



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA Y MATERIALES

**Síntesis química de catalizadores para su aplicación  
en la combustión de material particulado  
emitido de combustibles diesel**

**T E S I S**

Que para obtener el título de:  
INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES

Presenta:

**JUAN ANTONIO IBAÑEZ ROMÁN**

Directores de Tesis:

**Dr. José Ortiz Landeros**

**M. en C. Wendy Noemi Téllez Salazar**



CDMX, Marzo 2019

SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional



Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas  
Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico

"70 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas"  
"40 Aniversario del CECyT 15 Diódoro Antúnez Echegaray"  
"30 Aniversario del Centro de Innovación y Desarrollo Tecnológico en Computo"  
"25 Aniversario de la Escuela Superior de Computo"

T-068-18

Ciudad de México, a 14 de diciembre de 2018.

Al C. Pasante:

**JUAN ANTONIO IBÁÑEZ ROMÁN**  
**PRESENTE**

Boleta:

**2013321113**

Carrera:

**IMM**

Generación:

**2013-2017**

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

**"Síntesis química de catalizadores para su aplicación en la combustión de material particulado emitido de combustibles diesel"**

encontramos que el citado Trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

**JURADO**

Dr. Rodrigo Jiménez Gallegos  
**Presidente**

M. en C. José Ortiz Landeros  
**Secretario**

M. en C. Wendy Noemi Téllez Salazar  
**1er. Vocal**

M. en C. Miguel Ángel De la Rosa Guzmán  
**2° Vocal**

Ing. Jemima Tamara Vázquez Rodríguez  
**3er. Vocal**



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



## CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad México del día **14** del mes de **diciembre** del año **2018**, el/la que suscribe: **Juan Antonio Ibáñez Román** estudiante del Programa de: **Ingeniería en Metalurgia y Materiales** con número de Boleta: **2013321113**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor/a **M. en C. José Ortiz Landeros** y la **M. en C. Wendy Noemi Téllez Salazar**, ceden los derechos del trabajo **Síntesis química de catalizadores para su aplicación en la combustión de material particulado emitido de combustibles diesel**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **jair313@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente

Juan Antonio Ibáñez Román

Nombre y Firma del/la estudiante

José Ortiz Landeros

Nombre y Firma del profesor/a

SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional



Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

"70 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas"  
"40 Aniversario del CECyT 15 Diódoro Antúnez Echegaray"  
"30 Aniversario del Centro de Innovación y Desarrollo Tecnológico en Computo"  
"25 Aniversario de la Escuela Superior de Cómputo"

T-068-18

Ciudad de México, a 25 de junio de 2018.

Al C. Pasante:

**JUAN ANTONIO IBÁÑEZ ROMÁN**

Boleta:

**2013321113**

Carrera:

**IMM**

Generación:

**2013-2017**

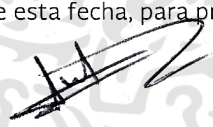
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **M. en C. José Ortiz Landeros** y la C. **M. en C. Wendy Noemí Téllez Salazar**, sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:


**"Síntesis química de catalizadores para su aplicación en la combustión de material particulado emitido de combustibles diesel"**

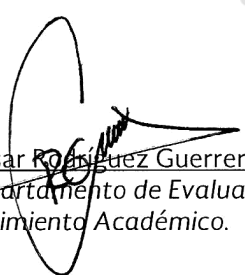
Resumen.  
Introducción.  
I.- Generalidades.  
II.- Estado del arte.  
III.- Metodología experimental.  
IV.- Resultados.  
Conclusiones.  
Referencias.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

  
Ing. Lucía Téllez Jurado  
Presidenta de la Academia de  
Metalurgia física

  
M. en C. José Ortiz Landeros  
Director  
Ced. Prof. 5986833

  
M. en C. Wendy Noemí Téllez Salazar  
Directora  
Ced. Prof. 10378613

  
Ing. César Rodríguez Guerrero  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico.

  
Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández  
Subdirector Académico

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar  
CRG/mlcp

**Esta tesis está dedicada a:**

A mis padres Aristeo Santos y Ernestina quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía, de no temer las adversidades porque ellos están conmigo siempre.

A mis hermanas Miriam y Fabiola por su cariño y apoyo incondicional, durante todo este proceso, por estar conmigo en todo momento gracias.

A toda mi familia porque con sus consejos y palabras de aliento hicieron de mí una mejor persona y de una u otra forma me acompañan en todas mis metas.

Finalmente quiero dedicar esta tesis a mis amigos, por apoyarme cuando más las necesito, por extender su mano en momentos difíciles y por el cariño brindado cada día.

## Agradecimientos;

Al **Instituto Politécnico Nacional** por dejarme ser parte de ella y abierto las puertas de su seno científico. A todos los docentes que me brindaron sus conocimientos y su apoyo para seguir adelante día a día.

En primer lugar, a mis directores de tesis, **Dr. José Ortiz Landeros** y la **M. en C. Wendy Noemi Téllez Salazar**, mi más amplio agradecimiento por haberme confiado este trabajo, por su paciencia ante mi inconsistencia, por su valiosa dirección y apoyo para seguir este camino. Cuya experiencia y educación han sido mi fuente de motivación y de curiosidad durante este tiempo.

**Al M. en C. Miguel Ángel de la Rosa Guzmán**, por su apoyo y animo que me brindo durante el desarrollo de este proyecto.

A todos mis compañeros de laboratorio por siempre brindarme sus conocimientos y experiencias para la realización de este trabajo

# Tabla de contenidos

<b>Listado de figuras</b> .....	<b>i</b>
<b>Listado de tablas</b> .....	<b>iii</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>3</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>5</b>
<b>Capítulo 1. Generalidades</b> .....	<b>6</b>
1.1 Motores diesel y la emisión de contaminantes .....	6
1.2 Sistemas para reducir la emisión de MCP .....	8
1.3 Materiales utilizados en los filtros para partículas de diesel (FPD) .....	9
1.4 Catalizador.....	10
1.5 Mecanismo de reacción propuesto para la combustión de hollín .....	11
1.6 Generalidades sobre la Ceria ( $\text{CeO}_2$ ) y sus propiedades catalíticas .....	14
1.6.1 Óxidos mixtos a base de ceria .....	15
1.6.2 Métodos de preparación de los óxidos cerámicos mixtos .....	18
1.6.3 Método de síntesis de Citrato precursor .....	18
1.7 Consideraciones sobre la evaluación de la actividad catalítica para la combustión del hollín por análisis termogravimétrico (TGA) .....	19
<b>Capítulo 2. Estado del arte</b> .....	<b>20</b>
2.1 Ceria como catalizador para la combustión de hollín .....	20
2.2 Efecto de la morfología de los óxidos de ceria en la actividad catalítica del hollín	21
2.3 Consideraciones sobre el modo de contacto entre el catalizador y el hollín	23

<b>Capítulo 3. Metodología experimental.....</b>	<b>26</b>
3.1 Síntesis de los óxidos mixtos basados en ceria.....	26
3.2 Caracterización de los óxidos mixtos de ceria.....	28
3.2.1 Propiedades estructurales y microestructurales de los óxidos mixtos de ceria	
29	
3.2.2 Morfología y composición de los óxidos mixtos de ceria.....	29
3.2.3 Determinación de las propiedades texturales de los óxidos mixtos de ceria.....	29
3.2.4 Determinación de la actividad catalítica de los óxidos mixtos a base de ceria.....	30
<b>Capítulo 4. Resultados .....</b>	<b>31</b>
4.1. Caracterización de los óxidos mixtos del sistema binario $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ y ternario $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$ .....	31
4.2. Caracterización de los óxidos mixtos del sistema binario y ternario con depósito de Co y Mn al 2% en peso como fase activa .....	36
4.3.1. Características del MPC modelo .....	42
4.3.2. Propiedades catalíticas de los soportes de óxidos mixtos en la combustión de MPC .....	43
<b>Capítulo 5. Conclusiones.....</b>	<b>55</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>57</b>
<b>Anexo 1 .....</b>	<b>65</b>
<b>Anexo 2.....</b>	<b>67</b>



# Listado de figuras

<b>Figura 1</b> Filtro de partículas diesel (FPD) de SiC. -----	10
<b>Figura 2</b> Representación esquemática de la oxidación del hollín (MCP). --	13
<b>Figura 3</b> Catalizadores para la combustión del hollín. -----	21
<b>Figura 4</b> Esquema de oxidación sobre un catalizador Ag/CeO <sub>2</sub> .-----	22
<b>Figura 5</b> Diagrama de bloques correspondiente al desarrollo experimental.-----	26
<b>Figura 6</b> Imagen del arreglo experimental usado para el depósito de Co y Mn.-----	28
<b>Figura 7</b> Patrones de difracción de Rayos X de los óxidos mixtos Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>2-δ</sub> y Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,15</sub> Ca <sub>0,05</sub> O <sub>2-δ</sub> .-----	31
<b>Figura 8</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de los óxidos mixtos. ----	32
<b>Figura 9</b> Imagen MEB de los oxidos mixtos.-----	34
<b>Figura 10</b> Morfología y análisis EDS de los oxidos mixtos -----	35
<b>Figura 11</b> Patrones de difracción de Rayos-X de los óxidos mixtos del sistema binario y ternario impregnados con Mn (A) y Co (B).-----	38
<b>Figura 12</b> Morfología y espectro de EDS de los oxidos impregnados.-----	40
<b>Figura 13</b> Imagen de MEB del Printex-U usado como material tipo en las pruebas de oxidación catalítica e histograma de distribución de diámetro de partícula.-----	42
<b>Figura 14</b> Termogramas (TGA) mostrando las temperaturas a las cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica del PU sobre diferentes soportes.-----	44
<b>Figura 15</b> Termogramas (TGA) mostrándolas temperaturas a las cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica del PU sobre diferentes soportes impregnados con Mn y Co en una atmosfera rica en oxígeno.-----	45
<b>Figura 16</b> Termogramas (TGA) mostrándolas temperaturas a las cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica del PU sobre diferentes soportes sin	

impregnar e impregnados con Mn y Co en una atmósfera de aire artificial. ----- 47

