Ni/Ce	Mn/Co
LX1	1,13	0,43	0,62	-	2,6	1,8	-	1,4
LX2	1,94	0,71	0,96	-	2,7	2,0	-	1,4
LX3	2,23	0,91	1,49	-	2,5	1,5	-	1,6
LX3c	3,76	1,42	1,13	-	2,7	3,3	-	0,8
LXce1	1,11	0,46	0,72	0,21	2,4	1,5	5,3	1,6
LXce3	1,79	0,72	0,98	0,57	2,5	1,8	3,1	1,4
N5C5	2,38	2,22	-	-	1,1	-	-	-
NCM	1,44	0,48	1,84	-	3,0	0,8	-	3,8
NCMCe	1,34	0,38	0,94	0,22	3,5	1,4	6,1	2,5

TABLA 4.6: Concentración (en % At.) de los principales elementos presentes en los catalizadores determinada por EDS y sus relaciones.

Se observa que al aumentar la carga de lixiviado impregnado en el soporte, no hay grandes cambios en la relación Ni/Co ni Mn/Co, excepto para la muestra doblemente impregnada LX3c, la cual presenta una mayor proporción en la relación Ni/Mn y una disminución en la relación Mn/Co. Este resultado está en acuerdo con la mayor cantidad de Mn que de Co presente determinada por ICP para esta muestra (2,8 %p/p de Mn y 1,9% p/p de Co).

La muestra de sales comerciales con Ni, Co y Mn (NCM) presentó diferencias en todas las relaciones en comparación con las impregnadas con lixiviado, a pesar de tener una composición de %p/p de los metales similar a la muestra LX3c; la principal diferencia se da para las relaciones Ni/Mn (0,8 frente a 3,3) y Mn/Co (3,8 frente a 0,8), lo que indica una mayor distribución de Mn frente a los demás metales en la superficie del catalizador NCM.

El dopado del soporte con cerio para las muestras impregnadas con lixiviado (LXce1 y LXce3) no parece haber modificado apreciablemente las relaciones Ni/Co, Ni/Mn y Mn/Co en comparación con las halladas para el sólido LX3 con similar concentración de estos metales.

4.2.4. RESULTADOS XPS

4.2.4.1 CATALIZADORES PREPARADOS CON LIXIVIADO

Para conocer en detalle el estado de oxidación y del entorno químico de los metales presentes en la superficie de cada catalizador se recurrió al análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X. En la **Figura 4.29** se detallan los espectros generales de uno de los sólidos impregnado con sales comerciales de Ni y Co (N5C5), junto con aquellos impregnados con solución de lixiviado de baterías en concentración creciente. El espectro general nos permite identificar los elementos presentes en la superficie de una muestra, en este caso detectándose las señales características del Al 2p y O 1s propias del soporte, y aquellas correspondientes al Ni 2p, Co 2p y Mn 2p provenientes de la impregnación. Además todas las muestras presentan una señal del elemento carbono (C 1s) debido a contaminación ambiental del mismo conocido como carbono adventicio [30]. No fue posible estudiar el litio presente en los catalizadores con lixiviado, posiblemente debido a su baja concentración, volviendo su región de energías característica difícil de distinguirla adecuadamente de otras contribuciones.

4. RESULTADOS

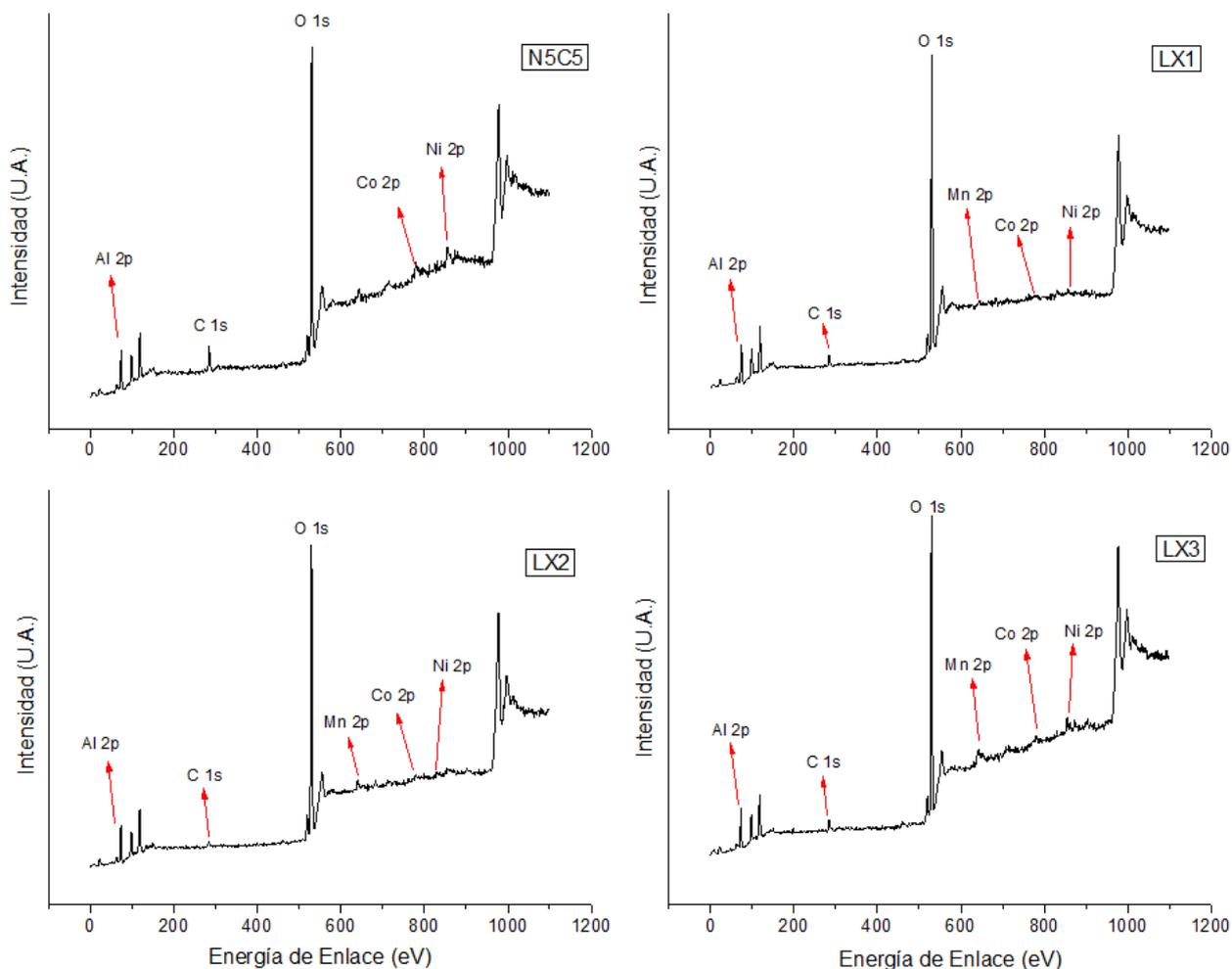


FIGURA 4.29: Espectros XPS (*survey*) de los catalizadores preparados con sales comerciales (N5C5) y con lixiviado en concentración creciente (LX1, LX2 y LX3).

En la muestra N5C5 se pueden observar las señales del Co y Ni, mientras que en las muestras impregnadas con lixiviado LX1 y LX2, desde el espectro general estas señales son muy débiles debido a la menor concentración de estos metales.

Para un análisis más exhaustivo de cada metal se midieron los espectros en las regiones de energías características de los elementos de interés. En la **Figura 4.30** se detallan los espectros para la región del Ni 2p, junto con los análisis de deconvolución de los picos característicos mediante el software CasaXPS. Se observan las señales características del desdoblamiento spin-orbita en Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2}, cada una con sus respectivos picos satélites.

4. RESULTADOS

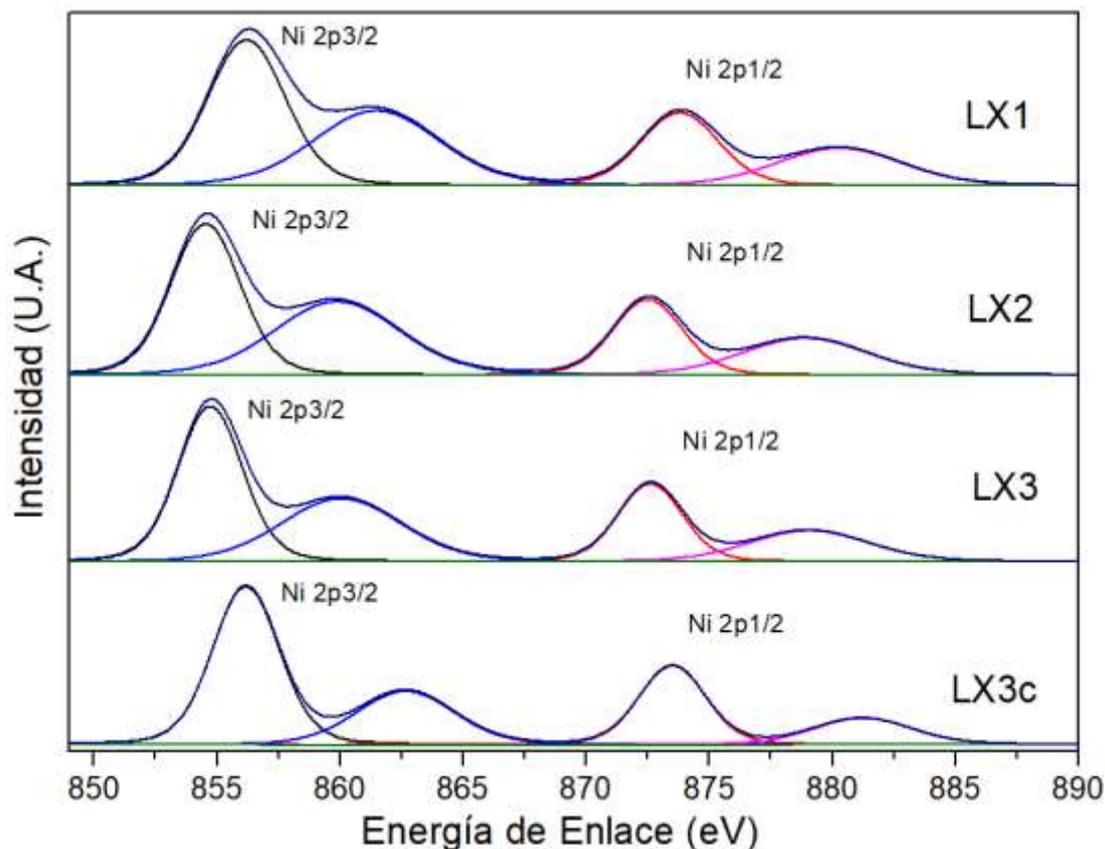


FIGURA 4.30: Espectros XPS con su respectivo ajuste para la región de Ni 2p de los catalizadores preparados con lixiviado en concentración creciente (LX1, LX2, LX3 y LX3c).

La relativa simetría de estos picos en las muestras es indicativa de una fase superficial homogénea para el Ni [20]. Se observa que al aumentar la carga de Ni proveniente de lixiviado hay leves corrimientos en las energías de enlace para la señal de Ni 2p_{3/2}. Parece haber una tendencia de corrimiento hacia mayores energías a medida que aumenta la carga de Ni en el lixiviado impregnado, excepto para la muestra LX1 que es la de menor cantidad de Ni (< 1% p/p). En bibliografía se reportan valores de 854,1 eV para el NiO y de 856,2 eV para la fase NiAl₂O₄ [31], [32], lo que puede indicar que a medida que aumenta la cantidad de Ni impregnado del lixiviado hay mayor tendencia a fases de tipo NiAl₂O₄ en la superficie de estos catalizadores (EE Ni 2p_{3/2}= 854,7 eV y 856,1 eV para LX3 y LX3c, respectivamente).

En la **Figura 4.31** se presentan los espectros para el Ni 2p de los catalizadores N5C5 y NCM, preparados con sales comerciales de Ni, Co y Mn. Estos catalizadores presentan un valor de energía de enlace en la señal 2p_{3/2} de 855 eV y 855,5 eV para N5C5 y NCM respectivamente, lo que nos indicaría una coexistencia de las fases NiO y NiAl₂O₄ sobre la superficie. En las muestras LX2 y LX3 se observaron los valores 854,3 y 854,8 eV respectivamente, lo que señala la predominancia de la fase NiO superficial, siendo las diferencias energéticas observadas debido a una posible interacción entre el soporte y los demás metales presentes aportados por el lixiviado. A medida que aumenta la carga de Ni y de los demás metales presentes en el lixiviado ocurre una tendencia a aumentar la energía de enlace del Ni 2p, permitiendo mayor interacción entre el NiO y el soporte.

4. RESULTADOS

El agregado de manganeso al soporte (catalizador NCM) generó un corrimiento de la energía de enlace del Ni 2p hacia mayores valores, por lo que indicaría mayor interacción entre el NiO superficial y el soporte.

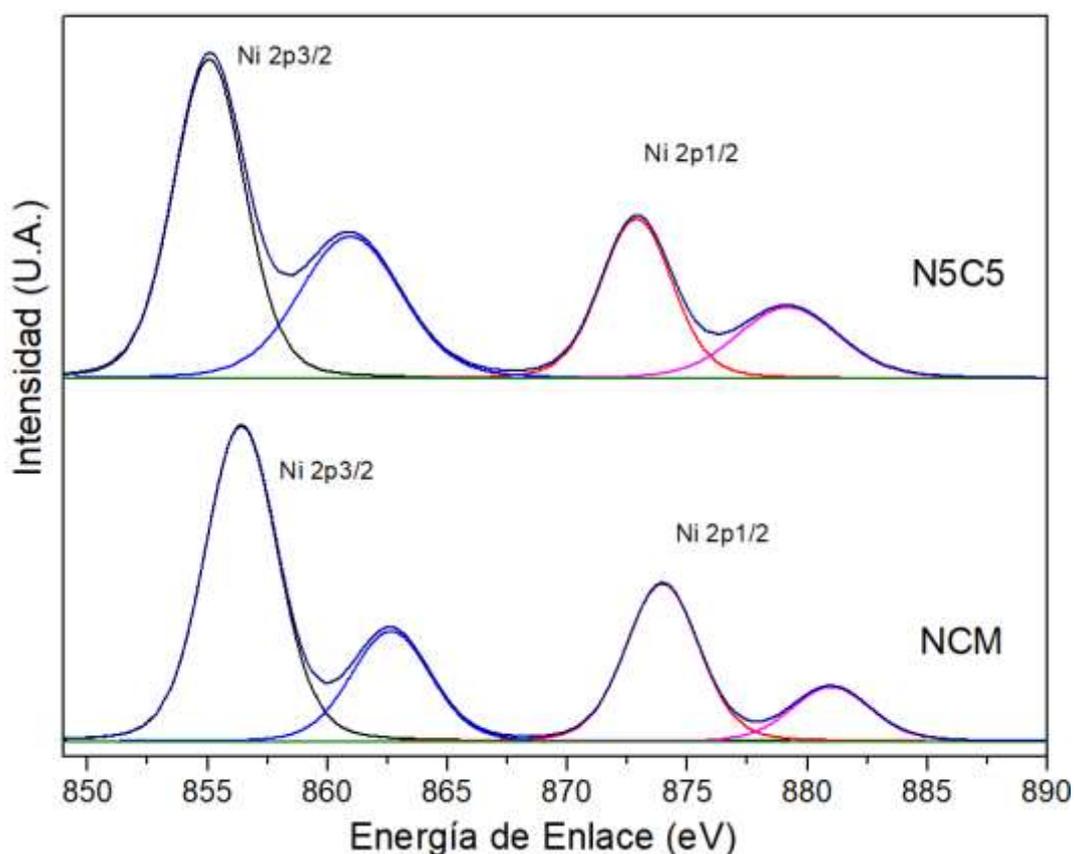


FIGURA 4.31: Espectros XPS con su respectivo ajuste para la región de Ni 2p de los catalizadores preparados con sales comerciales (N5C5 y NCM).

Por otro lado se observa que el valor de la diferencia entre los picos de Ni 2p_{3/2} y 2p_{1/2} (Doublet Separation, DS) es de 17,8 eV y 17,5 eV para las muestra N5C5 y NCM respectivamente, lo que concuerda con valores reportados en bibliografía para el NiO (18 eV) [33].

En la **Figura 4.32** se muestra los resultados del análisis en la región del Co 2p para los catalizadores impregnados con lixiviado. Esta región del espectro muestra una forma simétrica con el desdoblamiento spin-órbita en las señales Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2}, cada una con sus respectivos satélites. La muestra LX1 presentó una forma irregular en la región 2p_{1/2}, la cual podría deberse a mayor ruido de la señal debido a la baja concentración de Co en la misma (0,3% p/p).

4. RESULTADOS

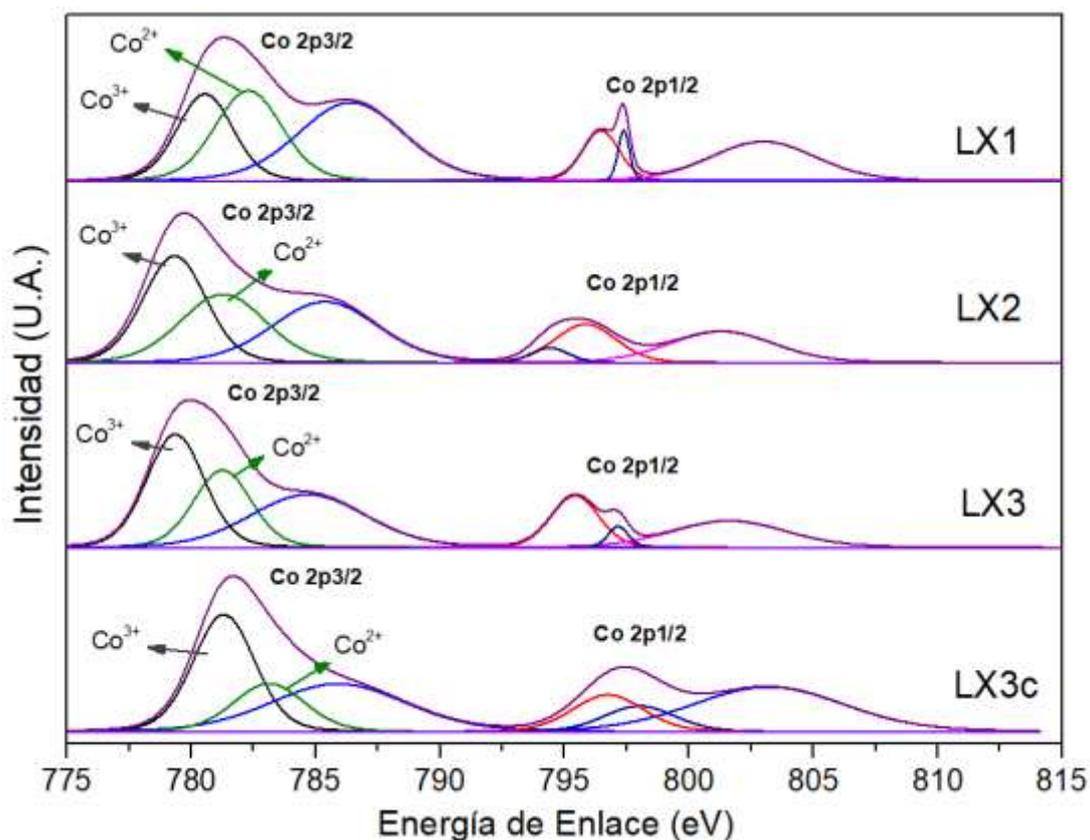


FIGURA 4.32: Espectros XPS con su respectivo ajuste para la región de Co 2p de los catalizadores preparados con sales comerciales (N5C5) y con lixiviado en concentración creciente (LX1, LX2 y LX3).

El pico del Co 2p_{3/2} se deconvolucionó en dos contribuciones: una de menor energía de enlace centrada alrededor de 780,4 eV asignada a especies de Co³⁺, y otra señal a mayores energías centrada en 781 eV asignada a Co²⁺ [34]. La muestra LX3c de mayor concentración de metales presentó un corrimiento hacia mayores energías, lo que podría indicar especies de cobalto con mayor interacción con el soporte sobre la superficie.

En la **Figura 4.33** se muestran los resultados del análisis en la región del Co 2p para los catalizadores preparados a partir de sales comerciales. Se observa que al agregar manganeso a la composición hay un corrimiento en las señales del Co 2p hacia mayores energías, y una diferente composición entre los picos asignados a las especies Co³⁺ y Co²⁺.

4. RESULTADOS

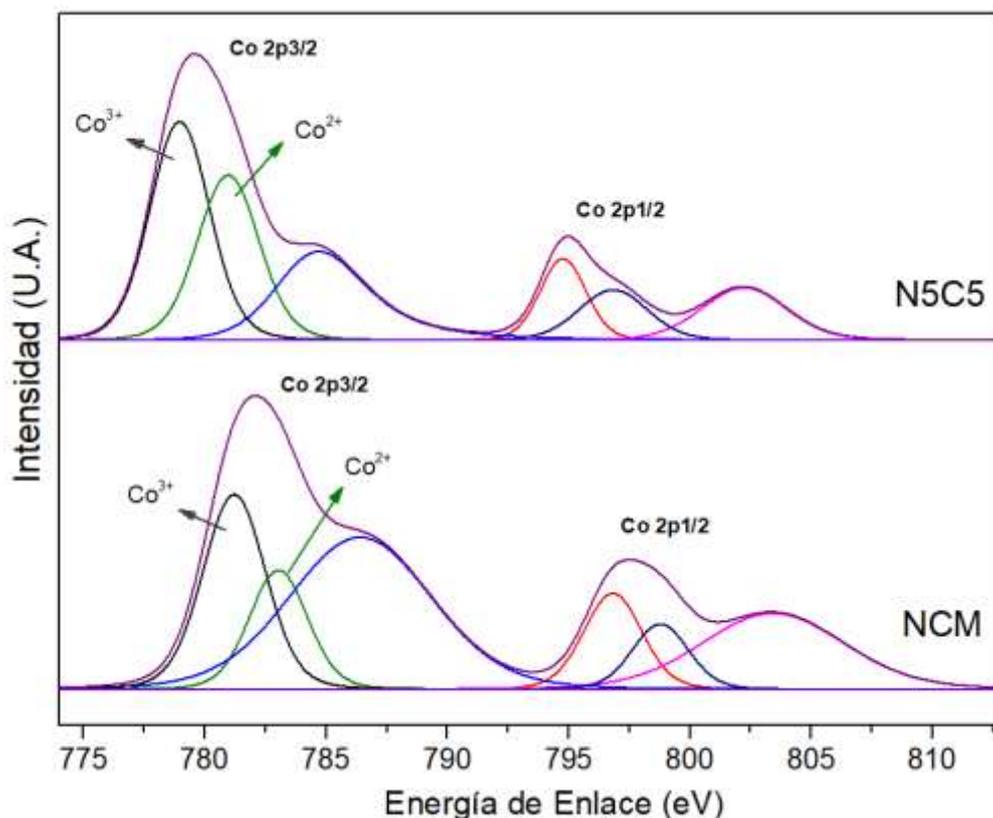


FIGURA 4.33: Espectros XPS con su respectivo ajuste para la región de Co 2p de los catalizadores preparados con sales comerciales (N5C5 y NCM).

En la **Tabla 4.7** se detallan los valores de energía de enlace (EE) de estos picos para los catalizadores junto con un análisis cuantitativo relativo (% áreas) de cada uno, y con los valores de la diferencia de separación del spin-órbita (DS o *splitting*) entre Co 2p_{3/2} y 2p_{1/2}. Este último parámetro arroja valores entre 14-15 eV, lo que nos indica la presencia de las especies CoO y principalmente Co₃O₄ en la superficie, las cuales pueden ser difíciles de diferenciar [35], [36], pero en base a los resultados de DRX es probable la presencia del óxido Co₃O₄.

Las muestras LX1, LX2 y LX3 presentan menores valores del *splitting* (DS) en comparación con las N5C5 y NCM, los cuales se relacionan con el Co₃O₄ (DS entre 14,9-15,3 eV). Se observa que, al aumentar la carga de metales del lixiviado en el soporte, aumenta las energías del *splitting*, como en el salto de este parámetro entre LX3 y LX3c. Para los catalizadores preparados con sales comerciales el *splitting* arroja mayores valores (15,9 eV para N5C5 y 16,3 eV para NCM), lo que en la bibliografía se asigna con especies de interacción con el soporte como CoAl₂O₄ [33], las cuales pueden ser difíciles de determinar por DRX debido a la superposición con las señales de la alúmina. Los porcentajes hallados de Co³⁺ y Co²⁺ en la superficie para las muestras LX3, LX3c, N5C5 y NCM se asemejan a las relaciones teóricas esperadas del óxido Co₃O₄ (66% Co³⁺, 33% Co²⁺). Si bien existen diferencias en la especiación de cobalto para las muestras LX1 y LX2 respecto de las demás, esto podría deberse a una menor cantidad presente del mismo en estos sólidos (< 1%p/p), lo que daría una menor segregación en la superficie.

4. RESULTADOS

XPS Co 2p 3/2					
MUESTRA	EE (eV)	Co ³⁺ (%)	EE (eV)	Co ²⁺ (%)	DS Co 2p (eV)
LX1	780,37	45,4	782,13	54,6	15,3
LX2	779,24	56,3	780,56	43,7	14,4
LX3	779,20	69,0	780,99	31,0	14,8
LX3c	779,70	67,1	781,59	32,9	16,2
N5C5	779,79	65,5	781,63	34,5	15,9
NCM	781,27	62,0	783,11	38,0	16,3

Tabla 4.7: Análisis cuantitativo por XPS de la región Co 2p de catalizadores preparados con lixiviado (LX1, LX2, LX3 y LX3c) y sales comerciales (N5C5 y NCM). Se muestra la posición de los picos (BE), el porcentaje relativo de Co²⁺ y Co³⁺ (%área) y la diferencia de espín-órbita del Co 2p (DS).

Para los catalizadores conteniendo manganeso en su composición, tanto de sales comerciales como a partir del lixiviado, se realizó el análisis en la región del Mn 2p hallándose el desdoblamiento característico en los picos de Mn 2p_{3/2} y 2p_{1/2}. A partir del método de deconvolución reportado en otros trabajos para Mn con en el mismo tipo de soporte [37]–[39], se procedió a analizar la señal asimétrica del Mn 2p_{3/2} con tres contribuciones: Mn²⁺ para energías de enlace alrededor de 639-640 eV, Mn³⁺ para 641-642 eV y Mn⁴⁺ alrededor de 644 eV (ver **Figura 4.34**).

