



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis y caracterización de catalizadores de CeO_2 , MnO_x y Co_3O_4
para la reacción de oxidación de hollín.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Omar Miguel López

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Rodolfo Zanella Specia

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2020





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dra. Aida Gutiérrez Alejandre
Vocal:	Dr. Marcos Flores Álamo
Secretario:	Dr. Rodolfo Zanella Specia
1er. suplente:	Dra. Ana Kozina
2do. suplente:	Dr. Arturo Antonio García Figueroa

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología ICAT, UNAM.

Asesor del tema:	Dr. Rodolfo Zanella Specia
-------------------------	-----------------------------------

Supervisor técnico:	Dr. Juan Carlos Medina Álvarez
----------------------------	---------------------------------------

Sustentante:	Omar Miguel López
---------------------	--------------------------

Agradecimientos

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia, con especial gratitud por la oportunidad de incorporarme a su grupo de trabajo, así como por su asesoría, apoyo, respeto y confianza durante la realización de este proyecto.

Al Dr. Juan Carlos Medina Álvarez, un agradecimiento especial por su generosa asesoría, apoyo, confianza, comentarios y supervisión fundamentales para realizar este proyecto.

Al Dr. Roberto Camposeco por compartir su invaluable conocimiento, así como por su asesoría, apoyo, confianza, consejos y amistad que fueron indispensables para desarrollar este trabajo.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) y a los Laboratorios Universitarios en los que se llevaron a cabo los distintos experimentos:

- Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA), por brindar la infraestructura para la síntesis, evaluación catalítica y caracterización de los materiales sintetizados.
- Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE), por la caracterización de los materiales.

A los proyectos por el financiamiento otorgado para realizar este trabajo:

- CONACyT-1216 “Nanocatalizadores para el control de la contaminación en ambientes cerrados”.
- 18269 “Entendiendo a los catalizadores en condiciones dinámicas de reacción”.
- PAPIIT IN-103719 “Oxidación catalítica de hollín hidrocarburos y monóxido de carbono utilizando nanopartículas soportadas”.

A los técnicos académicos por la caracterización de los materiales:

- M. en C. Viridiana Maturano Rojas del LUNA del ICAT de la UNAM por la caracterización de los materiales mediante la técnica de Adsorción Física de N₂ y por su capacitación y apoyo en el uso de los equipos de laboratorio.
- Dra. Selene Rubí Islas Sánchez del LUCE del ICAT de la UNAM por la caracterización de los materiales mediante la técnica por Espectroscopía de dispersión Raman.
- Arq. Diego Quiterio Vargas y al Fís. Roberto Hernández Reyes del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física (IF) de la UNAM por la preparación de las muestras y su análisis por HRTEM y STEM, respectivamente.
- Al M. en C. Javier Tadeo León del Laboratorio de Espectroscopia Atómica del Instituto de Geología de la UNAM por el análisis de los materiales mediante ICP-MS.
- Al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, por el análisis de los materiales mediante Difracción de Rayos X.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre y al Dr. Marcos Flores Álamo por el tiempo dedicado y valiosas observaciones al presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el estímulo económico brindado para el desarrollo de este trabajo (CVU:960892).

Abreviaturas

BET	Brunauer-Emmet-Teller
DFP	Diesel Particulate Filter (Filtro de Partículas Diésel)
DPU	Depósito Precipitación con Urea
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X)
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
EPOC	Enfermedad Pulmonar Obstructiva Crónica
EPT	Elementos Potencialmente Tóxicos
ETR	Elementos de Tierras Raras
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field (Detector Anular de Campo Oscuro de Alto Ángulo)
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución)
ICAT	Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología
ICP	Inductively Coupled Plasma (Plasma Acoplado Inductivamente)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
LUCE	Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica
LUNA	Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental
OMS	Tamices moleculares octaédricos
OSC	Capacidad de almacenamiento de oxígeno
PM	Particulate Matter (Material Particulado)
PAH	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
SOC	Complejos de oxígeno superficiales
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido por Transmisión)

TEM	Transmisión Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión)
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TPR	Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada)
TWC	Three Way Catalyst (Catalizador de tres vías)
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)

Símbolos

d	Diámetro promedio de nanopartícula [nm]
D	Diámetro promedio de cristal [nm]
dp	Diámetro promedio de poro [nm]
β	Ancho de la altura media del pico de difracción [rad]
θ	Ángulo de incidencia [rad]
λ	Longitud de onda [nm]
Ea	Energía de activación
m-CeO₂	Soporte basado en óxido de cerio
m-Co₃O₄	Soporte basado en óxido de cobalto
m-MnO_x	Soporte basado en óxido de manganeso
NO_x	Óxidos de nitrógeno, incluye NO y NO ₂
NP	Nanopartícula
PM_{0.1}	Material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual a 0.1 μm
PM_{2.5}	Material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual a 0.1 μm
PM₁₀	Material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual a 0.1 μm
S_{BET}	Superficie específica BET
T₅₀	Temperatura a la cual se alcanza el 50% de conversión de hollín
V_p	Volumen de poro

Contenido

Agradecimientos	i
Abreviaturas	iii
Símbolos	v
Contenido	vi
Resumen	viii
Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes	4
1.1 Catálisis.....	4
1.1.1 Catálisis heterogénea	6
1.2 Problemática ambiental.....	9
1.3 Material particulado.....	11
1.4 Formación de material particulado “hollín”	13
1.5 Combustión de hollín	15
1.5.1 Combustión de hollín asistida con NO _x	17
1.6 Catalizadores para la combustión de hollín	19
1.6.1 Óxido de cerio	20
1.6.2 Óxido de cobalto.....	22
1.6.3 Óxido de manganeso.....	24
1.7 Catalizadores de oro y cobre	26
1.7.1 Catalizadores de oro	26
1.7.2 Catalizadores de cobre.....	28
1.8 Promotores alcalinos y alcalinotérreos para la oxidación de hollín	28
1.9 Tipo de contacto.....	30
Hipótesis	32
Objetivos	33
I Objetivo general.....	33
II Objetivos particulares	33
Capítulo 2. Desarrollo experimental	34

2.1 Síntesis de sílice mesoporosa “KIT_06”	34
2.2 Síntesis de los soportes	35
2.3 Impregnación incipiente de sales	36
2.4 Depósito de nanopartículas de Cu y Au	36
2.5 Activación de los catalizadores	38
2.6 Reacción de oxidación de hollín.....	38
Capítulo 3. Técnicas de caracterización	40
3.1 Espectroscopia de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado “ICP-MS” 40	
3.2 Adsorción física de Nitrógeno (N ₂)	42
3.3 Reducción a temperatura programada “TPR”	44
3.4 Microscopia electrónica de barrido “SEM”	45
3.5 Microscopia electrónica de transmisión “TEM”.....	47
3.6 Difracción de Rayos X “XRD”	48
3.7 Espectroscopia de dispersión RAMAN	50
Capítulo 4. Resultados y análisis de resultados	54
4.1 Caracterización de los soportes y catalizadores	54
4.1.1 Difracción de Rayos X “XRD” de los soportes.....	54
4.1.2 Adsorción física de N ₂	56
4.1.3 Microscopia electrónica de barrido “SEM”	59
4.1.4 Espectroscopia de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado “ICP-MS” de los soportes modificados con sodio y calcio	61
4.1.5 Difracción de Rayos X “XRD” de los soportes modificados con sodio y calcio.....	63
4.1.6 Espectroscopia de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado “ICP-MS” de los catalizadores modificados con oro y cobre	64
4.1.7 Reducción a temperatura programada “TPR-H ₂ ”	65
4.1.8 Microscopia electrónica STEM-HAADF	68
4.1.9 Espectroscopia de dispersión RAMAN	71
4.2 Evaluación de la actividad catalítica en la reacción de oxidación de hollín..	75
4.2.1 Evaluación de la actividad catalítica de los soportes	75
4.2.2 Evaluación de la actividad catalítica de los soportes impregnados con calcio y sodio.....	77

4.2.3 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores dopados con oro y cobre.....	83
4.3 Evolución de NO _x	89
Capítulo 5. Conclusiones.....	94
Referencias.....	96
Anexos.....	105
Anexo 1 Ecuaciones empleadas para la síntesis de los catalizadores	105
Anexo 2. Datos de los reactivos utilizados.....	107

Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de catalizadores soportados en tres óxidos de metales de transición (m-CeO₂, m-Co₃O₄ y m-MnO_x). Los soportes se sintetizaron realizando una disolución del precursor en etanol, la cual se impregnó en un templete de sílice mesoporosa "KIT-06".

Asimismo, los soportes se modificaron adicionando mediante impregnación incipiente una sal alcalina (Na) y una sal alcalinotérrea (Ca) en distintos porcentajes (3,5 y 7 % m/m), posteriormente se depositó Au y Cu mediante el método depósito-precipitación con urea (DPU) utilizando los catalizadores óptimos de las series de sodio y calcio preparados previamente como soportes.

El efecto causado por la sales se estudió en la reacción de oxidación de hollín con el fin de encontrar el que presentará mejor rendimiento catalítico para después agregar nanopartículas de oro y cobre para posteriormente evaluar el efecto que tenían en la actividad catalítica de los materiales.

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas siguientes: difracción de rayos X (XRD), adsorción física de N₂, espectroscopia de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS), reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de dispersión raman. La actividad catalítica de los catalizadores se evaluó en la reacción de oxidación de hollín a temperatura programada, en presencia de aire y NO_x.

Mediante la caracterización se confirmó que los soportes se encontraban como CeO₂, Co₃O₄ y Mn₂O₃-MnO₂, además de ser materiales mesoporos. Por otra parte, el sodio y calcio impregnado se encontraban como carbonatos en la superficie de los soportes. Además, se obtuvo que el oro y cobre depositados se encontraban como especies oxidadas (Au³⁺ y Cu²⁺).

Los resultados indicaron que la adición de sodio o de calcio promovió la mejora en la actividad catalítica de los soportes en la reacción de combustión de hollín, especialmente la impregnación de sodio disminuyó en mayor cantidad la T_{50} en los tres soportes, la T_{50} se utilizó como criterio de comparación, ya que la reacción de combustión de hollín es compleja y no puede explicarse fácilmente con los parámetros convencionales; energía de activación, velocidad de reacción o factor preexponencial.

La mayor cantidad de sodio (7% m/m) impregnada generó la mejor actividad catalítica, la mejora de la actividad podría estar relacionada con cambios en las propiedades del donante de electrones (activación del oxígeno molecular), la formación de compuestos de bajo punto de fusión o eutécticos que aumenta el contacto hollín-catalizador o la formación de un carbonato intermedio superficial.

Por otro lado, al obtener el mejor porcentaje de sodio en los distintos soportes se continuó con el depósito de oro y cobre respectivamente, esto con el fin de promover selectividad completa de los catalizadores hacia la formación de CO_2 . La adición de las partículas metálicas de oro y cobre no trajo consigo mejora significativa en la actividad catalítica de los soportes; sin embargo, mejoró la selectividad respecto a los catalizadores con sodio, en particular en el soporte m- CeO_2 . Se destaca que en ningún catalizador sintetizado se logró obtener una selectividad completa hacia la formación de CO_2 .

Todos los catalizadores sintetizados disminuyeron más de 150 °C la T_{50} respecto a la oxidación de hollín no catalizada, en particular destacó el comportamiento de los catalizadores soportados en m- Co_3O_4 , ya que disminuyeron en más de 200 °C la T_{50} . El catalizador con mejor desempeño catalítico fue 7% Na/m- Co_3O_4 al presentar la T_{50} más baja (278 °C), disminuyendo en 238 °C la T_{50} comparado con el proceso de oxidación de hollín sin presencia de catalizador.

Introducción

En las últimas décadas, la contaminación ha sido uno de los mayores problemas a los que se enfrenta la humanidad. La contaminación afecta a un sinnúmero de recursos naturales que son indispensables para el desarrollo de la sociedad; tales como: agua, suelo, aire, etc. El deterioro de la calidad del aire es uno de los más graves problemas que afecta a muchas ciudades alrededor del mundo y está estrechamente ligado con la alta demanda de servicios, transportes y energía.

En la búsqueda de fuentes de energía de gran eficiencia, la sociedad moderna buscó alternativas para generar combustibles útiles en vehículos, barcos, máquinas de trabajo, etc. La solución a este problema fue la implementación de motores diésel debido a su eficiencia, baja emisión de CO₂ y alta durabilidad [1]. Sin embargo, los gases de escape de estos motores contienen compuestos peligrosos, incluidos monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC's), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos no quemados (HC), material particulado (PM), entre otros, generados durante la combustión incompleta del combustible fósil en el motor de combustión interna [2].

Debido a que estos contaminantes causan problemas al medio ambiente y a la salud humana, se requiere de nuevas metodologías para disminuir las emisiones de dichos contaminantes. Uno de los contaminantes con mayor relevancia es el material particulado (PM), el cual es un aerosol complejo compuesto de partículas carbonosas micrométricas llamadas hollín. Una manera para identificar las partículas de hollín es por su tamaño (PM₁₀ ≤ 10 μm y PM_{2.5} ≤ 2.5 μm) [3,12].

Las partículas de hollín normalmente se atrapan en filtros por los que se hace fluir el aire; sin embargo, los filtros necesitan ser continuamente regenerados a altas temperaturas para quemar el hollín acumulado, con frecuencia esto daña el filtro por lo que es necesario fabricar filtros que sean autoregenerables, es decir que puedan eliminar las partículas que atrapan [4].

Las partículas de hollín presentes tanto en espacios abiertos como cerrados se relacionan con problemas de salud, los cuales varían dependiendo del tamaño de partícula y fuente generadora. Estos problemas pueden ser respiratorios, agudos o crónicos, enfermedades cardiovasculares como infartos, cardiopatías, arritmias y arterioesclerosis, así como, enfermedades pulmonares, como la enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC), infecciones respiratorias, el desarrollo del asma, inflamación pulmonar, incluido el cáncer de pulmón y problemas al ambiente, en consecuencia, los estudios sobre los contaminantes de escape de los motores diésel han recibido un gran interés en los últimas décadas [5,6].

Para 2017 en la Ciudad de México se tuvo un estimado promedio de 47 y 23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} [7] respectivamente, lo que supera los valores límites especificados en la *NOM-025-SSA1-2014* que son de 40 y 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, aumentando los efectos negativos sobre la salud humana. Toda la población puede ser afectada, aunque la susceptibilidad puede variar, siendo los niños menores de 5 años, los adultos mayores de 65 y las personas con padecimientos previos, los grupos de mayor susceptibilidad [8].

Para el 2018 la Organización Mundial de la Salud estimó que 9 de cada 10 personas respiran aire con altos niveles de contaminación que causa alrededor de 7.0 millones de personas mueran prematuramente cada año, las cuales son cifras alarmantes.

Por tal motivo y con objeto de prevenir y/o disminuir los efectos negativos de dichos contaminantes se han desarrollado distintas técnicas, como el desarrollo de filtros catalíticos, el uso de convertidor catalítico de tres vías (TWC) compuesto de un metal noble (NM) soportado y un promotor vital que tiene la capacidad óxido-reductora, por mencionar algunos [9].

En particular para la eliminación de partículas de hollín, la combinación de un filtro de partículas diésel (DPF) y catalizadores de oxidación parece ser una de las técnicas de postratamiento más eficientes [9]. La oxidación catalítica del hollín es una de las técnicas más eficientes para reducir la emisión de partículas de hollín. Sin embargo, los esfuerzos no han sido suficientes, ya que, no se ha encontrado un

sistema idóneo que cumpla con ciertas características físicas (estabilidad térmica, durabilidad y operación eficiente a baja temperatura) suficientes para llevar a cabo la oxidación completa de este contaminante. Además, es muy importante identificar un catalizador atractivo que sea activo para la combustión de hollín asistida por NO₂ a temperaturas de los gases de escape que oscila entre 200 a 450 °C [10].

Numerosos materiales catalíticos, que tienen excelentes capacidades redox, han exhibido altas actividades catalíticas para la combustión del hollín, como metales preciosos, óxidos de metales de transición, espinelas, óxidos de metales alcalinos, perovskitas y óxidos de metales mixtos [9].

Los catalizadores con capacidades redox aumentan la movilidad del oxígeno mediante vacancias en la red cristalina, exponiendo planos cristalinos particularmente activos o mejorando la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de los catalizadores para restaurar rápidamente el estado de oxidación del metal activo después de la oxidación del hollín [11].

Los estudios actuales se centran en cómo diseñar catalizadores con estructuras que mejoren la interfaz de contacto catalizador-hollín o construir catalizadores con alta actividad intrínseca mediante la regulación de los componentes activos. La combustión del hollín como una reacción catalítica heterogénea compleja de gas-sólido usualmente ocurre en el límite de contacto de fase triple, la característica de la superficie de los catalizadores ciertamente juega un papel decisivo en la determinación de la eficiencia de combustión del hollín [12].

Los materiales catalíticos que pueden sustituir con éxito a los aplicados actualmente no solo deben ser activos, sino también respetuosos con el medio ambiente y relativamente baratos.

Por lo tanto, en el presente trabajo se estudió el desempeño de óxidos de cerio, cobalto y manganeso, ya que, cumplen con las características previamente descritas, se analizó su desempeño en la reacción de oxidación de hollín y se modificaron para aumentar la actividad en dicha reacción.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Catálisis

En la actualidad, la catálisis y los catalizadores juegan un rol importante en las nuevas tecnologías, por tanto, su desarrollo es uno de los principales desafíos para futuros progresos en industrias químicas, petroquímicas, de refinación de petróleo, farmacéuticas, fertilizantes, plásticos y química ambiental. A partir de los años 80's, la catálisis se convirtió en partícipe decisivo de tecnologías para la protección del medioambiente, tanto para reducir o eliminar los contaminantes generados como para ayudar a producir combustibles y productos químicos con tecnologías limpias [13].

El término catálisis se reserva para describir los procesos en los que la velocidad de reacción es influenciada por una sustancia que permanece químicamente inalterada al final de la reacción; tal sustancia se denomina catalizador. Los catalizadores son materiales que modifican la velocidad de una reacción sin afectar el equilibrio químico [14]. Están íntimamente involucrados en la reacción, ya que, promueven un camino molecular "mecanismo" diferente y no se consume durante la reacción [15].

La presencia del catalizador brinda a la reacción un camino distinto compuesto de una serie de reacciones elementales con energía de activación más accesible que la que tendría en su ausencia [16]. El catalizador con uno o más reactivos forma un complejo intermedio, el cual es inestable, este complejo forma parte de reacciones subsecuentes que resultan al final en los productos y el catalizador renovado.

Esto se puede esquematizar con el siguiente ejemplo:



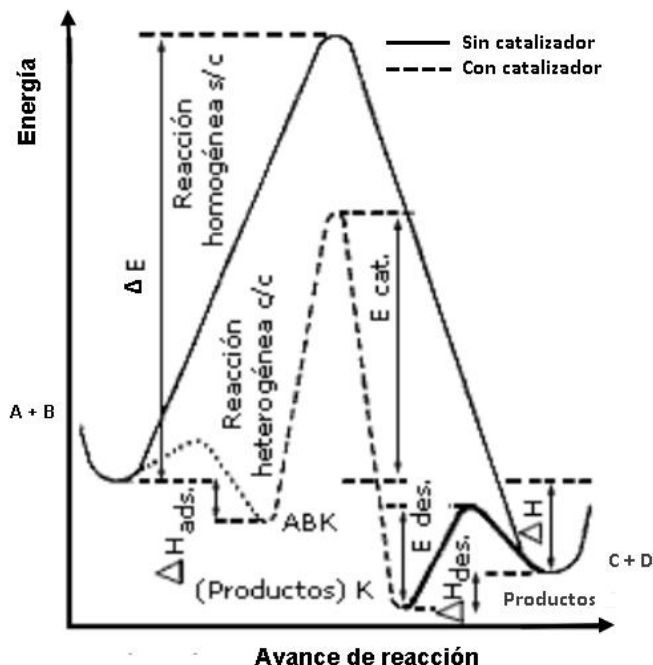


Figura 1.1 Representación del avance de reacción. Modificado de [14].

La reacción sin catalizar requiere cierta energía de activación ΔE . La misma reacción en presencia de un catalizador “K” requiere de una energía de activación distinta. Además, de cierta energía involucrada en procesos físicos de adsorción y desorción [13].

Entre mayor sea la disminución de la barrera energética del mecanismo alterno el catalizador será más efectivo, aunque podría afectar algunos factores como el rendimiento o la selectividad.

Conviene distinguir el fenómeno catalítico, ya que, para algunos casos es más fácil estudiarlo, dependiendo del número de fases presentes. De manera general la catálisis se divide en dos grupos[14];

- Catálisis homogénea: Es aquella en la que el catalizador está en la misma fase que los reactivos y productos.
- Catálisis heterogénea: Es aquella donde el catalizador existe en una fase diferente a la de los reactivos; el catalizador es generalmente un sólido y los reactivos son gases o líquidos.

En el presente trabajo se utilizaron catalizadores heterogéneos, por tanto, se explicará de forma más detallada la catálisis heterogénea.

1.1.1 Catálisis heterogénea

La gran importancia de la catálisis heterogénea se debe a que las reacciones en la que se basan la mayoría de los procesos industriales se realizan por este medio; síntesis de amoníaco, fibras sintéticas, polietileno, PVC, etc. La sencillez y el porcentaje de separación del catalizador de los productos finales hace a la catálisis heterogénea económicamente atractiva, dado que, el costo de producir estos catalizadores resulta mayor comparado con los catalizadores homogéneos [13].

La catálisis heterogénea es mucho más complicada, ya que, el mecanismo de reacción es complejo, en muchos casos las condiciones de reacción son muy severas, además de que la selectividad y actividad pueden ser variables. Existen dos tipos de catalizadores heterogéneos: másicos y soportados.

Los catalizadores másicos son aquellos en que la fase activa forma parte del catalizador, mientras que en los catalizadores soportados la fase activa se encuentra dispersa sobre el soporte, suele estar constituida por partículas pequeñas (nanopartículas) y suelen ser los más utilizados [17].

Al ser los más usados los catalizadores soportados están definidos por ciertas características:

- Soporte catalítico: Componente principal (mayor proporción), tiene como función ligar y dispersar la fase activa. Por sí mismo el soporte puede presentar actividad catalítica para cierta reacción o no presentar. El soporte es el esqueleto del componente activo, por lo tanto, debe ser mecánicamente estable en un rango amplio de temperatura, debe tener gran superficie específica, ya que, al aumentar evitará la sinterización y mejorará la dispersión de la fase activa. Además, debe ser un material poroso que facilite la transferencia de calor y evite una elevada temperatura en su interior que ponga en peligro la estabilidad del catalizador [13, 18]

- Agente activo: Es la sustancia que genera el cambio en la velocidad de reacción, es la sustancia que presenta propiedades catalíticas. El agente activo no forma una capa continua sobre el soporte, sino que se distribuye en pequeñas partículas (gránulos o cristales) [18].
- Promotores: Sustancia agregada al catalizador en pequeña cantidad con objeto de mejorar sus cualidades (selectividad, estabilidad o actividad). El promotor puede ser más de uno y debe encontrarse en una cantidad óptima. Se consideran dos tipos de promotores.
 - a) Textural: Su objeto principal es estabilizar la fase activa, evitar la sinterización.
 - b) Estructural: Modifican la estructura y composición química de la fase activa. Favorecen la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador, además de crear nuevos sitios activos [18]

Un catalizador debe agrupar ciertas propiedades para ser efectivo en cierto proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad de un catalizador se define como la propiedad de aumentar la velocidad de reacción a determinadas condiciones (presión, temperatura, etc.) para una determinada masa de sólido, siguiendo el equilibrio químico [13].

Si la reacción química puede evolucionar en distintas direcciones termodinámicamente posibles, la selectividad es la cualidad que tiene el catalizador a favorecer una ruta de las posibles, así la transformación de los reactivos se favorecerá hacia uno o varios productos de interés.

Por último, la estabilidad de un catalizador es la propiedad que tiene en cuenta la vida útil del mismo, debido a que, con el paso del tiempo pierden actividad y/o selectividad, perdiendo su efectividad debido a distintos factores, tales como:

- Envenenamiento: Efecto provocados por la adsorción, a menudo irreversible, de sustancias distintas de las que entran en la reacción, impurezas en los reactivos o subproductos que se forman durante la reacción.

- Envejecimiento: Debido a los cambios físicos “estructurales”, por factores como la temperatura. Cambios en la superficie específica (disminución), contracción del volumen de poros, sinterización, etc.
- Ensuciamiento: Esto se debe al depósito de material carbonoso “coque” sobre el catalizador, atribuido a la polimerización de compuestos no saturados producidos principalmente como intermediarios en ciertas reacciones [13].

Aunque el desempeño de los catalizadores heterogéneos no sólo depende de las características ya mencionadas, sino de ciertas características de la superficie que involucran procesos macroscópicos y atómicos [12].

La catálisis heterogénea implica la difusión de reactivos y la adsorción en la superficie del catalizador sólido, seguido de una reacción basada en la superficie entre las especies adsorbidas, después de lo cual ocurre la desorción del producto. A medida que se produce la reacción en la superficie del catalizador, la cantidad de superficie catalítica (es decir, área específica) se convierte en un elemento crítico que define el número y la disponibilidad de sitios catalíticos activos [14].

De manera general para que un reactivo sea convertido catalíticamente en productos debe seguir cierto número de etapas:

1. Difusión de los reactivos desde el fluido a la superficie del catalizador (difusión externa).
2. Difusión de los reactivos en la superficie hacia el interior de los poros del catalizador (difusión interna). *
3. Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador.
4. Reacción química de las especies adsorbidas en los sitios activos del catalizador.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos del interior de los poros a la superficie del catalizador (difusión interna). *
7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador hacia el fluido (difusión externa).

Siendo las etapas 1,2, 6 y 7 físicas, que son determinadas por el grado de porosidad, las dimensiones de los poros y el tamaño de partículas. Mientras que las 3,4 y 5 son etapas químicas, en las que 3 y 5 son determinadas por las energía requerida para la adsorción-desorción de los componentes y la etapa 4 vinculada por la dimensión de la superficie y por la energía de activación requerida para que la reacción se realice en la superficie [13, 14, 19].

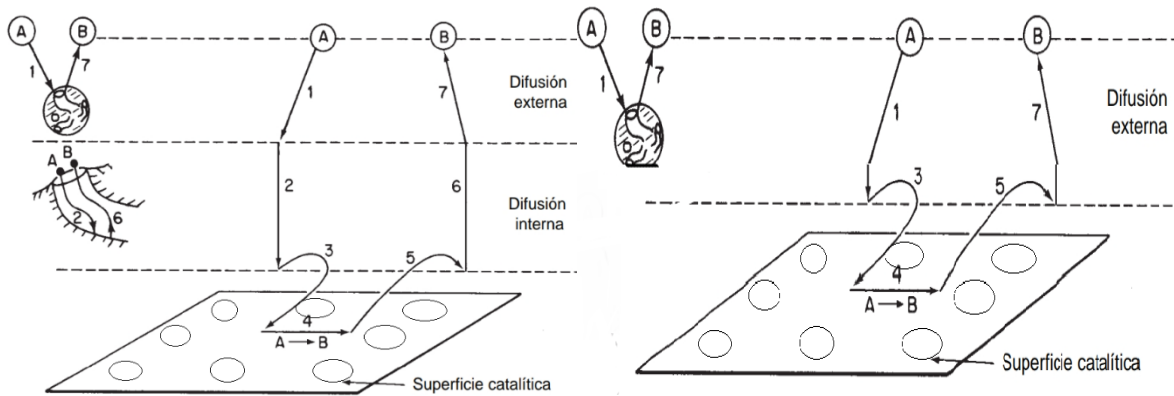


Figura 1.2 Etapas de una reacción catalítica a) Reactivo gaseoso (S-G-G) b) Reactivo sólido (S-S-G). Modificado de [14].

Los pasos de difusión interna (*) se contemplan para reactivos en fase gaseosa, mientras que si un reactivo es sólido (ej. hollín) estos dos pasos no serán involucrados debido a que las partículas sólidas no penetran fácilmente en la estructura porosa del catalizador, ya que, la movilidad y el tamaño de los sólidos son distintos a la de los gases [20].

1.2 Problemática ambiental

La emisión de importantes contaminantes atmosféricos es uno de los principales problemas medioambientales derivado de la producción de energía en los distintos sistemas actuales de combustión. Existe un gran número de contaminantes atmosféricos con distintos efectos en la atmósfera, entre los que destacan los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el material particulado (tipo hollín).

Existen numerosas razones por las que los óxidos de nitrógeno y el hollín son considerados contaminantes. Los óxidos de nitrógeno son gases de carácter ácido que contribuyen a la lluvia ácida, a la generación de smog fotoquímico en los núcleos urbanos y a la reducción del ozono en la estratosfera. Asimismo, los óxidos de nitrógeno son gases irritantes que pueden provocar efectos dañinos en el sistema respiratorio de los seres vivos.

Por su parte, el hollín es un contaminante liberado a la atmósfera en forma de partículas respirables de pequeño tamaño, PM_{10} y $PM_{2.5}$, que, debido a sus características químicas al actuar como núcleo de condensación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), está asociado a efectos cancerígenos en los humanos [21].

En México la emisión del material particulado está regulado por la *Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014, Salud ambiental. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el aire ambiente y criterios para su evaluación*, como se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Valores límite, tanto para las concentraciones ambientales de las PM_{10} como de las $PM_{2.5}$, establecidos por la NOM-025-SSA1-2014 [8].

Contaminante	Valores límite de exposición per cápita	
	Valor diario	Promedio anual
$PM_{2.5}$	45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM_{10}	75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Los principales generadores de emisiones en la Ciudad de México de material particulado se dividen en cuatro sectores; la industria aporta el 8% de PM_{10} y 13% de $PM_{2.5}$, de las cuales la fabricación de productos a base de minerales no metálicos

y la industria alimentaria son los mayores emisores de partículas en dicho sector. El transporte genera un 53% de PM₁₀ y 56% de PM_{2.5}, los tractocamiones son vehículos de mayor emisión de partículas finas debido al uso de diésel como combustible. Los servicios, comercio y residencias general el 3% de PM₁₀ y 4% de PM_{2.5} y otros factores (ej. la resuspensión del polvo en las vialidades por el tránsito vehicular) generan el 23% PM₁₀ y 12% PM_{2.5} [22].

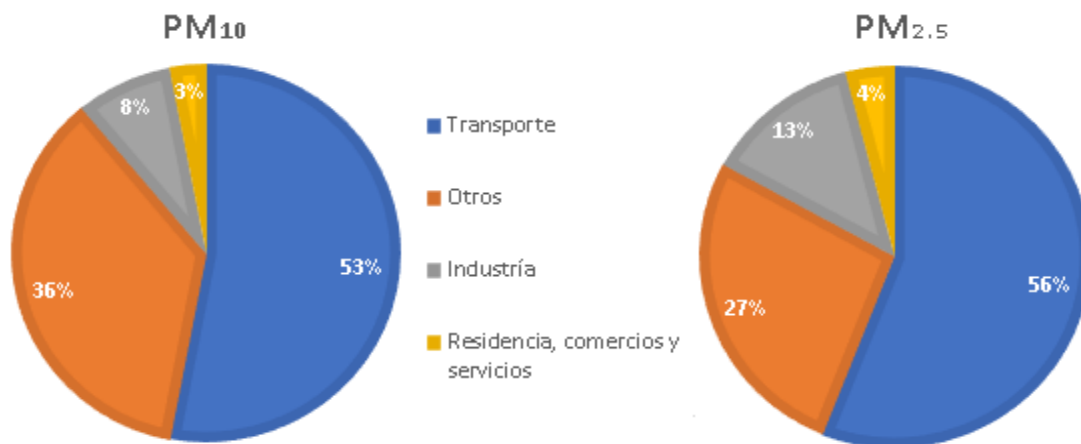


Figura 1.3 Principales generadores de partículas PM₁₀ y PM_{2.5} [22].

El transporte es el sector que más genera PM, los vehículos pesados de carga y los autobuses contribuyen con el 30% de las PM₁₀ y el 42% de PM_{2.5} que provienen de la combustión incompleta de los motores diésel.

1.3 Material particulado

El material particulado (PM) es una mezcla compleja de sustancias en estado líquido o sólido (humo, aire u hollín), que permanece suspendida en la atmósfera por periodos variables de tiempo. Por su origen, las partículas pueden definirse como primarias (aquellas producidas directamente por alguna fuente contaminante) o secundarias (las que se forman en la atmósfera, como resultado de la interacción química entre gases y partículas primarias) como los SO_x, NO_x, VOC y NH₃ con algunos elementos presentes en la atmosfera [23]. Las partículas pueden tener un

origen natural y también antropogénico. De acuerdo con su diámetro aerodinámico, éstas se clasifican en $PM_{10} \leq 10 \mu m$, $PM_{2.5} \leq 2.5 \mu m$ y $PM_{0.1} \leq 0.1 \mu m$ [8].

Las partículas PM_{10} , se originan mayormente por procesos de desintegración de partículas más grandes, contienen principalmente materiales de la corteza terrestre, también pueden contener polen, esporas, virus, bacterias o provenir de la combustión incompleta de combustibles fósiles.

Las $PM_{2.5}$, provienen principalmente de la combustión incompleta de los motores diésel, están formadas primordialmente por gases y una gran proporción son secundarias. Las partículas ultrafinas $PM_{0.1}$, son generadas directamente por la combustión y actividad fotoquímica. De forma general, las partículas están formadas por un núcleo de carbono y por compuestos orgánicos e inorgánicos, adheridos a su superficie [8].

