UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación de la actividad catalítica de una muestra de *la Dunita de Medellín* en la generación de productos con valor agregado a partir de glicerol

Paola Andrea Villegas Bolaños

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2020

Evaluación de la actividad catalítica de una muestra de *la Dunita de Medellín* en la generación de productos con valor agregado a partir de glicerol

Paola Andrea Villegas Bolaños

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Doctor en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de los Materiales

Director (a):

Ph.D. Ludovic Dorkis

Codirector (a):

Ph.D. Marco Antonio Márquez Godoy

Línea de Investigación:

Geocatálisis

Grupo de Investigación:

Catálisis y nanomateriales
Mineralogía aplicada y bioprocesos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2020

Crecer implica aprender y enseñar,

dar y recibir,

comprender y expresar,

ceder y exigir,

lo anterior, en equilibrio establece el bienestar.

Gracias por esta lección.

Dedicado a mi familia, quienes me apoyaron y esperaron

con amor y comprensión.

Los amo.

Agradecimientos

A mi esposo y mi hijo, mis padres y hermanos quienes me apoyaron y comprendieron mi ausencia y mi silencio.

A mis amigos Paula, Omar, Andrea, Nancy, José, Martha quienes guiaron mi camino desde lo académico y lo espiritual.

A mis tutores Ludo y Marco por su confianza y guía.

A mis compañeros de laboratorio John Fredy, Edison, Carolina y Yuli, por los aprendizajes compartidos y el apoyo en este proceso.

A los laboratoristas de la Universidad Nacional, Mery, Juan José, Fernando, Jaime por el tiempo, las ideas y el apoyo técnico.

A mis amigos de la U, Natalia, Luis Miguel, Guillermo, Benjamin, Efraín, Sara, Tatiana, por el tiempo compartido.

A los profesores Omar Gutierrez, Jair Gaviria y Juan Meza por tender su mano en los momentos de dificultad.

A la profesora Catherine Batiot Dupeyrat y al equipo de trabajo en *el Institut de chimie des milieux et materiaux* de la Universidad de Poitiers, Francia.

Al grupo de investigación QUIREMA de la Universidad de Antioquia por su colaboración: Mauricio, Angélica, Natalia, Rubén.

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación MinCIENCIAS por la financiación a través del programa Créditos condonables para la formación doctoral en Colombia.

Resumen

El potencial catalítico de la *dunita de Medellín* calcinada a 1200°C y reducida a 900°C fue evaluado mediante dos técnicas catalíticas: el reformado de glicerol con vapor convencional y mediante el acoplamiento a plasma no térmico (NTP). En el método convencional se encontró que la presencia de la *dunita de Medellín* calcinada incrementa la conversión de glicerol de 58%, sin catalizador, a 97% a 600°C, y facilita la generación de gas de síntesis con una relación de H_2/CO de 1.1 y 1.5 con temperaturas de reacción de 700° y 800°C respectivamente, con conversión de glicerol del 100% y sin depósitos de coque, favoreciendo la producción de H_2 y CO_2 con bajos contenidos de CH_4. La temperatura de reacción determinó la formación de productos en fase líquida a 600°C, con tendencia a la formación de productos de deshidrogenación del glicerol, especialmente por el hidroxilo terminal.

En cuanto al reformado de glicerol con vapor acoplado a plasma no térmico, se encontró que se formó una atmósfera oxidativa en el proceso de descomposición del glicerol y que este proceso podría llevarse a cabo vía radicales OH. La deshidrogenación inducida por el mineral calcinado acoplado a NTP se desarrolló principalmente sobre el hidroxilo secundario. Bajo condiciones de reacción de 200°C, 0.8 W de potencia, 3 kHz de frecuencia y un volumen activo de 0.55 cm^3, se obtuvo dihidroxiacetona, ácido succínico y ácido fórmico con selectividades de 14%, 14% y 8.2% respectivamente, con una conversión de glicerol de 52%, mientras que las selectividades obtenidas sin catalizador fueron menores al 6%.

Finalmente, este estudio permitió establecer que es posible generar un geocatalizador a partir de la *dunita de Medellín* bajo las condiciones empleadas en este trabajo, para el reformado de glicerol con vapor por catálisis convencional o acoplada a plasma no térmico, siendo estas alternativas viables e interesantes para la valorización del glicerol hacia productos en fase gaseosa o líquida. Sin embargo, es necesario establecer condiciones

óptimas para la obtención de gas de síntesis y/o de los productos condensados mencionados. Además, es importante plantear estudios centrados en dilucidar los mecanismos por los cuales los compuestos de Fe activos en el mineral calcinado (hematita, olivino y magnetita) desempeñan su rol en la descomposición del glicerol, con el objetivo de mejorar el geocatalizador y hacerlo más selectivo, aprovechando la capacidad del material para mitigar los depósitos de coque, característica observada mediante catálisis convencional.

Palabras clave: olivino, geocatálisis, reformado con vapor, valorización de glicerol, plasma no térmico.

Evaluation of the catalytic activity of a sample of Dunite from Medellín in the generation of value-added products from glycerol

Abstract

The catalytic potential of the calcined *dunite from Medellin* was evaluated by two catalytic techniques, one of them, the conventional decomposition of glycerol by steam reforming, and the other, by non-thermal plasma (NTP) coupling. In conventional catalysis, it was found that the presence of calcined *dunite from Medellin* increases the conversion of glycerol from 58%, without catalyst, to 97% at 600°C, and facilitates the generation of synthesis gas with an H_2/CO ratio of 1.1 and 1.5 (reaction temperatures of 700°C and 800°C respectively), with 100% glycerol conversion and no coke deposits, favoring the production of H_2 and CO_2 with low CH_4 contents. The reaction temperature determined the formation of liquid phase products at 600°C, with a tendency to the formation of glycerol dehydrogenation products, especially by the terminal hydroxyl.

As for the reforming of glycerol with steam coupled to non-thermal plasma, it was found that an oxidative atmosphere was formed in the glycerol decomposition process, and that this process could be carried out via OH radicals. The dehydrogenation, induced by the calcined mineral coupled to NTP, was developed mainly on the secondary hydroxyl. Under reaction conditions of 200°C, 0.8 W of power, 3 kHz frequency and an active volume of

0.55 cm3, dihydroxyacetone, succinic acid and formic acid with selectivities of 14%, 14% and 8.2% respectively were obtained with a conversion of 52% glycerol, while the selectivities obtained without a catalyst were less than 6%.

Finally, this study allowed us to establish that it is possible to generate a geocatalyst from the *dunite from Medellin* under the conditions used in this work, for the reforming of glycerol with steam by conventional catalysis or coupled to non-thermal plasma, being these alternatives viable and interesting for the valorization of glycerol towards products in gas or liquid phase. However, it is necessary to establish optimal conditions for obtaining synthesis gas and/or the aforementioned condensed products. It is also important to propose studies focused on elucidating the mechanisms by which the active Fe compounds in the calcined mineral (hematite, magnesioferrite and magnetite) play their role in the decomposition of glycerol, in order to improve the geocatalyst performance and selectivity, taking advantage of the capacity of the material to mitigate coke deposits, characteristic observed by conventional catalysis.

Key words: olivine, geocatalyst, steam reforming, glicerol valorization, non-termal plasma.

Contenido

Pág.

Resumen **5**

Lista de figuras **9**

Lista de tablas **11**

Lista de abreviaturas **13**

Introducción **14**

1. Capítulo: Olivino y sus aplicaciones catalíticas **21**
1.1 Olivino: generalidades 21
1.2 Olivino perteneciente a *la Dunita de Medellín* 22
1.3 El olivino en la descomposición de alquitranes 23
1.4 El rol del hierro y sus compuestos en la actividad catalítica de olivinos 24

2. Capítulo: Valorización de glicerol mediante reacciones catalíticas **28**
2.1 Glicerol como subproducto industrial 28
2.2 Valorización de glicerol por medio de catálisis convencional 30
2.2.1 Producción de hidrógeno y gas de síntesis 30
2.2.2 Valorización de glicerol hacia compuestos oxigenados 35
2.3 Valorización de glicerol por medio de catálisis no convencional 37

3. Capitulo: Objetivos **39**
3.1 Hipótesis 39
3.2 Objetivo general 39
3.3 Objetivo específicos 39

4. Capítulo: Caracterización Mineralógica y fisicoquímica **41**
4.1 Introducción 41
4.2 Materiales y métodos 43
4.2.1 Descripción del mineral y preparación de muestras 43
4.2.2 Técnicas instrumentales para la caracterización de la Dunita de Medellín sin ratamiento térmico 44
4.3 Resultados y Discusión 46
4.3.1 Análisis químico por análisis de fluorescencia de rayos X de la Dunita de Medellín sin tratamiento 46
4.3.2 Caracterización por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja de *la Dunita de Medellín* sin tratamiento 46
4.3.3 Caracterización por análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido de *la Dunita de Medellín* sin tratamiento 55
4.3.4 Efecto del tratamiento térmico en *la Dunita de Medellín* 63
4.3.5 Caracterización por espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X de la muestra tratada térmicamente 65
4.4 Conclusiones 72

5. Capítulo: Valorización de glicerol a partir del reformado de glicerol con vapor usando *Dunita de Medellín* como catalizador 74
5.1 Introducción 74
5.2 Materiales y métodos 75
5.2.1 Pretratamiento del mineral 75
5.2.2 Caracterización del mineral 76
5.2.3 Reformado de glicerol con vapor 76
5.3 Resultados y discusión 78
5.3.1 Microquímica de la *Dunita de Medellín*, SEM y Área superficial BET 78
5.3.2 Reducción a temperatura de programada 82
5.4 Catálisis convencional 87
5.4.1 Efecto del catalizador 87
5.4.2 Efecto de la atmósfera de reacción 91
5.4.3 Caracterización del catalizador después de reacción 94
5.5 Conclusiones 95

6. Capítulo: Síntesis catalítica de productos con valor agregado a partir de glicerol, asistido por plasma no térmico 97
6.1 Introducción 97
6.2 Sección Experimental 99
6.2.1 Reactor tubular DBD 99
6.3. Resultados y discusión 102
6.3.1 Efecto de la potencia suministrada 103
6.3.2 Efecto de la longitud del electrodo externo 106
6.3.3 Efecto de la composición del gas 111
6.3.4 Efecto del catalizador 116
6.4. Conclusiones 122

7. Conclusiones y recomendaciones 125

8. Bibliografía 129

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Estructura ortorrómbica de la forsterita. Mg1: sitio M1 y Mg2: sitio M2. 22
Figura 2-1: Consumo de glicerol en la industria. 29
Figura 2-2: Rendimiento de H_2 para diversos catalizadores empleados en reformado con vapor. 34
Figura 2-3: Productos de oxidación de glicerol. 36
Figura 4-1: Localización de la *Dunita de Medellín.* 42
Figura 4-2: Minerales encontrados en *la Dunita de Medellín* por medio de difracción de rayos X. 47
Figura 4-3: Identificación por espectroscopía infrarroja de los grupos de minerales presentes en las muestras de *la Dunita de Medellín.* 49
Figura 4-4: Deconvolución de la zona de estiramientos Si-O y M-O entre 1400 y 400 cm^{-1} del espectro infrarrojo para las muestras de l*a Dunita de Medellín.* 52
Figura 4-5: Resultados de la deconvolución del espectro infrarrojo de *la Dunita de Medellín*: Región de estiramiento del enlace OH. 54
Figura 4-6: Efecto de la temperatura sobre una muestra de *la Dunita de Medellín* por medio de análisis termogravimétrico. 57
Figura 4-7: DSC de la muestra D1 de *la Dunita de Medellín.* 59
Figura 4-8: DSC de la muestra D2 de *la Dunita de Medellín.* 60
Figura 4-9: DSC de la muestra D3 de *la Dunita de Medellín.* 62
Figura 4-10: DSC de la muestra D4 de *la Dunita de Medellín.* 62
Figura 4-11: DSC de la muestra D5 de *la Dunita de Medellín.* 64
Figura 4-12: Efecto del tratamiento térmico a 1200°C en el olivino de *la Dunita de Medellín.* 65
Figura 4-13: Efecto del tratamiento térmico en la zona de estiramiento Si-O-Si por deconvolución de espectros FTIR. 67
Figura 4-14: Efecto del tratamiento térmico en la zona de estiramientos enlaces M-O y Si –O por deconvolución de espectros FTIR. 68
Figura 4-15: Difractogramas del olivino de *la Dunita de Medellín* natural y tratado térmicamente. 70
Figura 5-1: Esquema experimental para el reformado de glicerol con vapor por medio de catálisis convencional 77
Figura 5-2: SEM/EDX de la muestra D1 de la *Dunita de Medellín.* 79
Figura 5-3: Mapa composicional distribución del Fe en la *Dunita de Medellín.* 79
Figura 5-4: SEM/EDX del mineral después del tratamiento térmico a 1200°C, muestra CD1 80
Figura 5-5: Presencia de óxidos de Fe generados por el tratamiento térmico a 1200°C, muestra CD1 81
Figura 5-6: Cambios en los eventos de reducción del Fe, por efecto del tratamiento térmico en la *Dunita de Medellín.* 83

Pág.

Figura 5-7: Deconvolución de la curva de reducción a temperatura programada de la Dunita de Medellín sin tratamiento, R^2 0.997 84
Figura 5-8: Deconvolución de la curva de reducción a temperatura programada de la *Dunita de Medellín* calcinada a 1200°C, R^2 0.995 86
Figura 5-9: Efecto de la presencia del catalizador en la descomposición del glicerol a diferentes temperaturas. 89
Figura 5-10: Mecanismo de deshidratación del glicerol por reformado de vapor catalizado con Pt/SiO_2. 92
Figura 5-11: Efecto de la atmósfera de reacción sobre los productos en fase gaseosa generados por la descomposición del glicerol a diferentes temperaturas. 93
Figura 5-12: Análisis termogravimétrico del catalizador CD1 a diferentes temperaturas y atmósferas de reacción. Tiempo de reacción: 1 hora. 94
Figura 6-1: Diagrama esquemático de la configuración del montaje con reactor de plasma tipo DBD. 100
Figura 6-2: Efecto de la potencia depositada en la transformación de glicerol sin catalizador. Condiciones experimentales: Gas de arrastre: He; Volumen activo: 1.11 cm^3. 104
Figura 6-3: Efecto de la longitud del electrodo externo en la conversión de glicerol por Plasma DBD. Condiciones: Gas de arrastre: He; Frecuencia: 3 kHz. 107
Figura 6-4: Efecto del electrodo externo sobre los productos gaseosos por Plasma DBD. Condiciones: Gas de arrastre: He; Frecuencia: 3 kHz. 108
Figura 6-5: Efecto de la potencia depositada en productos en fase líquida. Condiciones experimentales: Gas de arrastre: He; Frecuencia: 3 kHz; Longitud de electrodo externo: 4.9 cm. 110
Figura 6-6: Efecto de la composición de gas sobre productos en fase líquida. Condiciones experimentales: Frecuencia: 3 kHz; Longitud de electrodo externo: 4.9 cm. 112
Figura 6-7: Mecanismo 1,2 deshidratación de glicerol 115
Figura 6-8: Efecto de la potencia. Balances de carbono de los productos en fase gaseosa y líquida en Plasma DBD acoplado al catalizador sobre la transformación de glicerol. Frecuencia: 3kHz Gas: He Tiempo de Reacción: 3 horas. 117
Figura 6-9: Comparación de la selectividad de productos fase líquida por Plasma DBD con y sin catalizador. Potencia 0.8W Frecuencia: 3kHz Gas: He Tiempo de Reacción: 3 horas. 119
Figura 6-10: Efecto del gas formador de plasma. Balances de carbono de los productos en fase gaseosa y líquida en Plasma DBD acoplado a CD1. Potencia: 0.8W Frecuencia: 3 kHz Tiempo de Reacción: 4.5 horas. 120

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1: Propiedades fisicoquímicas del mineral olivino. 22
Tabla 1-2: Algunos estudios acerca del olivino en la descomposición de alquitranes..... 25
Tabla 2-1: Propiedades fisicoquímicas del glicerol a 20ºC 28
Tabla 2-2: Posibles reacciones en el reformado con vapor de glicerol. 31
Tabla 2-3: Estudios del reformado con vapor para la producción de hidrógeno a partir de glicerol..... 33
Tabla 4-1: Aspecto y localización de las muestras tomadas del cuerpo de *la Dunita de Medellín.*..... 44
Tabla 4-2: Análisis químico mediante FRX de las muestras de la Dunita de Medellín.... 46
Tabla 4-3: Análisis semi-cuantitativo del refinamiento *Rietveld* de las muestras de la *Dunita de Medellín* sin tratamiento térmico, porcentaje peso..... 48
Tabla 4-4: Máxima pérdida de masa de la muestra de *Dunita de Medellín*. 55
Tabla 4-5: Composición de la muestra de *Dunita de Medellín* calcinada a 1200°C..... 72
Tabla 5-1: Análisis microquímico semicuantitativo de la muestra D1 de la *Dunita de Medellín* 79
Tabla 5-2: Análisis microquímico semicuantitativo de la muestra CD1..... 80
Tabla 5-3: Área superficial de olivinos estudiados para aplicación catalítica. 82
Tabla 5-4: Conversión de glicerol (%) y porcentaje de balance de C obtenidos en el reformado de glicerol con vapor a diferentes temperaturas y atmósferas de reacción.... 88
Tabla 5-5: Selectividad de productos en fase líquida del reformado de glicerol con vapor a 600°C. Atmósfera: Ar..... 91
Tabla 5-6: Selectividad de productos en fase líquida del reformado de glicerol con vapor catalizado con CD1 a 600°C a diferentes atmósferas de reacción. 93
Tabla 6-1: Tiempo de residencia y volumen de descarga para cada longitud de electrodo externo testeada.....100
Tabla 6-2: Posibles reacciones planteadas para la descomposición de glicerol mediante NTP.....102
Tabla 6-3: Efecto del poder depositado mediante DBD-Plasma en productos en fase líquida y gaseosa a partir de glicerol sin catalizador.....106
Tabla 6-4: Efecto de la potencia depositado en productos en fase liquida. Condiciones: Gas de arrastre: He; Frecuencia: 3 kHz.....109
Tabla 6-5: Efecto de la composición del gas en la transformación de glicerol. Condiciones experimentales: Longitud del electrodo externo: 4.9 cm, Frecuencia: 3 kHz; Potencia de descarga: 0.8 W 114
Tabla 6-6: Efecto de la potencia en Plasma DBD acoplado a CD1 sobre la transformación de glicerol. Frecuencia: 3kHz Gas: He Tiempo de Reacción: 3 horas. ..118
Tabla 6-7: Efecto del gas formador de plasma DBD-plasma acoplado a CD1. Potencia: 0.8 W Frecuencia: 3 kHz Tiempo de Reacción: 4.5 horas. 121

Pág.

Tabla 6-8: Efecto del tiempo de reacción plasma DBD-plasma acoplado a CD1 sobre la transformación de glicerol. Potencia: 0.8 W Frecuencia: 3.kHz Gas: He..... 122

Lista de abreviaturas (Siglas en inglés)

Abreviatura	Término
BET	Área superficial por el método de Brunauer, Emmett y Teller
BDE	Energía de disociación de enlace
DBD	Descarga de barrera dieléctrica
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Derivada del análisis termogravimétrico
EDX	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
FID	Detector por ionización de llama
FTIR	Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier
GC	Cromatografía Gaseosa
HPLC	Cromatografía Líquida de alto desempeño
NTP	Plasma no térmico
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TCD	Detector de conductividad térmica
TGA	Análisis termogravimétrico
TPR	Reducción a temperatura programada
XRD	Difracción de rayos X
XRF	Fluorescencia de rayos X

Introducción

Colombia posee una gran diversidad de ambientes geológicos, lo que le permite contar con una alta variedad de minerales que actualmente se explotan y comercializan tanto a nivel nacional como internacional. Son muchas las industrias que se benefician, las empresas metalúrgicas y de construcción son algunos ejemplos [1]. El Gobierno Nacional de Colombia estableció algunos minerales colombianos como estratégicos para el desarrollo del país [2], demostrando así la importancia de emprender investigaciones que aporten nuevas oportunidades e involucren a los minerales colombianos.

En este grupo de minerales se encuentra el olivino, una solución sólida conformada por forsterita (Mg_2SiO_4) y fayalita (Fe_2SiO_4) [3]. Actualmente el olivino se emplea en metalurgia, construcción, entre otros sectores de la economía nacional [4]. La *dunita de Medellín,* esencialmente olivino magnésico, fue estudiada hace algunos años con el interés de plantear la posibilidad de extraer platino y paladio [3]. Sin embargo, el conocimiento de sus propiedades físicas y químicas, además de su bajo costo, aumentaron el interés de estudiar el olivino como material de reemplazo para las dolomitas en procesos de gasificación de biomasa, encontrando además, que el olivino posee actividad catalítica [5], [6]. Varios estudios señalan que el Fe, es el elemento catalíticamente activo en el olivino; sin embargo se conoce que dependiendo del tipo de compuesto o fase que contenga Fe es posible catalizar diferentes tipos de reacciones, por ejemplo se reporta que la hematita, α-Fe_2O_3, es usada en la conversión de NOx y hollín (*soot*) [7]; Fe_3O_4 es un buen catalizador para las reacciones de *water-gas shift,* el FeC es el componente activo en la síntesis de *Fischer–Tropsch* y que el Fe permite la descomposición de alquitranes y favorece la reacción de Boudouard [8].

Investigaciones desarrolladas en los últimos años que buscan aprovechar subproductos industriales de bajo costo, como el glicerol crudo generado por la industria del biodisel, han permitido considerarlo como un recurso con alto potencial para la generación de diversos productos comercialmente viables, como el hidrógeno y el gas de síntesis [9], [10], entre otros, mediante procesos catalíticos que inducen por ejemplo, reacciones de oxidación, polimerización, hidrogenólisis, deshidratación, eterificación, esterificación y transesterificación [11], [12], utilizando diversos metales como fases activas.

Los mencionados procesos de oxidación y deshidratación [11], [12], y los procesos de reformado [13]–[15]; se pueden llevar a cabo catalíticamente en fase gaseosa o líquida, no obstante, los principales problemas encontrados son las altas temperaturas o bajas presiones de reacción, la desactivación del catalizador por formación de coque, especialmente a altas temperaturas, o bien su envenenamiento [16], [17].

Una posible solución para los inconvenientes mencionados es implementar la técnica de plasma no térmico (*Non thermal plasma*, NTP), que consiste en la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico de gran magnitud entre dos electrodos que interactúan con los reactivos. Esto resulta en un ambiente altamente reactivo y favorable para varias aplicaciones, especialmente, por la posibilidad de trabajar a bajas temperaturas y presión atmosférica [18]. Además, se reporta que la adaptación de la técnica NTP a nivel industrial es viable [19], [20].

Por estas razones, y conociendo que la problemática de la creciente industria del biodiesel es la generación de una considerable cantidad de glicerol crudo como subproducto, este estudio plantea proporcionar una posible alternativa ambiental y una propuesta de economía circular para la industria del biodiesel mediante la valorización del glicerol, además de la valorización de minerales colombianos a partir de nuevo conocimiento en el área de catálisis. Para ello, se caracterizó fisicoquímicamente una muestra de la *dunita de Medellín,* se realizó un proceso de adaptación del mineral y se lo evaluó catalíticamente a través del reformado con vapor de glicerol utilizando las técnicas de catálisis convencional y acoplada a plasma no térmico, con el fin de evaluar el efecto de compuestos de hierro presentes en el olivino de la *dunita de Medellín* en la síntesis de productos con valor agregado a partir de glicerol. Para lograr una presentación adecuada de la información, este documento se ha dividido en 6 capítulos tal como se indica a continuación.

El capítulo 1 presenta generalidades del olivino como composición química, estructura cristalina, propiedades fisicoquímicas, principales aplicaciones, especificaciones del olivino perteneciente a la *dunita de Medellín* y los antecedentes sobre la actividad catalítica del olivino.

El capítulo 2 trata generalidades del glicerol, estructura y propiedades fisicoquímicas, fuentes de obtención, panorama como subproducto industrial, productos de interés a partir de glicerol y opciones de valorización mediante catálisis convencional y no convencional.

Por su parte, en el capítulo 3 se enuncia la hipótesis, los objetivos generales y específicos, propuestos como base para el desarrollo del presente trabajo.

Además, en el capítulo 4 se presenta la caracterización de la *dunita de Medellín* y las diferentes técnicas empleadas para ello, la descripción del material, las metodologías de preparación de muestras y el efecto de tratar el mineral térmicamente.

En el capítulo 5 se expone la metodología y técnicas empleadas para evaluar el efecto catalítico de la *Dunita de Medellín* en la valorización de glicerol a través del reformado de glicerol con vapor.

El capítulo 6 se enfoca en el efecto del plasma no térmico en la síntesis catalítica de productos con valor agregado a partir de glicerol, y el análisis de factores como la potencia depositada, la longitud de electrodo externo, la composición del gas y la presencia del catalizador.

Finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones basadas en el análisis de los resultados obtenidos en esta investigación y las perspectivas de este estudio.

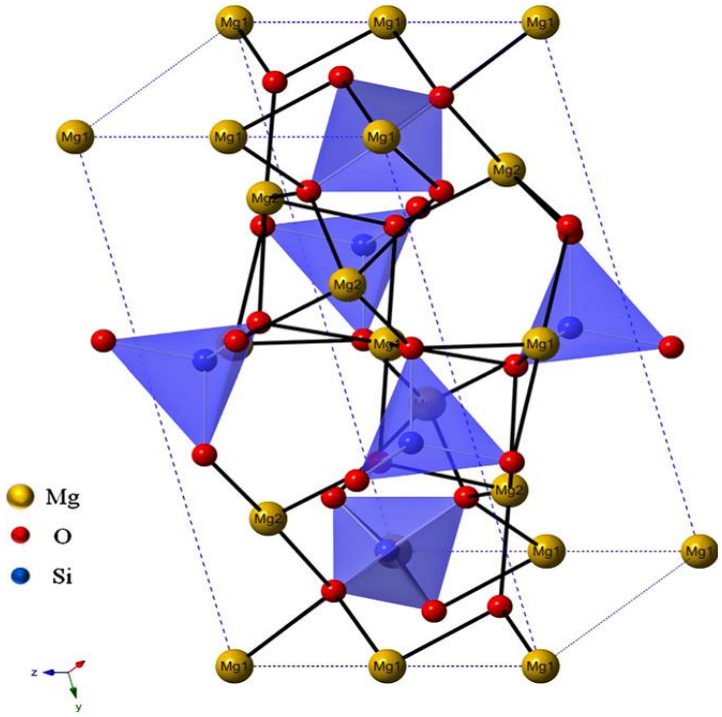
1. Capítulo: Olivino y sus aplicaciones catalíticas

1.1 Olivino: generalidades

El olivino es un mineral encontrado en abundancia en el manto terrestre [21], esta solución sólida es un ortosilicato de hierro y magnesio, ($(Mg, Fe)_2SiO_4$), la cual presenta una relación de hierro y magnesio que varía según las proporciones de los dos componentes: forsterita (Mg_2SiO_4) y fayalita (Fe_2SiO_4) [22]. Este mineral cristaliza en el sistema ortorrómbico en el que tres cationes de coordinación octahédrica: hierro (Fe^{+2}) o magnesio (Mg^{+2}) están enlazados con un átomo de oxígeno del tetraedro de silicato [23]. Como se observa en la Figura 1-1, la estructura cristalina de la forsterita presenta dos tipos de espacios octahédricos, unos denominados sitios M1 localizados en centros simétricos y otros localizados en planos de reflexión llamados sitios M2. En la fayalita, por ejemplo, el átomo de hierro, Fe^{2+}, al tener mayor radio iónico que el átomo de magnesio, Mg^{2+}, tiene preferencia por los sitios M2, [24].

El olivino ha sido reconocido por su alta resistencia térmica y estabilidad química, algunas propiedades físicoquímicas de este mineral son mostradas en la Tabla 1-1. Las principales aplicaciones del olivino son como material para la fundición de alto horno (87%), refractarios (7%) y en procesos de *sand blasting* (6%), los sectores de la construcción y la industria del acero también lo emplean [4].

Figura 1-1: Estructura ortorrómbica de la forsterita. Mg1: sitio M1 y Mg2: sitio M2.



Fuente: Tomado de [24]

Tabla 1-1: Propiedades fisicoquímicas del mineral olivino.

Propiedad	Valor
Punto de fusión (°C)	1760
Densidad relativa (g/cm^3)	3.3
Dureza de Mohs	6.5-7.0
Naturaleza	Básico
Sistema cristalino	Ortorrómbico

Fuente: Tomado de [4]

1.2 Olivino perteneciente a *la Dunita de Medellín*

Debido a la gran diversidad geológica colombiana, el país cuenta con una alta variedad de minerales. Carbón mineral, arena, arcilla, grava, caliza, sal, silicatos de magnesio, roca fosfórica, dolomita, feldespato, son algunos ejemplos. Además, metales como el oro, plata, platino y concentrados de cobre, hierro, plomo y ferroníquel, los cuales actualmente se explotan y comercializan. A nivel nacional, la demanda se concentra en la fabricación de productos metalúrgicos básicos y la construcción, y se exporta carbón principalmente [1].

Desde el punto de vista de la geoquímica es posible que los minerales encontrados en el suelo colombiano contengan fases activas que podrían ser aplicadas en diversos procesos catalíticos sin la necesidad de tratamientos complejos. Como es conocido, el Gobierno Nacional de Colombia en la Resolución 180102 del 30 de enero de 2012, estableció a algunos minerales colombianos como estratégicos para el desarrollo del país entre ellos se menciona: "…Minerales de magnesio y sus minerales asociados, derivados o concentrados…"[2], por lo cual, para el país es importante el desarrollo de investigaciones

con posibilidad de nuevas oportunidades comerciales que involucren a los minerales colombianos.

La *Dunita de Medellín* contiene esencialmente olivino magnésico, una solución sólida conformada aproximadamente por 92% de forsterita (Mg_2SiO_4) y 8% de fayalita (Fe_2SiO_4) [25] y aflora como un cuerpo alargado en la parte oriental del Valle de Aburrá, norte de Bello y en los sectores sur y occidental de San Pedro en el departamento de Antioquia. Ésta ha sido estudiada desde hace algunos años con el interés de plantear la posibilidad de extraer platino y paladio [3]. Además de olivino magnésico, puede presentar un poco de cromita y magnetita, al igual que otros minerales que son producto de la alteración del olivino como clorita, actinolita y serpentinas [25].

1.3 El olivino en la descomposición de alquitranes

Fue a finales de la década del 90, cuando se introdujo la idea de usar a los olivinos como sustitutos de las dolomitas en procesos de gasificación [26]. Esto puede ser evidenciado en la literatura, por el incremento de la cantidad de investigaciones relacionadas con el olivino en procesos de reformado durante esta época. Al principio, la información sobre la aplicación de olivinos en la descomposición de alquitranes fue contradictoria, por ejemplo, Rapagnà, *et al.*, (2000) [26], observaron un buen desempeño de los olivinos al ser utilizados a temperaturas por encima de 800°C, provocando una reducción en promedio del 90% de los alquitranes y presentando una actividad comparable con los materiales como son la dolomita calcinada y ciertas arenas. Sin embargo, Abu El-Rub, *et al.*, (2003) [27] estudiando el olivino para la descomposición del fenol, encontraron que ésta fue alrededor de un 43% menor que al usar dolomita. Corella, *et al.*, (2004) [23] reportaron una baja actividad catalítica del olivino, aproximadamente 1.4 veces menor al compararlo con la dolomita pero reconocieron que produce de 4 a 6 veces menos partículas que las generadas por la dolomita en procesos de gasificación.

Por otro lado, se evidenció a través de la literatura que el uso del olivino en la descomposición de alquitranes requería de procesos de tratamiento térmico, por ejemplo Devi, *et al.*, (2005) [5], compararon la actividad catalítica de dolomita calcinada y olivino adicionado sobre arena y reportaron que la dolomita presentaba mayor actividad catalítica que el olivino, lo cual, puede estar relacionado con la baja porosidad, la poca área

superficial del olivino y la necesidad de pre-tratamiento para activarlo; sin embargo, la remoción de alquitranes reportada en éste estudio fue menor que las encontradas en la literatura. Otra investigación reportó la necesidad de activar el olivino por medio de calcinación durante diez horas para utilizarlo en la degradación de alquitranes [6]. Más detalles de estos estudios pueden observarse en la Tabla 1-2.

1.4 El rol del hierro y sus compuestos en la actividad catalítica de olivinos

La comparación entre la arena, la dolomita calcinada y el olivino natural y calcinado mostró a los investigadores que el proceso de calcinación en el olivino cambia la estructura superficial del mineral y con ello su capacidad para descomponer compuestos orgánicos [5]. Éste fue el comienzo de otra etapa de investigación en la cual fue importante observar e identificar qué compuestos ofrecían al olivino una mayor actividad catalítica, por ejemplo, Devi, *et al.*, (2005) [28] observaron que la calcinación realizada en aire, a 900°C y con diez horas de tratamiento mejoraba la actividad catalítica del olivino cuando se estudiaba la descomposición de naftaleno a 900°C, también notaron que al usar una mezcla de H_2 y CO se inhibía la descomposición de naftaleno en el reformado con vapor y en seco. Además, recomendaron investigar la influencia de las propiedades del material debido al pre-tratamiento.

Desde los primeros estudios, algunos investigadores habían mencionado que la actividad catalítica del olivino podría ser el resultado de la presencia de hierro en su estructura, sin embargo, nadie había intentado resolver esta hipótesis hasta el 2005, cuando Devi, *et al.*, (2005) [6] encontraron que el olivino mejoraba su desempeño como catalizador cuando era tratado térmicamente a 900°C en aire, lo cual generaba una alta cantidad de hierro (III) en la superficie del material; a su vez, notaron que la segregación de hierro se incrementaba a mayor tiempo de tratamiento del olivino, sin embargo, no se distribuía

Tabla 1-2: Algunos estudios acerca del olivino en la descomposición de alquitranes.

Referencia	Origen	Composición	Condiciones de pretratamiento			Condiciones de Reformado		Descomposición %	Tipo de alquitrán/Biomasa
			Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Atmósfera	Temperatura (°C)	Atmósfera		
[5]	Noruega	MgO 49%, SiO_2 41% Fe_2O_3 7%, Al_2O_3 0,5%, Cr_2O_3 0,3%, NiO 0,3%	900	10	Aire	900	H_2O/Ar	80%	Naftaleno
[6]	Noruega	$(Mg_{1.78},Fe_{0.13})SiO_4$	900	10	Aire	900	Vapor	80%	Naftaleno
[23]	Austria	No reportado, calcinado a 1500°C u olivino natural	900	No reportado	Aire	850-900	Aire	Menos que la dolomita y olivino sinterizado	Alquitran/viruta de pino y orujillo
[26]	Austria	MgO 48–50%, SiO_2 39–42%, Fe_2O_3 8–10%	No reportado			>800	Vapor	Menor que la dolomita	Cáscara de almendra
[27]	No reportado	MgO 48,59-50%, SiO_2 41,5-42,5% Fe_2O_3 6,8-7,3%, Al_2O_3 0,4-0,5%, Cr_2O_3 0,2-0,3%, NiO 0,3-0,35%, CaO 0,05-0,10%, MnO 0,05-0,10%	No reportado			700	$CO_2/H_20/N_2$	43,3%	Fenol
						900	$CO_2/H_20/N_2$	100%	

homogéneamente sobre la superficie. Además, determinaron que las especies de hierro cambiaban su estado de oxidación con la calcinación y éstas eran las responsables de la actividad catalítica, sin embargo, la correlación entre estas variables no fue dilucidada.

Otros investigadores decidieron estudiar la influencia sobre el olivino y su capacidad catalítica debida a los cambios en la atmósfera gaseosa en un reactor de lecho fluidizado, la cual era a la vez oxidante y reductora, es así, como con este objetivo, Świerczyński, *et al.*, (2006) [21], estudiaron las variaciones en los compuestos de hierro presentes en el olivino calcinado entre 400-1400°C y encontraron que la oxidación de este material producía principalmente α-Fe_2O_3 a temperaturas por debajo de 1100 °C, y que la contribución de $MgFe_2O_4$ se volvía más importante después de la calcinación entre 1100 y 1400°C; además notaron que no era posible extraer más hierro desde la estructura del olivino a mayores temperaturas debido a que el Fe^{2+} se vuelve más estable causando que una pequeña parte del hierro se reintegre a la estructura del olivino. Rauch, *et al.*, (2006) [29], analizaron dos olivinos similares en composición química y determinaron diferencias en la actividad catalítica para el reformado de alquitranes, las diferencias en actividad estuvieron influenciadas por la presencia de óxidos de hierro en la superficie, la calcinación en aire les permitió extraer el hierro del olivino provocando la generación de óxidos α–Fe_2O_3 y γ- Fe_2O_3. Kuhn, *et al,* (2008) [30] estudiaron la influencia del origen del olivino en la actividad catalítica y encontraron que los olivinos que tienen fases alteradas como las serpentinas proporcionan con mayor facilidad Fe a la superficie al ser calcinadas y establecen que el Fe es el actor principal del incremento de la actividad catalítica. Virginie, *et al.,* (2010) [31] encontraron que el proceso de calcinación a temperaturas menores de 1100°C, conduce a la oxidación de hierro Fe^{2+} en el olivino, hacia las especies con Fe^{3+}, como hematita, α-Fe_2O_3, y magnesioferrita, $MgFe_2O_4$; además establecieron que las fases de hierro y su distribución en la superficie están influenciadas por la temperatura de calcinación. Rapagná, *et al.*, (2011) [26], impregnaron 10% de hierro en el olivino y analizaron su actividad catalítica en el reformado de naftaleno y tolueno, encontrando que pueden descomponerse en 48 y 59% respectivamente, lo que indica que el olivino impregnado con 10% en hierro promueve la actividad para reformado; Virginie, *et al.*, (2012) [32] llegaron a la misma conclusión analizando olivino impregnado al 10% con hierro en un lecho fluidizado dual. Michel, *et al*, (2013) [22] compararon la actividad catalítica de olivino y Ni/olivino encontrando una baja actividad en el reformado de α-metilnaftaleno por

parte del olivino, al contrastarlo con el olivino impregnado con níquel, al cual le atribuyeron su actividad a la presencia de Ni^0 y aleaciones de hierro y níquel. Fredriksson, *et al.*, (2013) [8] estudiaron el olivino y los cambios superficiales en ambientes de reducción y oxidación como a los que puede exponerse en un proceso de gasificación, con lo cual encontraron que las fases activas son el Fe y sus compuestos, entre los que se encuentran $\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 y/o $MgFe_2O_4$. Los autores consideran que los cambios de estado del hierro en la superficie son tan rápidos que este factor influencia drásticamente las propiedades catalíticas del mineral.

Christodoulou, *et al.*, (2013) [33] compararon la actividad catalítica de arena, olivino sin tratamiento y olivino calcinado y encontraron que el olivino calcinado presentó una mayor actividad y por lo tanto, una mejor calidad de *syngas* y producción de hidrogeno. También notaron que el dióxido de carbono es promovido por el olivino calcinado y lo asocian a las reacciones de *water-gas shift*. Como consecuencia de estos hechos reconocen la capacidad de reformado de alquitranes del olivino calcinado. Zhang, *et al.,* (2014) [34] estudiaron el efecto de agregar cerio y magnesio a un olivino impregnado con níquel por medio del reformado de tolueno, y notaron que el catalizador Ce/Mg/Ni-olivino presentó mayor capacidad para el reformado y lo explicaron por la presencia de cerio que evita la desactivación por coque y de magnesio que previene el envenenamiento del catalizador con H_2S.

Hasta el momento la literatura reporta estudios exploratorios en donde se analiza las diferencias encontradas en la actividad catalítica de olivinos con distintos orígenes geológicos [5], [21], [26], [30], [32]–[35], diversos tratamientos térmicos [5], [21], [23], [24], [28], [30]–[33], [36], algunas atmósferas de tratamiento [8], [37], aplicación de promotores [21], [29]–[31], [34], [38]–[41], variación de tipos de biomasa [5], [23], [26], [29], [33] y diversos modelos de alquitrán [5], [22], [27], [28], [30], [34], [37], [42]; sin embargo, no se han presentado aún estudios sistemáticos que expliquen con certeza porqué posee actividad catalítica el mineral [8], [21].

2. Capítulo: Valorización de glicerol mediante reacciones catalíticas

2.1. Glicerol como subproducto industrial

El glicerol o propano-1,2,3-triol es un alcohol, una cadena de tres carbonos enlazados cada uno a un grupo hidroxilo, es un líquido viscoso a temperatura ambiente, inodoro, incoloro, biodegradable, no inflamable, no tóxico y con alto punto de ebullición [13], [43], soluble en agua y alcoholes; sus propiedades fisicoquímicas en condiciones anhidras [44] se muestran en la Tabla 2-1.