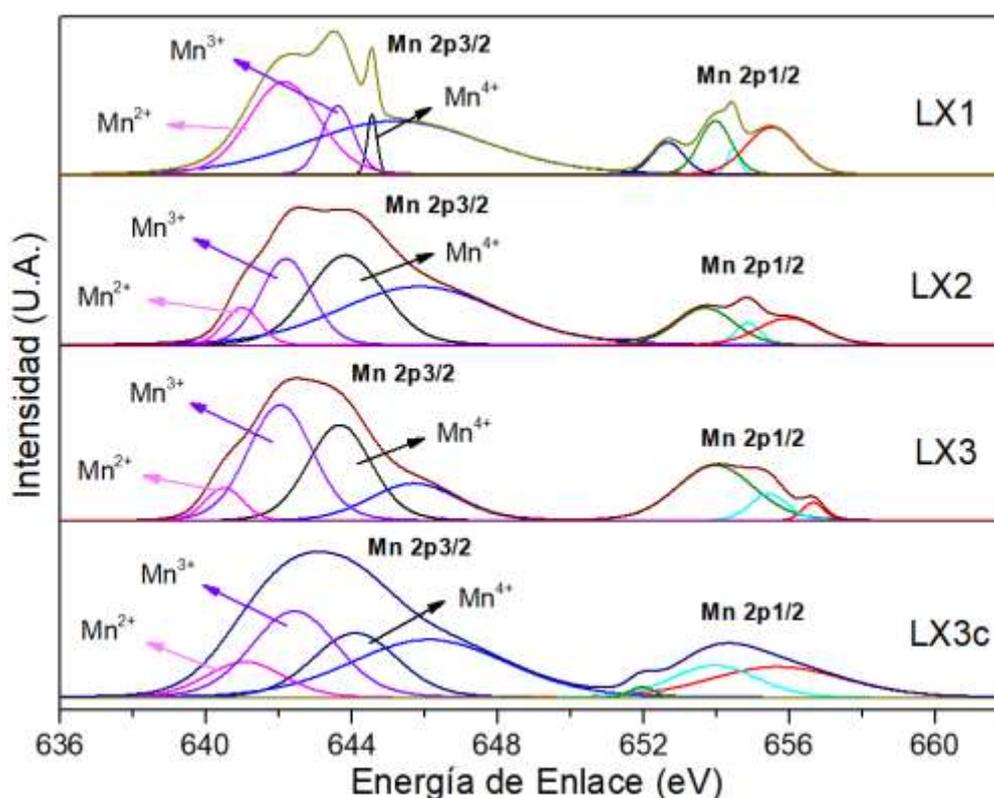


FIGURA 4.34: Espectros XPS con su respectivo ajuste para la región de Mn 2p de los catalizadores preparados con lixiviado en concentración creciente (LX1, LX2, LX3 y LX3c).

4. RESULTADOS

En la **Figura 4.35** se muestra el espectro XPS en la región del Mn 2p para el catalizador NCM preparado con sales comerciales de Ni, Co y Mn.

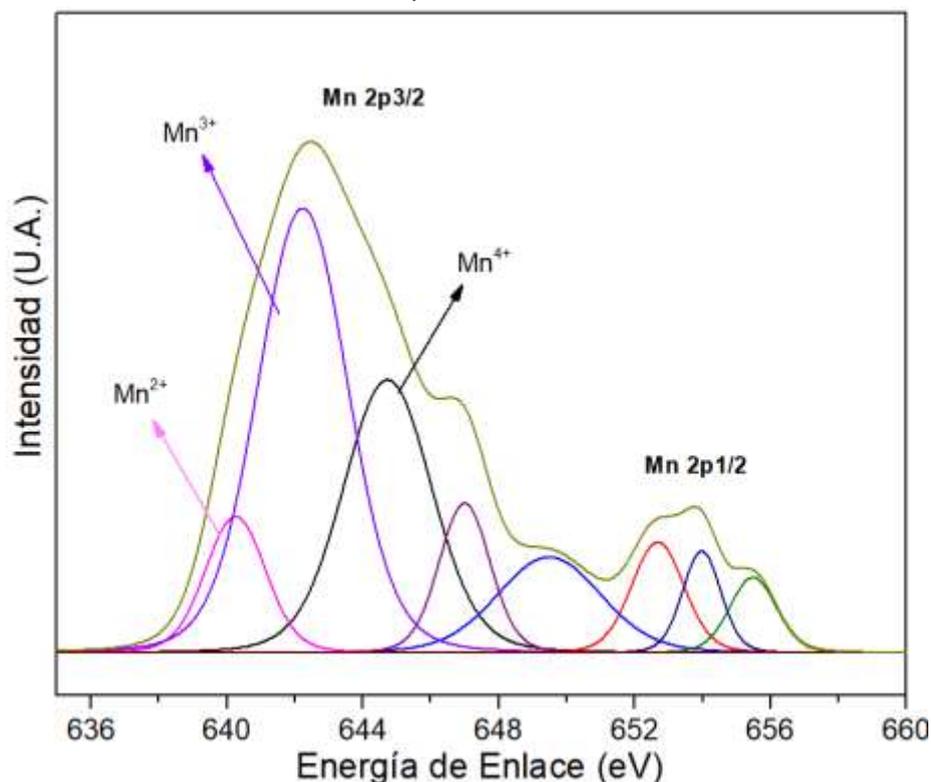


FIGURA 4.35: Espectro XPS con su respectivo ajuste para la región de Mn 2p del catalizador NCM.

En la **Tabla 4.8** se detallan las posiciones y los porcentajes de área relativos a cada pico para los catalizadores preparados con lixiviado. Se observa que al aumentar la carga de lixiviado impregnado en el soporte hay un aumento en la proporción relativa hacia Mn³⁺.

MUESTRA	XPS Mn 2p (% área)			DS Mn 2p (eV)
	Mn 2+	Mn 3+	Mn 4+	
LX1	68,1	25,7	6,2	10,9
LX2	10,3	35,1	54,6	11,8
LX3	8,5	50,7	40,8	11,9
LX3c	17,8	47,3	34,9	11,0
NCM	11,4	55,2	33,4	10,5

Tabla 4.8: Análisis cuantitativo por XPS de la región Mn 2p_{3/2} de catalizadores preparados con lixiviado (LX1, LX2, LX3 y LX3c) y con sales comerciales (NCM), con los porcentajes relativos de las áreas asignadas a Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺ (%área) y la diferencia de espín-órbita del Mn 2p (DS).

Las proporciones halladas en los catalizadores con mayor carga de lixiviado se asemejan a las del catalizador NCM preparado con sales comerciales, en donde hay un predominio de la especie Mn³⁺. La diferencia de energías del split del Mn 2p hallada (DS) presenta un leve aumento a

4. RESULTADOS

medida que aumenta la carga de lixiviado sobre el soporte. Los valores hallados son característicos para la fase Mn_2O_3 (11,8 eV) [33], lo que nos permite inferir la predominancia de Mn^{3+} sobre la superficie de los catalizadores impregnados con lixiviado.

4.2.4.2 CATALIZADORES DOPADOS CON CERIO

Los espectros XPS generales de los catalizadores preparados a partir del soporte Al_2O_3 dopado con Ce y lixiviado se detallan en la **Figura 4.36**. Se observan las señales de saltos características de los elementos Al, O, Ni, Co, Mn, Ce y C (adventicio).

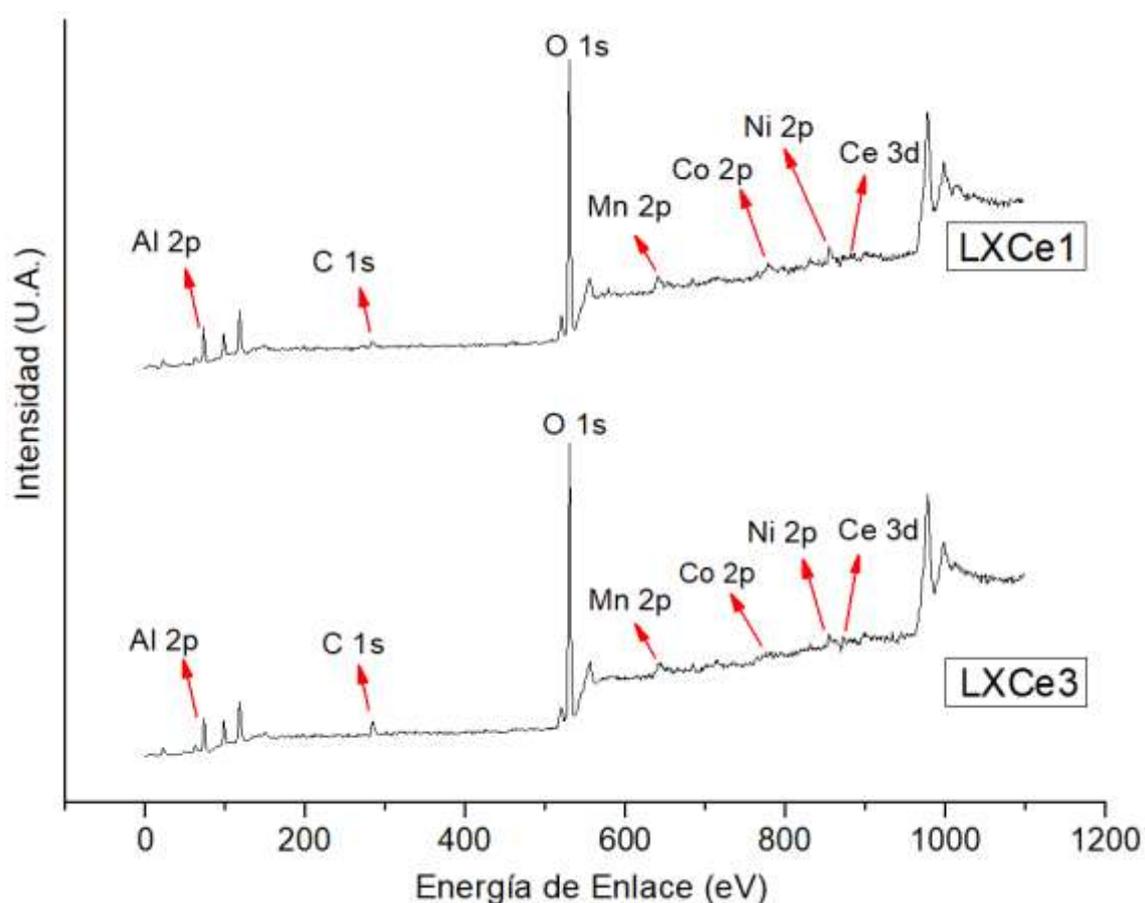


FIGURA 4.36: Espectros XPS (*survey*) de los catalizadores preparados con lixiviado en soporte dopado con Ce en dos concentraciones de Ce: LXCe1 (1%) y LXCe3 (3%).

En la **Figura 4.37** se detalla el análisis del espectro XPS para la región de Ni 2p de estos catalizadores junto al catalizador NCMLiCe preparado con sales comerciales.

4. RESULTADOS

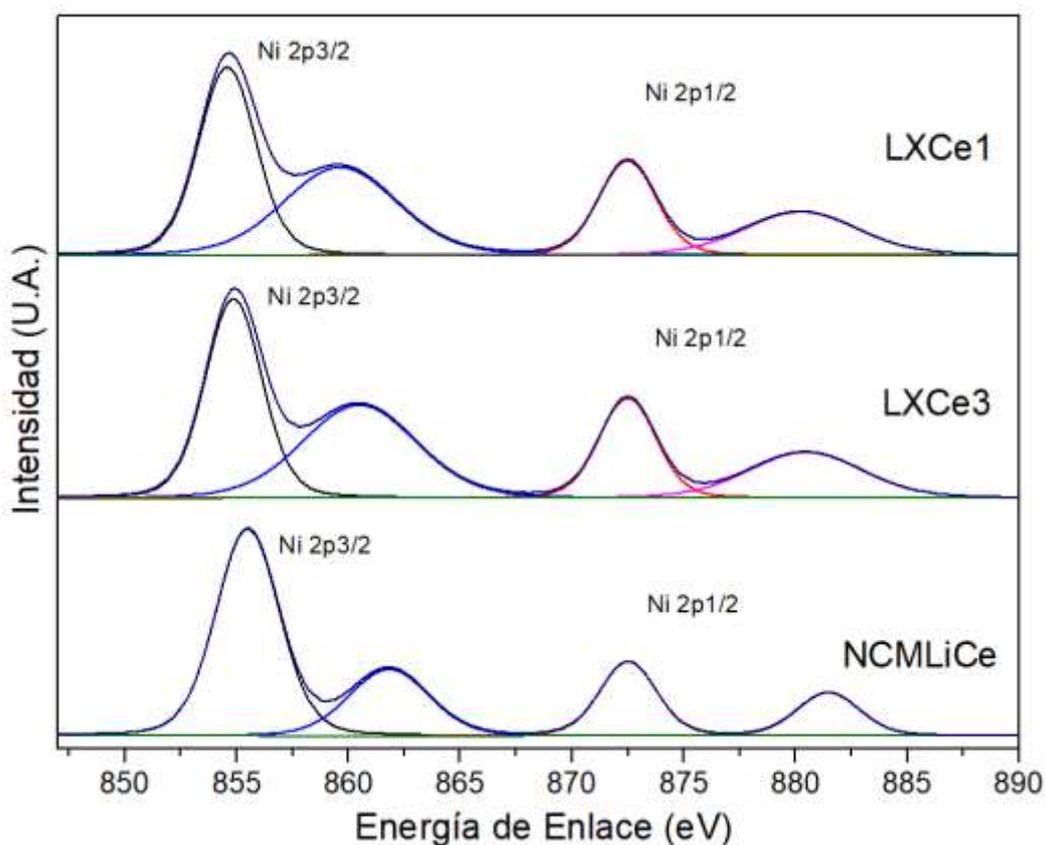


FIGURA 4.37: Espectros XPS con su respectivo ajuste para la región Ni 2p de los catalizadores preparados con lixiviado y soporte dopado con Ce.

Se observan las señales características del desdoblamiento spin-órbita en Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2}, cada una con sus respectivos picos satélites. El pico de Ni 2p_{3/2} para las muestras impregnadas con lixiviado presenta una leve diferencia: 854,7 y 854,9 eV para LXCe1 y LXCe3 respectivamente, por lo que para una misma concentración de lixiviado presente, el aumento en la carga de Ce genera un corrimiento de la señal de Ni 2p hacia mayores energías de enlace. Estos valores están en similitud con los hallados para el catalizador LX3 (sin dopado de Ce), y pueden asignarse a la especie Ni²⁺ proveniente del NiO. Para el caso del dopado con Ce en el catalizador de sales comerciales de Ni, Co, Mn y Li se obtuvo un valor de 855,4 eV para la señal de Ni 2p_{3/2}, valor muy similar al del catalizador NCM, pero mayor al observado para los catalizadores congéneres preparados con lixiviado (LXCe1 y LXCe3).

La diferencia de energías del desdoblamiento entre 2p_{3/2} y 2p_{1/2} para LXCe1 y LXCe3 fue de 17,9 y 17,6 eV, valores muy cercanos a los reportados para NiO (18 eV) [33]. Para la muestra NCMLiCe el DS fue de 17,1 eV.

En la **Figura 4.38** se muestran los resultados del análisis XPS en la región del Co 2p. Para los catalizadores LXCe3 y NCMLiCe se observa una forma simétrica con el desdoblamiento spin-órbita en las señales Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2} y con sus respectivos satélites, mientras que para LXCe1 se observa un pequeño hombro en el pico de 2p_{1/2}.

4. RESULTADOS

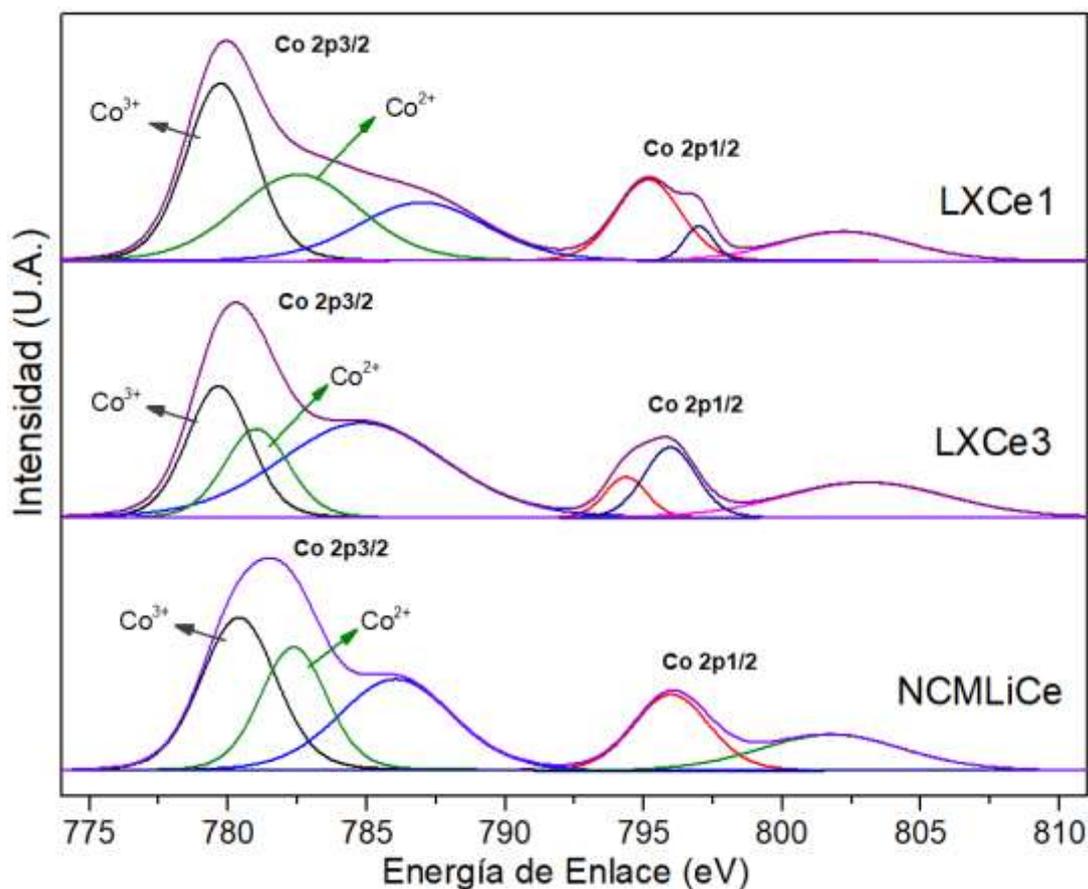


FIGURA 4.38: Espectros XPS con su respectivo ajuste para la región Co 2p de los catalizadores preparados con lixiviado y soporte dopado con cerio (LXCe1 y LXCe3), y catalizador con sales comerciales (NCMLiCe).

Aplicando el mismo procedimiento anteriormente detallado [34] para el análisis de la región del Co 2p_{3/2} en dos contribuciones de las especies Co³⁺ y Co²⁺, en la **Tabla 4.9** se muestran los resultados con las posiciones de estos picos junto con el porcentaje relativo de las áreas de cada uno, y el cálculo de la diferencia energética del splitting entre Co 2p_{3/2} y 2p_{1/2}.

XPS Co 2p _{3/2}					
MUESTRA	EE (eV)	Co ³⁺ (%)	EE (eV)	Co ²⁺ (%)	DS Co 2p (eV)
LXCe1	779,64	53,5	782,00	46,5	15,5
LXCe3	780,02	59,3	780,99	40,7	15,9
NCMLiCe	780,36	59,7	782,29	40,3	14,5

Tabla 4.9: Resultados del análisis cuantitativo por XPS de la región Co 2p_{3/2} de catalizadores preparados con lixiviado y soporte dopado con 1% y 3% de Ce (LXCe1 y LXCe3), y con sales comerciales (NCMLiCe). EE: energía de enlace. DS: diferencia de energía del espín-órbita del Co 2p.

4. RESULTADOS

Esta diferencia de separación arroja valores similares para ambos catalizadores, siendo superiores a los hallados para los catalizadores impregnados con lixiviado y soporte sin dopado con Ce (14,7 eV para LX3). Los valores de separación son intermedios entre los reportados para las especies Co_3O_4 y CoAl_2O_4 [33] y similares a los hallados para el catalizador N5C5. En cuanto a las proporciones de Co^{3+} y Co^{2+} , el dopado con Ce generó una leve disminución en la proporción relativa de Co^{3+} en comparación con los catalizadores de lixiviado sin Ce. Esta proporción del cobalto superficial también se observa para el catalizador NCMLiCe preparado con sales comerciales y soporte dopado con cerio.

El análisis en la región del Mn 2p de los catalizadores dopados con Ce se detalla en la **Figura 4.39**. Se observa el desdoblamiento característico en los picos de Mn 2p_{3/2} y 2p_{1/2} y la deconvolución de los mismos.

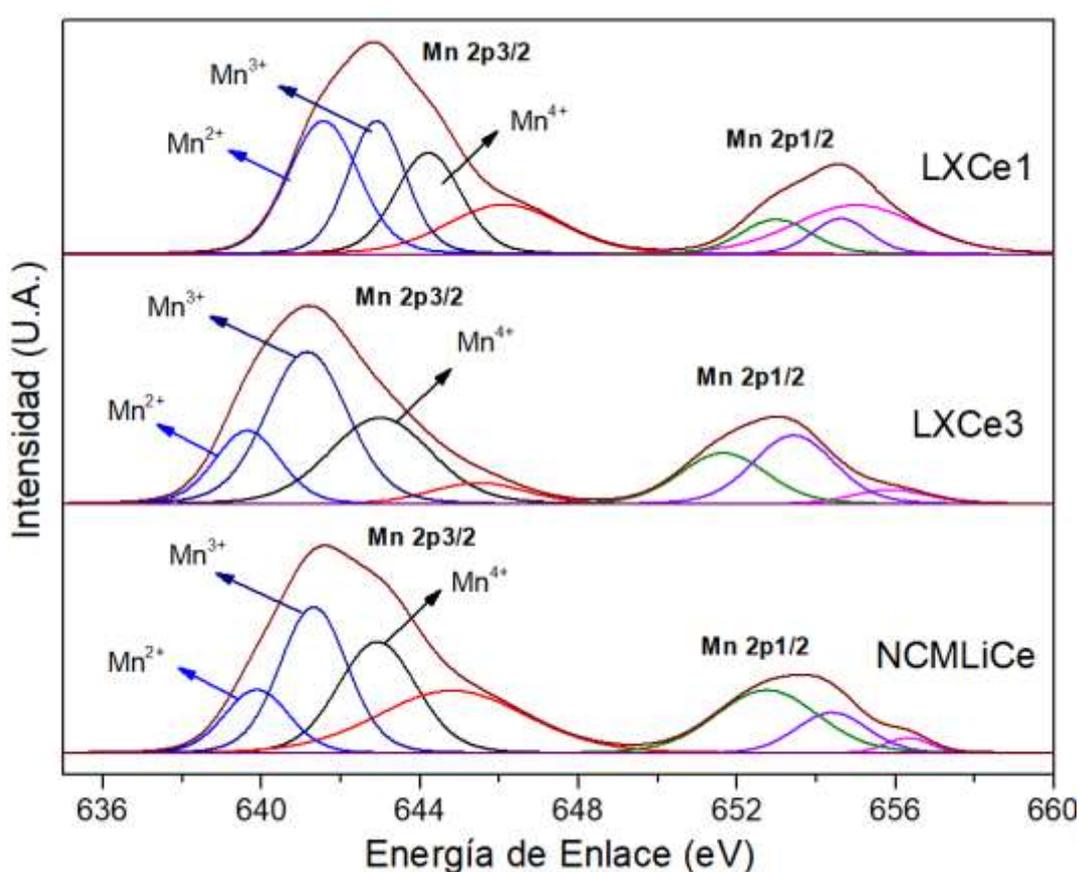


FIGURA 4.39: Espectros XPS con su respectivo ajuste para la región Mn 2p de los catalizadores preparados con lixiviado y soporte dopado con Ce.

La **Tabla 4.10** muestra los porcentajes de área relativos a cada especie hallados en la deconvolución del Mn 2p_{3/2} para los catalizadores preparados con lixiviado y dopado de Ce. Se observa que al aumentar la carga de cerio en el soporte, hay un aumento en la proporción relativa hacia Mn^{3+} y Mn^{4+} sobre la superficie.

4. RESULTADOS

MUESTRA	XPS Mn 2p _{3/2} (%área)			DS Mn 2p (eV)
	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	
LXCe1	39,6	32,3	28,1	11,4
LXCe3	18,5	47,8	33,7	11,5
NCMLiCe	18,0	43,5	38,5	11,7

Tabla 4.10: Análisis cuantitativo por XPS de la región Mn 2p_{3/2} de catalizadores preparados con lixiviado (LX1, LX2 y LX3), y con soporte dopado con Ce (LXCe1 y LXCe3). DS: diferencia de energía espín-órbita del Mn 2p (DS).

El catalizador LXCe1 presentó una mayor proporción de Mn²⁺ en su superficie, mientras que la proporción de las especies de Mn para el catalizador LXCe3 fueron similares a las halladas para el catalizador LX3c y NCMLiCe.

En la **Figura 4.40** se muestra el espectro XPS en la región del Ce 3d con la respectiva deconvolución para las muestras impregnadas con lixiviado. Se observa el desdoblamiento espín-órbita característico del cerio en 3d_{5/2} y 3d_{3/2} para ambos catalizadores.

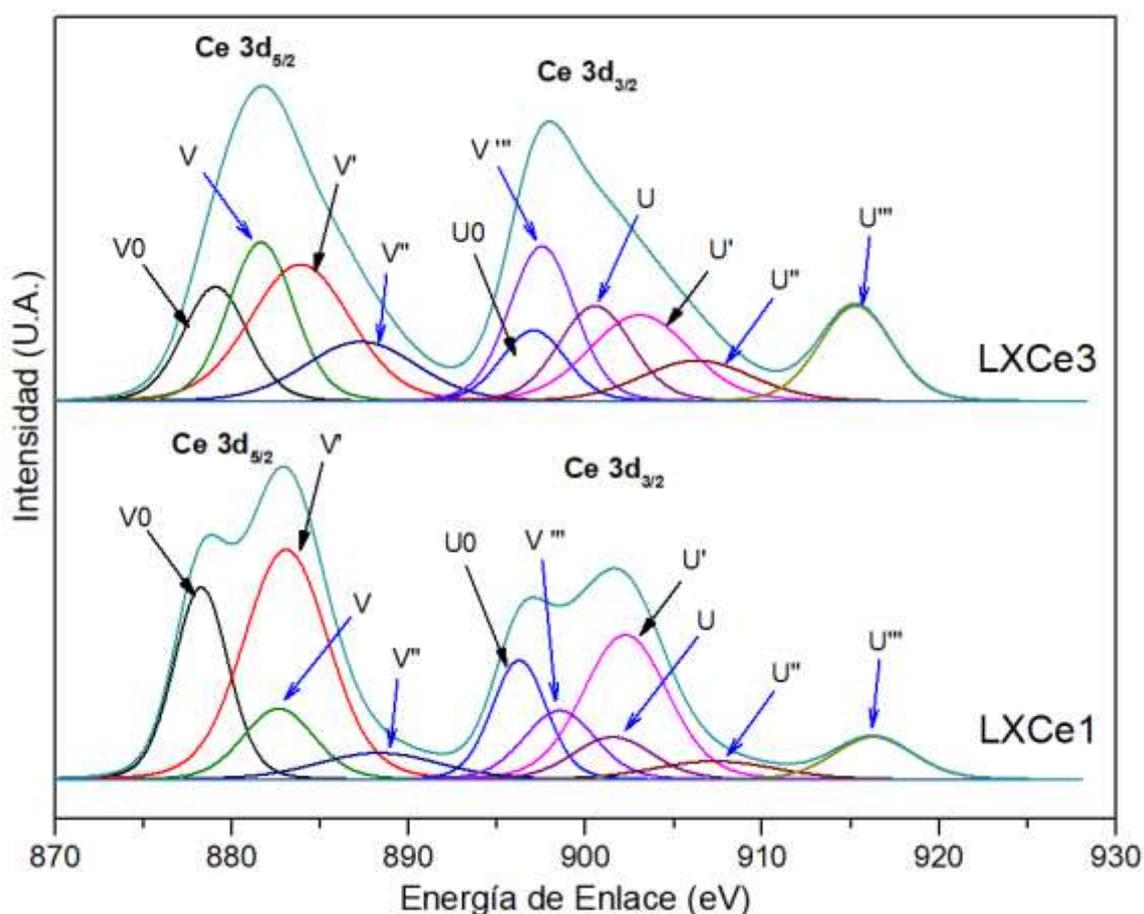


FIGURA 4.40: Espectros XPS con su respectivo ajuste para la región Ce 3d de los catalizadores preparados con lixiviado y soporte dopado con Ce. Flecha Negra: Ce³⁺; Flecha Azul: Ce⁴⁺.