**Figura 17** Termogramas (TGA) mostrando las temperaturas a las cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica del PU sobre los soportes impregnados con Co en diferentes porcentajes en una atmósfera de aire artificial. ----- 49

**Figura 18** Representación gráfica del modelo Coats – Redfern para la determinación de la energía de activación ----- 53

# Listado de tablas

<b>Tabla 1.</b> Valores de resultados de área superficial, volumen y radio de poro de los sistemas binario y ternario -----	33
<b>Tabla 2.</b> Resultados obtenidos a través del análisis de EDS del soporte binario y ternario -----	36
<b>Tabla 3.</b> Resultados obtenidos a través del análisis de EDS de los soportes binario y ternario impregnados con Co y Mn. -----	41
<b>Tabla 4.</b> Valores de $T_{10}$ , $T_{50}$ y $T_{90}$ calculada de los termogramas en el análisis realizado a diferentes soportes con y sin impregnación en una atmosfera rica en oxígeno -----	46
<b>Tabla 5.</b> Valores de $T_{10}$ , $T_{50}$ y $T_{90}$ calculada de los termogramas en el análisis realizado a diferentes soportes sin y con impregnación en una atmósfera de aire artificial.-----	48
<b>Tabla 6.</b> Valores de $T_{10}$ , $T_{50}$ y $T_{90}$ calculada de los termogramas en el análisis realizado a diferentes soportes con diferentes porcentajes de impregnación en una atmosfera de aire artificial.-----	50
<b>Tabla 7.</b> Resumen de los modelos cinéticos utilizados para la determinación de la $E_a$ . -----	51
<b>Tabla 8.</b> Calculo de energías de activación de los soportes impregnados.-----	54

# Resumen

El presente trabajo de investigación se enfocó en la preparación y caracterización de diferentes óxidos mixtos a base de ceria ( $\text{CeO}_2$ ) para su aplicación potencial en la oxidación catalítica de material carbonoso particulado (MCP) proveniente de motores de combustión interna, conocido comúnmente como hollín, el cual es principalmente emitido por los motores diesel.

Dado que la combustión del MCP se realiza de manera incompleta, éste se emite al medio ambiente causando afecciones a la salud. En el planteamiento de una solución a dicha problemática, se tiene como finalidad lograr la combustión total del MCP dentro del intervalo de temperaturas que se alcanza en los gases de escape de los motores que trabajan con diesel ( $200\text{-}400^\circ\text{C}$ ); esto se logra mediante la combustión asistida catalíticamente del MPC; ya que la temperatura a la cual se realiza la combustión del MCP está entre los  $500\text{-}600^\circ\text{C}$  y ésta no se alcanza en los gases de escape.

Actualmente se han propuesto varios tipos de catalizadores para la combustión del MCP proveniente de motores diesel, como los que incluyen en sus componentes metales preciosos y que por ende tienen un costo elevado. Alternativamente, se han desarrollado diversos proyectos de investigación donde la ceria dopada con ciertos cationes metálicos, es un material prometedor para la fabricación de componentes destinados a la combustión catalítica del MCP; lo anterior se debe a sus propiedades redox y a su gran capacidad para almacenar oxígeno.

En la presente tesis; la síntesis de los óxidos mixtos se realizó mediante la técnica de combustión del citrato precursor, seguido de la impregnación de partículas metálicas de cobalto (Co) y manganeso (Mn) en los soportes de

los óxidos mixtos preparados. La caracterización estructural y microestructural de los materiales, se llevó a cabo por medio de las técnicas de difracción de Rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y se midieron sus propiedades texturales por medio de la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno ( $N_2$ ) a baja presión.

La evaluación catalítica de los materiales preparados se realizó por análisis termogravimétrico, utilizando partículas de negro de humo (Printex-U) como modelo de MCP. Se encontró que los catalizadores preparados promueven la reacción de oxidación catalítica del material carbonoso a temperaturas menores a los  $400^{\circ}C$ . Estas temperaturas son menores que las reportadas en diferentes trabajos de investigación en donde se han utilizado metales nobles como el Pd fungiendo como fase activa del catalizador.

# Introducción

La protección y remediación del medio ambiente, es el objetivo principal de múltiples proyectos [1] de investigación que involucran el diseño de nuevas tecnologías basadas en el desarrollo de nuevos materiales, esto se debe a la importancia de vivir en condiciones donde se vea protegida la integridad del ser humano. En este sentido, la contaminación del aire es un problema ambiental actual que demanda avances científicos y desarrollos tecnológicos enfocados a su solución.

Los motores diesel se han utilizado durante mucho tiempo en vehículos pesados y otros medios de transporte. Exhiben buena combustión y economizan combustible en comparación a los motores de gasolina, por ello, el uso de motores diesel ha alcanzado con éxito, el mercado de automóviles de uso doméstico. Sin embargo, esta expansión implica el aumento alarmante de los contaminantes atmosféricos, entre los cuales el material carbonoso particulado, también conocido como hollín, es de particular preocupación debido a su impacto negativo en la salud [2].

Debido a que las partículas de hollín tienen un tamaño promedio menor a  $2.5 \mu\text{m}$ , éstas ingresan fácilmente a los pulmones a través de la respiración y pueden alojarse en el sistema respiratorio humano. Este material particulado provoca daños a la salud [3]; tales como afecciones de la piel, complicaciones cardíacas y pulmonares.

Además de generar de manera potencial problemas de salud pública, la acumulación del MCP puede contribuir a que se presenten problemas en el funcionamiento de los sistemas automotores, incluyendo problemas de corrosión de materiales [4]. Así, considerando las diferentes alternativas actuales para la eliminación del MCP, puede plantearse el desarrollo de

tecnologías de filtración en combinación con procesos de oxidación catalítica. Dichos procesos demandan el diseño de un sistema catalítico que promueva la combustión del MCP a una temperatura comparable a la de los gases del escape (200-400°C).

Se ha demostrado que los materiales a base de  $\text{CeO}_2$ , dopados con determinados cationes, pertenecientes a los metales de transición (Zr, Y, Cu, Mn, V, Mo) o de tierras raras (La, Sm) pueden ser empleados para realizar la oxidación catalítica del MCP a temperaturas menores de 450 °C y de esta manera disminuir su emisión al ambiente [2, 3,8].

Entre las características más relevantes de la ceria como catalizador están sus propiedades redox ( $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ ) y su gran capacidad de almacenamiento de oxígeno (difusión iónica de oxígeno), por lo que se considera un buen candidato para llevar a cabo la oxidación catalítica del hollín [5].

La investigación en este trabajo se enfoca en sintetizar una serie de óxidos mixtos a base de ceria para su aplicación potencial en la combustión catalítica del MCP a bajas temperaturas, así como la evaluación de su eficiencia catalítica.

# Objetivos

## General

Sintetizar y caracterizar una serie de óxidos mixtos a base de ceria modificados con adiciones de metales como manganeso y cobalto, para evaluar sus propiedades catalíticas en la reacción de combustión del hollín a temperaturas por debajo de los 400°C.

## Específicos

1. Sintetizar químicamente, y determinar las propiedades estructurales, microestructuras y texturales de los óxidos mixtos a base de  $\text{CeO}_2$  por medio de las técnicas de Difracción de Rayos X, Adsorción-Desorción de nitrógeno y Microscopía Electrónica de Barrido.
2. Realizar un depósito de Manganeso (Mn) y Cobalto (Co) en los óxidos mixtos de los sistemas binarios y ternarios, para que actúe como fase activa en la oxidación catalítica del MCP.
3. Evaluar cualitativamente la actividad catalítica de los materiales obtenidos para la combustión del MCP por medio de la técnica de análisis termogravimétrico.
4. Determinar la Energía de activación con base los datos de del análisis termogravimétrico para los catalizadores sintetizados.



# Capítulo 1. Generalidades

## 1.1 Motores diesel y la emisión de contaminantes

Los motores diesel (cuyo inventor fue el Dr. Rudolph Diesel), no tienen bujías, la ignición se produce por compresión y la temperatura del aire aumenta en el cilindro por arriba del punto de inflamación del combustible (temperatura de combustión espontánea del diesel) [6].

A pesar de su larga historia, el motor diesel ha tenido demanda en el mercado en los últimos 25 años. Su alta eficiencia, acoplada con la alta densidad del diesel contribuye a que se obtenga un 20% en la reducción de emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y un 40% en la mejora de ahorro del combustible, comparado con los motores que trabajan a base de gasolina [7].

Por lo anterior, muchos tipos de vehículos, tanto de carga ligera como pesada, han sido equipados con motores diesel. Sin embargo, tienen la desventaja de emitir contaminantes gaseosos compuestos por óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) denominados  $\text{NO}_x$  y principalmente material carbonoso particulado (MCP u hollín, el cual representa un riesgo alto para la salud y para el medio ambiente [7].

El material carbonoso particulado se compone principalmente de un núcleo de partículas carbonosas con diferentes compuestos orgánicos volátiles y dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) adsorbidos en su superficie. Las partículas que tienen dimensiones menores a  $2.5 \mu\text{m}$  pueden ingresar fácilmente a los pulmones través de la respiración y permanecer ahí por un largo tiempo [8, 9].

En su microestructura, las partículas carbonosas poseen nanoporos con diámetros de 2-4 nm, donde se adsorben fácilmente diversas especies metálicas y orgánicas. De manera general, son partículas constituidas por un núcleo carbonoso impregnado de material inorgánico y otras especies químicas. Se han identificado en su composición aproximadamente 90 contaminantes diferentes, como hidrocarburos, plomo y compuestos aromáticos, que poseen propiedades cancerígenas y mutagénicas [9,10].