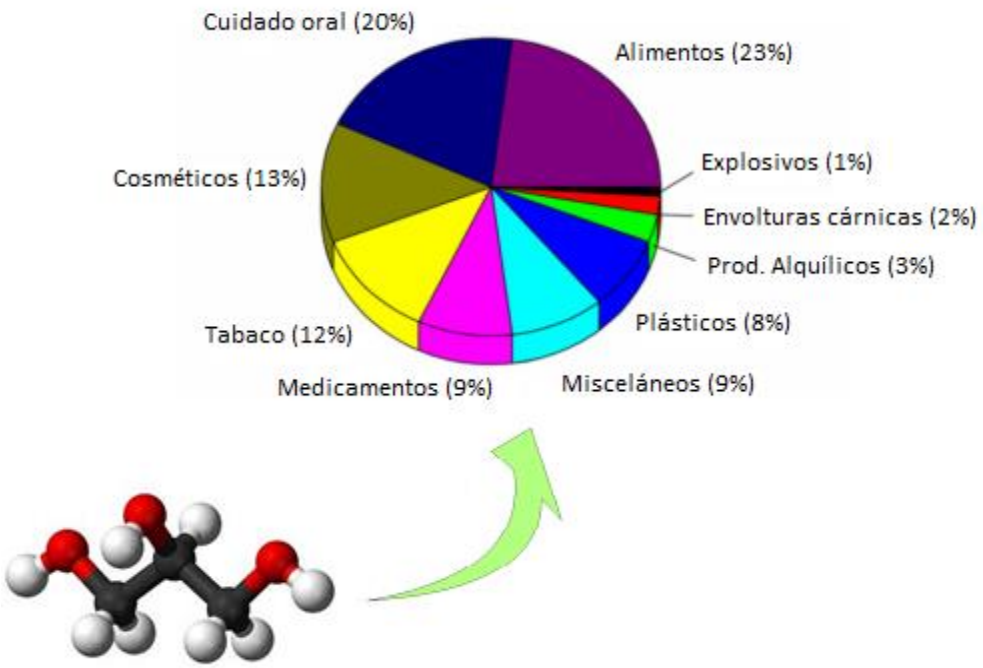
Tabla 2-1: Propiedades fisicoquímicas del glicerol a 20ºC [44]

Formula química	$C_3H_5(OH)_3$
Masa molecular	92.09 g/mol
Densidad	1.261 g/cm^3
Viscosidad	1.5 Pa.s
Punto de fusión	18.2°C
Punto de ebullición	290°C (descomposición)
Punto de inflamabilidad	160°C
Tensión superficial	64.00 mN/m

El glicerol es ampliamente usado en la industria de alimentos, farmacéutica y cosmética; en la

Figura **2-1** se puede observar el consumo aproximado de glicerol en el mercado mundial. El glicerol puede ser obtenido por procesos de hidrogenólisis, fermentación, y también es un subproducto de la manufactura de jabón, la producción de biodisel y la conversión de lignocelulosa a etanol [13].

Figura 2-1: Consumo de glicerol en la industria.



Fuente: Modificado de [15].

El subproducto denominado glicerol crudo es una mezcla de glicerol con compuestos como metanol, agua, sales inorgánicas, ácidos grasos, mono, di y tri-gliceridos que no reaccionaron y metil-ésteres [13], [43], [15]. Lo anterior hace que tenga un bajo valor comercial, que sea tóxico y que no sea deseado para usarlo en el mercado por sus impurezas, ya que un proceso de purificación sería muy costoso. Sin embargo, su potencial es alto como recurso para la producción de hidrógeno y gas de síntesis mediante procesos de reformado [13], [14], idea que no solo valorizaría al glicerol crudo sino que también ayudaría a su disminución, ya que la contaminación por glicerol crudo se proyectó en 3 megatoneladas en el año 2020 [15], pero será superior, puesto que la producción de biodiesel se estima que alcance los 39.3 mil millones de litros para 2027 [45]; es así, como su baja demanda en comparación con su oferta, podría ocasionar problemas económicos y ambientales.

2.2. Valorización de glicerol por medio de catálisis convencional

2.2.1 Producción de hidrógeno y gas de síntesis

El interés mundial por la generación de alternativas energéticas nace en la época de los 70´s, con el embargo de petróleo realizado por los países árabes de la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo) a Estados Unidos y Países Bajos quienes apoyaron a Israel en la guerra de octubre, por lo cual estos países vieron la necesidad de disminuir la dependencia del petróleo de sus actividades económicas y dieron comienzo a la investigación de nuevas formas de energía. Actualmente, la producción de hidrógeno se realiza principalmente, a partir de los combustibles fósiles, lo que genera un alto impacto ambiental, por ello son requeridas alternativas renovables que permitan responder a la demanda de hidrógeno en crecimiento, a razón de las nuevas tecnologías que emplean celdas de combustible a nivel industrial [10], [14].

En la literatura, se reporta un gran interés por este tema y se encuentra que una de las vías para la producción de hidrógeno a partir de glicerol corresponde a métodos termoquímicos, entre los que se encuentran los procesos de reformado con vapor, (SR), oxidación parcial, (PO), reformado autotérmico, (ATR), reformado en fase acuosa (APR) y el reformado con agua supercrítica, (SCW) [14], [46]; siendo el reformado con vapor el método preferido para la producción de hidrógeno a escala industrial [10].

El reformado con vapor consiste en la reacción endotérmica del glicerol con el vapor de agua en presencia de un catalizador, produciendo principalmente, hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono [10], [14]. La ecuación química (2-1) de la Tabla 2-2 muestra la reacción global, en la cual se producen teóricamente 7 moles de hidrógeno por cada mol de glicerol que reacciona. La reacción *water-gas shift* permite la producción de hidrógeno extra, según lo indica la reacción (2-3). Las reacciones de metanación (2-4) y (2-5) se favorecen a bajas temperaturas y son independientes de la presión.

Los principales factores que afectan la producción de hidrógeno a partir de procesos de reformado con vapor, son la temperatura, la presión, la razón del flujo de entrada de glicerol/agua, la relación de reactivos/gas inerte de entrada y la velocidad del gas de

alimentación [46]. Por ejemplo, una alta cantidad de agua es requerida en el reformado con vapor, con el fin de evitar la deposición de coque sobre el catalizador; generalmente se emplea una relación molar de glicerol/agua de 1/9 y 1/6 [14].

Tabla 2-2: Posibles reacciones en el reformado con vapor de glicerol.

Ecuación química	Nombre de la reacción	$\Delta H°_{298}$ kJ/mol	N°
$C_3H_8O_3\,(g) + 3\,H_2O\,(v) \rightleftharpoons 3\,CO_2\,(g) + 7\,H_2\,(g)$	Reacción global	128	(2-1)
$C_3H_8O_3\,(g) \rightleftharpoons 4\,H_2\,(g) + 3\,CO\,(g)$	Pirólisis	250	(2-2)
$CO\,(g) + H_2O\,(v) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + H_2\,(g)$	*Water-gas shift, (WGS)*	-41	(2-3)
$CO\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightleftharpoons CH_4\,(g) + H_2O\,(v)$	Metanación	-206	(2-4)
$CO_2\,(g) + 4\,H_2\,(g) \rightleftharpoons CH_4\,(g) + 2\,H_2O\,(v)$		-165	(2-5)
$CO\,(g) + H_2\,(g) \rightleftharpoons C(s) + H_2O\,(v)$	Formación de coque	-131	(2-6)
$2\,CO\,(g) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + C\,(s)$		-172	(2-7)
$CH_4\,(g) \rightleftharpoons 2\,H_2\,(g) + C\,(s)$		75	(2-8)
$CO_2\,(g) + 2\,H_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O\,(v) + C\,(s)$		306	(2-9)
$CH_4\,(g) + CO_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,CO\,(g) + 2\,H_2\,(g)$	Reformado de metano	247	(2-10)

Fuente: Modificado de [14].

El rango de temperaturas de reacción está entre 200°C-850°C, siendo más favorable el intervalo de temperatura entre 527°C-727°C [46] para la producción de hidrógeno, aunque esta variable es difícil de controlar en proceso. La presión estudiada en la mayoría de investigaciones es 1.0 atm, sin embargo, se recomienda utilizar presiones de vacío para reducir la temperatura de reacción y con ello, el gasto energético del proceso, así como la posibilidad de efectos de sinterización en el catalizador. Los estudios evidencian que la velocidad de alimentación agua/glicerol influencia fuertemente, el rendimiento y la selectividad de H_2 en este proceso, sin embargo, grandes cantidades de agua elevan los

costos energéticos por los procesos de evaporación, por tanto, la relación molar debe definirse según las condiciones de presión y temperatura de la reacción [14].

La producción de hidrógeno a partir de glicerol por medio del reformado con vapor se ha estudiado utilizando como fases activas, Ni, Pt, Co y Ru principalmente [14], por ejemplo sobre catalizadores comerciales con níquel, se encontró que el Ni/ CeO_2 proporciona una mayor selectividad para H_2 al compararlo con Ni/TiO_2 y Ni/MgO [47]. También se ha probado metales como Ni, Ru, Co, Ir sobre soportes de CeO_2 y se reporta que hubo conversión completa sobre iridio a 400°C [39]. Otras fases activas que han sido reportadas en la literatura son Cu, K, Pd en soportes como alúmina Al_2O_3, [48], Ni, Pt sobre sílice, SiO_2. [49], [50]. Las fases activas Rh, Ru, Ni, Ir, Co, Pt, Pd y Fe fueron estudiadas sobre los siguientes óxidos como soportes: Y_2O_3, ZrO_2, CeO_2, La_2O_3, para los cuales se encontró que el Ru soportado en Y_2O_3 fue el mejor catalizador pues produjo 80% de rendimiento de H_2, [15]. También se han estudiado algunas de las fases activas mencionadas sobre carbón y mezclas como CeO_2/Al_2O_3, MgO/ZrO_2 [51], CeO_2/ZrO_2 [52], CeO_2/ Al_2O_3, ZrO_2/Al_2O_3, La_2O_3/Al_2O_3 [53], perovskitas: $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ con X = 0, 0.1, 0.3 y 0.7 [54], Co-Ni hidrotalcitas [55], níquel y platino se han probado con soportes de γ-alúmina [56].

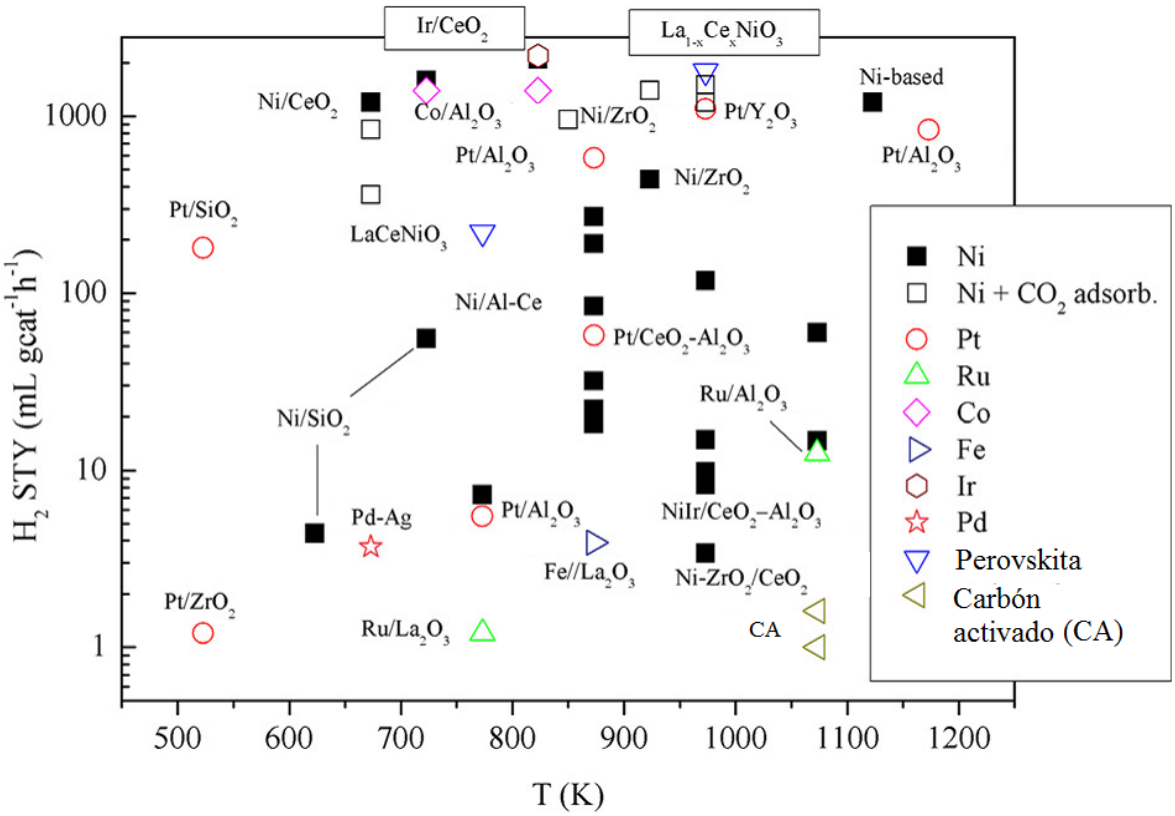
La utilización de materiales adsorbentes de CO_2 como las dolomitas calcinadas han sido probadas y se menciona que dirigen la reacción hacia un nuevo equilibrio por el principio de *Le Chatelier*, para compensar la pérdida de presión parcial de CO_2, aumentando la producción de CO para producir el CO_2 mediante la reacción *water-gas shift*, y así, se disminuye la velocidad de metanación y se mejora la conversión de glicerol y la producción de H_2 [15], [55]. A través de estos estudios se ha visto que la naturaleza del soporte afecta principalmente la estabilidad de la fase activa es decir, la fuerza de la interacción entre metal y soporte lo cual afecta la actividad y selectividad [14]. Algunos estudios de reformado con vapor para la producción de hidrógeno a partir de glicerol se muestran en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3: Estudios del reformado con vapor para la producción de hidrógeno a partir de glicerol. [13], [14].

Temperatura (°C)	$C_3H_8O_3$:H_2O	Presión	Catalizador	Máxima producción de H_2 (%)	Máxima conversión de $C_3H_8O_3$ (%)
300,500,700	1:9	Presión Atmosférica	Ni-Cu-Al	54 -70	100
500-600	1:9	0.4 Mpa	Ni,Pt,Pt-Ni con ɣ-Al_2O_3 y La_2O_3	90	100
600-700	1:16	Presión Atmosférica	Ni/ Al_2O_3	76-99	99
400-700*	1:3	Presión Atmosférica	Ni/ Al_2O_3	80	100
650	1:6	NI	Ni/MgO, $NiCeO_2$ y Ni/TiO_2	65,54 y 62	100, 100 y 98
500-600	1:3	0.4 Mpa	ZrO_2/ Ni/ Al_2O_3	70	80
600	1:12	NI	Ni/MgO, $NiCeO_2$ y Ni/TiO_2	39, 75 y 28	100, 100 y 60
900	1:9	NI	Ni/ Al_2O_3	80	94
600	1:9	NI	Ni/ Al_2O_3	42	100
450	1:9	NI	Ni/ CeO_2	75	100
600	3:3	NI	Ru/Y_2O_3	NI	100
900	1:6	NI	Ru/Al_2O_3	42	58
900	1:6	NI	Pt/Al_2O_3	33	65
400	1:9	NI	Ir/ CeO_2	85	100
NI: No informado			*Uso de adsorbentes de CO_2		

En la Figura 2-2 se puede observar diferentes catalizadores investigados en el reformado con vapor de glicerol para la producción de hidrógeno y el rendimiento de H_2 por gramo de catalizador en el tiempo, mostrando que la mayoría de investigaciones se han centrado en el uso de catalizadores con níquel como fase activa sobre diferentes tipos de soportes, mientras que el hierro ha sido poco utilizado y se ha evaluado aproximadamente a 600°C usando como soporte óxido de lantano.

Figura 2-2: Rendimiento de H_2 para diversos catalizadores empleados en reformado con vapor.



Fuente: Modificado de [15].

Por otro lado, respecto a la conversión de glicerol a gas de síntesis se encuentran estudios que realizan el reformado de glicerol con vapor sobre soportes con platino, por ejemplo, Soares, *et al.,* (2006) [51] estudiaron catalizadores con Pt soportado en C, Al_2O_3, ZrO_2, CeO/ZrO_2 y MgO/ZrO_2 a 350°C y encontraron que estos catalizadores presentaron desactivación en el tiempo de reacción, excepto Pt/C quien permaneció estable por 30 h y notaron que los soportes ácidos como Pt/Al_2O_3, mostraron una aparente estabilidad catalítica, sin embargo, también sufrieron un periodo de rápida desactivación. Además, observaron que los soportes básicos como $Pt/MgO/ZrO_2$ mostraron una rápida desactivación, por lo que dedujeron que el tipo de soporte es un factor clave en los procesos de desactivación. Pompeo, *et al.,* (2010) [57], estudiaron Pt sobre SiO_2, ZrO_2, γ-Al_2O_3 and α-Al_2O_3 modificados con Ce y Zr a temperaturas menores que 450°C encontrando que catalizadores con propiedades ácidas muestran baja actividad hacia productos gaseosos por formación de coque, debido a que se favorece la deshidratación

del glicerol y reacciones de condensación; mientras que catalizadores con propiedades neutras Pt/SiO_2 permiten tener productos en fase gaseosa H_2/CO=2.1 a 350°C, mayor selectividad a H_2 y estabilidad de 40 h.

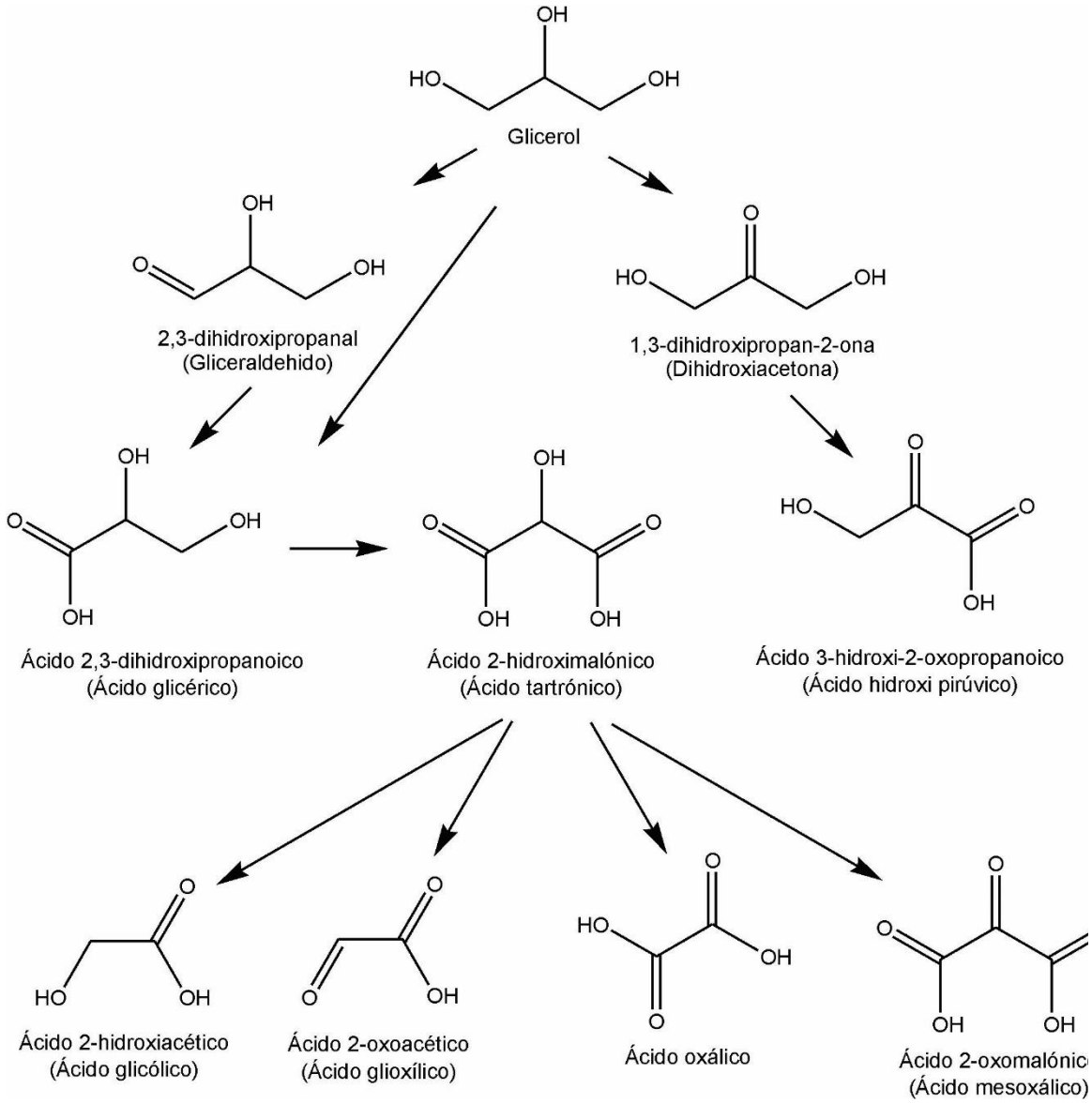
2.2.2 Valorización de glicerol hacia compuestos oxigenados

Entre las alternativas propuestas para la valorización del glicerol se pueden mencionar el empleo de catálisis homogénea, heterogénea y biocatálisis en la formación de éteres, acetales y cetales de glicerol en la producción de aditivos para combustibles; la generación de propanodioles [58] para la industria del poliéster; la producción de ésteres, oligomeros y carbonatos útiles en la industria de solventes y epóxidos, y la manufactura de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, para la generación de productos de química fina y polímeros [12], [11].

Como se puede observar en la Figura 2-3, es posible obtener diversos productos oxigenados a partir de la oxidación de glicerol; entre ellos están: ácido glicérico, ácido glicólico, gliceraldehído, dihidroxiacetona (DHA), ácido tartrónico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, entre otros [47–51].

La mayoría de estos son de interés industrial; por ejemplo, la dihidroxiacetona (DHA), es un versátil compuesto extensivamente útil en la industria cosmética, el cual es principalmente usado como ingrediente de productos de bronceado, además de ser precursor de intermediarios farmacéuticos y químicos en síntesis orgánica [50]–[53]. DHA es convencionalmente producida a escala industrial por fermentación microbiana de glicerol con bacterias *Gluconobacter oxydans,* sin embargo, la producción es baja y requiere de largos tiempos de reacción [61]. La literatura reporta que la producción de DHA es obtenida con un 87-94% de rendimiento después de 32 h [59]. Además, el producto provoca la inhibición de las cepas, por lo cual es necesario retirar el medio, limpiar y esterilizar el bioreactor para reiniciar la fermentación. Por otro lado, la síntesis de DHA vía microbiana es más económica que la producida mediante procesos químicos por los especiales requerimientos del mismo [62].

Figura 2-3: Productos de oxidación de glicerol.



Fuente: Modificado de [11].

Los esfuerzos por mejorar la productividad y la selectividad hacia productos oxigenados a partir del glicerol se han concentrado en investigar sobre catalizadores que permitan el control quimioselectivo hacia la oxidación del primer o segundo grupo hidroxilo del glicerol dependiendo del producto a obtener. En reacciones de oxidación de glicerol en fase líquida se plantea que la reacción es sensible al pH, de esta manera, en medio básico, el grupo hidroxilo primario es oxidado, mientras que la oxidación del grupo hidroxilo secundario parece ser preferida por condiciones ácidas [59]. Sin embargo, esta sensibilidad respecto

al pH depende también de la composición del catalizador y del agente oxidante empleado. Los catalizadores de Pt y Pd soportados en carbón con oxígeno como oxidante son los más estudiados en la oxidación de glicerol [63].

2.3. Valorización de glicerol por medio de catálisis no convencional

Técnicas de procesamiento químico como son el plasma térmico o no térmico son otra alternativa para la producción de hidrógeno y/o *syngas* a partir de hidrocarburos como el carbón, metanol, etanol, los cuales han sido más explorados. Para la producción de hidrógeno a partir de glicerol usando plasma no térmico se encuentra que Yoon, *et al.*, (2013) [64], estudiaron la gasificación de glicerol por medio de la técnica de plasma con microondas y encontraron que es posible producir *syngas*, con un 57% de H_2 y 35% de CO, siempre y cuando, la relación de oxígeno/glicerol sea cero; además notaron que el mecanismo de reacción del método convencional y con plasma son semejantes y que es favorable el incremento de la relación de vapor/glicerol, ya que aumenta la cantidad de hidrógeno en el *syngas*.

De todo lo anterior, se puede observar que es importante estudiar alternativas que proporcionen la utilización de un subproducto industrial como lo es el glicerol para producir a partir de él, compuestos de mayor valor agregado y reducir la posibilidad de que por su acumulación se genere contaminación ambiental. Además, la evidenciada habilidad del olivino para descomponer compuestos orgánicos pesados en reformado con vapor [6], [27], [29], [33], [40], [42], [65], permite presumir que las fases activas detectadas hasta el momento, como lo son algunos compuestos con hierro, logren también descomponer el glicerol y producir a partir de él productos de valor agregado como los mencionados anteriormente. Sin embargo, se identifica que existen pocos estudios realizados con Fe o compuestos de Fe como fase activa en el reformado de glicerol con vapor de agua e igualmente, estudios relacionados con soportes similares a la composición de olivino $(Mg,Fe)_2SiO_4$; y lo mismo sucede con el uso de catálisis apoyada con plasma para el sistema de interés.

Por estas razones, evaluar la actividad catalítica de la *Dunita de Medellín*, un mineral colombiano reconocido como mineral estratégico y el cual contiene fases de hierro que

podrían comportarse como fases activas en el reformado de glicerol con vapor, apunta a contribuir a la comunidad académica en el área de geocatálisis y a aportar tanto una posible solución ambiental como una oportunidad de mercado para el sector minero colombiano.

3. Capitulo: Objetivos

3.1. Hipótesis

Con base en la composición del olivino de la *Dunita de Medellín* y reconociendo que contiene fases ricas en hierro y que la literatura demuestra que el hierro es un metal activo para la descomposición de hidrocarburos; se plantea que las fases de hierro contenidas en el olivino, previamente tratado, podrían comportarse como fases activas en la reacción de reformado del glicerol con vapor a través de procesos de catálisis convencional y asistida por plasma no térmico

3.2. Objetivo general

Evaluar la actividad catalítica de una muestra de *Dunita de Medellín* en la síntesis de productos con valor agregado a partir de glicerol, utilizando las técnicas de catálisis convencional y acoplada a plasma no térmico.

3.3. Objetivo específicos

- Identificar las propiedades fisicoquímicas del mineral utilizando las técnicas de caracterización apropiadas.

- Proponer procesos de separación y/o concentración idóneos para el tratamiento del olivino de la *Dunita de Medellín* en aras de obtener una muestra rica en fases de hierro.

- Establecer correlaciones, a escala de laboratorio, entre la actividad catalítica del mineral y sus propiedades fisicoquímicas, en relación al reformado con vapor de glicerol.

- Determinar las condiciones de reacción adecuadas para la catálisis acoplada a plasma no térmico para la generación de productos de valor agregado a partir de glicerol.

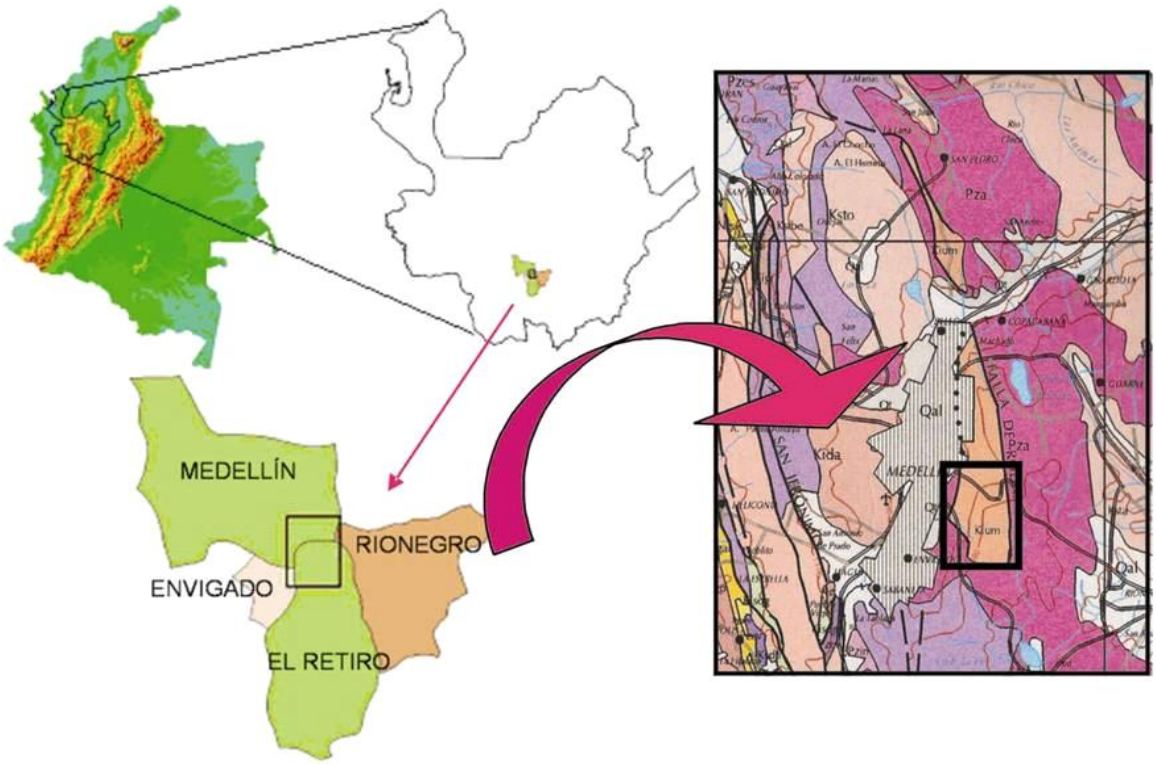
4. Capítulo: Caracterización Mineralógica y fisicoquímica

4.1. Introducción

Los elementos silicio y oxígeno abundan en la corteza terrestre y arreglos tetraedrales de estos elementos conforman el grupo aniónico de los silicatos $[SiO_4]^{4-}$. El olivino, un nesosilicato, es una de las estructuras más simples de estos minerales, en los que los tetraedros silicato coexisten de manera independiente entre sí y equilibran la carga negativa con iones Mg^{2+} y Fe^{2+}, en coordinación octaedral, conformando uno de los minerales presentes en forma abundante en el manto terrestre [29]. Reconocida por su alta resistencia térmica y estabilidad química, esta solución sólida de ortosilicato de hierro y magnesio, $(Mg,Fe)_2SiO_4$, presenta una relación de hierro y magnesio que varía según la proporción de forsterita (Mg_2SiO_4) y fayalita (Fe_2SiO_4) [30], la cual cambia según su génesis y su evolución geológica, es decir, las alteraciones sufridas por eventos magmáticos, tectónicos y climáticos.

El interés por investigar nuevas aplicaciones para algunos minerales colombianos considerados como estratégicos para el gobierno nacional [7], motiva el desarrollo de este trabajo, en el cual se busca caracterizar una muestra de *la Dunita de Medellín,* localizada sobre la Cordillera Central, que es parte del *Complejo Ofiolítico del Cauca,* ubicada al oriente del Valle de Aburrá en una zona que hace parte del corregimiento de Santa Elena (Municipio de Medellín) y del Municipio de Envigado. Está limitada al Norte por la Quebrada Santa Elena, al Oeste por las laderas del Barrio El Poblado, al Oriente por la vereda Perico y la vertiente oriental del altiplano de Santa Elena, y al Sur llega hasta la vía Las Palmas. El área aproximada, ver Figura 4-1, está dentro de las siguientes coordenadas: X= 836.500, Y= 1.172.500 y X= 843.000, Y= 1.180.700.

Figura 4-1: Localización de la *Dunita de Medellín.*



Fuente: Tomado de [25]

Esta formación se encuentra asociada a rocas metamórficas como anfibolitas y esquistos verdes, y a cuerpos intrusivos como el *Gabro de San Diego* y el *Batolito Antioqueño* [25]. Su composición fue reportada por Alvarez, (1987), quien determinó que *la Dunita de Medellín* es un olivino magnésico, conformado aproximadamente por 92% de forsterita (Mg_2SiO_4) y 8% de fayalita (Fe_2SiO_4) [25] y fue estudiada hace algunos años con el interés de plantear la posibilidad de extraer platino y paladio [3].

Este estudio pretende identificar los minerales que acompañan el olivino de la *Dunita de Medellín* y sus propiedades fisicoquímicas, y con ello definir la muestra más adecuada para estudiar su potencial catalítico, además determinar el pretratamiento del mineral en aras de obtener una muestra rica en fases de hierro.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1 Descripción del mineral y preparación de muestras

El mineral usado en este estudio es un olivino proveniente de *la Dunita de Medellín*, Colombia, el cual es un cuerpo ubicado en la parte oriental del Valle de Aburrá, norte de Bello y en los sectores sur y occidental de San Pedro, en el departamento de Antioquia; de éste fueron tomadas cinco muestras, por el personal del Grupo de Investigación de Mineralogía Aplicada, de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, en las zonas especificadas en la Tabla 4-1.

Una alícuota representativa de cada muestra (500 g) se trituró y tamizó a un diámetro inferior a 4.75 mm; y posteriormente, muestras tomadas por cuarteo de la alícuota fueron molidas y tamizadas hasta cumplir los tamaños requeridos para realizar la caracterización fisicoquímica y mineralógica, lo cual se detalla en la sección 4.2.2.

El efecto del tratamiento térmico fue hecho sobre la muestra D1 de *la Dunita de Medellín*, la cual fue escogida según criterios que se explican en la sección 4.3.4. Esta muestra fue triturada y tamizada a tamaños de partícula menores que 4.75 mm y luego fue calcinada a 1200°C durante cuatro horas en aire, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, condiciones que fueron tomadas a partir de la revisión bibliográfica (secciones 1.3 y 1.4) y los resultados obtenidos (sección 4.3.3).

Tabla 4-1: Aspecto y localización de las muestras tomadas del cuerpo de *la Dunita de Medellín.*

Dunita N°1 (D1)	Localización	Dunita N°2 (D2)	Localización
	Las Palmas a la altura de la "Cola del Zorro"		Peaje variante aeropuerto José María Córdova
Dunita N°3 (D3)	**Localización**	**Dunita N°4 (D4)**	**Localización**
	Parque Arví		Contiguo Canteras de Colombia (Autopista Medellín-Bogotá
Dunita N°5 (D5)		**Localización**	
		Niquía (subida urbanización New York)	

4.2.2 Técnicas instrumentales para la caracterización de la Dunita de Medellín sin tratamiento térmico

El análisis químico del mineral sin tratamiento térmico fue llevado a cabo por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X, (XRF), en un espectrómetro de rayos X de longitud de onda dispersiva (WDX) marca *Panalytical*, modelo *Axios,* con estándares WROXI LOI; las mediciones fueron hechas sobre muestras prensadas.

Las fases cristalinas presentes y las variaciones en la estructura cristalina, grado de cristalinidad, etc., en la muestra en estudio fueron determinadas por difracción de rayos X, (XRD), en un difractómetro *Rigaku Miniflex II* usando un ánodo de cobre (Cu-Ka) (λ=1.54 A), recuento por paso 0.02° entre 0 a 70 °2θ; para esta técnica las muestras fueron molidas hasta obtener un tamaño inferior a malla 200 ASTM. El software utilizado para el análisis cualitativo y semi-cuantitativo (refinamiento *Rietveld*) para identificar las fases presentes en el mineral natural y calcinado, fue *PANalytical X'Pert HighScore Plus*. Los patrones usados en el proceso de refinamiento son parte de la base de datos de la *Inorganic Crystal Structure Database*, (ICSD) y *Crystallography Open Database* (COD).

La identificación de grupos funcionales encontrados en las muestras del mineral fue realizada por medio de un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca *Shimadzu,* modelo FTIR 8400S, con resolución espectral 4 cm^{-1} y 24 barridos. Los espectros fueron tomados en el rango de 400-4000 cm^{-1}. Las muestras fueron preparadas con mineral tamizado inferior a malla 200 ASTM, pesando 1 mg de muestra y mezclándolas con 100 mg de KBr, las cuales fueron prensadas a 10 t. El software empleado para el manejo del equipo y la interpretación de los espectros fue *IR Solution* versión 1.4 y para la deconvolución de algunas zonas de los espectros fue empleado el programa *OriginPro 8.5*.

El comportamiento térmico del mineral se realizó en un equipo de análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido (DSC/TGA), marca Q600 de *TA Instruments*. Para el análisis de las muestras del mineral natural se empleó una atmósfera de nitrógeno (50 ml/min), con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un rango de barrido entre 50°C y 1050°C, con el fin de observar los procesos de deshidratación y deshidroxilación térmica de los minerales presentes en la *Dunita de Medellín*. Crisoles de alúmina fueron empleados como porta muestra y también como material de referencia. El software empleado para el análisis de datos fue *Universal V4.5A TA Instruments.*

4.3. Resultados y Discusión

4.3.1 Análisis químico por análisis de fluorescencia de rayos X de *la Dunita de Medellín* sin tratamiento

El análisis químico de las cinco muestras de olivino sin tratamiento térmico es listado en la Tabla 4-2. Los óxidos de los elementos Na, K y P no fueron detectados por medio de esta técnica en las muestras de *la Dunita de Medellín*. Además, se observa la predominancia de los óxidos de magnesio y silicio, por lo cual se puede afirmar que el olivino de *la Dunita de Medellín* es un olivino forsterítico con una relación de hierro y magnesio, y una relación de masa, Fe/Mg, en promedio de 0.26 y un contenido de Fe total expresado como Fe_2O_3 en promedio de 8.44+/-1.17% peso. Bajos contenidos de metales como Ca y Al expresados como óxidos de CaO (1.67+/-1,11%) y Al_2O_3 (1.36+/-0.71%) fueron detectados en la muestra al igual que trazas de Cr_2O_3, NiO, MnO y TiO_2.

Tabla 4-2: Análisis químico mediante XRF de las muestras de la Dunita de Medellín.

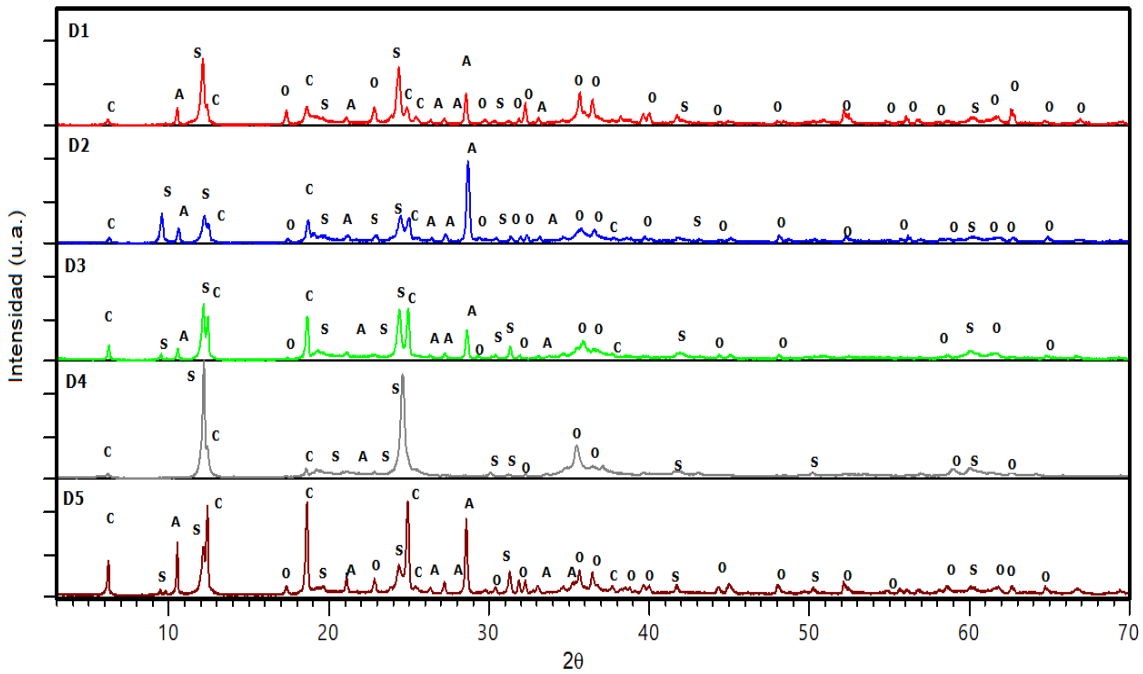
Compuesto, (% Peso)												
Muestra	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	MnO	Cr_2O_3	NiO	SO_3	TiO_2	Fe/Mg	MgO/SiO_2
D1	40.76	37.72	9.70	1.40	0.91	0.14	0.36	0.31	0.13	0.02	0.28	1.08
D2	36.07	44.32	7.85	2.58	1.16	0.13	0.33	0.29	0.03	N.D.	0.25	0.81
D3	35.22	40.85	9.47	1.47	1.36	0.15	0.43	0.62	0.03	N.D.	0.31	0.86
D4	39.02	40.40	8.30	0.05	0.81	0.12	0.49	0.32	N.D.	N.D.	0.25	0.97
D5	37.85	41.62	6.86	2.84	2.58	0.10	0.38	0.25	N.D.	0.01	0.21	0.91
Promedio	37.78	40.98	8.44	1.67	1.36	0.13	0.40	0.36	0.06	0.02	0.26	0.93
Desviación	2.23	2.37	1.17	1.11	0.71	0.02	0.06	0.15	0.05	0.01	0.04	0.10

Na_2O, K_2O y P_2O_5 no fueron detectados, N.D.