4. RESULTADOS

El análisis de la región del Ce 3d se realizó siguiendo el procedimiento de cinco pares de picos denominados V y U, ajustándose a las señales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de la separación espín-órbita del Ce 3d, respectivamente. Los picos denominados U (900,5 eV), U'' (906,3 eV), U''' (915,3 eV) y V (881,6 eV), V'' (887,3 eV), V''' (897,5 eV) fueron atribuidos al Ce^{4+} , mientras que los picos V0 (879 eV), V' (883,9 eV) y U0 (897,1 eV), U' (903,1 eV) fueron atribuidos al Ce^{3+} , por lo que las especies de Ce detectadas en la superficie de los catalizadores fueron Ce^{3+} y Ce^{4+} [40]–[42]. A partir de las relaciones entre las áreas relativas de los grupos de picos U y V se puede estimar el porcentaje de cada especie química presente en la superficie de cada catalizador. Para el caso del catalizador NCMLiCe preparado con sales comerciales de los metales, su espectro XPS en la región del Ce 3d no fue posible analizarlo debido a excesivas señales de ruido presentes en el mismo.

En la **Tabla 4.11** se detallan los resultados del cálculo del porcentaje relativo de especiación del Ce entre Ce^{3+} y Ce^{4+} . Se observa que al aumentar la carga de Ce incorporado al soporte en los catalizadores con lixiviado, hay un aumento del Ce^{4+} en la superficie.

XPS Ce 3d (%área)		
MUESTRA	Ce^{3+} (%)	Ce^{4+} (%)
LXCe1	68,7	31,3
LXCe3	42,9	57,1

Tabla 4.11: Análisis cuantitativo por XPS de especiación de Ce en catalizadores preparados con lixiviado y soporte dopado con 1% y 3% de Ce.

4.2.4.3 ANÁLISIS DE LA REGIÓN DEL O 1s

Se midió el espectro XPS en la región del oxígeno 1s para poder estimar distintas coordinaciones y vacancias presentes en la superficie de los catalizadores. Siguiendo las metodologías halladas en bibliografía [43], [44], se procedió con la deconvolución de la señal del O 1s en tres contribuciones: una a menores energías de enlace (529 eV) denominada “O I” y atribuida a especies iónicas de oxígeno (O^{2-} , O_2^{2-} y O^-) en la red; una a mayores energías de enlace (531-532 eV) denominada “O III” y asignada al oxígeno próximo a la superficie, átomos de O en carbonatos, hidróxidos, H_2O adsorbida u O_2 ; y por último un pico denominado “O II” ubicado a energías de enlace intermedias entre estos dos (530-531 eV), relacionado con las especies O^{2-} adsorbidas en las regiones deficientes de oxígeno (vacancias de oxígeno, Ov) de la matriz de Al_2O_3 . Es posible que las vacancias de oxígeno se originen debido al método de preparación de los catalizadores, donde por ejemplo Zhang et al. [43] reportan evidencia del efecto del pH ácido en las soluciones utilizadas en la impregnación y su capacidad de generar defectos en la estructura de la alúmina. En bibliografía se reporta que las especies de oxígeno adsorbidas son generadas en estas vacancias, las cuales pueden tener un efecto positivo en las partículas de Ni

4. RESULTADOS

y la adsorción de CO₂ para el reformado de metano al mejorar la eliminación de carbón depositado durante la reacción [43], [45].

En la **Tabla 4.12** se detallan los resultados de la deconvolución del O 1s y los respectivos porcentajes de área de cada pico. Se observa un aumento en la proporción de O II a medida que aumenta la cantidad de lixiviado incorporado al soporte, el cual tiene un pH≈0. Esta señal podría correlacionarse con un aumento en las vacancias de oxígeno, lo que mejoraría el desempeño catalítico para el reformado.

MUESTRA	XPS O 1s					
	O (I)		O(II)		O(III)	
	Posición (eV)	Área (%)	Posición (eV)	Área (%)	Posición (eV)	Área (%)
LX1	529,9	28,3	531,0	56,8	532,4	14,9
LX2	528,8	28,3	529,7	52,9	530,9	18,8
LX3	528,9	23,0	530	64,3	531,5	12,6
LX3c	530,3	15,1	531,6	66,8	532,8	18,2
N5C5	529,2	25,7	530,3	52,9	531,5	21,4
NCM	529,0	16,2	530,6	70,3	532,2	13,5
LXCe1	529,1	32,4	530,0	46,7	531,3	20,9
LXCe3	529,3	30,1	530,1	57,9	531,2	12,0

Tabla 4.12: Análisis cuantitativo por XPS de los oxígenos tipo O (I), O (II) y O (III) en la superficie de los catalizadores preparados con lixiviado, sales comerciales y soporte con y sin dopado de cerio.

Se observa que al incorporar manganeso a la estructura hay un aumento en las vacancias (comparar la muestra N5C5 sin Mn con la NCM). La muestra NCM de sales comerciales presentó una mayor proporción de las vacancias (70,3%).

El dopado con cerio genera una leve disminución de las vacancias si se comparan las muestras LX3 y LXCe1, LXCe3 de similar concentración de lixiviado.

4.2.4.4 ANÁLISIS CUANTITATIVO

Mediante los espectros XPS generales (Survey) de cada catalizador, es posible estimar el %At. relativo de cada elemento presente a partir del ajuste de cada pico característica del elemento de interés, calculando su área y aplicando factores de sensibilidad adecuados a cada elemento [46]. En la **Tabla 4.13** se muestran las estimaciones de estas concentraciones sobre la superficie de los catalizadores.

MUESTRA	% At. XPS							
	Ni	Co	Mn	Ce	Ni/Co	Ni/Mn	Ni/Ce	Mn/Co
LX1	0,9	0,5	0,7	-	1,9	1,0	-	1,9
LX2	1,3	0,6	1,0	-	2,3	1,3	-	1,7
LX3	1,4	1,3	1,4	-	1,1	1,0	-	1,1
LX3c	1,5	1,2	1,1	-	1,2	1,3	-	1,0
N5C5	2,1	1,6	-	-	1,3	-	-	-
NCM	1,3	0,5	1,2	-	2,8	1,1	-	2,7
LXCe1	1,4	1,3	1,5	0,3	1,1	0,9	4,8	1,1
LXCe3	1,5	0,9	1,4	0,5	1,6	1,0	2,9	1,5

Tabla 4.13: Análisis cuantitativo (%at.) por XPS de los elementos Ni, Co, Mn y Ce presentes en la superficie de los catalizadores y sus relaciones.

Al aumentar la carga de lixiviado en el soporte se observa una disminución en las relaciones de Ni/Co y Mn/Co. Esto nos indica una relación más balanceada entre el Ni y Co superficial, y una mayor proporción del Mn frente al Co sobre la superficie de los sólidos a medida que aumentamos la impregnación desde LX1 a LX3c. La relación Ni/Mn se mantiene relativamente constante. Las diferencias se observan para el catalizador NCM preparado con sales comerciales, donde hay una mayor relación Ni/Co y Mn/Co, indicando el predominio del Ni y Mn sobre la superficie en detrimento del Co.

El dopado con cerio presenta diferencias dependiendo de la cantidad incorporada: para un 1% p/p de Ce se observa una elevada relación Ni/Ce, mientras que para un 3% de Ce esta disminuye, lo cual nos indica que al aumentar la carga de cerio aumenta su proporción en la superficie, resultado que podría correlacionarse con las observaciones por DRX respecto de las distintas fases que forma el cerio con el soporte dependiendo de la concentración (**ver sección 4.2.2.2**). El dopado con hasta un 3% p/p de cerio (muestra LXCe3) generó un aumento en las relaciones de Ni/Co y Mn/Co para los catalizadores impregnados con la misma cantidad de lixiviado. La relación Ni/Mn no se vio modificada apreciablemente, sin embargo al aumentar la carga de cerio se observa una disminución en la cantidad de Co hacia la superficie.

4. RESULTADOS

En base a los resultados de los espectros XPS de todos los catalizadores se puede concluir:

- En los catalizadores impregnados con sales comerciales de Ni y Co (N5C5), el níquel se encuentra superficialmente en forma de NiO, mientras que el cobalto predomina en la forma Co^{3+} (65%), por lo que se espera la predominancia de la fase Co_3O_4 . En base a las energías de enlace halladas para Co $2p_{3/2}$ es posible que una fracción del mismo esté dispersa en la estructura del soporte formando la fase CoAl_2O_4 . El análisis del O 1s permite inferir un 52% de vacancias de oxígeno en la estructura del catalizador. El agregado de Mn en el catalizador de sales comerciales NCM arroja similares proporciones para Co^{3+} y Co^{2+} , una predominancia de la especie Mn^{3+} (55%), y un aumento de las vacancias de oxígeno (52% para N5C5; 70% para NCM).

- Los catalizadores preparados a partir de concentraciones crecientes de lixiviado de LIBs sobre el soporte prístino muestran la presencia del níquel como Ni^{2+} , y los valores de BE y DS hallados se asocian al NiO en la superficie. Esta fase no fue detectada por DRX. Al aumentar la carga de metales del lixiviado en el soporte, aumenta el porcentaje de especiación del cobalto hacia Co^{3+} . Los valores hallados para la relación $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ son similares a la relación teórica del óxido Co_3O_4 , observado por DRX. El manganeso predomina en la superficie como Mn^{3+} , y la relación del mismo aumenta con la carga del lixiviado incorporado al soporte, mientras que un aumento en la carga de lixiviado parece disminuir la cantidad de Mn^{4+} . Las vacancias de oxígeno aumentan con la carga de lixiviado en el soporte.

- Los catalizadores preparados con la misma concentración de lixiviado sobre el soporte dopado con 1 y 3% de cerio presentaron un comportamiento similar en cuanto a la especiación del níquel, encontrándose como Ni^{2+} . El agregado de cerio tuvo un efecto sobre la distribución del cobalto logrando equilibrar aproximadamente la proporción $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Al aumentar la carga de cerio, aumenta la proporción de manganeso hacia Mn^{3+} (32% para LXCe1, 47% para LXCe3), y la proporción del cerio hacia Ce^{4+} (31% para LXCe1, 57% para LXCe3).

4.2.5. RESULTADOS REDUCCIÓN CON H_2 A TEMPERATURA PROGRAMADA

4.2.5.1 CATALIZADORES PREPARADOS CON LIXIVIADO

La reducción con H_2 a temperatura programada se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 100-900°C. En la **Figura 4.41** se muestran las gráficas de la señal del detector TCD en función de la temperatura para las muestras N5C5, NCM, LX3 y LX3c. El catalizador bimetálico preparado con Ni y Co de sales comerciales (N5C5) presentó único pico o evento de reducción centrado en 373°C con un hombro a 473°C. De acuerdo a reportes en la bibliografía este evento se puede correlacionar con la reducción de las especies NiO y Co_3O_4 [47], [48], donde el óxido Co_3O_4 también fue corroborado mediante DRX. La reducción del cobalto implicaría las siguientes reacciones en dos etapas:



4. RESULTADOS

donde en la primera etapa ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) se reportan temperaturas de reducción entre 250 a 400°C y para la segunda de 400 a 600°C [49], [50]. En este caso, se observa que las interacciones debido a la coimpregnación de Ni y Co en el soporte disminuyeron las temperaturas de reducción de ambos metales (<600°C).

El NiO no fue hallado mediante DRX, pero debido a la ausencia de eventos de reducción a mayores temperaturas en el TPR de este catalizador, y a los resultados observados por XPS, se concluye que el níquel debe encontrarse distribuido en el sólido formando el óxido NiO.

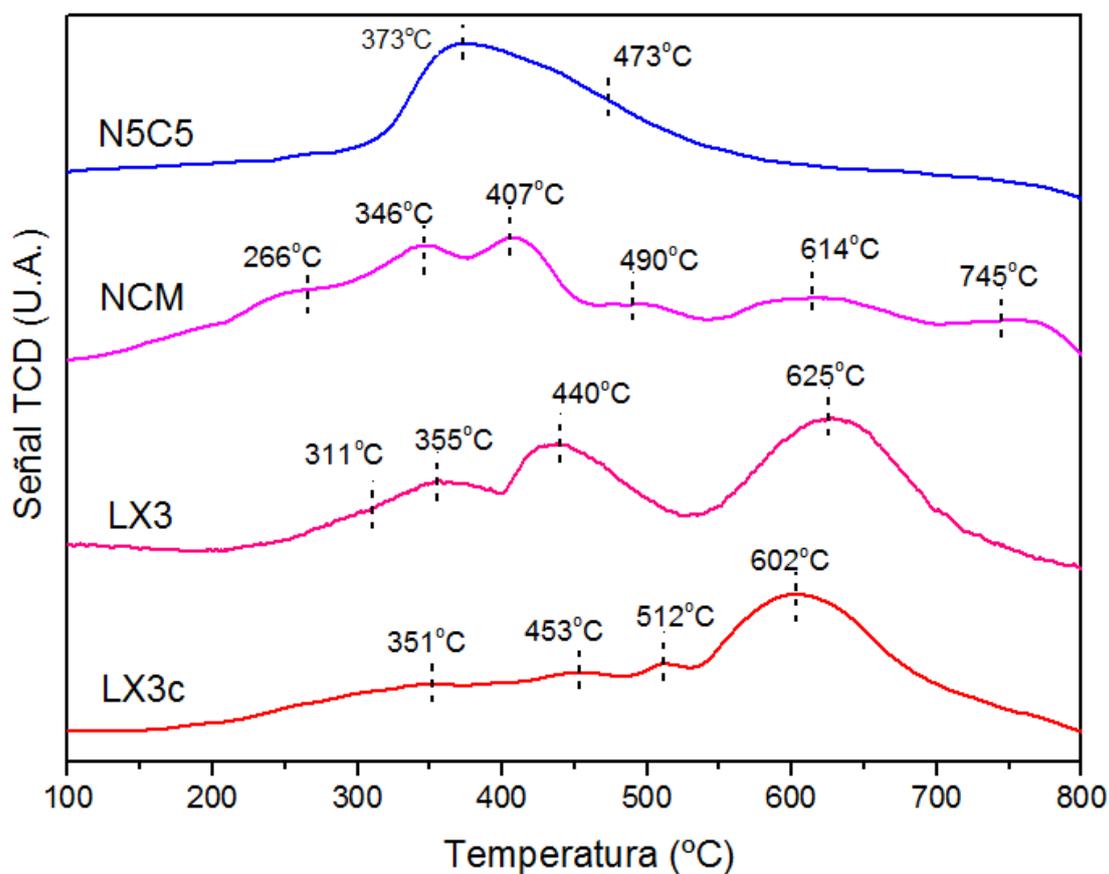


FIGURA 4.41: Perfiles de H_2 -TPR de los catalizadores preparados con lixiviado (LX3c) y sales comerciales (N5C5 y NCM).

El catalizador NCM, preparado con sales comerciales de Ni, Co y Mn, presentó varios eventos de reducción: 266°C, los mayoritarios a 346°C y 407°C, 490°C, un evento de reducción ancho desde 550°C a 680°C y centrado en 614°C, el cual puede estar comprendido por diversos picos difíciles de distinguir debido a su cercanía, y un último pico de menor intensidad centrado en 745°C. Se observa que el agregado de Mn al soporte genera un desplazamiento de los eventos de reducción del NiO a menores temperaturas (266°C), junto a la aparición de un evento a mayores temperaturas (745°C) adjudicado a especies de NiO de mayor interacción con el soporte [51]–[53]. Los picos a 346°C y 490°C pueden deberse a la reducción de las especies $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ y $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ [54], [55]. La región del pico ensanchado por encima de los 550°C podría indicar la reducción de especies de Ni y Co con mayor interacción con el soporte [13], [49], [52], [56]. Cao et al. [11] estudiando el dopado de Mn en el sistema $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnación y calcinado a 600°C, reportan un comportamiento en el H_2 -TPR similar

4. RESULTADOS

adjudicando la reducción del CoO y de los óxidos de manganeso entre 550 y 630°C, y a su vez asignan las pequeñas señales a partir de los 727°C a la reducción de especies más estables de cobalto tales como CoAl_2O_4 , generadas por el efecto del Mn en la dispersión y tamaño de las fases creadas en la calcinación. Este tipo de fases de Co no fue observado en el catalizador N5C5.

De los catalizadores impregnados con lixiviado en la **Figura 4.41** se muestra el H_2 -TPR de los sólidos LX3 y LX3c, impregnados con la solución de lixiviado de mayor concentración, siendo el LX3c doblemente impregnado con la misma. En LX3 tres eventos principales de reducción: uno a bajas temperaturas asignado a dos picos a 311 y 355°C, y el segundo evento con un pico pronunciado a 440°C. Ambos eventos son similares a los hallados en el sólido NCM, pero en este caso con un desplazamiento a mayores temperaturas, lo que indicaría que las fases del manganeso generadas al impregnar el soporte con el lixiviado generan mayor interacción. El tercer y mayor evento de reducción se observa a 625°C, que para el caso de la muestra NCM era observado a 614°C y con menor intensidad, lo que puede indicar que los metales del lixiviado al incorporarse al soporte y calcinarse generan un desplazamiento a mayores temperaturas en la reducción del NiO, debido a mayores interacciones en la red del Al_2O_3 y los demás metales presentes [57].

En el sólido LX3c se observaron picos a 351°C, 453°C, 512°C y el de mayor intensidad a 602°C. Al aumentar la carga de lixiviado desde el catalizador LX3 al LX3c, se observa un comportamiento similar en cuanto a la cantidad de eventos de reducción de ambos catalizadores, excepto que en LX3c estos se desplazan levemente a menores temperaturas, además de observarse un aumento del pico a 512°C. Debido al ensanchamiento del pico entre 540 y 690°C, y a la heterogeneidad de metales presentes, es difícil adjudicar este evento de reducción a una única especie química. De todas formas, este resultado nos indicaría que al aumentar la carga de lixiviado incorporada al soporte, ocurre una mejora en la reducibilidad de las especies de Ni, Co y Mn presentes. Es posible que este efecto tenga relación con el pH fuertemente ácido de la solución de lixiviado utilizado en la impregnación.

4.2.5.2 RESULTADOS H_2 -TPR CATALIZADORES DOPADOS CON CERIO

En la **Figura 4.42** se muestran los resultados de los ensayos TPR para los catalizadores preparados a partir del soporte dopado con cerio. El catalizador NCMCe preparado a partir de sales comerciales de los metales y dopado con 1% de Ce, presentó dos picos principales con igual intensidad: el primero ensanchado entre los 200 a los 420°C, y el segundo desde los 450 a 700°C. Además, presentó un tercer pico de menor intensidad centrado en 743°C. El primer pico a bajas temperaturas presenta una forma ensanchada e irregular indicando varias contribuciones con distintas intensidades y muy próximas entre sí: 280, 304, 320 y 338°C son los principales picos distinguibles. Estas señales pueden adjudicarse a eventos de reducción de las especies NiO, Co_3O_4 y MnO_x de acuerdo a lo planteado para el catalizador NCM [52], [58], con la diferencia de que el dopado con cerio parece disminuir la interacción de estos metales con el soporte disminuyendo su temperatura de reducción [59]. Para los picos observados en el rango 450-700°C, hay un pico a 500°C que se explicaría en base a la reducción de Mn_3O_4 hacia MnO [54], [55], mientras que el ensanchamiento de picos observado entre 520-743°C podría deberse a la reducción de especies de Ni y Co de mayor interacción con el soporte similar a lo observado para el catalizador NCM, y además es posible el consumo de H_2 debido a la reducción parcial de Ce^{4+} superficial de menor interacción con el soporte [24], [60]. Por último, el pico de mayor temperatura centrado en 743°C puede deberse a la reducción del CeO_2 que pueda estar formado

4. RESULTADOS

en el bulk [24]. De acuerdo a reportes en la bibliografía para sistemas de tipo Ni-Ce-Al₂O₃ se ha observado el aumento de interacción entre el NiO y el soporte, asignándose a especies de Ni²⁺ en coordinaciones octaédricas [24], [51], [60], [61], lo que podría explicar esta señal a altas temperaturas.

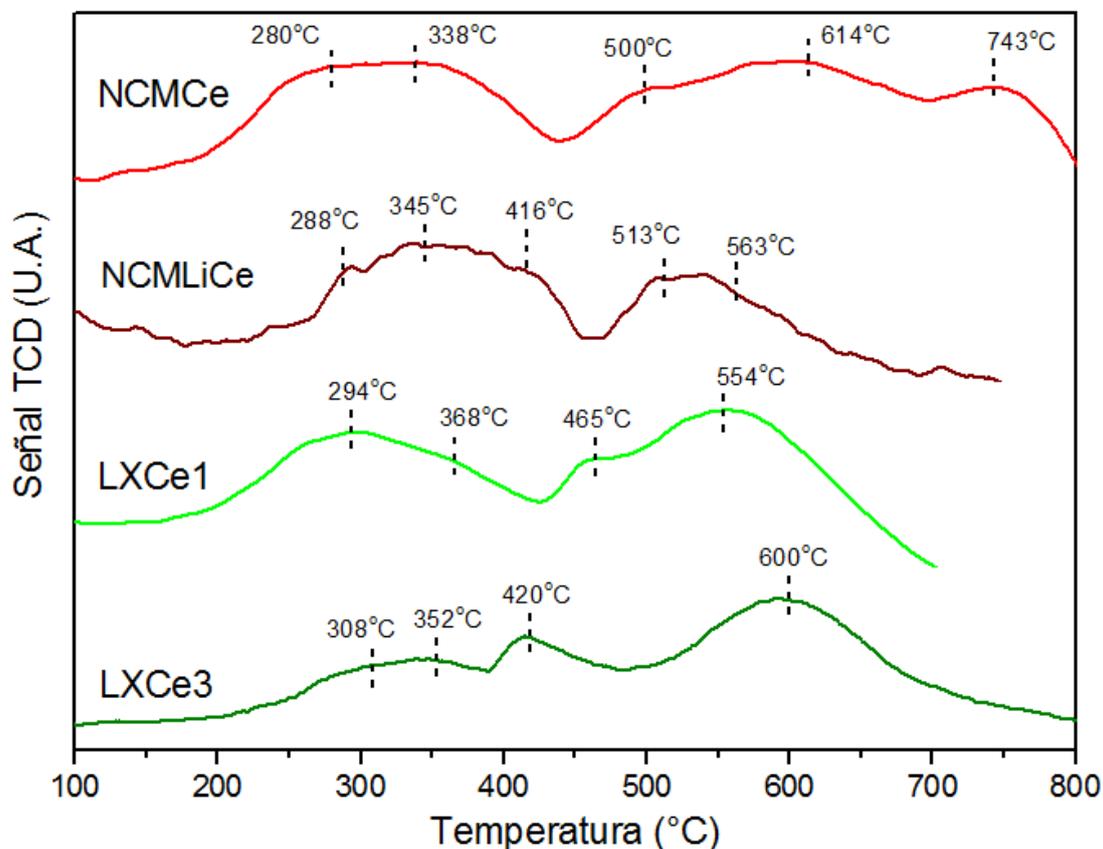


FIGURA 4.42: Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores con el soporte dopado con cerio e impregnados con sales comerciales (NCMCe) y con lixiviado (LXCe3).

La muestra NCMLiCe dopada con sales comerciales de Ni, Co, Mn, Li y hasta un 3% de Ce muestra leves diferencias con la NCMCe, principalmente con la disminución de los picos a altas temperaturas (>600°C). Presenta dos eventos principales de reducción, uno entre 280-450°C el cual se debe a fases de NiO, Co₃O₄ y MnO_x con menor interacción con el soporte, por lo que una mayor carga de cerio parece mejorar la reducibilidad de estos metales [42], [62]; y por último se observa un segundo evento de reducción entre 450-600°C aproximadamente, posiblemente debido a NiO de mayor interacción con el soporte, junto con la reducción de Ce⁴⁺ superficial presente en cristales de CeO₂ de menor tamaño [24].

Los catalizadores LXCe1 y LXCe3, preparados con lixiviado y soporte dopado con 1 y 3% de Ce respectivamente, presentaron perfiles de reducción similares, observándose un desplazamiento de los eventos de reducción a mayores temperaturas en sus principales picos al aumentar la carga de cerio en el soporte. Para LXCe1 se observan dos picos principales: uno desde los 200 a 400°C, y el otro desde 430 a 640°C. El primero a bajas temperaturas puede dividirse en dos contribuciones: una mayor centrada en 294°C y una menor formando un hombro a 368°C, asignable a la reducción de óxidos de Ni, Co y Mn de menor intensidad. La región de 430 a 640°C

4. RESULTADOS

puede descomponerse en dos picos principales: uno menor a 465°C, observado a temperaturas similares en los catalizadores N5C5, NCM y NCMCe, asignado a la reducción del Co_3O_4 y Mn_3O_4 [49], [54], y un pico de mayor intensidad centrado a 554°C. Este último puede deberse a la reducción de NiO y MnO_x , siendo ambos metales los de mayor concentración en el sólido, junto a la reducción de las especies CoO [54] y CeO_2 [60]. En comparación con el catalizador NCMCe de sales comerciales y también con 1% de Ce, se observa que los metales del lixiviado presentan distintas interacciones con el soporte, desplazándose el máximo de los eventos de reducción desde 614°C (NCMCe) hacia 554°C (LXCe1).

Para el catalizador LXCe3 se observa el mismo evento de reducción entre 200-400°C, y un desplazamiento notable a menores temperaturas para el pico a 465°C en LXCe1 hacia 420°C para LXCe3. Este pico en la muestra LX3, de similar concentración y sin cerio, se observó a 440°. Esto nos indicaría que al aumentar la carga de cerio mejora la reducibilidad de especies de NiO y Co_3O_4 presentes. Por último, la muestra LXCe3 presentó el pico de mayor intensidad a los 600°C el cual puede deberse a especies de NiO de mayor interacción con el soporte [59]. Al comparar LXCe3 con NCMLiCe se observa que los metales del lixiviado generan interacciones más intensas con el mismo soporte dopado con 3% de Ce.

Podemos concluir que la impregnación del soporte con lixiviado genera distintos efectos en la reducibilidad del catalizador, desplazando varios eventos de reducción a mayores temperaturas, lo que indicaría un aumento de las interacciones entre los metales y el soporte. Además, se debe destacar la ausencia de eventos a altas temperaturas (>700°C) y que para todos los catalizadores preparados con lixiviado prácticamente la mayor parte de los eventos de reducción se dan a temperaturas < 700°C.

El dopado con Ce de los catalizadores impregnados con lixiviado parece aumentar los eventos de reducción entre 200 a 400°C y disminuir la temperatura del pico principal a 625°C observada en el catalizador LX3 (**Figura 4.41**). Este resultado tendría un efecto positivo en la reducibilidad de este tipo de catalizadores debido a una mejor dispersión del NiO sobre el soporte y a un aumento en la movilidad del oxígeno gracias al dopado con Ce [58], [63].

BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Xuan, A. Otsuki, and A. Chagnes, "Investigation of the leaching mechanism of NMC 811 (LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂) by hydrochloric acid for recycling lithium ion battery cathodes," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 66, 2019.
- [2] C. Marcoccia, M. V. Gallegos, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, and H. J. Thomas, "Recuperación de metales a partir de pilas y baterías agotadas," *J. Argentine Chem. Soc.*, vol. 101, no. 1–2, pp. 120–126, 2014.
- [3] C. G. Marcoccia, M. A. Peluso, and J. E. Sambeth, "Synthesis, characterization and catalytic properties of cobalt oxide recovered from spent lithium-ion batteries," *Mol. Catal.*, vol. 481, Feb. 2020.
- [4] G. P. Holland *et al.*, "Role of Chemical and Structural Stabilities on the Electrochemical Properties of Layered LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 9, p. A1714, Jul. 2005.
- [5] T. C. Bach *et al.*, "Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression," *J. Energy Storage*, vol. 5, pp. 212–223, Feb. 2016.
- [6] M. Aaltonen, C. Peng, B. P. Wilson, and M. Lundström, "Leaching of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries," *Recycl. 2017, Vol. 2, Page 20*, vol. 2, no. 4, p. 20, Oct. 2017.
- [7] Y. Fu, J. Schuster, M. Petranikova, and B. Ebin, "Innovative recycling of organic binders from electric vehicle lithium-ion batteries by supercritical carbon dioxide extraction," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 172, p. 105666, Sep. 2021.
- [8] "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 8, 1994.
- [9] S. Adamu, M. Y. Khan, S. A. Razzak, and M. M. Hossain, "Ceria-stabilized meso-Al₂O₃: synthesis, characterization and desorption kinetics," *J. Porous Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 1343–1352, 2017.
- [10] D. Shen *et al.*, "Effects of alumina morphology on dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 510–516, 2020.
- [11] A. N. T. Cao, D. H. Le Phuong, P. T. T. Phuong, T. H. Trinh, T. M. Nguyen, and P. T. H. Pham, "Carbon Dioxide Reforming of Methane Over Co/Al₂O₃ Catalysts Doped with Manganese," *Top. Catal.*, vol. 66, no. 1–4, pp. 247–261, 2023.
- [12] N. A. Pechimuthu, K. K. Pant, S. C. Dhingra, and R. Bhalla, "Characterization and activity of K, CeO₂, and Mn promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for carbon dioxide reforming of methane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 22, pp. 7435–7443, 2006.
- [13] W. L. Vrijburg *et al.*, "Ni-Mn catalysts on silica-modified alumina for CO₂ methanation," *J. Catal.*, vol. 382, pp. 358–371, Feb. 2020.
- [14] A. H. Fakeeha, M. A. Naeem, W. U. Khan, A. E. Abasaeed, and A. S. Al-Fatesh, "Reforming of methane by CO₂ over bimetallic Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ catalyst," *Chinese J. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 2, 2014.
- [15] X. You *et al.*, "Ni-Co/Al₂O₃ Bimetallic Catalysts for CH₄ Steam Reforming: Elucidating the Role of Co for Improving Coke Resistance," *ChemCatChem*, vol. 6, no. 12, pp. 3377–3386,

4. RESULTADOS

2014.

- [16] T. Stroud *et al.*, "Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 125–135, 2018.
- [17] A. Penkova *et al.*, "Hydrogen production by methanol steam reforming on NiSn/MgO–Al₂O₃ catalysts: The role of MgO addition," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 392, no. 1–2, pp. 184–191, Jan. 2011.
- [18] J. Li, S. Luo, X. Ding, Q. Wang, and P. He, "Hydrothermal synthesis of LiAlO₂ nanostructures with high specific surface area by using anodized aluminum oxide template," *Mater. Lett.*, vol. 196, pp. 183–186, Jun. 2017.
- [19] J. Gao, S. Shi, R. Xiao, and H. Li, "Synthesis and ionic transport mechanisms of α -LiAlO₂," *Solid State Ionics*, vol. 286, pp. 122–134, Mar. 2016.
- [20] M. Gil-Calvo, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J. I. Gutiérrez-Ortiz, and R. López-Fonseca, "Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of substoichiometric NiAl₂O₄ spinel-based catalysts for partial oxidation of methane," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, pp. 128–138, Jul. 2017.
- [21] N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, and M. N. Ahmad, "Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. June, pp. 2570–2585, 2018.
- [22] S. Zhang *et al.*, "NiAl₂O₄ mesoporous catalysts for dry reforming of methane: The special role of NiAl₂O₄ spinel phase and its reaction mechanism," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 291, no. March, p. 120074, 2021.
- [23] R. Prasad, "Effect of Promoters on Performance of Ni / - Al₂O₃ Catalyst in Dry Reforming of Methane," no. July, 2017.
- [24] I. Luisetto, S. Tuti, C. Battocchio, S. Lo Mastro, and A. Sodo, "Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 500, pp. 12–22, 2015.
- [25] F. Le Normand, L. Hilaire, K. Kili, G. Krill, and G. Maire, "OXIDATION STATE OF CERIUM IN CERIUM-BASED CATALYSTS INVESTIGATED BY SPECTROSCOPIC PROBES.," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 9, pp. 2561–2568, 1988.
- [26] H. Klug and L. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition," *Wiley, New York, EUA*, p. 992, 1974.
- [27] F. T. L. Muniz, M. A. R. Miranda, C. Morilla Dos Santos, and J. M. Sasaki, "The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.*, vol. 72, no. 3, 2016.
- [28] P. R. Jopat, D. S. Sisodiya, S. Sen, and M. S. Kulkarni, "LiAlO₂:Sm a highly sensitive and multi-functional radiation dosimeter," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 24, pp. 36593–36600, Dec. 2022.
- [29] M. C. Abello, M. F. Gomez, M. Casella, O. A. Ferretti, M. A. Bañares, and J. L. G. Fierro, "Characterization and performance for propane oxidative dehydrogenation of Li-modified MoO₃/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 251, no. 2, pp. 435–447, Sep. 2003.
- [30] J. Morgan, David, "X-ray photoelectron spectroscopy - An introduction," *SINTEF Mater.*

4. RESULTADOS

Chem., no. March, pp. 1–7, 2013.

- [31] T. She *et al.*, “Ni-Mg/ γ -Al₂O₃ catalyst for 4-methoxyphenol hydrogenation: effect of Mg modification for improving stability,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 20, no. 9, Sep. 2018.
- [32] A. N. Mansour, “Characterization of β -Ni(OH)₂ by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 3, no. 3, pp. 239–246, Jul. 1994.
- [33] “NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Version 3.5.” [Online]. Available: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. [Accessed: 25-Apr-2023].
- [34] H. Qin, X. Qian, T. Meng, Y. Lin, and Z. Ma, “Pt/MOx/SiO₂, Pt/MOx/TiO₂, and Pt/MOx/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation,” *Catalysts*, vol. 5, no. 2, 2015.
- [35] H. A. Oliveira, D. F. Franceschini, and F. B. Passos, “Cobalt catalyst characterization for methane decomposition and carbon nanotube growth,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 2339–2349, 2014.
- [36] A. Jean-Marie, A. Griboval-Constant, A. Y. Khodakov, and F. Diehl, “Cobalt supported on alumina and silica-doped alumina: Catalyst structure and catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 12, no. 6–7, 2009.
- [37] W. Tang, W. Li, D. Li, G. Liu, X. Wu, and Y. Chen, “Synergistic effects in porous Mn-Co mixed oxide nanorods enhance catalytic deep oxidation of benzene,” *Catal. Letters*, vol. 144, no. 11, 2014.
- [38] K. Prabu *et al.*, “Effective and selective oxidation of 2-butanol over Mn supported catalyst systems,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 525, 2016.
- [39] M. Ghavami, J. Soltan, and N. Chen, “Synthesis of MnOx/Al₂O₃ Catalyst by Polyol Method and Its Application in Room Temperature Ozonation of Toluene in Air,” *Catal. Letters*, vol. 151, no. 5, 2021.
- [40] R. Yuan *et al.*, “Fe-Mn-Cu-Ce/Al₂O₃ as an efficient catalyst for catalytic ozonation of bio-treated coking wastewater: Characteristics, efficiency, and mechanism,” *Arab. J. Chem.*, vol. 16, no. 1, p. 104415, 2023.
- [41] Y. Sun, T. Zheng, G. Zhang, B. Liu, and P. Wang, “Ce-Mn modify Al₂O₃ adsorbent and the effect on adsorption and regeneration properties,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 23, pp. 22818–22828, 2018.
- [42] Y. Zhoua *et al.*, “Promoting effect of Ce doping on catalytic performance and water resistance ability for toluene catalytic combustion over the cheap and efficient Mn₈Ni₂Ce₂O_x catalysts,” *Mol. Catal.*, vol. 540, no. March, p. 113019, 2023.
- [43] Y. Zhang *et al.*, “The tailored role of ‘defect’ sites on γ -alumina: A key to yield an efficient methane dry reforming catalyst with superior nickel utilization,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 315, no. May, p. 121539, 2022.
- [44] G. Yang, D. Gao, J. Zhang, J. Zhang, Z. Shi, and D. Xue, “Evidence of vacancy-induced room temperature ferromagnetism in amorphous and crystalline Al₂O₃ nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 34, pp. 16814–16818, Sep. 2011.
- [45] J. Wu *et al.*, “Engineering the oxygen vacancies enables Ni single-atom catalyst for stable and efficient C-H activation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 314, no. May, 2022.
- [46] M. P. Seah, I. S. Gilmore, and S. J. Spencer, “Quantitative XPS: I. Analysis of X-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database,” *J.*

4. RESULTADOS

- Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 120, no. 1–3, 2001.
- [47] L. Santamaria *et al.*, “Catalytic steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles over Ni–Co bimetallic catalysts,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 91, pp. 167–181, 2020.
- [48] S. Sengupta, K. Ray, and G. Deo, “Effects of modifying Ni/Al₂O₃ catalyst with cobalt on the reforming of CH₄ with CO₂ and cracking of CH₄ reactions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 22, pp. 11462–11472, 2014.
- [49] N. F. Khairudin, M. Mohammadi, and A. R. Mohamed, “An investigation on the relationship between physicochemical characteristics of alumina-supported cobalt catalyst and its performance in dry reforming of methane,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 23, pp. 29157–29176, 2021.
- [50] J. Horlyck, M. Sara, E. C. Lovell, R. Amal, and J. Scott, “Effect of Metal-Support Interactions in Mixed Co/Al Catalysts for Dry Reforming of Methane,” *ChemCatChem*, vol. 11, no. 15, 2019.
- [51] A. Ranjbar, A. Irankhah, and S. F. Aghamiri, “Catalytic activity of rare earth and alkali metal promoted (Ce, La, Mg, K) Ni/Al₂O₃ nanocatalysts in reverse water gas shift reaction,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 45, no. 10, 2019.
- [52] D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M. J. Illán-Gómez, and M. C. Román-Martínez, “Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 371, no. 1–2, pp. 54–59, 2009.
- [53] J. Zhang, H. Wang, and A. K. Dalai, “Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 339, no. 2, pp. 121–129, 2008.
- [54] S. Mobini, F. Meshkani, and M. Rezaei, “Supported Mn catalysts and the role of different supports in the catalytic oxidation of carbon monoxide,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 197, 2019.
- [55] X. Zhu *et al.*, “Soot Oxidation over γ -Al₂O₃-Supported Manganese-Based Binary Catalyst in a Dielectric Barrier Discharge Reactor,” *Catalysts*, vol. 12, no. 7, 2022.
- [56] K. Zhao, Z. Li, and L. Bian, “CO₂ methanation and co-methanation of CO and CO₂ over Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 10, no. 2, 2016.
- [57] W. Wang, R. Ran, and Z. Shao, “Lithium and lanthanum promoted Ni-Al₂O₃ as an active and highly coking resistant catalyst layer for solid-oxide fuel cells operating on methane,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 90–97, 2011.
- [58] E. Poggio Fraccari, O. D’Alessandro, J. Sambeth, G. Baronetti, and F. Mariño, “Ce-Mn mixed oxides as supports of copper- and nickel-based catalysts for water-gas shift reaction,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 119, pp. 67–73, 2014.
- [59] J. Ashok and S. Kawi, “Steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over CeO₂ promoted Ni/CaO–Al₂O₃ catalytic systems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 32, pp. 13938–13949, Oct. 2013.
- [60] A. Valentini *et al.*, “Improved Activity and Stability of Ce-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane,” *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 165–172, 2004.
- [61] Y. Zhang *et al.*, “Low-temperature dry reforming of methane tuned by chemical speciations of active sites on the SiO₂ and γ -Al₂O₃ supported Ni and Ni-Ce catalysts,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 48, pp. 76–90, 2022.

4. RESULTADOS

- [62] I. Luisetto, S. Tuti, C. Battocchio, S. Lo Mastro, and A. Sodo, "Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 500, pp. 12–22, Jul. 2015.
- [63] X. Yang, J. Da, H. Yu, and H. Wang, "Characterization and performance evaluation of Ni-based catalysts with Ce promoter for methane and hydrocarbons steam reforming process," *Fuel*, vol. 179, pp. 353–361, 2016.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

5.1. REFORMADO SECO DE METANO A BAJAS TEMPERATURAS

La bibliografía muestra que el proceso de reformado tiene buenos rendimientos a temperaturas superiores a los 700 °C [1]. Uno de los objetivos de este trabajo fue considerar evaluar la reacción a menores temperaturas. En base a los resultados de H₂-TPR se ve que los principales eventos de reducción para la mayor parte de los metales presentes en los catalizadores preparados con lixiviado ocurren entre los 550 y 600 °C (principal pico de reducción a 602°C para el catalizador LX3c; principales eventos de reducción a temperaturas inferiores a 600°C para el catalizador LXCe3). En función de estos resultados, se propuso como condiciones de reducción de los catalizadores, una corriente de H₂ a 600°C por 1,5 h con un caudal de 70 ml.min⁻¹, evaluándose la reacción de reformado seco de metano a 600°C con un seguimiento hasta las 3 h de reacción.

5.1.1. REFORMADO A 600°C CON CATALIZADORES COMERCIALES Y CON LIXIVIADO

A continuación, se muestran los resultados de actividad catalítica para el reformado seco de metano evaluado a 600°C y hasta 3 horas de reacción. En las **Figuras 5.1** y **5.2** se detalla la conversión de CH₄ y CO₂ para los catalizadores preparados mediante lixiviado y sales comerciales, calculadas a partir de las relaciones presentadas en la **Sección 3.4**.

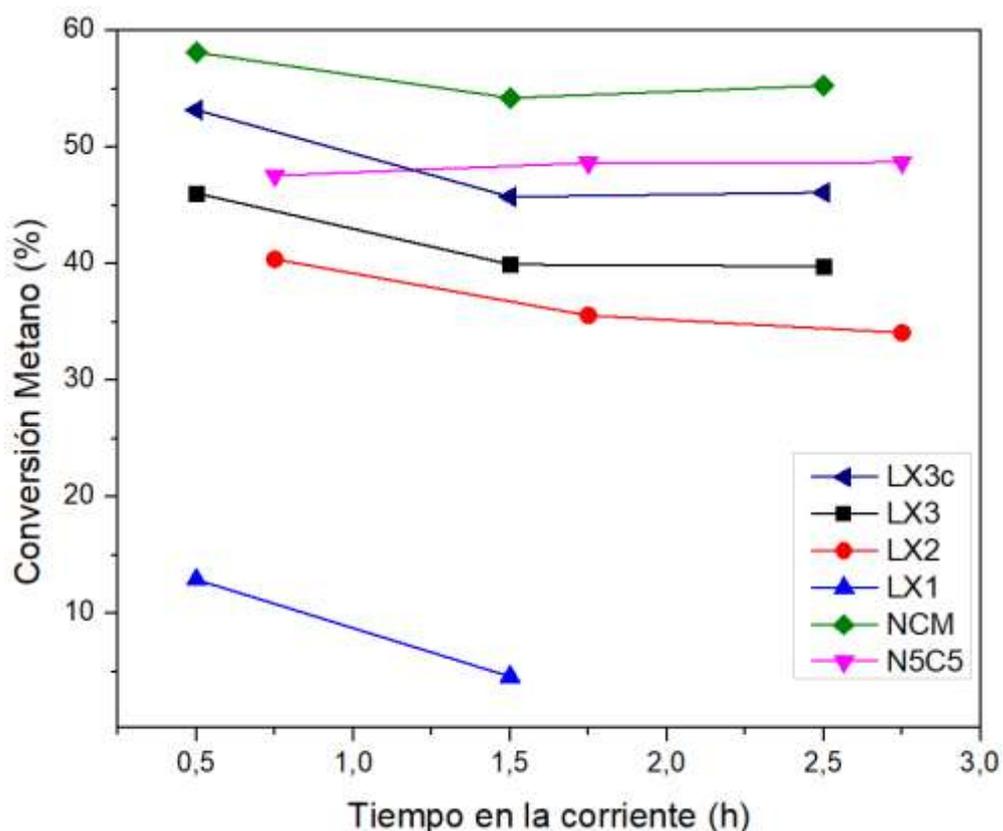


FIGURA 5.1: Conversión de metano a 600°C para catalizadores impregnados con lixiviado y con sales comerciales.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

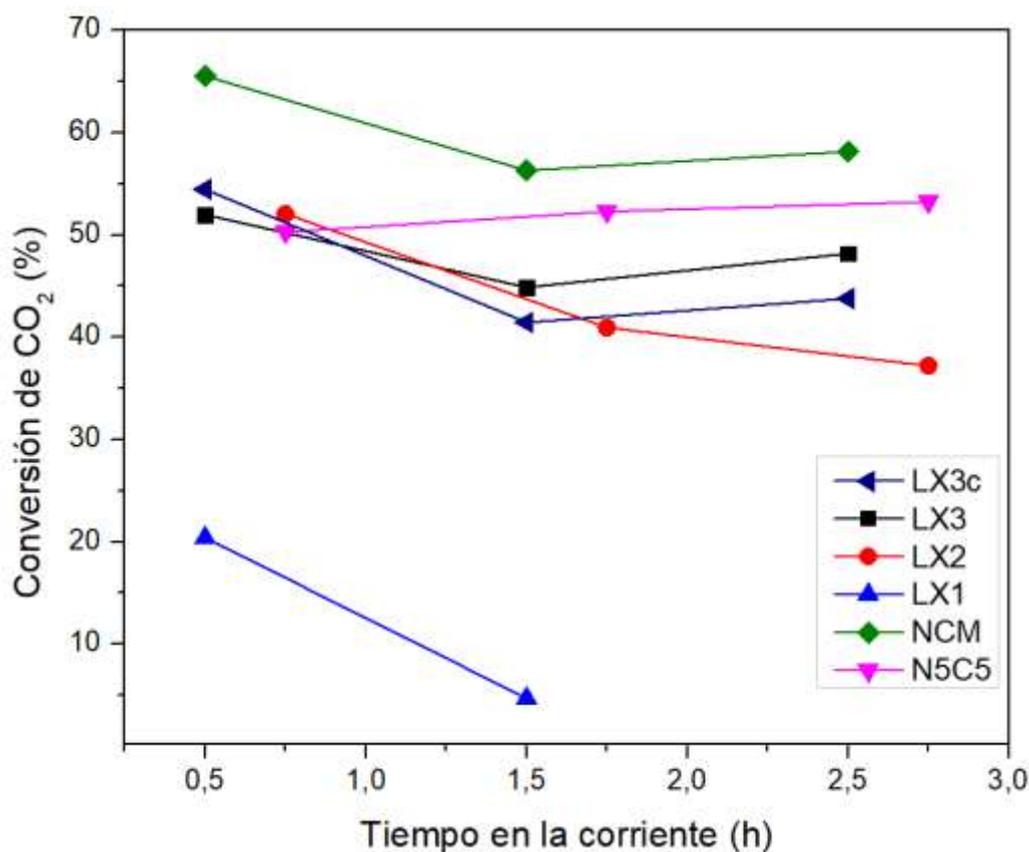


FIGURA 5.2: Conversión de CO₂ a 600°C para catalizadores impregnados con lixiviado y sales comerciales.

Se observa un desempeño comparable entre los sólidos preparados con lixiviado y aquellos con sales comerciales: de entre estos el que presenta mejor conversión es el NCM ($X_{CH_4}= 55,3\%$ y $X_{CO_2}=58,2\%$), el cual contiene sales comerciales de los metales en cantidades similares a la muestra LX3, y que al comparar su desempeño frente al catalizador comercial N5C5 ($X_{CH_4}= 48,7\%$ y $X_{CO_2}=53,2\%$) se aprecia el efecto positivo de la incorporación de Mn para esta reacción. Vrijburg et al. [2] estudiando la influencia del Mn en catalizadores del tipo Ni/SiO₂-Al₂O₃ para la reacción de metanación del CO₂, reportó un aumento en la conversión del CO₂ al aumentar la relación Mn/Ni, la cual podría deberse a la generación de sitios moderadamente básicos debido a la especie MnO presente. Cao et al. [3] también reporta un efecto beneficioso del dopado de Mn mediante impregnación a volumen de poro en catalizadores de tipo Co/Al₂O₃ mejorando la dispersión y la reducibilidad de los óxidos de cobalto sobre el soporte, y hallando una mayor conversión de CO₂ para el reformado seco de metano a 700°C.

Al aumentar la cantidad de lixiviado impregnado en el soporte aumenta la conversión de metano, siendo el sólido LX3c el de mayor actividad, ligeramente inferior a la del catalizador N5C5 (LX3c: $X_{CH_4}= 46,1\%$ y $X_{CO_2}=43,8\%$). El sólido LX1, impregnado con la solución de menor concentración de los metales lixiviados, presentó muy baja conversión y prácticamente se desactivó al poco tiempo de comenzar la reacción ($X_{CH_4}= 4,6\%$ y $X_{CO_2}=4,7\%$ a las 1,5 h).

En las **Figura 5.3** y **5.4** se muestran los desempeños de estos catalizadores para la relación H₂/CO y la selectividad hacia H₂.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

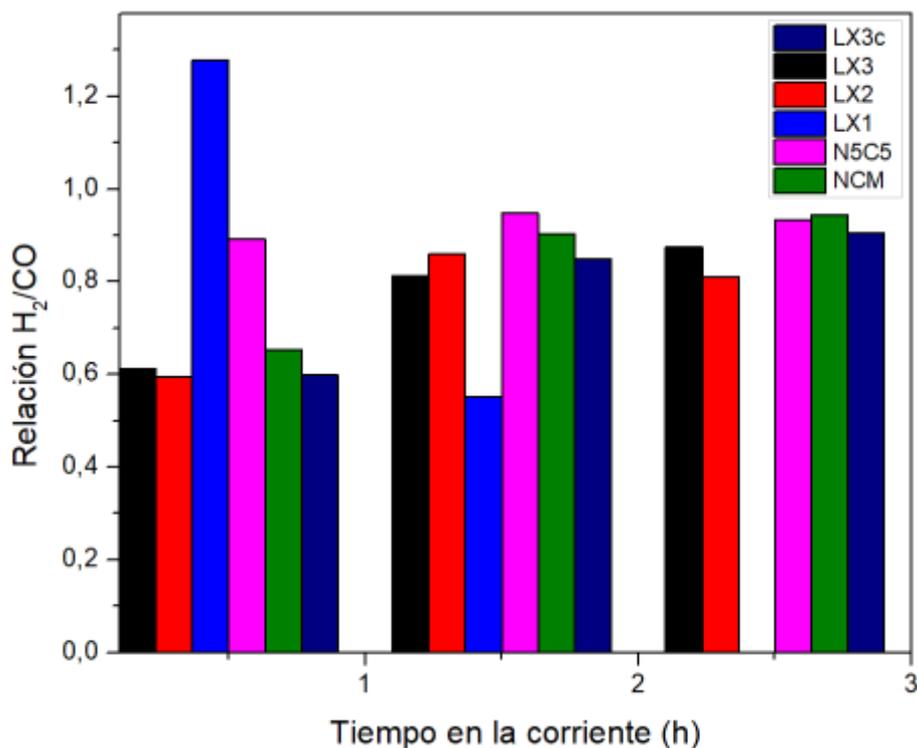


FIGURA 5.3: Relación H₂/CO a 600°C para catalizadores impregnados con lixiviado y sales comerciales.

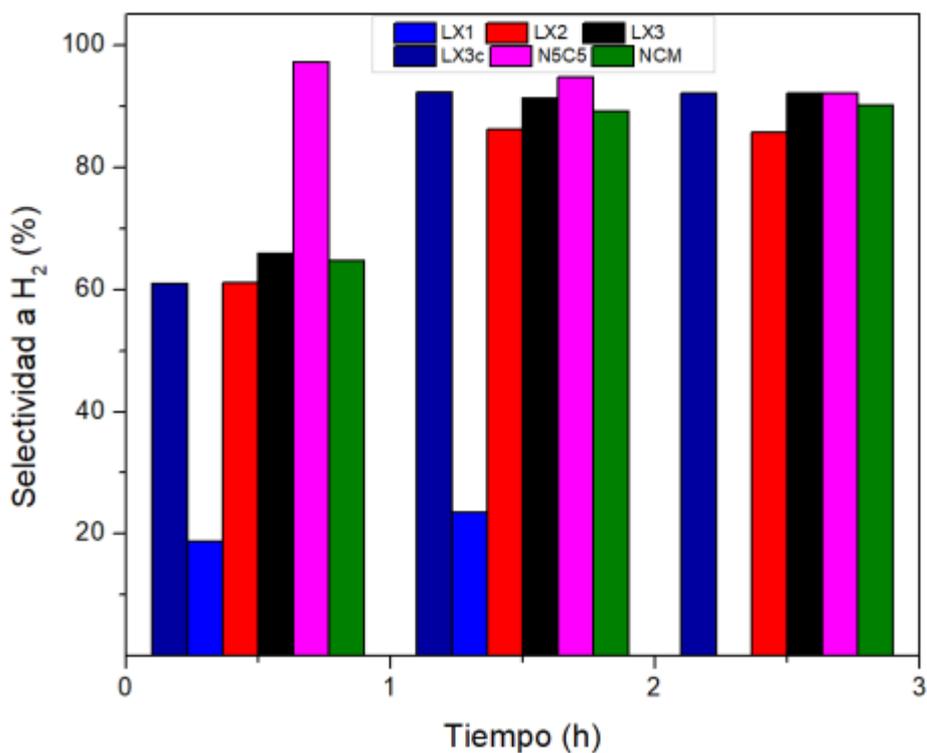


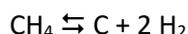
FIGURA 5.4: Selectividad hacia H₂ a 600°C para catalizadores impregnados con lixiviado y sales comerciales.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

Se observa que los catalizadores N5C5 y NCM preparados con sales comerciales de los metales, son los que presentan una mejor relación H₂/CO con valores cercanos a la unidad (0,93 y 0,94 a las 3 h, respectivamente), los cual dan una relación de composición del gas de síntesis interesante en aplicaciones industriales [4]. De entre los catalizadores preparados con lixiviado de LIBs, se observa la tendencia LX3c > LX3 > LX2 > LX1, con los valores 0,91, 0,87, 0,81 y 0 para las 3 h de reacción respectivamente. Esto nos indica que, al aumentar la carga de metales del lixiviado en el soporte, mejora la relación H₂/CO. El valor inicial elevado de este parámetro para la muestra LX1 (> 1,2) puede deberse a la ocurrencia de reacciones secundarias que consuman CO, como por ejemplo la reacción de Boudouard [4]:



O el craqueo de metano:



lo que además permitiría explicar su rápida desactivación, en este último caso asociada a la formación de depósitos de carbono. Además, este catalizador contiene una baja carga de metales (Ni < 1% p/p).

En cuanto a la selectividad a H₂ se observan valores similares entre los catalizadores de sales comerciales y los preparados con lixiviado: cerca de las 3 h de reacción los catalizadores N5C5, NCM, LX3 y LX3c presentan valores muy similares de alrededor del 92%. Se vuelve a observar la tendencia a mejorar este parámetro con el aumento de metales de lixiviado incorporados al soporte de Al₂O₃.

Para estimar la desactivación de esta primera tanda de catalizadores se recurrió al cálculo del Grado de Desactivación (%D) siguiendo la relación explicada en la sección 3.4, a partir de los valores de conversión inicial y final del CH₄ y CO₂. En la **Tabla 5.1** se detallan estos valores de desactivación calculados para las 3 h de reacción a 600°C.