Por lo anterior, el MCP provoca daños a la salud tales como: irritación ocular y nasal, dolor de cabeza, adormecimiento, alergias, alteraciones en la piel e incluso cáncer pulmonar [4].

Otro de los efectos adversos de los contaminantes emitidos en la combustión de diesel es la corrosión de materiales, debido principalmente al dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), aumentando la velocidad de corrosión de los metales expuestos a la atmósfera. Los metales no ferrosos consumen  $\text{SO}_2$  en las reacciones de corrosión y sus productos principales son los sulfatos metálicos, mientras que en la oxidación del hierro y del acero los sulfatos ferrosos son hidrolizados formando óxidos y generando ácido sulfúrico [11].

Debido a los efectos adversos del MCP, existen regulaciones para las emisiones de dicho material. La legislación en Estados Unidos marca como límite, la emisión de  $4.5 \text{ mg/Km}$  de material particulado, correspondiente a una reducción mayor al 95% desde que la legislación se introdujo por primera vez en 1993. En Europa, desde el año 2009 se ha establecido un

límite permisible de emisión de 5.0 mg/Km [12,13], mientras que en México, se maneja un parámetro de 5-37 mg/Km [14].

## **1.2 Sistemas para reducir la emisión de MCP**

Para mitigar la emisión del MCP, se han desarrollado diversas tecnologías, por ejemplo:

1. Mejoras en el diseño del motor, pretratamientos al combustible, modificación a la formulación del combustible o uso de combustibles no fósiles como el gas natural [5].

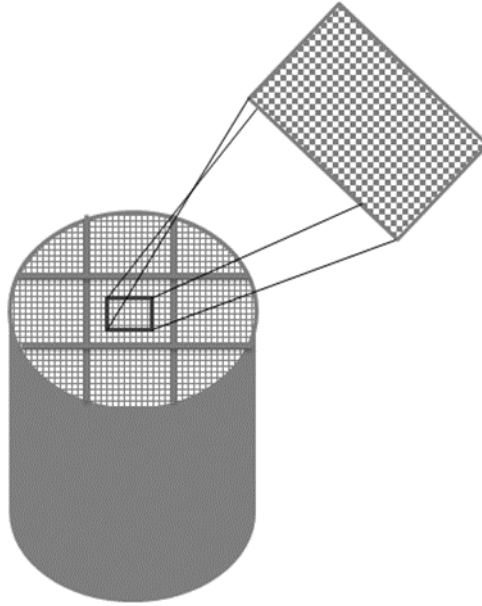
2. Oxidación catalítica de diesel (OCD); que se realiza mediante un dispositivo monolítico cerámico oxidante en forma de panal con el objetivo de disminuir principalmente la fracción orgánica volátil del MCP. El material cerámico (comúnmente alúmina) se impregna con metales nobles para formar una capa de 20-40  $\mu\text{m}$  de espesor, generalmente con contenidos de Pt y Pd. La oxidación de la fracción orgánica volátil, hidrocarburos y CO ocurre en las paredes del filtro, donde el catalizador fue depositado, pero existe hollín que no se oxida. La temperatura de combustión de estos compuestos se presenta a partir de los 200°C, por lo que la emisión de hidrocarburos y CO disminuye entre un 60 y 90%, pero la fracción sólida del hollín sólo disminuye de un 20 a 40% [4, 5].

3. Los filtros para partículas de diesel (FPD), consisten en una trampa capaz de recolectar el material particulado. Pueden ser monolitos con flujo de pared, espumas metálicas o cerámicas, por lo general están contruidos de cordierita ( $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ) o de carburo de silicio (SiC). Una vez que el hollín se colecta en el filtro, es necesario oxidarlo (quemarlo) [4, 5].

Estos filtros tienen la función de atrapar el hollín y quemarlo; para ello, necesitan regenerarse debido a que sus canales se bloquean con el hollín acumulado, provocando que se incremente la contrapresión en el escape, y se genere calentamiento repentino, alcanzándose temperaturas no deseadas en el filtro [15].

### **1.3 Materiales utilizados en los filtros para partículas de diesel (FPD)**

Los materiales preferidos para la construcción de los FPD son la cordierita y el carburo de silicio (SiC), porque soportan las condiciones térmicas utilizadas en la regeneración del filtro por calcinación; este tipo de materiales pueden recubrirse con un catalizador. Los puntos de fusión de la cordierita y el SiC son ~1400 y ~2700°C respectivamente. Debido a ello, se prefiere el SiC, pero es más propenso a sufrir daños debido al choque térmico, para contrarrestar este daño, su construcción implica la unión de varias piezas entre sí (Figura 1) . Por otro lado, los filtros de cordierita se pueden fabricar como monolito [16].



**Figura 1** Filtro de partículas diesel (FPD) de SiC.

#### **1.4 Catalizador**

Un catalizador es un agente que cambia la velocidad de una reacción química en función de las temperaturas de los reactantes [20].

Existen catalizadores de diversas composiciones han sido ampliamente estudiados para reacciones de combustión de hollín, tales como los que contienen metales preciosos, óxidos metálicos alcalinos, perovskitas y materiales a base de ceria. En especial, los catalizadores con metales nobles tales como el platino y el oro son eficientes y exhiben actividad alta. Sin embargo, su precio es muy alto [17, 18]; por lo que el reto es desarrollar un catalizador estable que contribuya a disminuir la temperatura de oxidación del hollín y esté libre de metales nobles para disminuir costos. [19]

## 1.5 Mecanismo de reacción propuesto para la combustión de hollín

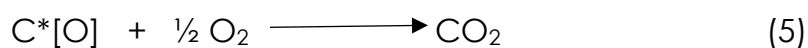
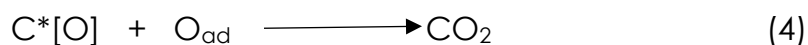
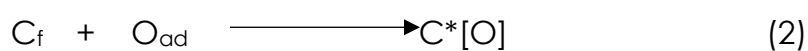
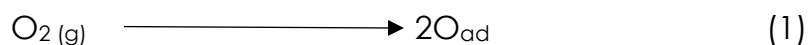
Existen dos gases oxidantes presentes en las emisiones del escape de los motores diesel que favorecen la combustión del hollín: el  $O_2$  y el  $NO_2$ . Ambos tienen un rol importante en la regeneración del FPD. El  $NO_2$  es mucho más activo que el  $O_2$ , debido a que ataca directamente la superficie del carbón. Se ha demostrado que la oxidación del hollín por medio del  $NO_2$  ocurre a la temperatura que existe en los gases de escape de los motores diesel (250-400°C); pero en las emisiones del escape de los motores diesel, el  $O_2$  es mucho más abundante que el  $NO_2$  [21]. Debido a lo anterior, los sistemas filtrantes utilizan metales nobles como catalizadores, tal como el Pt debido a su alta durabilidad y actividad [3].

El mecanismo que ocurre entre el catalizador y el oxígeno involucra la formación de especies activas denominadas "Oxígeno activo" e implica el intercambio de átomos de oxígeno con el catalizador; es decir, la ceria y el oxígeno contenido en los gases, producen abundantes especies de "oxígeno activo" en la superficie del catalizador (iones oxígeno) que pueden oxidar el hollín de manera eficiente [22]

Sin embargo, las especies de "oxígeno activo" deben transferirse del catalizador de ceria a las partículas de hollín (por ejemplo, en la interface catalizador-hollín) antes de que se recombinen con otro ión para formar  $O_2$ . Este proceso de transferencia, ocurre por difusión superficial y provoca que el contacto ceria-hollín sea clave para la combustión eficiente del hollín. Tras la oxidación del  $O_2$ , se forman los complejos oxígeno-carbón los cuales se descomponen y producen CO y  $CO_2$ ; mientras que los sitios libres de carbono que se crean en la superficie quedan disponibles para quimisorber más especies oxidantes [23, 24].

Por lo anterior, la combustión catalítica del MCP se considera una reacción heterogénea, ya que involucra el MCP, gases de escape y el catalizador sólido en contacto estrecho en el filtro. En consecuencia, la actividad catalítica del sólido se relaciona con la composición química, la estructura y el área específica del catalizador [25, 26].

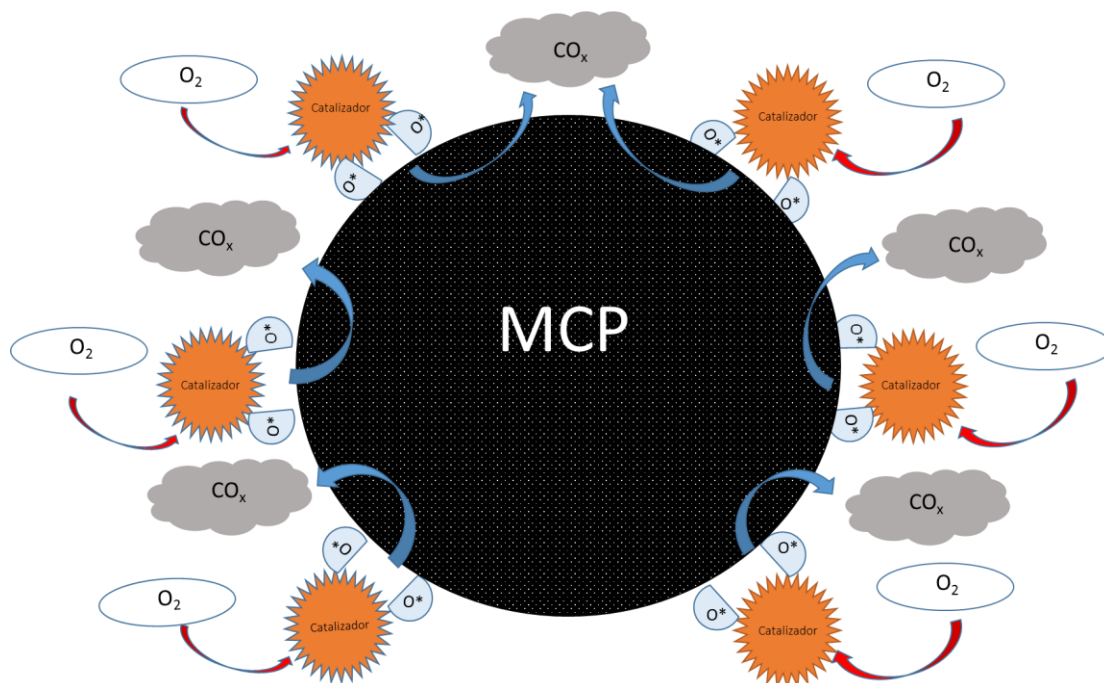
Se han propuesto mecanismos de la reacción de oxidación y el rol catalítico de las especies de oxígeno en los catalizadores de ceria dopada. A continuación se muestra un esquema de reacciones que ocurren entre el catalizador y el hollín [27].