4.3.2 Caracterización por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja de *la Dunita de Medellín* sin tratamiento

La difracción de rayos X fue realizada sobre las cinco muestras de *la Dunita de Medellín* sin tratamiento, para identificar los minerales que acompañan al olivino en estudio, entre ellas se encontraron los siguientes grupos de minerales: serpentina, olivino, anfíbol, y clorita, como se observa en la Figura 4-2. La muestra D1 presentó picos de difracción de olivino de mayor intensidad, respecto a las otras muestras estudiadas.

Figura 4-2: Minerales encontrados en *la Dunita de Medellín* por medio de difracción de rayos X.



O: Olivino: $(Fe, Mg)_2SiO_4$
C: Clorita: $(Mg, Fe, Al)_6 (Si, Al_4) O_{10} (OH)_8$
S: Serpentina: $Mg_3[(OH)_4Si_2O_5]$
A: Anfíboles: $Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5(Si_8O_{22})(OH)_2$

A través del refinamiento *Rietveld* de los difractogramas se obtuvo el análisis semi-cuantitativo de las fases presentes. En este proceso se encontraron en algunas de las muestras, además de los minerales mencionados anteriormente, magnetita, cuarzo y talco, los cuales por sus bajas proporciones o por solapamiento de sus picos de difracción principales no fueron identificados en el análisis cualitativo. Los porcentajes peso de los minerales cuantificados en la muestra de *la Dunita de Medellín* en estudio se presentan en la Tabla 4-3, los códigos de la base de datos empleada son también citados. A través de esta información se puede encontrar que la muestra con mayor contenido de olivino es la D1 proveniente de la *Cola del Zorro vía las Palmas* con un 30.1%, identificado como forsterita ferrosa, $Fe_{0.193}Mg_{1.807}SiO_4$ (ICSD 98-006-9473), el cual se observa en la Figura 4-2, a través de los picos de difracción característicos 2θ de 36.46° y 35.65° mientras que las muestras con menor contenido de olivino fueron D3 (3.2%) y D4 (6.7%), siendo estas muestras, las de mayor grado de serpentinización, alteración que se observa en todas las muestras en estudio.

Tabla 4-3: Análisis semi-cuantitativo del refinamiento *Rietveld* de las muestras de la *Dunita de Medellín* sin tratamiento térmico, porcentaje peso.

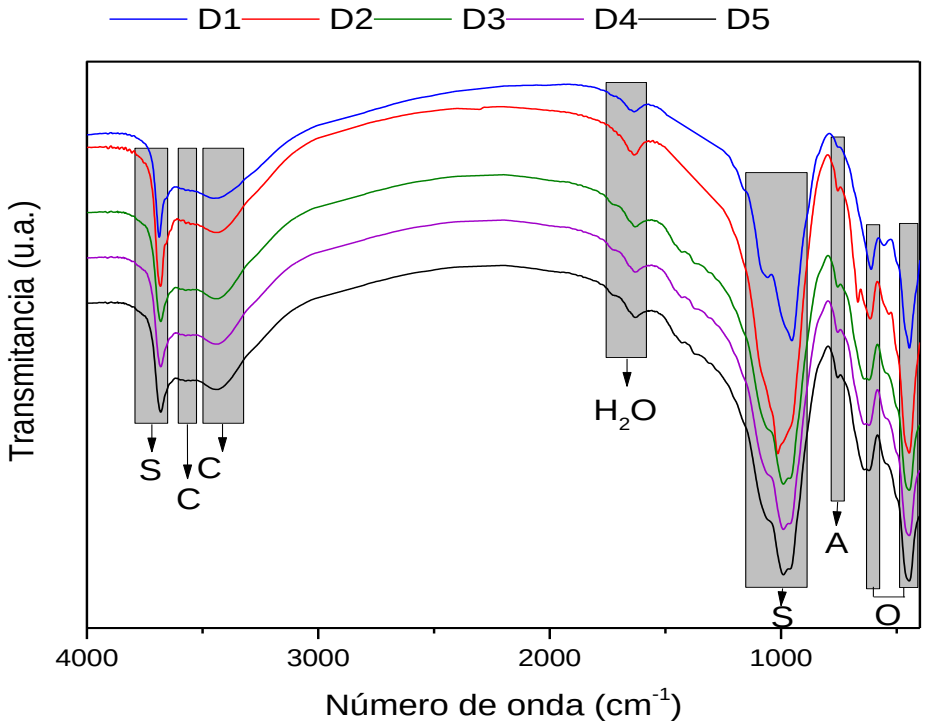
Grupo	Mineral (% peso)	D1	D2	D3	D4	D5
Olivino	Forsterita Ferrosa $Fe_{0.193}Mg_{1.807}O_4Si_1$ ICSD 98-006-9473	30.1	19.5	3.2	6.7	15.0
Serpentinas	Crisotilo ICSD 98-041-3633	N.A.	N.A.	N.A	N.A	29.9
	Lizardita ICSD 98-008-1101	32.0	26.3	N.A	N.A	N.A
	Antigorita COD 96-901-6234	N.A.	N.A.	69.6	75.9	N.A
Cloritas	Clinocloro ICSD 98-001-6912	17.8	14.3	10.8	14.4	30.0
Anfíboles	Tremolita ICSD 98-008-2413	9.4	12.8	3.9	N.A.	12.1
Arcillas	Talco ICSD 98-002-1017	N.A.	16.2	6.5	N.A.	1.8
Hidróxidos	$MgSi(OH)_6$ COD 96-901-6369	4.7	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Óxidos	Cuarzo ICSD 98-006-7126	5.7	10.9	4.7	N.A.	9.3
	Magnetita ICSD 98-008-2440	0.4	N.A.	1.3	3.0	2.0

N.A.: No aplica

Se observa además que el porcentaje peso de magnetita libre en la muestra de *Dunita de Medellín* se encuentra en promedio 1.7%. La muestra D4 presentó la mayor serpentinización, y esto se evidencia por el alto contenido de antigoríta y la baja intensidad de las señales correspondientes a olivino al compararla con las otras muestras.

De esta manera se puede constatar que en general, en *la Dunita de Medellín*, el olivino aparece asociado a grupos de minerales como la clorita y el anfíbol, además de serpentinas, como resultado de alteraciones del olivino. Lo anterior, concuerda con lo reportado por Pereira *et al.* [3] quienes mencionaron que *la Dunita de Medellín* está parcialmente serpentinizada, y que al estar en contacto con *la Anfibolita de Medellín,* es posible encontrar esquistos actinolíticos, cloríticos y talcosos.

Figura 4-3: Identificación por espectroscopía infrarroja de los grupos de minerales presentes en las muestras de *la Dunita de Medellín.*



O: Olivino: $(Fe, Mg)_2SiO_4$ A: Anfíbol: $Ca_2(Mg,Fe)Si_8O_{22}(OH)_{22}$
C: Clorita: $(Mg, Fe, Al)_6 (Si, Al_4) O_{10} (OH)_8$ S: Serpentina: $(Mg,Fe^{2+})_3[(OH)_4Si_2O_5]$

A través del estudio de las bandas de absorción, producidas por los modos de vibración de los enlaces en el olivino natural y los minerales asociados mostrados en la Figura 4-3, se puede corroborar efectivamente, que los grupos de minerales que acompañan el olivino de *la Dunita de Medellín* son serpentina, clorita y anfíbol principalmente, y que hay agua ligada a los minerales, esto se observa debido a las vibraciones de flexión de los enlaces O-H del agua, encontrados entre 1627 y 1635 cm^{-1} presentes en todas las muestras estudiadas. La literatura reporta que los enlaces OH del agua ligada interactúan con los iones metálicos presentes en la estructura del mineral [66], [67].

La Figura 4-4 presenta la deconvolución del espectro infrarrojo de las muestras de *Dunita de Medellín* entre 1300 y 400 cm^{-1}, la cual corresponde a la zona de estiramientos Si-O y M-O, y permite identificar el olivino en la muestra de *Dunita de Medellín*. Las bandas intensas entre 984-989 cm^{-1}, que corresponde a estiramientos del enlace Si-O en el plano, y entre 883 y 885 cm^{-1} que caracterizan al olivino [68],[69], fueron encontradas en las

muestras D5 (983 cm^{-1}), D1 (894 cm^{-1}) y D4 (884 cm^{-1}). Igualmente, la banda débil reportada entre 947-954 cm^{-1} [68], relacionada con estiramientos asimétricos de los enlaces Si-O-Si, se observó en las muestras D1 y D2 a 951 cm^{-1}, sin embargo, la banda débil entre 837- 839 cm^{-1} que se relaciona con la flexión O-Si-O, no fue evidenciada en las muestras estudiadas. Entre la zona de 800-400 cm^{-1} también se identificaron otras bandas intensas características del olivino a 607-608 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace Fe-O [66] presente en la muestra D1 y la banda a 503-504 cm^{-1} observada en todas las muestras, excepto en la D4. Bandas débiles del olivino también se evidenciaron a través de la deconvolución de los espectros; las bandas se presentaron entre 472-475 cm^{-1} y entre 548-559 cm^{-1}, las cuales son desplazamientos de las bandas de 469 cm^{-1} y 547 cm^{-1} respectivamente, lo que es seguramente provocado, por la presencia del Fe en el olivino de *la Dunita de Medellín.*

Por otro lado, los modos de vibración de los enlaces Si-O en el tetraedro SiO_4 [70], permiten diferenciar a los minerales del grupo de las serpentinas al que pertenecen los polimorfos: crisotilo, antigorita y lizardita en esta misma zona del espectro infrarrojo. Estos minerales contienen entre 12.1 a 13.5 %peso de H_2O, 41.0 – 42.1% SiO_2, 38.3-40.9% MgO con una relación de Fe_2O_3/FeO entre 0.31 a 9.78 [71]. La identificación de cada polimorfo se realiza por medio de sus bandas características; en este caso, el crisotilo se identifica por la banda de alta intensidad a 3687-3695 cm^{-1} [70], [72] que corresponde al estiramiento del grupo OH enlazado al magnesio [73] y las tres bandas 1085, 1017, 947-962 cm^{-1} que están asociadas al modo de vibración de los enlaces Si-O en el tetraedro SiO_4 [70]. La lizardita se caracteriza por una banda aguda entre 3687-3690 cm^{-1} que pertenece a la banda de estiramiento de OH, sin embargo se diferencia de los otros polimorfos por dos bandas en la región de estiramientos Si-O 1085 y 966 cm^{-1} [74]. La antigorita es reconocida por una banda intensa a 3673 cm^{-1}, una débil a 3650 cm^{-1} y tres bandas en la región de estiramientos SiO_4 que corresponden a 1076, 988 y 960 cm^{-1} [68].

Las bandas del estiramiento del enlace OH (Figura 4-5) permiten determinar que debido a la presencia de señales entre 3687-3689 cm^{-1} y 3674-3676 cm^{-1} se confirma la presencia de polimorfos del grupo de serpentinas, por lo que se considera que el olivino de *la Dunita de Medellín* tiene una mezcla de polimorfos de la serpentina. Solamente, las muestras D1 y D3 presentan una banda alrededor de 3673 cm^{-1} por lo que se podría considerar la

presencia de antigorita y la muestra D2 por las bandas a 1090 y 1015 cm^{-1} en la zona de estiramientos del enlace Si-O podría contener crisotilo.

Las cloritas son minerales con composición química $(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al_4)O_{10}(OH)_8$, principalmente encontradas junto a minerales del grupo de las serpentinas y otras rocas metamórficas [67]. En la muestra de olivino natural, se encuentran las bandas de absorción asociadas con clinocloro que pertenece al grupo de las cloritas. El clinocloro se caracteriza por una banda ancha formada por dos señales entre 3530-3565 cm^{-1}, debida al estiramiento del enlace Si-OH de las cuales solamente se observó una de ellas, en las muestras D2 y D4 a 3576 cm^{-1} y 3594 cm^{-1}, respectivamente (Figura 4-5). En algunos casos, puede aparecer una tercera señal que es un pequeño hombro entre 3620-3630 cm^{-1} [67], [75], [76], correspondiente a estiramiento de los grupos OH, el cual apareció en las muestras D1 (3617 cm^{-1}) y desplazado en D3 (3656 cm^{-1}) y D5 (3600 cm^{-1}).

Una segunda señal se presentó en todas las muestras en la región de estiramiento del enlace OH entre 3400-3445 cm^{-1}[77][75]; zona en la cual se puede distinguir los modos de vibración del estiramiento del enlace OH- Fe a 3438 cm^{-1} [67] y la banda a 3445 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace Fe^{+3}- OH formando complejos [67]. Lo anterior, podría relacionarse con agua adsorbida en la superficie. En la Figura 4-5 se puede observar que las muestras D1, D4 y D5 presentan la primera banda mencionada, mientras que D2 y D3 tiene la banda desplazada a mayor número de onda. Con lo anterior, se corrobora la presencia de Fe y la variación de su contenido en la muestra de *la Dunita de Medellín.*

Figura 4-4: Deconvolución de la zona de estiramientos Si-O y M-O entre 1400 y 400 cm^{-1} del espectro infrarrojo para las muestras de l*a Dunita de Medellín.*

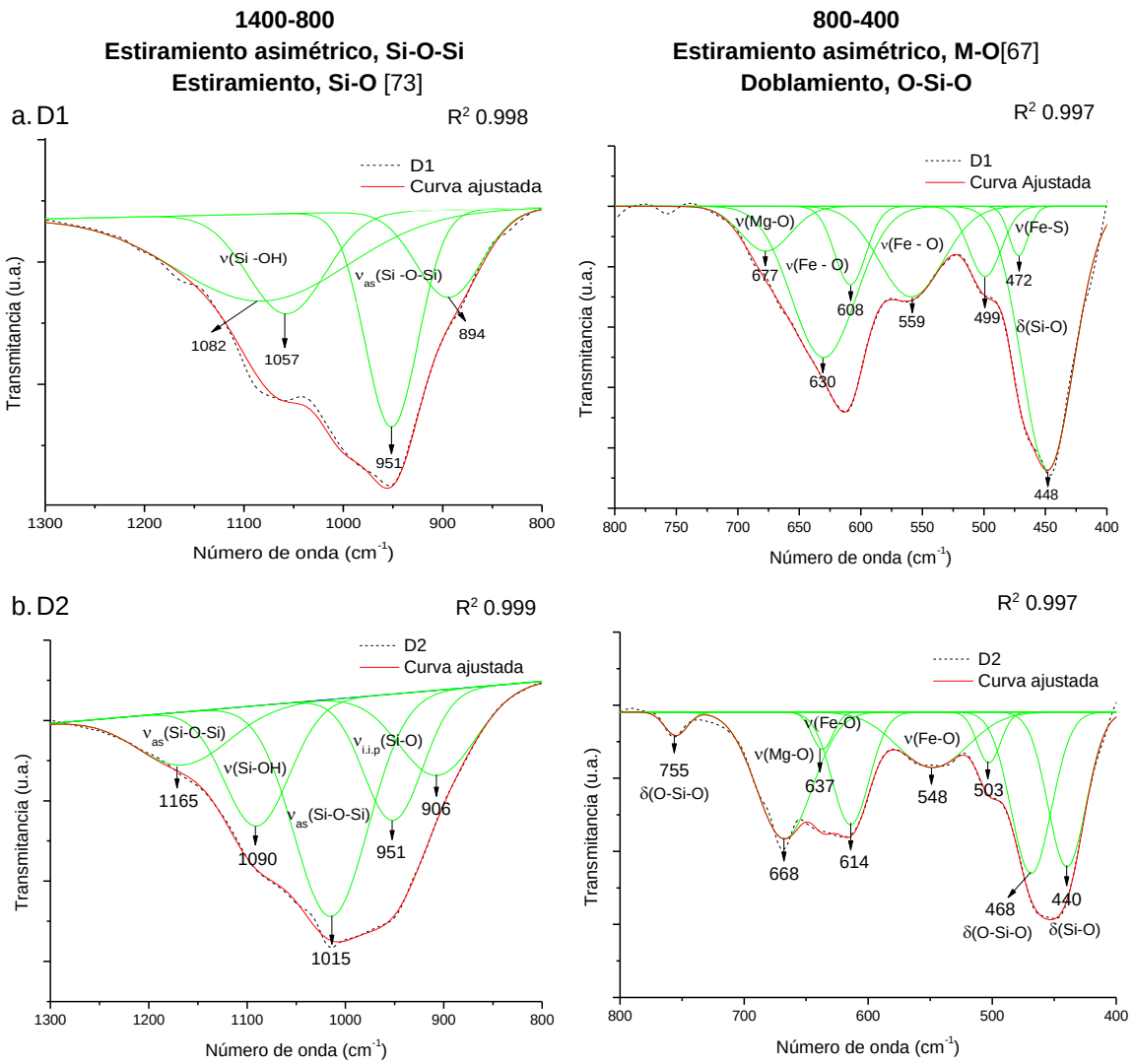


Figura 4-4: (Continuación)

1400-800
Estiramiento asimétrico, Si-O-Si
Estiramiento, Si-O [64]

400-700
Estiramiento asimétrico, M-O [61]
Doblamiento, O-Si-O

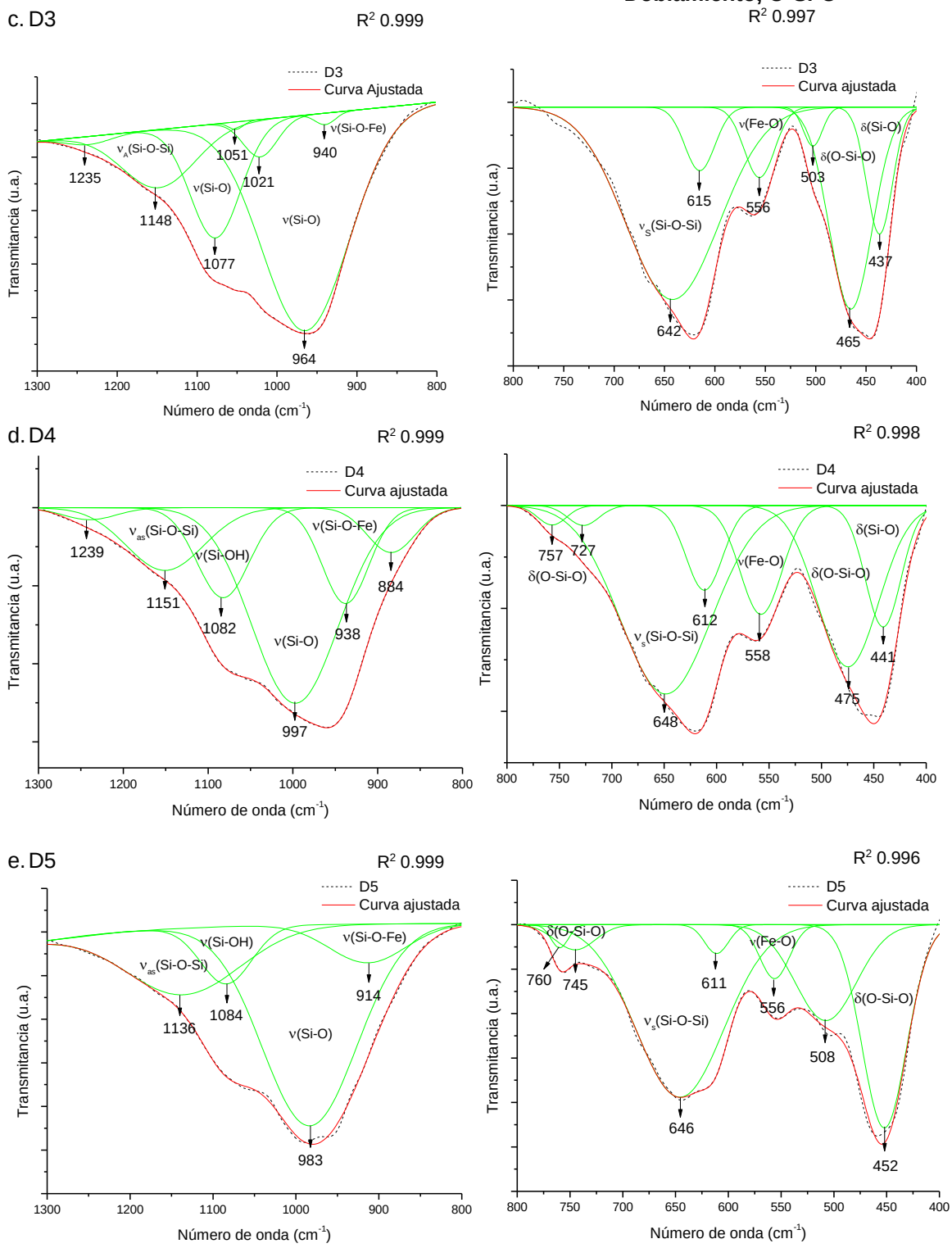
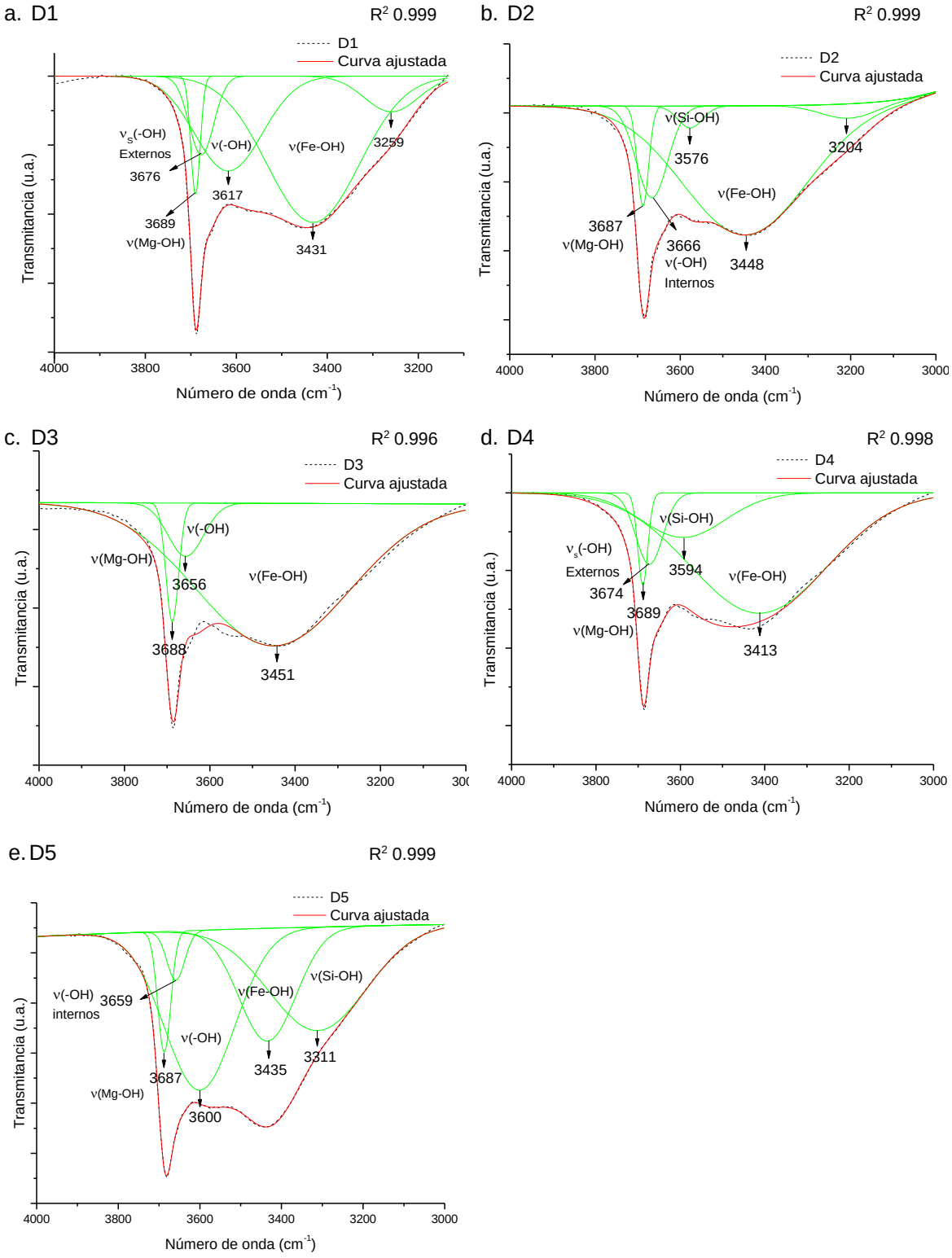


Figura 4-5: Resultados de la deconvolución del espectro infrarrojo de *la Dunita de Medellín*: Región de estiramiento del enlace OH.



Bandas de tremolita también aparecen en las muestras de olivino natural; ésta hace parte del grupo de anfíboles que tienen como fórmula general $W_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH)_2$ donde W=Na, K; X=Na, Ca; Y=Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al; Z=Si, Al [78], [79]. Las bandas asociadas a tremolita corresponden a la vibración de estiramiento del OH, se presentan como una fuerte señal entre 3675 a 3670 cm^{-1} que se confunde con la señal de antigorita, específicamente en la muestra D4 (3674 cm^{-1}), además de una señal débil, que es un hombro a 3653 cm^{-1} [68], la cual se observa en la muestra D3. La bandas entre 734-777 cm^{-1} en la región de estiramientos simétricos y doblamiento de O-Si-O [78], corresponden también a la presencia de minerales del grupo de los anfiboles; en *la Dunita de Medellín* esta banda se observa entre 727-760 cm^{-1} (Figura 4-4).

4.3.3 Caracterización por análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido de *la Dunita de Medellín* sin tratamiento

Los procesos de deshidratación, deshidroxilación y descomposición térmica en las muestras de *la Dunita de Medellín* sin tratamiento térmico fueron analizados a través de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. En este caso se observó, que el olivino natural en estudio, al ser tratado térmicamente pierde entre 6.7 al 13.2% de peso (Figura 4-4a) según su grado de serpentinización; siendo menor la pérdida de masa en la muestra D1 (6.7% peso), la Tabla 4-4 muestra el porcentaje de pérdida de peso debido al tratamiento térmico en atmósfera inerte.

Tabla 4-4: Máxima pérdida de masa de la muestra de *Dunita de Medellín*.

Muestra	Pérdida de Masa Total (%)	Temperatura de máxima pérdida de masa (°C)
D1	6.7	669
D2	9.5	597
D3	13.2	598
D4	12.0	738
D5	8.7	586

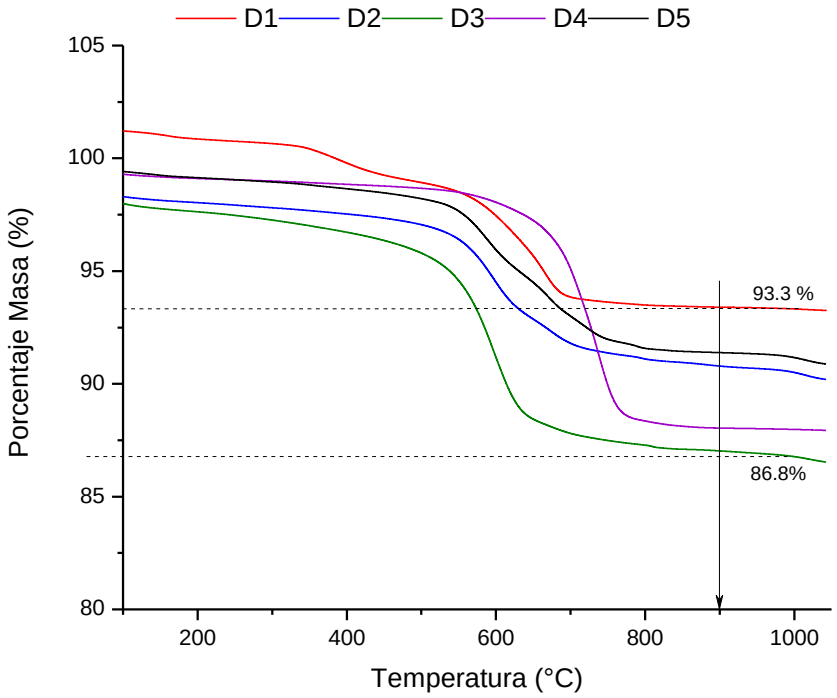
En general, las muestras del olivino de *la Dunita de Medellín* son térmicamente estables después de los 900°C, debido a que hasta esta temperatura se presentan los procesos de deshidroxilación de serpentinas, cloritas y anfíboles presentes en las muestras en estudio. También se puede observar en la Figura 4-6a, que el termograma de la muestra D1, a diferencia de las otras muestras, presenta tres procesos de pérdida de masa bien marcados, el primero sucede a 172°C, el segundo evento sucede a 392°C y el tercero a los 540°C.

Como se observa en la Figura 4-6b, los procesos de deshidroxilación y descomposición de la serpentina presente en la *Dunita de Medellín* se llevan a cabo entre 580 y 722°C, lo que concuerda con lo reportado en la literatura para serpentinas que contienen hierro. Por ejemplo, Smykatz-Kloss, *et al.*, (1974), reportaron la deshidroxilación de serpentinas entre 600-650°C [80], Tyburczy, *et al.*, (1987) estudiaron la descomposición de la serpentina a diferentes velocidades de calentamiento, encontrando que este proceso sucede entre 667 y 722°C [81] mientras que Ashimov, *et al.*, (1989), reportaron temperaturas entre 620-690°C [82] para este proceso.

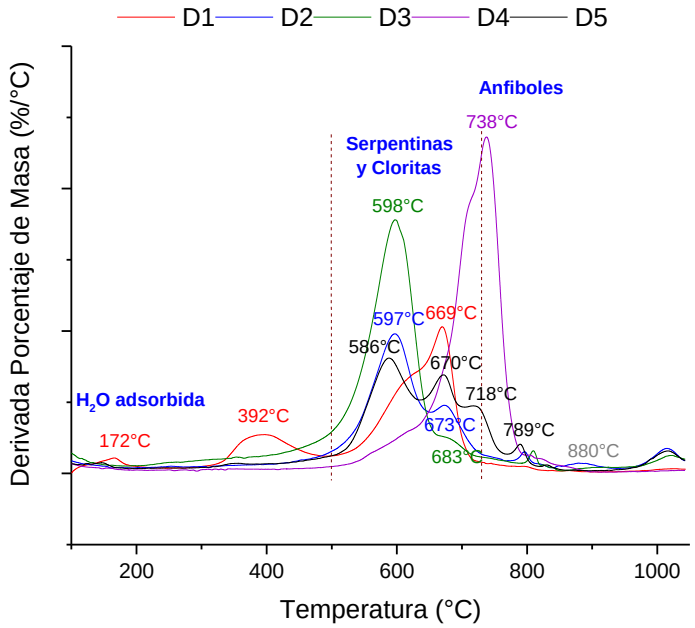
Según la literatura, las curvas DTA de serpentinas y cloritas son similares, la diferencia radica en que las serpentinas tienen temperaturas de descomposición menores, alrededor de 50 a 80°C, en relación con las cloritas [80]. Los anfíboles se consideran con mayor estabilidad térmica que las cloritas y serpentinas, presentando temperaturas de deshidratación mayores que 980°C cuando el contenido de Mg es alto [80]. La inclusión de iones metálicos como Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3}, Ca^{+2}, Na^{+} en la estructura reduce las temperaturas de descomposición [83], lo que se evidencia en *la Dunita de Medellín* Figura 4-6b. El análisis térmico (DTA) de minerales del grupo anfíboles, como la actinolita y tremolita muestra un pico endotérmico alrededor de 950°C debido a reacciones de deshidroxilación, y una completa recristalización a altas temperaturas, con las cuales se obtiene diópsido ($CaMgSi_2O_6$), enstatita ($MgSiO_3$) y cristobalita (SiO_2) [84].

Figura 4-6: Efecto de la temperatura sobre una muestra de *la Dunita de Medellín* por medio de análisis termogravimétrico.

a. Cambios en la masa del mineral



b. Eventos de pérdida de masa



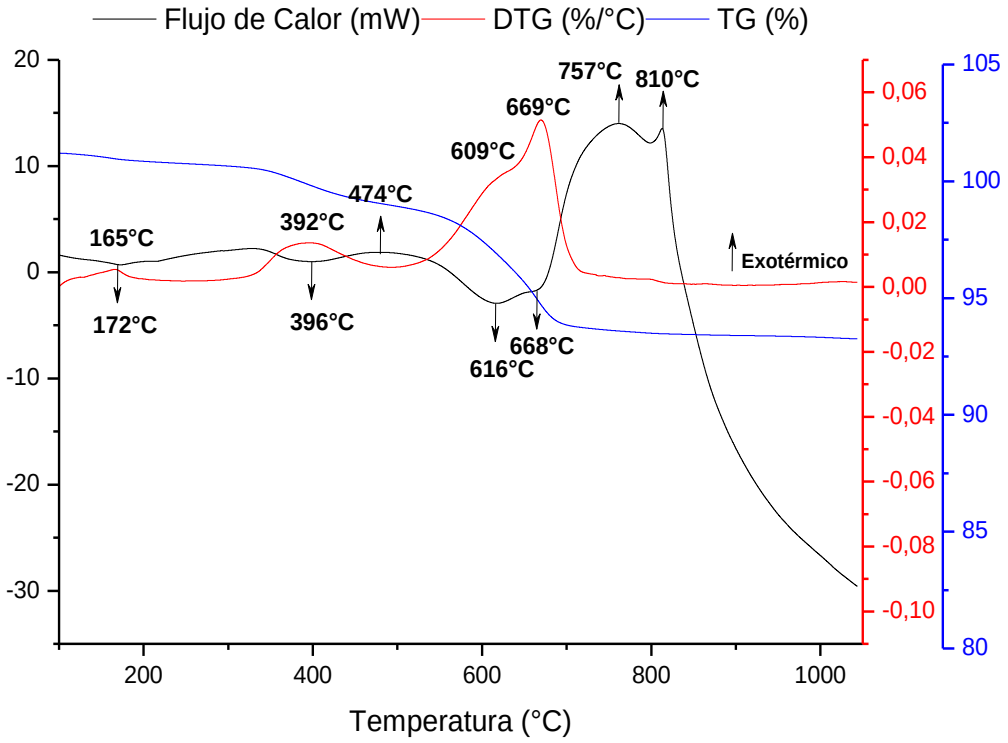
La Figura 4-7 contiene las curvas TGA, DTG y DSC de la muestra D1, en ella se observan tres eventos con pérdidas de masa. La primera etapa de pérdida de masa a 172°C mediante un evento endotérmico a 165°C, el cual corresponde a la perdida de agua adsorbida sobre los óxidos de Fe presentes en la muestra, la cual generalmente se observa entre 100 y 200°C [85].

El segundo proceso comienza a los 350°C y podría corresponder a la deshidroxilación de hidróxidos que podrían ser de hierro a 224°C[86], 304-321°C [87], 345°C y 411°C [80], magnesio a 374°C y 493°C [80] o entre 400 y 420°C [82], e hidróxidos de hierro y aluminio a 236 - 245°C [86] y 372°C [80]. También se reporta en la literatura que la deshidroxilación de goetita sucede a 272 y 321°C [87] y que la deshidratación de limonita $Fe_2O_3.H_2O$ se espera alrededor de 340°C [80]. En la muestra D1, éste evento sucede a 392°C, como se puede apreciar en los perfiles DTG (Figura 4-7) y podría asociarse a la fase $MgSi(OH)_6$ (COD 96-901-6369) la cual fue considerada en el refinamiento Rietveld, sin embargo, otros análisis deberían ser desarrollados, para confirmarlo.

El tercer proceso, que empieza a partir de los 540°C, presenta las señales endotérmicas a 616°C y 668°C en la curva DSC mostrada en la Figura 4-7, las cuales son debidas a la deshidroxilación y la descomposición de serpentinas y cloritas presentes en el mineral. En la literatura se reporta que la deshidroxilación de serpentinas ocurre por encima de 500°C y varía según el polimorfo, siendo el crisotilo el menos estable y la antigorita la más estable térmicamente [71].

Los eventos exotérmicos en la muestra D1 aparecieron a 474°C, transformación que puede estar asociada a la oxidación de magnetita, específicamente al cambio estructural de maghemita a hematita debido a una mayor estabilidad de la estructura hexagonal frente a una cúbica [88]. También se observan los eventos exotérmicos a 757°C y 810°C sin pérdidas de masa como se puede observar en la curva TGA de la Figura 4-7, se relacionan con la formación o recristalización de forsterita y la formación de espinelas como magnesioferrita y enstatita debido a la transformación de serpentinas entre 800°C y 835°C [71], [89].

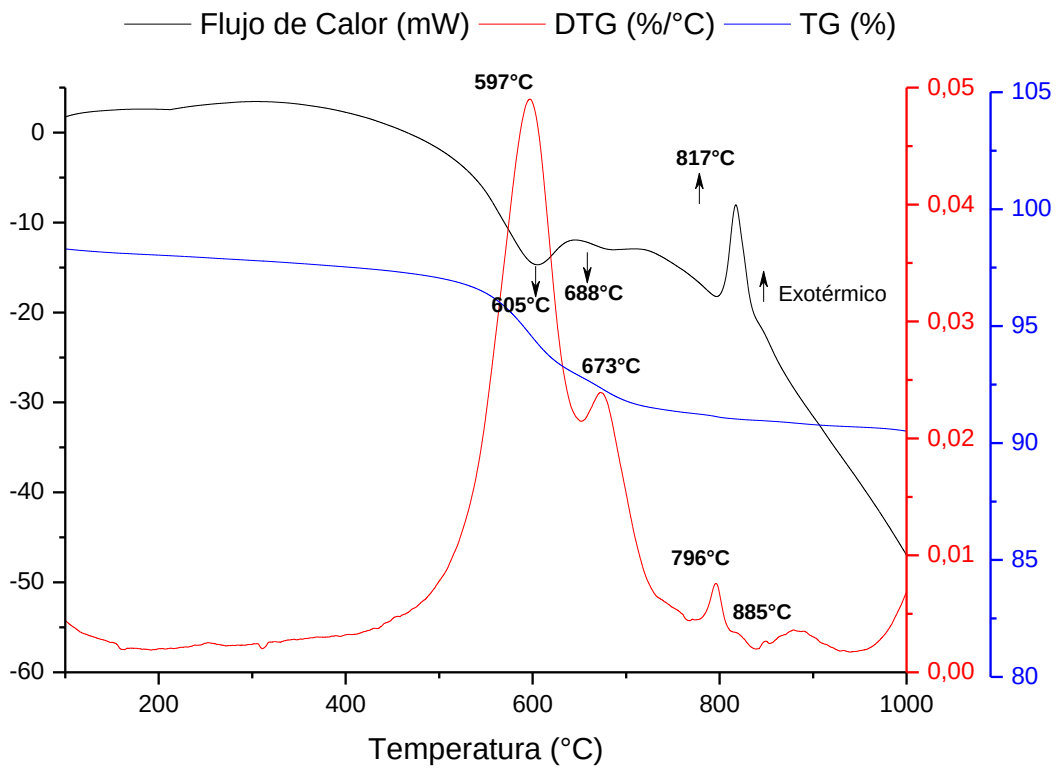
Figura 4-7: DSC de la muestra D1 de *la Dunita de Medellín.*



Las temperaturas encontradas para los eventos mencionados son menores que los que se han referenciado en la literatura, lo cual puede ser consecuencia del contenido de Fe en el mineral, el cual disminuye la temperatura de descomposición, tanto en serpentinas como en cloritas [89].

La literatura menciona además, que la forsterita es generada incluso a partir de 500°C, es decir, desde que comienza el proceso de deshidroxilación de serpentinas; mientras que la aparición de enstatita, requiere de dos condiciones, primero, que se realice tratamiento térmico a temperaturas superiores a los 800°C y segundo, que el proceso de descomposición de la serpentina haya finalizado [71]. Por otro lado, MacKenzie, *et al.*, (1994) proponen otra idea respecto a la aparición de forsterita y enstatita, ellos mencionaron que la formación de fases intermedias meta-estables ricas en Mg obtenidas a partir de la deshidroxilación de serpentinas, provocan la formación de forsterita, y que la formación de fases intermedias ricas en Si permite la formación de enstatita [90].