Grado de Desactivación		
Catalizador	%D. CH ₄	%D. CO ₂
LX1	64,5	77,0
LX2	15,6	28,5
LX3	13,6	7,3
LX3c	13,3	19,6
NCM	4,9	11,2

Tabla 5.1: Porcentajes de desactivación (%D.) de catalizadores preparados con lixiviado y sales comerciales, para 3 h y 600°C.

Se observa una tendencia a mejorar el grado de desactivación de los catalizadores impregnados con lixiviado al aumentar la carga de metales incorporados, pero al superar cierto valor de concentración el efecto parece disminuir tal como se observa entre las muestras LX3 y LX3c, donde una mayor carga de metales lixiviados (LX3c) no modifica sustancialmente el %D de metano (13,6% para LX3 y 13,3% para LX3c) y aumenta el %D de CO₂ (7,3% LX3 y 19,6% LX3c).

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

De estos primeros ensayos se comprueba que los sólidos preparados mediante la recuperación de una solución de lixiviado de baterías ión-Li conteniendo los metales Ni, Co, Mn y Li presentan una buena actividad catalítica en el reformado seco de metano a bajas temperaturas (600°C), con conversiones en algunos casos comparables a los catalizadores preparados mediante sales comerciales de los mismos metales, y con una buena relación H₂/CO (0,9) que los vuelve potencialmente interesantes en este tipo de aplicaciones catalíticas.

El agregado de Mn al soporte mejora la actividad catalítica, pero al superarse cierta proporción del mismo con los demás metales presentes ocurre una disminución de la estabilidad catalítica. A su vez, impregnar el soporte con una solución de lixiviado que tenga mayor proporción de Co puede disminuir la estabilidad catalítica.

Los catalizadores que presentaron un mejor desempeño, en orden decreciente de conversión de metano fueron NCM > N5C5 > LX3c > LX3.

5.1.2. REFORMADO CON CATALIZADORES DOPADOS CON CERIO

A continuación se detallan los resultados de actividad catalítica del reformado seco de metano a baja temperatura (600°C) para los sólidos preparados con los soportes dopados con cerio. En las **Figuras 5.5** y **5.6** se muestran las conversiones de CH₄ y CO₂ para 3 h de reacción, respectivamente. El dopado con Ce mejora la conversión de metano de manera notable: para el caso de los catalizadores con lixiviado se tenía 46,1% para LX3c, mientras que con un 1% p/p de dopado con Ce se alcanza hasta un 55,2% de conversión para la muestra LXCe1 y hasta 59,8% para LXCe3, dopada con un 3%p/p de Ce. Esto nos muestra que, en los catalizadores impregnados con lixiviado, a mayor contenido de Ce mejora la conversión. Sin embargo, en el caso de los catalizadores preparados con sales comerciales de los metales y dopado con Ce, si bien se observó una mejora en la conversión de metano respecto de sus congéneres sin dopado de Ce, hubo una notable disminución en la conversión de CO₂, pasando de 58,2% para la muestra NCM (sin Ce), a 33,4% para NCMCe (1% Ce) para 3 h de reacción.

En los ensayos realizados el sólido LXCe3 fue el que presentó mayor conversión tanto de CH₄ como de CO₂ (59,8% y 54,1%, respectivamente), superando a aquellos preparados con sales comerciales. El catalizador NCMCeLi, preparado con sales comerciales incluyendo litio en su composición presentó muy baja conversión que para el caso sin Li (NCMCe), por lo que se plantea la posibilidad de un efecto negativo en base a diferencias en el método de preparación.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

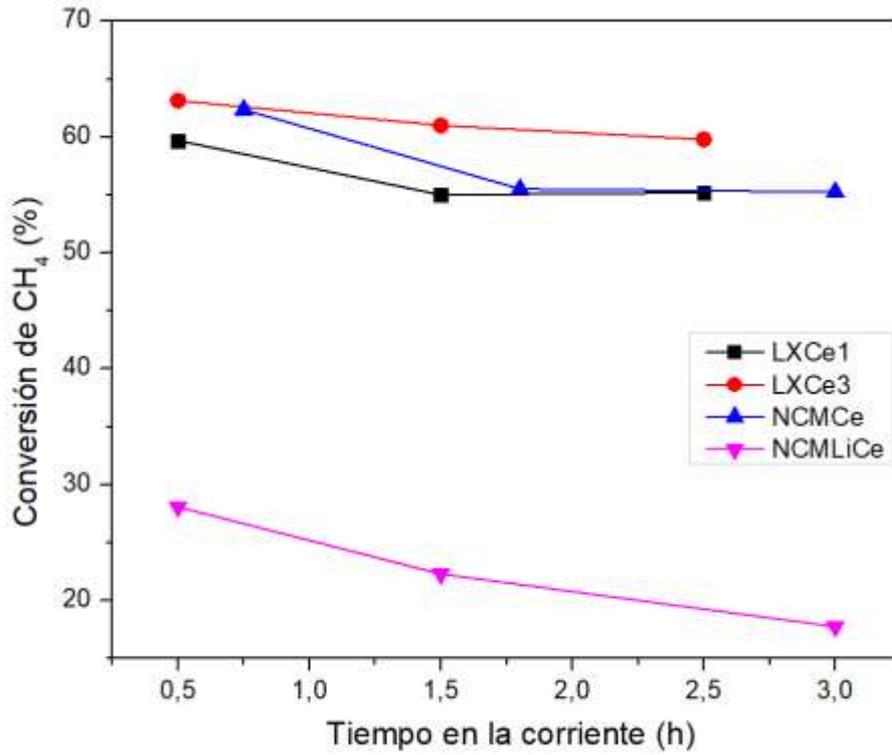


FIGURA 5.5: Conversión de CH₄ a 600°C para catalizadores impregnados con lixiviado y sales comerciales sobre soporte dopado con cerio.

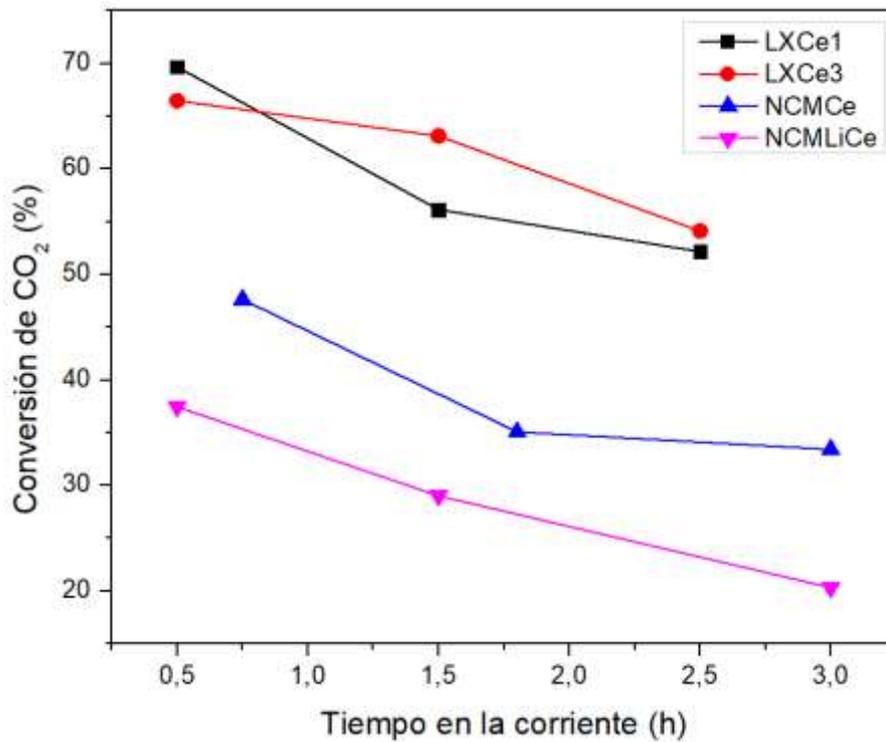


FIGURA 5.6: Conversión de CO₂ a 600°C para catalizadores impregnados con lixiviado y sales comerciales sobre soporte dopado con cerio.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

Con respecto a la composición del gas de síntesis producido, en la **Figura 5.7** se muestra la relación H_2/CO obtenida hasta 3 h de reacción. Se observan relaciones muy similares para las muestras impregnadas con lixiviado, de alrededor de 0,86 para las muestras LXCe1 y LXCe3. Para la muestra de sales comerciales NCMCe se obtuvo un valor de 0,82, y de 0,57 para NCMLiCe. En comparación con los ensayos de los catalizadores sin dopado con Ce, se observa una leve disminución de la relación H_2/CO .

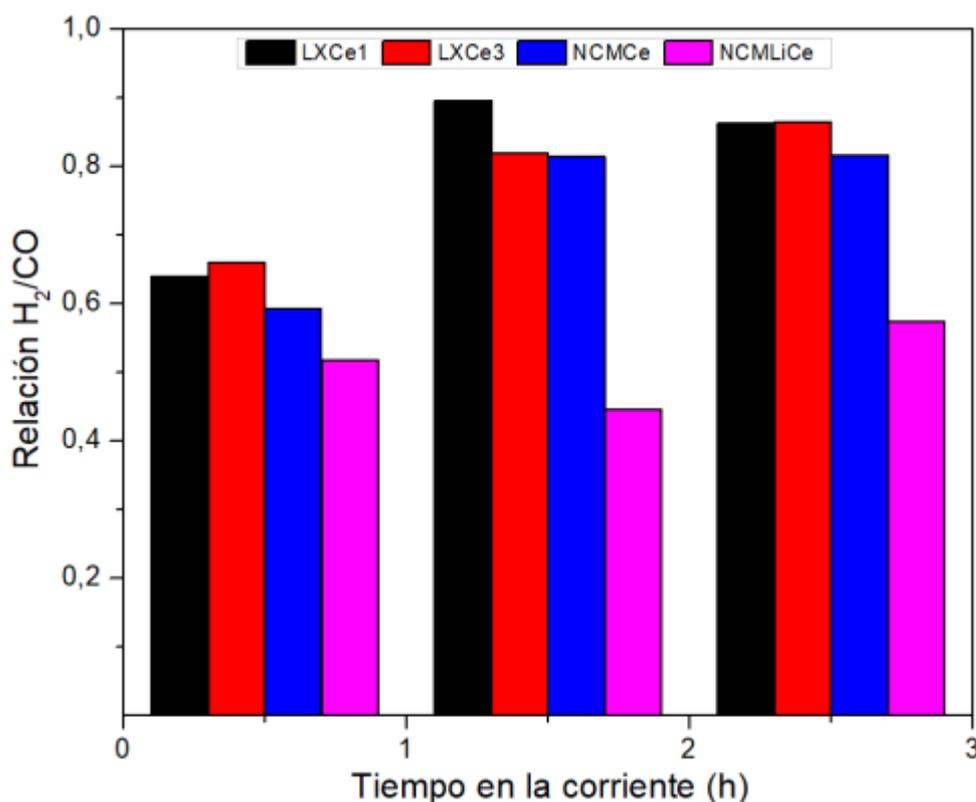


FIGURA 5.7: Relación H_2/CO a 600°C para catalizadores impregnados con lixiviado y sales comerciales sobre soportes dopados con cerio.

Respecto a la selectividad hacia H_2 , en la **Figura 5.8** se detallan los resultados para los catalizadores dopados con Ce. Los catalizadores LXCe1 y LXCe3 presentaron valores similares de alrededor de 84%, mientras que su contraparte de sales comerciales NCMCe demostró un 87% de selectividad. Estos resultados representan una disminución en comparación con los catalizadores sin dopado de cerio, donde la selectividad fue >90%.

El catalizador NCMLiCe presentó una baja relación H_2/CO (0,57) y baja selectividad a H_2 (54%), resultados que concuerdan con sus bajos niveles de conversión.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

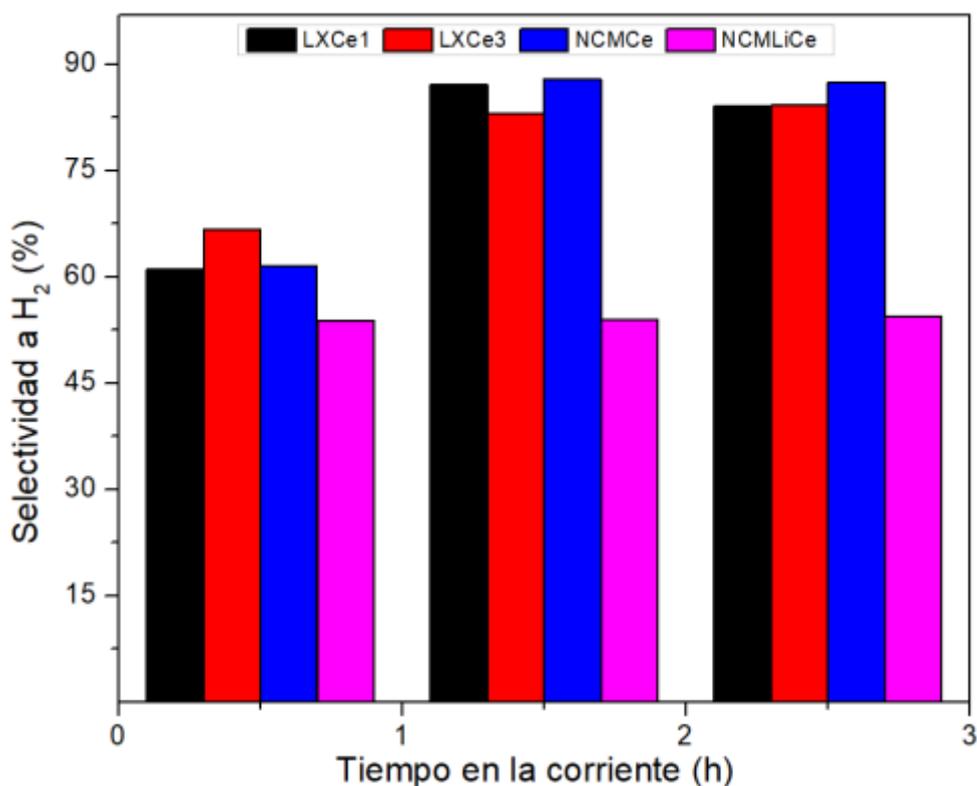


FIGURA 5.8: Selectividad hacia H₂ a 600°C para catalizadores impregnados con lixiviado y sales comerciales sobre soportes dopados con cerio.

El agregado de cerio en el soporte de los sólidos impregnados con lixiviado además de aumentar la actividad catalítica, también presentó una mejora en la estabilidad como se detalla en los porcentajes de desactivación de la **Tabla 5.2**. Se observa que el agregado de cerio en los catalizadores con lixiviado disminuye el %D en comparación con el catalizador LX3 de concentración similar y sin Ce, a la vez que aumentar la concentración de cerio dopado desde 1% a 3% p/p si bien mejora el %D de CO₂ de 25,1 a 18,6 para LXCe1 y LXCe3 respectivamente, estos valores son superiores respecto al caso del catalizador LX3 (7,3) a las 3 h de reacción. De todas maneras, se debe destacar que la conversión de CO₂ de LXCe1 y LXCe3 sigue siendo superior a la de LX3 a las 3 h de reacción.

Grado de Desactivación		
Catalizador	%D. CH ₄	%D. CO ₂
LXCe1	7,5	25,1
LXCe3	5,3	18,6
NCMCe	11,4	29,8
NCMLiCe	36,8	45,8

Tabla 5.2: Porcentajes de desactivación (%D.) de catalizadores preparados con lixiviado y sales comerciales sobre soporte dopado con cerio, a las 3 h y 600°C.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

La impregnación con lixiviado mejora la desactivación comparando los %D con los catalizadores de sales comerciales NCMCe y NCMLiCe. El agregado de Ce en el catalizador NCMCe, y de Li y Ce para el catalizador NCMLiCe, no mejora la desactivación en comparación con el caso de NCM sin dopado.

El catalizador LXCe3 presento niveles de desactivación comparables a los hallados para el catalizador comercial NCM sin dopar con cerio, lo que evidencia el efecto positivo del dopado con Ce al soporte para los catalizadores preparados con lixiviado de LIBs.

5.2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DEL REFORMADO A 600°C

En base a los resultados de actividad catalítica para el reformado seco de metano a bajas temperaturas (600°C), se observaron buenos niveles de conversión para los catalizadores preparados a partir de metales provenientes del lixiviado de baterías ión-litio agotadas. En bibliografía se reportan varios estudios para sistemas catalíticos bi-metálicos y con Al_2O_3 como soporte [5]–[7], siendo la combinación Ni-Co una buena formulación que podría mejorar la actividad catalítica y disminuir la desactivación para el reformado de metano. En ese sentido el catalizador N5C5 preparado con nitratos comerciales de Ni y Co en este trabajo presentó buena actividad y estabilidad catalítica ($X_{\text{CH}_4}^{3\text{h}}=48\%$, $X_{\text{CO}_2}^{3\text{h}}=53\%$, $\text{H}_2/\text{CO}=0,93$). Para las 3 h de reacción prácticamente no se detectó una caída de la actividad catalítica.

En la búsqueda de aumentar los niveles de conversión y estudiar otras formulaciones catalíticas que se asemejen a la matriz de metales presentes en el lixiviado, se preparó un catalizador conteniendo Ni, Co y Mn a partir de nitratos comerciales en su formulación, denominado NCM. En bibliografía se reportan varios trabajos con respecto al efecto positivo del dopado con Mn de sistemas catalíticos de tipo Ni- Al_2O_3 y Co- Al_2O_3 [2], [3], [8], [9], pero muy pocos sobre un sistema multimetálico del tipo Ni-Co-Mn- Al_2O_3 . El catalizador NCM presentó muy buen desempeño para el reformado ($X_{\text{CH}_4}^{3\text{h}}=55\%$, $X_{\text{CO}_2}^{3\text{h}}=58\%$, $\text{H}_2/\text{CO}=0,94$), por lo que se concluye que el agregado de Mn en la composición tuvo un efecto positivo.

Los catalizadores preparados con alúmina impregnada con lixiviado conteniendo concentraciones en el soporte de entre 3-6% p/p de Ni, 1-1,9% p/p de Co, 1,6-3% p/p de Mn (sólidos LX3 y LX3c), fueron los que mejor desempeño catalítico presentaron para el reformado seco de metano a 600°C ($X_{\text{CH}_4}^{3\text{h}}=46\%$, $X_{\text{CO}_2}^{3\text{h}}=44\%$, $\text{H}_2/\text{CO}=0,9$ para el catalizador LX3c). Sengupta et al. [10] estudió sistemas catalíticos bimetálicos preparados mediante impregnación con distintas proporciones de Ni y Co sobre Al_2O_3 para el reformado de metano a 600°C, hallando el mejor desempeño para una relación 3:1 entre Ni y Co, con una conversión de metano del 24%. Castro Luna et al. [11] estudió la modificación del catalizador de tipo Ni- Al_2O_3 con distintos metales tales como K, Sn, Mn y Ca preparados mediante impregnación, observando para el caso de un dopado con 0,5% p/p de Mn una conversión de metano de 60% para el reformado a 750°C, pero con una rápida desactivación debido a la deposición de carbono. Como puede observarse, los catalizadores preparados con lixiviado ensayados en el reformado a 600°C presentan un desempeño interesante considerando su composición heterogénea (Ni, Co, Mn y Li), con conversiones comparables en los casos de similar temperatura de reacción.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

Para comparar los resultados de los distintos catalizadores evaluados en este trabajo se ha propuesto analizarlos desde su %D de CH₄ y CO₂, las relaciones H₂/CO y las propiedades fisicoquímicas de los mismos, tales como estado de oxidación, tamaño de partícula y vacancias, entre otras. En la **Tabla 5.3** se muestran estos parámetros para cada catalizador ensayado en el reformado a 600°C y a 3 h.

MUESTRA	%D CH ₄	%D CO ₂	H ₂ /CO	Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺ ^A	Co ³⁺ (%) ^A	Vacancias de O (%) ^A	D _c (nm) ^B
LX1	64,5	77,0	0,55	4,1	45,4	56,8	4,1
LX2	15,6	28,5	0,81	0,6	56,3	52,9	4,1
LX3	13,6	7,3	0,87	1,2	69,0	64,3	4,5
LX3c	13,3	19,6	0,91	1,4	67,1	66,8	4,5
LXCe1	7,5	25,1	0,86	1,1	53,5	46,7	4,5
LXCe3	5,3	18,6	0,86	1,4	59,3	57,9	3,7
N5C5	-	-	0,93	-	65,6	52,9	3,5
NCM	4,9	11,2	0,94	1,7	62,0	70,3	3,8
NCMCe	11,4	29,8	0,82	-	-	-	4,3
NCMLiCe	36,8	45,8	0,57	1,1	59,7	65,0	5,7

Tabla 5.3: Comparación entre parámetros de actividad catalítica para el DRM a 600°C y 3 h, y parámetros de composición química de los catalizadores preparados con lixiviado y sales comerciales. **A:** relaciones y porcentajes de especiación superficial determinados mediante XPS (ver sección 4.2.4). **B:** tamaño promedio de cristal determinado por DRX (ver sección 4.2.2.3)

Se observa que para los catalizadores preparados con lixiviado (LX1, LX2, LX3 y LX3c), a medida que aumenta la cantidad de metales impregnados hay una mejora en el %D y en la relación H₂/CO, resultados que parecen tener una relación con la cantidad de Mn³⁺, Co³⁺ y las vacancias de oxígeno sobre la superficie de estos catalizadores. El catalizador LX1 si bien presenta una elevada relación Mn³⁺/Mn⁴⁺, su rápida desactivación y baja relación H₂/CO se pueden deber a la baja cantidad de Ni presente en su composición (< 1% p/p, ICP). Con el dopado del soporte con cerio (LXCe1 y LXCe3) se observa que aumenta la relación Mn³⁺/Mn⁴⁺, y si bien al aumentar la carga de Ce de 1% a 3% mejoran las vacancias de oxígeno, este aumento de vacancias superficiales no parece significativo al compararse con LX3, de similar concentración de metales. Este aumento de la relación Mn³⁺/Mn⁴⁺ y de las vacancias de LXCe1 a LXCe3 se condice con lo expuesto por Zhou et al. [12] al dopar con Ce óxidos de tipo Mn₈Ni₂Ce_aO_x en el estudio de la combustión catalítica de tolueno

Respecto del efecto de la relación Mn³⁺/Mn⁴⁺, Curia et.al [13], [14] ha resaltado la capacidad de este par redox y su buena movilidad electrónica presente en los óxidos de manganeso, siendo capaz de aportar oxígenos lábiles. Además los óxidos de manganeso tienen capacidad de adsorción de CO₂ [14] y para la metanación del mismo [2]. De la **Tabla 5.3** se observa un aumento en el %D de CO₂ al pasar del catalizador LX3 al LX3c (doblemente impregnado con el lixiviado utilizado en LX3). Esto podría tener relación con una menor disponibilidad del Mn sobre la superficie ya que por XPS se observó una menor cantidad del mismo (1,4% y 1,1% para LX3 y LX3c), a pesar de que LX3c tiene mayor carga de Mn. Estas diferencias también se verifican en

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

los respectivos perfiles de reducción (H_2 -TPR de la Figura 4.41), donde LX3 presenta un evento más intenso y a menor temperatura ($440^\circ C$) asignable a la reducción de MnO_x , indicando que las fases del Mn en ambos catalizadores presentan distinta interacción con el soporte [15].

Para los catalizadores preparados a partir de sales comerciales de los metales de interés (N5C5, NCM, NCMCe y NCMLiCe), en la **Tabla 5.3** se observa que con el agregado de Mn al pasar del catalizador N5C5 a NCM, genera un aumento en las vacancias de oxígeno, siendo este último el catalizador que mayor proporción presentó de este parámetro (70,3 %), el cuál podría tener un rol importante en su alto desempeño catalítico y baja desactivación, siendo comparable con el catalizador LXCe3 preparado con lixiviado y soporte dopado con Ce.

Es conocido el efecto que pueden tener las vacancias de oxígeno en la estructura de un catalizador al permitir sitios de anclaje superficial para la adsorción de moléculas o para actuar como trampas para especies electrónicamente excitadas, las cuales podrían proveer transferencias de cargas a moléculas como el CO_2 [12], [16], [17].

Los catalizadores N5C5 y NCM presentaron un menor tamaño promedio de cristal (D_c) frente a los demás. Se observa una tendencia a mejorar la actividad catalítica con la disminución de este parámetro, el cual estaría relacionado con el tamaño, área superficial y dispersión de los cristales de Ni^0 generados durante el pretratamiento con H_2 . De esta forma se espera una mejor actividad para el craqueo de CH_4 al mejorar la interacción metal-soporte cuando las partículas de Ni^0 generadas tengan un menor tamaño y alta dispersión [4], [8], [18], [19].

Para el caso de los catalizadores NCMCe y NCMLiCe preparados con sales comerciales y soporte dopado con cerio (1 y 3% de Ce respectivamente) no se observó una mejora de la actividad ni de la estabilidad. El catalizador NCMCe presentó una conversión de CH_4 similar a la de LXCe1, pero un peor desempeño para la conversión de CO_2 a pesar de tener una relación H_2/CO comparable, lo cual nos indicaría la presencia de reacciones secundarias compitiendo con el reformado de metano.

El dopado con litio y 3% de Ce en el catalizador NCMLiCe tampoco logró mejorar la actividad catalítica y la estabilidad en comparación con el catalizador NCM, o de igualar los resultados observados en el catalizador LXCe3. El NCMLiCe presentó mayores %D y una relación H_2/CO similar al caso de catalizador LX1, el cual también tuvo una baja conversión y rápida desactivación. Si bien de la **Tabla 5.3** se observa que los parámetros del NCMLiCe para las especies químicas de Mn, Co y vacancias de oxígeno presentes en su superficie son del orden de las halladas para el caso de LXCe1 y LXCe3, se observa un considerable aumento en el tamaño promedio de cristal (5,7 nm), lo que podría estar implicado en su bajo desempeño para el reformado. Sumado a esto se debe destacar las diferencias observadas en la DRX de este catalizador, apareciendo un pico a $2\theta=22,2^\circ$ y adjudicado a una fase del litio con el manganeso de tipo Li_2MnO_3 . Es posible que la formación de esta fase se deba a diferencias en el método de preparación del catalizador: para NCMLiCe el litio y el cerio se impregnaron a la vez en un primer paso, luego de secado y calcinado se impregnó el resto de metales, a diferencia del caso de LXCe3 donde el litio se agrega en conjunto con los demás metales presentes en el lixiviado sobre el soporte previamente dopado con cerio. Esta diferencia podría generar que en el NCMLiCe el cerio no permita una mayor interacción de fases del litio con el soporte, dando lugar a interacciones con el manganeso en la segunda etapa de la preparación.

Del análisis por H_2 -TPR (**Sección 4.2.5**) para los catalizadores impregnados con lixiviado, se halló un corrimiento de los eventos de reducción de los metales hacia mayores temperaturas, lo que

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

indicaría interacciones más fuertes generadas por la composición del lixiviado en el soporte durante la calcinación. Esto indicaría que al aumentar la carga del lixiviado impregnado en el soporte aumentaría la actividad catalítica, pero podría tener su contraparte en la disminución de la reducibilidad y por lo tanto, en una progresiva caída de la actividad catalítica y/o desactivación. No está claro que otros factores pueden estar influyendo en la caída de la actividad, principalmente debido a la complejidad del lixiviado y la cantidad de metales y sus posibles interrelaciones. En ese sentido es posible que una variable crucial para esta reacción sea la temperatura de activación previa durante la reducción con H_2 para poder generar la especie activa de Ni^0 [1], [4], [18], [19]. En base a los resultados de H_2 -TPR de los catalizadores impregnados con lixiviado, se observó un corrimiento a mayores temperaturas, indicando que para las condiciones de reducción utilizadas en este trabajo ($600^\circ C$), es posible que la reducción de los metales presentes no sea total. En comparación los catalizadores NCM y N5C5 presentaron sus máximos eventos de reducción a $T < 600^\circ C$ (**Sección 4.2.5, Figura 4.41**), lo que permitiría explicar su mejor desempeño debido a un mayor porcentaje de reducción en las condiciones ensayadas.