El  $\text{O}_{\text{ad}}$  es un átomo de oxígeno adsorbido,  $\text{C}_f$  es un sitio con un carbono libre y  $\text{C}^*[\text{O}]$  es un compuesto intermedio activo.

Primeramente, una molécula de oxígeno gaseoso se disocia, se adsorbe en la superficie del catalizador y se difunde a través de las vacancias de oxígeno en el cristal para formar especies de oxígeno (reacción 1), en otros sitios del catalizador, esta especie formada de oxígeno adsorbido ( $\text{O}_{\text{ad}}$ ), actúa sobre un sitio con un carbono libre ( $\text{C}_f$ ) para formar una especie activa intermedia que contiene oxígeno (reacción 2). Esta especie intermedia se desorbe como monóxido de carbono (reacción 3) y/o reacciona con más especies de oxígeno para producir dióxido de carbono (reacciones 4 y 5) [27].

En la Figura 2, se esquematiza el mecanismo de oxidación de hollín.



**Figura 2** Representación esquemática de la oxidación del hollín (MCP).

Como se muestra en la figura 2, se considera que el oxígeno gaseoso es adsorbido sobre la superficie de la ceria u otro conductor iónico de oxígeno, difunde a través del cristal a través de un mecanismo de movimiento de vacancias de oxígeno, para formar especies de oxígeno atómico que oxidan el MCP. Las especies de oxígeno atómico que son débilmente adsorbidas sobre la superficie del material se desorben en el intervalo de temperatura de 300-400°C y funcionan como especies de oxígeno activo para la oxidación del MCP. Derivado de la oxidación del MCP se produce CO o CO<sub>2</sub> (CO<sub>x</sub>). Este mecanismo se basa en las propiedades del catalizador para almacenar temporalmente el oxígeno en la red, el cual se libera como la especie activa O<sub>ad</sub> en la superficie del catalizador. La actividad del catalizador durante la oxidación del hollín se relaciona de



manera directa con la disponibilidad de las especies activas de  $O_{ad}$  en la superficie del mismo y con el número de puntos de contacto entre el catalizador y las partículas de hollín [28].

La energía de activación para la oxidación del carbón depende de los componentes del catalizador y de las condiciones de contacto entre el carbón y el catalizador, pues dicho contacto debe ser eficiente para que la actividad catalítica de la combustión del hollín se realice en mayor proporción [27, 17, 26].

Un mecanismo que es ampliamente aceptado para la oxidación del hollín con catalizadores a base de ceria es el de Mars-van- Krevelen, en éste, el  $O_2$  gaseoso se adsorbe primero sobre la ceria, se disocia como oxígeno atómico y se transforma en  $O_{\bar{x}}$ , posteriormente, con ayuda de las vacancias de oxígeno migra a la superficie de la ceria. Estas especies de  $O_{\bar{x}}$ , así como también las  $O_{\bar{x}}$  producidas por la red de la ceria, entran en contacto con el hollín para completar el proceso de oxidación. Con base en este mecanismo existen dos factores que pueden influir en la oxidación del hollín y la estabilidad de la ceria: 1) la habilidad para generar  $O_{\bar{x}}$  y 2) el grado de transferencia de  $O_{\bar{x}}$  sobre la superficie del hollín. Los dos factores están íntimamente relacionados con las propiedades redox del catalizador y con el contacto catalizador-hollín respectivamente. Además, la difusión del “oxígeno activo” en la superficie de la ceria, está limitado a distancias cortas (~3 nm) desde donde se origina [29].

## **1.6 Generalidades sobre la Ceria ( $CeO_2$ ) y sus propiedades catalíticas**

La habilidad de la ceria para experimentar reducción y oxidación es importante para un gran número de aplicaciones catalíticas [30].

Se ha determinado que los soportes a base de ceria confieren propiedades interesantes para la combustión del MCP debido a la alta disponibilidad de oxígeno en la superficie de los soportes y su alta reducibilidad [30].

Los sistemas a base de ceria tienen gran capacidad para almacenar oxígeno, debido a la formación de vacancias intrínsecas en el material, ya que el catión  $Ce^{4+}$  puede cambiar su estado de oxidación de manera reversible ( $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ ) manteniendo íntegra su estructura cristalina, gracias a que realiza la liberación de oxígeno [30]. Este comportamiento se conoce como redox y promueve la formación de vacancias de oxígeno, lo que se aprovecha en la oxidación catalítica de hollín [9]. A esta propiedad de la ceria se le denomina como capacidad de almacenar/liberar oxígeno; aunque la propiedad en sí es la conductividad iónica de oxígeno.

La ceria también se utiliza para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y en sistemas automotores de conversión catalítica, en donde actualmente se emplean catalizadores de alto desempeño de óxidos mixtos de ceria dopada con cationes metálicos (Zr, V, Cu, Co, Au, Pt, La, Mn) [31].

En resumen, los catalizadores a base de óxido de cerio muestran excelente capacidad de almacenamiento de oxígeno, alta estabilidad térmica y actividad catalítica excelente en reacciones de oxidación [17].

### **1.6.1 Óxidos mixtos a base de ceria**

Los óxidos mixtos a base de  $CeO_2$  tienen un alto potencial para el desarrollo de tecnologías de catalizadores para la producción de  $H_2$ , sensores de gases y conductores iónicos, entre otros [32].

En catálisis, con el empleo de óxidos mixtos a base de ceria, se mejora la estabilidad térmica y la actividad catalítica en comparación con la ceria pura.

Por ejemplo, cuando la ceria se dopa con cationes como el La, Pr, Sm y Nd se forman soluciones sólidas térmicamente estables. A. Bueno-López, observó que el tamaño de cristal crece en muestras de  $\text{CeO}_2$  a temperaturas por arriba de los  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que en materiales dopados, el tamaño de cristal presenta cambios menores; en consecuencia, los materiales de ceria dopados presentan una mayor actividad catalítica sin decremento de sus propiedades, aún a temperaturas del orden de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [16].

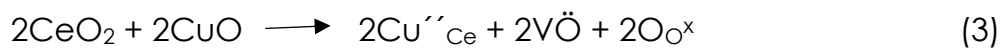
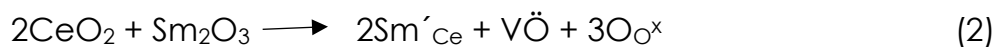
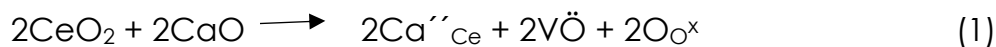
Los materiales dopados, poseen una mejor capacidad para intercambiar oxígeno como consecuencia de la creación de defectos estructurales, debido a la gran cantidad de vacancias de oxígeno que se crean en la estructura del óxido mixto, es decir, las vacancias extrínsecas incrementan las propiedades de conductividad iónica de oxígeno y por lo tanto la eficiencia del material en reacciones como la combustión del hollín [33].

Existen catalizadores de óxidos de ceria con metales alcalinos y algunos otros con depósitos de metales preciosos como fases activas. La finalidad en la fabricación de esta variedad de sistemas a base de  $\text{CeO}_2$  es mejorar la capacidad de intercambio de oxígeno del óxido para incrementar la velocidad de las reacciones de combustión del MCP [17, 19]. En este sentido, se han estudiado diversos compuestos a base de ceria cuyo objetivo ha sido promover la oxidación catalítica del MPC con depósitos de Cu, K, V, Mo o Nb, debido a que son muy activos a bajas temperaturas [30]. Por ejemplo, el zirconio ha sido ampliamente utilizado como dopante en la ceria para formar una solución sólida de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Uno de los más importantes efectos que tiene el dopaje con Zr, es que se disminuye la

energía de formación de las vacancias de oxígeno en 0.5 eV, con lo que se mejora la actividad catalítica. Esta disminución de energía puede deberse a que la superficie de la ceria sufre una distorsión porque el radio iónico del  $Zr^{4+}$  es de 0.79 Å, es menor al de  $Ce^{4+}$  de 0.92 Å [34].

Se ha encontrado que la incorporación del ión  $Zr^{4+}$  en la red de  $CeO_2$  acelera la difusión de oxígeno. También existe una correlación entre la modificación de la estructura cristalina de la  $CeO_2$  y el comportamiento redox de las soluciones sólidas de  $CeO_2-ZrO_2$  [35, 36].

Cuando a la ceria se incorporan dopantes divalentes con radio iónico ligeramente diferente al de la  $Ce^{4+}$ , se forman soluciones sólidas y se distorsiona la red de ceria. Con ello, se genera un gran número de vacancias de oxígeno, se mejora la capacidad de almacenamiento de oxígeno y las propiedades redox de la ceria [3]. Por ejemplo, la formación de vacancias extrínsecas en la  $CeO_2$  por la adición de Sm, Ca o Cu como cationes dopantes divalentes y trivalentes, se puede escribir como sigue, utilizando la notación de Kröger-Vink:



Por ejemplo en la ecuación (1) se interpreta como sigue: en el lado de los reactivos la ceria reacciona con el óxido de calcio y en el lado de los productos se tiene que: dos átomos de calcio sustituyen a cerio con excedente de dos cargas negativas ( $''$ ), más dos vacancias de oxígeno con cargas positivas ( $\ddot{}$ ), más oxígeno para balancear las cargas (el resumen de la notación Kröger-Vink se puede ver en el anexo 1).