Figura 4-8: DSC de la muestra D2 de *la Dunita de Medellín.*



La Figura 4-8 presenta las curvas TGA, DTG y DSC de la muestra de *Dunita*, D2. En ella se observa que el principal evento de pérdida de masa corresponde a la deshidroxilación de serpentinas por medio de un evento endotérmico a 605°C, de igual manera, las muestras D3 (Figura 4-9) y D5 (Figura 4-11) presentan el mismo evento a 607°C y 597°C, respectivamente. Por lo anterior, se podría considerar que contienen crisotilo, el mineral del grupo de serpentinas menos resistente a la temperatura [71] u otro tipo de serpentina que presente Fe en su estructura, lo cual también lleva a disminuir la temperatura de descomposición [89]. Otro evento endotérmico a 688°C es observado en la Figura 4-8, el cual puede corresponder a la deshidroxilación de cloritas como el clinocloro, o a la serpentina poligonal que es una estructura intermedia entre el crisotilo y la lizardita, térmicamente más estable que el crisotilo, pero no tanto como lo es la lizardita [71], la baja intensidad de esta señal puede indicar una menor proporción de este compuesto respecto al crisotilo; este mismo evento se observa en la muestra D3 (Figura 4-9) a 691°C y en la muestra D5 (Figura 4-11) a 681°C.

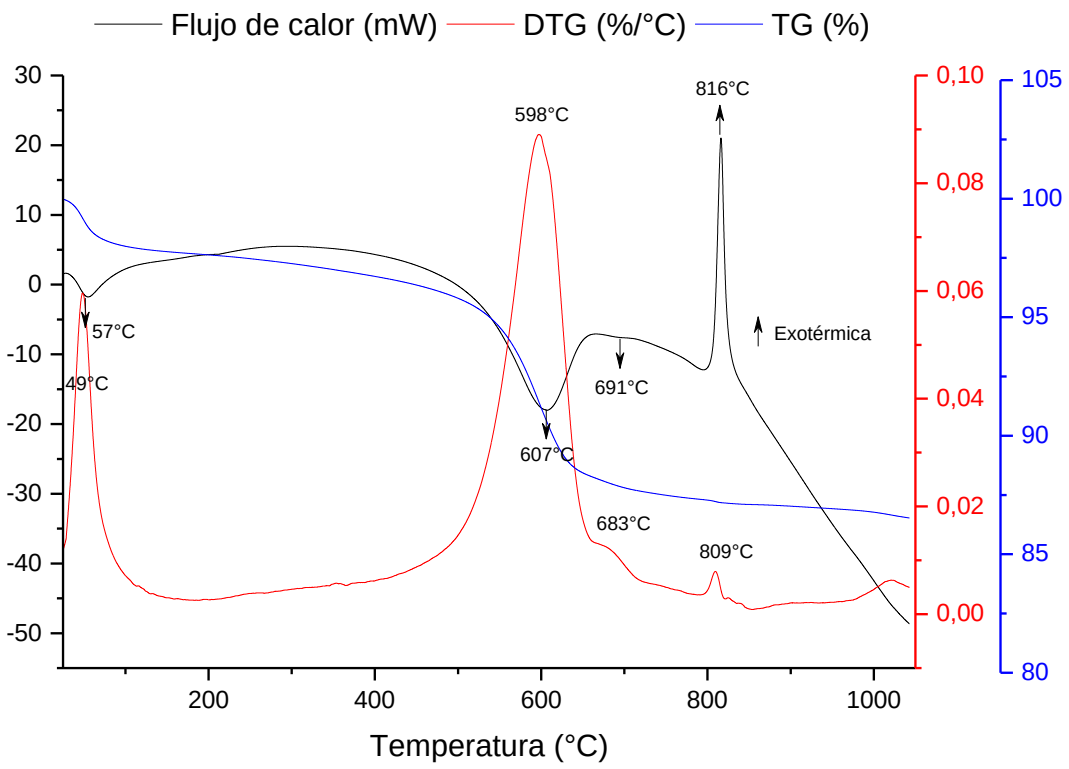
A diferencia de los eventos exotérmicos encontrados en la muestra D1 (Figura 4-7), la muestra D2 presenta solo un evento exotérmico a 817°C con cambio de masa, además de otros cambios de masa a 885°C y 1016°C que no están asociados con fenómenos endo o exotérmicos (Figura 4-8), lo cual podría indicar que la presencia de minerales del grupo de anfíboles es baja en proporción a los minerales del grupo de serpentinas en esta muestra. El evento exotérmico encontrado se puede relacionar con la formación o recristalización de forsterita y la formación de espinelas, como se mencionó anteriormente.
Los resultados del análisis térmico mostrados en la Figura 4-10, indican que la muestra D4 presenta una mayor temperatura de deshidroxilación asociada a un evento endotérmico a 740°C y una pérdida de masa de 12% asociada a este evento. La muestra D3 presenta dos etapas de pérdida de masa como se observa en la Figura 4-9, la primera asociada a agua superficial que se desprende a 47°C y una segunda etapa relacionada con la deshidroxilación de serpentinas a 598°C, estos procesos corresponden a eventos endotérmicos a 57°C y 607°C, respectivamente.

Al igual que la muestra D2, la muestra D3 sufre un evento exotérmico a 816°C con cambio de masa, sin embargo, al comparar con las diferentes muestras de *la Dunita de Medellín* en estudio, esta señal tiene la mayor intensidad.

También se identifica un evento de pérdida de masa a 1021°C sin fenómeno endo o exotérmico asociado. El evento exotérmico a 825°C corresponde a la formación de forsterita y espinelas a partir de la descomposición de serpentinas, sin cambios de masa, como se observa en la curva TGA de la Figura 4-10

La muestra D5 (Figura 4-11) indica que la pérdida de masa se da en dos etapas, al igual que en las muestras D1 y D3, esta pérdida está asociada a la presencia de hidróxidos con eventos a 150°C y 346°C sin señales en la curva DSC y pérdidas de masa inferiores al 5%, lo cual podría indicar poca cantidad de hidróxidos.

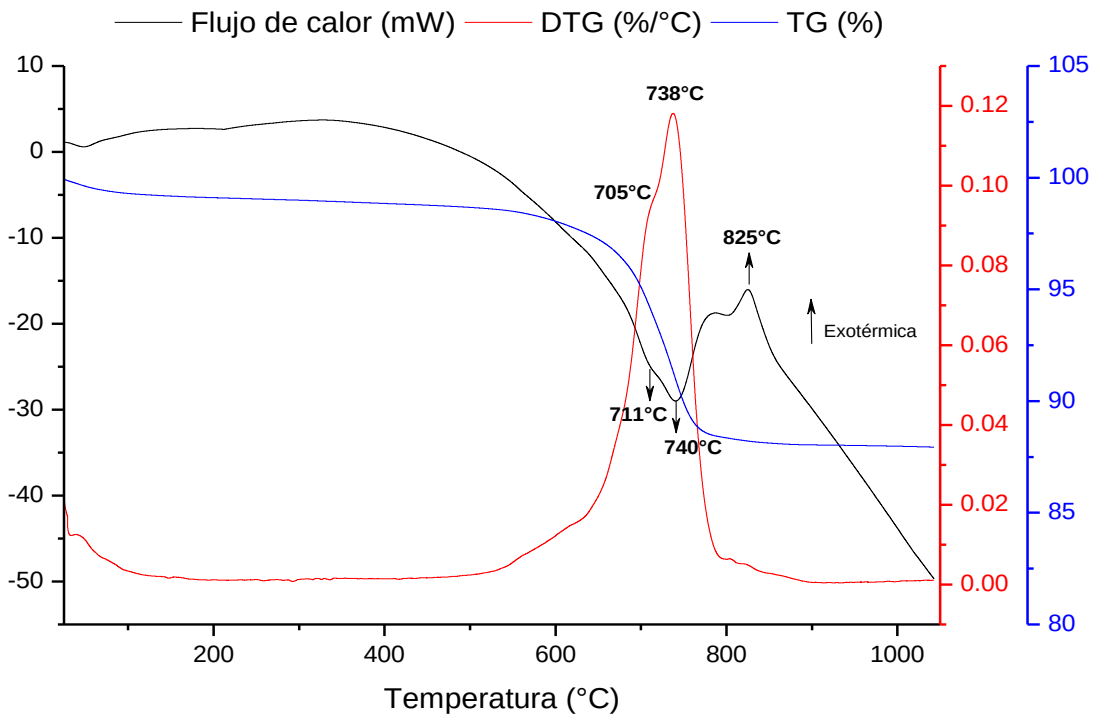
Figura 4-9: DSC de la muestra D3 de *la Dunita de Medellín.*



La segunda etapa es generada por deshidroxilación de serpentinas y cloritas, en la que la mayor pérdida de masa es debida a la presencia de crisotilo (586°C), clinocloro o serpentinas poligonales (670°C) y minerales del grupo de anfíboles (718°C) cada uno de los anteriores eventos asociados a fenómenos endotérmicos a 597°C, 681°C y 739°C, respectivamente.

Otros eventos de pérdida de masa a 789°C, 830°C y 1018°C se observan en la muestra D5 sin relación con eventos endo o exotérmicos, los cuales pueden deberse al reordenamiento atómico en los compuestos obtenidos por la descomposición de anfíboles las reacciones se detallan en la sección 4.3.5. La muestra D5 presenta un evento exotérmico a 814°C sin cambio de masa por la recristalización de forsterita y formación de espinelas.

Figura 4-10: DSC de la muestra D4 de *la Dunita de Medellín.*

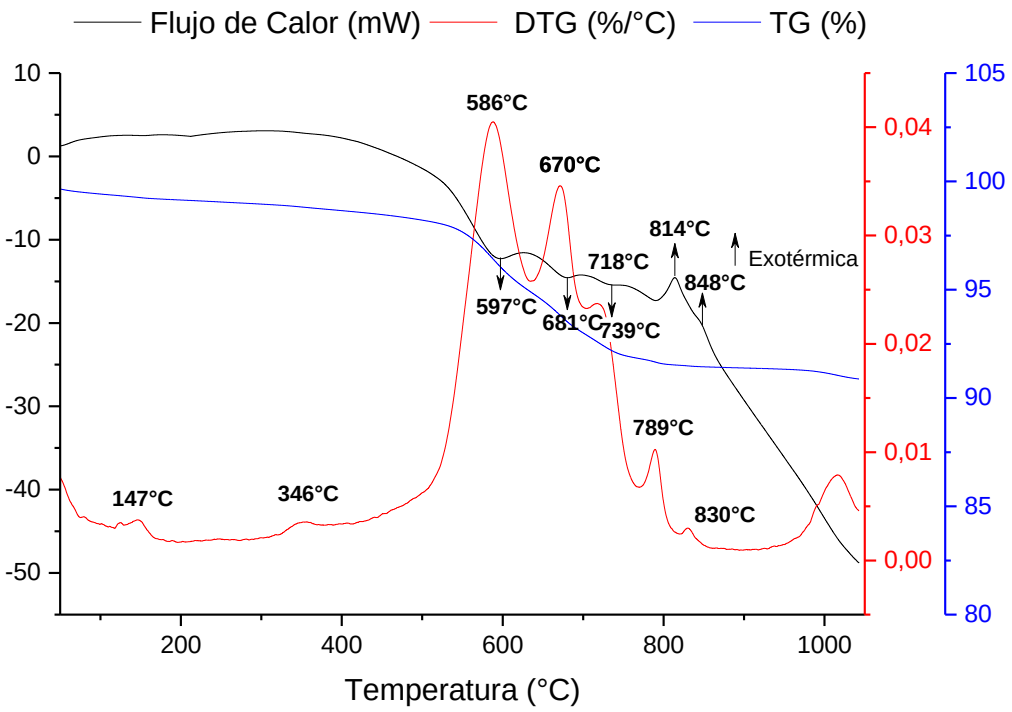


Las muestras D2 (Figura 4-8), D3 (Figura 4-9) y D5 (Figura 4-11) también presentan un cambio de masa a altas temperaturas a 1016°C, 1018°C y 1021°C, respectivamente, lo cual puede ser observado en las curvas DTG de las figuras antes mencionadas, este evento puede corresponder a la recristalización de compuestos del grupo de anfíboles formados después de la deshidroxilación [84].

4.3.4 Efecto del tratamiento térmico en *la Dunita de Medellín*

Por medio de los estudios de caracterización realizados a *la Dunita de Medellín* sin tratamiento térmico, observados en las secciones 4.3.1 a 4.3.3 se logró determinar que la muestra D1 contiene olivino de mayor cristalinidad al comparar los difractogramas de rayos X de las muestras que pertenecen a la formación rocosa en estudio; además, ésta muestra presenta un mayor contenido de Fe total representado en un porcentaje peso de 9,70% de Fe_2O_3 (Tabla 4-2), además menor contenido de compuestos hidroxilados, lo cual se evidencia con la menor pérdida de masa (Tabla 4-4) y mediante el Refinamiento Rietveld se determina una mayor cantidad de forsterita ferrosa frente a las otras muestras.

Figura 4-11: DSC de la muestra D5 de *la Dunita de Medellín.*



Estos aspectos conducen a tener en D1 una muestra más concentrada en olivino y, por tanto, con mayor probabilidad de obtener compuestos de Fe y encontrar en ella un efecto catalítico. El análisis térmico realizado a las muestras en estudio sugiere realizar el tratamiento térmico a temperaturas superiores a 1010°C para garantizar la descomposición de: hidróxidos, polimorfos de la serpentina, minerales del grupo de las cloritas y anfíboles.

Con base en los resultados mencionados y los siguientes aspectos que reporta la literatura: la calcinación en aire mejora la actividad catalítica a partir de 900°C [28], la segregación de hierro (III) en la superficie del material aumenta a mayor tiempo de tratamiento térmico del olivino [6], la temperatura del tratamiento térmico permite obtener diferentes óxidos a partir del olivino, por ejemplo: temperaturas por debajo de 1100 °C producen principalmente α-Fe_2O_3 y entre 1100 y 1400°C se genera además $MgFe_2O_4$ [21], y la extracción de hierro a temperaturas mayores de 1400°C podría causar que algunos átomos de hierro Fe^{3+} se reintegren a la estructura del olivino [21]; se establecieron las siguientes condiciones de tratamiento térmico de la *Dunita de Medellín*: temperatura de tratamiento a

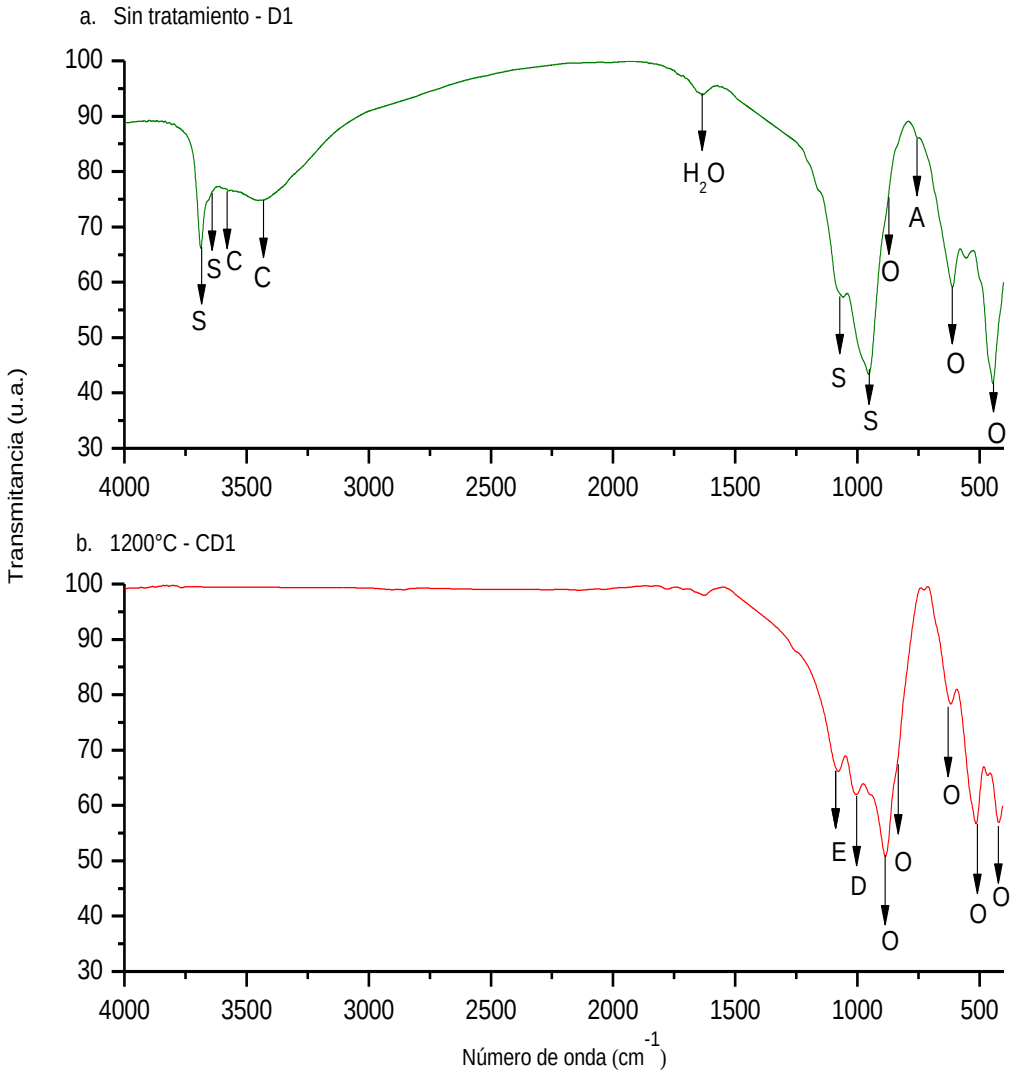
1200°C por 4 horas en aire con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La muestra D1 calcinada (CD1) se analizó mediante las técnicas de caracterización mencionadas en la sección 4.2.2, excepto la técnica XRF, con el fin de comparar estos resultados con el mineral sin tratamiento (D1).

4.3.5 Caracterización por espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X de la muestra tratada térmicamente

Los modos de vibración del olivino natural (D1) y calcinado (CD1) al someterse a radiación infrarroja fueron comparados con el fin de identificar los cambios generados por el tratamiento térmico a 1200°C en los minerales detectados en *la Dunita de Medellín*. Mediante la Figura 4-12 se puede constatar que el tratamiento térmico a 1200°C produce la deshidratación y transformación de los polimorfos de la serpentina, clorita y anfíbol, por lo que desaparecen las bandas correspondientes a la zona de modos de vibración de OH (3000-4000 cm^{-1}) al igual que el agua coordinada. Al analizar y comparar los cambios en la región de estiramiento del enlace Si-O-Si (Figura 4-13) se puede notar cómo las bandas de los minerales que acompañan al olivino se trasladan o desaparecen. Por ejemplo, las bandas a 1082 cm^{-1} y 951 cm^{-1} son afectadas por el tratamiento térmico, desplazándose a números de onda mayores de 1092 cm^{-1} y 974 cm^{-1}, respectivamente.

Estos cambios pueden indicar la transformación de los polimorfos de la serpentina y anfíbol hacia forsterita y diópsido de esta manera se comprende por qué se perfilan las bandas de estiramiento de Si-O de olivino a 832 cm^{-1} y 881 cm^{-1} en el material calcinado Figura 4-13b). La desaparición de la banda a 1000 cm^{-1}, que corresponde a sílice, concuerda con la formación de enstatita y la aparición de la banda a 1092 cm^{-1}, según la reacción (4-6). Por otro lado, se observa que desaparece la banda a 1057 cm^{-1} la cual se relaciona con la deshidroxilación de hidróxidos, (Figura 4-13)

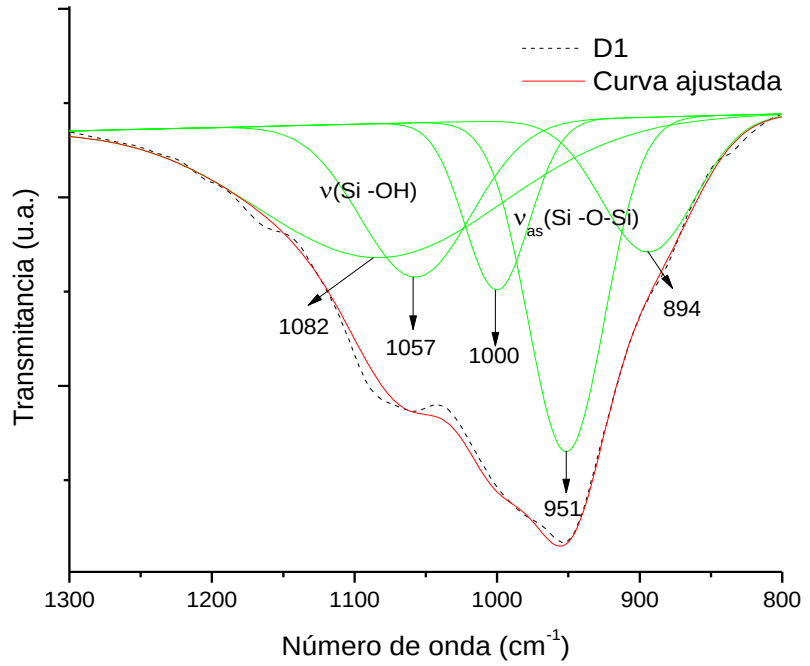
Figura 4-12: Efecto del tratamiento térmico a 1200°C en el olivino de *la Dunita de Medellín.*



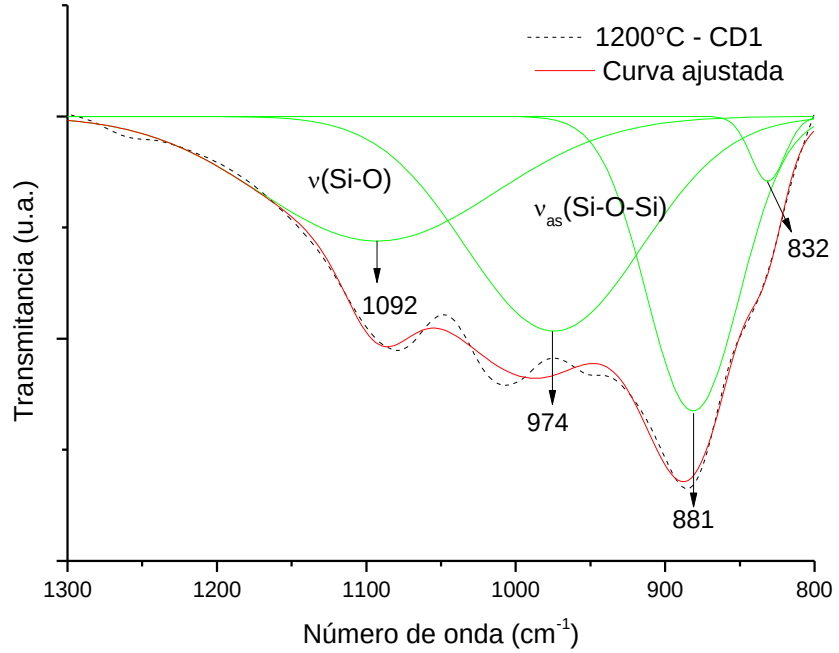
S: Serpentina C: Clorita A: Anfíboles E: Enstatita D: Diópsido O: Olivino

Figura 4-13: Efecto del tratamiento térmico en la zona de estiramiento Si-O-Si por deconvolución de espectros FTIR.

a. Dunita natural (D1)



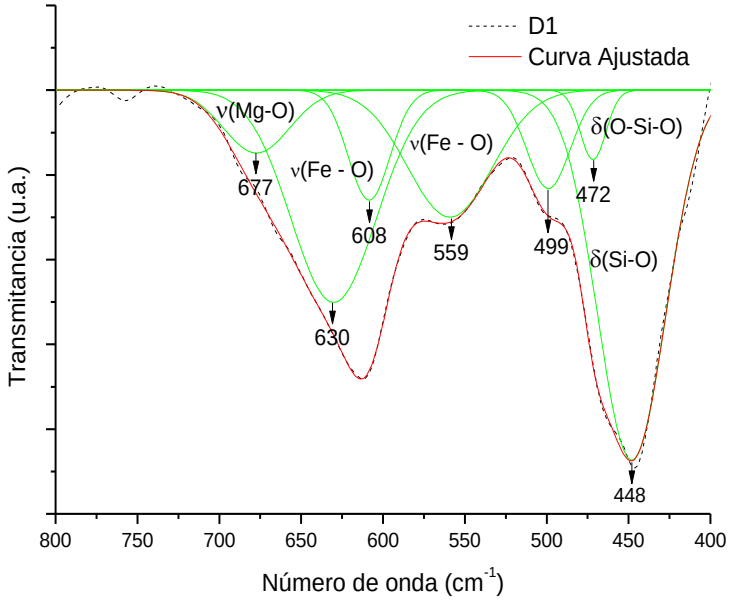
b. Dunita calcinada a 1200°C (CD1)



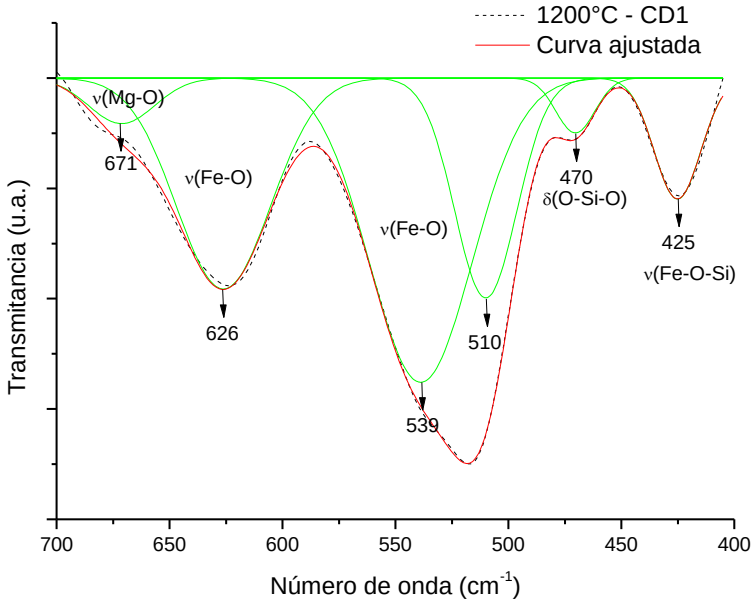
En la región de estiramiento del enlace entre metal y oxígeno y Si-O o de flexión del enlace Si-O (Figura 4-14) se puede observar cómo se desplazan las bandas a menores números de onda, sin embargo, la intensidad se incrementa. Por ejemplo, la señal a 630 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace Fe-O [66] se desplaza a 626 cm^{-1}.

Figura 4-14: Efecto del tratamiento térmico en la zona de estiramientos enlaces M-O y Si –O por deconvolución de espectros FTIR.

a. Dunita de Medellín natural (D1)



b. Dunita de Medellín calcinada a 1200°C (CD1)



Esto también se observa al comparar las bandas correspondientes a olivino antes (Figura 4-14a.) y después del tratamiento a 1200°C (Figura 4-14b) debido a la eliminación de grupos OH. La banda a 425 cm^{-1} que se relaciona con olivino [67], refleja las vibraciones del octaedro Fe-O-Si [91], lo que antes de la calcinación correspondía a la liberación y traslación del enlace metal (Mg^{2+} o Fe^{2+}) -hidroxilo en amplias bandas alrededor de 653 cm^{-1} y 453 cm^{-1}, respetivamente [67], [78]. Además aparecen las bandas a 539 cm^{-1} que corresponden a la formación de hematita y diópsido 671 cm^{-1} [69].

La difracción de rayos X fue realizada sobre las muestras de olivino natural o sin tratamiento térmico (D1) y olivino calcinado (CD1), con el fin de identificar las fases presentes y el efecto de la calcinación a 1200°C. Al compararlas se observa que la señal principal de olivino, caracterizada por el pico de difracción 2θ=36.5° aparece en la muestra de olivino natural y se intensifica cuando es tratado térmicamente, como se ve en la Figura 4-15, el patrón que concuerda es forsterita (ICSD 98-006-6191). Lo anterior, es el resultado de la deshidroxilación y descomposición de serpentinas, cloritas y anfíboles que sucede por el tratamiento térmico a 1200°C favoreciendo la cristalinidad del olivino y la aparición de piroxenos en este caso se identifica como enstatita (COD 96-900-6341).

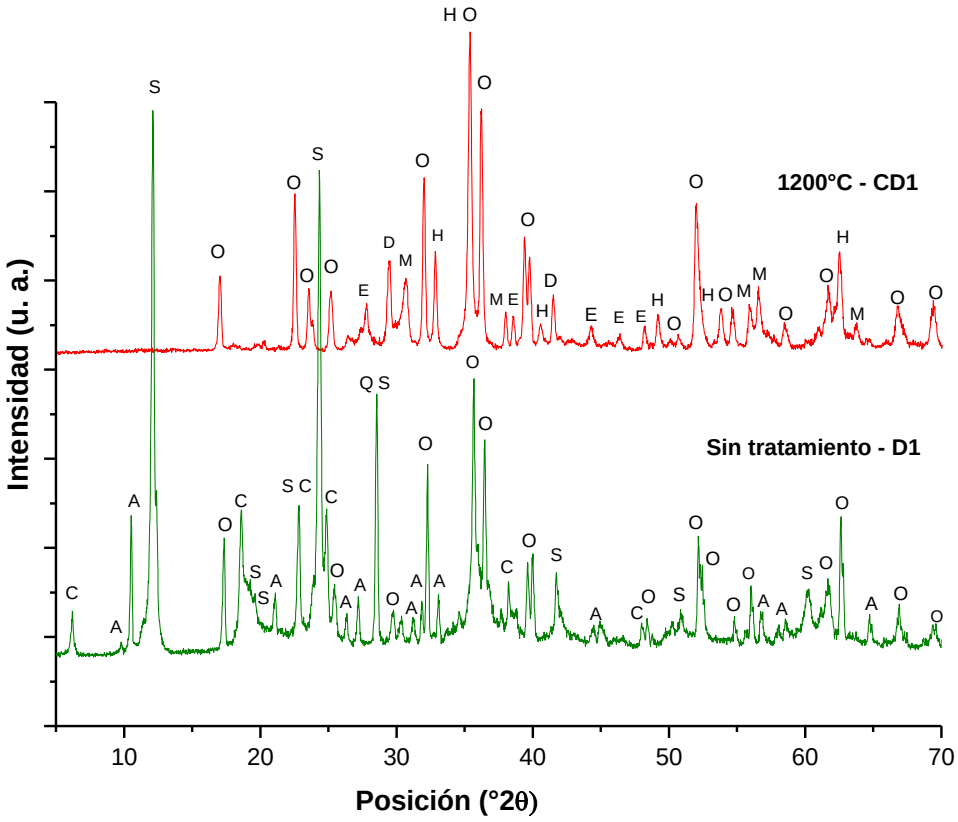
La principal reacción de deshidroxilación que se lleva a cabo en *la Dunita de Medellín* es la de serpentinas, la cual sucede entre 580 y 722°C y concuerda con lo encontrado en la literatura, como se mencionó en apartados anteriores. Esta se basa en la reacción (4-1) que produce forsterita, Mg_2SiO_4 y enstatita, $MgSiO_3$ [21]:

$$2\ Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow 2\ Mg_2SiO_4 + 2\ MgSiO_3 + 4\ H_2O \qquad (4\text{-}1)$$

Otra forma de obtener piroxenos como la enstatita es mediante la reacción de forsterita con sílice, SiO_2 según la reacción (4-2), siempre y cuando se emplee un tratamiento térmico a temperaturas superiores de 1100°C [21]:

$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 \longrightarrow 2\ MgSiO_3 \qquad (4\text{-}2)$$

Figura 4-15: Difractogramas del olivino de *la Dunita de Medellín* natural y tratado térmicamente.



S: Serpentina C: Clorita A: Anfíbol O: Olivino
E: Enstatita H: Hematita M: Magnesioferrita D: Diópsido

Otro fenómeno que genera la aparición de óxidos de hierro es la exsolución de hierro del olivino, causada por la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}, y en consecuencia, la precipitación de estos óxidos y de sílice amorfa [21] como lo muestra la ecuación (4-3).

$$(Mg_XFe_{1-X})_2SiO_4 + \frac{(1-X)}{2}O_2 \longrightarrow XMg_2SiO_4 + (1-X)Fe_2O_3 + (1-X)SiO_2 \quad (4\text{-}3)$$

La oxidación de fayalita, puede explicar la presencia de magnetita con producción de sílice como se ve en la reacción (4-4).

$$3\,Fe_2SiO_4 + O_2 \longrightarrow 2\,Fe_3O_4 + 3\,SiO_2 \quad (4\text{-}4)$$

Óxidos de hierro como la hematita, α-Fe_2O_3 fue formada a partir de la descomposición térmica de los diferentes minerales de *la Dunita de Medellín* que presentan Fe en su estructura al igual que de magnetita.

$$Fe_3O_4 \xrightarrow{200°C} \gamma\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{400°C} \alpha\text{-}Fe_2O_3 \qquad (4\text{-}5)$$

La reacción (4-5) muestra cómo la precipitación de hematita a partir de magnetita pasa por una oxidación de magnetita a maghemita a 200°C y finalmente, favorecido por la mayor estabilidad del sistema hexagonal, sucede una transformación estructural del sistema cúbico al hexagonal alrededor de 400°C [88], [92]. El difractograma de la *Dunita* tratada térmicamente muestra la presencia del pico de reflexión principal de la hematita (ICSD 98-004-1541) a 2θ = 32.85°; además se identifica magnetita (ICSD 98-008-2440) como se ve en la Figura 4-15.

La deshidroxilación de anfíboles como la tremolita o actinolita (reacción (4-6)), $Ca_2Mg_5(OH)_2Si_8O_{22}$, se evidencia por medio de un evento endotérmico alrededor de 950°C con formación de $Ca_2Mg_5Si_8O_{23}$ y posteriormente a 1050°C sucede la recristalización que conlleva a la formación de diópsido, $CaMgSi_2O_6$, enstatita, $MgSiO_3$ y cristobalita, SiO_2 [79]; en la muestra CD1 se identificaron diópsido (ICSD 98-001-0224) y enstatita (COD 96-900-6341), la vía de reacción es la siguiente:

$$Ca_2Mg_5(OH)_2Si_8O_{22} \longrightarrow Ca_2Mg_5Si_8O_{23} + 2H_2O \longrightarrow 2CaMgSi_2O_6 + 3MgSiO_3 + SiO_2 \qquad (4\text{-}6)$$

Sin embargo, no se identificó SiO_2; su ausencia puede estar relacionada con la generación de enstatita (reacción (4-2)) en la cual SiO_2 se consume al reaccionar con forsterita.

El refinamiento Rietveld de la muestra calcinada arrojó los porcentajes peso que se muestran en la Tabla 4-5, como se puede observar la exsolución de olivino y la deshidroxilación y descomposición de serpentinas, cloritas y anfíboles incrementó el contenido de forsterita del 30.1% al 62.2% y permitió extraer compuestos con Fe tales como hematita y magnetita, sin embargo, se recomienda utilizar otros métodos de análisis para cuantificar con mayor precisión la composición de los óxidos de hierro obtenidos.

Tabla 4-5: Composición de la muestra de *Dunita de Medellín* calcinada a 1200°C

Mineral (% peso)	CD1
Forsterita ICSD 98-006-6191	62.2
Enstatita COD 96-900-6341	21.3
Diópsido ICSD 98-001-0224	9.0
Hematita ICSD 98-004-1541	5.6
Magnetita ICSD 98-008-2440	1.9

4.4. Conclusiones

La caracterización realizada a las muestras de *La Dunita de Medellín* permite afirmar que ellas contienen un olivino probablemente forsterítico con una relación de hierro y magnesio, Fe/Mg en promedio de 0.26, el cual está serpentinizado y presenta una mezcla de polimorfos de la serpentina, principalmente antigorita y lizardita; además aparece unido a grupos de minerales como la clorita y el anfíbol.

El tratamiento térmico de la *Dunita de Medellín* proporciona pérdidas de masa entre 6.7 y 13.2% según el grado de serpentinización de la muestra y es térmicamente estable después de los 900°C, aproximadamente. La muestra D1 presentó tres eventos de pérdida de masa, el primero debido a la pérdida de agua adsorbida, el segundo por descomposición de hidróxidos, para estos eventos la pérdida de masa fue menor al 2%; y el tercero, por la deshidroxilación de polimorfos de la serpentina y al grupo de las cloritas.

Comparando las temperaturas de deshidroxilación de los polimorfos que pertenecen al grupo de las serpentinas, las muestras D1 y D2 contienen principalmente lizardita, y las muestras D3 y D4 antigorita, mientras que en la muestra D5 presenta crisotilo. Los eventos exotérmicos indicaron que la formación y recristalización de fosterita y espinelas es provocada a temperaturas superiores a 810°C y que a temperaturas mayores de 1010°C se garantiza al reordenamiento atómico en los compuestos obtenidos por la descomposición de anfíboles, éste último evento se observa en las muestras D2, D3 y D5.

Por medio de los estudios de caracterización realizados a *la Dunita de Medellín* sin tratamiento térmico, se logró determinar que la muestra D1, tomada en las Palmas a la altura de la "Cola del Zorro", contiene una mayor cantidad olivino, determinada como forsterita ferrosa mediante el Refinamiento Rietveld, frente a las otras muestras del afloramiento en estudio; además, presenta un mayor contenido de Fe total representado en un porcentaje peso de 9.70% de Fe_2O_3 y menor contenido de compuestos hidroxilados, lo cual se evidencia con la menor pérdida de masa 6.7%, además de mayor proporción de minerales del grupo de serpentinas que de cloritas y anfíboles, lo que se traduce en una muestra más concentrada en olivino y compuestos de Fe, por tanto, con mayor probabilidad de encontrar en ella un efecto catalítico.

El tratamiento térmico sugerido al analizar los resultados de la caracterización de la *Dunita de Medellín* y los reportes de la literatura fue calcinar la muestra D1 a 1200°C con el fin de concentrar la muestra en compuestos que contengan hierro, a través de la eliminación de agua superficial y ligada, la deshidroxilación y la descomposición de serpentinas, cloritas y anfíboles. Con estos procesos se favorece la cristalinidad del olivino, la formación de hematita y espinelas como la magnetita, aunque también se generan enstatita y diópsido.

5. Capítulo: Valorización de glicerol a partir del reformado de glicerol con vapor usando *Dunita de Medellín* como catalizador

5.1. Introducción

El crecimiento y la consolidación de la industria del biodiesel en la generación energética puede apreciarse principalmente en la Unión Europea, los Estados Unidos y Brasil [14]. Sin embargo, este auge que busca abastecer la demanda energética actual genera a su vez subproductos como lo es el glicerol crudo, que corresponde a un 10% con respecto al biodiesel producido [12]. Como se mencionó en la sección 2, la elevada producción de glicerol crudo estimada para el año 2020 [15] no solo representa un problema económico sino también ambiental, ya que las impurezas presentes hacen de éste, un subproducto poco deseado por las principales industrias demandantes. Por esto, generar alternativas para la valorización del glicerol se convierte en un tema de gran importancia, como lo evidencia actualmente el número creciente de artículos.

Entre las alternativas propuestas para la valorización del glicerol se pueden mencionar la formación de éteres, ésteres, acetales y cetales de glicerol, la producción de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, por medio de reacciones de oxidación y deshidratación, [11], [12]. Según la literatura otra vía es la producción de hidrógeno por medio de métodos termoquímicos, como fue mencionado en la sección 2.2.1, siendo el reformado con vapor el método preferido para la producción de hidrógeno a escala industrial [10]; lo que contribuye a reducir el impacto ambiental que actualmente provoca la generación de hidrógeno a partir de combustibles fósiles.

Con base en los antecedentes mencionados en la sección 2.2 sobre la valorización de glicerol, se puede observar que existen pocos estudios realizados empleando Fe o

compuestos de Fe como fase activa en el reformado de glicerol con vapor, aun conociendo que, por ejemplo, la presencia del hierro metálico y óxido ferroso favorecen reacciones de deshidrogenación [57] y la reacción WSD es también beneficiada por los compuestos de Fe [93], [94]. Por otro lado, tampoco se muestran estudios relacionados con soportes similares a la composición del olivino $(Mg,Fe)_2SiO_4$ considerando su potencial catalítico evidenciado en la descomposición de alquitranes [6], [21]–[23], [26], [29], [37], [39], [40], lo cual permite presumir que podrían también descomponer el glicerol para producir hidrógeno y/o gas de síntesis a través del reformado con vapor.

También es importante tener en cuenta que el olivino hace parte de los minerales estratégicos colombianos (Resolución 180102 del 30 de enero de 2012) [2], lo que hace interesante investigar aplicaciones diferentes para estos minerales que proporcionen nuevas oportunidades comerciales para el país. Este trabajo pretende estudiar a escala de laboratorio, la actividad catalítica de la *Dunita de Medellín*, a través del reformado de glicerol con vapor. Con este fin, se analizará el efecto de la presencia del mineral calcinado, el efecto de la temperatura y la atmósfera de reacción sobre los productos obtenidos.