Por último, se observó que el dopado del soporte con nitrato de cerio logró mejorar notablemente la actividad catalítica de aquellos sólidos impregnados con lixiviado (LXCe1 y LXCe3). Este efecto del cerio ha sido reportado por varios autores [18], [20]–[25], y se fundamenta en la capacidad del CeO_2 en aportar especies de oxígeno lábiles a la estructura que actúan como sitios activos dinámicos, permitiendo una mayor actividad de las especies de carbono que se van generando durante el craqueo del metano. En las condiciones reducidas, en la estructura del CeO_2 predominan especies no estequiométricas del tipo CeO_{2-x} conteniendo el par redox Ce^{3+}/Ce^{4+} y vacancias de oxígeno superficiales e internas, siendo estas últimas más estables [17]. Este tipo de sitios pueden actuar de centros activos para la activación de la molécula de CO_2 . En ese sentido los catalizadores LXCe1 y LXCe3 presentaron mayores conversiones de CO_2 al compararlos con el catalizador LX3 de similar composición, pero sin dopado de cerio: $X_{CO_2} = 69\%$ y 66% para LXCe1 y LXCe3; 52% para LX3.

Poggio-Fraccari et al. [26], [27], trabajando con sistemas de Ce-Mn en óxidos mixtos reportó una buena interacción entre estos metales para la reacción de Water Gas Shift a $450^\circ C$, concluyendo que la sinergia entre Ce y Mn mejora la reducibilidad y aportaría a la movilidad de especies de oxígeno en la superficie del catalizador. Estos resultados concuerdan con los ensayos de H_2 -TPR de los catalizadores con lixiviado y dopados con Ce, en donde ocurre una mejora en la reducibilidad en comparación con los catalizadores sin Ce (corrimiento a menores temperaturas, **Sección 4.2.5, Figura 4.42**). De entre estos catalizadores, el sólido LXCe3 presentó la mejor actividad catalítica a $600^\circ C$ ($X_{CH_4}^{3h} = 59,8\%$, $X_{CO_2}^{3h} = 54,1\%$, $H_2/CO = 0,86$), junto a un bajo grado de desactivación a las 3 h de reacción, similar al observado para el catalizador NCM de sales comerciales. Es probable que esta similitud en el desempeño de los catalizadores LXCe3 y NCM se deba a su elevada relación Mn^{3+}/Mn^{4+} , vacancias de oxígeno presentes (ver **Tabla 5.3**), y principalmente a su bajo D_c (3,8 y 3,7 nm, respectivamente).

5.3. REFORMADO SECO DE METANO A ALTA TEMPERATURA

El reformado seco de metano es una reacción comúnmente estudiada a temperaturas superiores a los 700°C, debido principalmente a condiciones termodinámicas que se requieren para minimizar reacciones secundarias y lograr una buena conversión [28], [29]. En base a los resultados obtenidos en el reformado a bajas temperaturas (600°C) para los catalizadores preparados con lixiviado de baterías ion-Li y dopados con cerio, se decidió realizar un ensayo de la reacción a mayores temperaturas para poder comparar el desempeño de este tipo de catalizadores.

Se preparó un catalizador soportado en alúmina dopada con cerio e impregnada con lixiviado de batería ión-litio en cantidades similares al catalizador LXCe3. La impregnación se realizó a volumen de poro, secado a 105°C por 24 h y calcinado a 800°C por 4 h. Esta elevada temperatura de calcinación se eligió para poder generar fases resistentes en las condiciones a ensayar del reformado a 800°C. El catalizador preparado se denominó LXCe-800 y se lo caracterizó mediante isoterma de adsorción de nitrógeno, DRX y H₂-TPR.

En la **Figura 5.9** se muestra el espectro de difracción de Rayos X de este catalizador, donde se observan los tres principales picos característicos del soporte, $2\theta = 36,9^\circ$; $45,5^\circ$ y $66,3^\circ$; correspondientes a los planos (3 1 1), (4 0 0) y (4 4 0) respectivamente, los cuales en este caso presentan un aumento de intensidad debido a la formación de fases tipo espinela entre el soporte y los metales Ni, Co y Mn: NiAl₂O₄ (PDF#010-0339), CoAl₂O₄ (PDF#003-0896) y MnAl₂O₄ (PDF# 00-001-1302). El predominio de estas fases es esperable debido a las altas temperaturas de calcinación [19], [30]. También aparecen las señales características de los óxidos de Co₃O₄, Mn₂O₃, Mn₃O₄ y CeO₂. No se observa el óxido NiO.

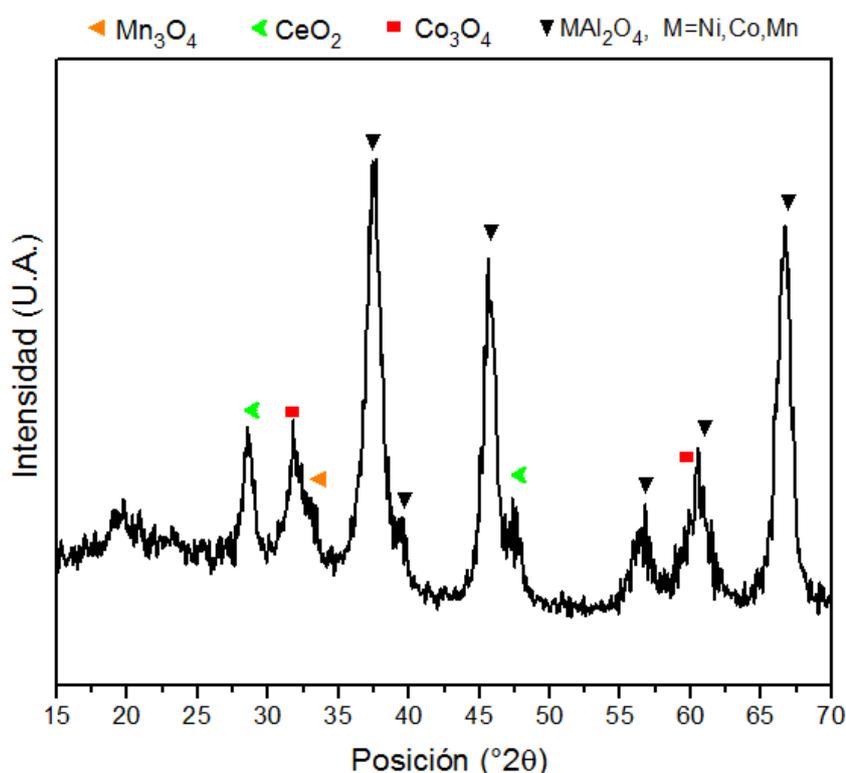


Figura 5.9: Difractograma DRX del catalizador LXCe-800 preparado con lixiviado y calcinado a 800°C.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

En cuanto a las propiedades texturales del catalizador LXCe-800, su superficie específica (S_{BET}) fue de $119,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y el volumen de poro de $0,44 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Este valor de S_{BET} es inferior al del catalizador congénere LXCe3 ($143 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, calcinado a 600°C), indicándonos un posible colapso de la estructura de los poros del soporte al calcinarse a mayores temperaturas [31].

En la **Figura 5.10** se muestra el resultado del análisis de H_2 -TPR realizado para el catalizador LXCe-800. Al comparar con el catalizador LXCe3 calcinado a 600°C , se puede observar que al calcinar a 800°C ocurre un corrimiento del principal evento de reducción, antes observado a temperaturas menores a 600°C (principal pico a 554°C , ver **Figura 4.42**), mientras que en LXCe-800 ocurre a 822°C . Este evento a alta temperatura se puede asignar a la reducción de especies de Co, Mn y principalmente Ni formando estructuras de tipo espinela con el Al_2O_3 y detectadas por DRX, las cuales hacen que estos metales presenten mayor interacción con el soporte, requiriendo mayores temperaturas para su reducción [18], [32].

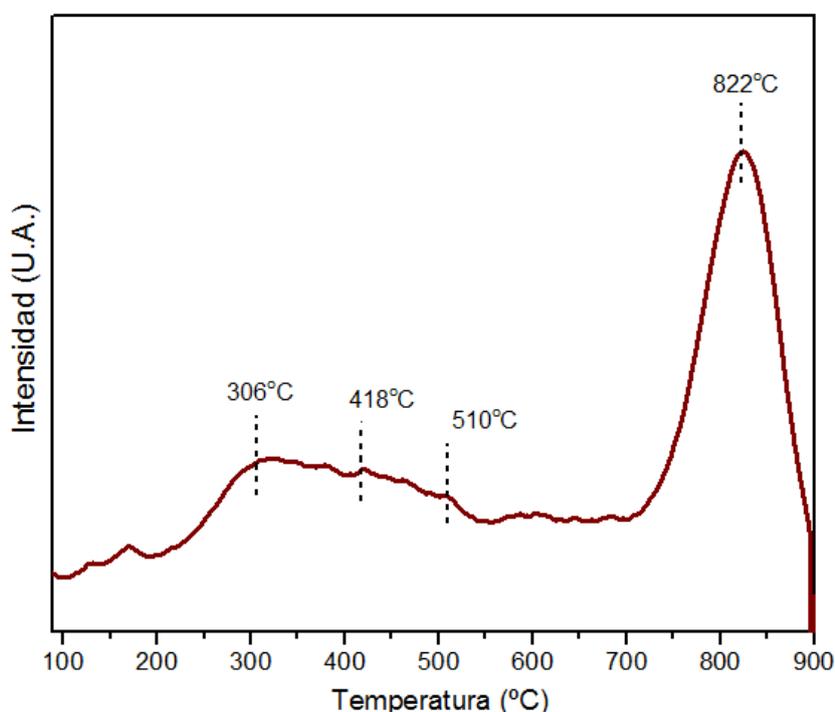


Figura 5.10: Perfil de H_2 -TPR del catalizador LXCe-800 preparado con lixiviado, soporte dopado con 3% de cerio y calcinado a 800°C .

Los tres eventos de reducción observados entre 300°C y 550°C (**Figura 5.10**) pueden asignarse a la reducción de los óxidos de tipo Co_3O_4 , Mn_3O_4 y CeO_2 , los cuales en el caso de LXCe3 aparecían anteriormente a menores temperaturas (entre 200 - 500°C , ver **Figura 4.42**). Esto nos indica que al calcinar a 800°C los metales impregnados del lixiviado generan especies de mayor interacción con el soporte.

5.3.1 RESULTADOS DEL REFORMADO A 800°C

Para poder comparar el desempeño de estos catalizadores y su efecto con la temperatura del calcinado y de la reacción, se llevaron adelante ensayos de estabilidad a 30 h de reacción para los catalizadores LXCe3 (calcinado a 600°C) y LXCe-800 (calcinado a 800°C), en el reformado seco de metano a 600°C y 800°C respectivamente. En las **Figuras 5.11 y 5.12** se muestran los resultados de la conversión de CH₄ y CO₂ de estos catalizadores en donde se puede apreciar la diferencia de estabilidad en el tiempo de los mismos, siendo el LXCe3 (preparado y ensayado a 600°C) el catalizador más estable, aunque con menores valores de conversión. Se debe destacar que en esta prueba a 30 h para el catalizador LXCe3 evaluado a 600°C demostró diferencias en los niveles de conversión de CO₂, siendo inferiores respecto de los primeros ensayos tomados hasta 3 h de reacción ($X_{CO_2}^{3h}=54\%$, $X_{CO_2}^{30h}=26\%$), pero en cuanto a la conversión de metano se obtuvieron conversiones prácticamente similares.

El catalizador LXCe-800 evaluado a 800°C de reacción muestra una muy buena conversión tanto de CO₂ como de CH₄, pero a partir de las 10 h aproximadamente se observa que comienza una caída sostenida de la misma, llegando a una desactivación notable a las 30 h (ver los %D en la **Tabla 5.4**).

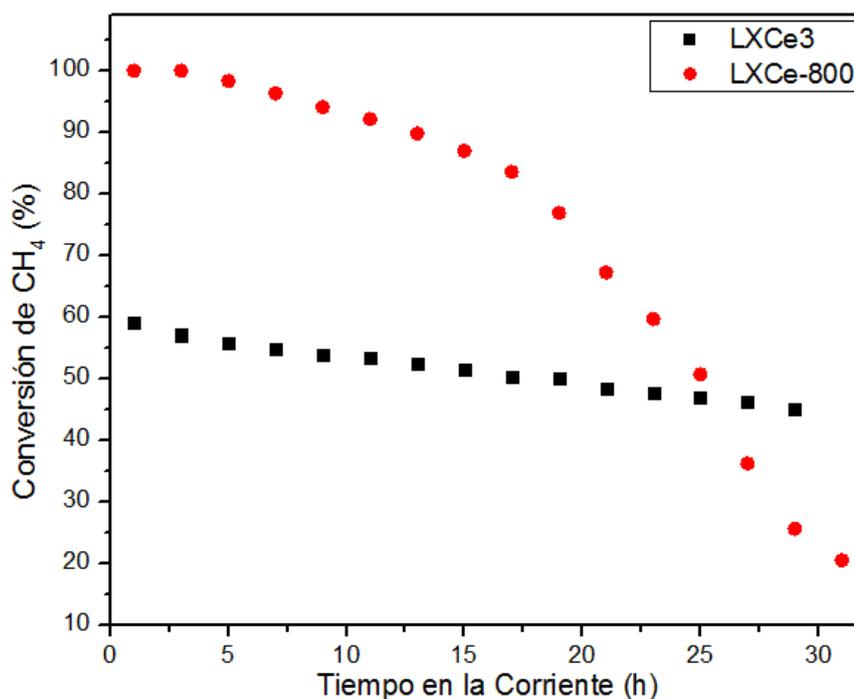


Figura 5.11: Conversión de metano hasta 30 h de reformado seco de metano para catalizadores impregnados con lixiviado y calcinados a distintas temperaturas: LXCe3 calcinado a 600°C y evaluado a 600°C; LXCe-800 calcinado a 800°C y evaluado a 800°C.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

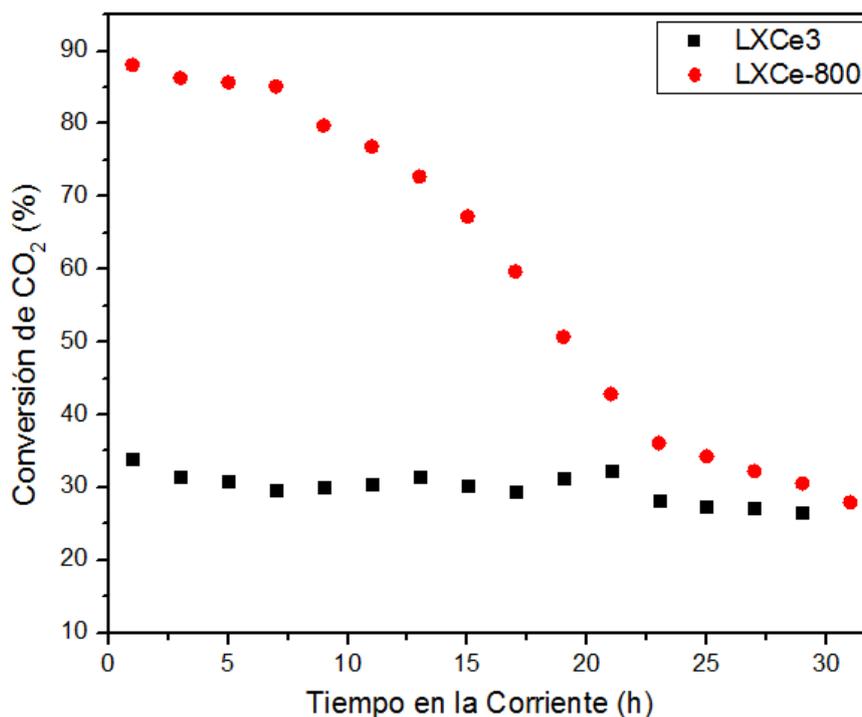
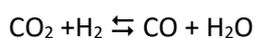


Figura 5.12: Conversión de CO₂ hasta 30 h de reformado seco de metano para catalizadores impregnados con lixiviado y calcinados a distintas temperaturas: LXCe3 calcinado a 600°C y evaluado a 600°C; LXCe-800 calcinado a 800°C y evaluado a 800°C.

Grado de Desactivación		
Catalizador	%D. CH ₄	%D. CO ₂
LXCe3	23,6	21,8
LXCe-800	79,6	68,3

Tabla 5.4: Grado de desactivación (%D.) de los catalizadores LXCe3 (evaluado a 600°C por 30 h) y LXCe-800 (evaluado a 800°C por 30 h).

En la **Figura 5.13** se comparan las relaciones H₂/CO del gas de síntesis obtenido en el reformado para ambos catalizadores. Se observa que el catalizador LXCe-800 presenta un máximo de hasta 0,9 para esta relación, pero tiende a caer de forma más rápida en comparación con el catalizador LXCe3, evaluado a 600°C y presentando una relación más estable (cercana a 1) hasta 30 h de reacción. Esta disminución en la relación H₂/CO del catalizador LXCe-800 podría deberse a la ocurrencia simultánea de reacciones secundarias como la reacción de Reverse Water Gas Shift:



la cual puede ser espontánea hasta los 820°C aproximadamente [33].

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

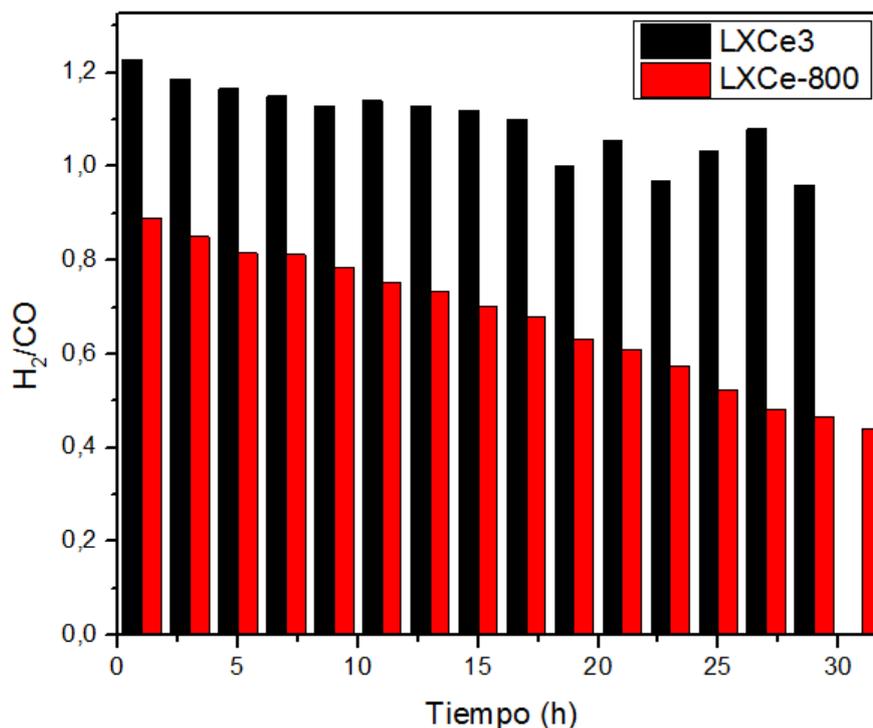
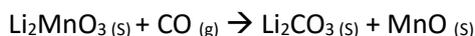


Figura 5.13: Relación H₂/CO hasta 30 h de reformado seco de metano para catalizadores impregnados con lixiviado y calcinados a distintas temperaturas: LXCe3, calcinado a 600°C y evaluado a 600°C; LXCe-800, calcinado a 800°C y evaluado a 800°C.

El valor elevado de la relación H₂/CO (>1) para el catalizador LXCe3 evaluado a 600° y de manera sostenida hasta las 30 h, puede estar indicando la ocurrencia de reacciones secundarias, como el craqueo de metano ya que las conversiones de metano dieron muy superiores respecto a las de CO₂, pero también es posible que se deban a reacciones en las que se consuma CO. En el trabajo de Hernández-Fontes et al. [34] se estudia la capacidad del compuesto Li₂MnO₃ para la quimisorción selectiva de CO en mezclas de gas de síntesis, ensayadas hasta los 725°C y hallándose que es posible retener CO para formar carbonatos mediante la reacción:



quedando el CO “atrapado” y dejando especies Mn con densidad de carga (+) que podrían “reoxidarse” a partir de la adsorción/disociación de CO₂. La fase Li₂MnO₃ fue detectada en el DRX del catalizador LXCe3, por lo que a las condiciones de la reacción existe la posibilidad de una interacción de este tipo entre el CO generado en el reformado y el Li₂MnO₃, dando lugar a un aumento en la relación H₂/CO a la salida del reactor.

En cuanto al desempeño catalítico a 800°C del catalizador preparado con lixiviado LXCe-800, en bibliografía se reportan actividades para el reformado seco de metano comparables a sistemas catalíticos de sales comerciales. Chen et al. [35] preparando sistemas catalíticos del tipo Ni-γAl₂O₃-CeO₂, conteniendo entre 10-15% p/p de CeO₂ y hasta un 10% p/p de Ni mediante impregnación a volumen de poro y calcinado a 500°C, reporta conversiones de CH₄ y CO₂ del orden de 79% y 88% respectivamente para el reformado seco de metano a 800°C por 250 h en un reactor de cuarzo.

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

Newnham et al. [36] estudiaron el reformado seco de metano utilizando catalizadores de Ni sobre alúminas mesoporosas preparadas mediante un método hidrotermal, hallando una conversión de metano del 80% a 800°C para el catalizador con 10%p/p de Ni. Estos autores reportaron una buena estabilidad a 200 h debido a una baja migración de las partículas de Ni evitando el sinterizado, que al comparar el catalizador con uno similar (Ni-10%/γ-Al₂O₃) preparado mediante co-precipitación, reportaron una rápida desactivación a las 4 h de reacción. De esta manera es posible que la abrupta caída de actividad en el catalizador LXCe-800 observada principalmente en la disminución de la conversión de metano a las 15 h y llegando a valores inferiores al 20%, pueda deberse a procesos de sinterizado de las partículas de Ni debido a una baja dispersión y a las altas temperaturas.

Estos resultados nos muestran que el catalizador LXCe-800 preparado a partir de lixiviado de LIB, a pesar de tener una alta actividad catalítica para el reformado seco de metano a 800°C, muy superior a la de su congénere LXCe3, presentó una baja estabilidad. Esto nos indica que es preferible para este tipo de catalizadores disminuir el consumo energético utilizando condiciones menos severas tanto en la preparación (calcinando a 600°C en vez de 800°C) como en la reacción de reformado, donde el catalizador LXCe3 evaluado a 600°C si bien presenta la mitad de conversión, tiene una mejor estabilidad.

Por último, es interesante remarcar que ambos catalizadores demostraron niveles de actividad comparables a formulaciones comerciales reportadas en la bibliografía. Esto nos demuestra que es posible utilizar los metales recuperados de LIBs en este tipo de aplicaciones catalíticas, de manera que permitan la revalorización de este tipo de residuos junto con la disminución del impacto asociado a su incorrecta disposición.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. G. S. Hussien and K. Polychronopoulou, "A Review on the Different Aspects and Challenges of the Dry Reforming of Methane (DRM) Reaction," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 19, 2022.
- [2] W. L. Vrijburg *et al.*, "Ni-Mn catalysts on silica-modified alumina for CO₂ methanation," *J. Catal.*, vol. 382, pp. 358–371, Feb. 2020.
- [3] A. N. T. Cao, D. H. Le Phuong, P. T. T. Phuong, T. H. Trinh, T. M. Nguyen, and P. T. H. Pham, "Carbon Dioxide Reforming of Methane Over Co/Al₂O₃ Catalysts Doped with Manganese," *Top. Catal.*, vol. 66, no. 1–4, pp. 247–261, 2023.
- [4] A. Abdulrasheed, A. A. Jalil, Y. Gambo, M. Ibrahim, H. U. Hambali, and M. Y. Shahul Hamid, "A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 108, no. April, pp. 175–193, 2019.
- [5] Z. Bian, S. Das, M. H. Wai, P. Hongmanorom, and S. Kawi, "A Review on Bimetallic Nickel-Based Catalysts for CO₂ Reforming of Methane," *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 22, pp. 3117–3134, 2017.
- [6] A. Al-Fatesh, "Suppression of carbon formation in CH₄–CO₂ reforming by addition of Sr into bimetallic Ni–Co/γ-Al₂O₃ catalyst," *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 101–107, 2015.
- [7] I. V. Yentekakis, P. Panagiotopoulou, and G. Artemakis, "A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 296, no. February, p. 120210, 2021.
- [8] G. Zhang, J. Liu, Y. Xu, and Y. Sun, "A review of CH₄–CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017)," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 32, pp. 15030–15054, 2018.
- [9] N. A. Pechimuthu, K. K. Pant, S. C. Dhingra, and R. Bhalla, "Characterization and activity of K, CeO₂, and Mn promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for carbon dioxide reforming of methane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 22, pp. 7435–7443, 2006.
- [10] S. Sengupta, K. Ray, and G. Deo, "Effects of modifying Ni/Al₂O₃ catalyst with cobalt on the reforming of CH₄ with CO₂ and cracking of CH₄ reactions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 22, pp. 11462–11472, 2014.
- [11] A. E. Castro Luna and M. E. Iriarte, "Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 343, no. 1–2, pp. 10–15, Jul. 2008.
- [12] Y. Zhoua *et al.*, "Promoting effect of Ce doping on catalytic performance and water resistance ability for toluene catalytic combustion over the cheap and efficient Mn₈Ni₂Ce₂O_x catalysts," *Mol. Catal.*, vol. 540, no. March, p. 113019, 2023.
- [13] V. Curia, J. Sambeth, and L. Gambaro, "Catalytic and physicochemical characterization of the MnVO_x system. Influence of vanadium on methanol oxidation," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 106, no. 1, pp. 165–176, 2012.
- [14] M. V. Curia, "Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O-V," 2010.
- [15] A. H. Fakeeha, M. A. Naeem, W. U. Khan, A. E. Abasaheed, and A. S. Al-Fatesh, "Reforming

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

- of methane by CO₂ over bimetallic Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ catalyst," *Chinese J. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 2, 2014.
- [16] Y. Zhang *et al.*, "The tailored role of 'defect' sites on γ -alumina: A key to yield an efficient methane dry reforming catalyst with superior nickel utilization," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 315, no. May, p. 121539, 2022.
- [17] I. Hussain, G. Tanimu, S. Ahmed, C. U. Aniz, H. Alasiri, and K. Alhooshani, "A review of the indispensable role of oxygen vacancies for enhanced CO₂ methanation activity over CeO₂-based catalysts: Uncovering, influencing, and tuning strategies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 64, pp. 24663–24696, Jul. 2023.
- [18] N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, and M. N. Ahmad, "Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. June, pp. 2570–2585, 2018.
- [19] M. A. A. Aziz, H. D. Setiabudi, L. P. Teh, N. H. R. Annuar, and A. A. Jalil, "A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 101, pp. 139–158, 2019.
- [20] A. Wolfbeisser, O. Sophiphun, J. Bernardi, J. Wittayakun, K. Föttinger, and G. Rupprechter, "Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts," *Catal. Today*, vol. 277, pp. 234–245, Nov. 2016.
- [21] O. A. Bereketidou and M. A. Goula, "Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts," *Catal. Today*, vol. 195, no. 1, pp. 93–100, 2012.
- [22] H. Ay and D. Üner, "Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 128–138, 2015.
- [23] S. D. Angeli, L. Turchetti, G. Monteleone, and A. A. Lemonidou, "Catalyst development for steam reforming of methane and model biogas at low temperature," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 34–46, 2016.
- [24] E. Le Saché *et al.*, "Multicomponent Ni-CeO₂ nanocatalysts for syngas production from CO₂/CH₄ mixtures," *J. CO₂ Util.*, vol. 25, no. March, pp. 68–78, 2018.
- [25] T. V. Sagar, D. Padmakar, N. Lingaiah, and P. S. Sai Prasad, "Influence of Solid Solution Formation on the Activity of CeO₂ Supported Ni-Cu Mixed Oxide Catalysts in Dry Reforming of Methane," *Catal. Letters*, vol. 149, no. 9, pp. 2597–2606, 2019.
- [26] E. Poggio Fraccari, O. D'Alessandro, J. Sambeth, G. Baronetti, and F. Mariño, "Ce-Mn mixed oxides as supports of copper- and nickel-based catalysts for water-gas shift reaction," *Fuel Process. Technol.*, vol. 119, pp. 67–73, 2014.
- [27] E. Poggio-Fraccari, J. Sambeth, G. Baronetti, and F. Mariño, "Cu/MnO_x-CeO₂ and Ni/MnO_x-CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction: Metal-support interaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 16, pp. 8675–8681, 2014.
- [28] M. K. Nikoo and N. A. S. Amin, "Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 3, pp. 678–691, Mar. 2011.
- [29] W. J. Jang *et al.*, "Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application," *Appl. Energy*, vol. 173, pp. 80–91, Jul. 2016.
- [30] X. You *et al.*, "Ni-Co/Al₂O₃ Bimetallic Catalysts for CH₄ Steam Reforming: Elucidating the

5. RESULTADOS REFORMADO SECO DE METANO

- Role of Co for Improving Coke Resistance,” *ChemCatChem*, vol. 6, no. 12, pp. 3377–3386, 2014.
- [31] S. Adamu, M. Y. Khan, S. A. Razzak, and M. M. Hossain, “Ceria-stabilized meso-Al₂O₃: synthesis, characterization and desorption kinetics,” *J. Porous Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 1343–1352, 2017.
- [32] S. Zhang *et al.*, “Ni_xAl_{10-2x}O_{8-2x} mesoporous catalysts for dry reforming of methane: The special role of NiAl₂O₄ spinel phase and its reaction mechanism,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 291, no. February, p. 120074, 2021.
- [33] D. Pakhare and J. Spivey, “A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7813–7837, 2014.
- [34] C. Hernández-Fontes, D. G. Araiza, G. Díaz, and H. Pfeiffer, “Insight into CO selective chemisorption from syngas mixtures through Li₂MnO₃; a new H₂ enrichment material,” *React. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 1, pp. 229–243, Dec. 2022.
- [35] W. Chen, G. Zhao, Q. Xue, L. Chen, and Y. Lu, “High carbon-resistance Ni/CeAlO₃-Al₂O₃ catalyst for CH₄/CO₂ reforming,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 136–137, pp. 260–268, Jun. 2013.
- [36] J. Newnham, K. Mantri, M. H. Amin, J. Tardio, and S. K. Bhargava, “Highly stable and active Ni-mesoporous alumina catalysts for dry reforming of methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1454–1464, Jan. 2012.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE
POLIPROPILENO

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

El estudio de la pirólisis catalítica del polipropileno de bandejas comprendió sólo la fracción líquida y los resultados de estos cortes a 500°C se presentan en la **Tabla 6.1**.