Diferentes cationes dopantes afectan las propiedades estructurales y microestructurales así como en la actividad catalítica de la ceria en la oxidación de hollín. Entre los sistemas más prometedores se encuentran los óxidos mixtos de  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  con un alto contenido de ceria ( $x > 0.76$ ) que promueven una reducción considerable de la temperatura de combustión del MCP, incluso por debajo de los 450 °C [3].

### **1.6.2 Métodos de preparación de los óxidos cerámicos mixtos**

Las técnicas avanzadas de síntesis química de materiales cerámicos, ofrecen ventajas sobre los métodos convencionales, tales como: control composicional y pureza de los materiales sintetizados, control microestructural y la posibilidad de obtener fases cristalinas puras. Para preparar los óxidos cerámicos mixtos, existen métodos como: hidrotermal, sol-gel, coprecipitación y combustión de citrato precursor; que son excelentes opciones de síntesis para obtener catalizadores con fases puras y con características microestructurales que mejoran su actividad catalítica [37]. A continuación se describe uno de los métodos de síntesis empleado en la preparación de los óxidos mixtos a base de ceria.

### **1.6.3 Método de síntesis de Citrato precursor**

La técnica de combustión de citrato precursor, consiste en preparar una solución acuosa de nitratos de los cationes metálicos presentes en el material que se desea obtener, seguido de la adición de ácido cítrico como un agente complejante, posteriormente la evaporación lenta del solvente presente en los precursores para promover la obtención de las especies deseadas en forma de un gel, que finalmente autocombustiona para

formar los óxidos correspondientes [27, 37]. Debido a la naturaleza del proceso, ésta técnica suele clasificarse como una variante del proceso sol-gel y en algunos casos como un proceso de combustión en el cual la presencia de la fase orgánica en el material propicia el proceso de auto-combustión (en inglés, self-ignition) y cristalización del material. La técnica ofrece la posibilidad de obtener materiales nanocristalinos con alta área específica y homogeneidad composicional; es decir, es una técnica que provee a los materiales con características demandadas por los materiales para su uso como catalizadores [38, 39].

### **1.7 Consideraciones sobre la evaluación de la actividad catalítica para la combustión del hollín por análisis termogravimétrico (TGA)**

La actividad catalítica para la combustión del hollín se ve afectada por dos factores: el contacto eficiente entre las partículas de hollín con el catalizador y la actividad intrínseca del catalizador. Por ello, es importante establecer claramente las condiciones experimentales específicas en las cuales se realiza la evaluación de la actividad catalítica de los materiales en la reacción de oxidación de hollín. Existen dos modos de contacto entre las partículas del MCP y el catalizador durante su evaluación denominadas "tight contact" y "loose contact". Las temperaturas correspondientes al 10%, 50%, 90% de conversión de hollín (indicadas como  $T_{10}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{90}$ ) se tomaron como indicadores de la actividad de los catalizadores probados. Estos indicadores pueden ser obtenidos mediante análisis térmico DTA-TGA o bien la técnica oxidación a temperatura programada (OTP). En cualquiera de los dos tipos de contacto catalizador-MCP existen diferencias significativas debido al contacto superficial o estrecho entre los materiales en cuestión [43].

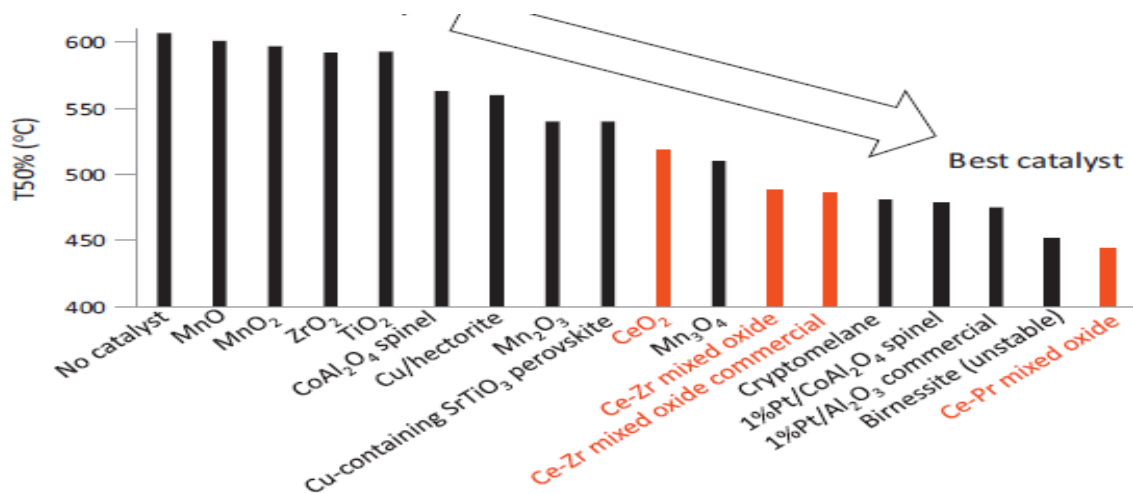
# Capítulo 2. Estado del arte

## 2.1 Ceria como catalizador para la combustión de hollín

La capacidad de almacenar y liberar oxígeno es una de las propiedades particulares de la ceria que la hace un material excepcionalmente efectivo en varias aplicaciones catalíticas [40]. La ceria presenta esta propiedad debido a la capacidad del cerio para cambiar entre los estados de oxidación de  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$  y para incorporar determinada cantidad de oxígeno en la estructura del cristal dependiendo de diversos parámetros, como la composición del gas, la temperatura y la presión.

Los materiales a base de ceria se utilizan en los catalizadores de tres vías (TWC por sus siglas en inglés- Three Way Catalysts) para el control de la emisión de contaminantes provenientes de los automóviles desde mediados de la década de 1980 [41], siendo hoy en día una de las principales aplicaciones catalíticas de estos óxidos.

Las propiedades redox de la pareja de  $Ce^{3+} / Ce^{4+}$  y la capacidad del óxido de cerio para intercambiar oxígeno con la fase gaseosa también están detrás del buen rendimiento catalítico de los materiales para la combustión de hollín. La figura 3 compara diferentes catalizadores potenciales para la combustión de hollín estudiados bajo las mismas condiciones experimentales.



**Figura 3.** Catalizadores para la combustión del hollín. Condiciones experimentales: reactor de lecho fijo; catalizador de hollín y polvo mezclado en contacto ligero (mezcla realizada con una espátula) en una relación de peso de 1: 4; calentamiento a 10 ° C / min desde temperatura ambiente; mezcla de gases: 500 ppm de NO + 5% de O<sub>2</sub>; 30,000 h<sup>-1</sup>; modelo de hollín: Printex U.

Los resultados aluden a diferentes tipos de catalizadores, incluidos los óxidos puros, platino, cobre, zinc y cobalto así como perovskitas, espinelas, catalizadores de manganeso con estructura de birnessita y criptomelana, así como alcalinos y alcalinotérreos. Durante los últimos seis años, más de 100 catalizadores de óxido mezclados con Ce se han preparado y probado, el mejor resultado obtenido es el que se presenta en la figura 4 correspondiente al óxido mixto de Ce-Pr [16].

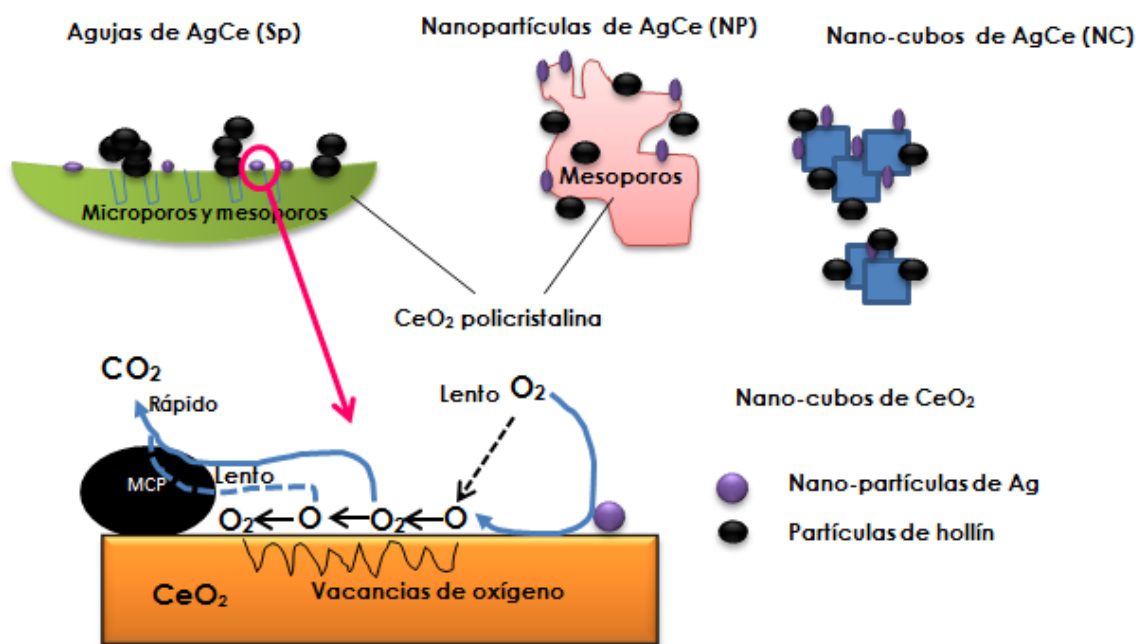
## 2.2 Efecto de la morfología de los óxidos de ceria en la actividad catalítica del hollín

Piumetti y S. Bensaid, realizaron un estudio con catalizadores a base de CeO<sub>2</sub> con diferentes morfologías (nanocubos, nanovarillas), para estudiar el efecto de la morfología de las partículas en la catálisis del hollín. Concluyeron que una microestructura altamente porosa en el catalizador, hace disponible una mayor cantidad de oxígeno adsorbido y tiene más



puntos de contacto entre el hollín y el catalizador [13]. La oxidación del hollín, se evaluó en dicho estudio, utilizando la técnica de oxidación a temperatura programada (OTP). Los materiales con morfología de nanocubos presentaron un excelente desempeño, debido a la abundancia de sitios atómicos insaturados coordinados en las superficies expuestas en los planos (100) y (110).