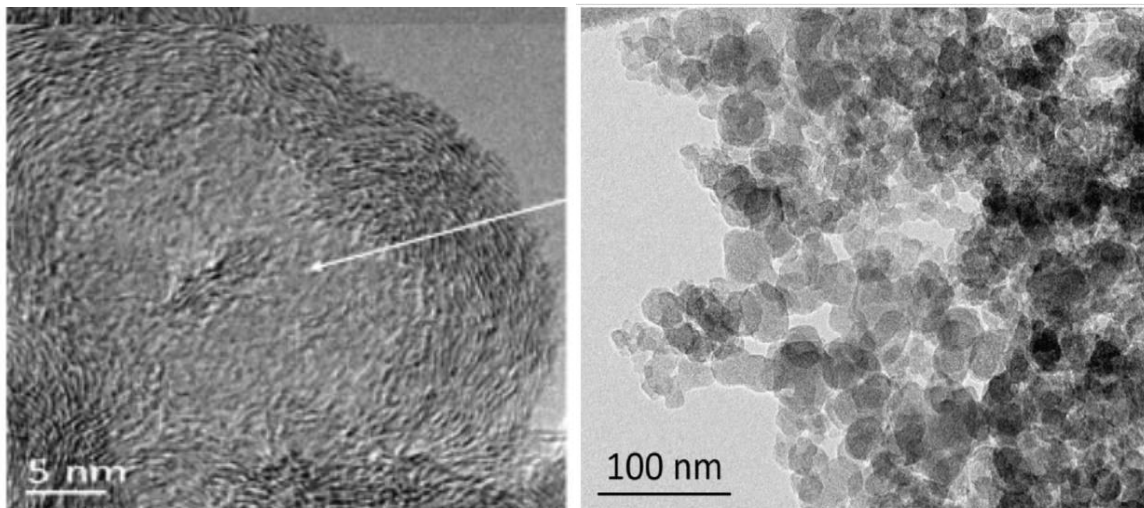


Figura 1.4 Imágenes TEM de una muestra real de hollín [24].

La composición química de las partículas tiene un rol importante relacionado a los daños a la salud y varían dependiendo de la fuente de emisión, así como de las condiciones geográficas y meteorológicas. Las partículas suspendidas aumentan la prevalencia de enfermedades respiratorias y cardiovasculares, además contribuyen al calentamiento global y al deshielo de los glaciares.

1.4 Formación de material particulado “hollín”

El material particulado se genera de dos formas, natural y antropogénica. Las fuentes naturales suelen ser procesos geológicos e incendios forestales, mientras que las antropogénicas son resultado de las actividades humanas; transporte, industria, servicios, etc.

El hollín se forma en el interior de las cámaras de combustión, preferentemente cuando se tienen zonas ricas en combustible, altas temperaturas (700°C-900°C) y en un intervalo de presión de 50 a 100 atm, debido a la combustión incompleta del combustible. Esto se debe principalmente a los puntos fríos locales, donde el combustible no se oxida por completo. Aparecen temperaturas relativamente bajas en las paredes de la cámara de combustión y en el exterior grandes gotas de combustible mal vaporizadas. La superficie del combustible condensado tiene menos aire para quemar y piroliza en parte para finalmente convertirse en un depósito de carbono, lo que conduce a la formación de hollín [5]. El hollín generado en los proceso de combustión no está definido de forma exclusiva, en general, la teoría más aceptada sobre la formación de hollín es la propuesta por Haynes y Wagner en 1981 [25].

Para el proceso de formación de partículas de hollín se consideran seis procesos principales: pirólisis, nucleación, crecimiento superficial, coalescencia (coagulación), aglomeración y oxidación. La pirólisis de hidrocarburos (combustible diésel) produce hidrocarburos más pequeños (descomposición térmica), en particular acetileno. El paso inicial es la formación de las primeras especies aromáticas a partir de estos hidrocarburos alifáticos, seguido por la adición de otros aromáticos y especies alquílicas más pequeñas para formar hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) más grandes [21].

La nucleación se lleva a cabo cuando las especies en fase gaseosa (productos de la pirólisis) condensan y conducen a la aparición de las primeras partículas de hollín reconocibles “núcleos”, estas primeras partículas son muy pequeñas (≤ 2 nm) [25] El siguiente paso es el crecimiento superficial, por el cual se genera la mayor parte

del material en fase sólida. El crecimiento superficial implica la unión de especies mediante la adsorción de hidrocarburos en fase gaseosa a la superficie de las partículas hasta alcanzar un tamaño de 10-30 nm.

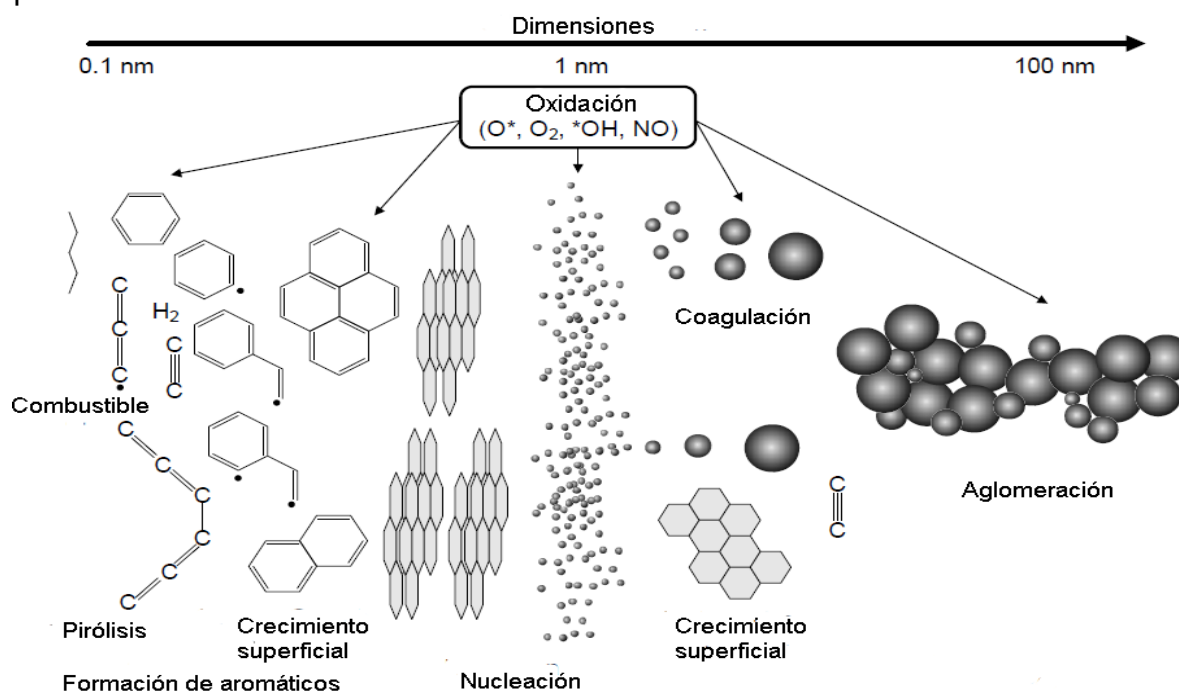


Figura 1.5 Formación de partículas de hollín. Modificado de [26].

De forma simultánea al crecimiento superficial se lleva a cabo el proceso de coalescencia donde las partículas chocan y se unen los núcleos. El crecimiento de partículas es el resultado de la reacción simultánea de crecimiento de la superficie y la coagulación. Las partículas que se forman en estos procesos se conocen como partículas primarias de hollín [23, 25].

Finalmente, el proceso de aglomeración ocurre cuando las partículas primarias de hollín se unen formando largas cadenas ramificadas, los aglomerados tienen un tamaño entre 100 nm y 10 µm.

Tan pronto como se forma el hollín, dado que existe la presencia de un oxidante y una alta temperatura, las partículas de hollín pueden sufrir oxidación. El proceso de oxidación implica la transformación del carbono y componentes orgánicos en el hollín para formar productos gaseosos como el CO, CO₂ y H₂O. Este proceso es superficial y sucede durante todas las etapas de formación [25].

1.5 Combustión de hollín

La combustión es una reacción química heterogénea, se refiere a reacciones de oxidación que se producen rápidamente de materiales llamados combustibles, formados esencialmente por carbono e hidrógeno, en presencia de oxígeno, denominado comburente y con gran desprendimiento de calor. La oxidación de hollín es una reacción heterogénea compleja (sólido-gas) entre las partículas de hollín en fase sólida y reactivos gaseosos (principalmente O_2), la reacción ocurre en el límite de contacto de ambas fases [12]. La temperatura de ignición del hollín depende del contenido de hidrocarburos adsorbidos, pero generalmente excede los $500\text{ }^\circ\text{C}$.

De manera general al ser el hollín un compuesto de carbono y el gas oxidante O_2 se obtiene como producto principal CO_2 , pero si la cantidad de O_2 se reduce aparecerán nuevos productos gaseosos como el CO [27], por lo tanto, la combustión de hollín será incompleta, aunque el CO también puede reaccionar con O_2 para formar CO_2 :



La energía de activación para la combustión de hollín es de aproximadamente 140 KJ/mol a temperaturas entre 800 y $2200\text{ }^\circ\text{C}$. En el caso del hollín modelo (Printex U), la energía de activación reportada tiene un valor de 168 KJ/mol [28].

Si la combustión de hollín es catalizada deberá tener un impacto sobre la temperatura de ignición y la energía de activación, este efecto dependerá de la eficiencia del catalizador. La reacción de oxidación catalizada del hollín ocurre en los puntos de contacto de triple fase entre los reactivos gaseosos (O_2 y/o NO_x), partículas de hollín y catalizadores sólidos (S-S-G) [12, 29].

En la oxidación catalítica del hollín, el rendimiento catalítico depende en gran medida de las condiciones de reacción (uso de hollín real o carbono modelo), tipo de contacto, tamaño de partícula, relación catalizador/hollín, velocidad de calentamiento, presión parcial de oxígeno, presencia de NO_x y de las características superficiales de los catalizadores que tendrán un rol decisivo en la eficiencia de combustión [30].

El catalizador puede actuar como una fuente de oxígeno activo que puede regenerarse, algunos catalizadores pueden oxidar partículas de hollín catalizando la formación de un oxidante móvil (por ejemplo, NO_2), proporcionando sitios redox para la oxidación o disociando O_2 y transfiriendo los O_{ads} altamente activos resultantes a la partícula de hollín en un mecanismo de tipo indirecto [20, 31].

Una forma de analizar la oxidación de hollín catalizada es mediante el tipo de contacto hollín-catalizador. El contacto directo implica un contacto físico entre las partículas de hollín y el catalizador, este tipo de contacto involucrara un mecanismo redox conocido como Mars-Van Krevelen, donde el soporte actúa como un donador de especies de oxígeno activo [32]. Los oxígenos de la superficie del catalizador se transfieren a la superficie del hollín en la interfaz del catalizador-hollín, y una vez transferidos, el oxígeno en fase gaseosa llena las vacantes resultantes.

Es importante destacar que el catalizador contenga metales que puedan oscilar entre dos estados de oxidación, ya que, el carbón superficial del hollín reaccionará con los oxígenos de metal, llevándose a cabo un proceso de reducción el cual se revierte posteriormente con oxígeno molecular, regresando al metal a su estado de oxidación inicial. Este mecanismo se puede resumir de la siguiente forma [23]:

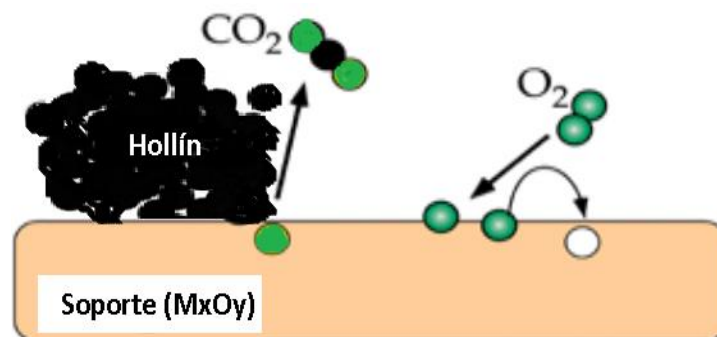


Figura 1.6 Mecanismo Mars-Van Krevelen. Modificado de [31].

Si el contacto es indirecto, el catalizador actuará por medio de especies móviles reactivas (NO_x y O_{ads}). El mecanismo se llevará a cabo en fase gaseosa mediante dos procesos; el mecanismo spillover considera que en algunos catalizadores el oxígeno se adsorbe primero sobre la superficie y se somete a una disociación que forma una especie de oxígeno activo que luego se transfiere a la superficie del hollín, mientras que en el mecanismo asistido por NO_x propone al NO_2 como una especie móvil reactiva que cumple con un ciclo redox NO a NO_2 y viceversa que acelera la combustión de hollín [33].

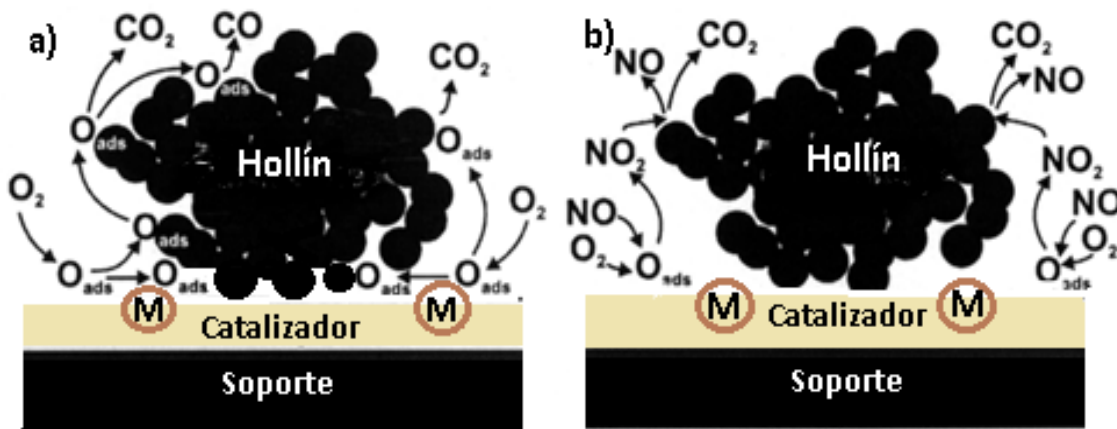


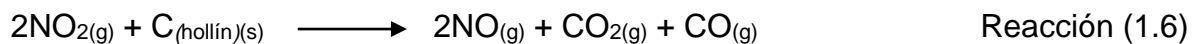
Figura 1.7 Mecanismo a) Spillover, b) Asistido por NO_x . Modificado de [34].

Existe un considerable interés en los mecanismos y la cinética de la oxidación, por NO_2 y O_2 , del hollín en los gases de escape de un motor diésel. Dicha información es importante para mejorar el rendimiento de un filtro de partículas diésel (DFP), utilizado para reducir la emisión de hollín al medio ambiente.

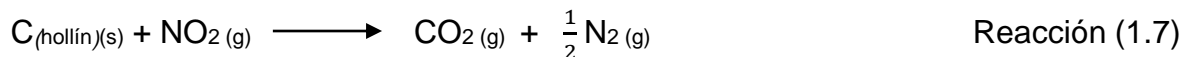
1.5.1 Combustión de hollín asistida con NO_x

Para que un catalizador sea eficiente en la combustión de hollín debe ser activo en atmósferas oxidantes con NO_x y O_2 , ya que, los escapes de los motores diésel se caracterizan por una alta concentración de O_2 (5–20%) junto con una cierta proporción de NO_x (0.01–0.1%), que es emitido principalmente como NO [35].

En la corriente de gases de escape existe una mayor cantidad de NO que su par reductor NO₂, en particular es un compuesto químico que se oxida más poderosamente que el O₂, el NO₂ contenido en los gases de escape podría alcanzar fácilmente la superficie del hollín para su oxidación a “bajas temperaturas” en el rango de 250-400 °C [10].



La reducción de NO₂ por hollín no se detiene en NO, sino que continúa hasta N₂, como lo muestra la reacción



entonces ambas sustancias nocivas, el hollín y el NO_x, pueden tratarse simultáneamente, aunque un desequilibrio estequiométrico de estas emisiones puede ser un problema para la eliminación completa de ambas especies. Sin embargo, en la reacción directa entre el carbono y el NO₂, la selectividad para la reacción (1.7) contra la reacción (1.6) es solo 10-15% [36] Yoshida et al. [37] y Teraoka et al. realizaron trabajos pioneros en relación con esta reducción simultánea, y muchos estudios han seguido hasta la fecha [38].

Además, el NO₂ es una molécula más estable que puede viajar en la fase gaseosa desde el catalizador al hollín, lo que no se logra tan fácilmente con las especies de oxígeno activo, dado que, su vida útil es muy corta y se agotan antes de entrar en contacto con el hollín. Por lo tanto, es indispensable un catalizador que promueva la conversión de NO a NO₂ a la temperatura más baja posible [39].

En general, se han encontrado energías de activación mucho más bajas para la oxidación del hollín o del carbón por NO_2 que por O_2 . Messerer et al. [7] encontraron que la energía de activación, E_a , era de 80 KJ/mol para la oxidación del hollín diésel por NO_2 , pero 120 KJ/mol para su oxidación por O_2 .

1.6 Catalizadores para la combustión de hollín

Muchos catalizadores de oxidación del hollín se han estudiado desde principios de los años ochenta. En un inicio los catalizadores basados en metales nobles habían dominado el área de catálisis de los contaminantes de escape, principalmente debido a su alta actividad catalítica y estabilidad, pero su disponibilidad limitada y sus altos costos son la razón para la búsqueda de catalizadores alternativos.

Se ha encontrado que varios materiales metálicos no nobles son activos para la oxidación del hollín. Los procedimientos de síntesis más recientes se centran en materiales estables que exhiben una buena movilidad de las especies oxidantes y, si es posible, deberían ser activos en la reducción de NO_x .

Numerosos materiales catalíticos, que tienen excelentes capacidades óxido-reductoras, han exhibido altas actividades catalíticas para la combustión del hollín, como metales preciosos (Pt, Ag, Au), óxidos de metales de transición (Mn, Cu, Co, Ti, Zr, Ce), espinelas (ZnAl_2O_4 , CuFe_2O_4), óxidos de metales alcalinos, perovskitas (SrTiO_3 , MgTiO_3) y óxidos de metales mixtos (MnO_xCeO_2 , CoO_xCeO_2 , CuOCeO_2). [9].

En general los óxidos de metales de transición son excelentes candidatos para la oxidación de hollín, exhiben una buena actividad catalítica debido a sus propiedades óxido-reductoras y resistencia al choque térmico. Además, mejoran la interacción hollín-catalizador, y son más baratos que los catalizadores de metales nobles.

De acuerdo a la literatura se han probado distintos catalizadores para la oxidación de hollín: metales preciosos (Pt, Pd y Rd; Mariangeli et al., 1987), óxidos metálicos (de metales alcalinos, Cu, V, Mo, etc.; Ahlstrom y Odenbrand, 1990; McKee y Chatterji, 1975), sistemas Cu-K-V-Cl y Cu-K-Mo-Cl capaces de proporcionar

especies catalíticas móviles (vapor o líquido) que mejoran el área de contacto hollín-catalizador (Watabe et al., 1983; Ciambelli et al., 1996; Mul et al., 1995; Serra et al., 1997; Saracco et al., 1997), otros catalizadores móviles basados en vanadatos alcalinos (Badini et al., 2000). Algunos de estos últimos catalizadores, que ya muestran una actividad apreciable por debajo de 350 °C, son materiales prometedores para el desarrollo de trampas catalíticas.

Además, los óxidos metálicos mesoporosos han ganado una atención creciente en la catálisis heterogénea que surge de sus grandes áreas superficiales y volúmenes de poros, actividad catalítica elevada y buena estabilidad térmica. En comparación con los óxidos metálicos no porosos, su característica más destacada es la capacidad de interactuar con las moléculas no solo en su superficie exterior sino también dentro de la gran superficie interior del material.

Es por ello que, en este trabajo en particular, se hará más énfasis en los óxidos de metales de transición mesoporosos de Ce, Co, y Mn, ya que, cumplen con ciertas características para llevar a cabo la oxidación de hollín y el mecanismo asistido por NO_x.

1.6.1 Óxido de cerio

El óxido de cerio (CeO₂) es de gran interés porque tiene aplicaciones potenciales no sólo en catálisis sino en electroquímica y óptica debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas. Se emplean comercialmente como componentes de almacenamiento de oxígeno en catalizadores de tres vías (TWC) para el control de la contaminación de los automóviles a gasolina desde mediados de la década de 1980 [24, 40], y otros materiales catalíticos potenciales, como los catalizadores para oxidación con CO a baja temperatura, combustión de hidrocarburos ligeros y oxidación con compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [9, 24].

El óxido de cerio “ceria” es un promotor útil y un componente importante para catalizadores de combustión de hollín debido a sus propiedades redox únicas, fuerte

almacenamiento de oxígeno (OSC) y capacidad de liberación a través de la fácil conversión entre los estados de oxidación de Ce^{3+}/Ce^{4+} .

Todos los materiales a base de ceria usualmente son mesoporosos ($2 \leq d_p \leq 50$ nm), tienen altas áreas de superficie específica, lo que puede mejorar mucho su rendimiento catalítico. Sin embargo, en cuanto a la aplicación para la reducción de hollín, su diámetro de poro es mucho más pequeño que el diámetro de partícula de hollín (> 25 nm, generalmente). Las partículas de hollín no pueden entrar en sus poros interiores. Por lo tanto, la superficie disponible de estos catalizadores es sólo la superficie exterior [9, 15].

Dado la limitante superficial es relevante conocer cómo se lleva a cabo la oxidación de hollín. Se ha demostrado mediante experimentos isotópicos [41, 42] que la ceria intercambia átomos de oxígeno con O_2 , que es uno de los principales gases oxidantes en los gases de escape de motores diésel junto con NO_2 .

El equilibrio dinámico entre el oxígeno de la ceria y las moléculas de gas que contienen oxígeno conduce a la formación de radicales de oxígeno, que son especies intermedias de los procesos de intercambio de oxígeno. Estos radicales de oxígeno generalmente se conocen como "oxígeno activo" [43,44], porque son altamente oxidantes y muy eficientes para la combustión de hollín. Implica la adsorción disociativa de O_2 en la superficie del catalizador y la posterior transferencia del oxígeno activo formado al hollín mediante el mecanismo spillover [40].

Además del mecanismo de combustión del hollín con oxígeno activo, la ceria también acelera la combustión del hollín mediante el llamado "mecanismo asistido por NO_2 " [45]. El NO es el principal óxido de nitrógeno emitido por los motores diésel, la ceria acelera la reacción de $NO + O_2$ para producir NO_2 . El NO_2 es más oxidante que el NO y el O_2 y reacciona rápidamente con el hollín a una temperatura más baja que el O_2 y el NO [40].

La aceleración de la reacción de NO_2 -hollín por CeO_2 se postula según los siguientes procesos:

- El CeO_2 puede catalizar la oxidación de NO a NO_2 , como resultado, se dispone de NO_2 adicional para la reacción entre NO_2 -hollín.
- A baja temperatura, CeO_2 adsorbe NO_2 en forma de nitrato de cerio. A alta temperatura, el nitrato de cerio se descompone y se produce NO_2 . Este NO_2 contribuye nuevamente a acelerar la reacción de hollín- NO_2 .
- El NO_2 interactúa con el CeO_2 para crear peróxido de cerio o superóxido. El peróxido o superóxido se descompone a temperaturas más altas y contribuye a aumentar la velocidad de oxidación [43].

El oxígeno activo y los mecanismos de combustión de hollín asistidos por NO_2 tienen lugar simultáneamente durante la combustión de hollín catalizada por ceria en corrientes de gas con $\text{NO}_x + \text{O}_2$, como las de los escapes de diésel reales. La contribución de cada mecanismo a la combustión global de hollín depende de las condiciones de reacción particulares, es decir, las propiedades fisicoquímicas del catalizador de ceria, el contacto hollín-catalizador, las concentraciones de gases, etc. [40,43].

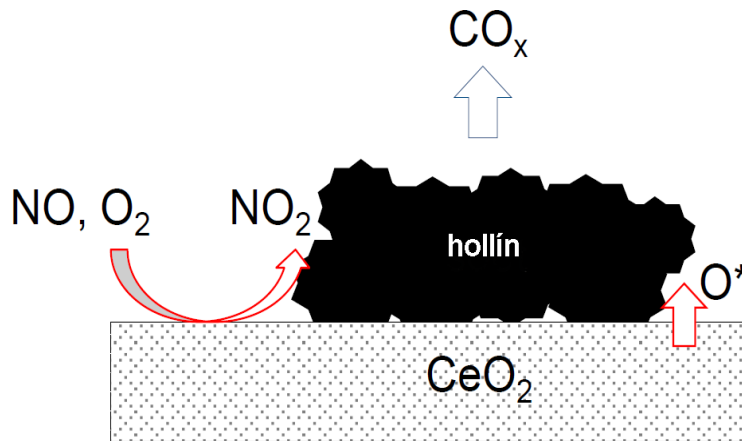


Figura 1.8 Mecanismo simultáneo $\text{NO}_x + \text{O}_2$ en ceria Modificado de [46].

1.6.2 Óxido de cobalto

Los óxidos de cobalto en varias fases han sido probados por sus actividades en diversas reacciones de oxidación, incluido el hollín. Se ha demostrado que los

catalizadores de óxido de cobalto son activos en las reacciones de CO a baja temperatura, del ácido acético y de oxidación del metano en presencia de K o MgO como promotor o como material de soporte, respectivamente [47-48].

En los últimos años, el óxido de cobalto (Co_3O_4) es conocido como un material prometedor debido a sus amplias aplicaciones en baterías de iones de litio, detección de gas, almacenamiento de datos, catálisis y dispositivos electrocrómicos [49].

En particular el Co_3O_4 con iones Co^{3+} y Co^{2+} presenta mayor actividad, movilidad de oxígeno en la superficie y selectividad. Estas propiedades están relacionadas con su fuerte capacidad redox (CoO_x) y mejoran la eficiencia en la combustión de hollín [12, 47].

La alta actividad de Co_3O_4 se asocia con la presencia de oxígeno móvil dentro de su estructura tipo espinela [50]. El catalizador tiene una excelente capacidad de reducción y vacantes de oxígeno, relacionada con la alta movilidad de oxígeno a granel, así como una alta concentración de especies activas de óxido electrofílico (O^- u O^{2-}) para la oxidación de hidrocarburos. Sin embargo, la actividad de Co_3O_4 depende del método de preparación, las condiciones de tratamiento, el estado de oxidación y la superficie específica [51].

Además, el Co_3O_4 posee una notable capacidad para oxidar NO y generar NO_2 , atribuida a los cationes Co^{3+} y especies de oxígeno adsorbidas en la superficie que promueven la formación de NO_2 . La mayor cantidad de cationes Co^{3+} en la superficie del catalizador no sólo mejora la formación de NO_2 , sino que mejora la actividad catalítica. Estudios tanto experimentales como teóricos han demostrado que los cationes Co^{3+} son los sitios activos para las reacciones de oxidación ya que los cationes Co^{2+} son casi inactivos [52, 53].

Por lo tanto, la formación de los sitios de Co^{3+} activos en la superficie es un factor clave en la oxidación de hollín, además que aceleran la adsorción de oxígeno y estimula la formación de oxígeno activo [29, 47].

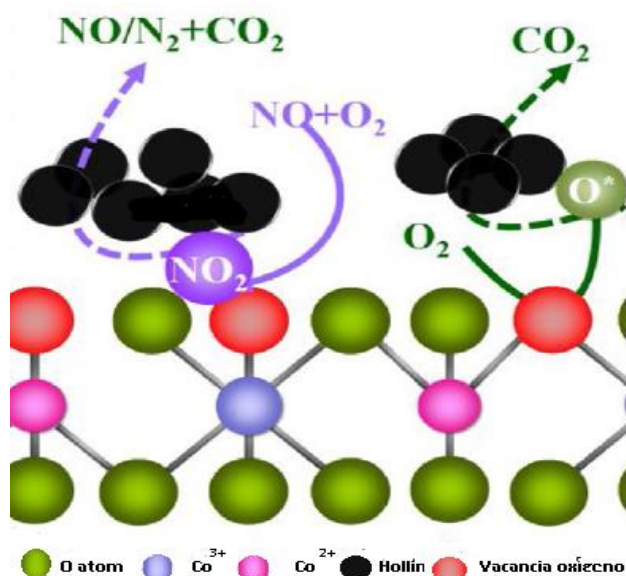


Figura 1.9 Mecanismo simultáneo NO_x + O₂. Modificado de [29].

Se han realizado distintas investigaciones del óxido de cobalto para la combustión de hollín, aun así, el estudio del mecanismo de reacción sigue siendo difícil de abordar y lo que se conoce sobre el proceso de combustión en este catalizador aún es limitado.

1.6.3 Óxido de manganeso

Los óxidos de manganeso (MnO_x), como una clase única de materiales económicos y benignos para el medio ambiente, han despertado enorme interés en la investigación de materiales como catalizadores, supercondensadores y sensores de gases. Los compuestos de MnO_x tienen alta capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina y se han utilizado ampliamente para la oxidación de una variedad de moléculas [54].

Según Bielanski y Haber [55] los óxidos de manganeso se caracterizan por presentar una alta concentración de centros donadores de electrones, debido a que especies ricas en electrones (O⁻ y O⁻²) son formadas durante la adsorción de oxígeno. Se sabe que las especies O⁻ son las que generan una oxidación completa, razón por la cual estos óxidos son elegidos como catalizadores de combustión.

Los óxidos de manganeso mesoporoso se usan ampliamente como catalizadores eficientes en muchos procesos de oxidación importantes como la oxidación de CO, la oxidación de metano, la combustión de hollín y la combustión total de compuestos orgánicos volátiles [33,56]. El rendimiento sobresaliente de los catalizadores de óxido de manganeso se debe principalmente a las propiedades redox sobresalientes y al ciclo redox fácil de Mn^{2+}/Mn^{3+} o Mn^{3+}/Mn^{4+} asociado con las especies de $Mn^{\delta+}$ de valencia múltiple en la superficie de los catalizadores [56].

Además de las fases principales termodinámicamente estables de Mn_2O_3 (bixbyíta, Mn^{3+}), Mn_3O_4 (hausmannita, $Mn^{2+,3+}$) y β - MnO_2 (Mn^{4+}), hay muchas otras estructuras de óxido (Mn_5O_8 y MnO), polimorfos de MnO_2 (α -, β -, γ -, δ -, ξ -, λ -), y óxidos de manganeso microporosos estabilizados con cationes (tamices moleculares octaédricos, OMS) [57]. Los catalizadores de óxidos de metales de transición, como el MnO_2 , exhiben una buena actividad catalítica y son más baratos que los catalizadores de metales nobles, además de presentar resistencia a la sinterización [58, 59].

Recientemente se han desarrollado catalizadores eficientes de óxidos de manganeso para la combustión de hollín a baja temperatura, que se han considerado como catalizadores alternativos de bajo costo para metales preciosos para la combustión de hollín. Además, la actividad catalítica de los óxidos de manganeso se incrementa en presencia de NO_x [33].

La oxidación del hollín en los óxidos de manganeso es impulsada por las vacancias de oxígeno en la superficie y el tamaño de partícula de los catalizadores. El oxígeno a granel contribuye fuertemente al transporte de oxígeno del catalizador al hollín. Mientras que la oxidación del hollín asistida por NO_2 ocurre mediante la formación de complejos de oxígeno en la superficie (SOC) seguidos de la descomposición de los SOC [33]. La formación de SOC puede ocurrir a través de la interacción directa del NO_2 presente en el gas de alimentación con hollín o de los nitratos almacenados en los óxidos de manganeso a temperaturas bajas.

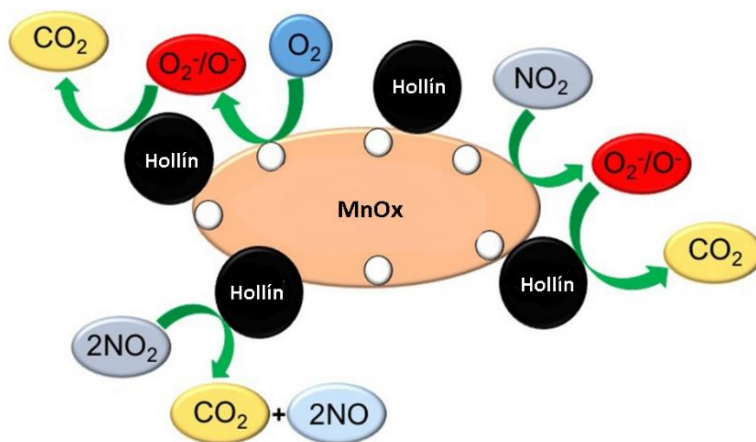


Figura 1.10 Mecanismo simultáneo $\text{NO}_x + \text{O}_2$ en MnO_x . Modificado de [33].

El número de veces que cada molécula de NO puede completar este ciclo catalítico depende de la actividad catalítica del óxido de manganeso utilizado para acelerar la velocidad de la reacción de oxidación de NO . Esta vía de reacción resolvería el problema del mal contacto entre el hollín y el catalizador.

Además, una vez que la combustión del hollín comienza por la oxidación de NO_2 , la superficie del hollín se vuelve más reactiva y la molécula de O_2 también podría reaccionar directamente con el hollín.

1.7 Catalizadores de oro y cobre

1.7.1 Catalizadores de oro

La eficiencia de los catalizadores de oro soportado se ha demostrado en la oxidación de CO a baja temperatura. Para la oxidación de monóxido de carbono a baja temperatura, se necesitan catalizadores que contengan nanopartículas de oro ($\leq 5 \text{ nm}$) soportadas preferiblemente sobre un óxido de metal de transición [60].