5.2. Materiales y métodos

5.2.1 Pretratamiento del mineral

Basados en los resultados de la caracterización de *la Dunita de Medellín* y los reportes de la literatura (ver detalles en la sección 4.3.4), la muestra D1 tomada en la “Cola del zorro”, fue triturada y tamizada a tamaños de partícula menores que 4.75 mm y luego calcinada a 1200°C por 4 horas en aire a una velocidad de 5°C/min, con el fin de concentrarla en compuestos de hierro, a través de la eliminación de agua superficial, la deshidroxilación y la descomposición de serpentinas, cloritas y anfíboles. Con estos procesos se favorece la cristalinidad del olivino, la formación de hematita y espinelas como la magnetita aunque también se genera diópsido, así como piroxenos como la enstatita. El mineral calcinado fue molido y tamizado, pruebas de flujo de gas a través del lecho permitieron establecer que el tamaño de partícula apropiado estaba en el rango de 300-600 μm para los ensayos catalíticos, 620±5 mg fueron usados en cada prueba, además garantiza que las medidas de actividad catalítica están exentas de efectos difusionales.

5.2.2 Caracterización del mineral

La microquímica de los minerales que componen la muestra de olivino de la *Dunita de Medellín* con y sin tratamiento fue evaluada por microscopía electrónica de barrido con analizador espectroscópico de dispersión de energía de rayos X, (SEM/EDX) en un equipo Carl Zeiss EVO MA10, con un detector EDS X-act Oxford. El software de análisis utilizado fue INCA Oxford. Se preparó las secciones pulidas del mineral, las cuales fueron inicialmente desbastadas usando lijas de carburo de silicio, de 200, 400, 600 y 1000 mallas Tyler. Posteriormente, las secciones fueron pulidas mediante la aplicación de suspensión de diamante de 9, 6,3 y 1 µm, sobre paño Microcloth.

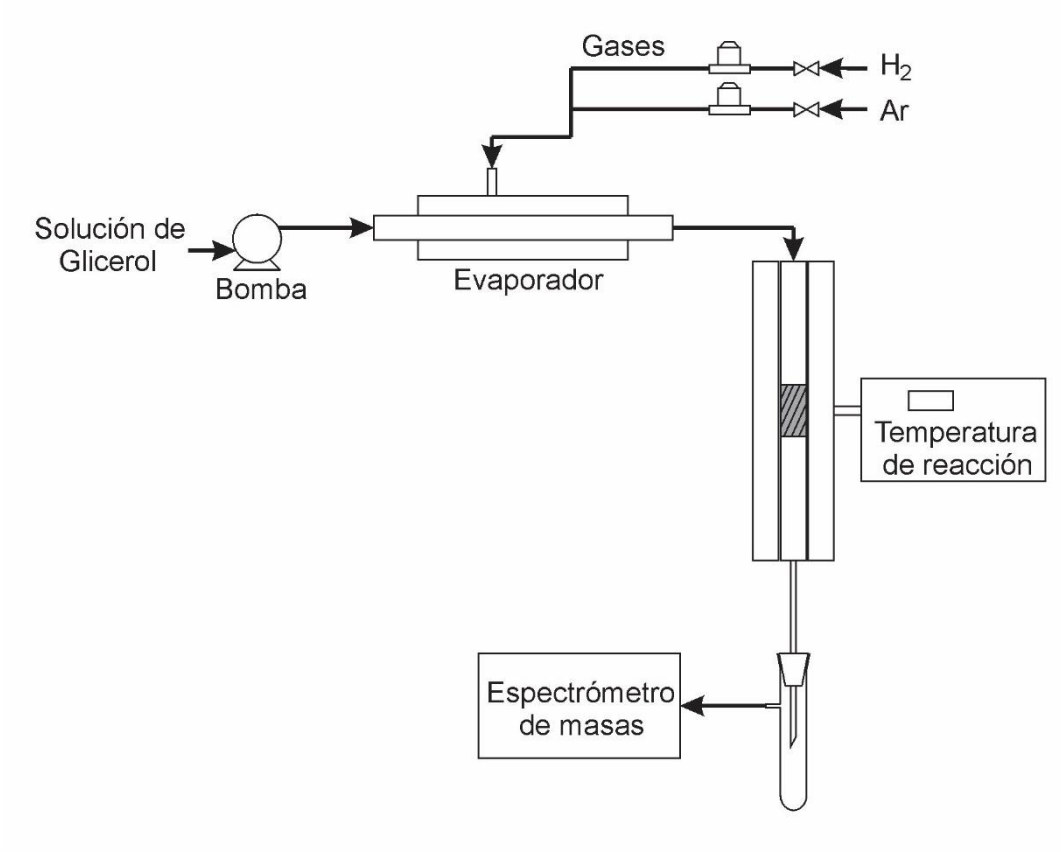
El área superficial de las muestras se midió utilizando adsorción-desorción de N_2 a -196 °C. El pretratamiento (desgasificación) del mineral se llevó a cabo bajo vacío a 250 °C, durante un tiempo de 12 horas. El análisis se hizo en un equipo TriStar 3000, Micromeritics.

La reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H_2) se realizó en un equipo AutoChem 2920, Micromeritics, con el fin de determinar la temperatura de reducción de las especies metálicas en el mineral. El experimento se realizó desde 50°C hasta 1050°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min con un flujo de 50 cm^3/min de H_2 (10% H_2 en balance argón).

5.2.3 Reformado de glicerol con vapor

La descomposición del glicerol mediante catálisis convencional fue realizada en fase gaseosa, por medio de un reactor cilíndrico de cuarzo de 6.0 mm de diámetro externo y 3.9 mm diámetro interno, colocado en un horno tubular vertical (Figura 5-1) a temperaturas de 600, 700 y 800 °C durante una hora de reacción. La solución de glicerol al 8.0% (20:1 mol agua/mol C entrada), fue introducida a un evaporador a 250°C por medio de una bomba peristáltica SyringePump con un flujo de 1.2 g/h con 0.050 L/min de Ar como gas de arrastre. Se probaron dos atmósferas de reacción una usando únicamente Ar y otra de 10% hidrógeno con balance de argón.

Figura 5-1: Esquema experimental para el reformado de glicerol con vapor por medio de catálisis convencional



Las reacciones fueron realizadas usando D1 calcinada a 1200°C, la cual fue expuesta por una hora a 900°C con un flujo de hidrógeno de 50 ml/min, esta temperatura fue establecida por medio ensayos de reducción a temperatura programada, como se explicará en la sección 5.3.2. Con el fin de observar el efecto del catalizador se utilizó una masa de catalizador de 620+/-5 mg en cada reacción y se realizó también un blanco, es decir, la reacción sin catalizador a las mismas temperaturas de reacción. Los experimentos fueron realizados por duplicado. La fase gaseosa fue analizada en línea con un espectrómetro de masas (*Omnistar-Pfeiffer*), para la cuantificación se usó una mezcla de gas estándar certificada Marca *Criogas grupo Indura* con 10.89% H_2, 10.02% CO, 9.87% CO_2, 9.76% CH_4 y balance de Ar. La fase líquida se analizó mediante cromatografía líquida de alto rendimiento, HPLC (*Agilent 1200*) con detector de índice de refracción (HPLC-RID) utilizando una columna *ICSep ICE-COREGEL-87H3*, usando como estándar interno isopropanol.

El análisis TGA/DSC se realizó en un equipo *Q600 de TA Instruments* en las muestras del mineral después de reacción, empleando atmósfera de oxígeno (50 ml/min), con un gradiente de calentamiento de 10°C/min y un rango de barrido entre 50°C y 900°C, con el fin de detectar y cuantificar carbono en la superficie del catalizador y con ello el grado de desactivación, crisoles de alúmina fueron empleados para albergar la muestra y también como material de referencia.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1 Microquímica de la *Dunita de Medellín*, SEM y Área superficial BET

La caracterización microquímica de la *Dunita de Medellín* sin tratamiento térmico fue analizada cualitativa y semicuantitativamente por medio del microscopio electrónico de barrido con analizador espectroscópico de dispersión de energía de rayos X; a través de este estudio, se encontró que los principales elementos en la muestra son Mg, Si, O y Fe (Figura 5-2); trazas de calcio también fueron detectadas en el análisis, la Tabla 5-1 muestra los porcentajes promedio obtenidos para cada elemento, por lo que la composición estimada de la muestra de olivino de la *Dunita de Medellín* es: $(Mg_{0.89},Fe_{0.11})_{1.94}SiO_{4.34}$.

La relación del porcentaje atómico del silicio con la suma de magnesio y silicio caracteriza a los silicatos de magnesio hidroxilados, por ejemplo, el grupo de las serpentinas, $Mg_3Si_2O_5(OH)$, la relación está entre 0.4 y 0.6 [95]. En la muestra D1, el valor encontrado experimentalmente en varias posiciones del mineral fue alrededor de 0.4, por lo cual se confirma el hecho de que *la Dunita de Medellín* está serpentinizada. El análisis microquímico permite definir la composición estimada del olivino en la muestra D1 como $(Mg_{0.89},Fe_{0.11})_{1.94}SiO_{4.34}$, con una relación en masa de Fe/Mg en promedio de 0.28, cercano a lo calculado mediante el análisis químico realizado por XRF (sección 4.3.1), el tratamiento de los resultados para definir la composición estimada puede verse en el Anexo

Figura 5-2: SEM/EDX de la muestra D1 de la *Dunita de Medellín.*

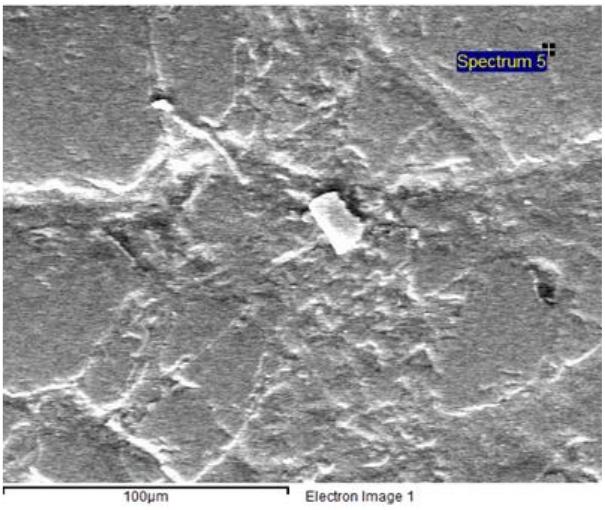


Tabla 5-1: Análisis microquímico semicuantitativo de la muestra D1 de la *Dunita de Medellín*

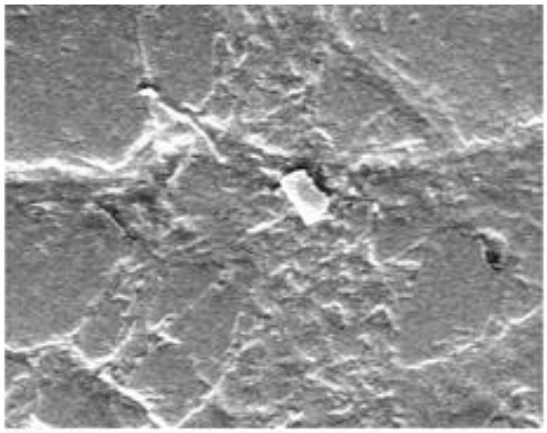
Elemento	% Peso	% Atómico
O	45.7	59.5
Mg	27.8	23.8
Si	18.6	13.8
Fe	7.9	2.9
Si/(Si+Mg)		0.4

La distribución del Fe en la muestra D1, fue observada a través de un mapeo composicional (Figura 5-3), con el cual se puede reconocer que hay una adecuada distribución del Fe (fucsia) en la superficie del mineral y que ciertos sectores en los cuales hay baja presencia de Fe (negro) corresponden a zonas donde están presentes otros elementos, por ejemplo Mg, Si, O, Ca, Al, lo cual corresponde a minerales diferentes al olivino, por ejemplo, minerales del grupo de los anfíboles. La presencia de Ni también fue identificada en baja proporción respecto a Ca.

El tratamiento térmico de la *Dunita de Medellín* incrementa la cantidad de Fe disponible, lo cual se puede observar a través del análisis semicuantitativo en la Figura 5-4, en la cual se observa que la relación en masa de Fe/Mg es superior a 0.40 igualmente se identifican zonas ricas en Mg (verde) y Ca (amarillo), ambas sin contenido de Fe.

Figura 5-3: Mapa composicional distribución del Fe en la *Dunita de Medellín.*

a) Microscopía Mineral natural, D1



b) Distribución de Fe en D1

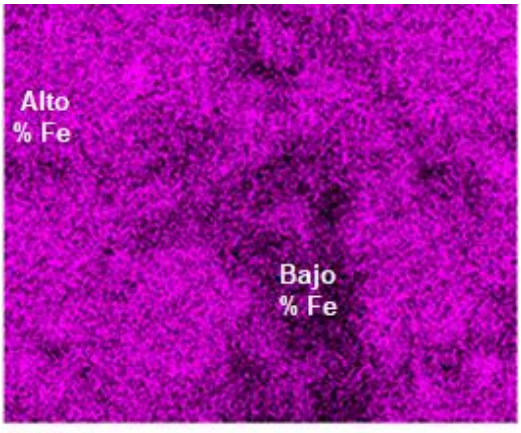
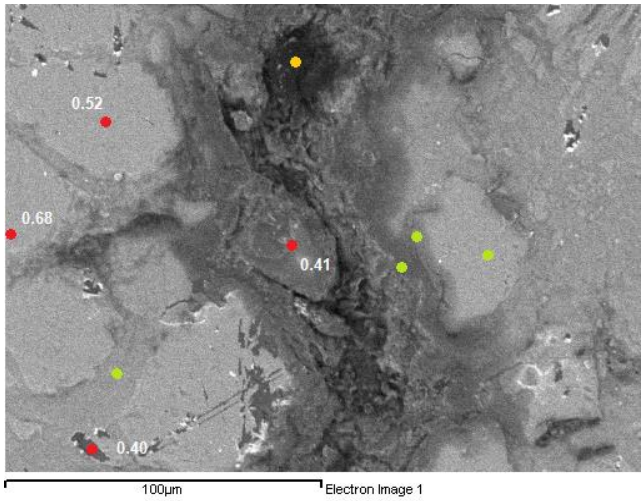


Figura 5-4: SEM/EDX del mineral después del tratamiento térmico a 1200°C, muestra CD1



● Fe (Fe/Mg) ● Mg ● Ca

Tabla 5-2: Análisis microquímico semicuantitativo de la muestra CD1

Elemento	% Peso	% Atómico
O	45.6	60.1
Mg	25.3	21.9
Si	18.8	14.1
Fe	10.3	3.9
Fe/Mg masa		0.41

El análisis semicuantitativo permite determinar que la composición estimada del olivino después de calcinación fue $(Mg_{0.85},Fe_{0.15})_{1.83}SiO_{4.25}$, en el cual la cantidad de Fe y Mg se reduce de 1.94 en D1 a 1.83 en CD1, debido a la exsolución de estos elementos a la superficie ocasionada por el tratamiento térmico. En la Figura 5-5 se observa la formación

de zonas con presencia únicamente de Fe y O en medio de zonas con Mg, Si y O, lo cual podría corresponder a enstatita.

El área superficial específica de la *Dunita de Medellín* tratada térmicamente fue muy baja, la Tabla 5-3, muestra el resultado obtenido y permite compararlo con el valor suministrado por olivinos de diferentes orígenes, como se ve en los datos tabulados es un material con muy baja área superficial específica, por lo cual se puede considerar no poroso.

Figura 5-5: Presencia de óxidos de Fe generados por el tratamiento térmico a 1200°C, muestra CD1

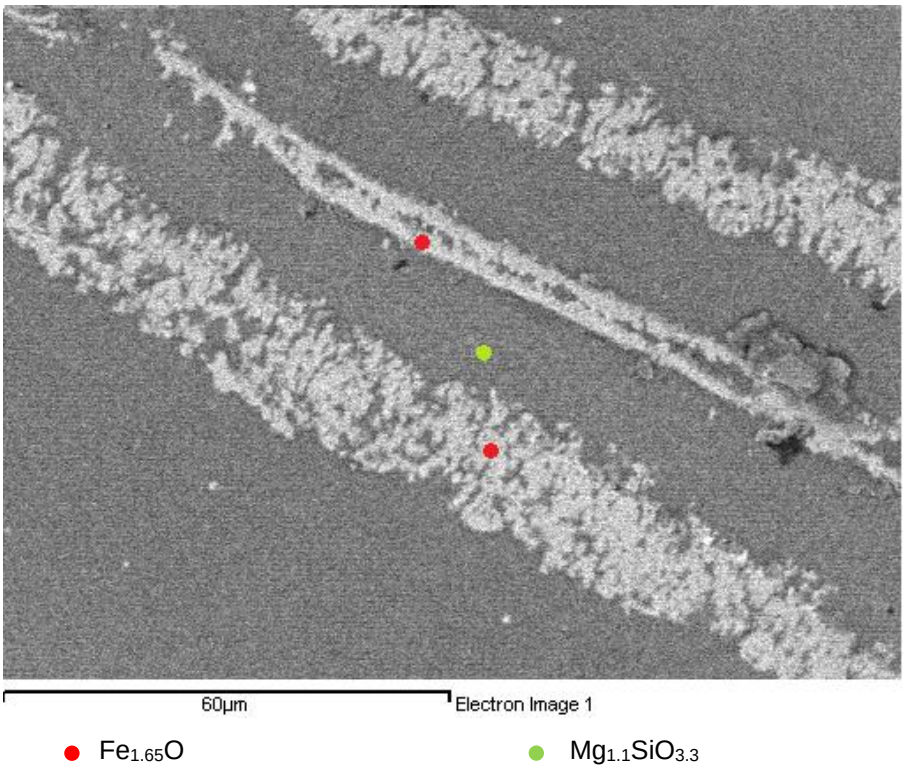


Tabla 5-3: Área superficial de olivinos estudiados para aplicación catalítica.

Composición	Origen	Pre-tratamiento	Aplicación	Área superficial (m^2/g)	Ref.
$(Mg_{0.89},Fe_{0.11})_{1.94}SiO_{4.34}$ 1.7% de Fe libre*	Colombia	Calcinado a 1200°C por 4 h	Reformado de glicerol	< 1	Este trabajo
$(Mg_{0.92}Fe_{0.08})_2SiO_4$ con 0.7% Fe libre *	Austria	Olivino calcinado a 1100°C por 4 h	Reformado de Metano	< 1	[35]
$(Mg_{0.9}Fe_{0.08})_2SiO_4$ con 0.7% Fe libre *	Austria (Magnolithe GmbH)	750 a 1400°C por 4 h	Reformado de Metano en seco	< 1	[96]
$(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2SiO_4$	Austria GmbH	Calcinado a 1600 °C por 4 h	Gasificación de biomasa	< 1 No poroso	[21]
$(Mg_{0.93},Fe_{0.07})_2SiO_4$	Noruega	900°C a diferentes tiempos de calentamiento 5h, 10h y 20h	Reformado de Naftaleno con vapor	0.43 y poros entre 3-4 nm natural 0.18 calcinado	[6]

*Libre en forma de óxidos

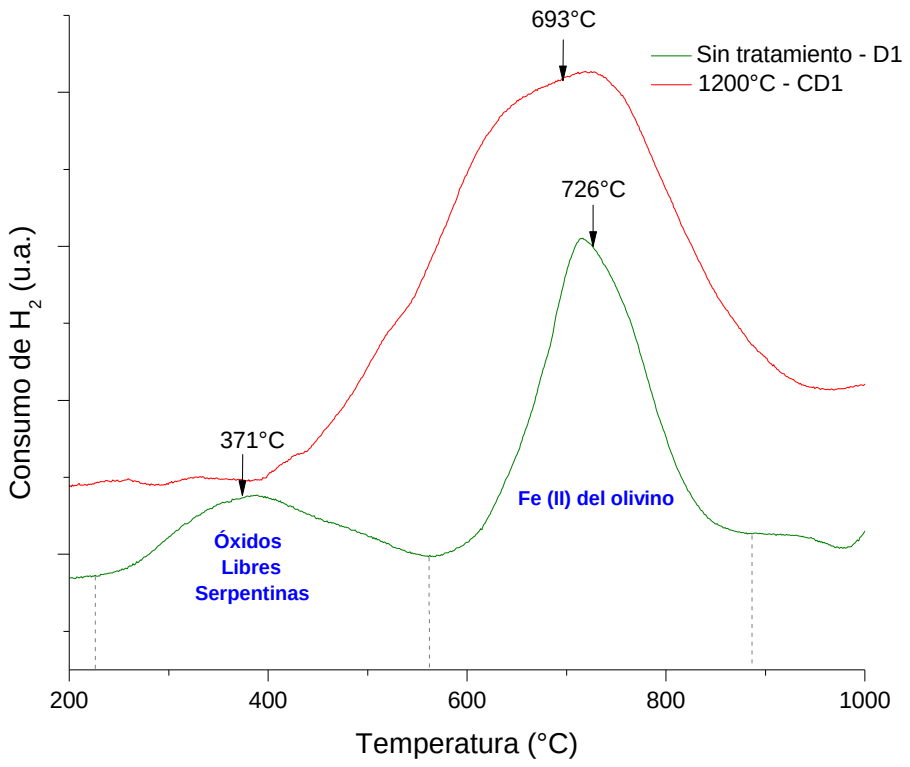
5.3.2 Reducción a temperatura de programada

La muestra de la *Dunita de Medellín,* con y sin tratamiento térmico fue estudiada en una atmósfera reductora. En el caso de la muestra sin tratamiento térmico (D1) se observó que sufre dos eventos de reducción como se ve en la Figura 5-6; en ella se demarcan dos zonas: una de 220 a 560°C, y otra, a partir de 560°C hasta 880°C. La deconvolución realizada sobre esta curva muestra tres temperaturas de consumo de hidrógeno a 371°C, 475°C y 726°C como se detalla en la Figura 5-7.

Según la literatura, diferentes tipos de eventos de reducción pueden presentarse en el olivino según el compuesto del que provenga el hierro, por ejemplo, los eventos de

reducción a temperaturas entre 335 y 515°C se relacionan con óxidos de hierro presentes junto con la muestra del olivino, los cuales fácilmente se reducen a Fe^0 [31].

Figura 5-6: Cambios en los eventos de reducción del Fe, por efecto del tratamiento térmico en la *Dunita de Medellín.*



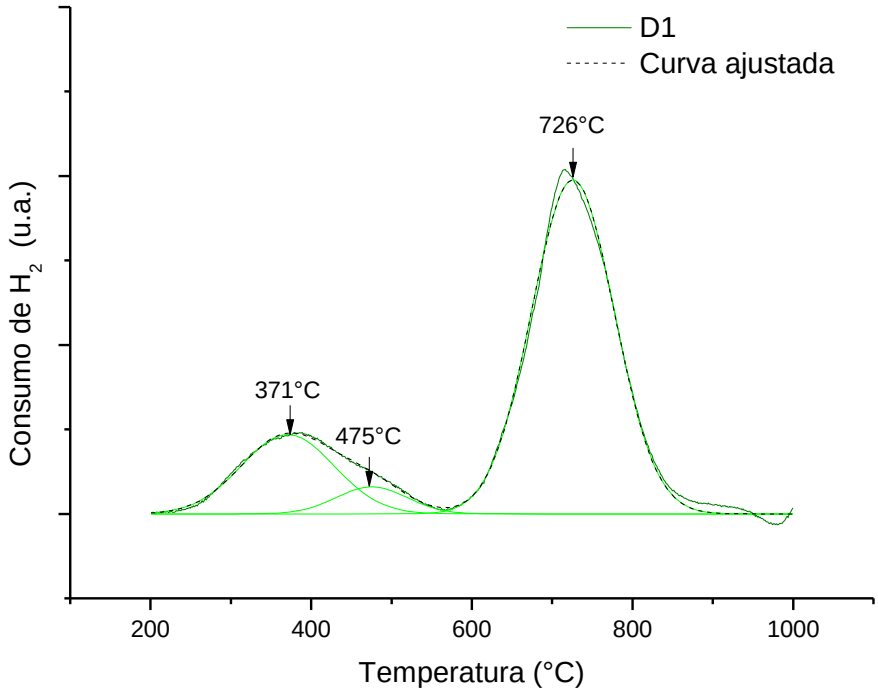
En este rango se encuentra que la reducción a 480°C se asocia con α-Fe_2O_3 en la reacción (5-1) [30]; igualmente, temperaturas menores a 500°C se relacionan con la reducción de Fe presente en serpentinas. En la Figura 5-7, se observan los eventos a 371°C que se podría asociar a óxidos de Fe libres en la *dunita* sin tratamiento y a 475°C debido al Fe en la estructura de serpentinas o a hematita generada por la oxidación de magnetita o la deshidroxilación de los minerales asociados al olivino.

$$3\,Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2\,Fe_3O_4 + H_2O \qquad \Delta H_{298} = -16{,}3\ kJ/mol \qquad (5\text{-}1)$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \longrightarrow 3\,FeO + H_2O \qquad \Delta H_{298} = -63{,}8\ kJ/mol \qquad (5\text{-}2)$$

$$FeO + H_2 \longrightarrow Fe + H_2O \qquad \Delta H_{298} = -24{,}5\ kJ/mol \qquad (5\text{-}3)$$

Figura 5-7: Deconvolución de la curva de reducción a temperatura programada de la Dunita de Medellín sin tratamiento, R^2 0.997



Otros investigadores reportan que un amplio pico entre 550°C y 850°C se atribuye a la reducción de óxidos de hierro como α-Fe_2O_3 y $MgFe_2O_4$ junto con el hierro (II) de la estructura del olivino [40]. Esto concuerda con estudios de Devi, *et al.,* [6] quienes encontraron que la reducción entre 606 y 621°C, estaba asociada a hematita (α-Fe_2O_3) presente en la superficie de olivino, y que un hombro a 800°C podría ser debido a la reducción de óxidos de Fe dentro de la estructura del olivino, similares observaciones fueron hechas por Courson, *et al.,* (2002), considerando los mismos eventos a 630°C y 910°C, respectivamente [96]. Así mismo, la reducción de Fe_3O_4 libre se asocia a un intervalo de temperatura entre 650–800°C [30], [35] según la reacción (5-2). Courson, *et al.,* (2002) [96], Swierczynski, *et al.,* (2006) [21] y Rauch, *et al.*, (2006) [29] coinciden con temperaturas entre 650 y 710°C para la reducción de óxidos de hierro libres, los cuales son α-Fe_2O_3, $MgFe_2O_4$ y γ- Fe_2O_3 asociados a la estructura del olivino. Virginie, *et al.,* (2010) [31] reportaron la reducción de este tipo de compuestos en un amplio pico entre 605 y 790°C y afirmaron que los óxidos de hierro en el olivino son reducidos a 660°C y el hierro no bien integrado al olivino se reduce alrededor de 515°C. Estas diferencias en las temperaturas de reducción del Fe encontradas en la literatura se relacionan con variables

como: la velocidad y tiempos de calentamiento usados en el análisis, la temperatura de calcinación, la cantidad de agua enlazada y el origen del mineral, entre otros. Estudios realizados sobre el comportamiento de la reducción de compuestos de Fe demuestran que el tamaño de partícula, tipo de coordinación y enlace del Fe, la cristalinidad y las condiciones del proceso de reducción también determinan las temperaturas de reducción del Fe [97].

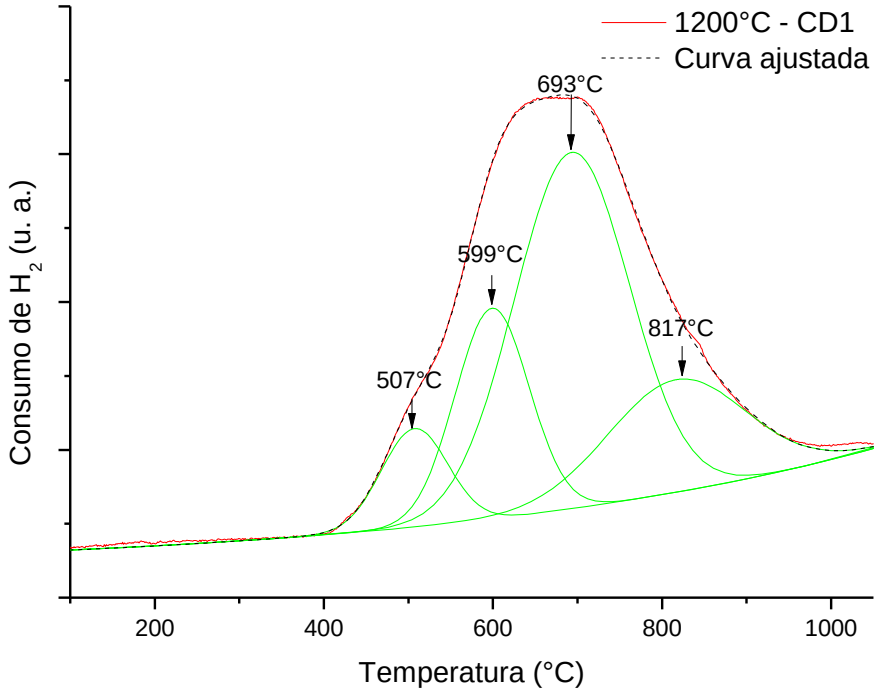
De todo lo anterior, y comparando con la caracterización realizada en el mineral se puede deducir que la *Dunita de Medellín* natural presenta óxidos de hierro libre, el cual según el análisis semi-cuantitativo de Rietveld en la muestra D1 es magnetita, aunque no reveló la presencia de hematita, lo cual puede estar asociado al solapamiento de las señales del olivino o a impurezas tipo hematita presentes con la magnetita pero no reconocidas por la técnica [97]. También es importante reconocer que el incremento de la temperatura ocasiona cambios en la composición del material, por lo que es factible la aparición de hematita en estos procesos después de 400°C.

Por otro lado, el tratamiento térmico del mineral a 1200°C hace que solamente se presenten en la muestra CD1 un evento de reducción ubicado en una zona amplia entre 385 y 950°C con un pico máximo a 693°C, (Figura 5-6). La deconvolución de la curva CD1 (Figura 5-8), muestra cuatro temperaturas en las que el material consumió H_2 que corresponden a los compuestos de hierro que provienen del tratamiento térmico en un ambiente oxidante, el cual ocasiona la descomposición y deshidroxilación de minerales asociados al olivino y la exsolución del Fe perteneciente a la misma estructura, lo cual fue explicado en la sección 4.3.5. Según lo anteriormente mencionado en la literatura, la temperatura de consumo de H_2 a 507°C podrían representar reducción de especies no integradas al olivino, producto de la transformación térmica de minerales asociados al olivino y a 599°C y 693°C debida a óxidos libres en la superficie de olivino que provienen del proceso de exsolución provocado por el tratamiento térmico, mientras que a 817°C se reducen los óxidos bien integrados al olivino. A además, al comparar entre el consumo de hidrógeno entre las muestras con (CD1) y sin tratamiento (D1) se observa un incremento del 82%, lo cual demuestra que el tratamiento térmico permite acceder con mayor facilidad al contenido de Fe en el mineral calcinado. En el análisis de la muestra CD1, la identificación con la base de datos del programa HighScore Plus sugirió la presencia de

hematita (α-Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4) como se mencionó en la sección 4.3.5 y el refinamiento Rietveld estimó un 62.2% peso de olivino, 5.6% de hematita y 1.9% de magnetita. Lo anterior, ha sido evidenciado también en olivinos de otros orígenes [6],[29]–[31]. Rauch, *et al.*, (2006) [29] comparando dos tipos de olivino demostraron que el proceso de calcinación genera la aparición de γ -Fe_2O_3 y α-Fe_2O_3 los cuales se reducen entre 710°C y 770°C.

La literatura reporta que eventos a temperaturas alrededor de 900°C y 950°C podrían relacionarse con el hierro dentro de la estructura del olivino [30], [35] y que ese hierro insertado como óxido en una estructura bien definida, no se puede reducir a temperaturas inferiores a 900 °C [96]. Esto sucede con compuestos de hierro bien integrados al olivino como α-Fe_2O_3 (presente como precipitado) o $MgFe_2O_4$ disperso dentro del grano de olivino que reducen solamente entre 600 y 900°C [31].

Figura 5-8: Deconvolución de la curva de reducción a temperatura programada de la *Dunita de Medellín* calcinada a 1200°C, R^2 0.995



El proceso de reducción del mineral calcinado (CD1), podría producir FeO mediante la reducción de magnetita (reacción (5-2)) y hematita (reacción (5-1)) y la posterior reducción a Fe, por medio de la reacción (5-3).

Con base en lo anterior, y para garantizar la presencia de Fe reducido en la superficie del catalizador se realizó un tratamiento a 900°C en atmósfera de H_2 antes de reacción.

5.4. Catálisis convencional

5.4.1 Efecto del catalizador

Con el fin de evaluar la respuesta del mineral calcinado (CD1) para la descomposición del glicerol se llevó a cabo la reacción a temperaturas de 600, 700 y 800°C usando argón como gas de arrastre tanto con olivino calcinado como catalizador (CD1) como en el blanco (solo lana de cuarzo). Se realizó el seguimiento de los productos en fase gaseosa: H_2, CO, CO_2 y CH_4 y en fase líquida: gliceraldehído, piruvaldehído, hidróxicetona, 1,2 propanodiol y los ácidos pirúvico, glucónico, láctico, fórmico, y acético. La conversión de glicerol se determinó por medio de la ecuación: Ec. 5-1, las selectividades de los productos obtenidos se calcularon a través de la ecuación: Ec. 5-2.

$$X_{Glicerol}\ (\%) = \left[\frac{mmoles\ C\ de\ glicerol_{entrada}\ -\ mmoles\ C\ de\ glicerol_{\ salida}}{mmoles\ C\ del\ glicerol_{entrada}}\right] * 100\% \qquad \text{Ec. 5-1}$$

$$S_i\ (\%) = \frac{átomos\ C\ \ (\%)\ del\ \ producto\ i}{átomos\ C\ \ (\%) del\ glicerol\ convertido} * 100 \qquad \text{Ec. 5-2}$$

La Figura 5-9 muestra los porcentajes molares de los productos cuantificados en fase gaseosa y la relación de H_2/CO obtenida en cada reacción. Según estos resultados, sin el uso de catalizador (Figura 5-9a), el efecto térmico sobre la descomposición del glicerol provoca principalmente monóxido de carbono con un mínimo de 45% en moles de CO en la fase gaseosa e hidrógeno con un mínimo de 25% en moles de H_2, entre las temperaturas estudiadas, por lo que se obtiene una relación de H_2/CO menor que 1.0; esto se explica porque predominan las reacciones endotérmicas mostradas en la Tabla 2-2 y los equilibrios tienden hacia los compuestos que permiten consumir el exceso de agua, lo cual conlleva al consumo de hidrógeno y a la formación de CO y coque, el cual se observa en las paredes del reactor.

La conversión de glicerol es de 58% solo a 600°C sin catalizador y sube a 97% en presencia del catalizador como se observa en la Tabla 5-4, por lo que se considera que si hay un efecto en la reacción debida a la interacción del catalizador.

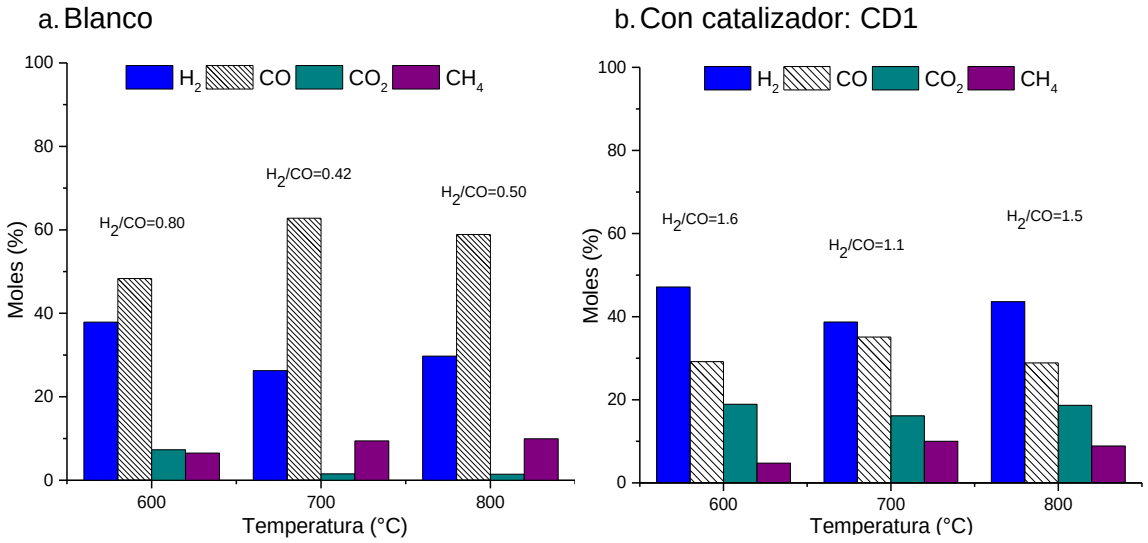
Tabla 5-4: Conversión de glicerol (%) y porcentaje de balance de C obtenidos en el reformado de glicerol con vapor a diferentes temperaturas y atmósferas de reacción.

Temperatura de reacción (°C)	Blanco en Ar		CD1 en Ar		CD1 en 10%H_2-Ar	
	Conversión (%)	Balance de C (%)	Conversión (%)	Balance de C (%)	Conversión (%)	Balance de C (%)
600	58	54	97	22	96	40
700	97	96	100	97	97	90
800	100	98	100	98	100	100

La presencia del catalizador reducido (Figura 5-9b) aumenta la relación H_2/CO entre 1.1 y 1.6 y favorece la producción de hidrógeno y CO_2 con respecto al blanco; además, se produce bajo contenido de CH_4 a las temperaturas estudiadas.

Todo lo anterior, podría ser el resultado de la activación de la reacción *water-gas shift, (WGS)* (2-3) provocada por el catalizador sobre la descomposición térmica de glicerol (2-2) y la reacción de *Boudouard* inversa (2-7) que se ve favorecida a altas temperaturas consumiendo coque, con lo que se explica algo interesante en las reacciones en presencia de olivino calcinado y es que solo se presentaron depósitos de coque menores del 2% a 800°C.

Figura 5-9: Efecto de la presencia del catalizador en la descomposición del glicerol a diferentes temperaturas.



Gas de arrastre: argón

En ambos experimentos se observa bajo contenido de metano, lo cual se explica por la alta relación de vapor de agua en el alimento respecto a moles de carbono 20:1 que desfavorece las reacciones de metanación [14],[46]. Además, la reacción (2-10) también podría competir con las reacciones mencionadas consumiendo metano y dióxido de carbono, lo cual contribuye con un menor contenido de estos gases en el producto.

La presencia del hierro metálico y óxido ferroso, compuestos que podrían obtenerse al realizar la reducción sobre el mineral calcinado, podrían favorecer la producción de hidrógeno por la deshidrogenación de glicerol, así como el Pt conduce hacia la deshidrogenación del glicerol, lo cual es reportado por Pompeo, *et al*., (2010), [57] al usar Pt/SiO_2 en el reformado con vapor. Además, se encuentra en la literatura, que la reacción *WGS* (2-3) es catalizada por óxidos de Fe, ya que permite lograr el equilibrio de manera más rápida, siempre y cuando, la reacción se lleve a cabo a temperaturas superiores a 400°C [93],[94]; en este caso, el carácter reductor del monóxido de carbono y el carácter oxidante del agua generan los procesos de reducción y oxidación de los compuestos de Fe, que le permitirían oxidarse o reducirse según la composición de los productos gaseosos, sucediendo paralelamente las reacciones (5-4) a (5-7).

$$CO + Fe_3O_4 \rightleftharpoons CO_2 + 3\,FeO \quad (5\text{-}4)$$

$$CO + FeO \rightleftharpoons CO_2 + Fe \quad (5\text{-}5)$$

$$H_2O + 3\,FeO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2 \quad (5\text{-}6)$$

$$H_2O + Fe \rightleftharpoons FeO + H_2 \quad (5\text{-}7)$$

También ha sido establecido que la presencia de pares iónicos sobre la superficie de óxidos de metales alcalinotérreos pueden romper heterolíticamente alcoholes proporcionando $R\text{-}O^-$ y H^+[17], igualmente, la presencia de óxidos de hierro y magnesio tales como (Ni,Mg)O, $MgFe_2O_4$, soluciones sólidas de MgO y FeO y Fe_3O_4 en la estructura del catalizador reducido puede ayudar a la activación del agua y a promover la reacción WGS.