En la Figura 4 se representa el esquema de la oxidación del hollín sobre un catalizador de ceria con diferentes morfologías, la cual actúa de soporte para Ag como fase activa.



**Figura 4** Esquema de oxidación sobre un catalizador Ag/ $\text{CeO}_2$ .

En la Figura 4 se representa el catalizador en forma de agujas, nanopartículas y nanocubos (Sp, NP y NC respectivamente). Se observa que el oxígeno gaseoso se adsorbe sobre la ceria, y se disocia en forma de oxígeno atómico ( $\text{O}$ ), el cual se transforma en  $\text{O}_x^-$  con ayuda de las

vacancias de oxígeno en la superficie de la ceria. Estas especies, junto con las producidas por la ceria, actúan sobre el hollín para completar el proceso de combustión. En este estudio se concluyó que el material con morfología NC, tiene gran cantidad de especies  $O_x^-$  disponibles y por lo tanto una actividad catalítica alta [29].

Miceli y cols. , también estudiaron el efecto de la morfología de partícula del catalizador en la combustión del hollín. Sintetizaron materiales de ceria por el método de combustión y obtuvieron agregados con morfología no controlada y con morfología similar a la de una estrella. En el estudio se demostró que el contacto entre el catalizador y el hollín puede mejorarse con la morfología de estrella.

Al poseer una forma tridimensional, el catalizador en forma de estrella, constituida por varillas individuales, ofrece espacios cóncavos para que reaccione el hollín, lo cual se traduce en un número mayor de puntos de contacto y en consecuencia una mejor actividad catalítica. Al evaluar la actividad catalítica por medio de la técnica de oxidación a temperatura programada y con negro de humo como modelo de hollín, observaron que el catalizador en forma de estrella convierte en su totalidad, el hollín en CO y CO<sub>2</sub> a una temperatura de 410°C [42].

### **2.3 Consideraciones sobre el modo de contacto entre el catalizador y el hollín**

Se consideran dos tipos de condiciones de contacto entre catalizador-hollín, denominados “tight contact” y “loose contact”.

1. “Loose contact”: se obtiene mezclando con una espátula el material que se utiliza como modelo de hollín, generalmente Printex-U, y el catalizador. Este tipo de contacto es más parecido a las condiciones reales.

2. "Tight contact": se obtiene mezclando en un mortero el Printex-U (utilizado como modelo de hollín) con el catalizador. Generalmente, este tipo de contacto da como resultado una oxidación catalítica del hollín más eficiente, lo cual se atribuye a que existe un mayor número de puntos de contacto entre el hollín y las partículas del catalizador.

Es importante hacer notar que el modo de contacto puede estar influenciado por el tamaño de partícula del catalizador y por la relación en masa catalizador/hollín que existe en la mezcla. Un tamaño de partícula pequeño del catalizador exhibe una alta área superficial, lo que conlleva a que exista un buen contacto con el hollín. También, si se tiene una relación alta catalizador/hollín en masa, aumenta el número de sitios activos para la reacción y hay un mejor contacto entre el catalizador y el hollín [43].

Di Sarli y G. Landi, [23], estudiaron el efecto que tiene el tipo de contacto entre el hollín y el catalizador en la regeneración del filtro de partículas de diesel recubierto con partículas nanométricas de ceria. Los filtros de SiC se cubrieron con ceria y posteriormente se les colocó una suspensión de hollín (Printex-U). En este estudio se concluyó que una relación alta de catalizador/hollín, permite que las partículas entren de manera profunda en los poros del filtro de partículas diesel, logrando un contacto más estrecho con la ceria y una mejor regeneración del filtro, puesto que la temperatura a la cual el 10% ( $T_{10}$ ) del hollín se quema es de alrededor de los 350°C. Por el contrario, con una relación baja catalizador/hollín, las partículas de hollín quedan atrapadas en los macroporos y se forma una capa que se acumula en las paredes del filtro, produciendo una mala regeneración del filtro. En este caso la  $T_{10}$  se observa a los 475°C aproximadamente.

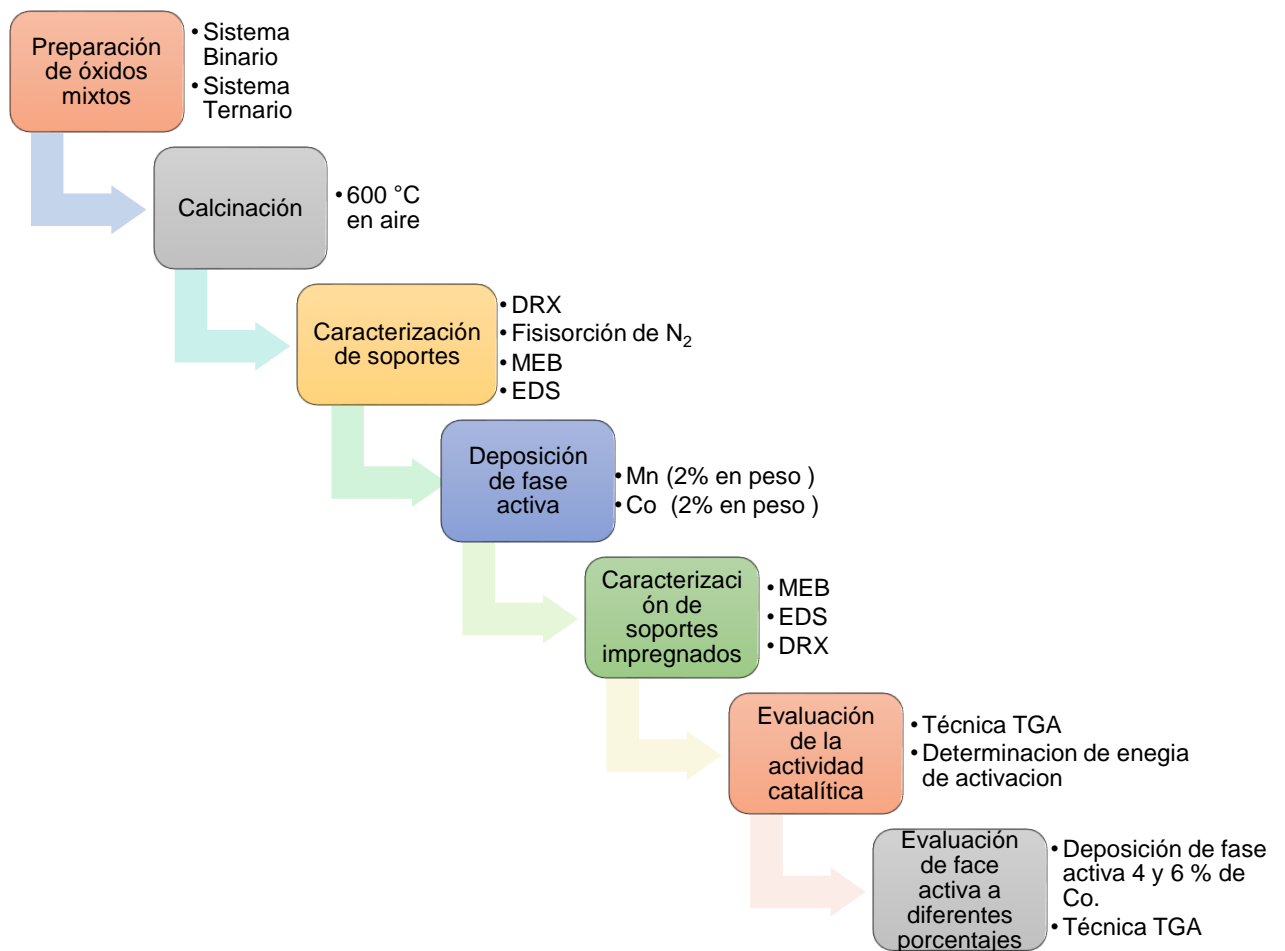
En otro estudio realizado por Ramdas y E. Nowicka, [12], se evaluó la oxidación catalítica en filtros de partículas diesel con óxidos mixtos de  $CeO_2$ - $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  (CZA), así como una serie de materiales dopados con Ag y K. En

dicho trabajo, se utilizó material particulado real. En el análisis termogravimétrico (TGA), se observó que el sistema CZA por sí mismo es activo catalíticamente, presentando una disminución en la temperatura de combustión incluso en “loose contact”. Los termogramas presentaron variaciones en el peso de la muestra en un intervalo de temperaturas entre los 400 y 700°C; estas pérdidas en peso se atribuyen a la oxidación del MCP. Existen diversos estudios de investigación donde se utiliza Printex-U Degussa como modelo de hollín y se elaboran mezclas de polvos en modo “tight contact” con relaciones en peso catalizador: hollín de 9:1 [12, 26]. Es importante tener estos datos en mente para poder realizar estudios que sean comparativos con aquellos previamente reportados.

# Capítulo 3. Metodología experimental

## 3.1 Síntesis de los óxidos mixtos basados en ceria

En la figura 5 se muestra el diagrama de bloques de la experimentación desarrollada en este proyecto.