El notable comportamiento catalítico que muestra el oro depende de su formación en partículas muy pequeñas. Esto se debe a que el metal másico y las partículas grandes no pueden quimisorber moléculas reactivas típicas en ningún grado útil; esto solo ocurre cuando hay un número adecuado de átomos de superficie de baja coordinación, idealmente en partículas tan pequeñas que carecen de carácter metálico completo [61].

Las nanopartículas de Au (NP) como componentes activos son posibles opciones para mejorar el rendimiento catalítico intrínseco de los óxidos metálicos, porque la interacción de metal fuerte (Au)-soporte (óxido) puede promover la propiedad de adsorción-activación para la molécula reactiva (O_2) y aumentar la cantidad de especies de oxígeno activo $O_2^{\delta-}$ y (O_2^{2-} y O^{2-}) en la superficie de los catalizadores [62].

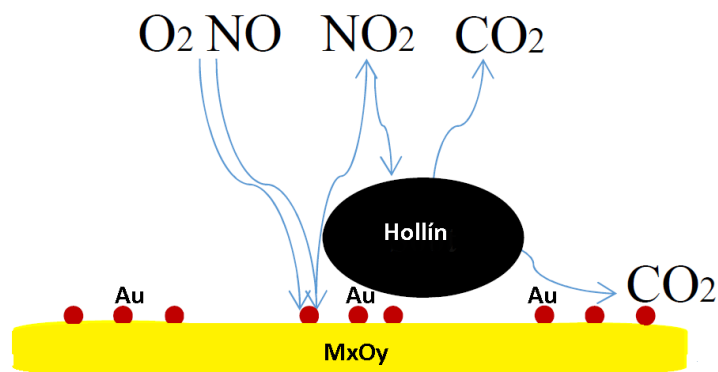


Figura 1.11 Partículas de oro en la oxidación de hollín. Modificado de [63].

En la figura 1.11 se observa que la activación directa de O_2 y NO se realiza en las superficies de las nanopartículas de Au, además de un efecto sinérgico en la interacción metal (Au)-soporte (M_xO_y), que pueden dar como resultado que el soporte basado en algún óxido metálico sirva como depósito de oxígeno para la reacción de oxidación [64]. Las especies de oxígeno activo derivadas de las interacciones metal-soporte son importantes en la combustión de hollín [63].

Por lo tanto, los catalizadores de oro soportados por óxidos metálicos, que combinan las ventajas del buen contacto entre el hollín-catalizador y los abundantes sitios activos por los grupos de oro con un tamaño nanométrico adecuado, exhiben un rendimiento catalítico importante para la oxidación del hollín.

Desafortunadamente, la estabilidad de los catalizadores basados en Au soportados es pobre. A altas temperaturas las nanopartículas de oro tienden a sinterizar y perder actividad. Inclusive, si se lleva a cabo la adsorción de carbonatos en los sitios activos y/o el cambio del estado de oxidación del oro, los catalizadores de Au tienden a desactivarse [23].

1.7.2 Catalizadores de cobre

En las últimas décadas, la aplicación de $\text{Cu}^{\delta+}$ como componente activo del catalizador también se ha extendido a la catálisis ambiental para la eliminación de hollín. El Cu es un metal polivalente; existe en estos tres posibles estados de oxidación, Cu^0 , Cu^{1+} y Cu^{2+} , normalmente existe como CuO que es un óxido de metal semiconductor, ha desempeñado un papel importante en la historia como catalizador de diversas reacciones redox debido a sus enlaces Cu-O altamente activos [65, 66].

Su forma de óxido “CuO”, promueve el mecanismo de reducción/oxidación similar a Mars-Van Krevelen en la superficie del soporte, que se ha encontrado que es esencial en las reacciones de oxidación [67, 68]. Similar al Pt, el Cu también puede mejorar la reacción de oxidación activando las moléculas de oxígeno en la superficie y posteriormente mediando la migración de oxígeno al soporte [39].

La presencia de CuO también puede aumentar la oxidación de NO a NO_2 , lo que lleva a una mayor oxidación del hollín asistida por NO_x y promover la eliminación simultánea. Los catalizadores de cobre también son selectivos para la formación de CO_2 como producto de oxidación de hollín en presencia de NO_x , Además, se observó la resistencia del cobre hacia el azufre, Mosconi et al. [69] probó, para la oxidación del hollín bajo NO_x/O_2 , que no sufre desactivación por envenenamiento con SO_2 [70].

El precio más bajo del cobre en comparación con los metales nobles hace que este metal de transición sea un candidato prometedor para la utilización práctica en la eliminación de hollín diesel.

1.8 Promotores alcalinos y alcalinotérreos para la oxidación de hollín

Se ha encontrado que la combustión de hollín se ve potenciada en gran medida por la presencia de óxidos alcalinos o alcalinotérreos. La adición de estos elementos a menudo conduce a un fuerte aumento de la actividad catalítica.

Los cationes alcalinos pueden estar ubicados en la superficie del material oxidante o intercalados en su estructura. En el primer caso, la mejora de la actividad está relacionada con cambios en las propiedades del donador de electrones (activación del oxígeno molecular), la formación de compuestos de bajo punto de fusión o eutécticos que aumenta el contacto hollín-catalizador [71] o la formación de un carbonato intermedio superficial [24,72], mientras que este último, la intercalación de álcali en la estructura cristalina conduce a la formación de nuevas fases con estructuras tunelizadas o en capas. Tales nanoestructuras a menudo exhiben una movilidad catiónica muy alta dentro de los túneles o capas de conducción [73].

Los catalizadores de bajo punto de fusión o el uso de los catalizadores en presencia de sales eutécticas pueden aumentar el contacto del catalizador de hollín, por lo tanto, aumenta la capacidad del catalizador para oxidar el hollín [48]. Además, la presencia de elementos alcalinos y alcalinotérreos también promueve la selectividad de CO_2 con respecto a la oxidación de hollín no catalizada.

El papel de los compuestos alcalinos o alcalinotérreos en este mecanismo hollín-catalizador es la transferencia de oxígeno que se atribuye a su efecto de donación de electrones que aumenta la densidad de electrones locales de los sitios de carbono "C" vecinos, promoviendo su afinidad por la unión de un átomo de oxígeno. Como consecuencia, esto conduce a un debilitamiento sustancial de los enlaces C-C, por lo tanto, promueve el proceso de gasificación de carbono.

Asimismo, estos metales tienen una capacidad considerable de almacenamiento de NO_x y disminuyen la temperatura máxima de oxidación, especialmente en la atmósfera oxidante ($\text{O}_2 + \text{NO}_x$) [74].

Cabe destacar que la reactividad en la combustión de hollín se correlaciona con la electronegatividad de los iones metálicos. Se espera un aumento en la actividad catalítica con la disminución en la electronegatividad de los metales, aunque esto solo es válido en condiciones de contacto estrecho.

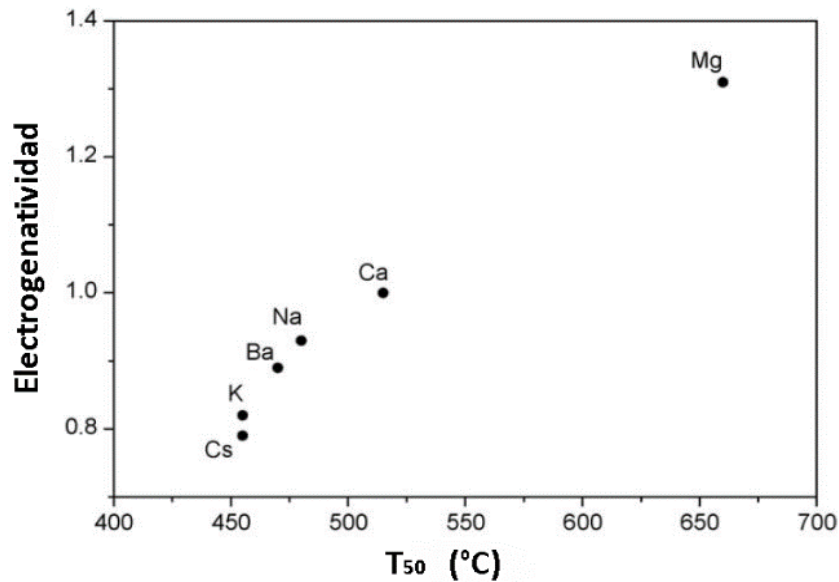


Figura 1.12 Relación entre la actividad de combustión de elementos alcalinos y alcalinotérreos en sistemas de contacto estrecho (en términos de T_{50}) y su electronegatividad. Modificado de [75].

Las actividades más altas ($<T_{50}$) son evidentes para los metales con electronegatividades más bajas. A medida que aumenta la diferencia de electronegatividad entre el metal y el oxígeno, el electrón de valencia del metal se dona a un número mayor de átomos de oxígeno que el de los óxidos típicos (O^{2-}), lo que resulta en la formación de especies de oxígeno activo, como O_2^{-2} , O^{-2} y O^- . Además, en comparación con los carbonatos y óxidos típicos correspondientes, el punto de fusión de estos peróxidos y superóxidos es generalmente más bajo, de 400 a 600 ° C, por lo que se espera una alta movilidad [75].

1.9 Tipo de contacto

Uno de los desafíos que surgen para la combustión catalítica adecuada del hollín es el mal contacto sólido-sólido entre el catalizador y el hollín. La actividad de los catalizadores se relaciona con el tipo de contacto entre la superficie del catalizador y las partículas de hollín.

Básicamente existen dos tipos de contacto; tight contact (contacto fuerte) y loose contact (contacto débil). El contacto fuerte, se logra mezclando al catalizador con el

hollín en un mortero, mientras el contacto débil se obtiene mezclando al catalizador con el hollín por medio de una espátula [23].

Al trabajar en contacto débil se obtiene un modelo más realista del contacto hollín-catalizador, implica que los fenómenos físicos se vuelvan más importantes, disminuyendo así la velocidad de reacción general. La condición realista de contacto hollín-catalizador es necesaria para el diseño de un catalizador racional en una aplicación real [20, 47].

Por otro lado, trabajar en condiciones de contacto fuerte obviamente no es realista, sino relevante para estudiar la cinética intrínseca, que es esencial para un diseño racional del catalizador.

También es posible mejorar el contacto entre el hollín y el catalizador con un catalizador con bajo punto de fusión o alta presión de vapor. Este tipo de catalizadores pueden ser óxidos metálicos con bajas temperaturas de fusión, como Sb_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 o PbO [76], carbonatos o hidróxidos alcalinos que forman óxidos o peróxidos alcalinos activos y móviles tras la descomposición [77], cloruros de metales de transición y sales fundidas. De esta manera se podría evitar el problema del mal contacto entre el hollín y el catalizador mejorando la oxidación de NO a NO_2 con un catalizador adecuado, ya que, el NO_2 es un oxidante más potente y estable que el O_2 y el NO [78].

Hipótesis

Es posible mejorar la actividad catalítica de óxidos metálicos (CeO_2 , MnO_x y Co_3O_4) adicionando una sal alcalina o una sal alcalinotérrea, ya que se promoverá la movilidad de oxígeno, además la adición de nanopartículas metálicas mejorará la selectividad en la oxidación de hollín.

Objetivos

I Objetivo general

Estudiar el efecto que tiene la adición de una sal alcalina y/o alcalinotérrea, así como la adición de nanopartículas metálicas en diferentes óxidos metálicos (CeO_2 , MnO_x y Co_3O_4) en la reacción de oxidación de hollín.

II Objetivos particulares

- Sintetizar diferentes óxidos metálicos (CeO_2 , MnO_x y Co_3O_4)
- Adicionar calcio y sodio mediante impregnación incipiente.
- Depositar las nanopartículas metálicas mediante el método de depósito precipitación con urea.
- Evaluar la actividad catalítica de las nanoestructuras sintetizadas, en la reacción de oxidación de hollín.
- Estudiar el efecto que tiene la adición de la sal alcalina y alcalinotérrea, así como la adición de nanopartículas metálicas sobre la actividad catalítica en la reacción de combustión de hollín.
- Caracterizar los diferentes óxidos metálicos, modificados y sin modificar.
- Analizar los resultados catalíticos y correlacionarlos con las propiedades fisicoquímicas de los materiales modificados y sin modificar.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1 Síntesis de sílice mesoporosa “KIT_06”

La síntesis de sílice mesoporosa “KIT-06” [79], se llevó a cabo instalando un baño maría homogéneo para cubrir un matraz de bola de 500 mL donde se vertieron 217 mL de agua desionizada y 9.8 mL de HCl (35 % p/p), en esta mezcla se disolvieron 6 g de un copolímero tribloque ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) y se agitó vigorosamente durante 2 horas. Posteriormente se agregó a la mezcla 7.5 mL de 1-butanol manteniendo una temperatura de 35°C. Después de 1 hora, se añadieron 13.8 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS), la mezcla final se dejó en agitación vigorosa constante a 35°C durante 24 horas.

Consecutivamente la mezcla se transfirió a un autoclave con un recipiente de teflón en su interior de 300 mL y se introdujo en un horno donde se mantuvo a 100 °C durante 24 horas.



Figura 2.1 Autoclave para la síntesis hidrotermal.

Cumplido el tiempo, el autoclave se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, la mezcla se centrifugó para recuperar los precipitados, se realizaron 5 lavados con agua destilada, finalizados los lavados las muestras se secaron a 80 °C en vacío durante 2 horas y 30 min. Finalizado el tiempo de secado los polvos se transfirieron

a un crisol y se calcinaron en una mufla a 550 °C durante 5 horas, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

2.2 Síntesis de los soportes

Para la obtención de los soportes se realizó una impregnación de los precursores en el templete (KIT-06), el procedimiento que se explica a continuación se realizará para la síntesis de los tres soportes, cambiando en cada uno la cantidad de gramos de precursor para mantener constante una molaridad de 0.8 en la disolución de etanol.

La síntesis del soporte basado en ceria se efectuó mediante la dilución de 3.47 g de nitrato de cerio como precursor ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 10 mL de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), posteriormente se agregó 1 g de KIT-06 y se agitó durante 1 hora, consecutivamente la mezcla se secó mediante un baño maría a 80 °C. Los polvos se transfirieron a un crisol y se calcinaron a 200 °C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

Posterior a la calcinación se lleva a cabo una reimpregnación, se diluyeron 3.37 g de nitrato de cerio en 10 mL de etanol, se agregó el polvo calcinado en lugar de KIT-06, se agitó durante 1 hora y se secó mediante un baño maría a 80°C, finalizado el secado el polvo se calcinó a 450°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

Seguido de la segunda calcinación los polvos se lavaron con una disolución 2 M de NaOH, para eliminar el templete, teniendo como resultado óxido de cerio mesoporoso denominado “m-CeO₂”. Se prepararon 200 mL de disolución y mediante centrifugación se realizaron 5 lavados, cada uno con 40 mL de la disolución. Después de los lavados con sosa, se realizaron lavados con 40 mL de agua destilada, se midió el pH después de cada lavado, continuaron hasta obtener un pH constante y las muestras se secaron a 80 °C en vacío durante 2 horas y 30 min.

En la siguiente tabla se observan los gramos de precursor para mantener la molaridad $M=0.8$.

Tabla 2.1. Masa de precursor utilizada para la síntesis de los soportes

Precursor	Peso
Ce(NO₃)₃·6H₂O (99%)	3.47 g
Co(NO₃)₂·6H₂O (98%)	2.33 g
Mn(NO₃)₂·6H₂O (98%)	2.01 g

2.3 Impregnación incipiente de sales

Cada soporte se impregnó con sodio y calcio en porcentajes de 3, 5 y 7 (%p/p) respectivamente. Se pesaron 0.5 g de soporte y mediante goteo se midió el volumen máximo que adsorbe cada soporte para llevar a cabo la impregnación.

Como precursores se utilizaron NaOH y CaO, en cada caso, se realizó una disolución con los gramos de precursor calculado y el volumen máximo para cada soporte (ver Anexo). Esta disolución se agregó al soporte mediante goteo, se mezcló de manera homogénea y al terminar de agregar la disolución, la mezcla se secó en una mufla a 80 °C durante 4 h.

Tabla 2.2. Masa de precursor utilizadas para la impregnación incipiente.

%	NaOH (g)	CaO (g)
3	0.037	0.022
5	0.046	0.037
7	0.065	0.053

2.4 Depósito de nanopartículas de Cu y Au

Para depositar nanopartículas de Au y Cu, se utilizó el método de depósito precipitación con urea (DPU) [80], se utilizaron como sales precursoras, ácido cloroáurico (HAuCl₄) y nitrato de cobre (II) (Cu(NO₃)₂) respectivamente. La síntesis de cada catalizador se llevó a cabo en un reactor tipo batch de 150 mL de doble pared

con agitación magnética forrado con aluminio. El reactor se forró con aluminio, ya que, las nanopartículas metálicas en particular las de oro son fotosensibles, es decir, reaccionan con la luz.

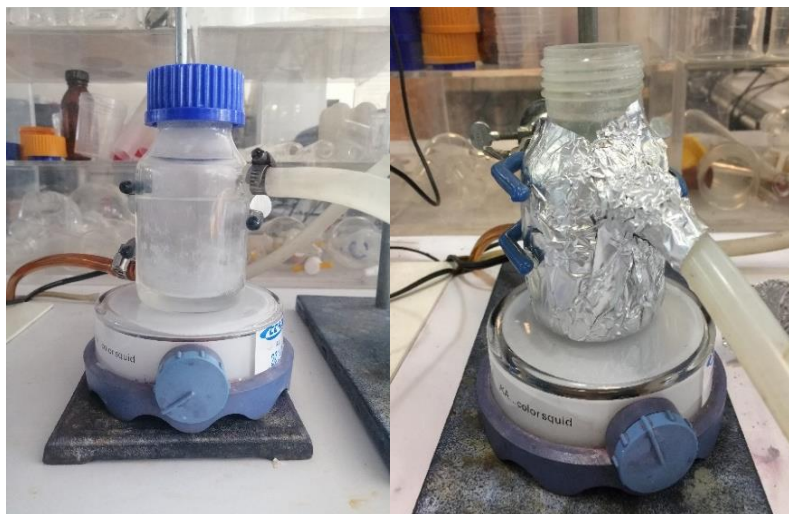
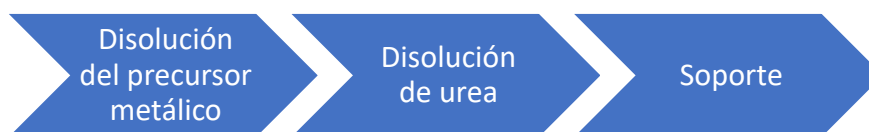


Figura 2.2 Reactor tipo batch para la síntesis de catalizadores con oro y cobre.

Se pesaron 0.5 g de soporte (m-CeO₂, m-MnO_x o m-Co₃O₄). Los precursores metálicos y la urea se disolvieron previamente en el volumen de agua necesario (ver Anexo), para el Cu y Au se mantuvo una relación 1:100 metal-urea. Con una concentración del metal 4.2×10^{-3} M y de urea 0.42 M. Se agregaron al reactor secuencialmente:



El reactor se mantuvo a una temperatura constante y en agitación vigorosa, para cada partícula metálica se tuvieron tiempos de reacción distintos.

Tabla 2.3. Cantidades utilizadas para depositar oro y cobre mediante el método DPU.

	Soporte (g)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Urea (g)	Precursor (g)	Agua (mL)
3% Au	0.5	16	80	0.47	0.03	0.02
6% Cu	0.5	4	80	3.02	0.12	0.12

Terminado el tiempo de reacción en el reactor, a la mezcla se le realizaron lavados mediante centrifugación con la finalidad de eliminar los residuos de los precursores. Se realizaron 5 lavados, cada uno con 50 mL de agua destilada, posteriormente las muestras se secaron a 80 °C en vacío durante 2 horas y 30 min.

2.5 Activación de los catalizadores

El proceso de activación se realizó para reducir los cationes presentes en el catalizador, debido a que, su forma activa es en óxidos metálicos (ej. CuO) y en el caso del oro, obtener oro metálico. Antes de cada reacción el catalizador fue activado, para ello, se pesaron 0.05 g de catalizador y se introdujeron en un reactor tubular de cuarzo con plato poroso, sobre una capa de lana de cuarzo, el reactor se montó, se cubrió con una chaqueta de calentamiento y se comprobó que no existieran fugas en las conexiones del reactor haciendo pasar un flujo de N₂.

La activación se realizó a temperatura programada con una rampa de calentamiento de 2°C/min desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 500 °C durante 2 h y un flujo de gas de tratamiento (O₂) de 50 mL/min, es este caso siguiendo la relación 1mg de catalizador - 1 mL/min flujo de tratamiento.

2.6 Reacción de oxidación de hollín

Luego de la activación se pesó la masa de catalizador, con base a la relación 5:1 catalizador-hollín se calculó la cantidad de hollín ~0.01 g. Se utilizó como hollín modelo *Printex U (Evonik-Degussa GmbH)*. La reacción se llevó a cabo en una atmosfera en presencia de aire y NO_x.

El catalizador junto con el hollín se mezcló en un mortero durante 10 min, esto para que el contacto catalizador-hollín fuera de tipo “fuerte”. La mezcla final se introdujo en el reactor tubular sobre una capa de lana de cuarzo, el reactor se montó, se cubrió con una chaqueta de calentamiento y se comprobó que no existieran fugas en las conexiones del reactor.

Una vez que se comprobó que no existían fugas en el sistema se llevó a cabo la reacción a temperatura programada con una rampa de calentamiento de 3°C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de activación del catalizador (500 °C), el flujo que pasó por el reactor fue de 50 mL /min de aire y 38 mL /min de NO_x.

La activación y la reacción catalítica se realizó en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del ICAT de la UNAM en un equipo *in situ* *Research Rig-150*; el análisis del efluente se realizó mediante un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 6890N* con detección de CO, CO₂ y un detector de NO_x *Thermo Scientific Modelo 42i-HL*.



Figura 2.3 Cromatógrafo de gases y equipo *in situ* *Research RIG-150* para reacción de hollín.

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

3.1 Espectroscopia de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado “ICP-MS”

Esta técnica de caracterización es una técnica analítica utilizada para la detección de elementos de tierras raras (ETR), elementos potencialmente tóxicos (EPT) y determinación de relaciones molares entre ciertos elementos [81]. El objetivo principal de ICP es hacer que los elementos emitan luz específica de longitud de onda característica que luego se pueden medir y así obtener un análisis cuantitativo de los elementos de interés. El análisis ICP requiere que los elementos que se analizarán estén en solución preferentemente acuosa.

La muestra se nebuliza y se arrastra al flujo de gas de soporte de plasma, que generalmente es Argón “Ar”. El acoplamiento se logra al generar un campo magnético al pasar una corriente eléctrica de alta frecuencia (típicamente 1-5 kW @ 27 MHz o 41MHz) a través de una bobina de inducción enfriada. Este inductor genera un campo magnético rápidamente oscilante orientado en el plano vertical de la bobina. La ionización del Ar que fluye es iniciada por una chispa de una bobina de Tesla [81].

Los iones resultantes y sus electrones asociados de la bobina de Tesla luego interactúan con el campo magnético fluctuante. Esto genera suficiente energía para ionizar más átomos de Ar por excitación de colisión. Los electrones generados en el campo magnético se aceleran perpendicularmente a la antorcha. A altas velocidades, los cationes y los electrones, conocidos como corrientes parásitas, colisionarán con los átomos de Ar para producir una mayor ionización, lo que provocará un aumento significativo de la temperatura.

En 2 μ s, se genera un estado estable con una alta densidad de electrones que a su vez crea un plasma en la parte superior de la antorcha. La temperatura dentro del plasma varía de 6,000-10,000 K. Una cola larga y bien definida emerge de la parte superior del plasma de alta temperatura en la parte superior de la antorcha. Esta

antorcha es la fuente espectroscópica, la cual contiene todos los átomos e iones analitos que han sido excitados por el calor del plasma [82].

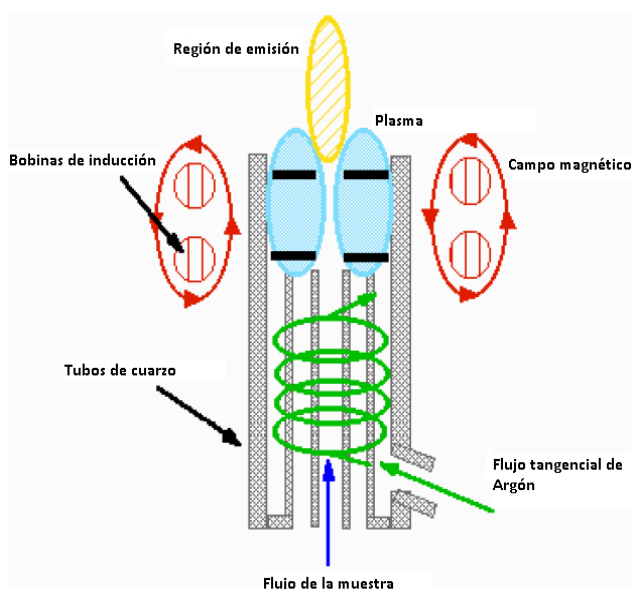


Figura 3.1 Esquema de la sección transversal en un ICP. Modificado de [83].

La luz emitida por los átomos de un elemento en el ICP debe convertirse en una señal eléctrica que pueda medirse cuantitativamente. Esto se logra resolviendo la luz en su componente de radiación (casi siempre por medio de un injerto de difracción) y luego midiendo la intensidad de la luz con un tubo fotomultiplicador en la longitud de onda específica para cada línea de elemento.

La luz emitida por los átomos o iones en el ICP se convierte en señales eléctricas por el fotomultiplicador en el espectrómetro. La intensidad de la señal electrónica se compara con las intensidades medidas previamente de la concentración conocida del elemento y se calcula una concentración. Cada elemento tendrá muchas longitudes de onda específicas en el espectro que podrían usarse para el análisis [83].

Esta técnica de caracterización se realizó en el Instituto de Geología de la UNAM en un Espectrómetro de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado, *Agilent 7500ce*.

3.2 Adsorción física de Nitrógeno (N₂)

La adsorción física de N₂ es una técnica que permite conocer propiedades texturales de cierto material (área superficial específica, tipo de poro, volumen de poro, etc.), mediante la interacción entre el gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). Su fundamento básico es la adsorción de moléculas de N₂ en la superficie de la muestra a una temperatura ≈ -195 °C y presión inferior a 1 atm [23].

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede obtener en una isoterma de adsorción, en donde el eje de la abscisas corresponde al cociente de la presión del gas y la presión de equilibrio (P/P_0) y el eje de las coordenadas corresponde al volumen de gas absorbido [23].

Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular la superficie específica del sólido, el tamaño y forma de poro, así como su distribución, etc. Dado que la mayor parte de los sólidos que se utilizan en los estudios de adsorción son muy irregulares y porosos, no es posible medir esta área directamente. Por lo que suele utilizarse una técnica de adsorción física, que normalmente recurre a la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [84].

El método BET se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa, que depende solo del tamaño de la molécula de N₂, la cual es un estándar conocido (0.16 nm²); las moléculas de N₂ se juntan lo más cerca posible, independientemente de la estructura atómica del sustrato.

La ecuación para este enfoque se denominó ecuación BET, reconociendo que se pueden formar múltiples capas de adsorbato fisisorbido a medida que se llena la monocapa. La ecuación se presenta de la siguiente forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \quad \text{Ecuación (3.1)}$$

Donde “P” es la presión de equilibrio para una cobertura superficial particular, “V” la absorción volumétrica de nitrógeno, “V_m” es el volumen requerido para cubrir la superficie con una monocapa y C es una constante. El área de superficie se determina a partir de V_m, que a su vez se extrae midiendo la intersección y la pendiente:

$$\text{Intercepción} = \frac{1}{V_m C}$$

$$\text{Pendiente} = \frac{(C-1)}{V_m C}$$

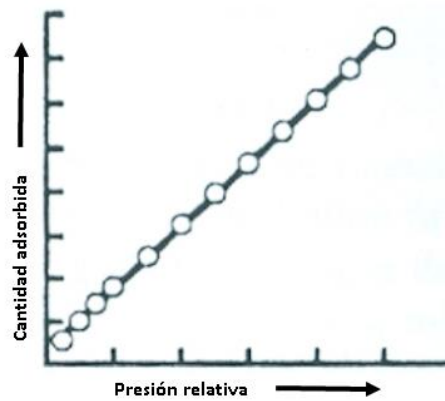


Figura 3.2 Isoterma linealizada usando la relación BET.

Así, el área de la superficie involucrada está dada por:

$$SA(m^2) = V_m \frac{N_A}{V_A} \left(\frac{\text{moléculas}}{m^3} \right) * A \quad \text{Ecuación (3.2)}$$

donde A es el área de la molécula de nitrógeno y N_A/V_A es el número de Avogadro por unidad de volumen de gas. El área de superficie específica (SSA) es entonces este número dividido por el peso (W) del catalizador utilizado en la medición [15]:

$$SSA = \frac{SA}{W} \quad \text{Ecuación (3.3)}$$

Esta técnica se utilizó para caracterizar los soportes sintetizados, las muestras fueron desgasificadas en condiciones de vacío, posteriormente se llevó a cabo la

adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del gas (-195.8 °C) y presiones relativas menores a uno. Esta técnica se realizó en un equipo *Quantachrome Autosorb* en el LUNA del ICAT de la UNAM.

3.3 Reducción a temperatura programada “TPR”

La reducción a temperatura programada es una técnica que se utiliza generalmente para el análisis cualitativo de la reducibilidad de la superficie del catalizador y es bastante sensible a los cambios químicos resultantes de los promotores o las interacciones metal/soporte. El análisis cuantitativo de los espectros de TPR requiere un conocimiento previo de los mecanismos de superficie. Es una técnica de condiciones térmicas variables que no depende de ninguna propiedad en específico del catalizador [85].

En TPR, un catalizador reductor o precursor de catalizador se expone al flujo de una mezcla de gases reductores (típicamente un pequeño porcentaje en volumen de hidrógeno en un gas inerte) mientras la temperatura aumenta linealmente. La tasa de reducción se sigue continuamente midiendo la composición (contenido de H₂) de la mezcla de gases reductores a la salida del reactor.

El experimento permite la determinación de la cantidad total de hidrógeno consumido, a partir del cual se puede calcular el grado de reducción y, por lo tanto, el estado de oxidación promedio del sólido después de la reducción [86]. La reacción 3.1 representa el proceso global de reducción de los óxidos metálicos.



Debido a que el gas reductor es H₂ las reacciones redox se pueden predecir utilizando una escala de potencial (FEM) donde se colocan en orden creciente de izquierda a derecha los potenciales normales de las especies redox y teniendo como referencia (0 V) al potencial del Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH).

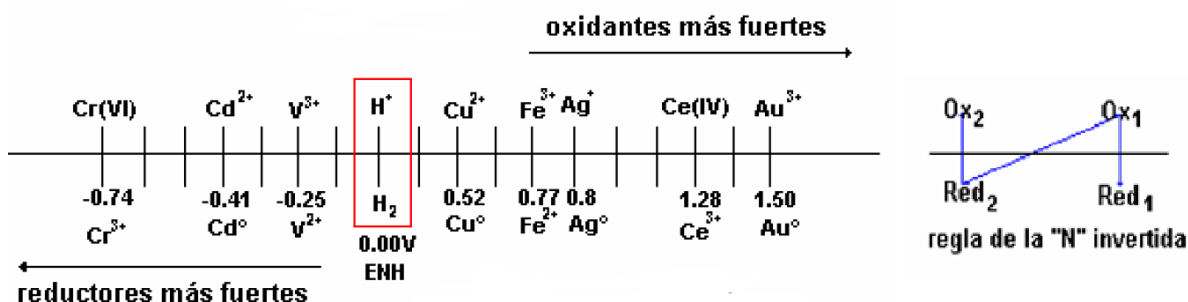


Figura 3.3 Escala FEM referente al ENH y Regla de la "N" invertida. Modificado de [87].

En la parte superior de la escala se colocan los oxidantes y en la parte inferior los reductores de cada par redox. Para predecir las reacciones químicas involucradas se sigue la regla de la "N" invertida que establece: "Cualquier oxidante es capaz de reaccionar con todo reductor que se encuentre abajo y a su izquierda en la escala de potenciales normales" [87]. Cabe destacar que las predicciones realizadas con esta escala son cualitativas.

Los experimentos TPR se realizaron en un equipo *in situ* Research RIG-150, equipado con una celda de conductividad térmica (TCD) en el LUNA del ICAT de la UNAM. En 50 mg de muestra se pasó un flujo de gases de 100 cm³/min (10% H₂, en balance con Ar) con una rampa de calentamiento de 2°C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C.

3.4 Microscopia electrónica de barrido "SEM"

La microscopia electrónica de barrido es utilizada para obtener información sobre la morfología de la superficie, cristalografía superficial y composición de elementos [88]. La información es obtenida por la irradiación de un haz electrónico, cuando es irradiado sobre la superficie de una muestra, la interacción entre el haz de electrones y los átomos que componen la muestra genera la información requerida.

El SEM también es capaz de realizar análisis de ubicaciones de puntos seleccionados en la muestra; Este enfoque es especialmente útil en la determinación cualitativa o semicuantitativa de composiciones químicas (EDS), estructuras y orientaciones cristalinas (EBSD) [88].

Los electrones acelerados en un SEM transportan cantidades significativas de energía cinética, esta energía se disipa como una variedad de señales producidas por las interacciones electrón-muestra cuando los electrones incidentes se desaceleran en la muestra sólida. Estas señales incluyen electrones secundarios (SEM), electrones retrodispersados (BSE), electrones difractados retrodispersados (EBSD), fotones (Rayos X), luz visible (cátodo-luminiscencia "CL") y calor.