En general, el metal en la superficie es el principal sitio activo para la deshidrogenación y la disociación de enlaces C-C y C-O de oxigenados en procesos de reformado con vapor [17]. Como resultado, protones, grupos carbonilo, carbón y especies oxigenadas pueden ser adsorbidos sobre la superficie del catalizador. Trazas de etileno C_2H_4 y acetileno C_2H_2 fueron observados en todos los experimentos, lo que conduce a considerar que se lleva a cabo principalmente la ruptura de enlaces C-C sobre el rompimiento de los enlaces C-O.

La oxidación de las especies con carbono adsorbidas en la superficie por agua como oxidante en el reformado con vapor, juega un importante rol en la estabilidad y selectividad del catalizador [17].

La conversión de glicerol (Tabla 5-4) confirma la descomposición de glicerol hacia productos gaseosos a temperaturas mayores de 700°C en presencia de olivino calcinado, sin embargo, a 600°C, se detecta que el balance de carbono es bajo, esto se debe a que no todos los productos en fase líquida pudieron ser identificados, la selectividad de algunos productos obtenidos en la fase líquida recuperada se observa en la Tabla 5-5.

Tabla 5-5: Selectividad de productos en fase líquida del reformado de glicerol con vapor a 600°C. Atmósfera: Ar.

Producto	Blanco Selectividad (%)	Dunita 1 calcinada (CD1) Selectividad (%)
Gliceraldehído	0.90	0.00
Piruvaldehído	2.27	3.87
Acido Pirúvico	0.90	0.20
Ácido Acético	0.67	0.58
Productos no identificados* (%)	46	78
Balance de C (%)	54	22
Conversión de glicerol (%)	58	97

*Respecto al glicerol convertido

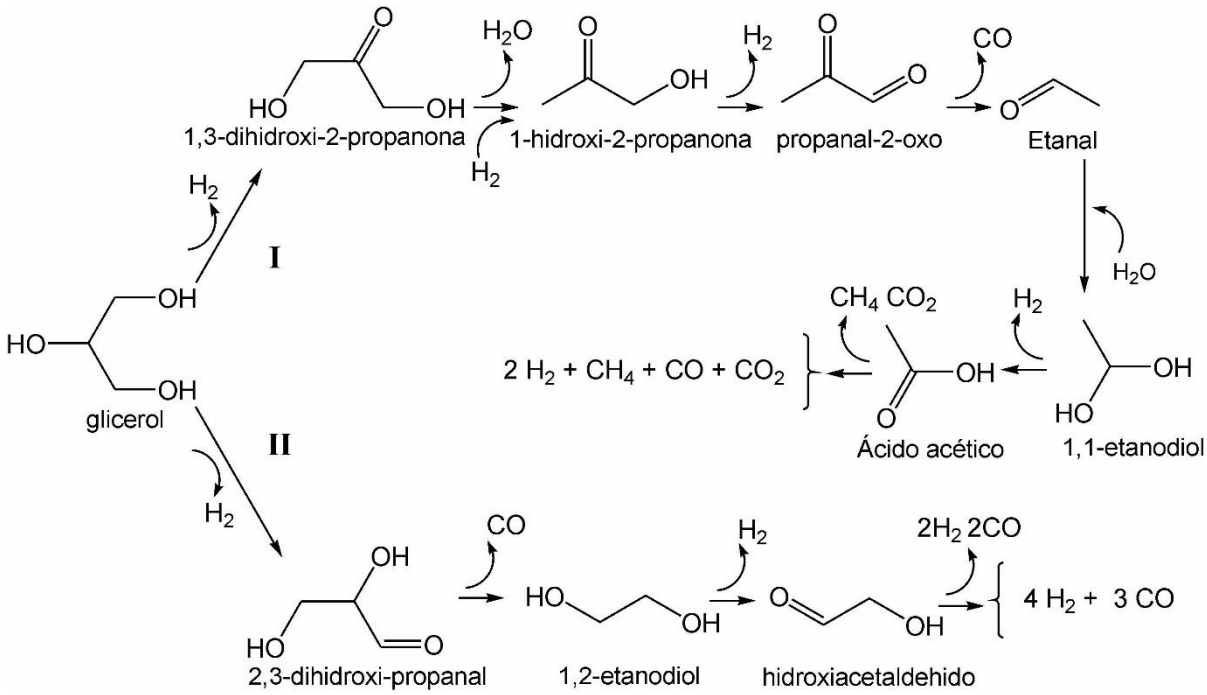
La conversión de glicerol a 600°C con olivino calcinado fue de 97% mientras que a la misma temperatura sin catalizador fue del 58%, lo que evidencia el efecto del catalizador en la descomposición de glicerol. La presencia de olivino calcinado llevó a la generación de productos oxigenados a partir de glicerol, sin embargo, esta reacción debe ser estudiada a mayor profundidad, por el alto contenido de productos sin identificar.

La Figura 5-10 muestra las vías posibles de deshidrogenación de glicerol, en la cual es viable la deshidrogenación del hidroxilo primario y secundario. La presencia de compuestos de Fe explica el desarrollo de los procesos de deshidrogenación [93],[94]; cabe mencionar que es requerido identificar otros compuestos generados a partir del reformado para poder sugerir algunos mecanismos de reacción.

5.4.2 Efecto de la atmósfera de reacción

Para evaluar el efecto de la atmósfera de reacción se realizó el reformado de glicerol con vapor usando argón con un 10% de H_2 y se comparó con los resultados obtenidos por medio de la atmósfera sin H_2 como se ve en la Figura 5-11. Al observar los resultados en fase gaseosa se detecta que una atmósfera más reductora (10% H_2-Ar) conduce a una mayor producción de CO, frente a H_2 en el reformado de glicerol a 700°C y 800°C, por lo que la relación H_2/CO baja como resultado de la reacción de WGS (2-3) reversa como se observa en la Figura 5-11b y se favorece la reacción de metanación (2-5), a partir de CO_2, especialmente a altas temperaturas.

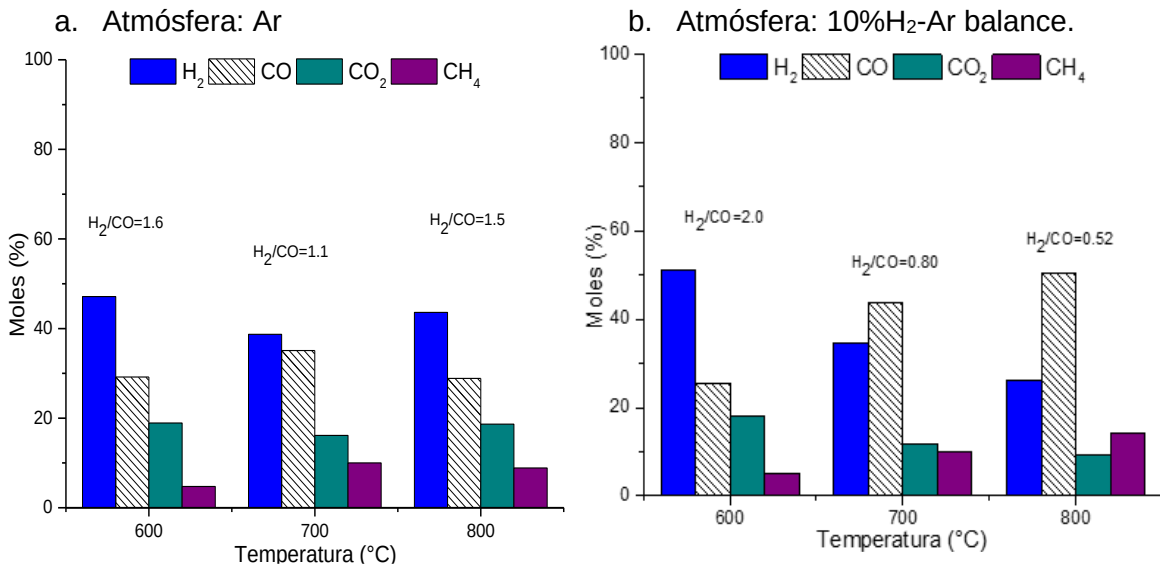
Figura 5-10: Mecanismo de deshidratación del glicerol por reformado de vapor catalizado con Pt/SiO_2.



Fuente: Tomado de [57]

Por el contrario, se presenta una mayor relación de H_2/CO en la reacción a 600°C con 10% de H_2/Ar al compararla con la reacción a la misma temperatura en Ar, notándose que solamente a 600°C se favorece la reacción WGS, debido al incremento de H_2 y de CO_2. La literatura menciona que la presencia de oxígeno disponible en la celda cristalina del catalizador favorece la reacción WGS [98], por lo cual se debería estudiar esta posible causa para explicar el fenómeno mencionado. Por otro lado, no se observan diferencias en la conversión de glicerol (Tabla 5-4) provocadas por la atmósfera de reacción.

Figura 5-11: Efecto de la atmósfera de reacción sobre los productos en fase gaseosa generados por la descomposición del glicerol a diferentes temperaturas.



En fase líquida se no se observaron productos para las reacciones a 700 ni a 800°C y las conversiones de glicerol fueron del 100% como se vio en la Tabla 5-4. Mientras que se identificó, al igual que en la atmósfera de Ar, la presencia de piruvaldehído, ácido pirúvico y ácido acético con bajas selectividades, como se indica en la Tabla 5-6. Sin embargo, no es posible, con la información obtenida establecer algún tipo de relación entre los productos en fase líquida y la atmósfera de reacción, ya que se presenta una alta cantidad de productos sin identificar.

Tabla 5-6: Selectividad de productos en fase líquida del reformado de glicerol con vapor catalizado con CD1 a 600°C a diferentes atmósferas de reacción.

Atmósfera	Ar	10%H_2-Ar balance.
Producto	Selectividad (%)	Selectividad (%)
Gliceraldehído	0.00	0.02
Piruvaldehído	3.87	2.21
Acido Pirúvico	0.20	0.27
Ácido Acético	0.58	0.98
Productos no identificados* (%)	78	60
Conversión de glicerol (%)	97	96

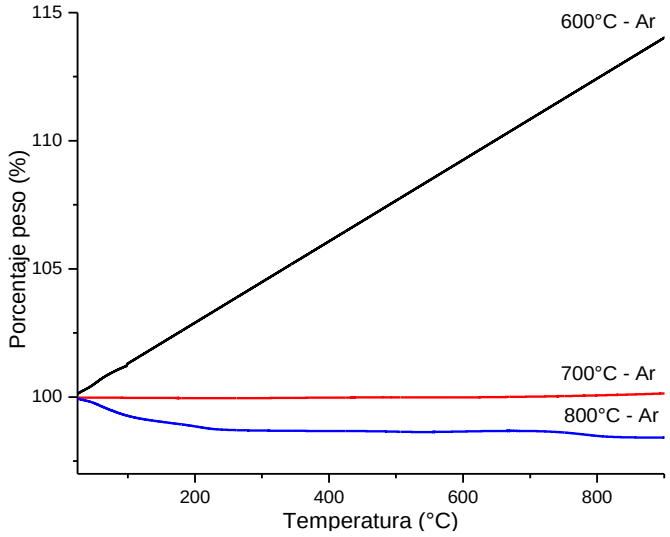
*Respecto al glicerol convertido

5.4.3 Caracterización del catalizador después de reacción

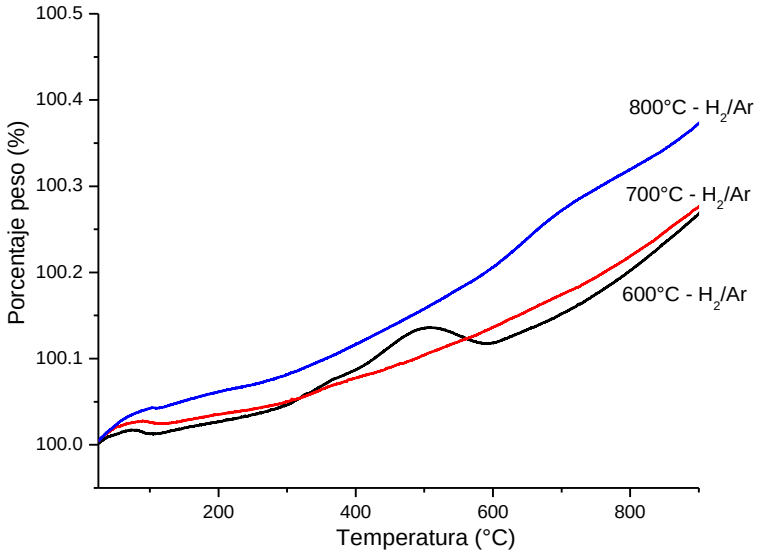
El análisis termogravimétrico usando atmósfera de oxígeno fue llevado a cabo con los catalizadores después de una hora de reacción. La Figura 5-12 indica que el catalizador presenta comportamientos diferentes dependiendo de la atmósfera de reacción.

Figura 5-12: Análisis termogravimétrico del catalizador CD1 a diferentes temperaturas y atmósferas de reacción. Tiempo de reacción: 1 hora.

a. Argón



b. 10% H_2 - Balance de Argón



En la Figura 5-12a se observa que la superficie del catalizador, proveniente de la reacción a 800°C, presenta una pérdida de peso de menos del 2%, lo que puede indicar el desprendimiento de sustancias orgánicas adsorbidas; por el contrario, a 600°C se observa ganancia de peso debido a la oxidación de partículas metálicas en la superficie, por lo que se tiene una superficie reducida y libre de depósitos de carbono. El catalizador después de una hora de reacción a 700°C en argón, no presenta depósitos de carbono.

La Figura 5-12b muestra que la presencia de hidrógeno en la atmósfera de reacción permite mantener el catalizador reducido independiente de la temperatura de reacción, ya que se observa que hay una ganancia de peso debido a la oxidación de sitios metálicos. En general, al emplear una atmosfera de Ar, la presencia de coque sobre el catalizador es muy baja (menor del 2%) en una hora de reacción y depende de la temperatura a la que esta se lleve a cabo. En este estudio, los depósitos de coque se presentaron a una temperatura de reacción de 800°C. Por otro lado, el catalizador en una atmósfera con 10% H_2/Ar, por igual tiempo de reacción, no sufre desactivación independiente de la temperatura; por lo cual se sugiere explorar mayores tiempos de reacción en próximos estudios. Al parecer, el intercambio de estados de oxidación del Fe y otras especies metálicas en la superficie del catalizador, por la presencia de gases reductores como H_2 y CO y oxidantes como el H_2O, le permite mitigar la desactivación de por depósitos de coque.

5.5 Conclusiones

La presencia de *la dunita de Medellín* calcinada y reducida incrementa la conversión de glicerol de 58% sin catalizador a 97% a 600°C y facilita la generación de productos en fase gaseosa a partir de 700°C con una conversión de glicerol del 100% con mínima cantidad de depósitos de coque en atmósfera de argón. Además, cambia la composición de los productos en fase gaseosa obteniéndose una relación H_2/CO entre 1.1 y 1.6 y favoreciendo la producción de H_2 y CO_2, con bajos contenidos de CH_4 a las temperaturas estudiadas, por lo que se podría afirmar, que el olivino activa la reacción WGS en el reformado de glicerol con vapor. En cambio, sin el uso de catalizador, la relación de H_2/CO es menor que 1.0, y favorece la formación de CO y a la generación de coque, especialmente a 600°C. La atmósfera de reacción modifica la relación de H_2/CO, siendo más favorable la atmósfera de argón para una mayor producción de hidrógeno y mejor calidad del gas de síntesis en las condiciones estudiadas. La temperatura de reacción determina la formación de

productos en fase gaseosa a temperaturas mayores de 700°C y se pueden obtener productos en fase líquida a 600°C, sin embargo, aunque se pudo determinar la preferencia del sistema hacia productos de deshidrogenación del glicerol especialmente del hidroxilo terminal, la información obtenida no es suficiente para establecer si el mineral es selectivo a un producto en fase líquida en específico. Se requiere plantear un nuevo estudio considerando una mayor cantidad de glicerol en el alimento, la estabilidad del catalizador en el tiempo y en general, la optimización de las variables de reacción para productos en fase gaseosa inicialmente y luego para productos en fase líquida.

El potencial catalítico de la *dunita de Medellín* calcinada y reducida ha sido comprobado con la descomposición de glicerol por reformado con vapor y es explicado por la presencia de olivino, hematita, y magnetita, que al ser reducidos provocan una interacción favorable para la deshidrogenación del glicerol, la cual podría relacionarse con la formación de Fe metálico o FeO que conducirían a la oxidación del glicerol hacia aldehídos y ácidos carboxílicos. El intercambio de estados de oxidación del Fe en estos compuestos, por la presencia de gases reductores como H_2 y CO y oxidantes como el H_2O en el reformado con vapor, le permite mitigar la desactivación de sus sitios activos por depósitos de coque.

6. Capítulo: Síntesis catalítica de productos con valor agregado a partir de glicerol, asistido por plasma no térmico

6.1. Introducción

Ya hemos resaltado a lo largo del presente trabajo, que la industria del biodiesel se ha consolidado como un proceso de producción energética en crecimiento continuo [14]. Además que estos procesos conllevan a la generación de glicerol crudo como subproducto, y que según proyecciones la acumulación de este y la falta de alternativas viables para su tratamiento y valorización representan un problema tanto económico como ambiental [12], [15].

Si bien su precio en el mercado es bajo, las impurezas presentes en el glicerol crudo y el alto costo para refinarlo a un grado superior resulta poco atractivo para las industrias consumidoras [11], [13], [15]. Por todo esto, mejorar los procesos existentes y proponer rutas alternativas para la valorización de glicerol crudo se convierte en una necesidad que no solo aliviaría el exceso de suministro, sino que también aumentaría la rentabilidad de las industrias de biodiesel existentes.

Una alternativa podría ser emplear glicerol en la producción de hidrógeno o gas de síntesis mediante procesos termoquímicos [10], [13], [15]. Sin embargo, las altas temperaturas de reacción o bajas presiones requeridas, implican altos costos operativos, así como dificultades tales como el envenenamiento o desactivación del catalizador debido a la formación de coque o sinterización, especialmente a altas temperaturas [12], [14], [16], [17].

Implementar la técnica de plasma no térmico (NTP) podría ser una opción, que permita usar condiciones moderadas de temperatura y presión para evitar el uso de catalizadores,

o en el caso de usarlos, impedir su desactivación por la formación de coque o la presencia de impurezas. Otra ventaja de su uso está en que son fáciles de adaptar y escalar [19], [20].

La técnica NTP consiste en la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos, donde el gas se ioniza en electrones energéticos e iones positivos, los cuales chocan con las moléculas reactivas en fase gaseosa energizándolas y acelerándolas instantáneamente [18]. Debido a la alta capacidad de excitación y la eficiencia de transferencia directa de energía, pueden tener lugar una gran variedad de procesos; por ejemplo: excitación, disociación, condensación, ionización y recombinación, entre otros. Igualmente, se pueden generar diferentes especies, entre ellas, especies electrónicamente excitadas, radicales libres e iones positivos y negativos, así como pueden surgir electrones adicionales [99]–[101]. Como resultado, se obtiene un entorno altamente reactivo y favorable para varias aplicaciones, entre estas están la producción de ozono y purificación de agua [100], la producción de gas de síntesis a partir de biogás [101] y el tratamiento de gases residuales y la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV) [102].

Al revisar la literatura, se encontraron pocos estudios sobre la valorización del glicerol mediante técnicas de plasma. Por ejemplo, Yoon, *et al.,* (2013) [64], investigaron la gasificación de glicerol por plasma de microondas y observaron que es posible producir gas de síntesis con una composición de 57% de H_2 y 35% de CO, siempre y cuando la relación oxígeno/glicerol sea cero. Zhu, *et al.,* (2009) [20] llevaron a cabo la gasificación de glicerol por plasma no térmico con una configuración punto-placa modificada utilizando pulsos de corriente continua. Ellos determinaron que es posible obtener gas de síntesis a partir de una solución concentrada de glicerol e incluso con glicerol puro cercano al 95%. Además, encontraron que no hay una disminución significativa en las selectividades de H_2 y CO con un mayor flujo de alimentación al reactor, y que la disminución en la concentración de alimentación afecta principalmente la eficiencia energética.

Con respecto a productos líquidos con valor agregado a partir de glicerol mediante la técnica de plasma no térmico, se conoce el estudio llevado a cabo por Liu, (2011), [103], quien analizó el efecto del NTP en el rendimiento de acroleína durante la deshidratación del glicerol mediante una configuración de barrera de descarga dieléctrica (DBD) y también, la habilidad del NTP para suprimir la formación de coque. Este estudio estableció

que la conversión de glicerol se mejora con NTP y la selectividad de acroleína aumenta aplicando una fuerza de campo adecuada. Además, mostró que era posible suprimir la formación de coque utilizando 5% de oxígeno en argón.

Con el fin de proporcionar una alternativa a la valorización del glicerol y nuevo conocimiento al área de geocatálisis por medio de plasma no térmico, el objetivo de este trabajo es examinar el efecto de la técnica de plasma no térmico con la configuración DBD en el reformado con vapor de glicerol sin y con catalizador usando para ello *Dunita de Medellín* calcinada en la síntesis de productos con valor agregado a partir de glicerol. Para ello, se evaluó el efecto de parámetros como: la potencia suministrada, la longitud del electrodo externo y la composición del gas de arrastre sobre los productos generados a partir de glicerol en fase gaseosa y líquida.

6.2. Sección Experimental

6.2.1 Reactor tubular DBD

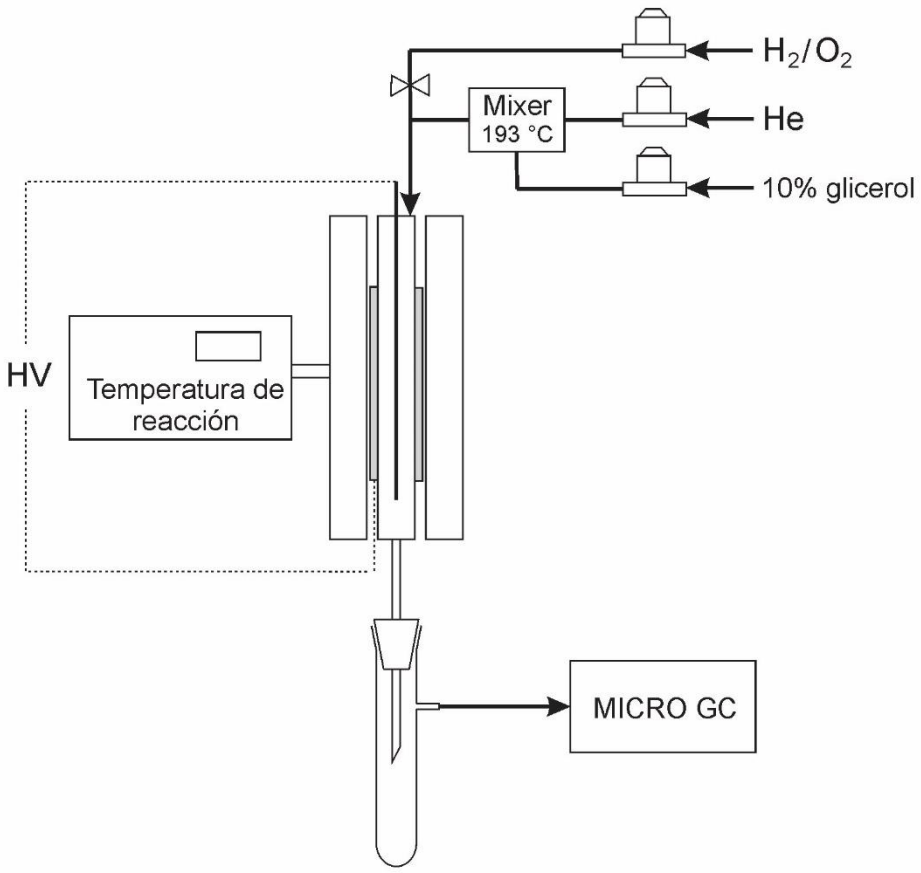
En este estudio la descomposición del glicerol se realizó en fase gaseosa y a presión atmosférica, en un reactor tubular tipo DBD (Descarga de Barrera Dieléctrica), conectado a un generador de plasma sinusoidal. Se suministró una solución acuosa (10% en peso) de glicerol al reactor, a una velocidad de 0.800 g/h, mediante un mezclador y evaporador (Bronkhorst) con 0.050 l/min de gas de arrastre (He). El reactor usado fue un tubo de alúmina con diámetro exterior de 6.0 mm y 1.1 mm de espesor de pared, con electrodos hechos de acero inoxidable. Una longitud de gap de 1.3 mm se mantuvo constante en estos experimentos. El tiempo de residencia y el volumen de descarga, correspondientes para cada longitud de electrodo externo utilizado, se tabulan en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1: Tiempo de residencia y volumen de descarga para cada longitud de electrodo externo testeada.

Longitud de electrodo externo (cm)	Diámetro de electrodo interno (cm)	Tiempo de residencia (s)	Volumen activo (cm^3)
4.9	0.12	0.67	0.55
10.0	0.15	1.33	1.11

La temperatura del reactor se mantuvo a 200°C y las líneas se calentaron a aproximadamente 195°C para evitar la condensación de glicerol. El montaje experimental se muestra esquemáticamente en la Figura 6-1.

Figura 6-1: Diagrama esquemático de la configuración del montaje con reactor de plasma tipo DBD.



El alto voltaje fue producido por un generador (TG1010A, *AIM-TTI Thurlby Thandar Instruments*) y un amplificador de voltaje (*TREK*, modelo 20/20C-HS) y las mediciones de voltaje y corriente se realizaron con sondas de alto voltaje (*PMK*, modelo PHV4-2757). Las señales de salida fueron transmitidas a un osciloscopio de alta velocidad (*LeCroy Wave Runner* 62 Xi). La fase gaseosa se analizó mediante un cromatógrafo de gases en línea *Micro-GC, Varian* CP 4900, detector de TCD con columna M5A BF (10 m) para monitorear H_2 y columna PPQ BF (10 m) para: CO, CO_2, CH_4, C_2H_6 y C_2H_4. La presencia de peróxido de hidrógeno en la fase condensada fue determinada por medio de la titulación con $KMnO_4$ al 0.10N.

La concentración de glicerol se determinó mediante cromatografía líquida de alto rendimiento con detector de índice de refracción (HPLC-RID) utilizando una columna Corelgel 107H. La fase líquida se analizó mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) y columna CPwax 58CB, y cromatografía de líquidos de alto rendimiento con detector UV (210 nm) (HPLC-UVD) usando la columna C18 y Corelgel 107H; y para determinar la cantidad de compuestos orgánicos en la fase condensada se empleó un analizador de carbono orgánico total (TOC-V CSH, *Shimadzu*). Los balances de materia fueron generalmente > 90%.

La conversión de glicerol ($X_{Glicerol}$), las selectividades para los productos, (S_i), el balance de carbono (CB) y el tiempo de residencia (τ) se definieron como sigue:

$$X_{Glicerol}\ (\%) = \frac{[Glicerol]_{salida} - [Glicerol]_{entrada}}{[Glicerol]_{entrada}} * 100 \qquad \text{Ec. 6-1}$$

$$S_i\ (\%) = \frac{Número\ de\ átomos\ C\ en\ producto\ i}{Número\ de\ átomos\ C\ en\ glicerol\ convertido} * 100 \qquad \text{Ec. 6-2}$$

$$S_H\ (\%) = \frac{Número\ de\ átomos\ H\ en\ H_2\ producido}{Número\ de\ átomos\ H\ en\ glicerol\ convertido} * 100 \qquad \text{Ec. 6-3}$$

$$CB\ (\%) = \frac{\sum Z_i\ en\ fase\ gaseosa + Y\ en\ fase\ líquida}{Z_{glicerol\ en\ alimentación}} * 100 \qquad \text{Ec. 6-4}$$

Z representa el número de átomos de carbón en el producto *i. Y* es el número de átomos de carbono obtenidos por TOC en fase líquida.

$$\tau\ (s) = \frac{Volumen\ activo\ del\ reactor\ (cm^3)}{Tasa\ total\ de\ flujo\ \left(\frac{cm^3}{min}\right)} * 60 \qquad \text{Ec. 6-5}$$

6.3. Resultados y discusión

La técnica de plasma DBD produce muchos procesos físicos y químicos complejos entre las especies formadas bajo condiciones de descarga de plasma [104], debido a que la descarga produce un gran flujo de electrones acelerados que excitan los átomos de helio neutros, (He), de esta manera, los electrones y los átomos metaestables de helio (He*) chocan con las moléculas de agua y glicerol, excitándolas a niveles más altos de energía, algunas de las reacciones que podrían suceder se plantean en la Tabla 6-2.

Tabla 6-2: Posibles reacciones planteadas para la descomposición de glicerol mediante NTP [105]–[110]

$He + e^- \longrightarrow He^* + e^-$	Excitación	(6-1)
$H_2O + He^* \longrightarrow H_2O^* + He$		(6-2)
$He + e^- \longrightarrow He^+ + 2\,e^-$	Ionización	(6-3)
$H_2O^* \longrightarrow H^+ + \cdot OH + e^-$		(6-4)
$H_2O + e^- \longrightarrow H_2O^+ + 2\,e^-$		(6-5)
$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + \cdot OH$		(6-6)
$H_3O^+ + e^- \longrightarrow H_2 + \cdot OH$	Recombinación Disociativa de electrones	(6-7)
$H_2O + e^- \longrightarrow H\cdot + \cdot OH + e^-$	Disociación	(6-8)
$H_2O + e^- \longrightarrow 2\,H\cdot + O + e^-$		(6-9)
$C_3H_8O_3 + e^- \longrightarrow C_3H_8O_3^* + e^-$	Excitación	(6-10)
$C_3H_8O_3 + He^* \longrightarrow C_3H_8O_3^* + He$		(6-11)

Además de las reacciones antes mencionadas, las reacciones químicas presentes en el mecanismo de conversión de glicerol por reformado con vapor resumidas en la Tabla 2-2 también deben considerarse.

6.3.1. Efecto de la potencia suministrada

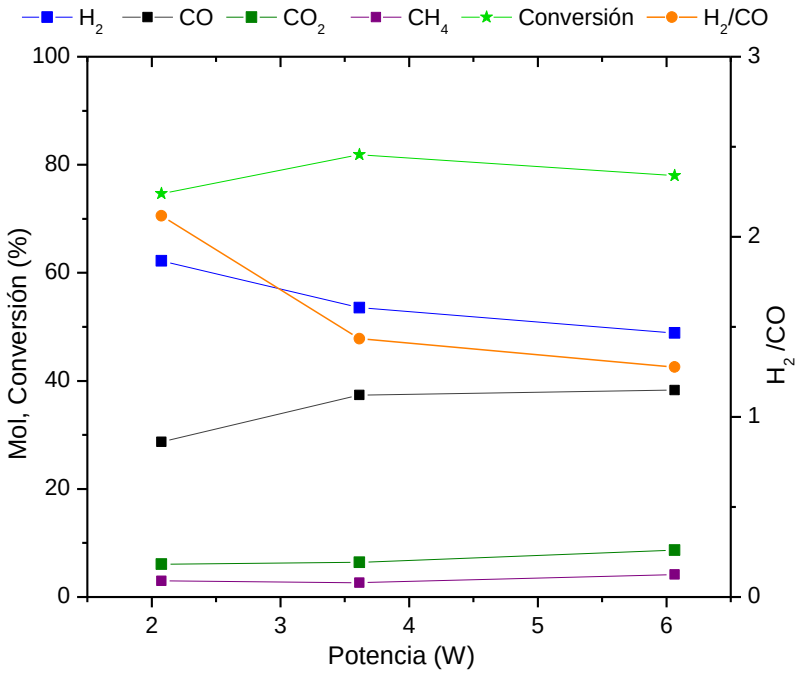
El efecto de la energía suministrada en el desempeño del plasma DBD para la transformación de glicerol, se examinó con frecuencias de 3 kHz y 5 kHz y diferentes potencias sin catalizador. Esto se realizó en el reactor tipo DBD con un volumen activo de 1.11 cm^3, utilizando helio como gas formador de plasma por 1.5 horas de reacción. No fue posible probar frecuencias más bajas porque se obtuvieron plasmas inestables para la configuración del sistema propuesto.

La Figura 6-2 muestra que, en estos experimentos, independientemente de la frecuencia, las mayores potencias suministradas al sistema reactivo proporcionaron una menor conversión de glicerol. En este caso, aunque la energía del sistema es mayor, no toda se utiliza en la activación del glicerol, sino que hay una porción de energía que se pierde, lo que podría deberse al calentamiento de la superficie del dieléctrico y/o a la formación de descargas anormales debidas a la acumulación de aire atrapado entre el dieléctrico y el electrodo externo [106], [110]. La formación de coque solo se observó en las paredes del reactor y el electrodo, en condiciones de baja frecuencia y potencia.

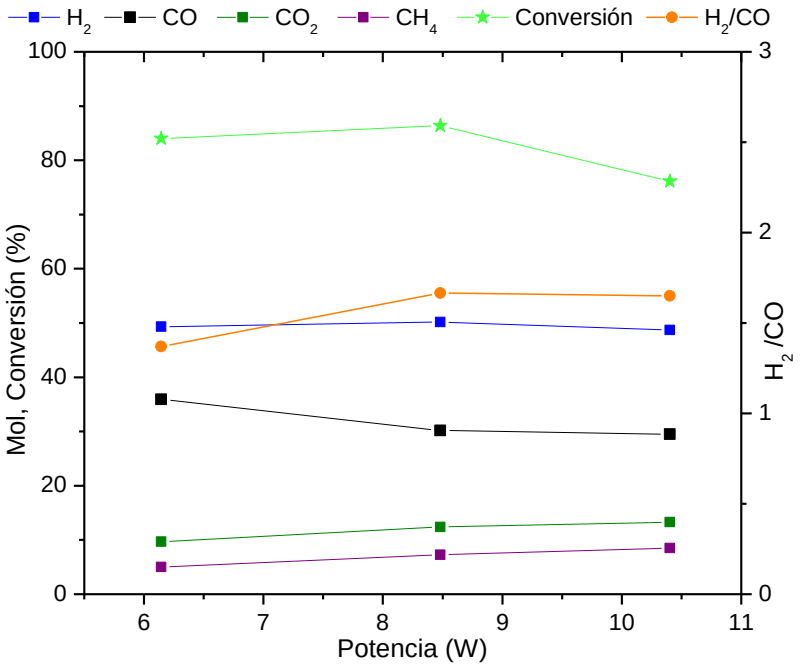
El análisis de los resultados de carbono orgánico total en las reacciones a 5 kHz mostró que el carbono presente correspondía al glicerol sin reaccionar, lo que demuestra que el reformado del glicerol en estas condiciones solo se realiza hacia productos en fase gaseosa; además, la relación H_2/CO es cercana a 1.33; lo que sugiere que la reacción de descomposición térmica del glicerol (2-2) predomina cuando se usa DBD-plasma, con un voltaje sinusoidal. En general, el aumento de la potencia y la frecuencia favorecen el rompimiento del enlace C-C, lo que aumenta el balance de carbono de la fase gaseosa, y no se produce ni etano (C_2H_6), ni eteno (C_2H_4) a estas condiciones. Sin embargo, se observan depósitos de coque en las paredes del reactor y el electrodo interno posiblemente por las reacciones que explican la formación de coque mencionadas en la Tabla 2-2.

Figura 6-2: Efecto de la potencia depositada en la transformación de glicerol sin catalizador. Condiciones experimentales: Gas de arrastre: He; Volumen activo: 1.11 cm^3.

a. Frecuencia: 3 kHz



b. Frecuencia: 5 kHz



Al comparar el efecto de la frecuencia respecto a la relación H_2/CO se observa que esta relación aumentó cuando se aplicó 3 kHz y 2W de potencia, lo que podría ser el resultado

de una mayor influencia de la reacción de *WGS* (2-3), frente a la descomposición térmica del glicerol (2-2), por lo tanto, la producción de H_2 y CO_2 aumenta; por el contrario, la activación de la pirolisis del glicerol fue observada en el reformado de glicerol con vapor acoplado al plasma con configuración *point-plate* modificada para potencias entre 19-20W y concentraciones de glicerol mayores del 90% en el alimento, lo cual fue evidenciado por medio de una relación H_2/CO de 1.30-1.36, los autores afirman que un mayor contenido de agua en el alimento favorece la reacción *WGS* [20]. La **Tabla 6-3** compara los resultados del balance de carbono de los productos obtenidos en la fase gaseosa y la fase líquida. Se observa que a bajas frecuencias y potencias existe una mayor cantidad de productos en fase líquida; por lo tanto, los productos en fase gaseosa disminuyen, lo cual concuerda con investigaciones realizadas sobre la descomposición del fenol, etanol y glicerol por *water-plasma* [107]–[109], sin embargo, a bajas frecuencias se incrementa también los depósitos de carbono en el interior del reactor.

En este estudio, se puede observar que a altas frecuencias y potencias, los porcentajes de hidrógeno son más bajos que los obtenidos en otros estudios, por ejemplo: Yoon, *et al.,* (2013) consiguieron 57% de H_2 y 35% de CO por medio de plasma-microondas con glicerol puro [64] y Zhu, *et al.*, (2009), obtuvieron un 58% de H_2 y un 27% de CO usando una configuración de plasma de punto y placa con una solución de glicerol del 35% [20]. Mientras que los porcentajes de monóxido de carbono logrados en las frecuencias estudiadas son similares a los trabajos mencionados anteriormente. La causa de las diferencias encontradas en la producción de hidrógeno entre este estudio y lo encontrado en la literatura se relaciona con las distintas condiciones utilizadas, esto es, la relación glicerol/vapor, la potencia suministrada al sistema reactivo y la configuración del plasma no térmico.

Tabla 6-3: Efecto del poder depositado mediante DBD-Plasma en productos en fase líquida y gaseosa a partir de glicerol sin catalizador.

Frecuencia (kHz)	Poder (W)	Relación H_2/CO	Conversión de Glicerol (%)	Balance de Carbón (%)	
				Fase gas	Fase líquida *
3	2.1	2.1	74.7	30.0	55.7
	3.6	1.4	81.9	42.5	56.2
	6.1	1.3	78.0	62.4	36.3
5	6.1	1.4	84.0	78.8	6.1
	8.5	1.7	86.4	78.7	7.3
	10.4	1.7	76.1	79.5	9.2

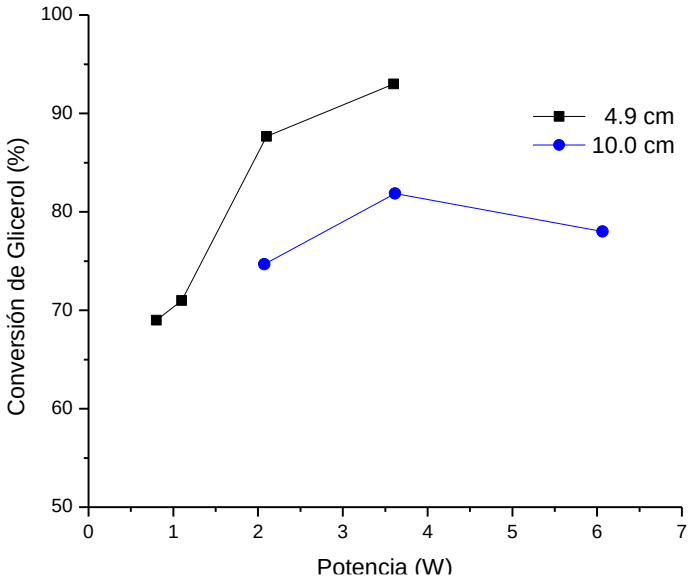
*Determinado por análisis de carbón orgánico total (TOC)

6.3.2. Efecto de la longitud del electrodo externo

El cambio en el volumen activo de plasma se estudió examinando el efecto de la longitud del electrodo externo en el desempeño del plasma y los productos obtenidos. Se probaron longitudes de 4.9 y 10.0 cm a diferentes potencias, utilizando He como gas de arrastre y una frecuencia de 3 kHz debido a que con esta condición se observó activación de la reacción WGS. Los experimentos se analizaron sin catalizador.

La Figura 6-3 presenta el comportamiento de la conversión de glicerol respecto al tamaño del electrodo externo. Según esta gráfica, la conversión de glicerol aumenta con la disminución de la longitud del electrodo externo y el aumento de la potencia suministrada. Este resultado puede explicarse por el hecho de que las longitudes más cortas de los electrodos pueden aumentar la energía efectiva para la reacción del plasma y fortalecer la intensidad del campo eléctrico aplicado; de esta manera, habría mayor cantidad de microdescargas que se distribuirán mejor a lo largo de la longitud del electrodo externo, por tanto, se reducen los espacios libres de descargas en el volumen de plasma [106], [110]. Como consecuencia, un aumento en la densidad del flujo de electrones produce más electrones energéticos en la zona de descarga y provoca una mayor conversión.

Figura 6-3: Efecto de la longitud del electrodo externo en la conversión de glicerol por Plasma DBD. Condiciones: Gas de arrastre: He; Frecuencia: 3 kHz.