**Figura 5** Diagrama de bloques correspondiente al desarrollo experimental.

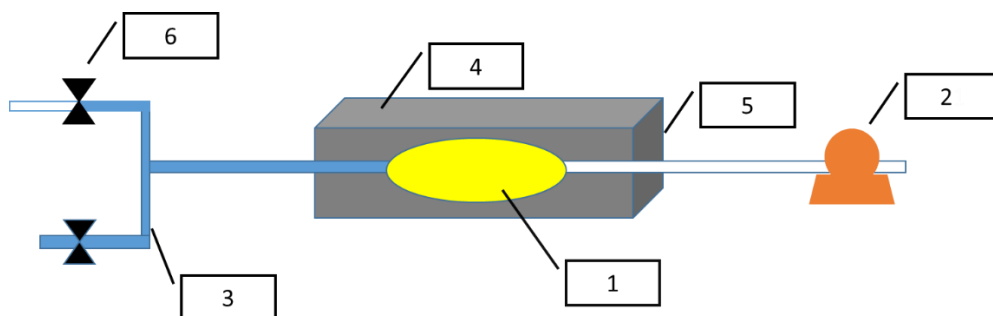
Se sintetizaron varias composiciones de la fase sólida (conductor iónico de oxígeno) con fórmula general  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  y  $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$ . Por el método de combustión de citrato precursor. En la preparación de las fases cerámicas, se utilizó ácido cítrico anhidro (Alyt, 99.98%), nitrato de cerio hexahidratado ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , (SIGMA-ALDRICH 99.9%), nitrato de samario hexahidratado ( $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) SIGMA-ALDRICH 99.9% y nitrato de calcio hexahidratado ( $Ca(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) (SIGMA-ALDRICH, 99%), en una relación molar de catión metálico y ácido cítrico de 1:2.

Los precursores se disolvieron en 400 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados de 1000 mL con agitación constante. Posteriormente se realizó la evaporación lenta a 85 °C hasta que se obtuvo un precursor viscoso. Una vez obtenido este gel, se aumentó la temperatura del sistema a  $\approx 300$  °C para promover el proceso de auto-ignición; el cual involucra la combustión del material orgánico presente en el precursor y la formación del óxido cerámico. Ocasionalmente, se agitó el polvo obtenido por medio de una espátula para optimizar la eliminación de los compuestos orgánicos.

El polvo cerámico obtenido se calcinó a 600 °C durante 15 h en una mufla Felisa modelo FE-340, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min para completar la eliminación de los compuestos orgánicos restantes, así como la cristalización del material.

En una segunda etapa se realizó el depósito de Co y Mn siguiendo la técnica de descomposición térmica de precursores metalorgánicos [2]. Para tal propósito, se usó acetilacetonato de cobalto  $CoO_4C_{10}H_{14}$  (% Aldrich) y acetilacetonato de manganeso  $MnO_4C_{10}H_{14}$  (% Aldrich) en la cantidad necesaria para obtener un 2% en peso de Co y Mn.

El arreglo experimental utilizado se esquematiza en la Figura 6.



**Figura 6** Imagen del arreglo experimental usado para el depósito de Co y Mn sobre los óxidos mixtos basados en ceria. Se muestra: 1. Cámara donde se encuentra la mezcla del óxido mixto de ceria con el depósito de CoO<sub>4</sub>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> o de MnO<sub>4</sub>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>; 2. Sistema de vacío; 3. Válvula de ingreso de N<sub>2</sub>; 4. Horno tubular; 5. Termopar; 6. Válvula de seguridad.

El arreglo consta de una cámara de reacción fabricada en vidrio pyrex, un sistema de vacío y un flujo controlado de N<sub>2</sub> y Aire. El proceso de descomposición térmica del CoO<sub>4</sub>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> y MnO<sub>4</sub>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> se llevó a cabo a 400° C en dos etapas; primero bajo vacío para promover la descomposición del precursor y posteriormente bajo flujo de N<sub>2</sub> para garantizar la formación de la fase Co o Mn.

### 3.2 Caracterización de los óxidos mixtos de ceria

Se realizó la caracterización estructural y microestructural de los óxidos mixtos obtenidos con la finalidad de obtener información importante relacionada con su estructura y propiedades texturales, las cuales se relacionan directamente con su actividad catalítica.

### **3.2.1 Propiedades estructurales y microestructurales de los óxidos mixtos de ceria**

Para ello se utilizó la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX). El objetivo de esta técnica es identificar la estructura cristalina de los óxidos mediante el patrón de difracción de Rayos X.

La caracterización se realizó en un Difractómetro D8 Focus Bruker AXS, con un tubo de Rayos X de cobre (radiación Ka del Cu,  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ). El equipo de difracción fue operado a 35kV y 25 mA. El análisis fue realizado en un intervalo de  $2\theta$  de  $15^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\theta$  con una velocidad de barrido de  $4^\circ/\text{min}$ .

### **3.2.2 Morfología y composición de los óxidos mixtos de ceria**

Para analizar la morfología de los polvos sintetizados, se utilizó la técnica de Microscopía electrónica de barrido (MEB) y determinar la composición y distribución de los componentes en el catalizador se empleó la técnica de microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) en su modo de mapeo. Estas pruebas se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución Joel Modelo JSM6701F, el cual está equipado con fuente de emisión de campo.

### **3.2.3 Determinación de las propiedades texturales de los óxidos mixtos de ceria**

Con la técnica de Adsorción-desorción de  $N_2$ , es posible determinar el área específica del material, la porosidad y el tipo de poros que presenta el óxido



mixto. De manera general, esta técnica permite determinar qué sistema presenta la mayor área superficial.

El análisis por adsorción-desorción de  $N_2$  se realizó en un equipo marca Quantachrome. Para la medición se utilizó gas de  $N_2$  con pureza de 99.99%. La temperatura de análisis fue de 77 K, usando  $N_2$  líquido. Los valores de área específica se calcularon empleando el método BET. Otras propiedades texturales tales como el volumen y distribución de tamaño de poro se estimaron aplicando el modelo BJH en la curva de desorción. En todos los casos, las muestras fueron pretratadas a 150° C en vacío durante 4 horas.

### **3.2.4 Determinación de la actividad catalítica de los óxidos mixtos a base de ceria**

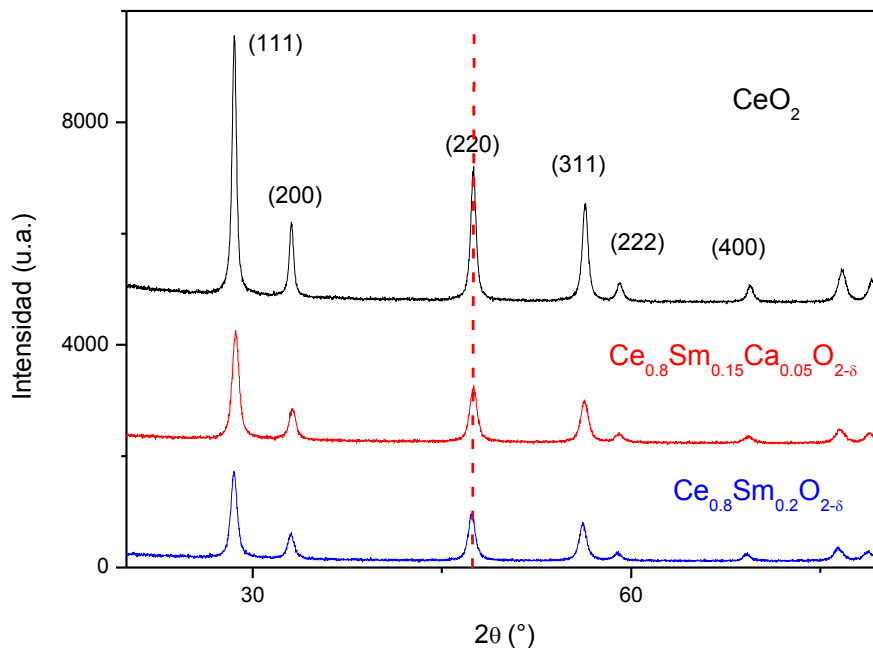
Con la técnica de Análisis Termogravimétrico, realizado en un equipo marca Netzsch modelo Regulus 2500; se pudo estimar la actividad catalítica de los óxidos mixtos preparados, determinando la temperatura a la cual ocurre la reacción de combustión al entrar en contacto con el hollín sintético Printex-U Degussa, utilizado como modelo del MCP.

La preparación de la muestra se realizó mezclando el óxido mixto con Printex-U, en una proporción de 9:1 en peso. Los catalizadores y el PU se secaron previamente a 90°C por 6 horas, la mezcla de los polvos se procesó durante 5 minutos en un mortero de ágata, con la finalidad de lograr un contacto estrecho del catalizador y el Printex-U ("tight contact"). Los termogramas obtenidos permitieron visualizar la variación del peso en función de la temperatura.

# Capítulo 4. Resultados

## 4.1. Caracterización de los óxidos mixtos del sistema binario $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ y ternario $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ .

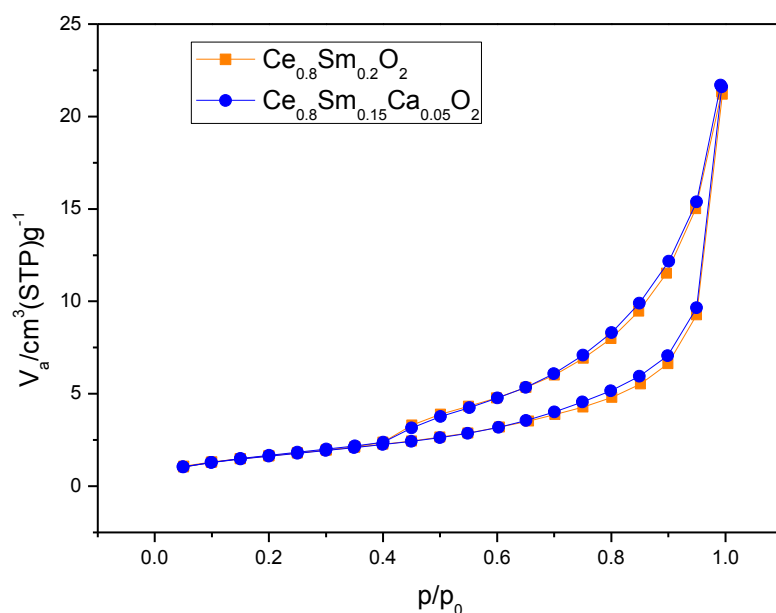
Como se mencionó en la metodología experimental, se realizó la síntesis de los óxidos mixtos del sistema binario  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  y ternario  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  con el método de síntesis de citrato precursor. En la Figura 7 se muestran los patrones de difracción de Rayos-X de las diferentes muestras obtenidas.