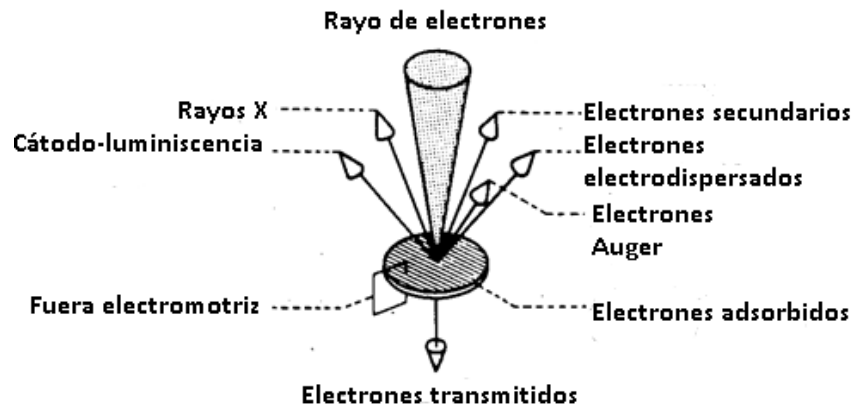


Figura 3.4 Señales producidas en la interacción electrón-muestra. Modificado de [15].

Cada una de las diferentes señales que se pueden obtener por medio de SEM portan diferente tipo de información y son usadas con propósitos diferentes. De los electrones secundarios se obtiene la morfología y la topografía en las muestras. El número de electrones secundarios emitido desde la superficie de la muestra depende del ángulo de incidencia del haz de electrones. La energía de los electrones secundarios es muy débil, y son emitidos solamente desde una capa fina (nm) de la superficie de la muestra. Señal adecuada para observar la topografía superficial de la muestra [89].

Los electrones retrodispersados son usados para hacer observaciones de composición de la superficie. La energía de estos electrones es mucho mayor que la de los electrones secundarios, acarrear información de capas más profundas. El número y la dirección de la dispersión de estos electrones están determinados por el número atómico promedio de las sustancias que componen la superficie de la

muestra y por el ángulo de incidencia del haz de electrones. La diferente composición puede ser claramente distinguida con la imagen de los electrones retrodispersados [90].

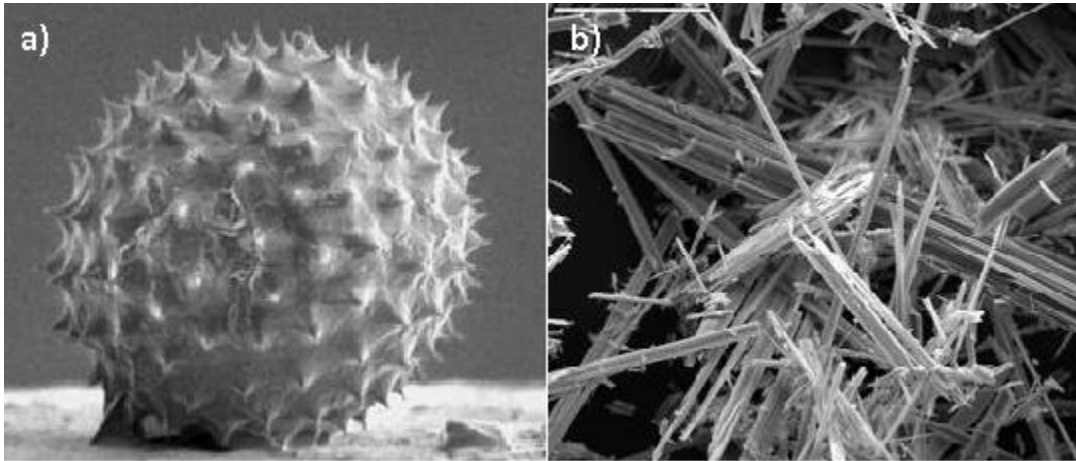


Figura 3.5 Imágenes obtenidas mediante SEM. a) polen, b) antofilita [89].

El análisis SEM se considera "no destructivo"; es decir, los Rayos X generados por las interacciones electrónicas no conducen a la pérdida de volumen de la muestra, por lo que es posible analizar los mismos materiales repetidamente.

Esta técnica se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales IIM de la UNAM, en un microscopio *JEOL 7600F* acoplado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) *Oxford INCAX-ACT*.

3.5 Microscopia electrónica de transmisión "TEM"

Con la microscopia electrónica de transmisión se puede obtener información sobre la morfología, tamaño y distribución de nanopartículas, cristalinidad, así como nanoanálisis de composición [91]. La cantidad y la escala de la información que TEM puede extraer depende críticamente de cuatro parámetros; el poder de resolución del microscopio (generalmente más pequeño que 0.3 nm), la propagación de energía del haz de electrones (60 a 400 keV), el grosor de la muestra (menos de 1 μm), la composición y estabilidad de la muestra.

El TEM funciona con los mismos principios básicos que el microscopio óptico, pero utiliza electrones en lugar de luz. Debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de la luz, la resolución óptima que se puede obtener para las imágenes TEM es mucho mejor que la de un microscopio óptico. Por lo tanto, los TEM pueden revelar los detalles más finos de la estructura interna, en algunos casos tan pequeños como átomos individuales [92].

En la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), se utilizan los electrones transmitidos y difractados en la formación de la imagen final. Se obtienen imágenes que proporciona información de la estructura y ordenamiento de la muestra a nivel atómico, con resolución ≈ 0.2 nm y una aceleración del haz de electrones mayor a 120 keV [93].

En la microscopia electrónica de barrido por transmisión (STEM), el haz de electrones realiza un barrido de la superficie, se captan los electrones transmitidos y difractados. Dependiendo del ángulo de dispersión y del tipo de detector de los electrones las imágenes pueden llamarse BF-STEM, DF-STEM o HAADF-STEM. Los electrones colectados en el detector HAADF muestran un contraste debido al número atómico (Z), en el que las regiones con un número atómico más alto aparecen más brillantes en la imagen [94].

Esta técnica de caracterización se realizó en el Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM, en un microscopio electrónico de transmisión, modelo *JEM2010 FasTem*.

3.6 Difracción de Rayos X “XRD”

La Difracción de Rayos X es utilizada para hacer una identificación de las fases cristalinas presentes, estructura cristalina y tamaño de cristal [91]. Esta técnica permite conocer la conectividad exacta de los átomos del compuesto, obtener las distancias y los ángulos que existen entre los planos cristalinos, además de las interacciones intra e intermoleculares.

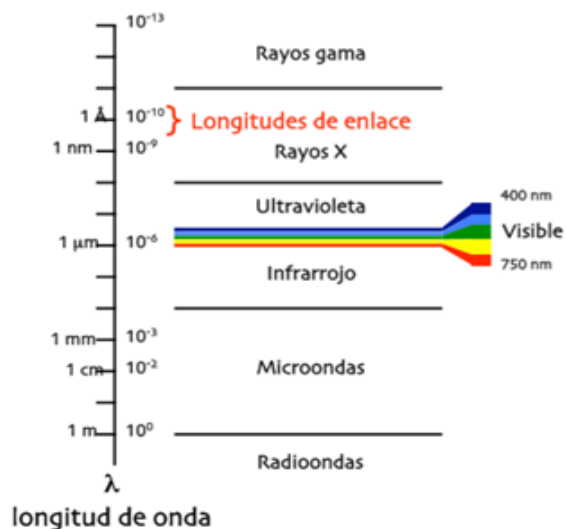


Figura 3.6 Espectro electromagnético

La Difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de los rayos X monocromáticos con una muestra cristalina. Los Rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática dirigida hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg [95]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación (3.4)}$$

Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciado reticular en una muestra cristalina.

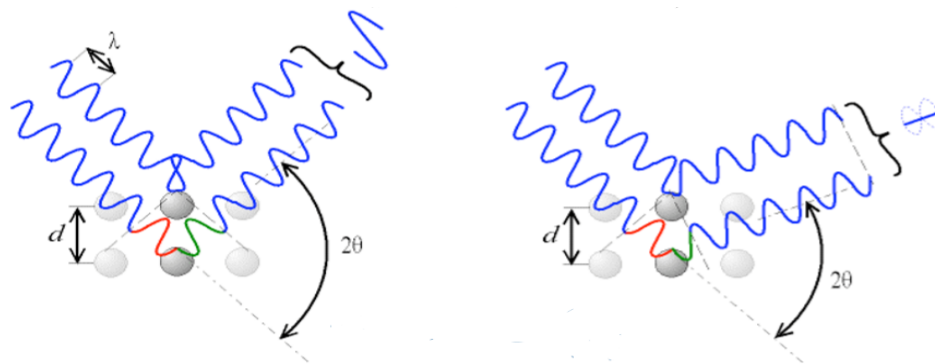


Figura 3.7 Interacción de rayos incidente es una muestra. Modificado de [96]

Los rayos X difractados se detectan, procesan y cuentan. Al escanear la muestra a través de un ángulo 2θ , todas las direcciones posibles de difracción de la red deben alcanzarse debido a la orientación aleatoria del material en polvo. La conversión de los picos de difracción permite la identificación de la muestra a analizar, debido a que cada material tiene un conjunto de espacios únicos. Por lo general, esto se logra mediante la comparación del patrón de difracción obtenido con patrones de referencia estándar.

Además, el ancho de los picos de difracción provee información de las dimensiones de los planos reflectantes. La ecuación de Sherrer (ecuación 3.5) relaciona el tamaño de cristal con el ancho medio de los picos de difracción [23].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación (3.5)}$$

$D =$ tamaño de cristal

$k =$ Factor adimensional de la forma del cristal (0.941)

$\lambda = 0.15406$ nm, correspondiente a la radiación $\text{Cu}\alpha$

$\beta =$ Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra (rad)

$\theta =$ Angulo de incidencia del haz (rad)

La Difracción de Rayos X se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales IIM de la UNAM, en un difractómetro *Bruker D8*, con radiación $\text{Cu}\text{-}\alpha$ de longitud de onda $\lambda=0.15406$ nm, en un intervalo de 10° a 100° en la escala 2θ , con un tamaño de paso de 0.02° y una rapidez de barrido de $1^\circ/\text{min}$.

3.7 Espectroscopia de dispersión RAMAN

La Espectroscopia de dispersión Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información sobre las estructuras moleculares y composición de

materiales [91]. El análisis mediante esta técnica se basa en la dispersión de un haz de luz monocromático por un material al incidir sobre él.

Cuando un haz de luz monocromático (E_0) se irradia sobre las moléculas, las moléculas dispersan la luz. La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la luz incidente, pero alguna fracción de la luz tiene una frecuencia diferente debido a la interacción entre la oscilación de la luz y la vibración molecular [97].

El fenómeno de que la luz se dispersa con el cambio de frecuencia se llama dispersión Raman. Debido a que esta modulación de frecuencia es específica para la vibración molecular y el fotón en el cristal, es posible analizar la composición del material mediante el espectro de luz dispersa Raman.

La luz dispersa Raman contiene información diversa sobre las moléculas de una sustancia. La luz dispersada se separa por longitud de onda, si la luz después de incidir en la molécula tiene la misma longitud de onda que al entrar se denomina luz dispersa Rayleigh y si se detecta un cambio en la longitud de onda se denomina luz dispersa Raman.

Dispersión de la luz en una molécula

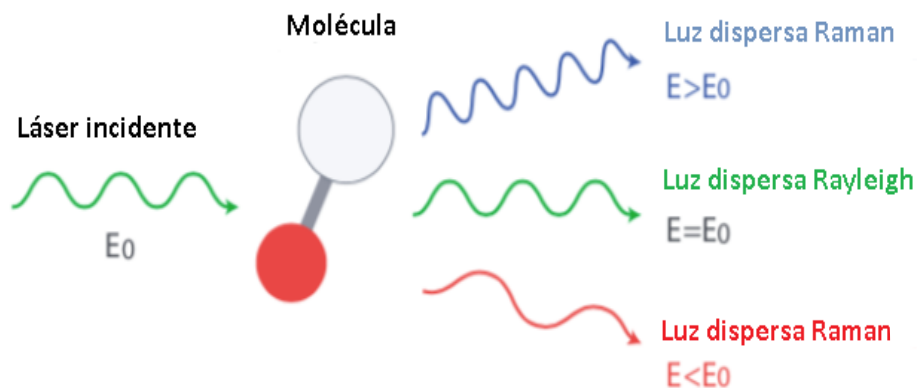


Figura 3.8 Dispersión de la luz en una molécula. Modificado de [97]

La luz dispersa Raman detectada en el lado de longitud de onda más corta que la luz dispersa de Rayleigh se llama línea anti-Stokes, y la detectada en el lado de

longitud de onda más larga se llama línea Stokes. En general, las líneas de Stokes con mayor intensidad se utilizan para análisis.

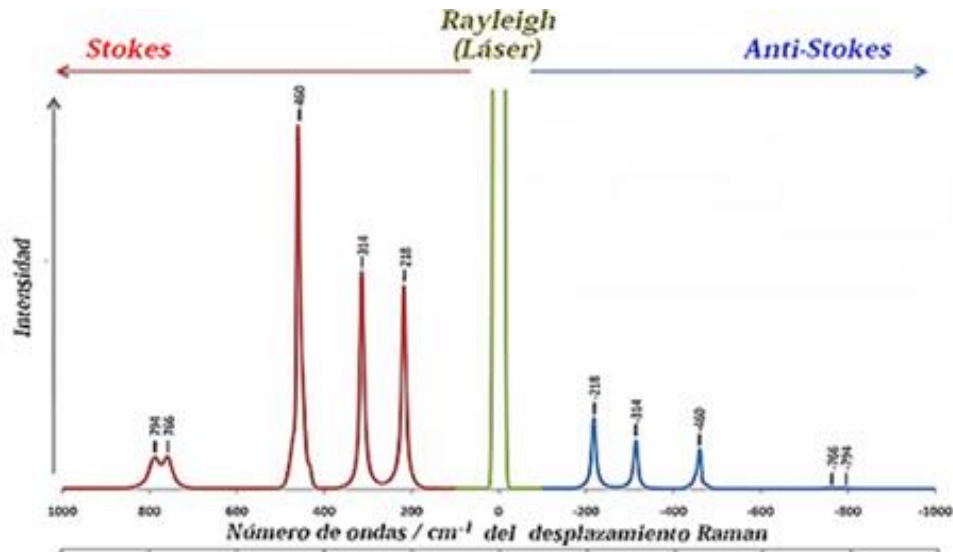


Figura 3.9 Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes [98].

La información de cada longitud de onda dispersa se convierte en número de onda ($1/\lambda$) y se calcula la diferencia con el número de onda de la luz incidente. La diferencia entre los números de onda en el eje horizontal y la intensidad en el eje vertical se llama espectro Raman. Desde el eje horizontal, puede leerse la información de vibración molecular, y desde el eje vertical, puede leerse la intensidad de la señal [97].

Esta técnica de caracterización se realizó en el LUCE del ICAT de la UNAM, en un Microscopio Confocal Raman acoplado a un equipo *AFM Alpha 300AR-WITec*, con un láser de longitud de onda de $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Tabla 3.1 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas para los materiales sintetizados.

Técnica	Información obtenida	Materiales estudiados
Espectroscopia de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado “ICP-MS”	Detección y determinación del porcentaje presente en una muestra (% m/m)	Soportes Impregnados con Na, Ca y modificados con Au y Cu
Adsorción física de N₂	Superficie específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y tamaño de poro promedio(d_p),	Soportes
Reducción a temperatura programada “TPR”	Temperatura de reducción	Soportes y materiales con Au y Cu
Microscopia electrónica de barrido “SEM”	Morfología de la superficie	Soportes
Microscopia electrónica de transmisión “TEM”	Tamaño y distribución de nanopartículas	Catalizadores con Au
Difracción de Rayos X “XRD”	Identificación de las fases presentes, estructura cristalina y tamaño de cristal	Soportes sin impregnar e impregnados con Na y Ca
Espectroscopia de dispersión RAMAN	Estructuras cristalinas	Soportes y catalizadores modificados con Au y Cu

Capítulo 4. Resultados y análisis de resultados

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos mediante las caracterizaciones presentadas en la tabla 3.1, del capítulo 3, la evaluación de la actividad catalítica de los soportes y catalizadores sintetizados en la reacción de oxidación de hollín, además del comportamiento de los NO_x durante la reacción.

Se expondrán los resultados divididos en tres secciones; en la primer sección se presentarán los resultados obtenidos de las caracterizaciones (XRD, adsorción física de N_2 , SEM, ICP-MS, TPR- H_2 , TEM y Raman) para todos los materiales sintetizados, en la segunda sección se explicarán los resultados obtenidos de la evolución catalítica de los catalizadores en la reacción de oxidación de hollín y por último el comportamiento de los NO_x durante la reacción.

4.1 Caracterización de los soportes y catalizadores

4.1.1 Difracción de Rayos X “XRD” de los soportes

Mediante la técnica de XRD se obtuvieron resultados para identificar las especies y fases cristalinas presentes en los soportes sintetizados, además del tamaño de cristal obtenido a partir de la ecuación de Sherrer. Los perfiles característicos para los difractogramas se obtuvieron de acuerdo con la base de datos ICDD.

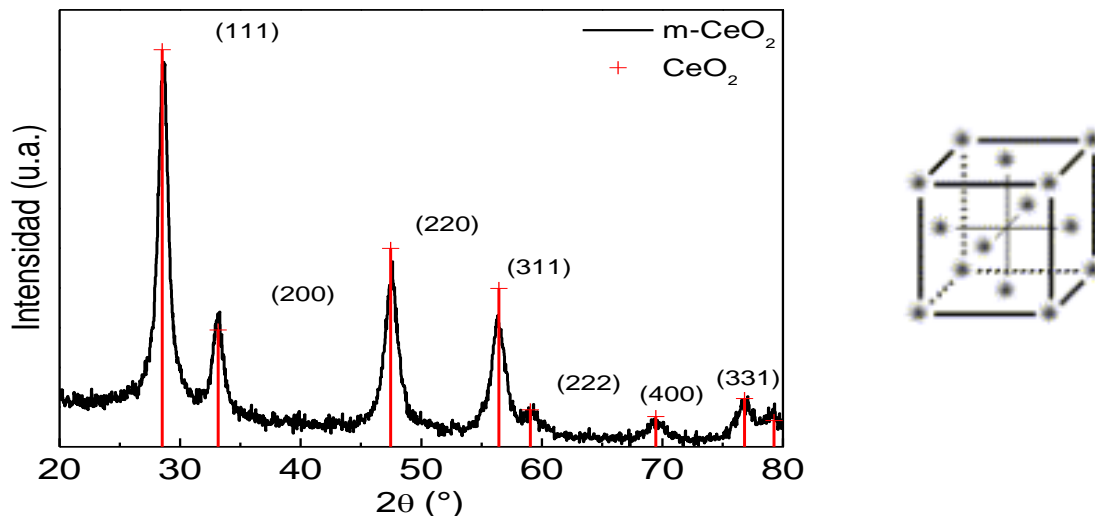


Figura 4.1 Difractograma de rayos X y celda unitaria (FCC) del óxido de cerio sintetizado.

En la figura 4.1 se muestra el difractograma de rayos X del óxido de cerio sintetizado, coincidiendo con el CeO_2 de la ficha 03-065-5923. Con base en la ficha cristalográfica del CeO_2 se obtuvo que tiene una estructura cúbica centrada en la cara (FCC), $a = b = c = 5.404 \text{ \AA}$.

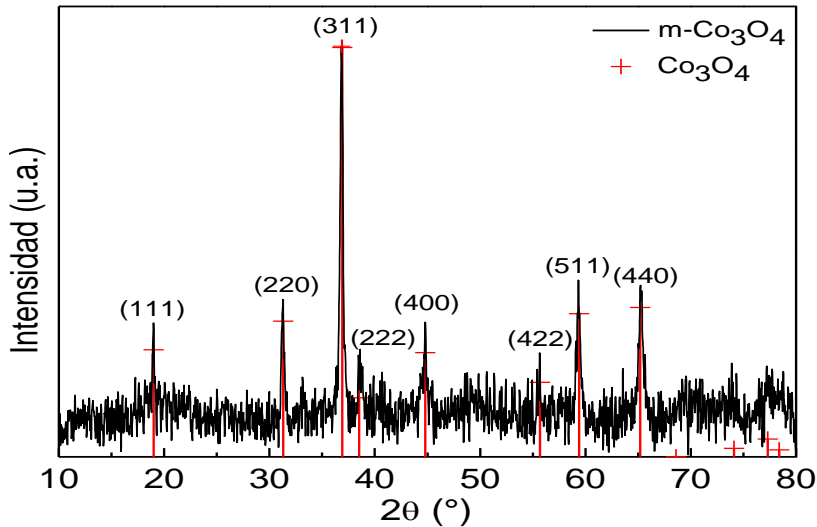


Figura 4.2 Difractograma de rayos X y celda unitaria (FCC) del óxido de cobalto sintetizado.

El difractograma de rayos X del óxido de cobalto sintetizado (figura 4.2) muestra los picos cristalinos característicos del Co_3O_4 de acuerdo con la ficha cristalográfica 042-1467. Se obtuvo que el Co_3O_4 sintetizado tiene una estructura cúbica centrada en la cara (FCC), $a = b = c = 8.083 \text{ \AA}$.

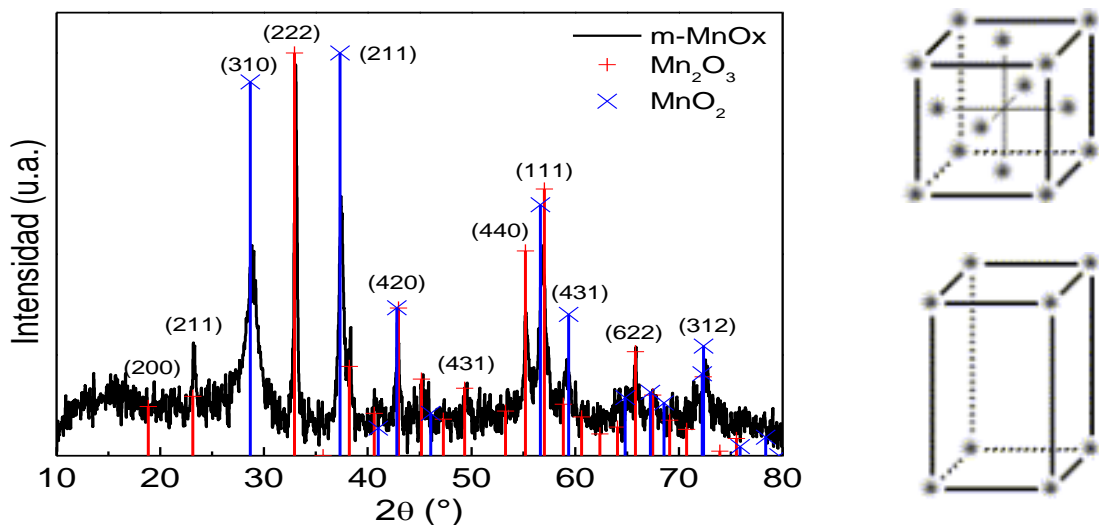


Figura 4.3 Difractograma de rayos X y celdas unitarias (FCC), (TP) del óxido de manganeso sintetizado.

El difractograma de rayos X del óxido de manganeso sintetizado (figura 4.3) muestra los picos característicos que coinciden con las fases cristalinas de Mn_2O_3 y MnO_2 de acuerdo con la ficha 041-1442, 024-0735 respectivamente. Se obtuvo que el MnO_x sintetizado se encuentra en dos fases, una correspondiente a Mn^{4+} (pirolusita) tetragonal simple (TP), $a = b = 9.785 \text{ \AA}$, $c = 2.863 \text{ \AA}$ y otra correspondiente a Mn^{3+} (bixbyíta) cúbica centrada en la cara (FCC), $a = b = c = 9.409 \text{ \AA}$.

Tabla 4.1 Resultados obtenidos mediante XRD y tamaño de cristal.

Soporte	Fase presente	Estructura cristalina	Tamaño de cristal (nm)
m-CeO ₂	Ce ⁴⁺	Cúbica (FCC)	8.29
m-Co ₃ O ₄	Co ²⁺ , Co ³⁺	Cúbica (FCC)	27.78
m-MnO _x	Mn ⁴⁺	Tetragonal (TP)	34.13
	Mn ³⁺	Cúbica (FCC)	6.61

4.1.2 Adsorción física de N₂

Mediante la adsorción física de N₂ se obtuvo la superficie específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y tamaño de poro promedio (d_p) de los soportes sintetizados. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Propiedades obtenidas mediante adsorción de N₂ de los soporte sintetizados.

Material	$S_{BET} (m^2 * g^{-1})$	Volumen de poro ($cm^3 * g^{-1}$)	Tamaño de poro promedio (nm)
m-CeO ₂	103	0.30	11.70
m-Co ₃ O ₄	82	0.14	6.80
m-MnO _x	37	0.21	22.70

Con base en los resultados de la tabla 4.2 se identificó que el soporte con mayor superficie específica es m-CeO₂ ($S_{BET}=103 \text{ m}^2/\text{g}$). Esto podría ser indicio de que el soporte “m-CeO₂” presentará mayor resistencia a la sinterización, además mejorará la dispersión de la fase activa. Lo que podría generar mejores rendimientos catalíticos [15]. Para el m-Co₃O₄ se obtuvo una superficie específica de $S_{BET}=82 \text{ m}^2/\text{g}$ y para el soporte m-MnO_x un valor de $S_{BET}=37 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo el menor valor de superficie específica en los soportes sintetizados.

Además, se podría inferir cierta relación entre el tamaño de cristal discutido en XRD, ya que, a mayor tamaño de cristal menor superficie específica. En la tabla 4.1 se observa que para m-Co₃O₄ y m-MnO_x la superficie específica es menor debido al aumento de tamaño de cristal de las fases presentes, mientras que para el soporte m-CeO₂ la disminución del tamaño de cristal trae consigo el aumento de la superficie específica.

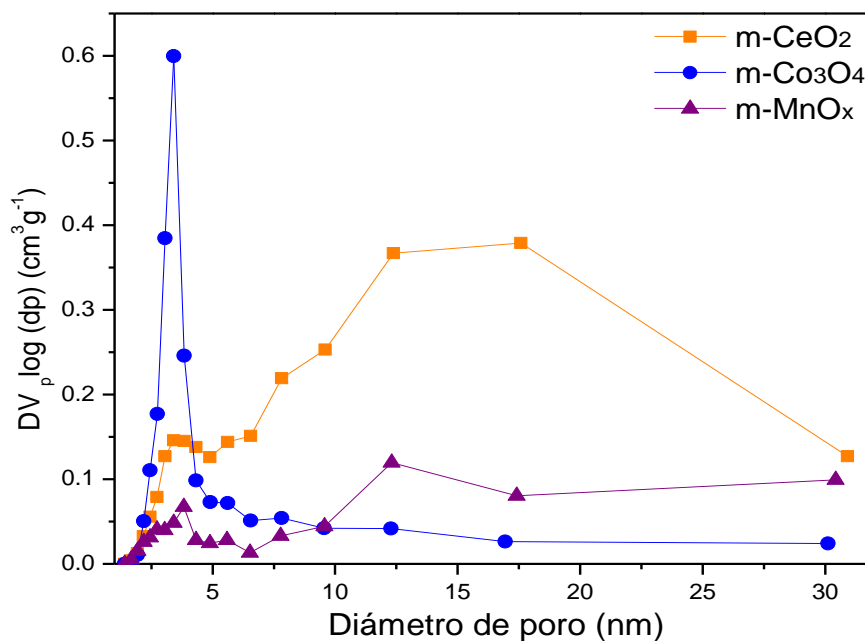


Figura 4.4 Distribución de tamaño de poro de los óxidos metálicos sintetizados.

En la figura 4.4 se muestra la distribución de tamaño de poro de los soportes sintetizados. Donde m-Co₃O₄ tiene una distribución monomodal con un máximo bien definido ($\approx 3.4 \text{ nm}$), por lo que se infiere que el tamaño de poro es más homogéneo

en este soporte y una distribución sin picos bien definidos para m-CeO₂ y m-MnO_x, lo que sugiere una estructura de poros compleja para estos dos soportes.

De acuerdo con el tamaño promedio de poro se observa que los tres soportes sintetizados son materiales mesoporosos, ya que, se encuentran en el intervalo correspondiente de $2 \leq d_p \leq 50$ nm [15].

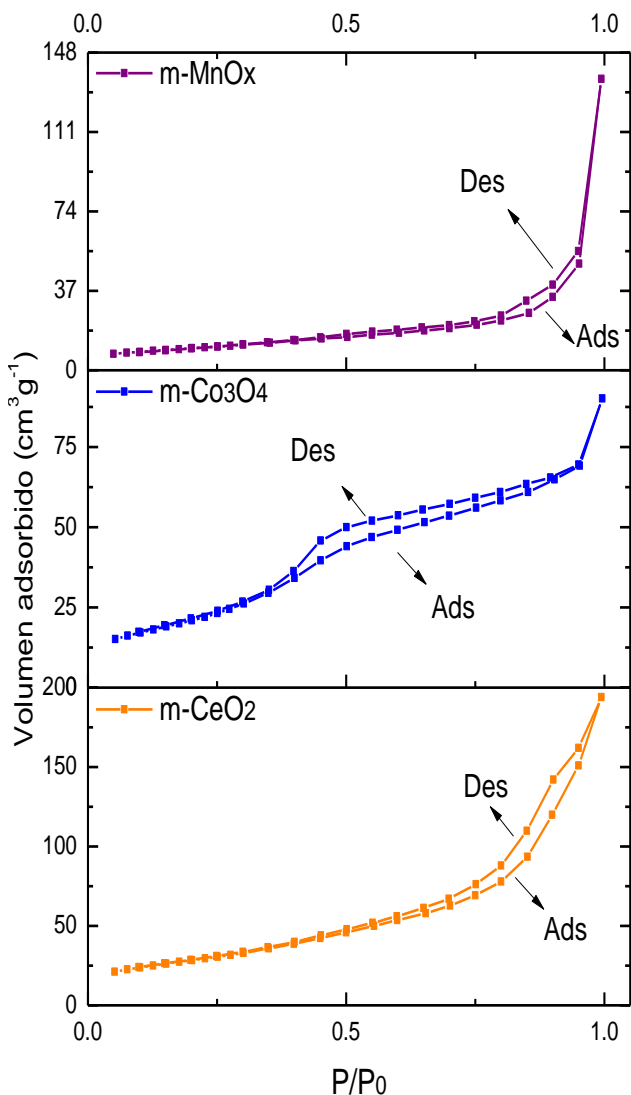


Figura 4.5 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes sintetizados.

En la figura 4.5 se muestran las isothermas de adsorción-desorción correspondientes a los soportes sintetizados. Para los tres materiales se observan isothermas de Tipo IV de acuerdo con la clasificación IUPAC [99].

Las isothermas Tipo IV son las más comunes y corresponden a la adsorción en materiales mesoporosos. Donde el resultado en la disparidad en la línea de adsorción y desorción es debido a que el gas se desorbe y sale de los poros a presiones más bajas a la que se adsorbió (efecto de histéresis) [99].

En la figura 4.5 también se observa la cantidad de volumen de gas adsorbido por el soporte, donde el m-CeO₂ adsorbe la mayor cantidad de nitrógeno (~194 cm³/g), seguido por m-MnO_x (~136 cm³/g) y finalmente m-Co₃O₄ (~90 cm³/g).

4.1.3 Microscopia electrónica de barrido “SEM”

Mediante la técnica SEM se obtuvieron resultados sobre la morfología y topografía de la superficie de los soportes sintetizados. En la figura 4.6 se observa el m-CeO₂ sintetizado, en la micrografía se observa que este soporte está compuesto por nano cúmulos homogéneos y una estructura porosa similar a una esponja.

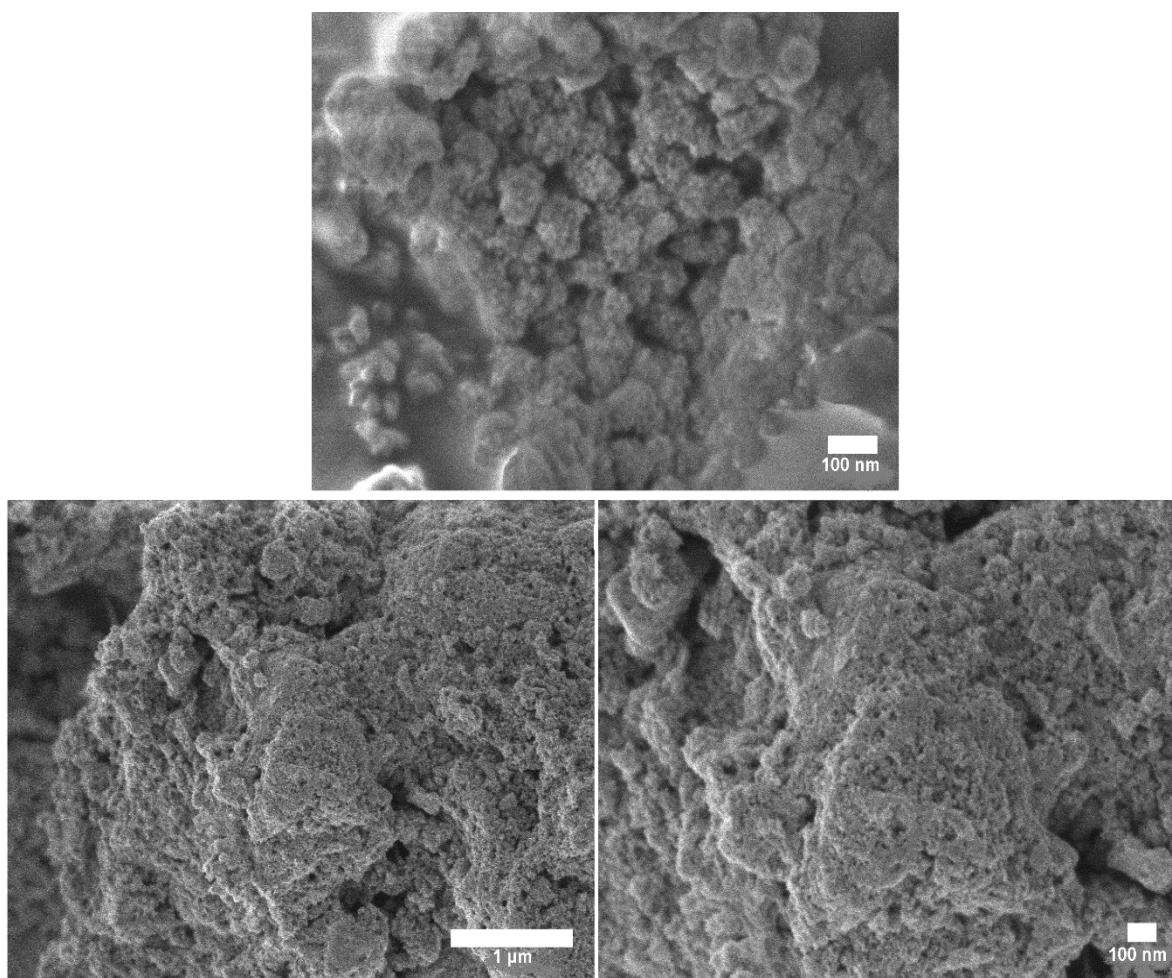


Figura 4.6. Micrografías SEM obtenidas del óxido de cerio sintetizado.