El Blanco corresponde a la fracción líquida recolectada para la pirólisis sin catalizador (pirólisis térmica). Los catalizadores **NCM**, **LX1** y **LX3** corresponden a los preparados mediante impregnación a volumen de poro con sales comerciales de Ni, Co y Mn (NCM), y mediante solución de lixiviado de LIBs en baja y alta concentración, LX1 y LX3, respectivamente. El Al_2O_3 es el soporte utilizado para todos los catalizadores y los cortes de la fracción líquida recolectada se dividen según la siguiente clasificación:

- Nafta (GRO): C6-C12
- Kerosene (K): C8-C16
- Diesel (DRO): C12-C30

Se debe remarcar que esta clasificación no distingue entre posibles variaciones del tipo de hidrocarburos que se hayan generado: sean lineales, ramificados, ciclados, aromáticos, etc.

Muestra	GRO % relativo a HC	K % relativo a HC	DRO % relativo a HC
Blanco (pirólisis térmica)	0,00	5,20	94,80
Al_2O_3	24,63	4,23	71,14
NCM	48,23	36,26	15,51
LX1	42,44	41,71	15,85
LX3	40,14	42,00	17,86

Tabla 6.1: Distribución de la fracción líquida recolectada en cortes tipo nafta (GRO), Kerosene (K) y Diesel (DRO), para la pirólisis catalítica de PP a 500°C.

Los resultados de la **Tabla 6.1** muestran que la pirólisis térmica del PP a 500°C genera hasta un 95% de compuestos de cadena larga (DRO), y una pequeña fracción de compuestos intermedios (K). Prácticamente no se generó residuo sólido apreciable en el reactor de pirólisis al finalizar la misma, lo que posiblemente pueda deberse a la baja cantidad de materia prima utilizada (1 g de PP), ya que se estima que en esta reacción para el PP se genera menos de 1-2% p/p de residuo sólido carbonoso [1]. Al utilizar el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la pirólisis catalítica se observa una disminución del %DRO, indicando un craqueo de los productos de la pirólisis térmica del PP, y dando lugar hasta un 24% de GRO y 4% de K. Mediante la incorporación de metales al soporte,

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

se observa una mejora considerable en la distribución del craqueo del PP hacia hidrocarburos livianos (GRO + K) con valores de entre el 84 y 82% de producción.

En las **Figuras 6.1 a 6.3** se muestran las distribuciones de los cortes catalíticos obtenidos en base a la cantidad de carbonos en los compuestos generados para los distintos catalizadores.

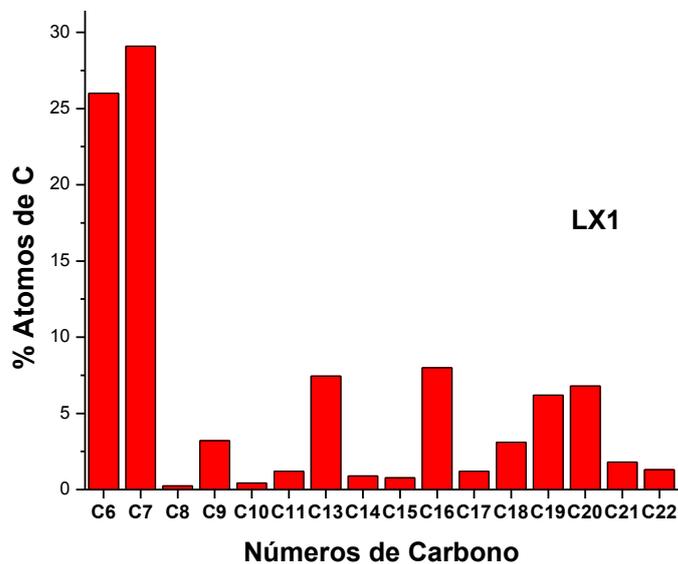


Figura 6.1: Análisis de la distribución de los compuestos generados (N° de carbono) de la fracción líquida tratada catalíticamente en la pirólisis de PP, para el catalizador LX1.

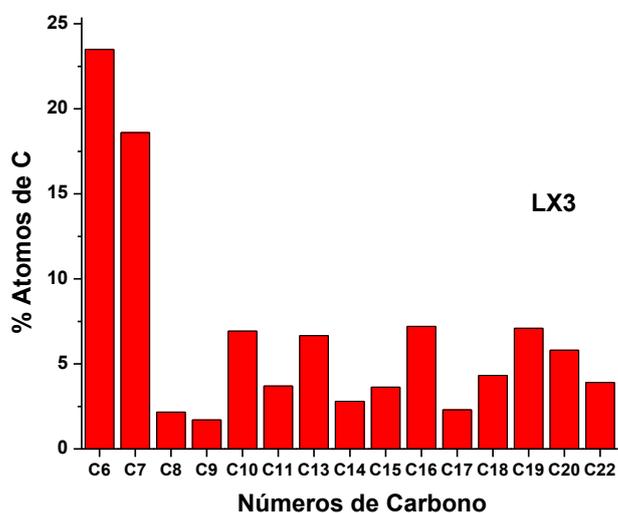


Figura 6.2: Análisis de la distribución de los compuestos generados (N° de carbono) de la fracción líquida tratada catalíticamente en la pirólisis de PP, para el catalizador LX3.

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

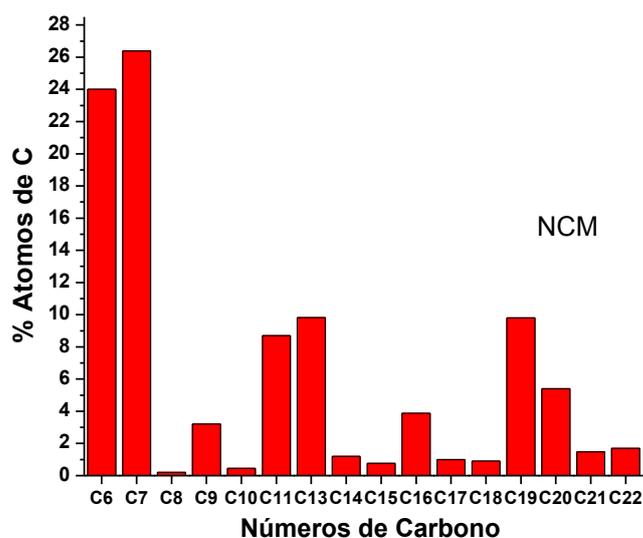


Figura 6.3: Análisis de la distribución de los compuestos generados (N° de carbono) de la fracción líquida tratada catalíticamente en la pirolisis de PP, para el catalizador NCM.

Se observa que los tres catalizadores dopados con metales hay producción a C6 y C7, cuya suma establece un orden decreciente LX1, NCM y LX3, siendo la distribución de cortes entre 10 y 22C más importante en la muestra LX3.

Es bien conocido que en la pirolisis catalítica entre las propiedades relevantes a considerar son se destacan las propiedades texturales y la acidez de los catalizadores. Por medio de la titulación potenciométrica con n-butilamina se analizó la acidez de los sólidos, cuyos resultados se muestran en la **Figura 6.1**. Este método proporciona una medida semi-cuantitativa del número de centros ácidos fuertes y débiles, relacionados con los centros Brönsted y Lewis. Su mayor inconveniente es que no permite evaluar la fuerza ácida a las temperaturas reales de reacción, donde la distribución de centros ácidos puede ser diferente.

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

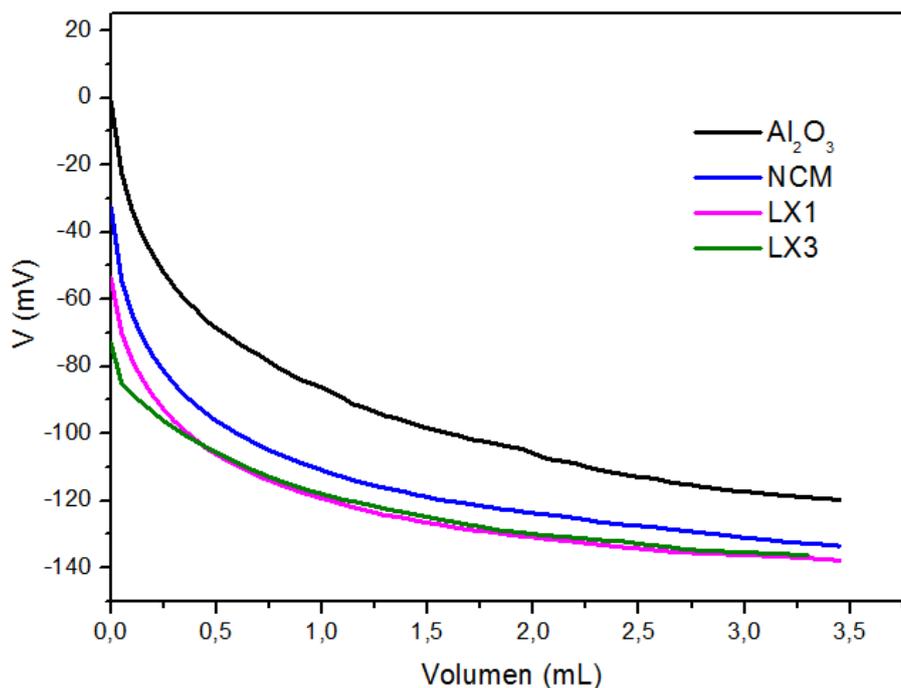


Figura 6.1: Curvas de Titulación Potenciométrica con n-butilamina de los catalizadores utilizados.

La fuerza de los sitios ácidos se asigna de acuerdo con el valor de E_0 de la siguiente forma: $E_0 > 100$ mV sitio muy fuerte, $0 < E_0 < 100$ mV sitio fuerte; $-100 < E_0 < 0$ mV sitio débil y $E_0 < -100$ mV sitio muy débil (Vázquez et al. 2002).

Los resultados nos indican que el soporte posee una acidez fuerte ($E_0=0$ mV), mientras que las muestras preparadas con el lixiviado LX1 y LX3 presentan los sitios más débiles.

Cuando el valor de las derivadas de dV (mV)/ dV (mL) es igual 0, puede estimarse que ese es el volumen final de la titulación. Este volumen multiplicado por la concentración del titulante y dividido por la masa de catalizador utilizado nos da la cantidad de equivalentes ácidos por gramo de catalizador tal y como se presenta en la **Tabla 6.2**.

CATALIZADOR	Eq. ácidos / g _{cat}
Al ₂ O ₃	1,59
NCM	1,88
LX1	1,95
LX3	1,64

Tabla 6.2: Equivalentes ácidos por gramo del soporte y catalizadores, determinados mediante titulación potenciométrica con n-butilamina.

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

Los resultados permiten establecer el siguiente orden en cuanto a la acidez:

$$\text{LX1} > \text{NCM} > \text{LX3} > \text{Al}_2\text{O}_3$$

que nos muestra que la impregnación con metales favorece la generación de sitios ácidos respecto de la alúmina de partida. Las soluciones de los metales utilizadas en la preparación de los catalizadores, tanto del lixiviado como la solución de nitratos de Ni, Co y Mn, son fuertemente ácidas con pHs del orden de 0,1 y 1 respectivamente. Wang et al. [2], señalan que la impregnación de la alúmina con soluciones ácidas da lugar a que los grupos hidroxilo de su superficie sean protonados parcialmente provocando un aumento de la densidad de carga positiva. Este fenómeno podría ser la razón detrás del aumento en la acidez observado al impregnar con estas soluciones.

En la **Tabla 6.3** se detallan varias propiedades y parámetros de interés de los catalizadores utilizados en los ensayos de pirólisis de este trabajo.

Muestra	%Ni	%Co	%Mn	%Li	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _p (nm)	Eq _{ácidos} /g
γ-Al ₂ O ₃	-	-	-	-	189	0,47	9,9	1,59
LX1	0,8	0,3	0,5	0,5	174	0,48	11,2	1,95
LX3	3,2	1,1	1,7	1,6	139	0,40	11,4	1,64
NCM	4,2	1,4	2,5	-	195	0,58	11,8	1,88

Tabla 6.3: Propiedades texturales, superficiales y de composición de los catalizadores utilizados en la pirólisis de PP.

En base a las propiedades halladas para estos catalizadores y los resultados de sus fracciones de hidrocarburos en la pirólisis de PP, en las **Figuras 6.2 a 6.4** se detallan las relaciones entre la cantidad de sitios ácidos y el tipo de craqueo obtenido. Se observa que al aumentar la cantidad de Eq ácidos/g de catalizador hay un aumento en la proporción de GRO y K, pero se debe tener en cuenta que esta técnica no permite distinguir entre el tipo de sitio ácido presente, pero si consideramos los resultados de la fuerza ácida de las curvas de la **Figura 6.1**, vemos una correlación entre la misma y el porcentaje de GRO obtenido, donde el catalizador NCM presentó mayor craqueo, seguido por LX1. Por otro lado, si bien el soporte y LX3 presentaron similar cantidad de Eq ácidos/g y Al₂O₃ tiene mayor fuerza ácida, se observa claramente el efecto positivo aportado por la impregnación de metales como Ni, Co y Mn presentes en LX3 para aumentar el craqueo catalítico.

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

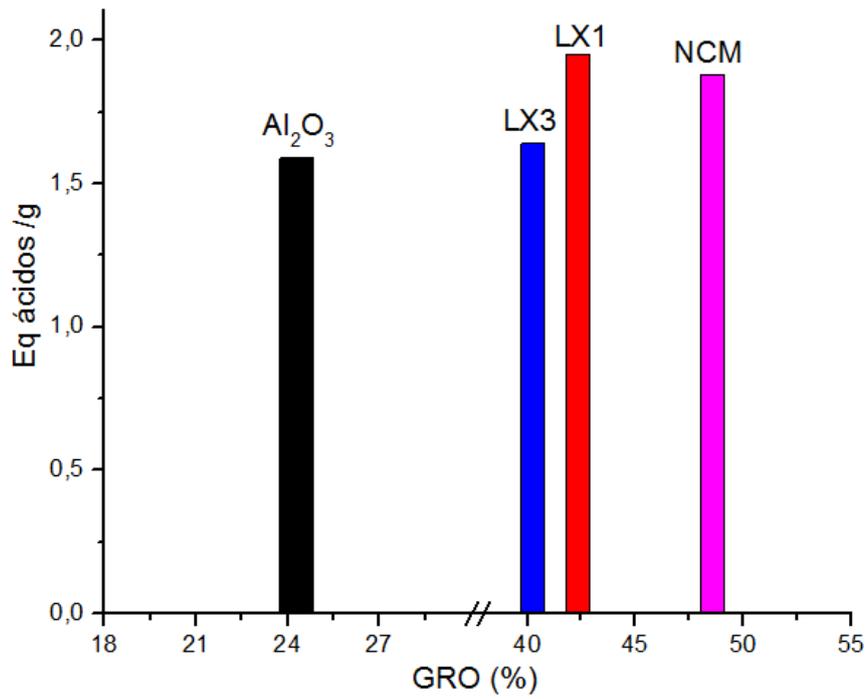


Figura 6.2: Porcentajes de corte GRO en función de Eq ácidos/g.

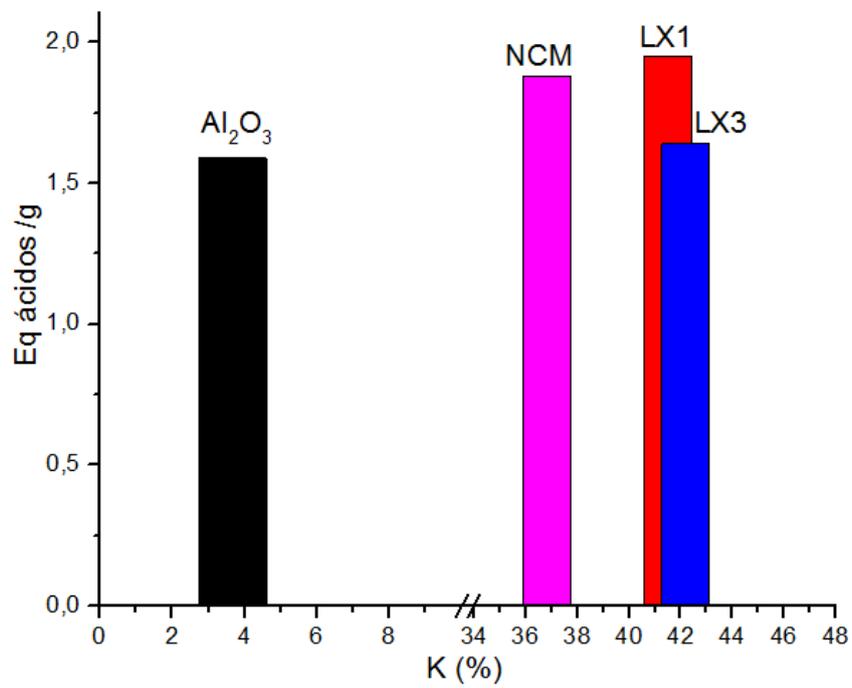


Figura 6.3: Porcentajes de corte K en función de Eq ácidos/g.

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

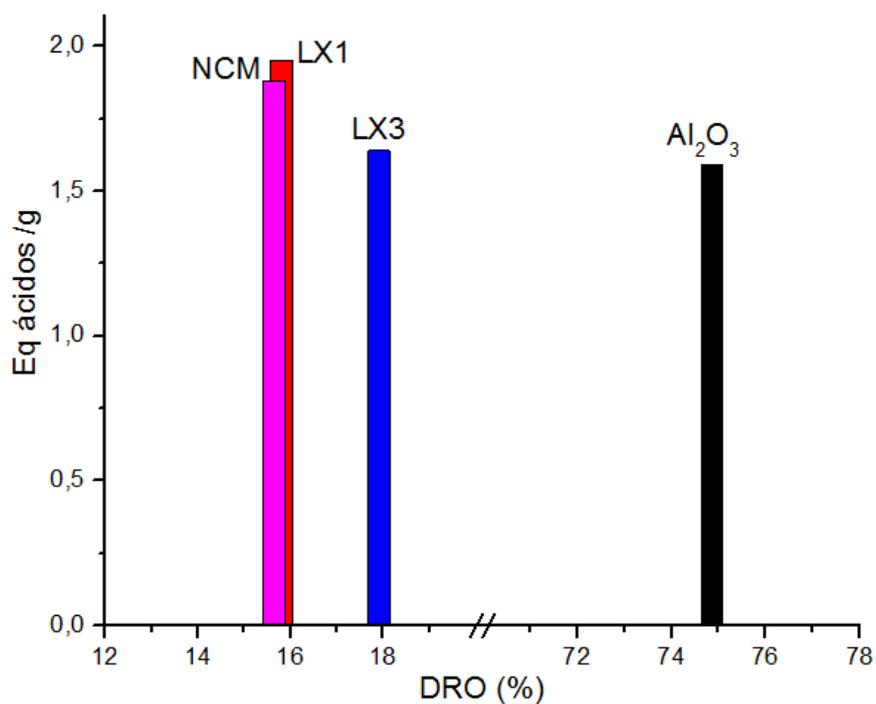


Figura 6.4: Porcentajes de corte DRO en función de Eq ácidos/g.

Otra propiedad importante para esta reacción es el volumen de poro de estos catalizadores, presentados en las **Figuras 6.5 a 6.7** en función de la producción de cortes GRO, K y DRO.

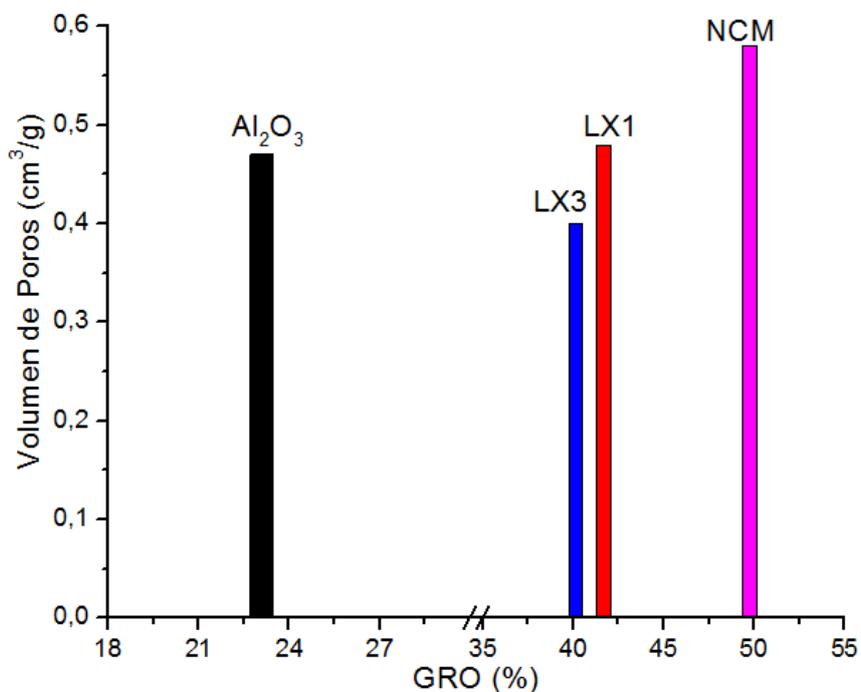


Figura 6.5: Porcentajes de corte GRO, en función del volumen de poro.

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

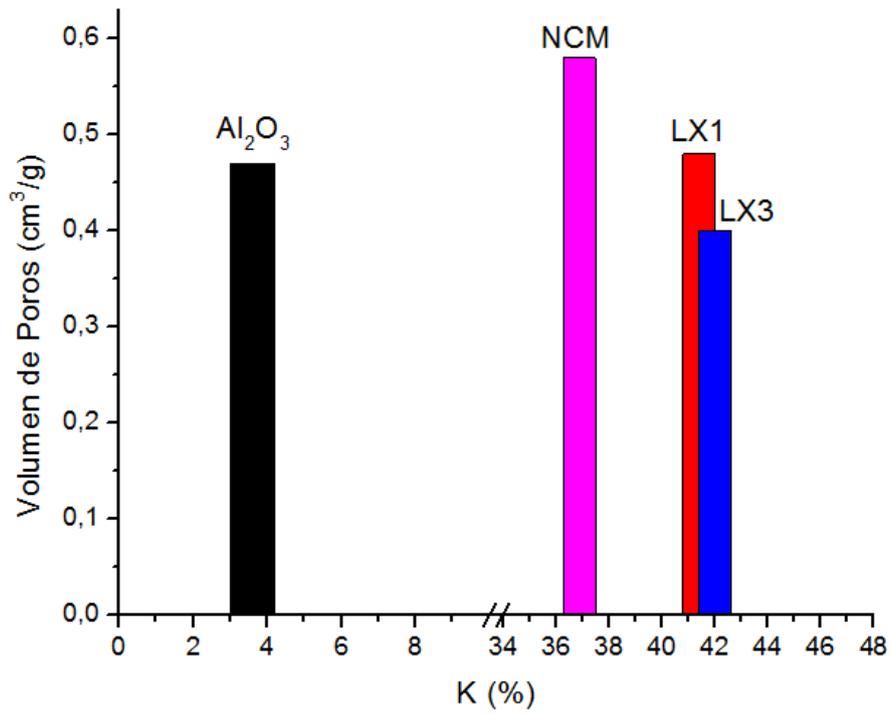


Figura 6.6: Porcentajes de corte K, en función del volumen de poro.