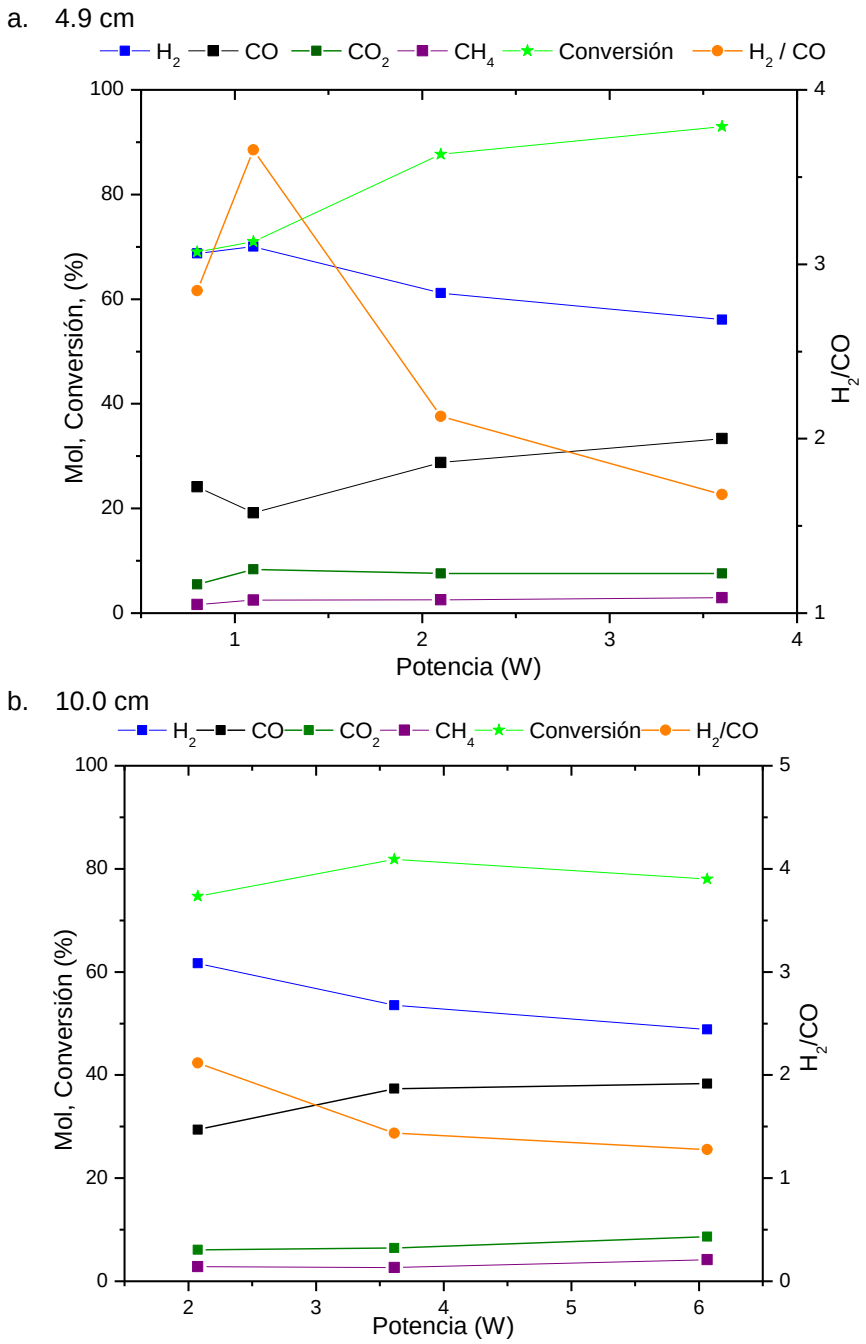


Lo anterior podría explicar por qué fue posible estabilizar el plasma usando una potencia de descarga menor (2.1 W), con un menor volumen de la zona de plasma. Igualmente, permite entender la reducción de la conversión de glicerol al aumentar la potencia de descarga por encima de 3.5 W utilizando una longitud de electrodo externa más larga. Este efecto en el rendimiento de la reacción con plasma puede deberse además, a mayores áreas superficiales del material dieléctrico que están disponibles para la pérdida de calor, por lo cual habría menos probabilidad de descargas en la zona de plasma como consecuencia de la reducción de la densidad del flujo de electrones y/o descargas anormales fuera del reactor debido al aire atrapado [105], [106], [110].

La cuantificación de los gases obtenidos en estas reacciones se observa en la Figura 6-4, y muestra que es menor la producción de hidrógeno y monóxido de carbono cuando se utiliza una mayor longitud del electrodo externo, esto es 55% y 35% en moles, respectivamente. Resultados similares fueron obtenidos por Yoon, *et al.,* [64], utilizando gasificación por plasma en microondas de glicerol puro sin suministro de oxígeno, la composición del gas obtenida fue: H_2 57%, CO 35%, CO_2 6% y CH_4 2%; Zhu, *et al.,* [20] lograron una alta selectividad, 54% de H_2 y 40% de CO y bajos porcentajes de CO_2 4% y

CH_4 1%, empleando una configuración de plasma punto-placa, sin embargo se detectó la presencia de C_2H_2 y C_2H_4.

Figura 6-4: Efecto del electrodo externo sobre los productos gaseosos por Plasma DBD. Condiciones: Gas de arrastre: He; Frecuencia: 3 kHz.



Sin embargo, se puede observar un ligero incremento en la producción de H_2 a menor longitud del electrodo; por el contrario, la producción de CO fue menor, especialmente a bajas potencias de descarga. Otros resultados interesantes que surgen de los datos se pueden observar en la Tabla 6-4. Por ejemplo, la relación H_2/CO aumenta no solo debido a la disminución de la potencia depositada sino también por el efecto de disminución de la longitud del electrodo externo. En este caso, la densidad del flujo de electrones disminuye, en consecuencia, se suministra poca energía al sistema y esto no es suficiente para favorecer una rápida ruptura de los enlaces C-C o C-O, lo que explica tanto la disminución de la producción de CO como el balance de carbono en fase gaseosa. Además, parece que la deshidrogenación del glicerol se ve favorecida en estas condiciones. La conversión de glicerol tiene una tendencia a disminuir y caer alrededor del 70% a baja potencia depositada, por esa razón, el balance de carbono también disminuye como se observa en la Tabla 6-4. El carbono depositado encontrado tanto en el electrodo interno como en las paredes internas del reactor explica este hecho.

Tabla 6-4: Efecto de la potencia depositado en productos en fase liquida. Condiciones: Gas de arrastre: He; Frecuencia: 3 kHz.

Longitud de electrodo externo (cm)		4.9				10.0		
Potencia (W)		0.8	1.2	2.1	3.6	2.1	3.6	6.1
Conversión de Glicerol (%)		69.1	71.0	86.4	92.9	74.7	81.9	78.0
Relación H_2/CO		2.9	3.7	2.1	1.7	2.1	1.4	1.3
Balance Carbon (%)	**Fase gaseosa**	7.7	10.1	21.1	31.8	30.0	42.5	62.4
	Fase líquida*	17.8	25.4	33.1	39.7	21.8	28.2	19.3

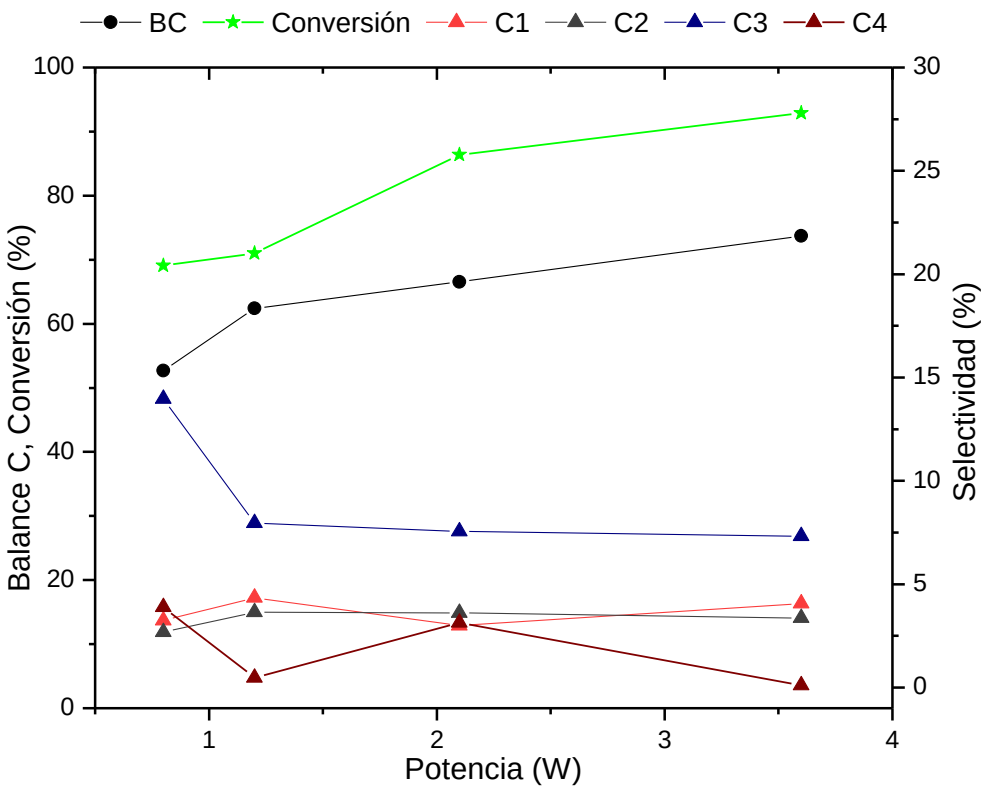
*Determinado por análisis de carbono orgánico total sin considerar glicerol que no reaccionó

Las muestras condensadas obtenidas para las reacciones a 3 kHz con 4.9 cm de longitud en electrodo externo se analizaron para determinar los productos líquidos obtenidos.

La Figura 6-5 muestra las selectividades obtenidas a diferentes potencias de descarga para grupos de compuestos, C1: metanol y ácido fórmico; C2: etanol, ácido acético, etilenglicol (EG) y acetaldehído; C3: dihidroxiacetona (DHA), hidroxiacetona (HA), glicidol,

acetona, acroleína, propionaldehído, DL-gliceraldehído, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol y ácido propiónico; Finalmente, C4: ácido succínico y ácido tartárico. Los principales productos líquidos generados fueron DHA, HA, ácido fórmico, ácido succínico, ácido acético, glicidol, etilenglicol y acetaldehído; sin embargo, sus selectividades fueron inferiores al 6%. Es importante tener en cuenta que la técnica de plasma no térmico no es selectiva, también la comparación entre el balance de carbono total y las selectividades muestra que hay otros productos no identificados.

Figura 6-5: Efecto de la potencia depositada en productos en fase líquida. Condiciones experimentales: Gas de arrastre: He; Frecuencia: 3 kHz; Longitud de electrodo externo: 4.9 cm.



Los compuestos de tres carbonos se benefician a baja potencia, especialmente, DHA y glicidol; sin embargo, es posible producir compuestos de cuatro carbonos. Por el contrario, al aumentar la energía del sistema conduce a la generación de ácidos y reduce la presencia de compuestos C3 y C4. El mayor efecto se observa en 1.2 W, en el que se obtiene una producción mínima de CO (Figura 6-4a). Al mismo tiempo, la producción de CO_2 se vuelve constante por la oxidación de CO. La oxidación de glicerol parece ser la

reacción favorecida por las condiciones de reacción estudiadas con la configuración plasma DBD puesto que DHA, glicidol y ácidos son obtenidos.

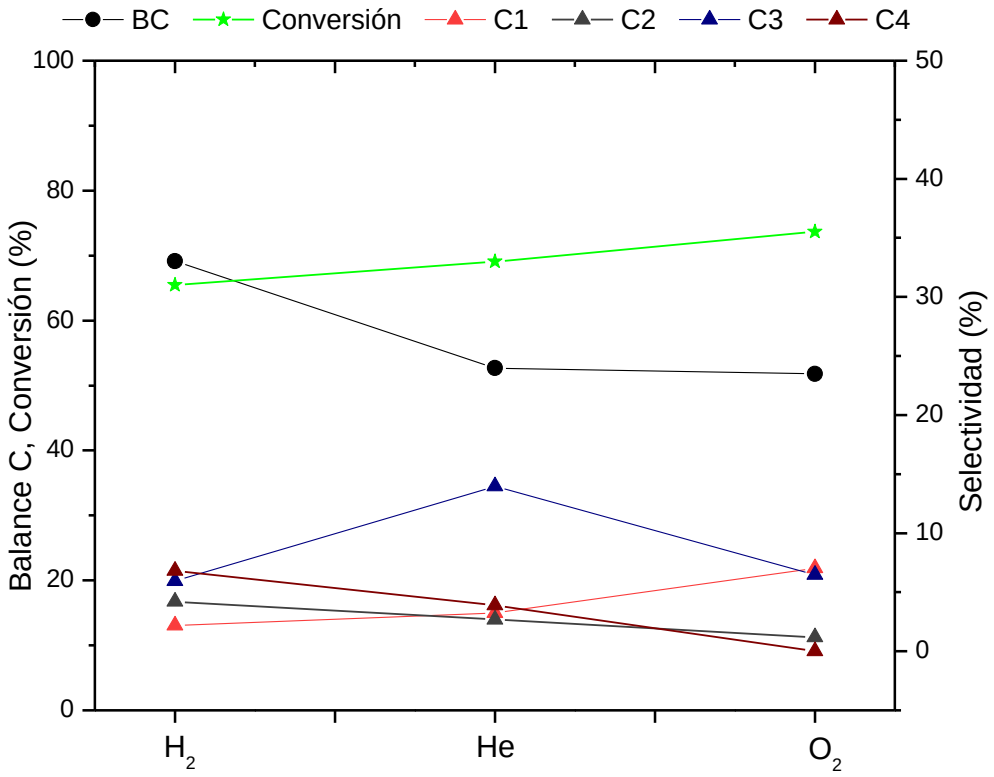
Como se mencionó anteriormente, la colisión de electrones de alta energía con átomos de He (6-1) y átomos de helio metaestables (He*) con moléculas de agua, (6-2), forma especies reactivas (reacciones (6-3) a (6-9)). Esto puede suceder por dos mecanismos: (a) a través de la disociación electrónica directa del agua (6-8) o (b) a través de la ionización del agua para formar H_2O^+ (6-5), que se produce por reacción rápida con otra molécula de agua, y produce H_3O^+ (6-6), esta vía de reacción fue hipotetizada en electrólisis de descarga incandescente [111]. Sin embargo, debido a que la ionización del agua requiere energías electrónicas bastante altas (12.62 eV), la disociación del agua por impacto de electrones (6.4 eV) parece ser un proceso más factible de formación de radicales (.OH) en la descarga de la fase gaseosa [111]. La titulación con $KMnO_4$ reveló la presencia de H_2O_2 en fase líquida, lo que significa su formación en procesos de recombinación durante el plasma [101], [110]; dejando en claro, de esta manera, la presencia de productos de oxidación a partir del glicerol.

6.3.3.Efecto de la composición del gas

El efecto de la composición del gas formador de plasma se evaluó mezclando helio/oxígeno y helio/hidrógeno en una proporción en volumen de 90:10, lo que genera un cambio en la densidad electrónica del gas, por lo tanto, la intensidad del campo eléctrico formado y la energía suministrada al sistema reactivo será diferente. Las pruebas se llevaron a cabo con el propósito observar el efecto de la densidad electrónica sobre los productos en la fase líquida, por lo cual se tomaron las condiciones adecuadas para mayor cantidad de productos condensados, estos fueron la longitud de electrodo externo más corta (4.9 cm) y menor potencia (0.8 W) a una frecuencia de 3 kHz.

La Figura 6-6 muestra el comportamiento de la transformación de glicerol por plasma DBD cuando se cambia la composición del gas formador de plasma. La conversión de glicerol aumenta usando 5% vol. de O_2, mientras que se obtiene una ligera disminución de la conversión de glicerol utilizando H_2 en la misma proporción. Con He se favorecen los productos C3, mientras que en presencia de H_2 se benefician los productos C4, y el oxígeno, O_2, favorece la producción de compuestos C1.

Figura 6-6: Efecto de la composición de gas sobre productos en fase líquida. Condiciones experimentales: Frecuencia: 3 kHz; Longitud de electrodo externo: 4.9 cm.



El efecto de la composición del gas que forma el plasma debe entenderse a través del reconocimiento de las nuevas especies químicas que están participando. Cuando se usa O_2 en el reactor de plasma DBD, el oxígeno podría sufrir las siguientes reacciones [111]–[113]:

$$O_2 + e^- \longrightarrow O(^3P) + O(^3P) + e^- \quad (6\text{-}12)$$

$$O_2 + e^- \longrightarrow O(^1D) + O(^3P) + e^- \quad (6\text{-}13)$$

$$O(^1D) + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O_2 \quad (6\text{-}14)$$

$$O_2 + O_2 + O \longrightarrow O_3 + O_2 \quad (6\text{-}15)$$

$$O_3 + O \longrightarrow O_2 + O_2 \quad (6\text{-}16)$$

Mientras que, si se suministra H_2, las posibles reacciones podrían ser [114]:

$$H_2 + e^- \longrightarrow H_2^* + e^- \quad (6\text{-}17)$$

$$H_2 + e^- \longrightarrow 2\,H\bullet + e^- \quad (6\text{-}18)$$

$$H_2 + e^- \longrightarrow H_2^+ + 2e^- \quad (6\text{-}19)$$

$$H\bullet + e^- \longrightarrow H^+ + 2e^- \quad (6\text{-}20)$$

Teniendo en cuenta la interacción del oxígeno en una atmósfera húmeda con He, es posible observar especies reactivas secundarias como O y O^- al igual que radicales OH y especies moleculares (H_2O_2, H_2, O_2, O_3) generadas [111], [113], [115], [116] por las reacciones (6-3) a (6-9) mencionadas anteriormente, por lo que se podrían presentar las siguientes reacciones químicas:

$$\cdot OH + \cdot OH \longrightarrow H_2O_2 \quad (6\text{-}21)$$

$$H_2O + e^- \longrightarrow O^- + H_2 \quad (6\text{-}22)$$

$$H_2O + e^- \longrightarrow O + H_2 + e^- \quad (6\text{-}23)$$

$$O(^1D) + H_2O \longrightarrow \cdot OH + \cdot OH \quad (6\text{-}24)$$

$$O_3 + e^- \longrightarrow O_2 + O^- \quad (6\text{-}25)$$

Estos radicales son bases fuertes y poseen una fuerte afinidad por el átomo H, lo que les permite tener una reacción de abstracción exotérmica del átomo de H con enlaces C-H de hidrocarburos o depósitos carbonosos [115] y, especialmente, la extracción de los átomos de hidrógeno α- y β de los alcoholes mediante el radical OH [114]. El aumento de la conversión de glicerol en presencia de O_2 podría explicarse debido a que el radical oxígeno y el radical hidroxilo de las moléculas de agua son más activos para transferir la energía y colisionar con glicerol para transformarlo. Se observó un efecto similar en el reformado con vapor de etanol por plasma DBD [109].

Como puede verse en la Tabla 6-5, en presencia de O_2, uno de los procesos favorecidos es la oxidación a CO_2, mediante las reacciones (6-26) y (6-27), estudios cinéticos de las reacciones producidas por Plasma DBD para la remoción de etanol, muestran que el radical OH es más efectivo que el átomo de O en la oxidación de CO hacia CO_2 [115].

$$CO + \cdot OH \longrightarrow CO_2 + \cdot H \quad (6\text{-}26)$$

$$CO + O \longrightarrow CO_2 \quad (6\text{-}27)$$

Tabla 6-5: Efecto de la composición del gas en la transformación de glicerol. Condiciones experimentales: Longitud del electrodo externo: 4.9 cm, Frecuencia: 3 kHz; Potencia de descarga: 0.8 W

Conversión de Glicerol (%)		69.1	65.4	73.7
Composición de Gas		**He**	**H_2/He**	**O_2/He**
Selectividad (%)	**H_2**	18.3	N.A.	2.1
	CO	8.6	0.0	N.A.
	CO_2	2.0	3.0	12.4
	CH_4	0.6	1.0	0.0
	DHA	5.8	4.6	1.0
	Glicidol	1.8	0.0	5.0
	HA	1.7	0.8	0.3
	DL-Gliceraldehído	3.5	1.6	0.7
	Ácido Fórmico	2.5	1.6	7.0
	Ácido Acético	0.5	1.8	0.9
	Ácido Succínico	3.9	5.1	0.0
	Ácido Tartárico	0.0	1.7	0.0
	Acetaldehído	0.2	0.3	0.0
	Etilenglicol	2.6	1.8	0.2
	Metanol	0.7	1.2	0.0
	Total*	23	21	15

N.A. No aplica * Productos identificados en fase líquida

Se observa además que el O_2 promueve la formación de ácido fórmico y glicidol. La mayor selectividad del ácido fórmico cuando se usa oxígeno, respecto a los otros gases, podría explicarse vía CO_2, en el cual el CO_2 producido podría ionizarse como lo muestra la reacción (6-30), luego combinarse con H para obtener la especie $COOH^-$ como en la reacción (6-31) y finalmente, producir ácido fórmico por medio de la reacción (6-32). Según el estudio computacional desarrollado por Wang*, et al.*, (2004) [117] utilizando la Teoría Funcional de la Densidad, DFT, se establece que la formación de CO_2^- es más probable que el paso directo a CO + O^-, además, afirma que las reacciones que generan especies que contienen oxígeno como: OH, (reacción (6-28), OH^-, reacción (6-29), y $COOH^-$, reacción (6-31), al ser exotérmicas, con energías de reacción de -465.68 kJ/mol, -459.18 kJ/mol, y -45.18 kJ/mol, respectivamente, se llevan a cabo con facilidad.

$$O + H \longrightarrow OH \qquad (6\text{-}28)$$

$$O^- + H \longrightarrow OH^- \qquad (6\text{-}29)$$

$$CO_2 + e^- \longrightarrow CO_2^- \quad (6\text{-}30)$$

$$CO_2^- + H \longrightarrow COOH^- \quad (6\text{-}31)$$

$$COOH^- + H \longrightarrow HCOOH + e^- \quad (6\text{-}32)$$

Por otro lado, el mayor producto de reacción usando He fue hidrógeno, H_2, asociado a la deshidrogenación del glicerol, por lo cual como se mencionó anteriormente, la atmósfera de He proporciona una máxima cantidad compuestos C3 (Figura 6-6). La deshidrogenación de glicerol vía radical OH a DHA mediante las reacciones (6-33) y (6-34) o DL-gliceraldehído por medio de las reacciones (6-35) y (6-36) podría ser propuesta.

$$(CH_2OH_2)CHOH + \cdot OH \longrightarrow (CH_2OH_2)CHO\cdot + H_2O \quad (6\text{-}33)$$

$$(CH_2OH)_2CHO\cdot + \cdot H \longrightarrow (CH_2OH)_2CO + H_2 \quad (6\text{-}34)$$

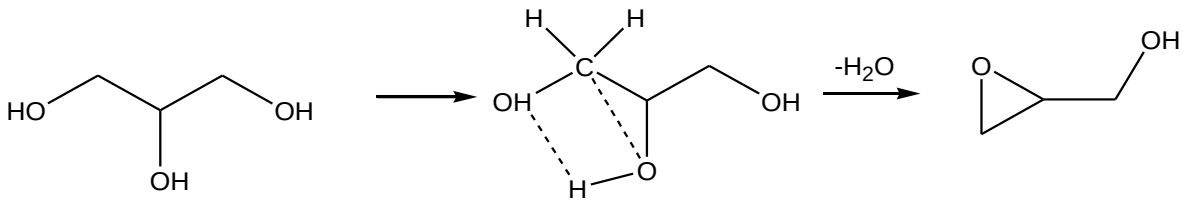
$$HOCH_2CHOHCH_2OH + \cdot OH \longrightarrow HOCH_2CHOHCH_2O\cdot + H_2O \quad (6\text{-}35)$$

$$HOCH_2CHOHCH_2O\cdot + \cdot H\cdot \longrightarrow HOCH_2CHOHCHO + H_2 \quad (6\text{-}36)$$

La mayor conversión de glicerol se obtuvo con O_2. Esto podría explicarse debido a la presencia del anión radical de oxígeno atómico que también descompone el glicerol como radical hidroxilo. Es importante saber, que el radical hidroxilo es una base aún más fuerte que el anión del átomo de oxígeno [118], sin embargo, la velocidad de acumulación más alta de $O^{\cdot -}$ versus radical OH [118], en este ambiente gaseoso podría marcar la diferencia.

La mayor selectividad del glicidol usando oxígeno, en contraste con el H_2/He, podría ser explicada debido a la mayor cantidad de moléculas de glicerol excitadas que sufren la deshidratación intramolecular a glicidol mediante el mecanismo 1,2 deshidratación de glicerol, Figura 6-7 [119], [120].

Figura 6-7: Mecanismo 1,2 deshidratación de glicerol [119], [120].



El ácido succínico un compuesto de cuatro carbonos fue favorecido por la atmósfera con hidrógeno. Las especies activas adicionales que provienen de las reacciones (6-17) a (6-20) son $H^{\bullet}$, H^{+} y H^{2+}, que pueden interactuar con las moléculas de agua, helio y glicerol.

La literatura muestra que las energías de disociación de enlaces hemolíticos y heterolíticos, BDE, por sus siglas en inglés, para H_2 son 4.52 y 17.36 eV, respectivamente [121]; por lo tanto, la disociación homolítica prevalece sobre la heterolítica. Sin embargo, la formación de radicales H puede generar a su vez, radicales metano como en la reacción (6-37) [116], por lo que éstas especies podrían contribuir con la generación de compuestos de cuatro carbonos como el ácido succínico o el ácido tartárico. Además, asumiendo que está ocurriendo la deshidrogenación de glicerol a DHA y DL-gliceraldehído vía radical OH, las interacciones del radical H podrían llevar a un menor rendimiento de OH y más moléculas de DHA pueden permanecer sin reacción.

$$CH_4 + \cdot H \longrightarrow CH_3\cdot + H_2 \qquad (6\text{-}37)$$

La aplicación de plasma DBD en el reformado con vapor de glicerol en helio a 3 KHz de frecuencia y 0.8 W de potencia depositada formó una atmósfera oxidativa que permitió obtener DHA y otros productos oxigenados; en contraste con el estudio de Liu, L., (2011) [103], quien reportó que la aplicación de NTP produjo un ambiente ácido que favoreció la obtención de acroleína a partir de glicerol. Tal vez el uso de argón o la baja frecuencia y la intensidad de campo podrían explicar esta diferencia.

6.3.4. Efecto del catalizador

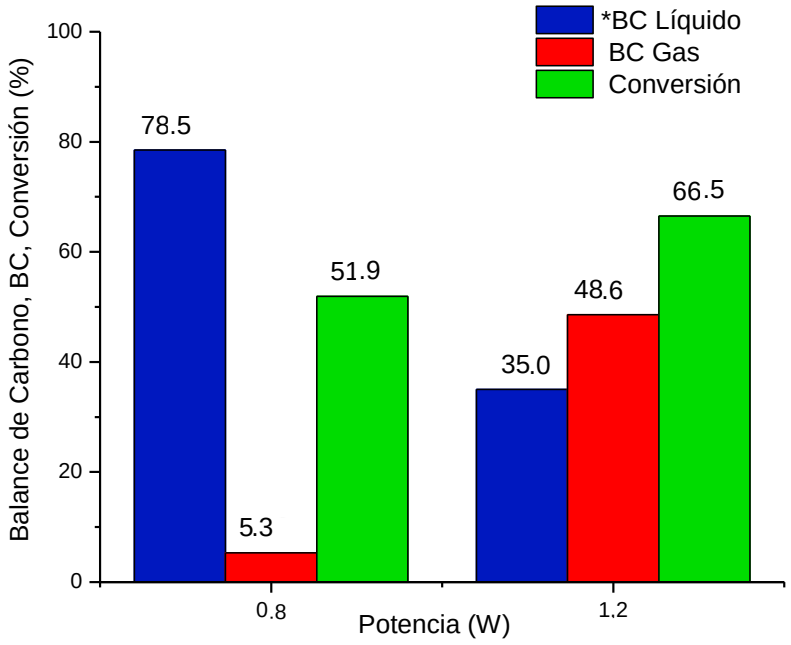
Con el fin de observar el efecto de la presencia del catalizador en la transformación de glicerol hacia productos en fase condensada por medio de plasma no térmico se utilizó como catalizador la *dunita de Medellín* tratada térmicamente (CD1) y reducida según las condiciones enunciadas en la sección 5.2.1. El efecto de variables como la potencia suministrada, el gas formador de plasma y el tiempo de reacción fueron analizados con una frecuencia de 3 kHz y en con la menor longitud del electrodo externo. La temperatura de reacción fue 200°C. El criterio para determinar la cantidad de catalizador empleado fue llenar todo el volumen de la zona de plasma (0.55 cm^3) para cumplir esta condición 620 ±

5 mg de catalizador fueron necesarios. La longitud del electrodo y el tiempo de residencia se pueden revisar en la Tabla 6-1.

6.3.5. El efecto de la potencia suministrada en Plasma DBD acoplado a catalizador

El incremento en la energía suministrada al sistema reactivo independiente de la presencia del catalizador aumenta la conversión de glicerol. Respecto a la reacción acoplada a plasma no térmico sin catalizador a 0.8 W (Tabla 6-5), la presencia de la *dunita de Medellín*, incrementó levemente el contenido de H_2 en fase gaseosa, sin embargo, la conversión de glicerol para ambas potencias estudiadas fue menor. En la Figura 6-8 se puede apreciar que el balance de carbono en los productos en fase gaseosa presentó un incremento debido al aumento de la potencia suministrada, mientras que se notó un aumento en la cantidad de productos en fase líquida a menor potencia, lo cual también se observó sin el uso de catalizador.

Figura 6-8: Efecto de la potencia. Balances de carbono de los productos en fase gaseosa y líquida en Plasma DBD acoplado al catalizador sobre la transformación de glicerol. Frecuencia: 3kHz Gas: He Tiempo de Reacción: 3 horas.



*Balance de C en fase líquida sin glicerol remanente.

En la Tabla 6-6 se puede observar que a bajas potencias el catalizador induce a la formación de ácido succínico, dihidroxiacetona y ácido fórmico. En la Figura 6-9 se compara los productos en fase líquida obtenidos con y sin catalizador y se muestra que la interacción de la *dunita de Medellín* duplica la selectividad de los compuestos antes mencionados respecto a lo producido sin catalizador, sin embargo, la conversión de glicerol con CD1 es menor que sin catalizador, lo cual podría asociarse al alto contenido de depósitos de coque en el reactor sin catalizador.

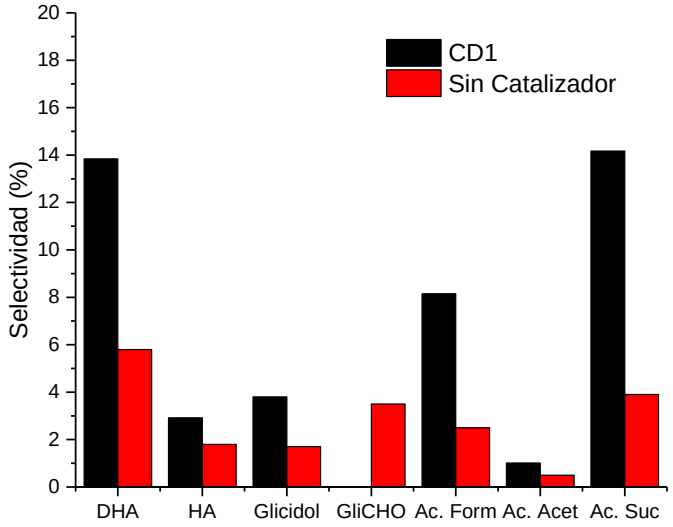
Tabla 6-6: Efecto de la potencia en Plasma DBD acoplado a CD1 sobre la transformación de glicerol. Frecuencia: 3kHz Gas: He Tiempo de Reacción: 3 horas.

Potencia (W)		0.8	1.2
Conversión Glicerol (%)		51.9	66.5
Selectividad (%)	H_2	19.75	28.30
	CO	8.15	14.21
	CO_2	0.86	5.04
	CH_4	1.04	1.61
	C_2H_4	0.00	0.03
	Dihidroxiacetona. (DHA)	13.84	9.25
	Ac. Fórmico	8.15	3.68
	Ac. Acético	1.01	0.00
	Ac. Succínico	14.17	6.28
	Glicidol	3.80	2.92
	Hidroxiacetona. (HA)	2.92	2.70
	Etilenglicol	2.07	2.53

La ausencia de gliceraldehído en la reacción acoplada con CD1 permite pensar que la deshidrogenación, que en efecto está siendo inducida por el mineral calcinado, está desarrollándose principalmente sobre el hidroxilo secundario, lo que no se observó por

medio de la catálisis tradicional en donde los hidroxilos terminales eran los que principalmente se veían afectados por la pérdida de hidrógenos.

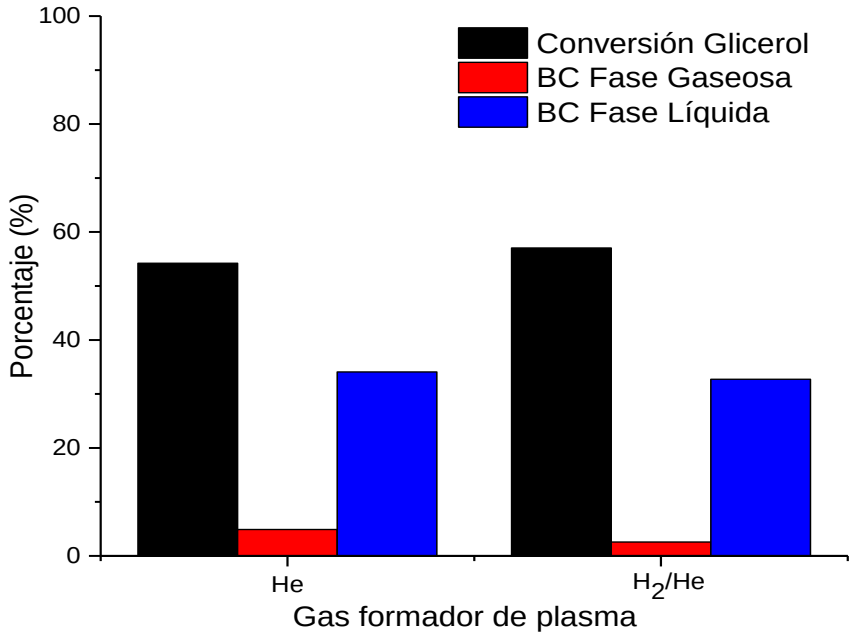
Figura 6-9: Comparación de la selectividad de productos fase líquida por Plasma DBD con y sin catalizador. Potencia 0.8W Frecuencia: 3kHz Gas: He Tiempo de Reacción: 3 horas.



6.3.6. Efecto de la composición del gas en Plasma DBD acoplado a catalizador

El efecto de la composición del gas formador de plasma se evaluó mezclando helio/hidrógeno en una proporción en volumen de 90:10, lo que genera un cambio en la densidad electrónica del gas, por lo tanto, la intensidad del campo eléctrico formado y la energía suministrada al sistema reactivo será diferente. Las pruebas se llevaron a cabo con las condiciones que proporcionaron la mayor cantidad de productos en fase líquida, estos fueron la longitud de electrodo externo más corta (4.9 cm) y menor potencia (0.8 W) a una frecuencia de 3 kHz y 4.5 horas de reacción.

Figura 6-10: Efecto del gas formador de plasma. Balances de carbono de los productos en fase gaseosa y líquida en Plasma DBD acoplado a CD1. Potencia: 0.8W Frecuencia: 3 kHz Tiempo de Reacción: 4.5 horas.



*Balance de C en fase líquida sin glicerol remanente.

En estas condiciones se observa en la Tabla 6-7, que con la presencia de H_2 se incrementa levemente la conversión de glicerol contrario a lo observado sin catalizador en la sección 6.3.3, sin embargo, la producción de DHA y ácido succínico se reducen respecto al sistema con helio mientras que el ácido fórmico y el glicidol se incrementan, lo que manifiesta un cambio en el rol del catalizador a partir de una atmósfera con más contenido de H_2. El balance de carbono en productos en fase líquida y gaseosa que se puede contrastar en la Figura 6-10 se ve afectado levemente siendo contradictorio observar más productos en ausencia de H_2 y menor conversión de glicerol.

Tabla 6-7: Efecto del gas formador de plasma DBD-plasma acoplado a CD1. Potencia: 0.8 W Frecuencia: 3 kHz Tiempo de Reacción: 4.5 horas.

Gas		He	H_2/He
Conversión Glicerol (%)		54.2	57.0
Selectividad (%)	H_2	16.95	N.A
	CO	7.23	2.87
	CO_2	0.84	0.61
	CH_4	0.97	1.05
	C_2H_4	0.00	0.00
	Glicidol	2.93	3.83
	Dihidroxiacetona, (DHA)	14.47	12.15
	Hidroxiacetona, (HA)	3.08	2.80
	Etilenglicol	2.12	2.32
	Ac. Fórmico	3.74	6.86
	Ac. Acético	0.94	0.78
	Ac. Succínico	7.29	4.92

6.3.7. Efecto del tiempo de reacción en Plasma DBD acoplado a catalizador

La conversión de glicerol se ve incrementada levemente por el aumento en el tiempo de reacción, sin embargo, los productos en fase líquida no presentan la misma tendencia, sino que muestran una mayor proporción con 3 horas de reacción. Los productos principales obtenidos en esta condición fueron ácido succínico, dihidróxiacetona y ácido fórmico. Es posible que el mecanismo para la formación del ácido succínico esté relacionado con la mayor proporción de ácido fórmico y por ello se observen estos resultados, como se conoce en la industria el ácido succínico se sintetiza a partir del acetileno y del formaldehído y estos compuestos podrían ser compuestos intermedios en la descomposición de glicerol.

Tabla 6-8: Efecto del tiempo de reacción plasma DBD-plasma acoplado a CD1 sobre la transformación de glicerol. Potencia: 0.8 W Frecuencia: 3.kHz Gas: He.

Catalizador		Dunita		
Tiempo de reacción (Horas)		1.5	3.0	4.5
Conversión Glicerol (%)		49.1	51.9	54.2
Selectividad (%)	H_2	21.3	19.75	16.95
	CO	8.6	8.15	7.23
	CO_2	0.91	0.86	0.84
	CH_4	1.17	1.04	0.97
	C_2H_4	0.00	0.00	0.00
	Glicidol	3.90	3.80	2.93
	Dihidroxiacetona, (DHA)	11.08	13.84	14.47
	Hidroxiacetona, (HA)	2.86	2.92	3.08
	Etilenglicol	1.80	2.07	2.12
	Ac. Fórmico	4.05	8.15	3.74
	Ac. Acético	0.96	1.01	0.94
	Ac. Succínico	7.75	14.17	7.29
Balance de Carbono Fase Líquida		32.4	46.0	34.6

6.4. Conclusiones

Esta investigación ilustra que el reformado de la solución de glicerol al 10% en peso usando plasma DBD con He es una alternativa viable e interesante para la valorización del glicerol hacia productos en fase líquida y gaseosa en comparación con los métodos tradicionales. Los resultados indican que se formó una atmósfera oxidativa en el proceso de descomposición del glicerol y que este proceso podría llevarse a cabo vía radicales OH. El gas de síntesis y los compuestos oxigenados a partir de glicerol se obtuvieron cambiando las condiciones de reacción; por ejemplo, se obtuvo gas de síntesis utilizando He, 5 kHz a 200°C y potencias entre 6-10 W con una relación H_2/CO entre 1.37 y 1.67 y a baja potencia depositada (2.1 W) se obtuvo gas de síntesis con una relación H_2/CO de 2.11, la conversión de glicerol en cada caso fue de 82% y para bajas potencias de 75%, respectivamente. Por

otro lado, los compuestos oxigenados se produjeron aplicando menor energía (3 KHz y 0.8 W) en un volumen pequeño de plasma (0.55 cm^3) con el 24% de la selectividad hacia compuestos oxigenados y una conversión de glicerol de 69%. Los principales productos detectados fueron DHA y glicidol en fase líquida. Cuando NTP se acopló a la *dunita de Medellín* calcinada (CD1) y reducida a baja potencia y frecuencia (0.8 W y 3 KHz) usando helio como gas de arrastre y 3 horas de reacción, se produjo ácido succínico, dihidroxiacetona, y ácido fórmico con selectividades de 14%, 14% y 8.2% respectivamente. La ausencia de gliceraldehído en la reacción acoplada con CD1 permite pensar que la deshidrogenación, que en efecto está siendo inducida por el mineral calcinado, está desarrollándose principalmente sobre el hidroxilo secundario.