También se percibe que existen distintos tamaños de poros, lo que concuerda con la figura 4.4, donde se obtiene que la distribución de tamaño de poro no es homogénea. Comparado con los otros soportes sintetizados en m-CeO₂ la

superficie específica es mayor (tabla 4.2) lo que concuerda con la alta porosidad del material.

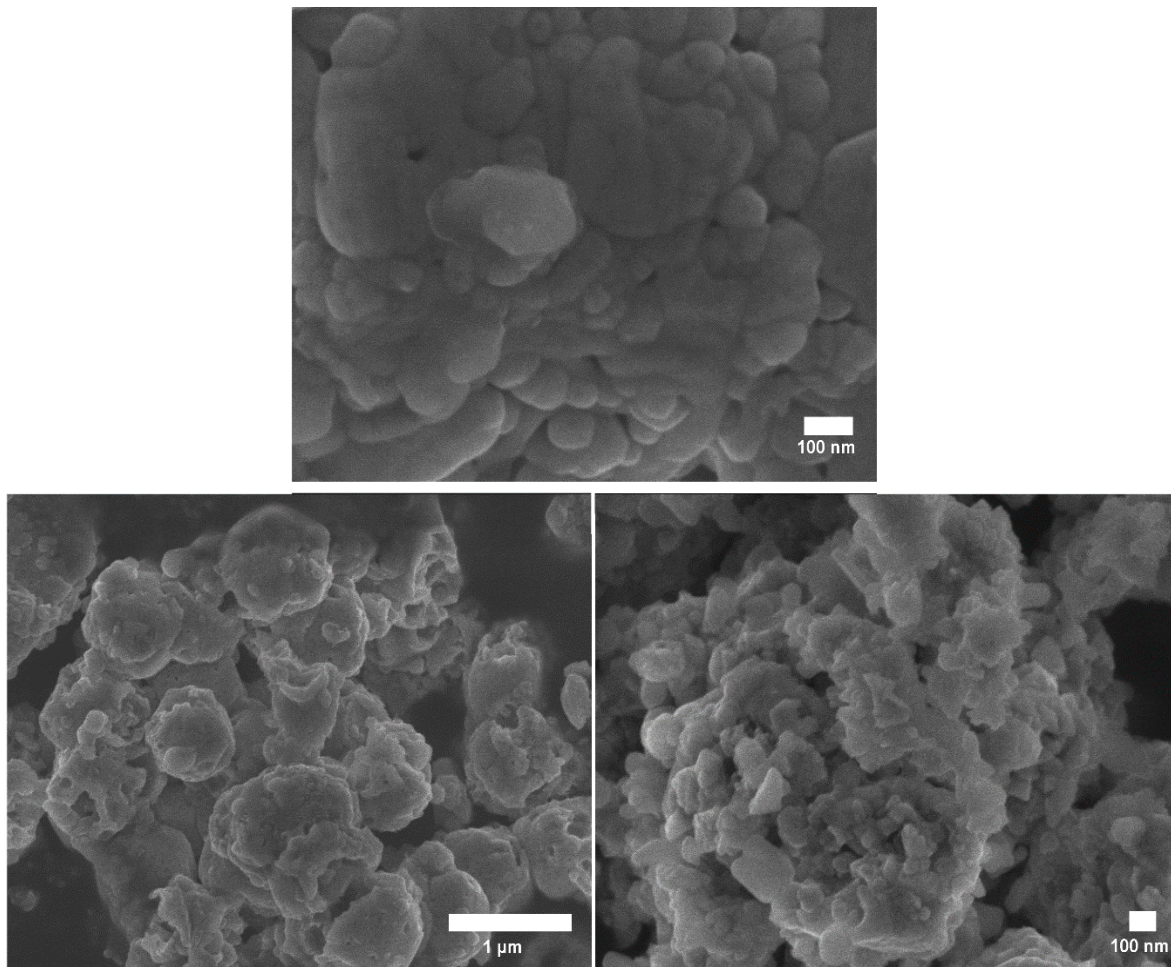


Figura 4.7. Micrografías SEM obtenidas del óxido de cobalto sintetizado.

En la figura 4.7 se muestran las micrografías obtenidas del soporte $m\text{-Co}_3\text{O}_4$ sintetizado, se nota una estructura nanogranular, con menor porosidad que el $m\text{-CeO}_2$, asimismo, se aprecian aglomerados de cristales sobrepuestos.

También se aprecia que los cristales están mayormente definidos, además se observa que los poros tienen un tamaño más homogénea, lo que concuerda con lo obtenido en la figura 4.4, donde se observa una tendencia monomodal en la distribución de los poros.

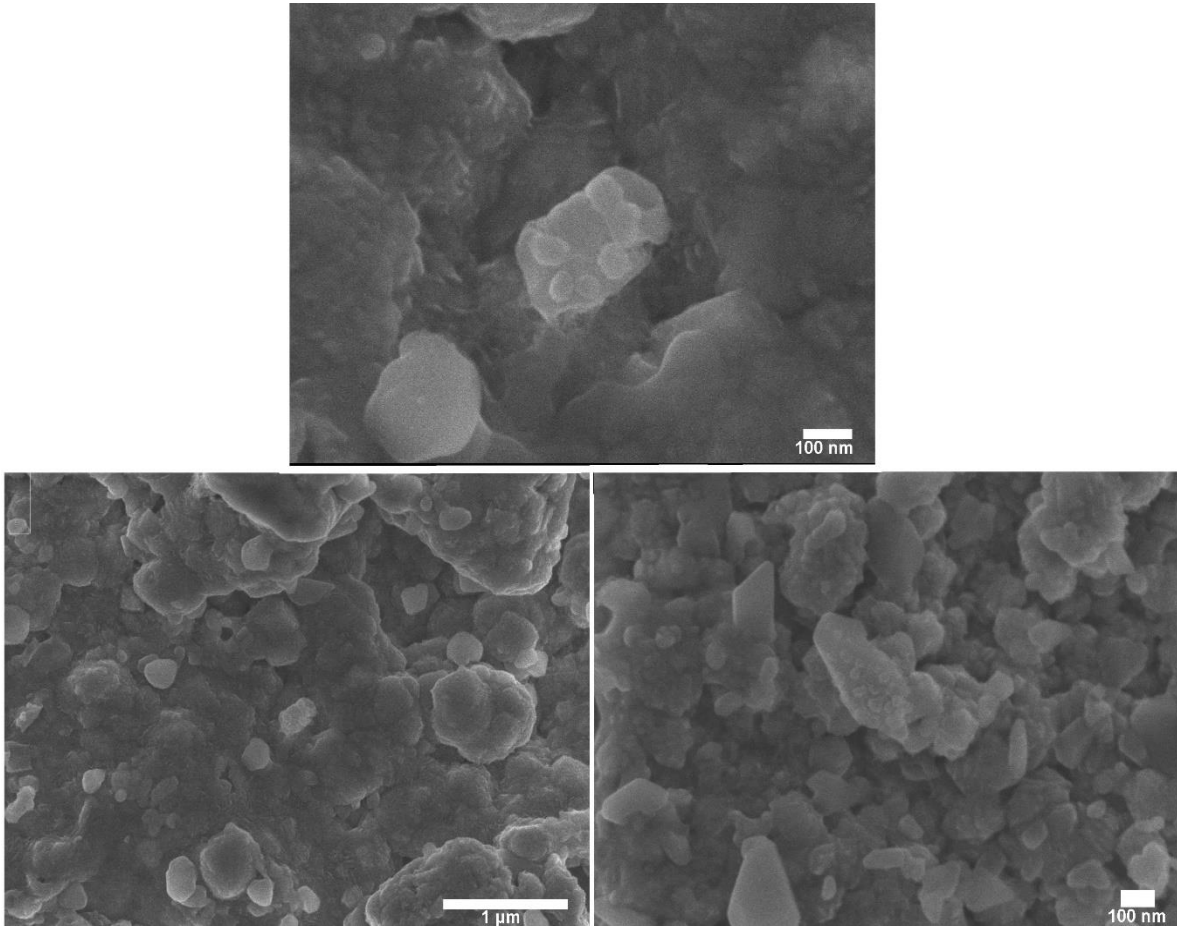


Figura 4.8 Micrografías SEM obtenidas del óxido de manganeso sintetizado.

En la figura 4.8 se muestran las micrografías obtenidas para el soporte $m\text{-MnO}_x$, donde se observa una estructura nanogranular no porosa, lo que coincide con los resultados de superficie específica, siendo el soporte con menor superficie específica (tabla 4.2).

Además, se observan aglomerados grandes y sobre ellos pequeños cristales, los cuales podrían confirmar las dos distintas fases presentes en el soporte $m\text{-MnO}_x$, siendo los aglomerados grandes los cristales de la fase mayoritaria (MnO_2) y los pequeños cristales sobre los aglomerados la fase Mn_2O_3 minoritaria.

4.1.4 Espectroscopia de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado “ICP-MS” de los soportes modificados con sodio y calcio

Mediante esta técnica se determinó la concentración en %m/m de calcio y sodio impregnado en los soportes sintetizados.

Tabla 4.3 Resultados experimentales obtenidos por ICP-MS para los soportes impregnados con calcio y sodio.

Sal (Ca o Na) /soporte	Carga teórica (%m/m)	Carga experimental (%m/m)
Ca/m- CeO ₂	3	2.53
Ca/m- CeO ₂	5	4.70
Ca/m- CeO ₂	7	6.97
Na/m- CeO ₂	3	3.70
Na/m- CeO ₂	5	5.76
Na/m- CeO ₂	7	6.76
Ca/m-Co ₃ O ₄	3	2.47
Ca/m- Co ₃ O ₄	5	5.34
Ca/m- Co ₃ O ₄	7	6.11
Na/m- Co ₃ O ₄	3	3.61
Na/m- Co ₃ O ₄	5	5.94
Na/m- Co ₃ O ₄	7	6.42
Ca/m-MnO _x	3	2.69
Ca/m-MnO _x	5	4.35
Ca/m-MnO _x	7	6.30
Na/m-MnO _x	3	3.24
Na/m-MnO _x	5	5.40
Na/m-MnO _x	7	6.93

En la tabla 4.3 se observan los porcentajes teóricos y experimentales obtenidos mediante ICP-MS para los soportes impregnados con sodio y calcio. Se observa que los porcentajes de ambas sales difieren a los teóricos, esto podría explicarse debido a la precisión que tiene la impregnación incipiente o a la pérdida de la disolución en el transcurso de la síntesis (ej. por adsorción en el crisol utilizado).

La impregnación incipiente es un método clásico de preparación de catalizadores; sin embargo, tiene la desventaja de que se tiene muy poco control de la manera en que interacciona el precursor metálico con el soporte [100]. Lo que puede llevar a la

formación de aglomerados y una mala dispersión de la sal sobre el soporte generando así sitios en los cuales haya mayor o menor presencia del promotor.

4.1.5 Difracción de Rayos X “XRD” de los soportes modificados con sodio y calcio

Mediante la técnica de XRD se obtuvieron resultados para identificar las especies y fases cristalinas en las que se encontraban impregnados el sodio y calcio en los soportes. En las figuras 4.9-4.11 se muestra el difractograma de rayos X de los soportes sintetizados impregnados con sodio (a) y calcio (b) respectivamente.

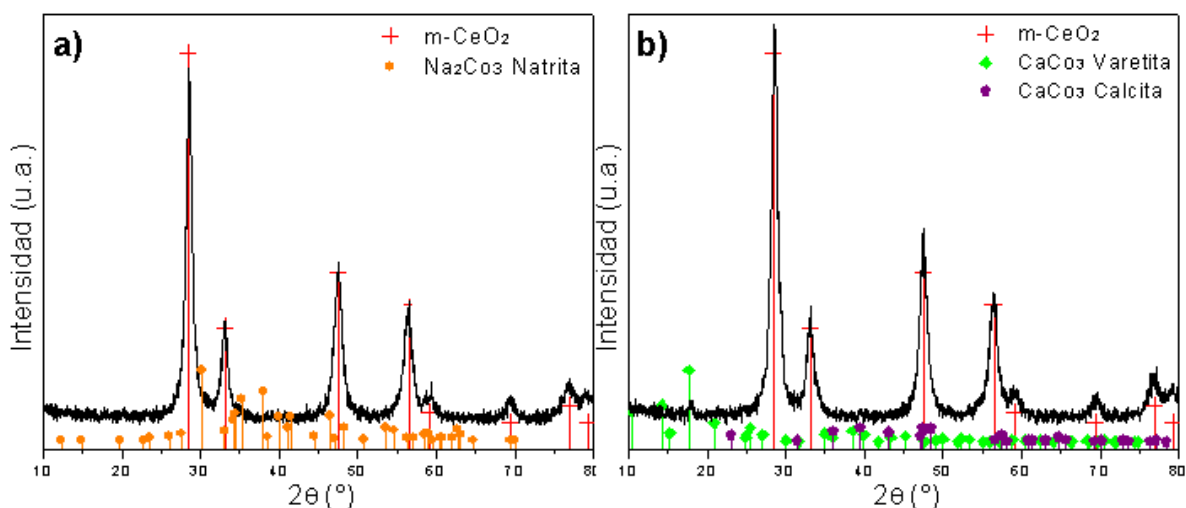


Figura 4.9. Difractograma de rayos X del soporte m-CeO₂ impregnado con a) sodio, b) calcio.

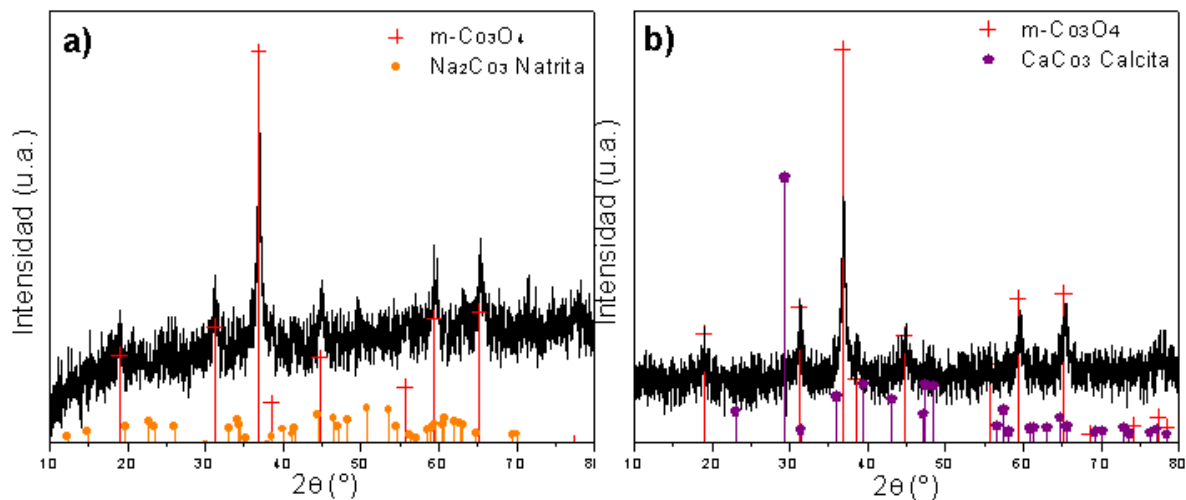


Figura 4.10. Difractograma de rayos X del soporte m-Co₃O₄ impregnado con a) sodio, b) calcio.

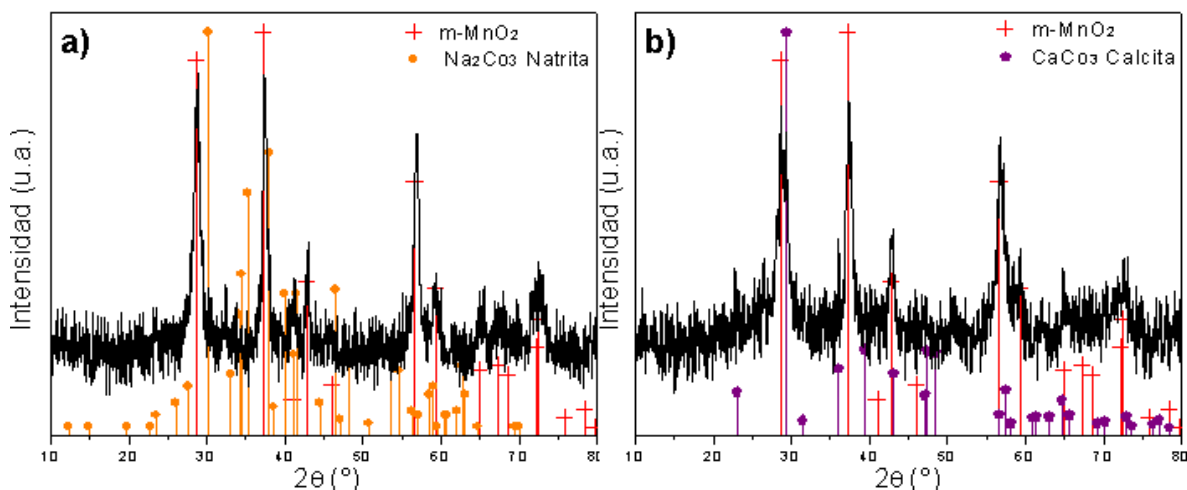


Figura 4.11 Difractograma de rayos X del soporte m-MnO_x impregnado con a) sodio, b) calcio.

El difractograma característico de los tres soportes no cambió significativamente (ver sección 4.1.1). Se obtuvo de acuerdo con la ficha cristalográfica 037-0451 que el sodio se encuentra impregnado como Na₂CO₃ “natrita” con estructura monoclinica simple $a = 8.906 \text{ \AA}$, $b = 5.238 \text{ \AA}$, $c = 6.045 \text{ \AA}$ en los tres soportes.

Por otra parte, el calcio se encuentra en dos fases, como CaCO₃ “varetita” con estructura hexagonal $a = b = 7.148 \text{ \AA}$, $c = 16.949 \text{ \AA}$ de acuerdo con la ficha 072-1616 y CaCO₃ “calcita” con estructura hexagonal $a = b = 4.994 \text{ \AA}$, $c = 17.081 \text{ \AA}$ de acuerdo a la ficha 072-1937 en el caso del m-CeO₂; para los soportes m-Co₃O₄, y m-MnO_x se obtuvo sólo la presencia de CaCO₃ “calcita” con estructura hexagonal.

4.1.6 Espectroscopia de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado “ICP-MS” de los catalizadores modificados con oro y cobre

Mediante esta técnica se determinó la concentración en %m/m de sodio, oro y cobre depositados en los soportes sintetizados. En la tabla 4.4 se observan los porcentajes teóricos y experimentales obtenidos mediante ICP-MS para los soportes depositados con Au-Na y Cu-Na.

La composición teórica establecida de oro fue de 2% (%m/m) y para los catalizadores con presencia de cobre se estableció una carga teórica de 6 (%m/m). El contenido experimental de oro y cobre es menor al teórico, lo que puede deberse a una mala dispersión de las nanopartículas en los soportes, también podría deberse a que durante la síntesis se depositó una cantidad menor de oro en la

superficie del soporte, quedando un pequeño porcentaje del metal suspendido en la disolución en que se sintetizó o por pérdida durante los lavados para eliminar los precursores metálicos.

Tabla 4.4 Resultados experimentales obtenidos por ICP-MS para los soportes depositados con oro y cobre.

Catalizador	Carga teórica (%m/m)	Carga experimental (%m/m)	Carga teórica (%m/m)	Carga experimental (%m/m)
Au-Na/m-CeO ₂	2	1.97	7	6.80
Au-Na/m-Co ₃ O ₄	2	1.75	7	6.90
Au-Na/m-MnOx	2	1.69	7	6.25
Cu-Na/m-CeO ₂	6	5.48	7	6.25
Cu-Na/m-Co ₃ O ₄	6	5.69	7	6.59
Cu-Na/m-MnOx	6	5.74	7	6.92

4.1.7 Reducción a temperatura programada “TPR-H₂”

Mediante la técnica de TPR con H₂, se estudiaron los principales eventos de reducción de los soportes y de las especies metálicas oxidadas (Cu y Au) presentes en los catalizadores sintetizados. Cabe señalar que los catalizadores fueron evaluados sin algún tratamiento previo.

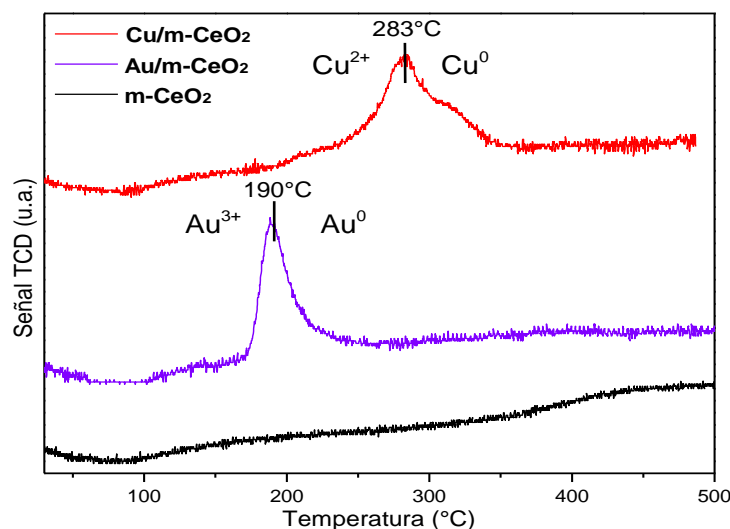
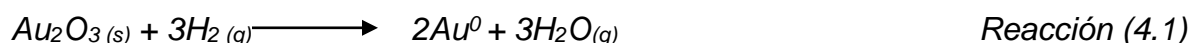


Figura 4.12 Termogramas de reducción del m-CeO₂ en presencia de Au y Cu.

En la figura 4.12 se observan los picos de reducción para los catalizadores soportados en m-CeO₂. Para el soporte (línea negra) no se aprecian algún pico atribuido a su reducción, esto debido a que generalmente el intervalo de reducción se encuentra entre ~425-525 °C atribuido a la reducción de las capas superficiales de Ce⁴⁺ (reducción superficial) y un segundo intervalo ~800 °C que se origina por la reducción del Ce⁴⁺ de las capas internas (reducción de bulto) [41,101].

El catalizador monometálico en presencia de Au (línea azul) muestra un pico de reducción único con un máximo en ~190 °C, la reducción comienza en ~173 °C y finaliza en ~225°C que se asigna a la reducción de la especie Au³⁺ a Au⁰, de acuerdo con la reacción [102]:



En el catalizador monometálico en presencia de Cu (línea roja) se observa un único pico de reducción atribuido a la reducción de especies de Cu²⁺ a Cu⁰, la reducción comienza en ~236 °C y culmina en ~337 °C. De acuerdo con varios resultados experimentales [39, 103] la reducción entre 200-400 °C es debido a partículas de CuO dispersas que interactúan con la superficie de la ceria.



Además, en la disminución del pico de reducción del cobre se logra observar un hombro en ~312 °C, que se atribuye a la interacción del cobre con la ceria, llevando a cabo la reducción del Ce⁴⁺ a Ce³⁺ de la superficie del soporte [103].

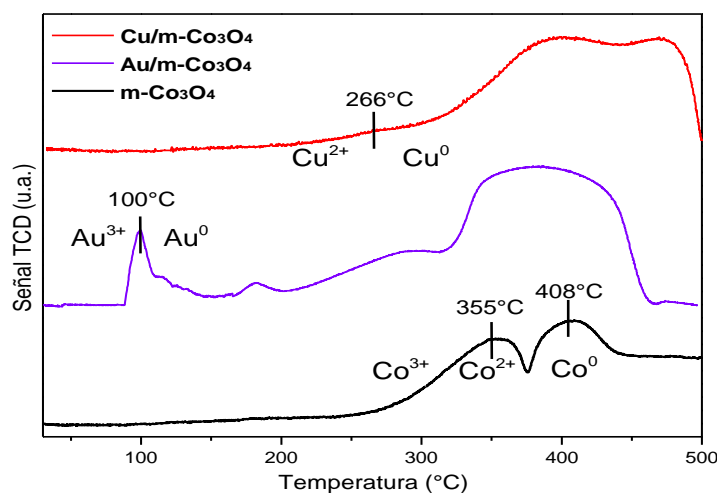
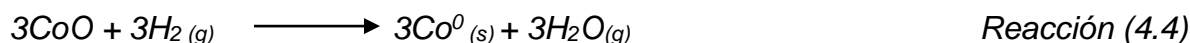
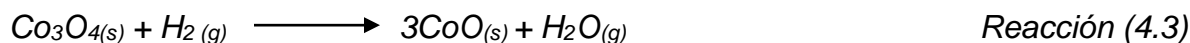


Figura 4.13 Termogramas de reducción del m-Co₃O₄ en presencia de Au y Cu.

En la figura 4.13 se observan los picos de reducción para las nanopartículas soportadas en m-Co₃O₄. Para el soporte (línea negra) se aprecian dos procesos de reducción escalonados. De acuerdo con la literatura el primer pico con un máximo en ~355 °C asignado a la reducción de la especie Co³⁺ a Co²⁺, mientras que el segundo pico con un máximo en ~408 °C se atribuye al proceso de reducción de la especie Co²⁺ a Co⁰, siguiendo las siguientes reacciones consecutivas [12, 104, 105]:



En el caso del catalizador monometálico en presencia de Au (línea azul) muestra un pico de reducción con un máximo en ~100 °C, la reducción comienza en ~88 °C y finaliza en ~144°C que se asigna a la reducción de la especie Au³⁺ a Au⁰, de acuerdo con la reacción 4.1.

Para el catalizador monometálico en presencia de Cu (línea roja) se observa un hombro atribuido a la reducción de especies de Cu²⁺ a Cu⁰ (reacción 4.2), la reducción tiene un máximo en ~266°C y es debido a partículas de CuO dispersas que interaccionan con la superficie del soporte de cobalto [106].

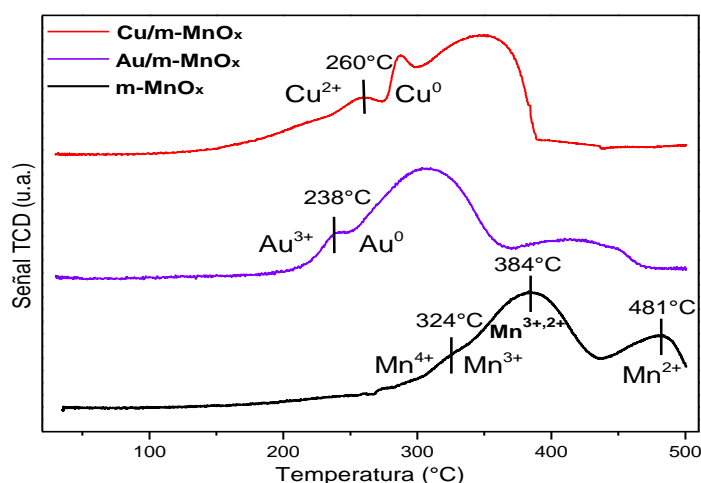
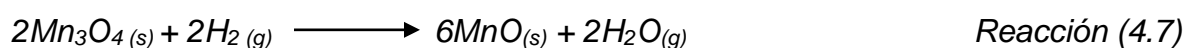
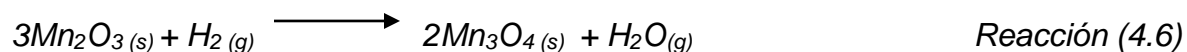
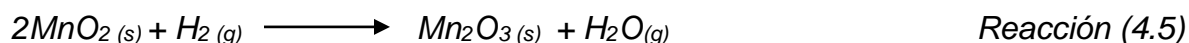


Figura 4.14. Termogramas de reducción del m-MnO_x en presencia de Au y Cu.

En la figura 4.14 se pueden observar los picos de reducción para las especies soportadas en m-MnO_x. Para el soporte (línea negra) se aprecian tres procesos de reducción escalonados. Con base en la literatura el primer pico con máximo en ~324

°C atribuido a la reducción de la especie Mn^{4+} a Mn^{3+} , el segundo pico con máximo en ~ 384 °C se asignó a la reducción de la especie Mn^{3+} a $Mn^{3+,2+}$ donde el manganeso está presente en dos estados de oxidación y un último pico asignado a la reducción de la especie $Mn^{3+,2+}$ a Mn^{2+} con un máximo en ~ 481 °C, siguiendo la reacciones consecutivas [33, 54, 107]:



El catalizador monometálico en presencia de Au (línea azul) muestra un intervalo de reducción con un máximo en ~ 238 °C atribuido a la reducción de la especie Au^{3+} a Au^0 en el soporte de acuerdo con la reacción 4.1. La presencia de oro en el catalizador muestra un desplazamiento a temperaturas de reducción más bajas de las especies de manganeso presentes, esto debido a la interacción entre las nanopartículas de oro y el soporte.

Para el caso del catalizador monometálico en presencia de Cu (línea roja) se observa un pico de reducción ~ 260 °C escalonado atribuido a la reducción de especies de Cu^{2+} a Cu^0 de acuerdo con la reacción 4.2. La reducción a esta temperatura indica que las partículas pequeñas del cobre se encuentran dispersas sobre la superficie del soporte [108].

4.1.8 Microscopia electrónica STEM-HAADF

Para observar los catalizadores mediante STEM-HAADF, los materiales fueron sometidos previamente a un tratamiento térmico de activación en un flujo de aire a temperatura programada con el objetivo de general la fase activa del catalizador, en este caso las nanopartículas (NP) de oro depositadas. Los electrones colectados en el detector HAADF muestran un contraste debido al número atómico (Z), en el que las regiones con un número atómico más alto aparecen más brillantes en la imagen.

En las figuras 4.15-4.17 se muestran las micrografías STEM-HAADF y los histogramas correspondientes a la distribución de tamaño de NP de los catalizadores con oro sintetizados. En tamaño promedio de las NP (d), se determinó mediante el análisis de las micrografías STEM-HAADF, observando las NP gracias al contraste que generan. En la tabla 4.5 se reporta el diámetro de NP promedio (d) y la desviación estándar (σ).

Tabla 4.5 Tamaño promedio de NP (d) y desviación estándar (σ) de los catalizadores con oro sintetizados.

Material	d (nm)	σ (nm)
Au/m-CeO ₂	5.6	0.66
Au/m-Co ₃ O ₄	4.9	1.06
Au/m-MnO _x	4.9	1.08

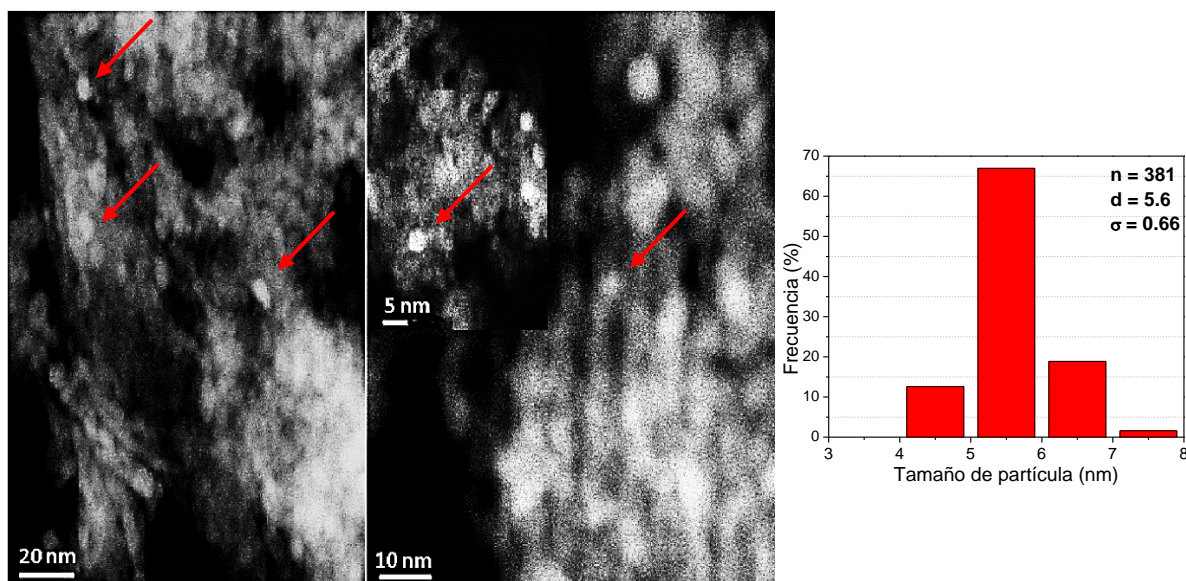


Figura 4.15 Micrografías STEM-HAADF e histograma de distribución de tamaño de partículas correspondiente al catalizador Au/m-CeO₂.