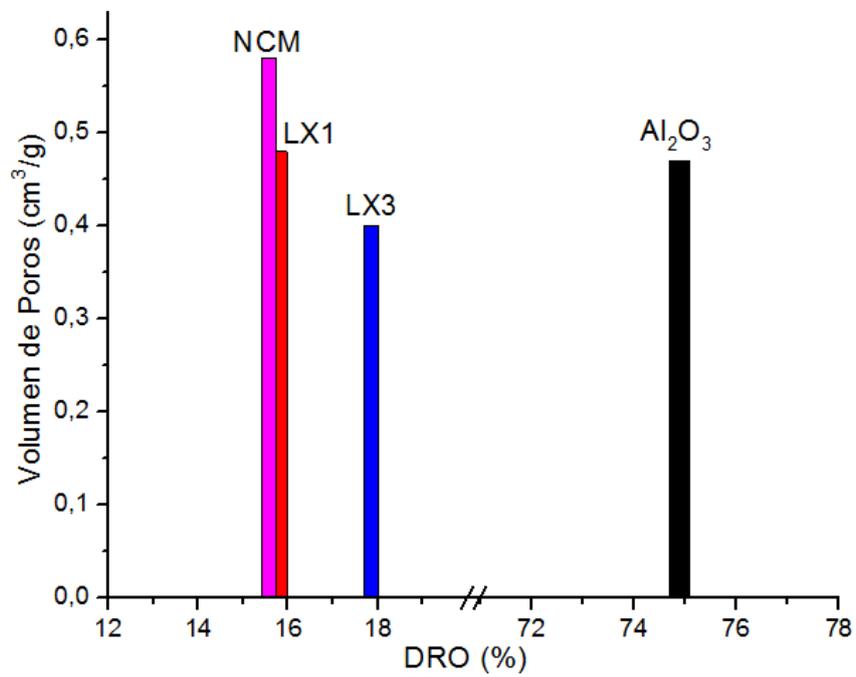


Figura 6.7: Porcentajes de corte DRO, en función del volumen de poro.

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

Se observa que a medida que aumenta el volumen de poros, aumenta la proporción de GRO generada, en donde la mayor cantidad la hallamos para el catalizador NCM, a pesar de contar con menor cantidad de Eq ácidos/g que la muestra LX1 (ver **Figura 6.2**).

De acuerdo con la bibliografía sobre la pirolisis catalítica de diversos polímeros como HDPE [3] y LDPE [4], los primeros pasos del craqueo ocurren sobre los sitios externos del catalizador, y luego difunde al interior del sólido. En este sentido los resultados de Tian et al. [5] demuestran que las diferentes distribuciones de productos de pirolisis están asociados a las diferentes estructuras de poros y concentración de sitios ácidos, que son coincidentes con los reportados por Sakata et al. [6], los cuales utilizando dos catalizadores mesoporosos en la pirolisis de PP y PE, uno con baja acidez y otro con mayor acidez, reportan una distribución de cortes similar en cuanto a la proporción de GRO y K, y adjudican la actividad del catalizador con baja acidez a un posible efecto del tamaño de los poros en la estabilidad de los radicales generados en la degradación térmica de los polímeros.

Para explicar el marcado desempeño catalítico del sólido NCM se debe tener en cuenta las diferencias observadas en la distribución de poros, donde principalmente la NCM presenta una distribución multimodal de poros junto a un corrimiento del máximo de la distribución (ver **Figura 6.8**) hacia mayores diámetros de poro. Tanto en el soporte (Al_2O_3) como en los demás catalizadores (LX1 y LX3), el máximo de la distribución se observa centrado en 10 nm, lo que podría explicar el mayor porcentaje de GRO para NCM, seguido de LX1, y una mayor proporción de C10 y superiores para LX3. Este último resultado es concordante con lo señalado por Aguado et al. [7] respecto de que una baja concentración de sitios ácidos, como es el caso de LX3, los oligómeros tienen un menor craqueo en los poros.

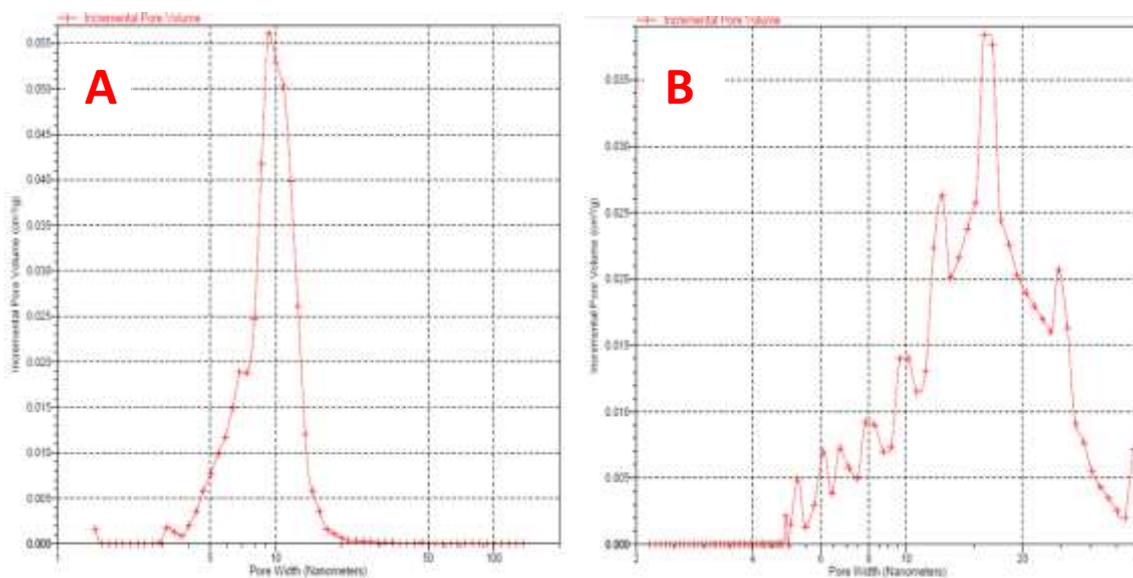


Figura 6.8: Comparación de la distribución acumulada del volumen de poro para cada diámetro de poro (en nm). **A:** soporte Al_2O_3 . **B:** catalizador NCM.

Por otro lado, debe evaluarse el tipo de polipropileno utilizado en estos ensayos. En el caso de las bandejas de alimentos se utiliza el PP del tipo homopolímero, es decir propileno puro. Debido

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

a que la molécula de propileno es asimétrica, su inserción y posterior disposición en la cadena puede originar tres tipos de estructura básicas, según la posición relativa de los grupos metilos (CH_3) y los átomos de hidrógeno (H): Isotáctica, Atáctica y Sindiotáctica como se ve en la **Figura 6.9**.

En las bandejas de alimento predomina la forma **isotáctica** con una disposición espacial ordenada, semicristalina, que confiere al material propiedades de alta rigidez, dureza y resistencia a la deformación por calor.

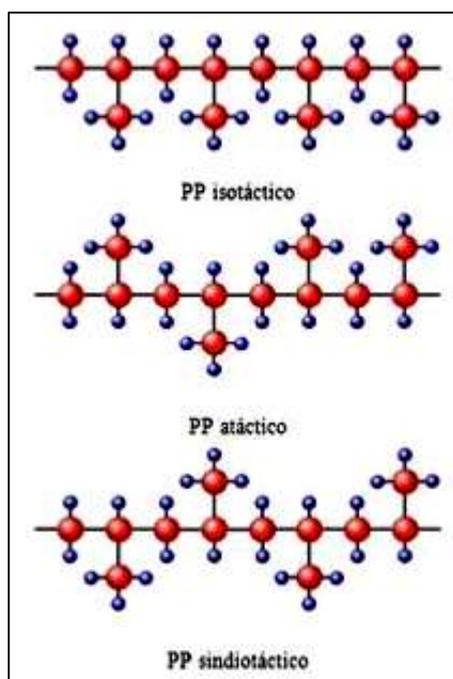


Figura 6.9: Distintas configuraciones posibles de la cadena de polipropileno dependiendo de la ubicación espacial de los grupos $-\text{CH}_3$.

En base al análisis por cromatografía gaseosa de la fracción líquida recolectada en este trabajo, se encontraron entre los principales compuestos: 2-metil butano; 2,2 dimetilbutano; 2-metilpentano; 2,3,4-trimetilpentano; 2-dimetil-1-hepteno; 2,4-dimetil heptano, y alcoholes como 2-metil-1-hexadecanol; 3,7,1- trimetil-1-dodecanol y 3 etil-1-decanol.

Como se observa en la **Figura 6.9** y de acuerdo con las propiedades estructurales de los catalizadores, la actividad del polímero (parcialmente craqueado en la pirólisis térmica) sobre el catalizador se verá afectada con el aumento de la zona transversal del polímero, debido a que se dificultará el acceso de las cadenas de PP al interior de los poros del sólido, y si a la vez se da la condición de una menor acidez del mismo, se podría explicar la causa de una mayor cantidad de compuestos con C10 y superiores hallada para el catalizador LX3.

De acuerdo con Ballice et al. [8] el polipropileno se descompone en el proceso de pirólisis térmica en un gran número de fracciones alifáticas (saturados, insaturados y con cadenas laterales), sin dejar residuos carbonosos. Bockhorn et al. [9] evaluaron la pirólisis térmica del PP, señalando que la mayor parte se corresponde con compuestos de C9, tales como 2-metil-4-octano, 2-metil-4-octeno, 2,6-dimetil-2,4-heptano y 4,4,5-trimetil-2-hexeno entre otros.

Kruse et al. [10] a partir de trabajos experimentales y de modelado, estudiaron el mecanismo de la ruptura pirolítica del PP. Estos autores llegan a la conclusión que las cadenas ramificadas

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

de metilos en productos líquidos contienen principalmente olefinas que se asemejan a la del esqueleto molecular del PP es decir, hidrocarburos ramificados siguiendo un mecanismo de craqueo de Rice-Kossiakoff (ver **Figura 6.10**).

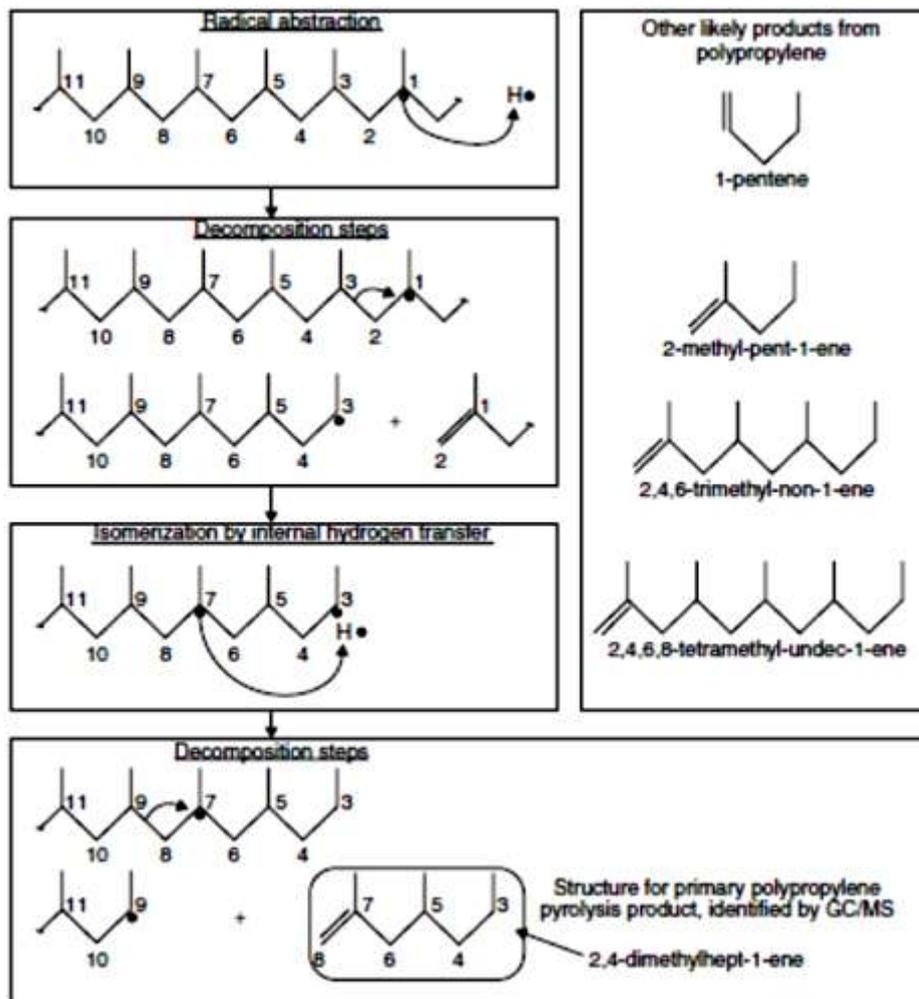


Figura 6.10: Mecanismo de craqueo Rice-Kossiakoff del polipropileno. Tomado de *Scheirs y Karminsky* [11].

Si comparamos los resultados de los mencionados autores con algunos de los compuestos obtenidos en este trabajo se observa que el craqueo catalítico colabora con la ruptura de enlaces C-C tanto de cadenas alifáticas como de ramificadas, coincidente con los resultados obtenidos en el trabajo de la tesis doctoral de Fuentes [12] sobre el estudio de la pirolisis de poliestireno, al comparar el proceso térmico con el catalítico.

En ese sentido, como fue remarcado más arriba entre los compuestos hallados en los ensayos de pirolisis de este trabajo, se han detectado alcoholes. Chan y Balke [13] señalan la presencia de enlaces peróxido (-O-O-) a lo largo de la cadena de polipropileno, probablemente originados por la contaminación por oxígeno durante el proceso de polimerización, que dan lugar a una disminución en el energía de activación de la pirolisis debido a enlaces C-C más débiles. Sin embargo, en los catalizadores utilizados en este trabajo predominan óxidos y espinelas las cuales pueden aportar oxígeno en las estructuras. Dado el mecanismo radicalario y de escisiones de cadena, el cual aporta especies con densidades de carga como $H^{e(+)}$ y $C^{e(-)}$ en la estructura del

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

polímero, estas especies podrían interaccionar con oxígenos lábiles de red y los sitios ácidos de los catalizadores llevando a la formación de grupos OH terminales, según el esquema detallado en la **Figura 6.11**.

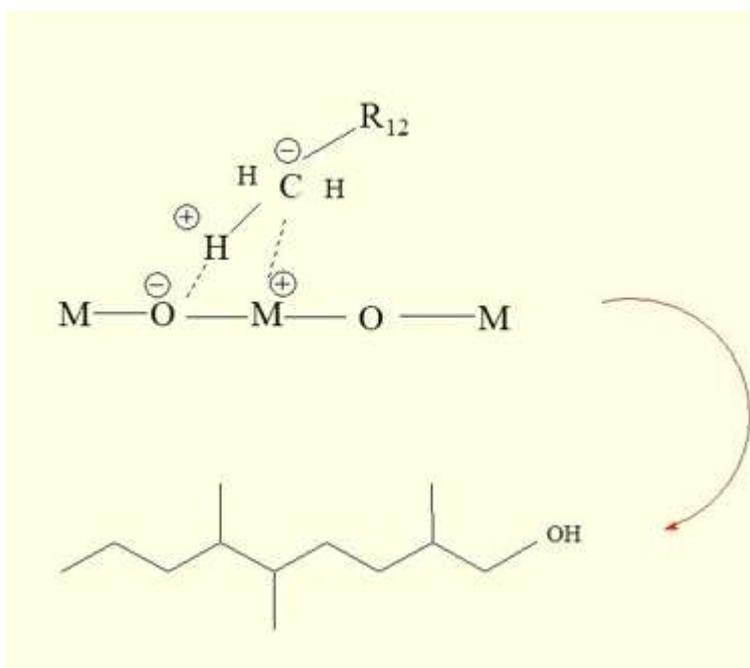


Figura 6.11: Esquema de un posible mecanismo de formación de alcoholes terminales en la pirólisis de polipropileno, a partir de distintas estructuras en la red del catalizador tales como oxígenos lábiles (O^-) y sitios ácidos (M^+).

Por lo tanto, una hipótesis plausible en la formación de los compuestos observados se debe al rol fundamental que cumplen los sitios ácidos, sitios redox y las vacancias de oxígeno en la estructura del catalizador para este mecanismo. De los análisis por XPS de estos catalizadores se observó una tendencia a aumentar las vacancias de oxígeno: 56% (LX1), 64% (LX3), 70% (NCM), que junto a una mayor concentración de metales como Mn y Co que podrían aportar pares redox (Mn^{3+}/Mn^{4+} , Co^{3+}/Co^{2+}), se podría explicar la tendencia observada al craqueo (GRO+K):



Se debe destacar las diferencias en la distribución del craqueo entre LX1 y LX3 (**Figuras 6.1 y 6.2**), donde LX3 presenta un aumento en la fracción de C10-C18, posiblemente debido al rol de una mayor cantidad de metales como Li, Co y Mn presentes respecto de LX1.

Lou et al. [14], estudiando la pirólisis de PP usando carbón activado dopado con distintos metales Ni, Fe y Co, señala que la interacción de sinergia entre Ni-Co puede catalizar la descomposición de los componentes C12-C20, y principalmente de C20 al reducir la energía de activación requerida para romper los enlaces C-C, dando lugar a una mayor capacidad de craqueo.

Respecto del efecto del manganeso para esta reacción, en la bibliografía no se encuentra mucha información sobre pirólisis catalítica utilizando este metal en la composición del catalizador. Kim et al. [15] realizaron un estudio de la pirólisis de PP a 600°C con arenas enriquecidas en Mn (5-

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

10% p/p), hallando un aumento en la fracción GRO (C6-C9) al aumentar el contenido de Mn, y una selectividad hacia C11 y C13. Estos resultados concuerdan con los observados para el catalizador NCM de mayor proporción de Mn (2,5% p/p).

Con estos resultados se puede concluir que es factible la utilización de catalizadores preparados con solución lixiviada de LIBs en la pirólisis catalítica de residuos de PP, observándose un buen desempeño en el craqueo catalítico con un 82-84% de generación de fracciones livianas de hidrocarburos (GRO + K), y una tendencia a aumentar selectivamente la composición del craqueo hacia compuestos de C10 al aumentar la carga de lixiviado impregnado en el soporte de Al_2O_3 , mientras que para el catalizador NCM se observó una tendencia hacia C11 y C13. Estas diferencias pueden deberse a diferencias en los sitios ácidos y redox presentes, y principalmente a la distribución del tamaño de poros.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Das and P. Tiwari, "The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel," *Waste Manag.*, vol. 79, pp. 615–624, Sep. 2018.
- [2] J. Wang, L. Liu, L. Han, Y. Hu, L. Chang, and W. Bao, "Alumina-supported manganese oxide sorbent prepared by sub-critical water impregnation for hot coal gas desulfurization," *Fuel Process. Technol.*, vol. 110, pp. 235–241, Jun. 2013.
- [3] G. Manos, A. Garforth, and J. Dwyer, "Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene on an Ultrastable-Y Zeolite. Nature of Initial Polymer Reactions, Pattern of Formation of Gas and Liquid Products, and Temperature Effects," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 5, pp. 1203–1208, 2000.
- [4] X. Zhang, H. Lei, G. Yadavalli, L. Zhu, Y. Wei, and Y. Liu, "Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5," *Fuel*, vol. 144, pp. 33–42, Mar. 2015.
- [5] X. Tian *et al.*, "Conversion of low-density polyethylene into monocyclic aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis: Comparison of HZSM-5, H β , HY and MCM-41," *J. Clean. Prod.*, vol. 358, p. 131989, Jul. 2022.
- [6] Y. Sakata, M. A. Uddin, and A. Muto, "Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, no. 1–2, pp. 135–155, Jul. 1999.
- [7] J. Aguado, J. L. Sotelo, D. P. Serrano, J. A. Calles, and J. M. Escola, "Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and amorphous SiO₂ - Al₂O₃," *Energy and Fuels*, vol. 11, no. 6, pp. 1225–1230, 1997.
- [8] L. Ballice and R. Reimert, "Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 41, no. 4, pp. 289–296, Apr. 2002.
- [9] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, and D. Schawaller, "Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 48, no. 2, pp. 93–109, Jan. 1999.
- [10] T. M. Kruse, H. W. Wong, and L. J. Broadbelt, "Mechanistic Modeling of Polymer Pyrolysis: Polypropylene," *Macromolecules*, vol. 36, no. 25, pp. 9594–9607, Dec. 2003.
- [11] J. Scheirs and W. (Walter) Kaminsky, "Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics : converting waste plastics into diesel and other fuels," p. 785, 2006.
- [12] C. A. Fuentes, "Reciclado terciario de residuos plásticos: craqueo catalítico y glicólisis," Oct. 2020.
- [13] J. H. Chan and S. T. Balke, "The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part I. Molecular weight distribution," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 57, no. 2, pp. 113–125, Aug. 1997.
- [14] W. Luo *et al.*, "Co-pyrolysis of Chinese herb residue and polypropylene over Ni, Fe, Co and Cu/AC: Co-production and formation mechanism of carbon nanomaterials, liquid oil

6. RESULTADOS PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO

and pyrolysis gas," *Energy*, vol. 244, p. 122634, Apr. 2022.

- [15] J. M. S. S. H. Kim, S. H. Baek, R. Lee, S. J. Park, "A Study on Catalytic Pyrolysis of Polypropylene with Mn/sand," 3, 2023.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Mediante el tratamiento hidrometalúrgico con ácido HNO_3 se recuperó una solución con los metales que conforman el cátodo de LIBs: Ni, Co, Mn y Li. Con estas soluciones se prepararon una serie de catalizadores soportados sobre Al_2O_3 , y otra serie sobre el mismo soporte dopado con distintos porcentajes de Ce. Asimismo, se prepararon catalizadores a partir de sales comerciales con nitratos de cada uno de los metales, y LiCl también con los soportes mencionados.

Se constató mediante diversas técnicas de caracterización buenas propiedades texturales y la presencia de diversas fases estables de los metales en este soporte. Los catalizadores impregnados con lixiviado presentaron una morfología particular en su superficie (determinada por SEM), asociada a una fase del litio con el soporte, que podría tener alguna actividad catalítica.

Los catalizadores preparados fueron evaluados en la reacción de reformado seco de metano a bajas temperaturas (600°C), presentando valores de conversión comparables a los reportados en la bibliografía para sistemas catalíticos y condiciones similares. Se destaca, entre los sólidos preparados a partir de los lixiviados, la actividad catalítica de los de mayor concentración, LX3c ($X_{\text{CH}_4}=46\%$, $X_{\text{CO}_2}=43\%$, $\text{H}_2/\text{CO}=0,91$) y LX3 ($X_{\text{CH}_4}=39\%$, $X_{\text{CO}_2}=48\%$, $\text{H}_2/\text{CO}=0,87$), y en el caso de los comerciales el denominado NCM fue el que presentó el mejor desempeño para el reformado a 600°C ($X_{\text{CH}_4}=55\%$, $X_{\text{CO}_2}=58\%$, $\text{H}_2/\text{CO}=0,94$).

El dopado del soporte con Ce logró mejorar la actividad catalítica de forma notable en los preparados con lixiviado. Se observó que el dopado con hasta 3% p/p de nitrato de cerio en el soporte, logró aumentar la conversión de metano en hasta un 50%.

Para el caso de los catalizadores preparados con sales comerciales y soporte dopado con cerio se observó una mejora en la conversión de metano, pero un bajo desempeño en la conversión de CO_2 , lo que indicaría reacciones secundarias. Entre las explicaciones es posible un efecto negativo debido al orden de impregnación de los metales (principalmente a las interacciones entre el Ce y Li) que pudieran haber afectado a la dispersión y fases de los demás metales durante la calcinación.

En la comparación de estos catalizadores con las condiciones de alta temperatura normalmente estudiadas en la reacción de reformado seco de metano, se preparó un catalizador con lixiviado y soporte dopado con cerio, calcinado a 800°C y evaluado en el reformado a la misma temperatura. Se estudió su desempeño catalítico por 30 h, hallándose al principio elevadas conversiones ($X_{\text{CH}_4}=98\%$, $X_{\text{CO}_2}=85\%$, a las 5 h), pero una rápida caída de la actividad a partir de las 10 h de reacción. Entre las explicaciones a este resultado, podría deberse a un problema por sinterizado de las partículas de Ni^0 , debido a la mayor temperatura y a un efecto negativo de las fases de espinela formadas a 800°C que pudieran haber afectado la dispersión de las mismas.

7. CONCLUSIONES – Dubois Franco

El estudio de estos catalizadores en la pirolisis térmica de polipropileno (PP), a partir de un reactor de dos etapas, permitió obtener interesantes resultados que abren otro campo de aplicación posible para los metales recuperados de LIBs.

Los principales resultados encontrados muestran que en la pirolisis térmica de PP predominan los cortes pesados (94% Diesel) y el resto Kerosene. La incorporación de un sólido en el reactor catalítico, implica ya un craqueo de la corriente previamente pirolizada vía térmica. Así el caso del soporte de Al_2O_3 utilizado genera una proporción de Naftas (24%). Esto puede explicarse por su marcado carácter ácido.

El dopado de este soporte con metales de transición como Ni, Co y Mn genera una mayor proporción hacia cortes livianos y aumentando considerablemente la cantidad de Kerosene y de GRO principalmente (catalizador NCM) con valores totales cercanos al 85%.

En los catalizadores obtenidos mediante el lixiviado se observa una tendencia a disminuir la proporción de GRO al aumentar el porcentaje de metales impregnados.

El aumento del craqueo de las moléculas generadas en la pirolisis térmica del PP a partir de los catalizadores impregnados con lixiviado y con sales comerciales de Ni, Co y Mn se puede fundamentar en la sinergia de la cantidad de sitios ácidos presentes, y principalmente en la distribución del tamaño de poros de cada catalizador. Al aumentar la cantidad de lixiviado sobre el soporte, se observó una mayor selectividad hacia compuestos de C10, mientras que en el caso del catalizador NCM de sales comerciales se observó un aumento de compuestos de C11 y C13.

En la fracción líquida recolectada se encontraron entre otros compuestos: 2-metil butano; 2,2-dimetilbutano; 2-metilpentano; 2,3,4-trimetilpentano; 2-dimetil-1-hepteno; 2,4-dimetil heptano, y alcoholes como 2-metil-1-hexadecanol; 3,7,1-trimetil-1-dodecanol y 3-etil-1-decanol. La formación de los HC generados en el craqueo, como señalan diferentes autores, mantienen una estructura similar al PP, aunque la presencia del catalizador lleva a cortes de C6 y C7 que no se obtuvieron en la pirolisis térmica (0% de GRO).

Por otro lado se detectaron alcoholes terminales que podrían ser atribuidos por un lado, a enlaces peróxido (-O-O-) originados por una contaminación por oxígeno durante el proceso de polimerización, o bien como se postula como hipótesis a partir de los óxidos y espinelas formadas que colaboran aportando oxígeno de red, dado que el mecanismo de pirolisis es radicalario y por escisiones de cadena, el cual aporta especies $\text{H}^{\text{e}(+)}$ y $\text{C}^{\text{e}(-)}$ con densidades de carga que pueden interaccionar con el catalizador.

En base a los objetivos planteados para este trabajo, se logró la recuperación de metales valiosos contenidos en baterías ión-Li agotadas, mediante una técnica relativamente simple. Estos metales pudieron ser utilizados en la preparación de catalizadores sólidos y evaluados en las reacciones de reformado seco de metano y la pirolisis catalítica de polipropileno, ambas de gran interés ambiental. Los resultados hallados nos permiten aportar alternativas al reciclado de este tipo de materiales complejos. Como se explicó, las LIBs son dispositivos con un uso ubicuo y cada vez mayor en nuestra sociedad, por lo que buscar alternativas que revaloricen los materiales que los componen es de gran importancia socioambiental: ya sea por cumplir los lineamientos de la Economía Circular como en la disminución del impacto ambiental asociado a la mala disposición de estos materiales, así como en el impacto de la minería para su obtención, como en el caso de las terribles desigualdades relacionadas con la minería del cobalto en el caso del Congo.

A futuro se plantea:

Realizar ensayos modificando las condiciones para el reformado seco de metano, en cuanto al efecto de la velocidad espacial, la temperatura de reacción y composición de los gases de alimentación.

7. CONCLUSIONES – *Dubois Franco*

Estudiar la distribución de especies como Mn^{3+} , Mn^{4+} y Co^{3+} por medio de técnicas como EXAS.

En cuanto a la pirolisis de PP se plantea cuantificar la fracción gaseosa más volátil generada, y estudiar teóricamente el proceso de pirolisis sobre los sólidos para comprender la formación de alcoholes observada.