En general, en el reformado con vapor de glicerol por medio de NTP-catalizador, la menor potencia permitió obtener una mayor cantidad de productos en fase líquida, sin embargo, fue menor la conversión de glicerol 52% respecto a la reacción sin catalizador 69%. Es importante tener en cuenta que la técnica de plasma no térmico en las condiciones evaluadas no fue selectiva, también la comparación entre el balance de carbono total y las selectividades muestra que hay otros productos no identificados. Establecer condiciones óptimas para la obtención de gas de síntesis y los productos condensados mencionados y dilucidar los compuestos de Fe activos en el mineral calcinado es necesario para mejorar el desempeño del catalizador en estudio en el reformado con vapor de glicerol acoplado a plasma no térmico.

7. Conclusiones y recomendaciones

En el estudio de la actividad catalítica de una muestra de *Dunita de Medellín* en la síntesis de productos con valor agregado a partir de glicerol, utilizando las técnicas de catálisis convencional y acoplada a plasma no térmico, se determinaron los siguientes aspectos:

La muestra de *dunita de Medellín* presentó en su composición olivino con minerales del grupo de las serpentinas, anfíboles y cloritas. El olivino forsterítico de composición $(Mg_{0.89},Fe_{0.11})_{1.94}SiO_{4.34}$ presentó una relación de hierro y magnesio, Fe/Mg en promedio de 0.26. La relación Si/(Si+Mg) de 0.4 indica la presencia de minerales del grupo de las serpentinas, $Mg_3Si_2O_5(OH)$ en la muestra, lo cual concuerda con lo encontrado por la técnica de difracción de rayos X, en la que se identificaron las siguientes fases cristalinas: olivino, lizardita, clinocloro, tremolita y magnetita en muy baja cantidad. El tratamiento térmico de la *Dunita de Medellín* proporcionó pérdidas de masa entre 6.7 y 13.2% según el grado de serpentinización de la muestra y permitió establecer que es térmicamente estable después de 900°C, aproximadamente. Los eventos exotérmicos indicaron que la formación y recristalización de forsterita y espinelas fue provocada a temperaturas superiores a 810°C y que a temperaturas mayores de 1010°C se garantiza al reordenamiento atómico en los compuestos obtenidos por la descomposición de anfíboles, éste último evento se observa en las muestras D2, D3 y D5, con picos de baja intensidad.

Por medio de los estudios de caracterización realizados a *la Dunita de Medellín* sin tratamiento térmico, se logró determinar que la muestra D1, tomada en las Palmas a la altura de la "Cola del Zorro", contiene olivino de mayor cristalinidad al comparar los difractogramas de rayos X de las muestras que pertenecen al afloramiento en estudio; además, presenta un mayor contenido de Fe representado en un porcentaje peso de 9.70% de Fe_2O_3 y por ser la muestra más concentrada en olivino y compuestos de Fe debido a que tiene una mayor proporción de minerales del grupo de serpentinas que de

cloritas y anfíboles, fue escogida para analizar con ella el efecto catalítico a través del reformado de glicerol con vapor por medio de catálisis convencional y acoplada a plasma no térmico.

El proceso de concentración para obtener una muestra rica en fases de hierro a partir de la *Dunita de Medellín* fue el tratamiento térmico del mineral a 1200°C por 4 horas en aire con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, condiciones determinadas por el análisis de los resultados de la caracterización y la revisión de la literatura. A través de este procedimiento se logró la eliminación de agua superficial, la deshidroxilación y la descomposición de serpentinas, cloritas y anfíboles presentes en la *Dunita de Medellín*, además de la exsolución de óxidos de hierro como hematita, y espinelas como la magnetita a partir del olivino y los minerales asociados. El tratamiento térmico de la muestra D1 permitió la transformación de la composición del olivino, forsterita ferrosa, enstatita, diópsido, hematita y magnetita, e incrementar las especies reducibles en el material. El análisis de reducción con temperatura programada permitió determinar que la temperatura de reducción del mineral calcinado antes de los ensayos catalíticos es 900°C con el objetivo de producir FeO y Fe°, proveniente de la reducción de magnetita y hematita, Fe_2O_3 generados en la calcinación del mineral.

En los ensayos catalíticos tradicionales se encontró que la presencia de *dunita de Medellín* calcinada a 1200°C y reducida a 900°C, incrementa la conversión de glicerol de 58% sin catalizador a 97% a una temperatura de reacción de 600°C y facilita la generación de gas de síntesis H_2/CO entre 1.1 y 1.5 con temperaturas de 700° y 800°C respectivamente, con conversión de glicerol del 100% sin depósitos de coque sobre el catalizador, en atmósfera de argón por medio de la oxidación de glicerol.
La atmósfera de reacción modificó la relación de H_2/CO, siendo más favorable la atmósfera de argón para una mayor producción de hidrógeno y mejor calidad del gas de síntesis en las condiciones estudiadas. Aunque se pudo determinar la preferencia del sistema hacia productos de deshidrogenación del glicerol especialmente del hidroxilo terminal, favorecida por la presencia del geocatizador, la información obtenida no es suficiente para establecer si el mineral es selectivo a un producto en fase líquida en específico. El potencial catalítico de la *dunita de Medellín* calcinada ha sido comprobado con el reformado de glicerol con

vapor y es explicado por la presencia de hematita, y magnetita, que al ser reducidos provocan una interacción favorable para la deshidrogenación del glicerol, la cual podría relacionarse con la presencia de Fe metálico y FeO, lo que provoca la oxidación del glicerol hacia aldehídos y ácidos carboxílicos. El intercambio de estados de oxidación del Fe en estos compuestos por la presencia de gases reductores como H_2 y CO y oxidantes como el H_2O, le permite mitigar la desactivación de sus sitios activos por depósitos de coque.
En cuanto al reformado de glicerol con vapor acoplado a plasma no térmico, se encontró que se formó una atmósfera oxidativa en el proceso de descomposición del glicerol y que este proceso podría llevarse a cabo vía radicales OH. El gas de síntesis y los compuestos oxigenados a partir de glicerol se obtuvieron cambiando las condiciones de reacción; por ejemplo, se obtuvo gas de síntesis utilizando He, 5 kHz a 200°C y potencias entre 6-10 W con una relación H_2/CO entre 1.37 y 1.67 y a baja potencia depositada (2.1 W) se obtuvo gas de síntesis con una relación H_2/CO de 2.11 la conversión de glicerol fue de 82% y 75%, respectivamente. Por otro lado, los compuestos oxigenados se produjeron aplicando baja energía (3 KHz y 0.8 W) en un volumen pequeño de plasma (0.55 cm^3) con el 24% de la selectividad hacia compuestos oxigenados y una conversión de glicerol de 69%. Los principales productos detectados fueron DHA y glicidol en fase líquida. Cuando NTP se acopló a la *dunita de Medellín* calcinada (CD1) a baja potencia y frecuencia (0.8 W y 3 KHz y V_{activo} = 0.55 cm^3) usando helio como gas de arrastre y 3 horas de reacción, se produjo ácido succínico, dihidroxiacetona, y ácido fórmico con selectividades de 14%, 14% y 8.2% respectivamente, la conversión de glicerol para estas condiciones fue de 52%. La ausencia de gliceraldehído en la reacción acoplada con CD1 permite pensar que la deshidrogenación, que en efecto está siendo inducida por el mineral calcinado, está desarrollándose principalmente sobre el hidroxilo secundario.

En general, en el reformado con vapor de glicerol por medio de NTP-catalizador, la menor potencia permitió obtener una mayor cantidad de productos en fase líquida, sin embargo, fue menor la conversión de glicerol 52% respecto a la reacción sin catalizador 69%. Es importante tener en cuenta que la técnica de plasma no térmico en las condiciones evaluadas no fue selectiva, también la comparación entre el balance de carbono total y las selectividades muestra que hay otros productos no identificados.

Finalmente, este estudio permitió establecer que es posible generar un geocatalizador a partir de la *dunita de Medellín* bajo las condiciones determinadas en este trabajo, para el reformado de glicerol con vapor por catálisis convencional o acoplada a plasma no térmico siendo estas alternativas viables e interesantes para la valorización del glicerol hacia productos en fase gaseosa o líquida. Sin embargo, es necesario establecer condiciones óptimas para la obtención de gas de síntesis y/o los productos condensados mencionados. Por ejemplo, optimizar el proceso de tratamiento térmico: temperatura y tiempo de calcinación para analizar la cantidad y tipo de compuestos de Fe obtenidos con miras al aumento de actividad catalítica en el reformado de glicerol con vapor, además caracterizar los compuestos obtenidos en la reducción del olivino calcinado, con el fin de aclarar la composición de las especies que están ejerciendo el rol catalítico en el reformado de glicerol con vapor y descartar la influencia de otros metales como el Mg, Al, Ca, Cr y Ni. De esta manera se podrían plantear estudios centrados en dilucidar los mecanismos por los cuales los compuestos de Fe activos en el mineral calcinado desempeñan su rol catalítico en el reformado del glicerol.

En cuanto a los métodos catalíticos estudiados se podría optimizar las variables de proceso: relación glicerol/agua, temperatura de reacción, velocidad de flujo de alimentación, tiempo de reacción según el producto deseado en ambas técnicas. Y en cuanto a la configuración DBD-Plasma optimizar la potencia suministrada al sistema para una mayor conversión de glicerol e incrementar la selectividad de productos condensados: DHA, ácido succínico y ácido fórmico. Además, debería realizarse la reducción del material en el reactor previo al ensayo catalítico y analizar los cambios sufridos en la superficie del catalizador por efecto del plasma.

8. Bibliografía

[1] A. Martínez y T. Aguilar, “Estudios sobre los impactos socio-económicos del sector minero en Colombia : encadenamientos sectoriales”, *Cuad. Fedesarrollo*, núm. 47, pp. 1–69, 2013.

[2] UPME y MinMinas, “Plan de Ordenamiento Minero (PNOM)”, Bogotá, Colombia, 2014.

[3] E. Pereira, F. Ortiz, y H. Prichard, “Contribución al conocimiento de las anfibolitas y dunitas de Medellín (complejo ofiolítico de aburrá)”, *Dyna*, vol. 73, núm. 149, pp. 17–30, 2006.

[4] D. Kramer, “Current Mining of Olivine and Serpentine”, Reston, VA.,U.S.A, 2001.

[5] L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, S. V. B. van Paasen, P. C. A. Bergman, y J. H. A. Kiel, “Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine”, *Renew. Energy*, vol. 30, núm. 4, pp. 565–587, abr. 2005, doi: 10.1016/j.renene.2004.07.014.

[6] L. Devi, M. Craje, P. Thüne, K. J. Ptasinski, y F. J. J. G. Janssen, “Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 294, núm. 1, pp. 68–79, oct. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.07.044.

[7] S. Kureti, K. Hizbullah, y W. Weisweiler, “Simultaneous Catalytic Removal of Nitrogen Oxides and Soot from Diesel Exhaust Gas over Potassium Modified Iron Oxide”, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 26, núm. 9, pp. 1003–1006, sep. 2003, doi: 10.1002/ceat.200301759.

[8] H. O. A. Fredriksson, R. J. Lancee, P. C. Thüne, H. J. Veringa, y J. W. (Hans) Niemantsverdriet, “Olivine as tar removal catalyst in biomass gasification: Catalyst dynamics under model conditions”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 130–131, pp. 168–177, feb. 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.10.017.

[9] S. Adhikari, S. Fernando, y A. Haryanto, “Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts”, *Catal. Today*, vol. 129, núm. 3–4, pp. 355–364, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2006.09.038.

[10] S. Adhikari, S. D. Fernando, y A. Haryanto, “Hydrogen production from glycerol: An update”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, núm. 10, pp. 2600–2604, 2009, doi:

10.1016/j.enconman.2009.06.011.

[11] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, y F. Lindner, “Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol”, *Green Chem.*, vol. 10, núm. 1, pp. 13–30, 2008, doi: 10.1039/B710561D.

[12] C.-H. (Clayton) Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, y G. Q. (Max) Lu, “Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, núm. 3, pp. 527–549, 2008, doi: 10.1039/B707343G.

[13] P. D. Vaidya y A. E. Rodrigues, “Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review”, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 32, núm. 10, pp. 1463–1469, oct. 2009, doi: 10.1002/ceat.200900120.

[14] C. A. Schwengber *et al.*, “Overview of glycerol reforming for hydrogen production”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, núm. July 2014, pp. 259–266, may 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.279.

[15] Y. C. Lin, “Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, núm. 6, pp. 2678–2700, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.079.

[16] P. Lauriol-Garbay, J. M. M. Millet, S. Loridant, V. Bellire-Baca, y P. Rey, “New efficient and long-life catalyst for gas-phase glycerol dehydration to acrolein”, *J. Catal.*, vol. 280, núm. 1, pp. 68–76, 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.03.005.

[17] O. Ali Zadeh Sahraei, F. Larachi, N. Abatzoglou, y M. C. Iliuta, “Hydrogen production by glycerol steam reforming catalyzed by Ni-promoted Fe/Mg-bearing metallurgical wastes”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 219, núm. 1, pp. 183–193, dic. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.07.039.

[18] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, y J. Van Der Mullen, “Gas discharge plasmas and their applications”, *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 57, pp. 609–658, 2002.

[19] F. Chen, X. Huang, D. G. Cheng, y X. Zhan, “Hydrogen production from alcohols and ethers via cold plasma: A review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, núm. 17, pp. 9036–9046, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.194.

[20] X. Zhu, T. Hoang, L. L. Lobban, y R. G. Mallinson, “Plasma reforming of glycerol for synthesis gas production”, *Chem Commun*, núm. 20, pp. 2908–2910, 2009, doi: 10.1039/b823410h.

[21] D. Świerczyński, C. Courson, L. Bedel, A. Kiennemann, y S. Vilminot, “Oxidation Reduction Behavior of Iron-Bearing Olivines (Fe x Mg 1- x) 2 SiO 4 Used as Catalysts for Biomass Gasification”, *Chem. Mater.*, vol. 18, núm. 4, pp. 897–905, feb. 2006, doi: 10.1021/cm051433+.

[22] R. Michel *et al.*, “Steam reforming of α-methylnaphthalene as a model tar compound over olivine and olivine supported nickel”, *Fuel*, vol. 109, pp. 653–660,

jul. 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.03.017.

[23] J. Corella, J. M. Toledo, y R. Padilla, “Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Which Is Better?”, *Energy & Fuels*, vol. 18, núm. 3, pp. 713–720, abr. 2004, doi: 10.1021/ef0340918.

[24] R. Michel, M. R. Ammar, J. Poirier, y P. Simon, “Phase transformation characterization of olivine subjected to high temperature in air”, *Ceram. Int.*, vol. 39, núm. 5, pp. 5287–5294, jul. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.12.031.

[25] M. Giraldo y D. Sánchez, “Cartografía geológica del contacto del cuerpo sur de la dunita de Medellín con sus rocas asociadas Escala 1:10.000”, Tesis Pregrado, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín, Colombia, 2004.

[26] S. Rapagnà, N. Jand, A. Kiennemann, y P. U. Foscolo, “Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, núm. 3, pp. 187–197, sep. 2000, doi: 10.1016/S0961-9534(00)00031-3.

[27] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, y G. Brem, “Tar removal in a fixed bed with application to biomass gasification”, 2003.

[28] L. Devi, K. Ptasinski, y F. J. J. G. Janssen, “Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, núm. 6, pp. 707–730, mar. 2005, doi: 10.1016/j.fuproc.2004.07.001.

[29] R. Rauch, K. Bosch, H. Hofbauer, D. Świerczyński, y C. Courson, “Comparison of different olivines for biomass steam gasification”, *Sci. Therm. Chem. Biomass Convers.*, núm. February 2016, pp. 799–809, 2006.

[30] J. N. Kuhn, Z. Zhao, L. G. Felix, R. B. Slimane, C. W. Choi, y U. S. Ozkan, “Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 81, núm. 1–2, pp. 14–26, may 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.11.040.

[31] M. Virginie, C. Courson, y A. Kiennemann, “Toluene steam reforming as tar model molecule produced during biomass gasification with an iron/olivine catalyst”, *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, núm. 10, pp. 1319–1325, oct. 2010, doi: 10.1016/j.crci.2010.03.022.

[32] M. Virginie *et al.*, “Effect of Fe–olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 121–122, pp. 214–222, jun. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.04.005.

[33] C. Christodoulou, D. Grimekis, K. D. Panopoulos, E. P. Pachatouridou, E. F. Iliopoulou, y E. Kakaras, “Comparing calcined and un-treated olivine as bed materials for tar reduction in fluidized bed gasification”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 124, pp. 275–285, ago. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.03.012.

[34] R. Zhang, H. Wang, y X. Hou, “Catalytic reforming of toluene as tar model compound: effect of Ce and Ce-Mg promoter using Ni/olivine catalyst.”, *Chemosphere*, vol. 97, pp. 40–46, feb. 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.087.

[35] C. Courson, E. Makaga, C. Petit, y A. Kiennemann, “Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming”, *Catal. Today*, vol. 63, núm. 2–4, pp. 427–437, dic. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00488-0.

[36] X. Yang, S. Xu, Z. Chen, y J. Liu, “Improved nickel-olivine catalysts with high coking resistance and regeneration ability for the steam reforming of benzene”, *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 108, núm. 2, pp. 459–472, dic. 2012, doi: 10.1007/s11144-012-0527-0.

[37] L. Devi, K. J. Ptasinski, y F. J. J. G. Janssen, “Decomposition of Naphthalene as a Biomass Tar over Pretreated Olivine: Effect of Gas Composition, Kinetic Approach, and Reaction Scheme”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, núm. 24, pp. 9096–9104, nov. 2005, doi: 10.1021/ie050801g.

[38] X. Yang, S. Xu, H. Xu, X. Liu, y C. Liu, “Nickel supported on modified olivine catalysts for steam reforming of biomass gasification tar”, *Catal. Commun.*, vol. 11, núm. 5, pp. 383–386, ene. 2010, doi: 10.1016/j.catcom.2009.11.006.

[39] R. Zhang, Y. Wang, y R. C. Brown, “Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO2”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, núm. 1, pp. 68–77, ene. 2007, doi: 10.1016/j.enconman.2006.05.001.

[40] S. Rapagnà *et al.*, “Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: Preparation, characterization and testing at real process conditions”, *Catal. Today*, vol. 176, núm. 1, pp. 163–168, nov. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.098.

[41] A. Hachimi, L. Vilcocq, C. Courson, y A. Kiennemann, “Study of olivine supported copper sorbents performances in the desulfurization process in link with biomass gasification”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 118, pp. 254–263, feb. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.10.001.

[42] D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson, y A. Kiennemann, “Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 74, núm. 3–4, pp. 211–222, jul. 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.01.017.

[43] M. Gupta y N. Kumar, “Scope and opportunities of using glycerol as an energy source”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, núm. 7, pp. 4551–4556, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.04.001.

[44] B. M. Pagliaro, M. Rossi, y M. Pagliaro, “Glycerol : Properties and Production”, en *The future of glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*, 2008, pp. 1–18.

[45] OECD/FAO, “Chapter 1: Overview”, en *OECD-FAO Agricultural Outlook 2018-2027*, Food and Agriculture Organization of the United Nation, Ed. Rome: OECD Publishing, Paris, 2018, p. 107.

[46] K. S. Avasthi, R. N. Reddy, y S. Patel, “Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process”, *Procedia Eng.*,

vol. 51, pp. 423–429, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.01.059.

[47] S. Adhikari, S. D. Fernando, S. D. F. To, R. M. Bricka, P. H. Steele, y A. Haryanto, “Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts”, *Energy and Fuels*, vol. 22, núm. 2, pp. 1220–1226, 2008, doi: 10.1021/ef700520f.

[48] P. O. Sharma, S. Swami, S. Goud, y M. A. Abraham, “Catalyst Development for Stable Hydrogen Generation During Steam Reforming of Renewable and Nonrenewable Resources”, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 27, núm. 1, pp. 22–29, 2008, doi: 10.1002/ep.

[49] F. Pompeo, G. F. Santori, y N. N. Nichio, “Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO2 and Ni/SiO2 catalysts”, *Catal. Today*, vol. 172, núm. 1, pp. 183–188, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.05.001.

[50] T. Hirai, N. Ikenaga, T. Miyake, y T. Suzuki, “Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst”, *Energy & Fuels*, vol. 19, núm. 4, pp. 1761–1762, jul. 2005, doi: 10.1021/ef050121q.

[51] R. R. Soares, D. A. Simonetti, y J. A. Dumesic, “Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, núm. 24, pp. 3982–3985, 2006, doi: 10.1002/anie.200600212.

[52] C. D. Dave y K. K. Pant, “Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst”, *Renew. Energy*, vol. 36, núm. 11, pp. 3195–3202, 2011, doi: 10.1016/j.renene.2011.03.013.

[53] A. Iriondo *et al.*, “Hydrogen Production from Glycerol Over Nickel Catalysts Supported on Al2O3 Modified by Mg, Zr, Ce or La”, *Top. Catal.*, vol. 49, núm. 1–2, pp. 46–58, 2008, doi: 10.1007/s11244-008-9060-9.

[54] Y. Cui, V. Galvita, L. Rihko-Struckmann, H. Lorenz, y K. Sundmacher, “Steam reforming of glycerol: The experimental activity of La1-xCexNiO3 catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 90, núm. 1–2, pp. 29–37, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.02.006.

[55] L. He, J. M. S. Parra, E. A. Blekkan, y D. Chen, “Towards efficient hydrogen production from glycerol by sorption enhanced steam reforming”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, núm. 8, pp. 1046–1056, 2010, doi: 10.1039/b922355j.

[56] V. Chiodo, S. Freni, A. Galvagno, N. Mondello, y F. Frusteri, “Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 381, núm. 1–2, pp. 1–7, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.03.039.

[57] F. Pompeo, G. Santori, y N. N. Nichio, “Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, núm. 17, pp. 8912–8920, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.011.

[58] S. Xia, R. Nie, X. Lu, L. Wang, P. Chen, y Z. Hou, “Hydrogenolysis of glycerol over Cu0.4/Zn5.6-xMgxAl2O8.6catalysts: The role of basicity and hydrogen spillover”, *J.*

Catal., vol. 296, pp. 1–11, 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2012.08.007.

[59] E. G. Rodrigues, M. F. R. Pereira, J. J. Delgado, X. Chen, y J. J. M. Órfão, “Enhancement of the selectivity to dihydroxyacetone in glycerol oxidation using gold nanoparticles supported on carbon nanotubes”, *Catal. Commun.*, vol. 16, núm. 1, pp. 64–69, 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.09.009.

[60] G. De Avila-Montiel, Á. Realpe-Jiménez, J. E. Duran-Ariza, M. Acevedo-Morantes, y H. Y. Bonfante-Álvarez, “Bioconversión de glicerol a dihidroxiacetona usando un proceso fedbatch mediante fermentación con Gluconobacter oxydans”, *Ing. Investig. y Tecnol.*, vol. 17, núm. 3, pp. 331–341, 2016, doi: 10.1016/j.riit.2016.07.004.

[61] A. C. Garcia, Y. Y. Birdja, G. Tremiliosi-Filho, y M. T. M. Koper, “Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals”, *J. Catal.*, vol. 346, pp. 117–124, 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2016.12.013.

[62] D. Hekmat, R. Bauer, y J. Fricke, “Optimization of the microbial synthesis of dihydroxyacetone from glycerol with Gluconobacter oxydans”, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 26, núm. 2, pp. 109–116, 2003, doi: 10.1007/s00449-003-0338-9.

[63] P. Mcmorn, G. Roberts, y G. J. Hutchings, “Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts”, *Catal. Letters*, vol. 63, núm. 1999, pp. 193–197, 1999, doi: 10.1023/A:1019073122592.

[64] S. . Yoon, Y. M. Yon, M. . Seo, Y. K. Kim, H. W. Ra, y J.-G. Lee, “Hydrogen and syngas production from glycerol through microwave plasma gasification”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, núm. 34, pp. 14559–14567, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.001.

[65] D. Swierczynski, C. Courson, y A. Kiennemann, “Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification”, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 47, núm. 3, pp. 508–513, mar. 2008, doi: 10.1016/j.cep.2007.01.012.

[66] S. A. Sadeek, M. S. Refat, y S. M. Teleb, “Spectroscopic and Thermal Studies of [Cr2(NH2)2(H2O)2(SO4)2]·2H2O,[Cr(NCO)3(H2O)]·3H2O and [Fe O(OH)]·0.2H2O Compounds Formed by the Reactions of Urea with Cr2(SO4)3, Cr(CH3COO)3 AND Fe2(SO4)3”, *J. Korean Chem. Soc.*, vol. 48, núm. 4, pp. 358–366, 2004, doi: 10.5012/jkcs.2004.48.4.358.

[67] N. O. Gopal, K. V. Narasimhulu, y J. Lakshmana Rao, “Optical absorption, EPR, infrared and Raman spectral studies of clinochlore mineral”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, núm. 11, pp. 1887–1893, 2004, doi: 10.1016/j.jpcs.2004.07.003.

[68] H. Van der Marel , H.W.; Beutelspacher, *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1976.

[69] N. V. Chukanov, *Infrared spectra of mineral species: Extended library*, vol. 1. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

[70] C. Jolicoeur y D. Duchesne, “Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibers: evidence for matrix effects”, *Can. J. Chem*, vol. 59, núm. 10, pp. 1521–1526, 1981.

[71] B. Z. Dlugogorski y R. D. Balucan, “Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, núm. 2014, pp. 353–367, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.11.002.

[72] M. Titulaer, “Porous Structure and Particle Size of Silica and Hydrotalcite Catalyst Precursors”, Ph.D. thesis, University of Utrecht, Utrecht, NL, 1993.

[73] E. Doelsch *et al.*, “Speciation and crystal chemistry of Fe(III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO4 ligands. 2. Characterization of Si-Fe aggregates by FTIR and 29Si solid-state NMR”, *Langmuir*, vol. 17, núm. 5, pp. 1399–1405, 2001, doi: 10.1021/la0013188.

[74] R. Lafay, G. Montes-Hernandez, E. Janots, R. Chiriac, N. Findling, y F. Toche, “Simultaneous precipitation of magnesite and lizardite from hydrothermal alteration of olivine under high-carbonate alkalinity”, *Chem. Geol.*, vol. 368, pp. 63–75, 2014, doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.01.008.

[75] H. Shirozu, “Cation distribution, sheet thickness, and O-OH space in trioctahedral chlorites- an X ray and infrared study”, *Mineral. J.*, vol. 10, núm. 1, pp. 14–34, 1980, doi: http://doi.org/10.2465/minerj.10.14.

[76] L. Lerner y D. A. Torchia, “A Multinuclear NMR Study of the Interactions of cations with proteoglycans, heparin, and Ficoll.”, *J. Biol. Chem.*, vol. 261, pp. 12706–12714, 1986.

[77] N. O. Gopal, K. V. Narasimhulu, y J. L. Rao, “EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of Actinolite mineral”, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, núm. 11, pp. 2441–2448, 2004, doi: 10.1016/j.saa.2003.12.021.

[78] P. Makreski, G. Jovanovski, y A. Gajović, “Minerals from Macedonia: XVII. Vibrational spectra of some common appearing amphiboles”, *Vib. Spectrosc.*, vol. 40, núm. 1, pp. 98–109, 2006, doi: 10.1016/j.vibspec.2005.07.006.

[79] A. F. Gualtieri y A. Tartaglia, “Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, núm. 9, pp. 1409–1418, 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(99)00290-3.

[80] W. Smykatz-Kloss, *Differential thermal analysis: Application and results in mineralogy*. Springer-Verlag, Berlin, 1974.

[81] J. A. Tyburczy y T. J. Ahrens, “Dehydration kinetics of shocked serpentine”, en *Proceedings of the Lunar and Planetary Sciences Conference*, 1987, vol. 18th, pp. 435–441, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

[82] U. B. Ashimov, Y. A. Bolotov, R. K. Arykbaev, y N. V. Shipkov, “Thermal analysis of serpentinites”, *Refractories*, vol. 30, núm. 7–8, pp. 491–494, jul. 1989, doi: 10.1007/BF01280685.

[83] A. G. Freeman, “The dehydroxylation behaviour of amphiboles”, *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 35, núm. 275, pp. 953–957, sep. 1966, doi: 10.1180/minmag.1966.035.275.06.

[84] R. Kusiorowski, T. Zaremba, J. Piotrowski, y J. Adamek, “Thermal decomposition of different types of asbestos”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 109, núm. 2, pp. 693–704, 2012, doi: 10.1007/s10973-012-2222-9.

[85] U. Schwertmann y R. M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*, 1a ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1991.

[86] R. L. Frost, Z. Ding, y H. D. Ruan, “Thermal analysis of goethite Relevance to Australian indigenous art”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 71, pp. 783–797, 2003, doi: 10.1109/ISTC.2012.6325228.

[87] D. Walter, G. Buxbaum, y W. Laqua, “The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 63, núm. 3, pp. 733–748, 2001, doi: 10.1023/A:1010187921227.

[88] J. Mazo-Zuluaga, C. A. Barrero, A. Jerez, J. Restrepo, y A. L. Morales, “Transformación Magnetita-Hematita Inducida Térmicamente”, *Rev. Colomb. Fis.*, vol. 33, núm. 2, pp. 230–233, 2001.

[89] A. Steudel, R. Kleeberg, C. B. Koch, F. Friedrich, y K. Emmerich, “Thermal behavior of chlorites of the clinochlore-chamosite solid solution series: Oxidation of structural iron, hydrogen release and dehydroxylation”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 132–133, pp. 626–634, 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.08.013.

[90] K. J. D. Mackenzie y R. H. Meinhold, “Thermal reactions of chrysotile revisited: A 29Si and 25Mg MAS NMR study”, *Am. Mineral.*, vol. 79, núm. 1–2, pp. 43–50, 1994.

[91] O. K. Borggaard, “Oxidation and Reduction of Structural Iron in Chlorite at 480°C”, *Clays Clay Miner.*, vol. 30, núm. 5, pp. 353–363, 1982, doi: 10.1346/CCMN.1982.0300506.

[92] K. Przepiera y A. Przepiera, “Kinetics of thermal transformations of precipitated magnetite and goethite”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 65, núm. 2, pp. 497–503, 2001, doi: 10.1023/A:1012441421955.

[93] C. Rhodes, G. J. Hutchings, y A. M. Ward, “Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary”, *Catal. Today*, vol. 23, núm. 1, pp. 43–58, 1995, doi: 10.1016/0920-5861(94)00135-O.

[94] E. F. Armstrong y T. P. Hilditch, “Interaction of Carbon Monoxide and Steam as Conditioned”, *Proc. Roy. Sot.*, vol. A97, pp. 265–273, 1920.

[95] N. R. Khisina, R. Wirth, M. Andrut, y A. V. Ukhanov, “Extrinsic and intrinsic mode of hydrogen occurence in natural olivines: FTIR and TEM investigation”, *Phys. Chem. Miner.*, vol. 28, núm. 5, pp. 291–301, 2001, doi: 10.1007/s002690100162.

[96] C. Courson, L. Udron, C. Petit, y A. Kiennemann, “Grafted NiO on natural olivine for dry reforming of methane”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 3, núm. 3, p. 271, 2002.

[97] W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, y W. Maniukiewicz, “Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 326, núm. 1, pp. 17–27, 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.03.021.

[98] J. Ashok y S. Kawi, “Nickel-iron alloy supported over iron-alumina catalysts for steam reforming of biomass tar model compound”, *ACS Catal.*, vol. 4, núm. 1, pp. 289–301, 2014, doi: 10.1021/cs400621p.

[99] A. Fridman, A. Chirokov, y A. Gutsol, “Non-thermal atmospheric pressure discharges”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, núm. 2, 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/2/R01.

[100] U. Kogelschatz, B. Eliasson, y W. Egli, “From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 71, núm. 10, pp. 1819–1828, 1999, doi: 10.1351/pac199971101819.

[101] V. Goujard, J. M. Tatibouët, y C. Batiot-Dupeyrat, “Use of a non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 353, núm. 2, pp. 228–235, 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2008.10.050.

[102] A. M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, y C. Leys, “Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 195, pp. 30–54, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.060.

[103] L. Liu, “Roles of Non-thermal Plasma in Gas-phase Glycerol Dehydration Catalyzed by Supported Silicotungstic Acid”, Ph.D dissertation, University of Tennessee, Knoxville, 2011.

[104] B. Eliasson y U. Kogelschatz, “Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, núm. 6, pp. 1063–1077, 1991, doi: 10.1109/27.125031.

[105] F. J. Gutiérrez Ortiz, A. Serrera, S. Galera, y P. Ollero, “Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst”, *Energy*, vol. 56, núm. 2013, pp. 193–206, 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.04.046.

[106] O. Khalifeh, A. Mosallanejad, H. Taghvaei, M. R. Rahimpour, y A. Shariati, “Decomposition of methane to hydrogen using nanosecond pulsed plasma reactor with different active volumes, voltages and frequencies”, *Appl. Energy*, vol. 169, pp. 585–596, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.02.017.

[107] Narengerile, M. H. Yuan, y T. Watanabe, “Decomposition mechanism of phenol in water plasmas by DC discharge at atmospheric pressure”, *Chem. Eng. J.*, vol. 168, núm. 3, pp. 985–993, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.01.072.

[108] T. Watanabe y Narengerile, “Decomposition of Glycerine by Water Plasmas at Atmospheric Pressure”, *Plasma Sci. Technol.*, vol. 15, núm. 4, pp. 357–361, 2013,

doi: 10.1088/1009-0630/15/4/09.

[109] B. Wang, Y. Lü, X. Zhang, y S. Hu, “Hydrogen generation from steam reforming of ethanol in dielectric barrier discharge”, *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 20, núm. 2, pp. 151–154, 2011, doi: 10.1016/S1003-9953(10)60160-0.

[110] B. Wang, W. Yan, W. Ge, y X. Duan, “Methane conversion into higher hydrocarbons with dielectric barrier discharge micro-plasma reactor”, *J. Energy Chem.*, vol. 22, núm. 6, pp. 876–882, 2013, doi: 10.1016/S2095-4956(14)60267-9.

[111] P. Lukes y B. R. Locke, “Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, núm. 22, pp. 4074–4081, 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/22/010.

[112] M. A. A. Schoonen, Y. Xu, y D. R. Strongin, “An introduction to geocatalysis”, *J. Geochemical Explor.*, vol. 62, núm. 1–3, pp. 201–215, 1998, doi: http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00069-1.

[113] M. Toyofuku, Y. Ohtsu, y H. Fujita, “High ozone generation with a high-dielectric-constant material”, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 43, núm. 7 A, pp. 4368–4372, 2004, doi: 10.1143/JJAP.43.4368.

[114] C. Liu, G. Xu, y T. Wang, “Non-thermal plasma approaches in CO2 utilization”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 58, núm. 2–3, pp. 119–134, 1999, doi: 10.1016/S0378-3820(98)00091-5.

[115] S. Lovascio, N. Blin-Simiand, L. Magne, F. Jorand, y S. Pasquiers, “Experimental Study and Kinetic Modeling for Ethanol Treatment by Air Dielectric Barrier Discharges”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 35, núm. 2, pp. 279–301, 2015, doi: 10.1007/s11090-014-9601-x.

[116] L. Chang-Jun, R. Mallinson, y L. L. Lobban, “Comparative investigations on plasma catalytic methane conversion to higher hydrocarbons over zeolites”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 178, núm. 1, pp. 17–27, 1999.

[117] J. Wang, C. Liu, y B. Eliassion, “Density Functional Theory Study of Synthesis of Oxygenates and Higher Hydrocarbons from Methane and Carbon Dioxide Using Cold Plasmas”, *Energy & Fuels*, vol. 18, núm. 1, pp. 148–153, 2004, doi: 10.1021/ef0300949.

[118] J. Lee y J. J. Grabowski, “Reactions of the atomic oxygen radical anion and the synthesis of organic reactive intermediates”, *Chem. Rev.*, vol. 92, núm. 7, pp. 1611–1647, 1992, doi: 10.1021/cr00015a007.

[119] M. R. Nimlos, S. J. Blanksby, X. Qian, M. E. Himmel, y D. K. Johnson, “Mechanisms of glycerol dehydration”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, núm. 18, pp. 6145–6156, 2006, doi: 10.1021/jp060597q.

[120] W. Sun, J. Liu, X. Chu, C. Zhang, y C. Liu, “Theoretical study of the dynamics and thermal mechanisms of the reaction: Dehydration of glycerol to glycidol”, *J. Mol.*

Struct. THEOCHEM, vol. 942, núm. 1–3, pp. 38–42, 2010, doi: 10.1016/j.theochem.2009.11.030.

[121] M. García-Melchor y N. López, “Homolytic products from heterolytic paths in H2 dissociation on metal oxides: The example of CeO2”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, núm. 20, pp. 10921–10926, 2014, doi: 10.1021/jp502309r.

ANEXO 1

Descripción del cálculo de la composición estimada de olivino en la muestra de la *Dunita de Medellín por SEM/EDX*

El cálculo de la composición estimada del mineral con y sin tratamiento fue realizado a través del tratamiento de los resultados del análisis semicuantitativo mediante la sonda EDX en un microscopio electrónico de barrido y promediando los análisis puntuales sobre la muestra. El tratamiento realizado en los resultados consistió en eliminar los resultados obtenidos de elementos como carbono, C y oro, Au que no corresponden a la muestra y luego recalcular el porcentaje de peso. De esta manera se recalculó el porcentaje atómico usando los pesos atómicos de los elementos identificados. Esto se hizo mediante una relación entre la fracción peso del elemento *i*, x_i y su peso atómico, m_i. Luego se identificó la menor relación x_i/m_i encontrada y se dividieron todas las relaciones entre la menor relación. Se calculó la sumatoria y con ello se recalcularon los porcentajes atómicos de la muestra con los cuales se hizo la estimación de la composición.

Para ejemplificar el proceso descrito anteriormente se toma uno de los resultados del análisis de la muestra D1, ver Tabla 1.

Tabla 1: Resultados SEM/EDX de la muestra D1

Elemento, *i*	Porcentaje (%)	
	Peso, W	Atómico, A
C	3.99	7.43
O	37.13	51.93
Mg	25.14	23.14
Si	16.98	13.53
Fe	7.21	2.89
Au	9.54	1.08

1. Cálculo del porcentaje peso sin Au ni C:
   a. Se realiza la sumatoria del porcentaje peso sin los elementos Au y C

$$\sum W_i = 37.13 + 25.14 + 16.98 + 7.21 = 86.46$$

   b. Se evalúan los porcentajes de cada elemento WR_i, mediante la siguiente ecuación:

$$WR_i = \frac{100 * W_i}{\sum W_i}$$

   Entonces el porcentaje recalculado de Fe en la muestra es:

$$WR_{Fe} = \frac{100 * 7.21}{86.46} = 8.34$$

2. Cálculo del porcentaje atómico sin Au ni C:
   a. Se calcula la relación entre la fracción peso del elemento, *X* y el peso atómico del elemento, *m*, X_i/m_i, y de estos resultados se identifica el menor valor, X_i/m_{imenor}

$$X_i/m_i = \frac{WR_i}{100 * m_i}$$

   Para el Fe:

$$X_{Fe}/m_{Fe} = \frac{8.34}{100 * 55.845} = 0.001493261$$

   b. Luego se calcula la relación entre X_i/m_i, y la relación menor, X_i/m_{imenor} de cada uno de los elementos.

   c. Después se realiza la sumatoria de las relaciones anteriores, *S*

$$S = \sum \frac{X_i/m_i}{X_i/m_{imenor}} = 31.67$$

   d. Finalmente, se calculan los porcentajes atómicos de cada elemento mediante la siguiente ecuación:

$$AR_i = \frac{100 * \left(\frac{X_i/m_i}{X_i/m_{imenor}} \right)}{S}$$

Elemento, *i*	Porcentaje Peso Recalculado, WR (%)	X_i/m_i	$\frac{X_i/m_i}{X_i/m_{imenor}}$	Porcentaje Atómico Recalculado, AR (%)
O	42.94	0.026842124	17.98	56.76
Mg	29.08	0.011963394	8.01	25.30
Si	19.64	0.006992750	4.68	14.79
Fe	8.34	0.001493261	1.00	3.16
Sumatoria	100		31.67	100

Los resultados de cada una de las etapas mencionadas para los elementos de la muestra se pueden ver en la tabla 2.

Tabla 2: Resultados de porcentaje peso y atómico recalculados.

Para hacer el cálculo estimado de la composición se tomaron los porcentajes atómicos recalculados (AR) y se dividió cada uno de ellos entre el porcentaje atómico recalculado del Si, porque hay una mol de Si por cada mol de olivino $(Mg, Fe)_2 SiO_4$.
De esta manera se obtiene la cantidad estimada de cada elemento en la fórmula, para el caso de los datos del ejemplo:

mol de Mg = 25.30/14.79 = 1.74
mol de Fe = 3.16/14.79 = 0.21
mol de O = 56.76/14.79 = 4.84
mol de Si = 14.79/14.79 = 1.00

Entonces la fórmula estimada del olivino en esta muestra es: $Mg_{1.74}Fe_{0.21}SiO_{4.84}$