Las nanopartículas soportadas en m-CeO₂ (figura 4.15), presentan el mayor tamaño promedio (5.6 nm) respecto a las NP soportadas en los otros dos óxidos, pero la distribución de tamaño de NP menor (i.e. una menor desviación estándar) comparado con los otros catalizadores sintetizados. Esta tendencia indica que el tamaño de nanopartícula es más homogéneo y no oscila tanto con respecto al promedio.

En la micrografía STEM-HAADF (figura 4.15), se pueden observar las NP de oro dispersadas en el soporte de ceria, las NP tienen una morfología semiesférica. De acuerdo con el histograma correspondiente a este catalizador el tamaño promedio de las nanopartículas es de 5.6 nm, con tamaños que oscilan entre 4-8 nm.

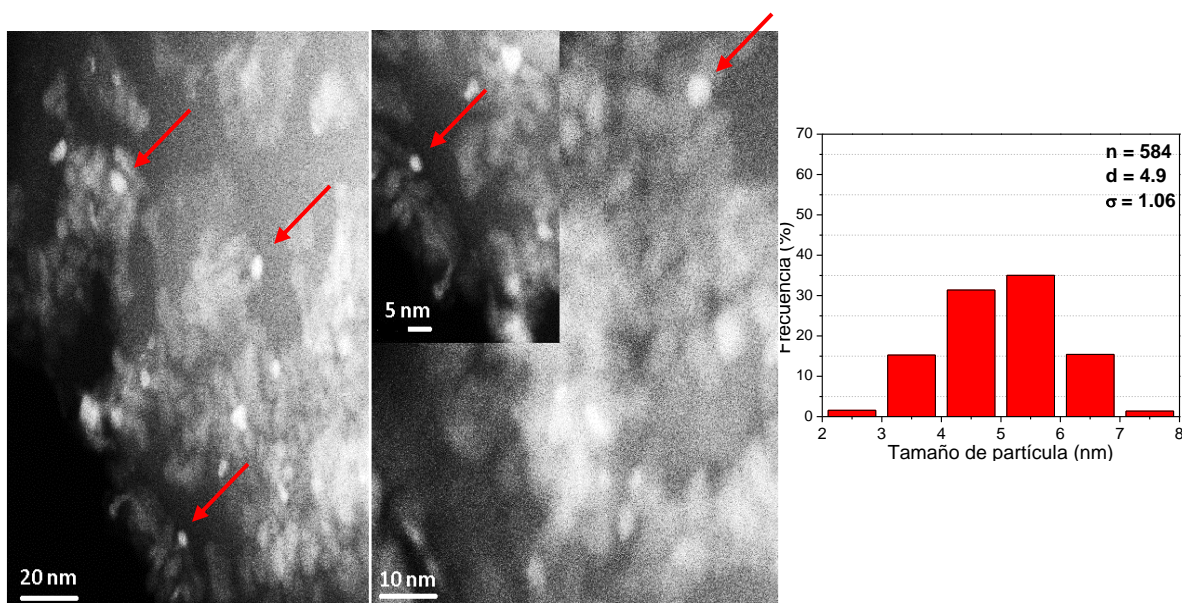


Figura 4.16 Micrografías STEM-HAADF e histograma de distribución de tamaño de partículas correspondiente al catalizador Au/m-Co₃O₄.

Para las nanopartículas soportadas sobre m-Co₃O₄ (figura 4.16), se observa un tamaño promedio de 4.9 nm y un valor de desviación estándar más alto (>1 nm), lo que indica una distribución de tamaño de NP más amplio.

En el histograma correspondiente a este catalizador se asevera lo previamente mencionado, ya que se observa que existen tamaños de nanopartículas que van desde 2 nm a 8 nm. En la micrografía STEM-HAADF (figura 4.16), se puede

observar aglomerados de las NP dispersadas en el soporte, las NP tienen una morfología semiesférica.

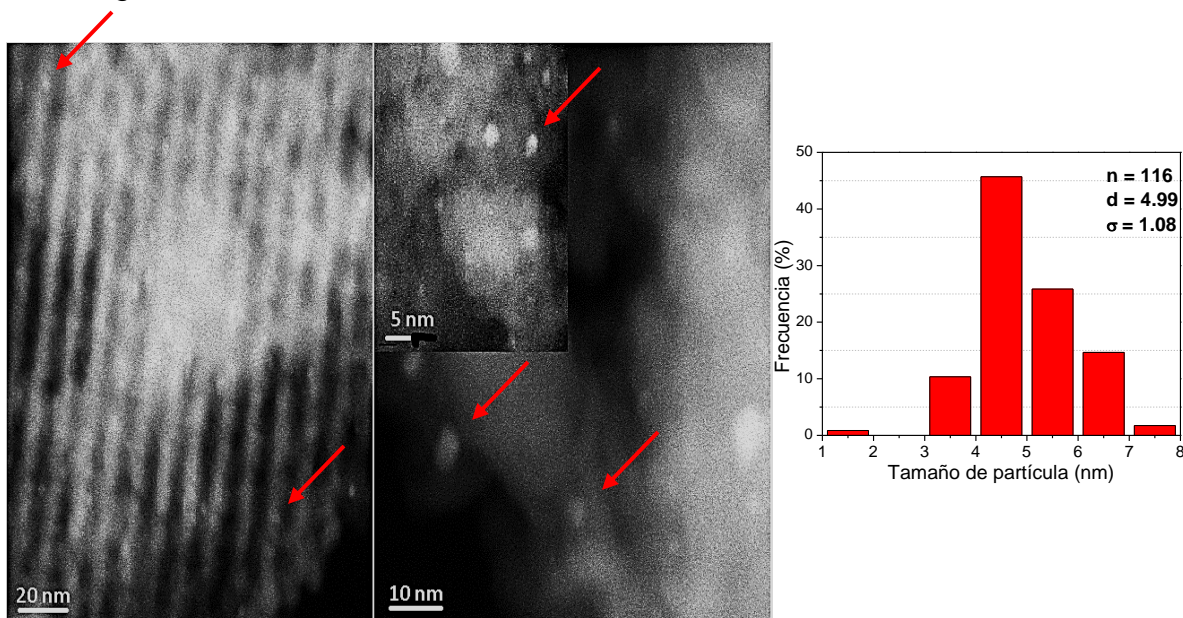


Figura 4.17 Micrografías STEM-HAADF e histograma de distribución de tamaño de partículas correspondiente al catalizador Au/m-MnO_x.

En la micrografía STEM-HAADF (figura 4.17), se observan las NP de oro, donde se aprecia mejor dispersión de las nanopartículas comparado con las de los otros soportes, las NP tienen una morfología semiesférica.

Las nanopartículas soportadas sobre m-MnO_x (figura 4.17), presentan un tamaño promedio de 4.9 nm y el valor de desviación estándar más alto de los tres catalizadores, lo que indica una distribución de tamaño de NP más amplia. En el histograma correspondiente a este catalizador se confirma que existen tamaños de nanopartículas que van desde 1 nm a 8 nm.

4.1.9 Espectroscopia de dispersión RAMAN

La espectroscopia Raman se utilizó para confirmar las estructuras cristalinas de los soportes y observar el efecto que tuvo agregar cobre y oro en ellos. En las figuras 4.18-4.20 se muestran los espectros Raman de los catalizadores sintetizados.

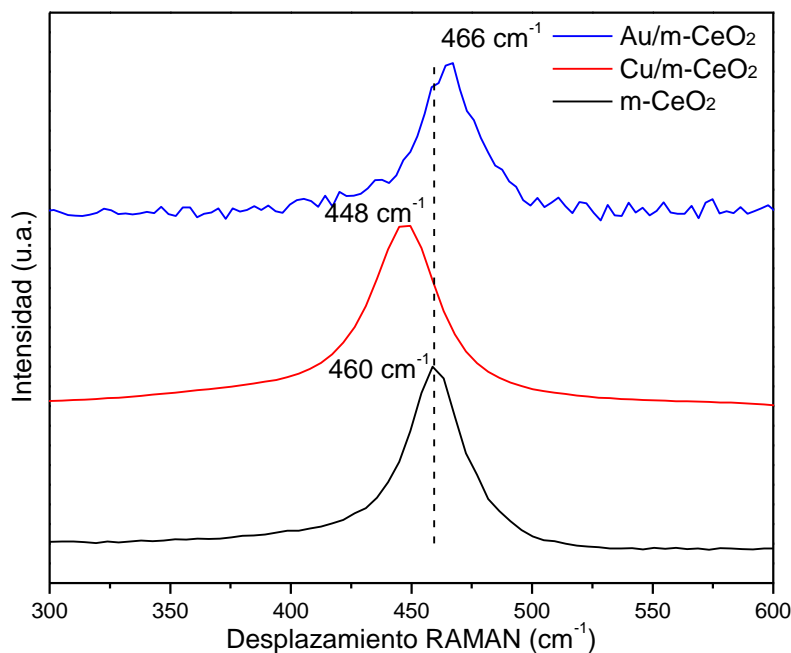


Figura 4.18 Espectros Raman del m-CeO₂ en presencia de Au y Cu.

Los espectros Raman correspondientes a los catalizadores basados en m-CeO₂ (figura 4.18) muestran una banda principal localizada en $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$. Según la literatura esta banda corresponde a la vibración causada por la estructura tipo fluorita Ce-O₈ del soporte [46, 109], lo cual coincide con resultados obtenidos mediante XRD.

Asimismo, esta banda presenta un ligero desplazamiento del valor característico de la banda principal del CeO₂ a un valor más bajo ($\sim 448 \text{ cm}^{-1}$), lo que sugiere que el cobre interacciona con la red cristalina del m-CeO₂. De igual forma la banda principal del CeO₂ presenta un corrimiento hacia un valor más alto ($\sim 466 \text{ cm}^{-1}$) que sugiere la interacción entre el oro presente y la red cristalina del m-CeO₂.

Se podría inferir que, al adicionar cobre u oro al soporte, se promueve la formación de defectos estructurales, lo cual podría ayudar al soporte a crear vacancias de oxígeno debido a la inserción de estos dos metales [40, 103].

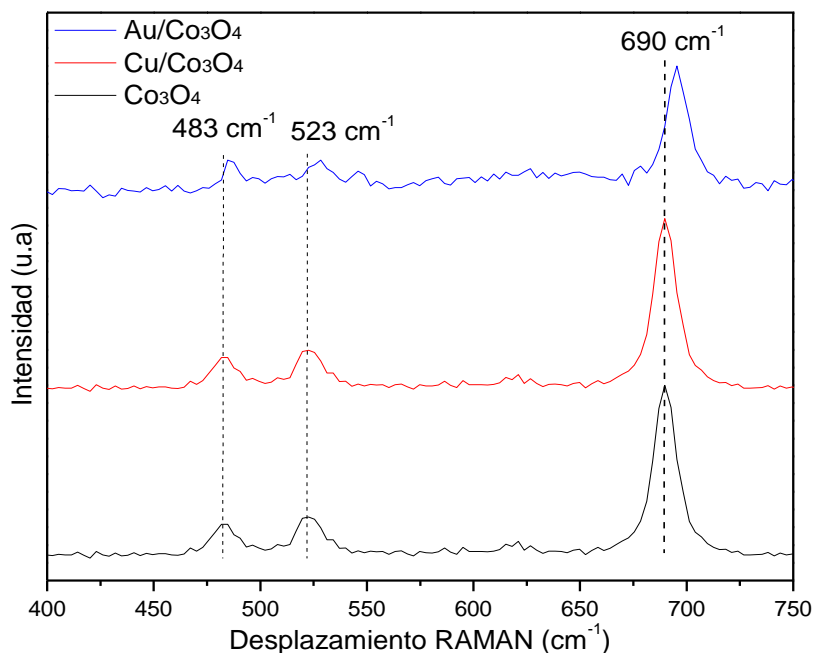


Figura 4.19 Espectros Raman del m-Co₃O₄ en presencia de Au y Cu.

En el espectro Raman correspondientes a los catalizadores basados en m-Co₃O₄ (figura 4.19) se aprecian distintas bandas principales localizadas en ~483 cm⁻¹, ~523 cm⁻¹ y 690 cm⁻¹. Según la literatura estas bandas corresponden a la vibración causada por la estructura tipo espinela Co²⁺Co³⁺-O₄ del soporte [12], lo cual coincide con lo reportado en XRD.

En el caso del catalizador en presencia de cobre no se aprecian desplazamiento de las bandas principales, lo que podría indicar que el cobre está sobre la superficie del soporte y no causó cambios en la red cristalina del m-Co₃O₄. También estas bandas principales presentan ligeros corrimientos hacia valores más altos (~487 cm⁻¹), (~529 cm⁻¹) y (~696 cm⁻¹) respectivamente, lo cual sugiere la interacción entre el oro presente y la red cristalina del m-Co₃O₄ causando defectos estructurales en ella [47].

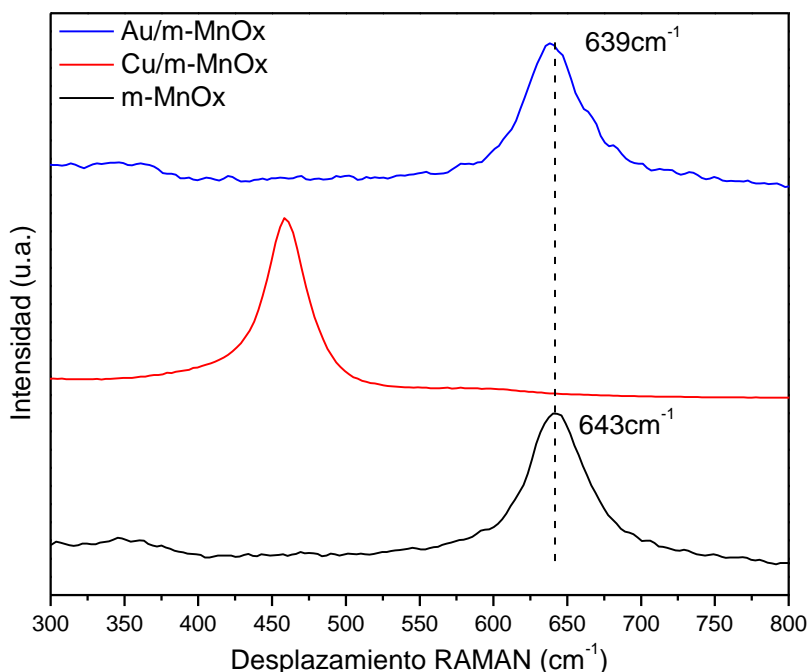


Figura 4.20 Espectros Raman del m-MnO_x en presencia de Au y Cu.

Los espectros Raman correspondientes a los catalizadores basados en m-MnO_x (figura 4.20) muestran una banda principal localizada en $\sim 643 \text{ cm}^{-1}$. Según la literatura esta banda principal corresponde a la vibración causada por una estructura tipo rutilo Mn^{4+}O_6 octaédrico de la fase MnO_2 del soporte. En el espectro no se observan picos característicos relacionados con la fase Mn_2O_3 denotada en XRD, posiblemente debido a que es la fase minoritaria en este soporte [112].

Por otro lado, en el catalizador con presencia de cobre se observa un desplazamiento hacia valores más bajos ($\sim 460 \text{ cm}^{-1}$). Este desplazamiento sugiere que el cobre interacciona con la red cristalina del m-MnO_x [54]. Para el catalizador con oro se aprecia un ligero desplazamiento hacia un valor más bajo ($\sim 639 \text{ cm}^{-1}$) aunque no es muy drástico comparado con el catalizador con cobre, pero sugiere que el oro agregado no interacciona fuertemente con la red cristalina del m-MnO_x, sino que se encuentra principalmente en la superficie del soporte.

4.2 Evaluación de la actividad catalítica en la reacción de oxidación de hollín

4.2.1 Evaluación de la actividad catalítica de los soportes

La actividad catalítica de los soportes y catalizadores impregnados con Na, Ca y dopados con Au y Cu fue evaluada por medio de la reacción de oxidación de hollín a temperatura programada, en presencia de aire y NO_x . El sistema reaccionante es complejo, debido a que involucra la presencia de dos fases sólidas (catalizador-hollín), y dos fases gaseosas (aire- NO_x), además se tiene la influencia del tipo de contacto entre hollín-catalizador.

De acuerdo con lo mencionado en la sección 1.9 el tipo de contacto tiene un papel relevante en la oxidación de hollín, en este caso la reacción se realizó en contacto fuerte, aunque este tipo de contacto se aleja de las condiciones reales de combustión de hollín. Se realizó de esta manera, ya que se ha reportado que proporciona mayores velocidades de reacción y la oxidación ocurre a más baja temperatura respecto al contacto débil [110, 111].

Asimismo, se ha demostrado que la velocidad de reacción aumenta durante la oxidación de hollín en particular a conversiones altas, lo que demuestra que el hollín se vuelve progresivamente más reactivo [24]. Debido a este cambio en las tasas de combustión con el grado de conversión de hollín, los parámetros cinéticos (rapidez de reacción, energía de activación y factor preexponencial), que son la mejor manera de comparar el rendimiento de los catalizadores en la mayoría de las reacciones catalizadas, sólo serían válidos para condiciones de combustión de hollín muy particulares.

Esta desventaja ha motivado que, en la mayoría de las investigaciones dedicadas al estudio de catalizadores de combustión de hollín, la manera de comparar el rendimiento sea mediante la T_{50} que es la temperatura requerida para la combustión del 50% de hollín.

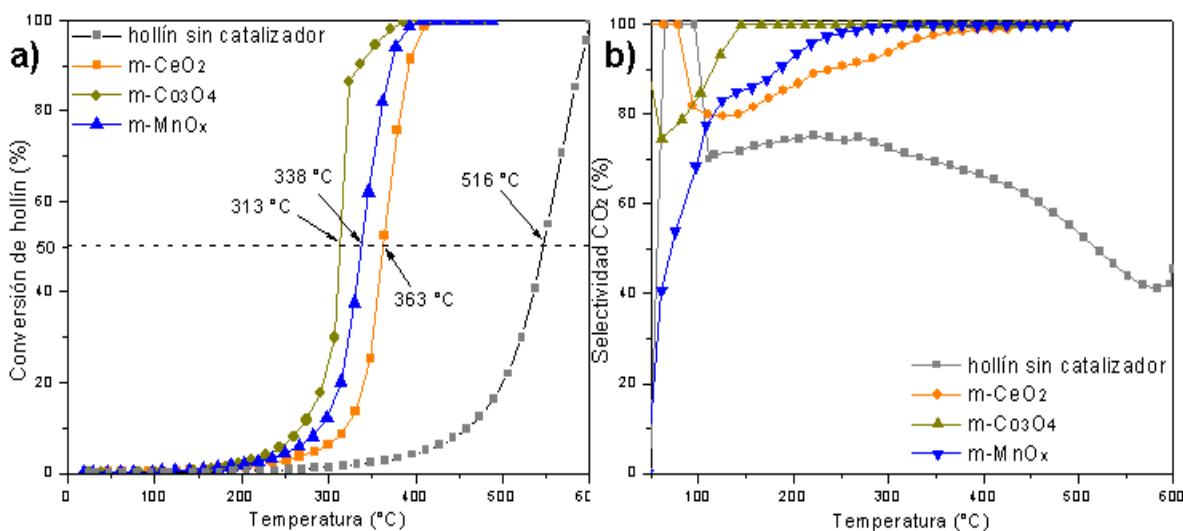


Figura 4.21 a) Conversión de hollín en función de la temperatura de reacción de los soportes sintetizados, b) Selectividad hacia la formación de CO₂ en función de la temperatura de reacción.

En la figura 4.21, a) se observan las curvas de conversión de hollín con respecto a la temperatura correspondientes a los soportes sintetizados. Se observa que el mejor desempeño catalítico lo presentó el soporte m-Co₃O₄ disminuyendo en ~203 °C la T₅₀ con respecto al proceso de combustión de hollín sin catalizador. Seguido de m-MnO_x con una disminución en la T₅₀ ~178 °C y por último el m-CeO₂ disminuyendo ~153 °C la T₅₀, teniendo una brecha en la T₅₀ entre el mejor y peor material de ~50 °C.

A pesar de que los tres soportes pueden oscilar entre diferentes estados de oxidación resalta el comportamiento del soporte a base de cobalto, esto podría deberse a que posee mayor capacidad para oxidar la molécula de NO y promover la formación de NO₂ que favorece el proceso de oxidación a menor temperatura, lo que trae consigo un aumento en la actividad catalítica.

El mejor desempeño presentado por m-Co₃O₄ también podría ser atribuido a que es un óxido con valencia mixta dentro de la red cristalina (presencia de iones Co³⁺ y Co²⁺), siendo los cationes Co³⁺ las especies más activas para las reacciones de oxidación, además, favorecen la adsorción de oxígeno y estimulan la formación de oxígeno activo. Asimismo, los iones Co³⁺ favorecen la oxidación de NO que resulta en la formación de más NO₂.

En la figura 4.21, b) se observa que al incrementar la temperatura de reacción disminuye la selectividad hacia la formación de CO_2 en el caso del hollín sin catalizar. Caso contrario a la reacción catalizada donde al incrementar la temperatura aumenta la selectividad hacia CO_2 en todos los materiales, siendo el $\text{m-Co}_3\text{O}_4$ el material que favorece desde menor temperatura ($\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$) una selectividad completa hacia la formación de CO_2 .

4.2.2 Evaluación de la actividad catalítica de los soportes impregnados con calcio y sodio

La actividad catalítica de los soportes impregnados con calcio y sodio fue evaluada para la reacción de oxidación de hollín a temperatura programada, en presencia de aire y óxidos de nitrógeno (NO_x).

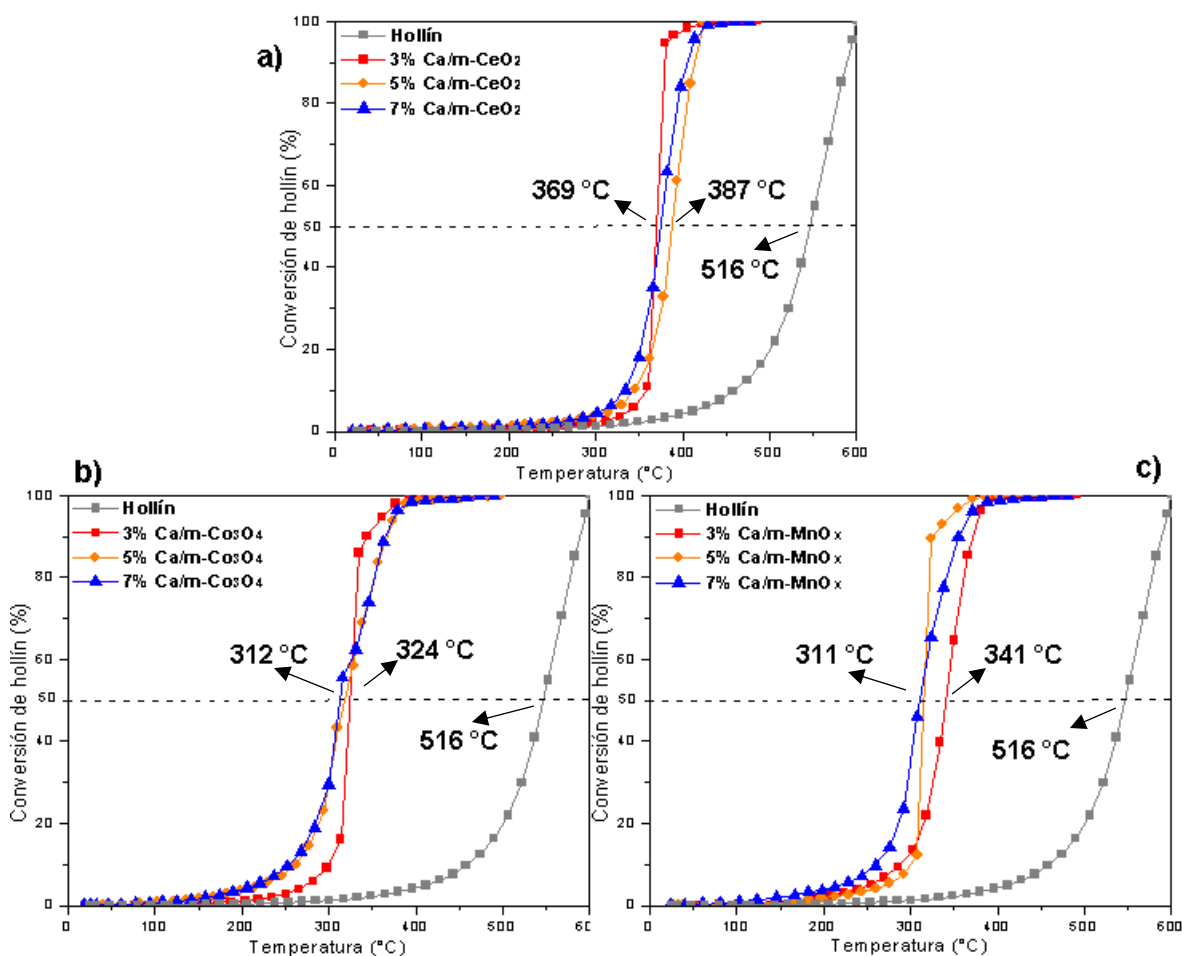


Figura 4.22 Conversión de hollín en función de la temperatura de reacción, de los soportes impregnados con calcio, a) Ca/m-CeO_2 , b) $\text{Ca/m-Co}_3\text{O}_4$, c) Ca/m-MnO_x .

En la figura 4.22 se muestran las curvas de conversión de hollín con respecto a la temperatura correspondientes a los soportes impregnados con calcio, en a) se aprecia que la menor cantidad de calcio impregnada 3% (m/m) en el soporte m-CeO₂ proporciona la mayor disminución de la T₅₀~147 °C con respecto a la combustión de hollín no catalizada. En b) se observa que la disminución máxima en la T₅₀ ~204 °C está dada por la mayor cantidad impregnada de calcio 7% (m/m) en el soporte m-Co₃O₄. Finalmente, en c) se observa que la mayor disminución en la T₅₀~215 °C está dada por la mayor cantidad impregnada de calcio 7% (m/m) en el soporte m-MnO_x.

Tabla 4.6. T₅₀ (° C) de los materiales impregnados con calcio.

Ca (%m/m)	m-CeO ₂	m-Co ₃ O ₄	m-MnO _x
-	363	313	338
3	369	324	341
5	374	318	316
7	387	312	301

En la tabla 4.6 se muestran la T₅₀ que presentaron los distintos porcentajes de calcio impregnados en los soportes. Se aprecia que el impacto en la T₅₀ al impregnar calcio no es notorio, incluso en el soporte m-CeO₂ la T₅₀ aumenta conforme aumenta la cantidad de calcio.

Para los soportes m-Co₃O₄, m-MnO_x se nota que el aumentar la cantidad de calcio la T₅₀ disminuye, teniendo mayor impacto en m-MnO_x. En ambos casos se podría inferir que al continuar aumentando la cantidad de calcio la T₅₀ disminuiría en mayor cantidad hasta encontrar el porcentaje óptimo.

En este caso la mayor disminución en la T₅₀ (~215 °C) la obtuvo el soporte de manganeso impregnado con 7% (m/m), por lo tanto, es el material con calcio que presentó mejor desempeño catalítico para llevar a cabo la oxidación de hollín.

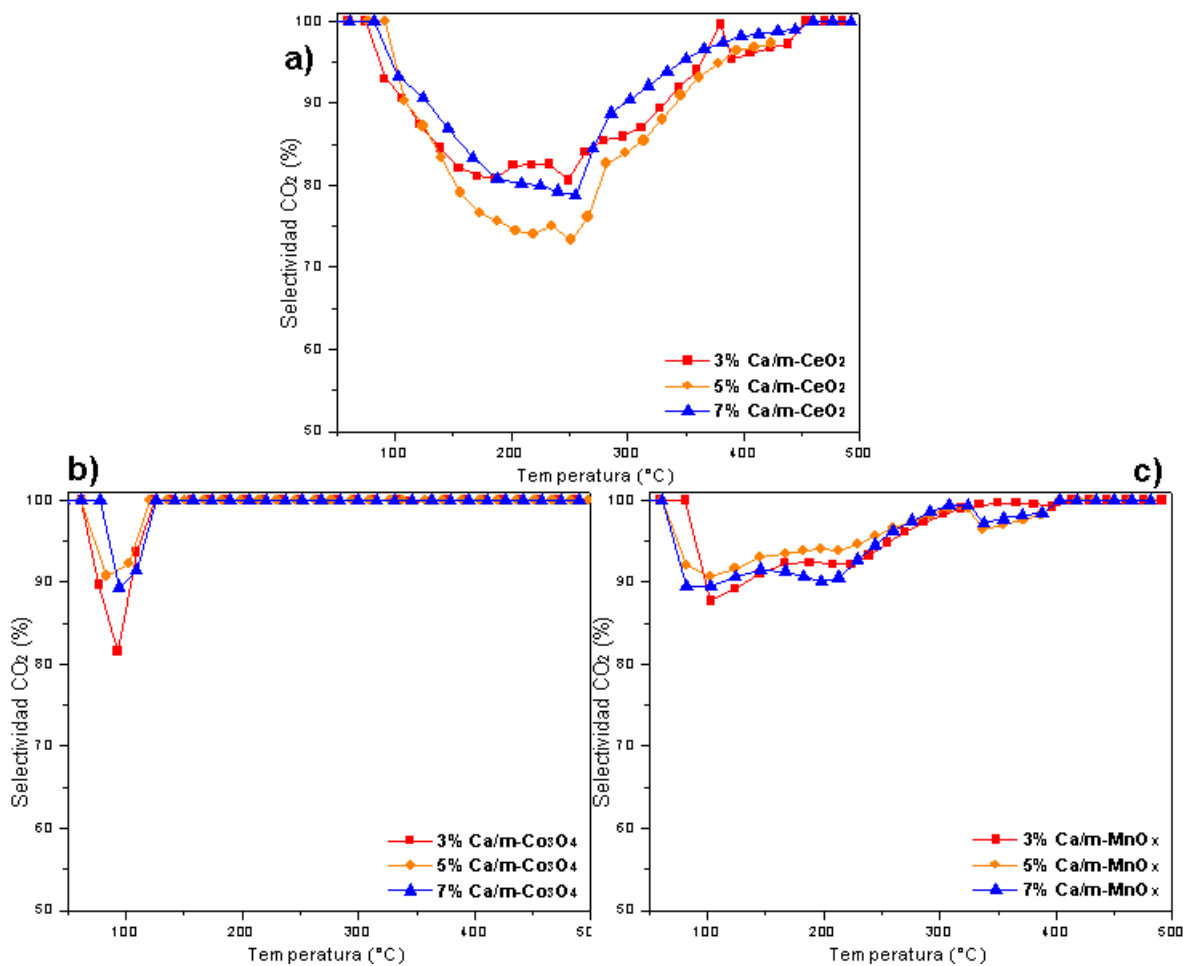


Figura 4.23 Selectividad hacia la formación de CO₂ en función de la temperatura de reacción de los soportes impregnados con calcio, a) Ca/m-CeO₂, b) Ca/m-Co₃O₄, c) Ca/m-MnO_x.

En la figura 4.23 se muestra la selectividad hacia la formación CO₂ en función de la temperatura de reacción, se aprecia que para cada soporte existe cierta tendencia, que no cambia notoriamente con el porcentaje impregnado con calcio.

Se observa que los catalizadores soportados en m-CeO₂ (figura 4.23, a) no son selectivos hacia CO₂ en un amplio rango de temperatura donde entre ~200-250 °C se obtienen los menores valores de selectividad (70-80%) y siendo selectivos completamente sólo al final de la reacción. Para los materiales soportados en m-Co₃O₄ (figura 4.23, b) se observa solamente la disminución de la selectividad hacia CO₂ alrededor de 100 °C y siendo completa en el resto de la reacción. En los catalizadores soportados en m-MnO_x (figura 4.23 c) se observa que la selectividad

disminuye al iniciar la reacción valores entre 85-90% y posteriormente incrementa conforme aumenta la temperatura de reacción, siendo completamente selectivos hacia CO₂ después de ~400 °C.

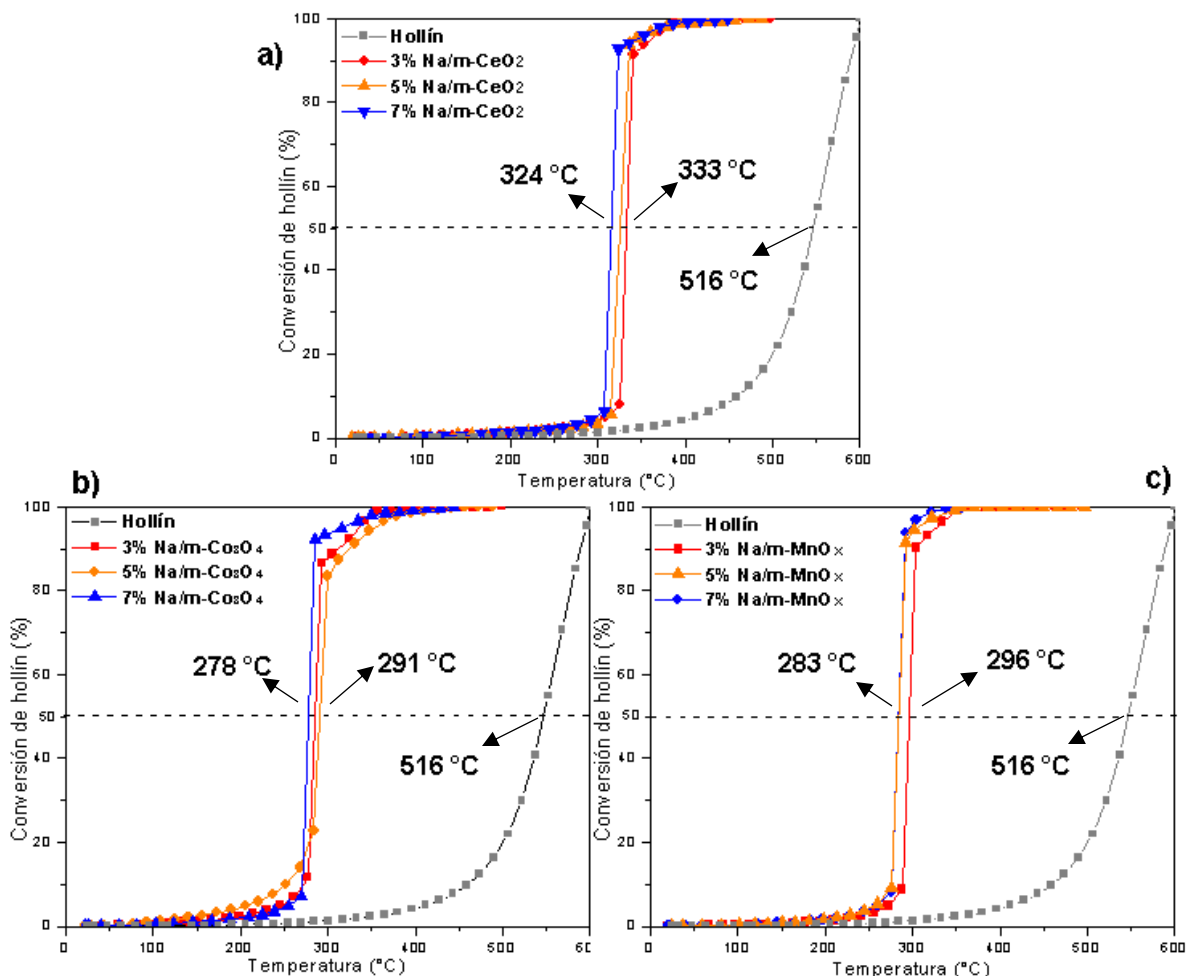


Figura 4.24 Conversión de hollín en función de la temperatura de reacción de los soportes impregnados con sodio, a) Na/m-CeO₂, b) Na/m-Co₃O₄, c) Na/m-MnO_x.

En la figura 4.24 se observan las curvas de conversión de hollín contra la temperatura, correspondientes a los soportes impregnados con sodio. En a) de la figura 4.24 se aprecia que al aumentar el porcentaje en masa de sodio impregnado en el soporte m-CeO₂ la T₅₀ disminuye en mayor cantidad, siendo la cantidad de sodio 7% (m/m) la que disminuye en ~192 °C con respecto a la combustión de hollín no catalizada. En la figura 4.24, b) esta tendencia continua, teniendo como mejor

porcentaje de sodio 7% (m/m) en el soporte m-Co₃O₄, ya que disminuye la T₅₀~204 °C, en c) se observa la misma tendencia, aunque en este caso la diferencia en la T₅₀ entre 5 y 7% de sodio es mínima, ya que la curvas son casi idénticas, en este caso la T₅₀ disminuye ~223°C con respecto a la combustión de hollín no catalizada, siendo la mayor cantidad de sodio (7%) en el soporte m-MnO_x la que tiene mayor actividad catalítica.

Tabla 4.7 T₅₀ (° C) de los materiales impregnados con sodio.

Na (%m/m)	m-CeO₂	m-Co₃O₄	m-MnO_x
-	363	313	338
3	333	285	296
5	326	291	284
7	324	278	283

En la tabla 4.7 se muestran la T₅₀ que presentaron los distintos porcentajes de sodio impregnados en los soportes. Se aprecia que el impacto en la T₅₀ al impregnar sodio es destacado en los tres soportes, ya que al aumentar la cantidad de sodio la T₅₀ disminuyó. Solamente en el soporte de manganeso se observa que al seguir aumentando la cantidad de sodio ya no genera mayor impacto en la T₅₀.

A diferencia de la adición de calcio, el sodio mejora notoriamente el rendimiento catalítico de los materiales, ya que genera menores valores de T₅₀. Esto coincide con lo expuesto en la sección 1.8 donde se menciona que las actividades más altas (<T₅₀) son evidentes para los metales con electronegatividades más bajas. Por lo tanto, al tener el sodio menor electronegatividad que el calcio, genera un impacto mayor en los soportes lo que conlleva a mejorar la oxidación de hollín y aumentar la actividad catalítica de los materiales.

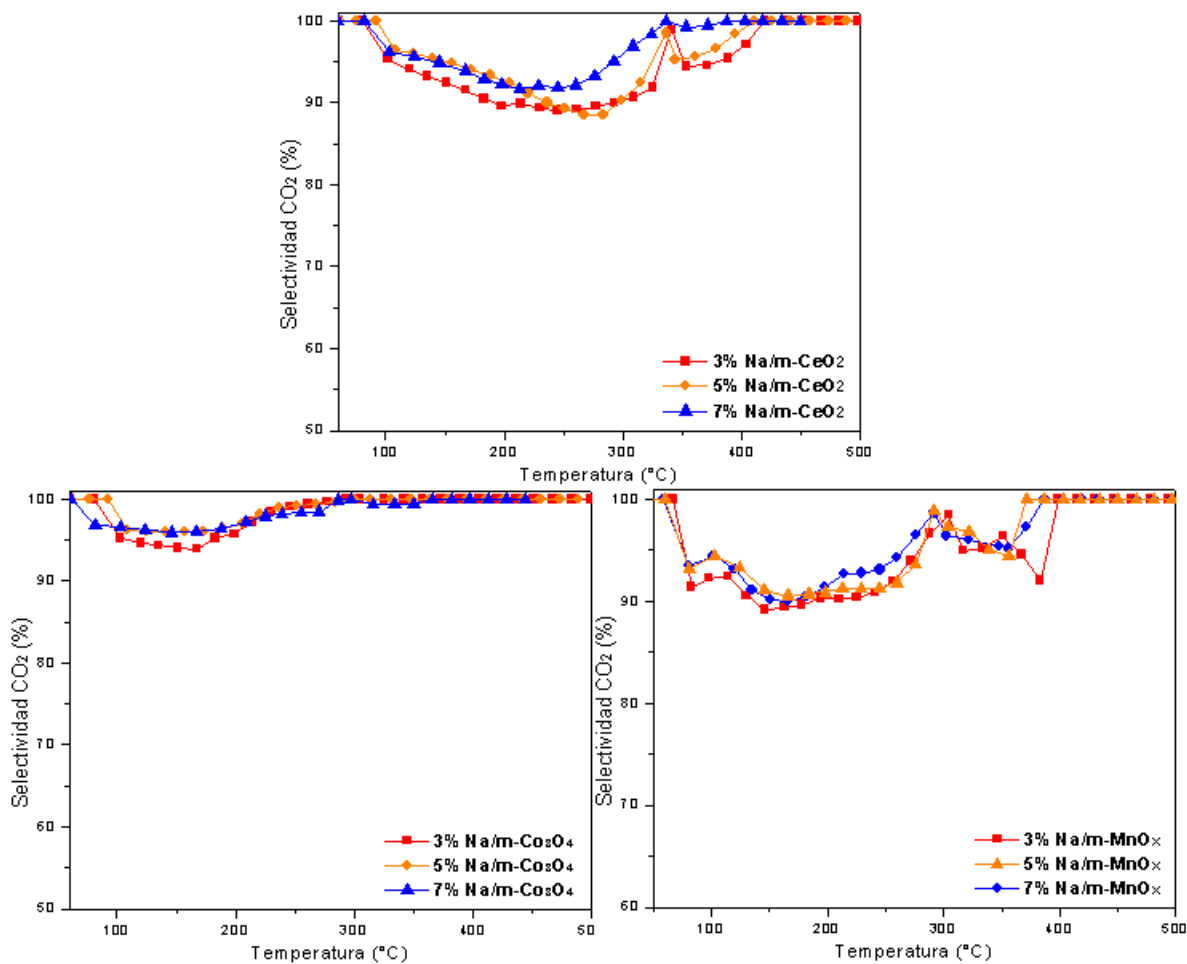


Figura 4.25 Selectividad hacia la formación de CO₂ en función de la temperatura de reacción de los soportes impregnados con sodio, a) Na/m-CeO₂, b) Na/m-Co₃O₄, c) Na/m-MnO_x.

En la figura 4.25 se puede observar la selectividad de los materiales hacia la formación CO₂ en función de la temperatura de reacción, se aprecia que en cada soporte existe una tendencia distinta, que no cambia significativamente con el porcentaje impregnado con sodio.

En los catalizadores soportados en m-CeO₂ (figura 4.25, a) se observa que la selectividad hacia CO₂ disminuye a valores entre 85-95%, aumenta cuando se alcanza la T₅₀ reportada (ver tabla 4.7) y es completa a partir de ~400 °C. Se observa que en los catalizadores soportados en m-Co₃O₄ (figura 4.25, b) la selectividad hacia CO₂ disminuye al iniciar la reacción (entre 93-98%) e incrementa a partir de ~200 °C, en estos materiales se aprecia que la selectividad es completa después de la

T₅₀ (ver tabla 4.7). Para los materiales soportados en m-MnO_x (figura 4.25, c) se observa que la selectividad hacia CO₂ disminuye al iniciar la reacción (entre 88-93%) y es selectiva completamente a partir de ~400 °C.

Tabla 4.8 Resumen de los mejores catalizadores en presencia de sodio y calcio.

Soporte	Na (%m/m)	T₅₀ (°C)	Ca (%m/m)	T₅₀ (°C)
<i>m-CeO₂</i>	7	324	3	369
<i>m-Co₃O₄</i>	7	278	7	312
<i>m-MnO_x</i>	7	284	7	311

En la tabla 4.8 se muestra que los materiales con mayor rendimiento catalítico son los impregnados con sodio, para los tres soportes sintetizados el aumentar la cantidad de sodio impregnado disminuye el valor de la T₅₀. En el caso del sodio se podría inferir que aún no se llega a la cantidad óptima, ya que al seguir aumentando el porcentaje de sodio impregnado la disminución en la T₅₀ podría continuar a valores aún más bajos.

Para fines de este trabajo se tomarán los porcentajes de sodio como “óptimos”, por encima de los resultados obtenidos en el caso de la impregnación de calcio, donde la T₅₀ no disminuye considerablemente como en los soportes impregnados con sodio.

4.2.3 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores dopados con oro y cobre

En esta sección se analizará el efecto de depositar partículas de oro y cobre en los distintos soportes con la cantidad “óptima” de sodio impregnada. En las figuras 4.26-4.28, se observan las curvas de conversión de hollín y selectividad hacia la formación de CO₂ en función de la temperatura de reacción, correspondiente a los catalizadores en presencia de oro y cobre que fueron depositados en los soportes con el porcentaje óptimo de sodio.

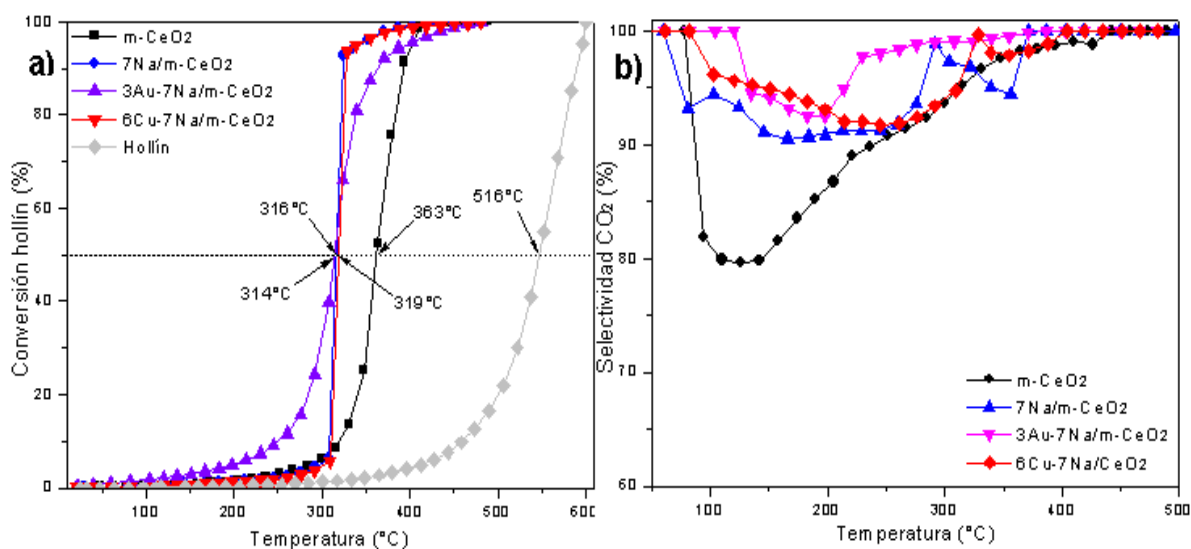


Figura 4.26 Resumen de los catalizadores soportados en m-CeO₂, a) Conversión de hollín en función de la temperatura de reacción, b) Selectividad hacia la formación de CO₂ en función de la temperatura de reacción.

En la figura 4.26, a) se observan las curvas de conversión de hollín en función de la temperatura para los catalizadores soportados en m-CeO₂. En el caso del catalizador con presencia de oro la T₅₀~314 °C, se observa una ligera mejora en el valor de la T₅₀ con respecto al catalizador con sodio (~316 °C), lo que indica un mejor desempeño al llevar a cabo la oxidación de hollín. La figura 4.26, b) muestra que durante el transcurso de la reacción el catalizador con oro es el más selectivo hacia la formación de CO₂ comparado con los demás catalizadores soportados en m-CeO₂. En este caso se observa que la selectividad tiene los menores valores (90-95%) en el intervalo de temperatura entre 140-200 °C.

El catalizador con cobre muestra una T₅₀~319 °C, indica que no existe mejora al llevar a cabo la oxidación de hollín, ya que el valor de T₅₀ aumenta respecto al soporte con sodio. Por otra parte, se observa en la figura 4.26, b) que este catalizador con cobre disminuye la selectividad hacia la formación de CO₂ desde una temperatura ~100 °C y comienza a incrementar después de ~250 °C. Tanto el catalizador de oro como el de cobre fomentan completamente la selectividad a partir de ~350 °C.

Tabla 4.9 Resumen de los catalizadores soportados en m-CeO₂.

Material	T ₅₀ (°C)
m-CeO ₂	363
7Na/m-CeO ₂	316
3Au-7Na/m-CeO ₂	314
6Cu-7Na/m-CeO ₂	319

En esta serie el mejor valor de T₅₀ (~314 °C) y los mejores valores de selectividad los obtuvo el catalizador con oro. Cabe destacar que la presencia de sodio, oro o cobre no promueve que la reacción de oxidación de hollín sea completamente selectiva hacia la formación de CO₂ durante toda la reacción sino solamente en ciertos intervalos de temperatura, además la modificación del material (m-CeO₂) favorece un incremento en la selectividad de aproximadamente 10% sobre todo en el intervalo de temperatura entre ~100-200 °C (figura 4.26, b).

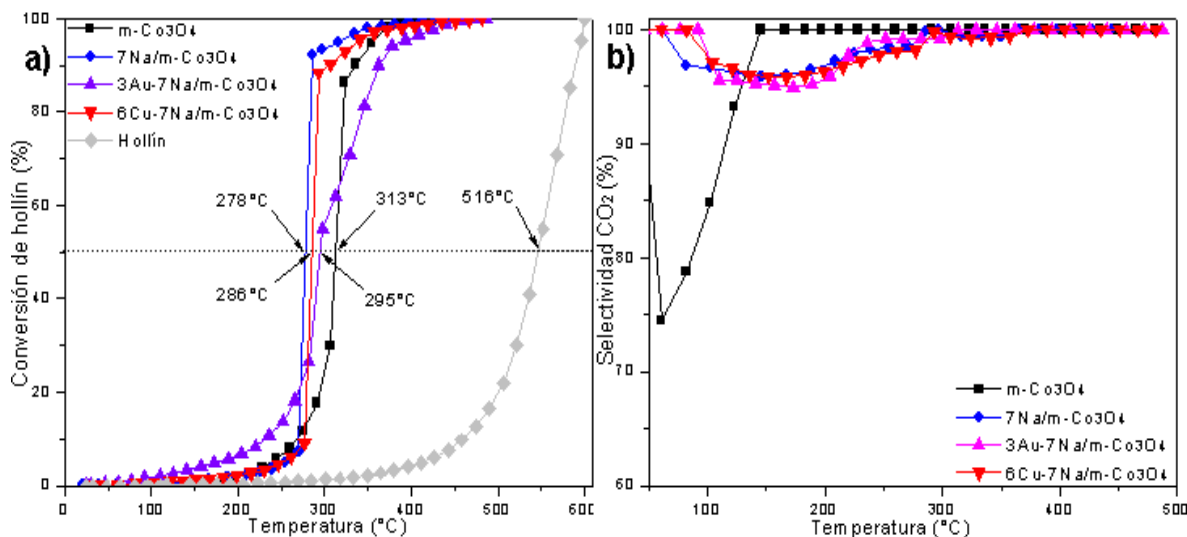


Figura 4.27 Resumen de los catalizadores soportados en m-Co₃O₄, a) Conversión de hollín en función de la temperatura de reacción, b) Selectividad hacia la formación de CO₂ en función de la temperatura de reacción.

Tabla 4.10 Resumen de los catalizadores soportados en m-Co₃O₄.

Material	T₅₀ (°C)
m-Co₃O₄	313
7Na/m-Co₃O₄	278
3Au-7Na/m-Co₃O₄	295
6Cu-7Na/m-Co₃O₄	286

En la figura 4.27, a) se observan las curvas de conversión de hollín en función de la temperatura para los catalizadores soportados en m-Co₃O₄. Los resultados obtenidos para los catalizadores soportados en m-Co₃O₄ muestran que la adición de oro genera una T₅₀~295 °C lo que indica que no existe una mejora en el rendimiento catalítico comparado con el material impregnado con sodio, incluso la selectividad hacia la formación de CO₂ disminuye a valores más bajos (~95%) en el intervalo de temperatura entre ~100-200°C.

En el catalizador modificado con cobre la T₅₀~284 °C, no presenta mejor desempeño catalítico comparado con del soporte impregnado con sodio, la selectividad hacia CO₂ se mantiene por arriba de 95% (figura 4.27, b) y siendo completa después de 350 °C.

Los mejores valores de selectividad en esta serie los presentó el soporte “m-Co₃O₄” siendo completamente selectivo desde ~150 °C y manteniéndose así hasta el final de la reacción. El mejor valor de T₅₀ (~278 °C) lo presentó el material impregnado con sodio. En este caso el agregar sodio, oro o cobre tampoco promueve que la selectividad hacia la formación de CO₂ sea completa, incluso la selectividad disminuye al modificar el soporte. El efecto más significativo lo presentó el soporte impregnado con sodio, ya que disminuyó en mayor cantidad la T₅₀ y disminuyó en menor cantidad la selectividad.

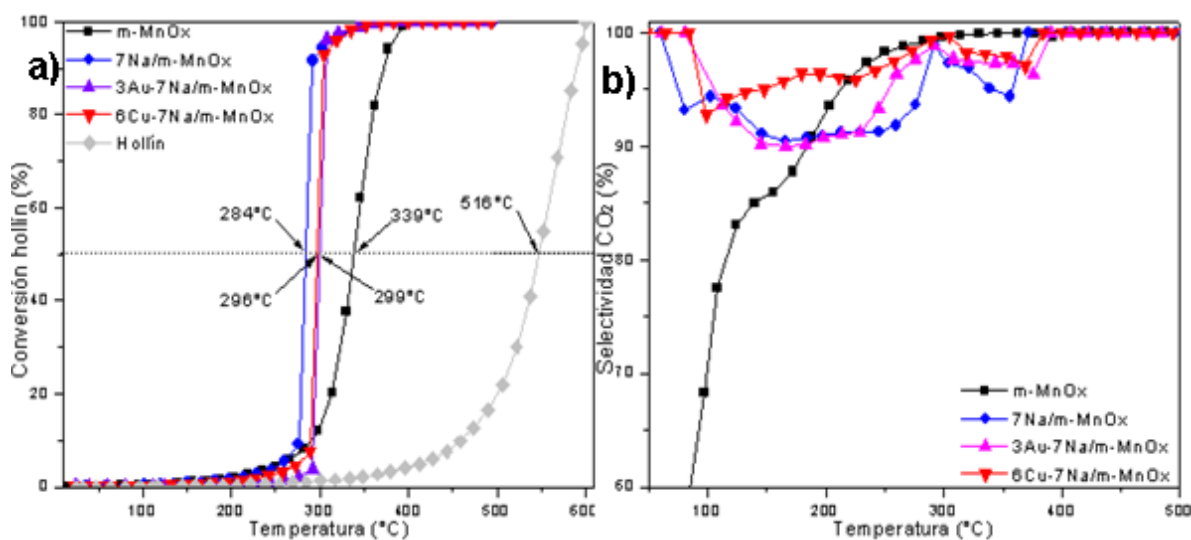


Figura 4.28 Resumen de los catalizadores soportados en m-MnO_x, a) Conversión de hollín en función de la temperatura de reacción, b) Selectividad hacia la formación de CO₂ en función de la temperatura de reacción.

Tabla 4.11 Resumen de los catalizadores soportados en m-MnO_x.

Material	T ₅₀ (°C)
m-MnO _x	339
7Na/m-MnO _x	284
3Au-7Na/m-MnO _x	299
6Cu-7Na/m-MnO _x	296

En la figura 4.28, a) se observan las curvas de conversión de hollín en función de la temperatura para los catalizadores soportados en m-MnO_x. Los resultados obtenidos para los catalizadores soportados en m-MnO_x indican que la adición de oro tiene una T₅₀~299 °C, este valor indica que no existe mejora en el desempeño catalítico comparado con el soporte impregnado con sodio. Por otra parte, la selectividad hacia CO₂ (figura 4.28, b) no disminuye del 90% y es completa a partir de ~400 °C.

Para el caso del material modificado con cobre la T_{50} ~296 °C indica una leve mejora en el desempeño catalítico comparado con el catalizador en presencia de oro, pero no supera el desempeño mostrado por el material impregnado con sodio. La selectividad hacia la formación de CO_2 (figura 4.28) es mayor a 92 % durante la reacción y es completa a partir de ~380 °C. La presencia de cobre aumenta en mayor cantidad la selectividad comparado con los materiales con presencia de sodio y oro.

Para esta serie el mejor valor de T_{50} (~284 °C) lo presentó el material impregnado con sodio y los mejores valores de selectividad los obtuvo el material con presencia de cobre. En este soporte como en los anteriores el agregar sodio, oro o cobre no promueve que la selectividad hacia CO_2 sea completa.

4.2.4 Ciclos de uso

Después de realizar las pruebas catalíticas de los materiales sintetizados se identificó el catalizador con mejor desempeño catalítico, el cual fue material con 7%Na/m- Co_3O_4 con una T_{50} ~278 °C. Este catalizador se utilizó para realizar ciclos catalíticos con el fin de determinar su estabilidad.

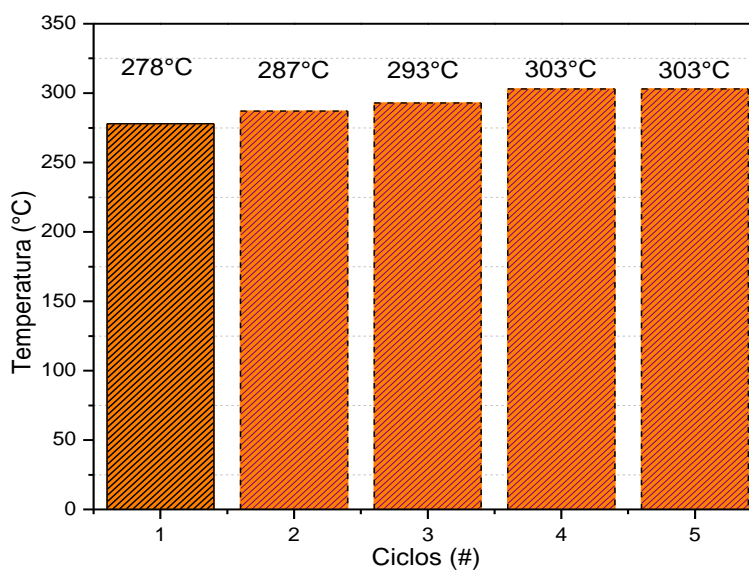


Figura 4.29 Ciclos de uso para el catalizador 7Na/m- Co_3O_4 .

Los ciclos se realizaron respetando la relación 1:5 hollín-catalizador entre cada prueba. En la figura 4.29 se observa un aumento en la T_{50} de 25 °C entre el primer y el cuarto ciclo. Se observa que del cuarto al quinto ciclo de uso el catalizador ya no se desactiva. El fenómeno de desactivación podría ser causado por envenenamiento debido a la formación de subproductos durante la reacción, por ensuciamiento debido al depósito de material carbonoso sobre el catalizador o por un fenómeno de sinterización debido a la temperatura.

4.3 Evolución de NO_x

En la figura 4.30, se muestra la formación de CO_2 , CO y la concentración de NO_x en función de la temperatura, durante la combustión de hollín sin catalizador. Se observa que la formación de CO_2 y CO es proporcional hasta alcanzar un máximo aproximado en 568°C, al alcanzar esta temperatura y hasta el final de la reacción la cantidad de CO producida es mayor a la de CO_2 .

Próximo al máximo de producción de CO_2 , CO se distingue una disminución pequeña en la concentración de NO_2 , debido a que está actuando como agente oxidante durante la reacción. (ver mecanismo en la sección 1.5.1)

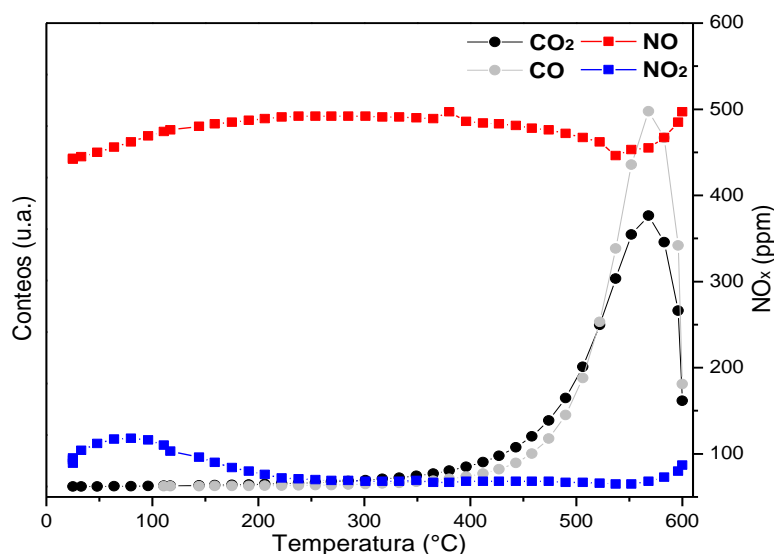


Figura 4.30 Formación de CO_2 y concentración de NO_x en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín.

En la figura 4.31, se mostrará la evolución de los NO_x para los catalizadores soportados en m-CeO₂.

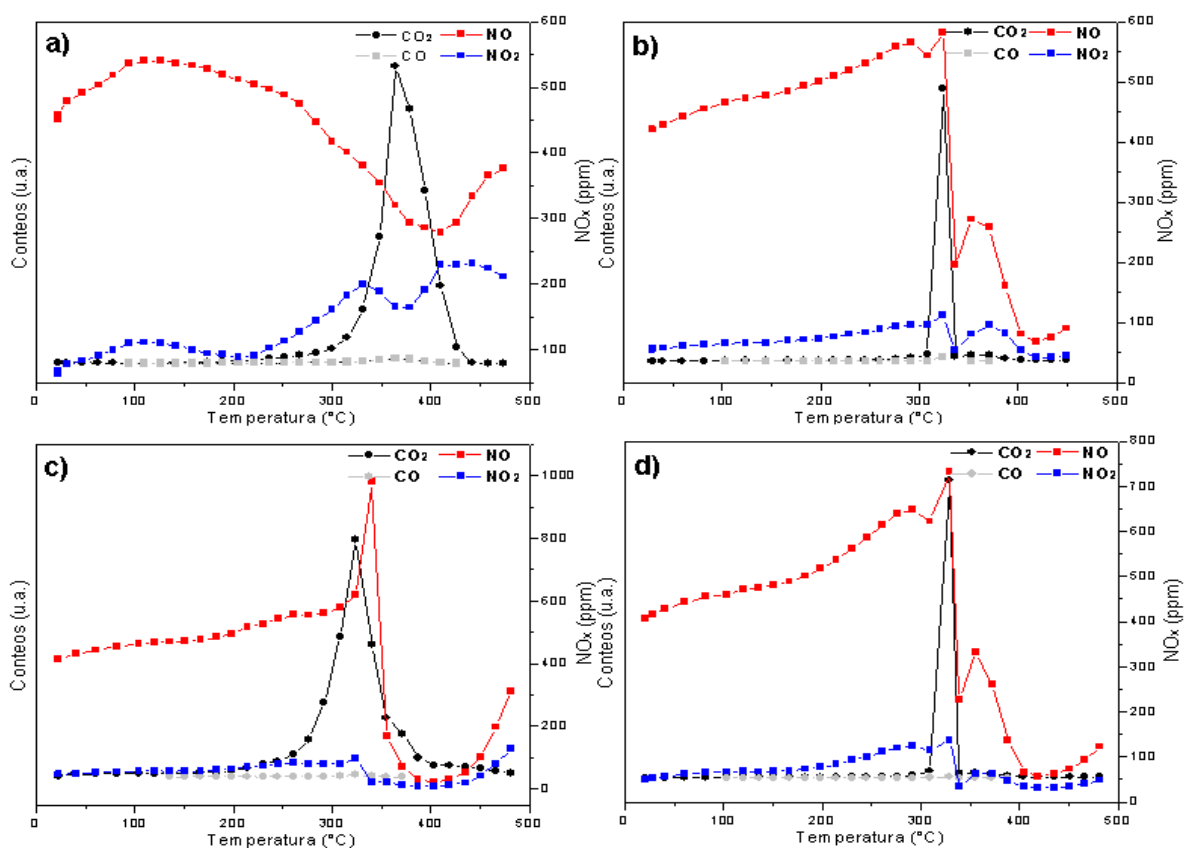


Figura 4.31 Formación de CO₂, CO y concentración de NO_x en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín, a) m-CeO₂, b) Na/m-CeO₂, c) Au/m-CeO₂, d) Cu/m-CeO₂.

Para la reacción en presencia de m-CeO₂ (figura 4.31, inciso a) se observa la disminución de NO y el aumento de NO₂ a partir de ~200°C, tendencia que continua hasta el intervalo de temperatura donde se alcanza el máximo de producción de CO₂, donde se aprecia una disminución de la concentración de NO₂, debido a que se utiliza para llevar a cabo la oxidación de hollín.

En el caso del soporte modificado (figura 4.31) se observa básicamente la misma tendencia para el caso del sodio (b), oro (c) y cobre (d). Se aprecia que al iniciar la reacción la concentración de NO aumentó, mientras que la concentración de NO₂ disminuyó. Esta tendencia continua en cada caso hasta llegar al intervalo de temperatura donde se alcanza el máximo de producción de CO₂; siendo más

evidente en el caso del catalizador con oro, el cual presentó la mejor actividad catalítica en esta serie.

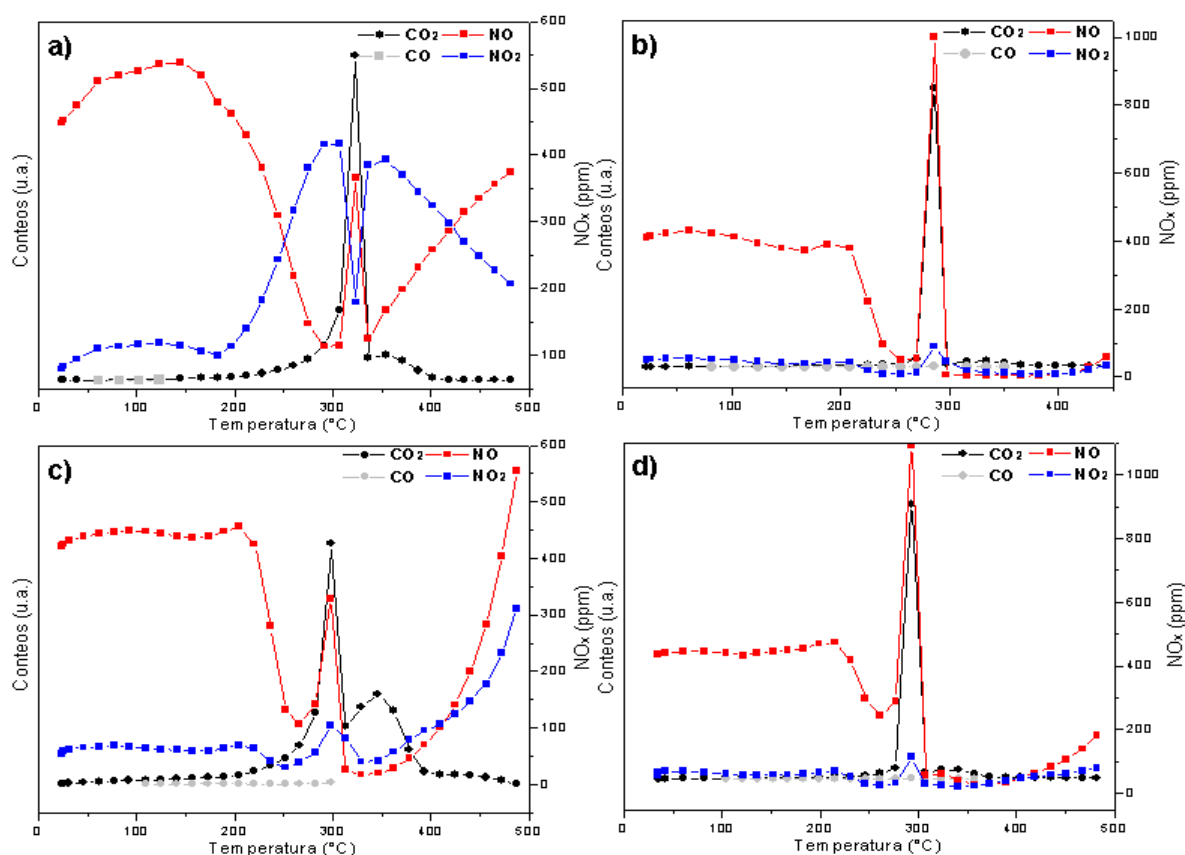


Figura 4.32 Formación de CO_2 , CO y concentración de NO_x en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín, a) $\text{m-Co}_3\text{O}_4$, b) $\text{Na/m-Co}_3\text{O}_4$, c) $\text{Au/m-Co}_3\text{O}_4$, d) $\text{Cu/m-Co}_3\text{O}_4$.

En la reacción en presencia de $\text{m-Co}_3\text{O}_4$ (figura 4.32, a) se aprecia la disminución y aumento pronunciado de NO y NO_2 respectivamente a partir de $\sim 200^\circ\text{C}$, la tendencia continua hasta llegar al intervalo de temperatura de mayor producción de CO_2 , donde se observa la disminución prominente del NO_2 , que actúa en la reacción y el aumento proporcional de NO . En este caso la interacción entre el soporte y los NO_x es mayor comparado con el soporte m-CeO_2 , lo que conlleva a mejorar la oxidación de hollín, ya que el soporte $\text{m-Co}_3\text{O}_4$ tiene mayor capacidad para oxidar la molécula de NO , promoviendo la formación de NO_2 que participa activamente en la oxidación de hollín.

Para el caso del soporte modificado (figura 4.32) se observa una tendencia similar para el caso del sodio (b), oro (c) y cobre (d), donde al comienzo de la reacción y hasta llegar a $\sim 200^{\circ}\text{C}$ la concentración de NO y NO_2 se mantiene prácticamente constante hasta continuar al intervalo de temperatura de mayor producción de CO_2 donde ambas concentraciones decaen y aumentan justo en la producción máxima de CO_2 .

En el caso del sodio y cobre se aprecia que este cambio es más prominente, tanto el sodio y cobre promueven la oxidación de NO para formar NO_2 , que es una molécula más estable y con mayor poder oxidativo, por lo cual los catalizadores con presencia de sodio y cobre en el soporte m- Co_3O_4 son los más activos de todos los materiales sintetizados ($T_{50} \sim 278^{\circ}\text{C}$ y $T_{50} \sim 286^{\circ}\text{C}$ respectivamente). Esto coincide con lo explicado en la sección anterior, siendo los catalizadores soportados en m- Co_3O_4 los que disminuyeron en mayor cantidad la T_{50} .

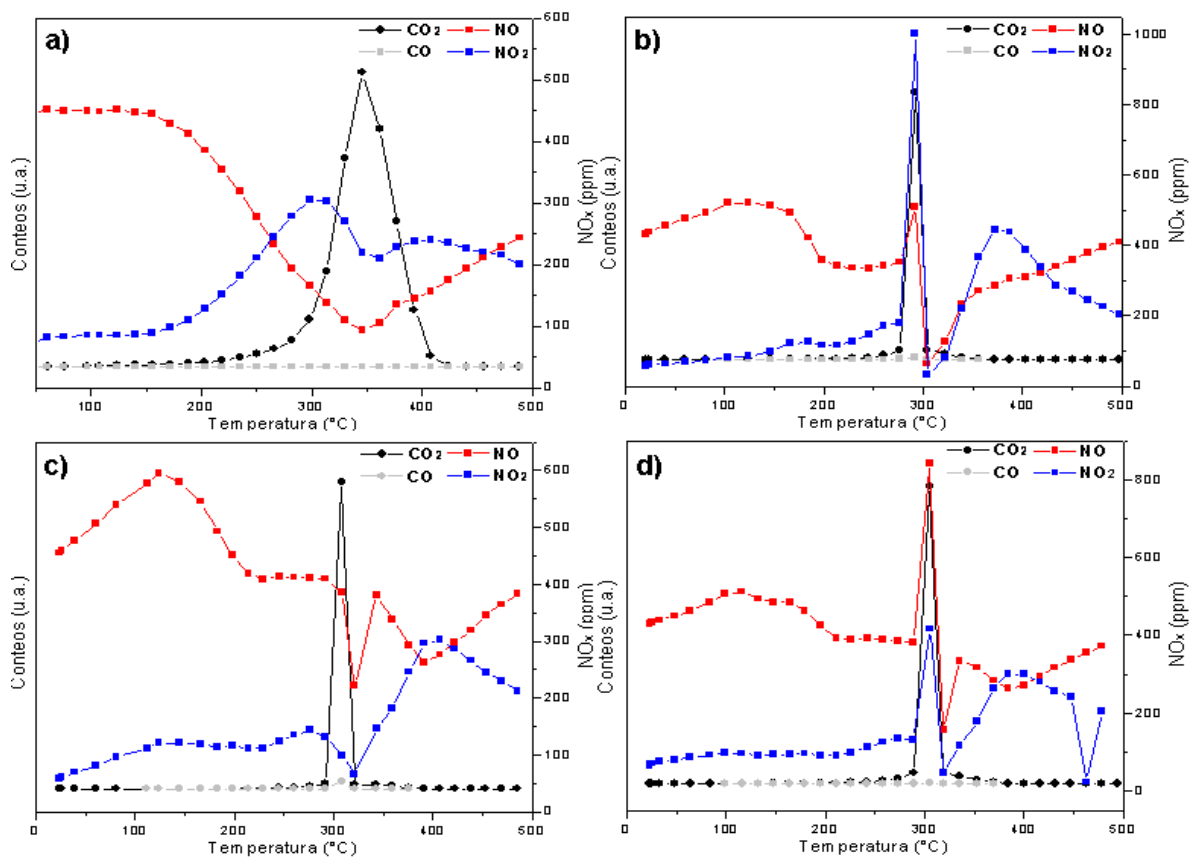


Figura 4.32 Formación de CO_2 , CO y concentración de NO_x , en función de la temperatura, en la reacción de oxidación de hollín, a) m- MnO_x , b) Na/m- MnO_x , c) Au/m- MnO_x , d) Cu/m- MnO_x .

Para la reacción en presencia de m-MnO_x (figura 4.33) se observa el incremento de NO₂ y la disminución de NO a partir de ~150°C hasta llegar al intervalo de temperatura de mayor producción de CO₂, donde se contempla el decremento de NO₂, que participa en la reacción.

En el caso del soporte de manganeso modificado con b) sodio, c) oro, d) cobre se observa al inicio de la reacción el aumento de la concentración de NO y NO₂. En el catalizador con presencia de oro se observa que al llegar al intervalo de temperatura de mayor producción de CO₂ la concentración de NO y NO₂ disminuyen, caso que no se presenta en los catalizadores con presencia de sodio y cobre donde las concentraciones aumentan, lo que indica que promueven la oxidación de NO para formar NO₂ lo que mejora la combustión de hollín a menor temperatura.

Capítulo 5. Conclusiones

Los soportes sintetizados presentaron cambios en las propiedades fisicoquímicas, como: superficie específica, tamaño promedio de cristal, así como modificaciones en las redes cristalinas. Se obtuvo que en particular para la combustión de hollín el incremento o disminución en la superficie específica no juega un rol importante, ya que no existe tendencia entre esta propiedad y la actividad catalítica presentada por los materiales.

Las fases presentes en los soportes coincidieron con lo esperado, ya que, mediante difracción de rayos X se confirmó la presencia de CeO_2 , Co_3O_4 y $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, con estructuras tipo fluorita, espinela y rutilo respectivamente. Además, se observó que el calcio y sodio se encuentran como carbonatos sobre la superficie de los soportes (CaCO_3 y Na_2CO_3).

También se observó mediante TPR- H_2 que el agregar sodio, oro o cobre se modifica la temperatura de reducción de los soportes, además de confirmar el estado de oxidación de los metales (Au^{3+} y Cu^{2+}).

En los tres soportes se obtuvieron estructuras cristalinas similares, por lo cual la mejora en la actividad no estaría fuertemente relacionada con la estructura, sino estaría mayormente relacionado con la capacidad de intercambio y almacenamiento de oxígeno, la capacidad de los óxidos en poder completar ciclos redox y oscilar entre dos estados de oxidación, además de promover la oxidación de NO para formar NO_2 que favorece el proceso de oxidación a menor temperatura.

En la reacción de combustión de hollín destaca el comportamiento de los catalizadores basados en $\text{m-Co}_3\text{O}_4$, por si sólo este soporte presentó mejor desempeño catalítico, además entre todos los catalizadores presentados fue el más selectivo hacia la formación de CO_2 , ya que, desde ~ 150 °C y hasta finalizar la reacción mantuvo una selectividad completa, propiedad que ningún otro material presentó.

La impregnación de calcio a los soportes no trajo consigo un cambio notorio en la actividad catalítica, ya que la T_{50} se mantuvo similar a la obtenida en los soportes sin modificar e incluso en algunos casos se elevó, pero aumentó la selectividad específicamente en el material $m\text{-Co}_3\text{O}_4$.

Por otra parte, destaca la adición de sodio que genera una disminución en la T_{50} de entre 40-50°C respecto a los soportes sin modificar. La mejora en la actividad podría estar relacionada con cambios en las propiedades del donante de electrones (activación del oxígeno molecular), la formación de compuestos de bajo punto de fusión o eutécticos que mejoran el contacto hollín-catalizador.

El agregar calcio, sodio cobre u oro no promovió una selectividad total hacia CO_2 en ningún material, pero en la mayoría de los casos mantuvo la selectividad hacia CO_2 por encima del 90 %. La adición de oro a los catalizadores con sodio sólo trae consigo mejora en la actividad catalítica en el catalizador basado en $m\text{-CeO}_2$. Por otro lado, la adición de cobre promueve el incremento en la selectividad de los soportes modificados, pero no ayuda significativamente a mejorar la actividad catalítica.

Referencias

- [1] W. Zhang, X. Niu, L. Chen, F. Yuan, & Y. Zhu. (2016). Soot combustion over nanostructured ceria with different morphologies. *Scientific Reports*, 6,1-10.
- [2] D. Mukherjee & B.M. Reddy. (2018). Noble metal-free CeO₂-based mixed oxides for CO and soot oxidation. *Catalysis Today*. 309. 227–235.
- [3] N. Englert. (2004). Fine particles and human health. *Toxicology Letters*. 149. 235-242.
- [4] K. Shimizu, H. Kawachi & A. Satsuma. (2010) Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalys. *Applied Catalysis B: Environmental*. 96.169-175.
- [5] B. Frank, M. E. Schuster, R. Schogl & D. Sheng Su. (2013). Emission of highly activated soot particulate-The other side of the coin with modern diesel engines. *Angewandte Chemie*. 52. 2673-2677.
- [6] B. A. A. L. van Setten, M. Makkee & J. A. Moulijn (2001). Science and technology of catalytic diesel particulate filters. 43 (4). 489-564.
- [7] Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México SEDEMA. (2018). Calidad del aire en la Ciudad de México. Informe 2018. Ciudad de México.
- [8] Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014. Salud Ambiental, Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM10 y PM2.5 en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Secretaria de Salud. Distrito Federal. México, 20 de agosto de 2014.
- [9] G. Zhang, Z. Zhao, J. Xu, J. Zheng, J. Liu & G. Jiang, A. Duan & H. He. (2011). Comparative study on the preparation, characterization and catalytic performances of 3DOM Ce-based materials for the combustion of diesel soot. *Applied Catalysis B: Environmental*. 107. 302-315.
- [10] A. Messerer, R. Niessner & U. Poschl. (2005). Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: Measurement, Laugmuir-Hinshelwood, and Arrhenius parameter. *Science Direct*. 44. 307-324.
- [11] P. Miceli, S. Bensaid, N. Russo & D. Fino. (2014). CeO₂-based catalysts with engineered morphologies for soot oxidation to enhance soot-catalyst contact. *Nanoscale Research Letters* 9. 254-264.

- [12] G. Zhai, J. Wang, Z. Chen, W. An & Y. Men. (2018). Boosting soot combustion efficiency of Co_3O_4 nanocrystals via tailoring crystal facets. *Chemical Engineering Journal* 337. 488-498.
- [13] C. Alberto, S. R. Mario. *Catálisis heterogénea*, UNL, México, 2014.
- [14] H. S. Fogler. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. PEARSON EDUCACIÓN. México. 2001.
- [15] M. Bowker. *The basis and applications of heterogeneous catalysis*. Oxford University Press. New York. 1998.
- [16] G.W. Castellan. *Fisicoquímica*. PEARSON EDUCACIÓN. México. 1998.
- [17] S. U. Mariana Paola. (2019). Síntesis y caracterización de nanocatalizadores bimetalicos Au-Pd soportados en TiO_2 : y su desempeño catalítico en la reacción de oxidación de monóxido de carbono y combustión de hollín. UNAM. Ciudad de México.
- [18] S. E. Droguett. *Elementos de catalisis heterogénea*. OAE. Washington, D. C. 1983
- [19] Y. Wang, H. Arandiyán, J. Scott, A. Bagheri, H. Dai & R. Arnal. (2017). Recent advances in ordered meso/microporous metal oxides for heterogeneous catalysis: a review. *Journal of Materials Chemistry A*: 5. 8825-8846.
- [20] P. G. Harrison, I. K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E. E. Miro & M. A. Ulla. (2003) Cobalt catalyst for the oxidation of diesel soot particulate. *Chemical Engineering Journal*. 95. 47-55
- [21] M. Abián & M. U. Alzueta. (2104) Minimización de emisiones de NO_x y hollín en procesos de combustión. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. 34
- [22] Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México SEDEMA. (2016). Calidad del aire en la ciudad de México. Recuperado el 10 de agosto de 2019, a partir de <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc='ZKBhnmWkYg==>
- [23] R. R. Mirna Berenice. (2018) Catalizadores bimetalicos basados en oro y soportados en óxidos metálicos para la combustión de hollín. UNAM. Ciudad de México.
- [24] Bueno-López, A. (2014). Diesel soot combustion ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 146. 1-11.
- [25] B. S. Haynes & H. G. Wagner. (1981). Soot formation. *Prog. Energy Combustion*. 7. 229-273.
- [26] P. Kirchen, K. Boulouchos, P. Obrecht & A. Bertola. (2009). Exhaust-stream and in-cylinder measurements and análisis of the soot emissions from a common rail diesel engine using two fuels. ICEF 14085.

- [27] J. P. A. Neeft, O. P. van Pruissen, M. Makkee & A. Moulijn. (1995) Catalytic oxidation of diesel soot. *Catalysis development*. 96. 549-561.
- [28] J. P. A. Neeft, T. X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee & J.A. Moulijn. (1997). Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel*. 76 (12). 1129-1136.
- [29] C. Cao, L. Xing, Y. Yang, Y. Tian, T. Ding, J. Zhang, T. Hu, L. Zheng & X. Li. (2017). Diesel soot elimination over potassium-promoted Co_3O_4 nanowires monolithic catalysts under gravitation contact mode. *Applied Catalysis B: Environmental*. 218. 32-45.
- [30] N. Guilhaume, B. Bassou, G. Bergeret, D. Bianchi, F. Bosselet, A. Desmartin-Chome, B. Jouguet & C. Mirodatos. (2012). In situ investigation of diesel soot combustion over an AgMnO_x catalyst. 119. 287-296.
- [31] E. Baumgarte & A. Schuck. (1988). Oxygen spillover and its possible role in coke burning. *Applied Catalysis*. 37. 247.
- [32] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp & J. Moulijn. (1998). Transition metal oxide catalyzed carbon black oxidation: a study with O_2 . 179. 258-266.
- [33] N. D. Wasalathanthri, T. M. SantaMaria, D. A. Kriz, et al. (2017). Mesoporous manganese oxides for NO_2 assisted catalytic soot oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 201. 543-551.
- [34] D. Fino, N. Russo, C. Badini, G. Saracco & V. Specchia. (1990). Combustion of soot deposits from diesel engines on mixed oxides of vanadium pentoxide and cupric oxide. 60. 2173-2180.
- [35] I. Atribak, A. Bueno-López, A. G. García, P. Navarro, D. Frías & M. Montes. (2010). Catalytic activity for soot combustion of birnessite and cryptomelane. 93. 267-273.
- [36] D. Fino, P. Fino, P. Saracco, et al. (2003). Studies on kinetics and reaction mechanism of $\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ layered perovskites for the combined removal of diesel particulate and NO_x . *Applied Catalysis B: Environmental*. 43. 243-259.
- [37] Yoshida, K. Makino, S. Sumiya, et al. (1989). Simultaneous reduction of NO_x and particulate emissions from diesel engine exhaust. *SAE Technical Paper*. 892046.
- [38] J. Uchisawa, A. obuchi & T. Nanba. (2019). Soot oxidation in particulate filter regeneration. *Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis*. 2. 25-49.
- [39] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, L. Veyre, et al. (2017). CuO nanoparticles supported by ceria for NO_x -assisted soot oxidation: insight into catalytic activity and sintering. *Applied Catalysis B: Environmental*. 216. 41-58
- [40] V. Acalde-Santiago, A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló & A. Bueno-López. (2018). On the soot combustion mechanism using 3DOM ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 234. 187-197.

- [41] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee & J. A. Moulijn. (2005). Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂. *Journal Catalysis*. 230. 237-248
- [42] N. Guillén-hurtado, A. G. García & A. Bueno-López. (2013). Isotopic study of ceria-catalyzed soot oxidation in the presence of NO_x. *Journal Catalysis*. 299. 181-187.
- [43] A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee & J. A. Moulijn. (2004). CeO₂ catalysed soot oxidation: the role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion. *Applied Catalysis*. 51. 9-19
- [44] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee & J. A. Moulijn. (2005). Active oxygen from CeO₂ and its role in catalyzed soot oxidation. *Catal. Letters*. 99. 203-205
- [45] A. Setiabudi, M. Makkee & J. A. Moulijn. (2004). The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases. *Applied Catalysis*. 50. 185-194
- [46] M. Piumetti, S. Bensaid, T. Andana, M. Dosa, C. Novora, et al. (2017). Nanostructured ceria-based materials: Effect of the hydrothermal synthesis conditions on the structural properties and catalytic activity. *Catalysis*. 7. 174-202.
- [47] M. Sun, L. Wang, B. Feng, Z. Zhang, G. Lu & Y. Guo. (2011). The role of potassium in K/Co₃O₄ for soot combustion under loose contact. *Catalysis Today*. 175. 100-105
- [48] D. Uner, M. K. Demirkol & B. Dernaika. (2005). A novel catalyst for diesel soot oxidation. *Science Direct*. 61. 334-345.
- [49] T. Ozkaya, A. Baykal & Y. Koseoglu. (2009). Synthesis of Co₃O₄ nanoparticles by oxidation-reduction method and its magnetic characterization. *Central European Journal of Chemistry*. 3. 410-414.
- [50] M. S. Kamal, S. A. Razzak & M. M. Hossain. (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs). *Atmospheric Environment*. 140. 117-134.
- [51] Q. Liu, L-Cun Wang, M. Chen, Y. Cao, et al. (2009). Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane. *Journal of Catalysis*. 263. 104-113.
- [52] X. W. Xie, Y. Li, M. Haruta & W. J. Shen. (2009). Low-temperature oxidation of CO catalyzed by Co₃O₄ nanorods. *Nature*. 458. 747-749.
- [53] L. H. Hu, Q. Peng & Y. D. Li. (2008) Selective synthesis of Co₃O₄ nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *Journal Am. Chem. Soc*. 130. 16136-16137.
- [54] X. Niu & Z. Lei. (2019). Copper doped manganese oxides to produce enhanced catalytic performance for CO oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7. 103055
- [55] A. Bielanski & J. Haber. (2006). Oxygen in catalysis on transition metal oxides. *Catalysis Reviews*. 19 (1). 1-41.

- [56] L. Cheng, Y. Men, J. Wang, H. Wang, W. An, et al. (2017). Crystal facet-dependent reactivity of α - Mn_2O_3 microcrystalline catalyst for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*. 204. 374-384.
- [57] A. S. Poyraz, W. Song, D. Kriz, Chung-Hao Kuo, M. S. Sejari & S. L. Siub. (2014). Crystalline mesoporous $\text{K}_{3-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ and ξ - MnO_2 by mild transformations of amorphous mesoporous manganese oxides and their enhanced redox properties. *Applied Materials & Interfaces*. 6. 10986-10991.
- [58] J. Trawczynski, B. Bielak & W. Mista. (2005). Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts-effect of the carrier. *Applied Catalysis B: Environmental*. 55. 277-285.
- [59] J. Li, R. Wang & J. Hao. (2010). Role of lattice oxygen and Lewis acid on ethanol oxidation over OMS-2 catalyst. *The Journal of Physical Chemistry*. 114 (23). 10544-10550.
- [60] G. C. Bond. (1999). Catalysis by gold. *Catalysis Reviews*. 41 (3,4). 319-388.
- [61] G. C. Bond. (2012). Chemisorption and reactions of small molecules on small gold particles. *Molecules*. 17 (2). 1716-1743.
- [62] T. W. van Deelen, C. H. Mejía & K. P. de Jong. (2019). Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. *Nature Catalysis*. 2. 955-970.
- [63] B. Jin, y. Wei, Z. Zhao, J. Liu, G. Jiang & A. Duan. (2016). Effects of Au-Ce strong interactions on catalytic activity of Au/CeO₂/3DOM Al₂O₃ catalyst for soot combustion under loose contact conditions. *Science Direct*. 37. 923-933.
- [64] W, J. liu, Z, Zhao & A. J. Duan, G. Y. (2012). The catalyst of three-dimensionally ordered microporous Ce_{1-x}Zr_xO₂-supported gold nanoparticles for soot combustion: the metal-support interaction. *Journal Catalysis*. 287. 13-29.
- [65] G. G. Jernigan & G. A. Somorjai. (1994). Carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: Metallic copper, copper (I), and copper (II) oxide-A surface science and kinetic study. 147 (2). 567-577.
- [66] K. Nagase, Y. Zheng, Y. Kodama & J. Kakuta. (1999). Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu₂O. 187. 123-130.
- [67] A.-P. Jia, S.-Y. Jiang, J.-Q. Lu & M.-F. Luo. (2010). Study of catalytic activity at the CuO-CeO₂ interface for Co oxidation. *Journal Physical Chemistry*. 114. 21605-21610.
- [68] A. Davó-Quiñonero, M. Navlani-García, D. Lozano-Castelló & A. Bueno-López, J. A. Anderson. (2016). Role of hydroxyl groups in the preferential oxidation of CO over copper oxide-cerium oxide catalyst. 6. 1723-1731.

- [69] X. Q. Wang, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martinez-Arias & M. Fernandez-García. (2005). Unusual physical and chemical properties of Cu in $Ce_{1-x}Cu_xO_2$. *Journal of Physical Chemistry*. 109. 19595.
- [70] D. Zhang, Y. Qian, L. Shi, H. Mai, R. Gao, et al. (2012). Cu-doped CeO_2 sphere: Synthesis, characterization, and catalytic activity. *Catalysis Communications*. 26. 164-168.
- [71] H. An & P. J. McGinn. (2006). Catalytic behavior of potassium containing compounds for diesel soot combustion. *Applied Catalyst B: Environmental*. 62. 46-56.
- [72] C. Su & P. J. McGinn. (2014). Application of glass soot catalyst on metal support to achieve low soot oxidation temperature. *Catalysis Communications*. 43. 1-5.
- [73] T. Jakubek, W. Kaspera, P. legutko, P. Stelmachowski & A. kotarba. (2015). Surface versus bulk alkali promotion of cobalt-oxide catalyst in soot oxidation. 71. 37-41.
- [74] G. Corro, U. Pal & W. Ayala. (2013). Effect of Ag, Cu, and Au incorporation on the diesel soot oxidation behavior of SiO_2 : Role of metallic Ag. *Topics Catalysis*. 56. 467-472.
- [75] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti & P. Forzatti. (2009). Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for oxidation of soot. *Applied Catalysis B: Environmental*. 90. 278-285.
- [76] J. P. A. Neeft, M. Makkee & J. A. Moulijn. (1996). Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*. 64. 295-302.
- [77] J. P. A. Neeft, M. Makkee & J. A. Moulijn. (1998). Catalytic oxidation of carbon black- I. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles. *Fuel*. 77 (3). 111-119.
- [78] N. Guillén-Hurtado, V. Rico-Pérez, A. G. García. D. L. Castelló & A. Bueno-López. (2012). Three-way catalysts: Past, present and future. *Dyna*. 79. 114-121.
- [79] F. Kleitz, S. H. Choi & R. Ryoo. (2003). Cubic $Ia\bar{3}d$ large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chemistry Communications*. 2136-2137.
- [80] R. Zanella, L. Delannoy & C. Louis. (2005). Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO_2 during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Science Direct*. 291. 62-72.
- [81] Instituto de Geología, UNAM. (2016). Departamento de procesos litosféricos. Recuperado el 15 de octubre de 2019, a partir de www.geologia.unam.mx/infraestructura/laboratorio-icp-ms.

- [82] Linde. (2019). Specialty gases & specialty equipment. Recuperado el 15 de octubre de 2019, a partir de http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/inductively_coupled_plasma.html.
- [83] Upcommons. (2019). Analytical Techniques. Recuperado el 15 de octubre de 2019, a partir de <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/93737/08CAPITOL6.pdf>
- [84] Repositorio Digital. (2015). Métodos y técnicas de caracterización. Recuperado el 18 de octubre de 2019, a partir de repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2144/5/CAP%202.pdf.
- [85] S. Bhatia, J. Beltramini & D. D. Do. (1990). Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems. *Catalysis Today*. 7 (3). 309-438.
- [86] Jones, A. & McNicol. (1986). Temperature programmed reduction for solid materials characterization. Marcel Dekker. New York.
- [87] AMyD. Departamento de fisicoquímica. Reacciones electroquímicas y reacciones químicas. Recuperado el 22 de octubre de 2019, a partir de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/REDOX1_1277.pdf.
- [88] Y. Vargas, A. E. Obaya, G. I. Vargas, V. Gómez-Vidales & et al. (2013). Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores dentro del observatorio virtual Ixtli, UNAM. 14 (5).
- [89] Integrating Research and Education. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM). Recuperado el 30 de octubre de 2019, a partir de https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html.
- [90] NanoScience Instruments. (2019). Scanning Electron Microscopy. Recuperado el 30 de octubre de 2019, a partir de <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>.
- [91] Revista Digital Universitaria. (2013). Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. Recuperado el 30 de octubre de 2019, a partir de www.revista.unam.mx/vol.14/num5/art07/.
- [92] Warwick. (2010). Transmission Electron Microscopy (TEM). Recuperado el 4 de noviembre de 2019 a partir de <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/tem/>
- [93] P. Goodhew. (2011). General introduction to transmission electron microscopy (TEM). ResearchGate. 1-19.
- [94] Z. L. Wang. (2000). Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *The Journal of Physical Chemistry*. 104. 1153-1175.

- [95] S. T. Misture & R. L. Snyder. (2001). Encyclopedia of materials: Science and technology. Science Direct. 9799-9808.
- [96] AMyD. Departamento de fisicoquímica. (2019). Difracción de Rayos X. . Recuperado el 5 de noviembre de 2019, a partir de <http://depa.fquim.unam.mx/jesusht/01-rayosX-intro-SA.pdf>.
- [97] Nanophoton. (2019). Basic of Raman scattering. Recuperado el 8 de noviembre de 2019, a partir de <https://www.nanophoton.net/raman-spectroscopy/lessons/lesson-1>.
- [98] Emaze. (2015). Espectroscopia Raman. Recuperado el 10 de noviembre de 2019, a partir de <https://www.emaze.com/@ALRTTWRC>.
- [99] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, R. Rodriguez Reinoso, et al. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. 87 (9). 1051-1069.
- [100] R. Zanella. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. Mundo nano. 5 (1). 69-81.
- [101] A. Trovarelli. (1996). Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. Catalysis Reviews. 38 (4). 439-520.
- [102]. N. K. Gamboa-Rosales, J. L. Ayastuy & M. A. Gutiérrez-Ortiz. (2016). Effect of Au in Au-Co₃O₄/CeO₂ catalyst during oxygen-enhanced water gas shift. Science Direct. 4. 19408-19417.
- [103] M. Piumetti, S. Bensaid, T. Andana, N. Russo & R. Pirone. (2017). Cerium-copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: From powder catalyst to structured reactor. Applied Catalysis B: Environmental. 205. 455-468.
- [104] W. Song, A. Poyraz, Y. Meng, Z. Ren. Sheng-Yu Chen & S. L. Suib. (2014). Mesoporous Co₃O₄ with controlled porosity: Inverse micelle synthesis and high-performance catalytic CO oxidation AT -60 °C. Chemistry of Materials. 26. 4629-4639.
- [105] S. Xie, J. Deng, S. Zang, H. Yang, G. Gua, et al. (2015). Au-Pd/3DOM Co₃O₄: Highly active and stable nanocatalysts for toluene oxidation. Journal of Catalysis. 322. 38-48.
- [106] J. H. Lopes, F. G. E. Nogueira, M. Goncalves & L. C. Oliveira. (2015). Modified zeolite with transition metal Cu and Fe for removal of methylene blue from aqueous medium: Mass spectrometry study. BCREC. 10 (3). 237-248.
- [107]. S. Wagloehner, M. Nitzer-Noski & S. Kureti. (2015). Oxidation of soot on manganese oxide catalysts. Chemical Engineering Journal. 259. 492-504.
- [108]. A. Patel, P. Shukia, T. Rufford, V. Rudolph & Z. Zhu. (2011). Study of nitric oxide (NO) reduction with carbon monoxide (CO) as reducing agent over copper

oxide supported on mesoporous alumina and manganese oxide. *Materials Science*. 1-10.

[109] E. Emil, B. Bassou, N. Guilhaume, D. Farruseng, D. Desmartin-chomel, et al. (2008). High-throughput approach to the catalytic combustion of diesel soot. *Catalysis Today*. 137. 103-109.

[110] R. Prasad & V. R. Bella. (2011). A review on diesel soot emission, its effect and control. *Chem. React. Eng. Catalysis*. 5 (2). 69-86.

[111] D. Gardini, J. M. Christensen. C. D. Damsgaard, A. D. Jensen & J. B. Wagner. (2016). Visualizing the mobility of silver during catalytic soot oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 183. 29-36.

[112] S. Bernardini, F. Bellatreccia, A. C. Municchia, G. D. Ventura & A. Sodo. (2019). Raman spectra of natural manganese oxides. *Journal of Raman Spectroscopy*. 50. 873-888.

Anexos

Anexo 1 Ecuaciones empleadas para la síntesis de los catalizadores

-Impregnación incipiente

Para calcular la cantidad de precursor se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$m_{n^+} = \frac{x * m_{sop}}{1 - x} ; \quad m_{prec} = m_{n^+} \left(\frac{PM_{prec}}{PM_{n^+}} \right)$$

Donde:

m_{n^+} = masa ion metálico (g)

x = fracción en peso del metal

m_{sop} = masa del soporte (0.5 g)

m_{prec} = masa del precursor del metal (g)

PM_{prec} = peso molecular del precursor del metal ($\frac{g}{mol}$)

PM_n = peso molecular del metal ($\frac{g}{mol}$)

-Depósito precipitación con urea (DPU)

Para el cálculo del volumen de agua:

$$m_{n^+} = \frac{x * m_{sop}}{1 - x} \rightarrow n_{n^+} = \frac{m_{n^+}}{PM_{n^+}}$$

$$C = \frac{n_{n^+}}{V} \rightarrow V = C * n_{n^+}$$

$n_{n^+} = \text{mol de ión metálico}$

$$C = 4.2 \times 10^{-3} M$$

$V = \text{volumen (L)}$

Para el cálculo de los gramos de urea:

Relación 1:100

$$C = 4.2 \times 10^{-3} M \rightarrow 0.42 M$$

$$C = \frac{n_u}{V} \rightarrow n_u = C * V$$

$$g_u = \frac{n_u}{PM_u}$$

$n_u = \text{mol de urea}$

$g_u = \text{gramos de urea}$

Anexo 2. Datos de los reactivos utilizados

- Nitrato de cerio (III) hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (≥ 99 % Sigma – Aldrich)
Masa molar: 434.22 [g/mol]
- Nitrato de cobalto hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (≥ 98 Sigma – Aldrich)
Masa molar: 291.03 [g/mol]
- Nitrato de manganeso tetrahidratado $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (≥ 97 Sigma – Aldrich)
Masa molar: 251.01 [g/mol]
- Nitrato de cobre (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (≥ 99 % Reasol)
Masa molar: 232.59 [g/mol]
- Hidróxido de sodio NaOH (≥ 97 Sigma – Aldrich)
Masa molar: 40.00 [g/mol]
- Óxido de calcio CaO (J. T. Baker)
Masa molar: 56.08 [g/mol]
- Ácido cloroáurico tri hidratado $\text{HAuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (≥ 99 % Sigma – Aldrich)
Masa molar: 393.76 [g/mol]
- Urea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (≥ 99 % Sigma – Aldrich)
Masa molar: 60.06 [g/mol]