**Figura 7** Patrones de difracción de Rayos X de los óxidos mixtos  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  y  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ .

Los difractogramas obtenidos presentan únicamente las reflexiones correspondientes al  $\text{CeO}_2$  el cual es el solvente de las diferentes soluciones sólidas preparadas y por lo tanto, estos resultados indican que los dopantes empleados se integraron en la celda cristalina de la ceria sin rebasar los límites de solubilidad del sistema. Los difractogramas fueron indexados considerando la carta JCPDS No. 00-034-0394 correspondiente a la estructura cúbica tipo fluorita de la ceria. Aunque debe considerarse el límite de detección de la técnica de DRX ( $\sim 5\%$ ), puede mencionarse que no se presentó la formación de otras fases cristalinas. Cualitativamente, no se observan fases secundarias en el patrón de difracción.

Las características texturales de los catalizadores, se muestran en las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  obtenidas tanto del sistema binario como del ternario, Figura 8.



**Figura 8** Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los óxidos mixtos del sistema binario y ternario.

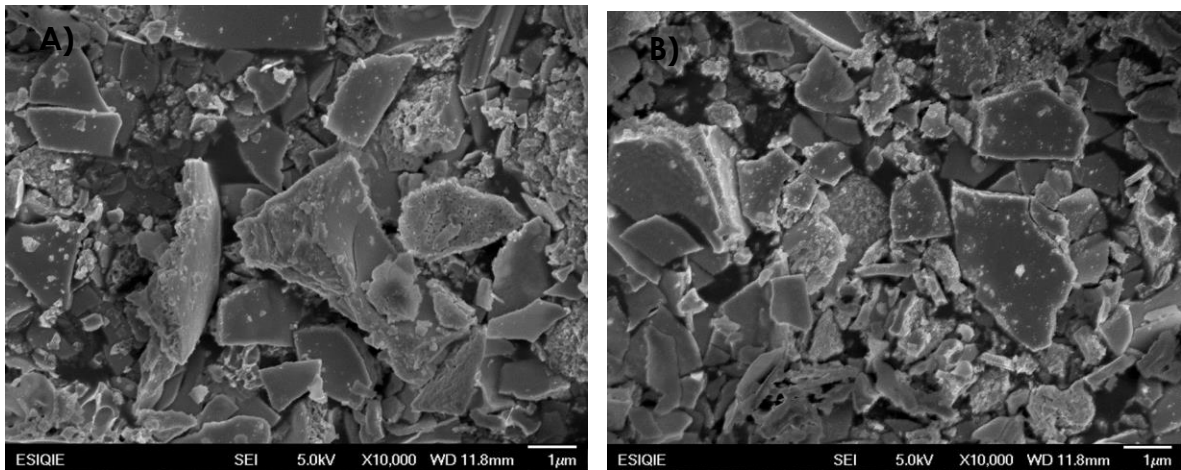
Tomando en cuenta los criterios de la IUPAC se observan isothermas tipo IIB, las cuales, son características de materiales constituidos por aglomerados suaves de partículas finas que forman mesoporosidad entre ellas. Además, las isothermas de desorción forman curvas de histéresis como resultado de la estructura porosa no homogénea. De manera general, no existen diferencias significativas en las características texturales de las dos muestras analizadas. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de la medición de área superficial, volumen de poro y radio de poro del sistema binario y ternario.

**Tabla 1.** Valores de resultados de área superficial, volumen y radio de poro de los sistemas binario y ternario

<b>Sistema</b>	<b>Área superficial [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Volumen de poro [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Radio de poro [Å]</b>
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub></b>	5.497	0.032	24.587
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub></b>	5.686	0.032	28.221

En estudios anteriores se reportan valores de área superficial de 4 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro aproximado de 0.01 y se reportó una T<sub>50</sub> de combustión del MCP a 520°C [13]. Comparado con dicho estudio, los valores de área presentados en la Tabla 1 son mayores, por lo que se espera que su desempeño en la evaluación catalítica sea favorable.

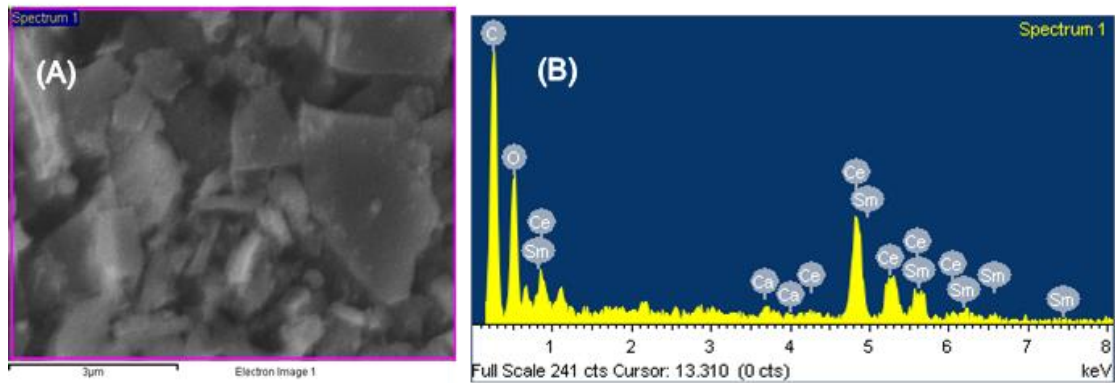
Las características morfológicas de las muestras se analizaron por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 9 se muestra a detalle la microestructura de agregados irregulares porosos.



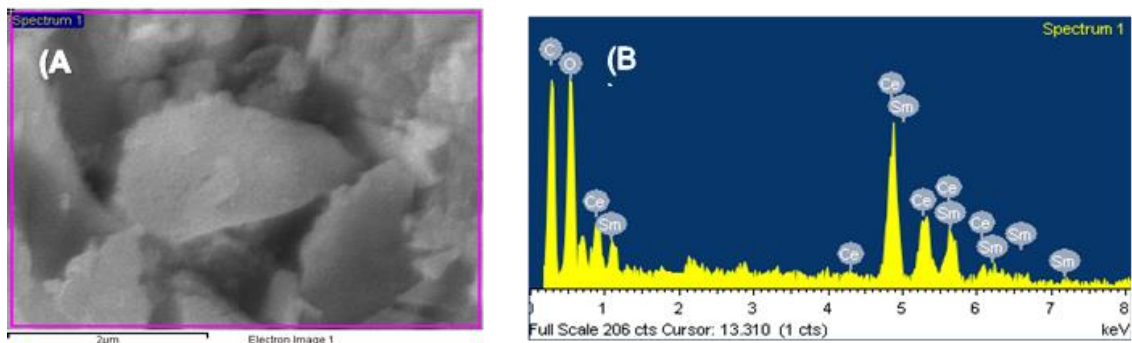
**Figura 9.** Imagen MEB de las muestras: (A)  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  y (B) muestra  $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$ .

Estas morfologías presentes en los materiales, son características de polvos y agregados obtenidos por el método de combustión ya que durante el proceso de “self-ignition” la liberación de los gases de combustión da lugar a la obtención de agregados porosos. Los agregados presentes en la muestra tienen un tamaño de 0.5 a 10  $\mu m$  y están constituidos por partículas más finas, pero a su vez densas que les confieren los valores de área y volumen de poro presentados en la Tabla 1.

Por otro lado, en la figura 10 se presentan las imágenes de MEB correspondientes al análisis por EDS en su modo de mapeo realizado a los soportes.



(a)



(b)

**Figura 10 (a)** Imagen de la muestra  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (A) Morfología de la muestra analizada, (B) Espectro de EDS. **(b)** Imagen de la muestra  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  (A) Morfología de la muestra analizada, (B) Espectro de EDS mostrando la señal de Ca.

El propósito de este análisis es corroborar la presencia de los cationes dopantes ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ ) en la muestra. Los espectros de EDS muestran las señales correspondientes a los elementos dopantes. Además, en la Tabla 2 se presentan los resultados del análisis semicuantitativo realizado por espectroscopía EDS. De manera general, los resultados experimentales muestran contenidos de los metales Sm y Ca muy cercanos a las composiciones nominales establecidas.

**Tabla 2.** Resultados obtenidos a través del análisis de EDS del soporte binario y ternario

<b>Catalizados</b>	<b>Elemento</b>	<b>% en peso Experimental</b>	<b>% en peso Nominal</b>
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub></b>	Ce	62.52	64.35
	Sm	13.44	17.26
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub></b>	Ce	64.17	66.46
	Sm	10.57	13.37
	Ca	1.01	1.18

Por medio de los datos obtenidos del análisis semicuantitativo, se puede observar que la composición nominal es semejante a la experimental, lo que indica que el dopaje se efectuó con valores cercanos a los planeados.

#### **4.2. Caracterización de los óxidos mixtos del sistema binario y ternario con depósito de Co y Mn al 2% en peso como fase activa**

En la literatura se han reportado diferentes métodos de impregnación de catalizadores y otros materiales funcionales en los que se requiere la dispersión de uno de sus componentes en otro que hace la función de soporte. Un proceso de deposición de partículas en el orden nanométrico usado en el presente trabajo, es el reportado por J. Vargas-García y M. Trejo-Valdez. [45, 46], el cual se basa en la descomposición térmica de precursores metalorgánicos en condiciones controladas de temperatura y de vacío.

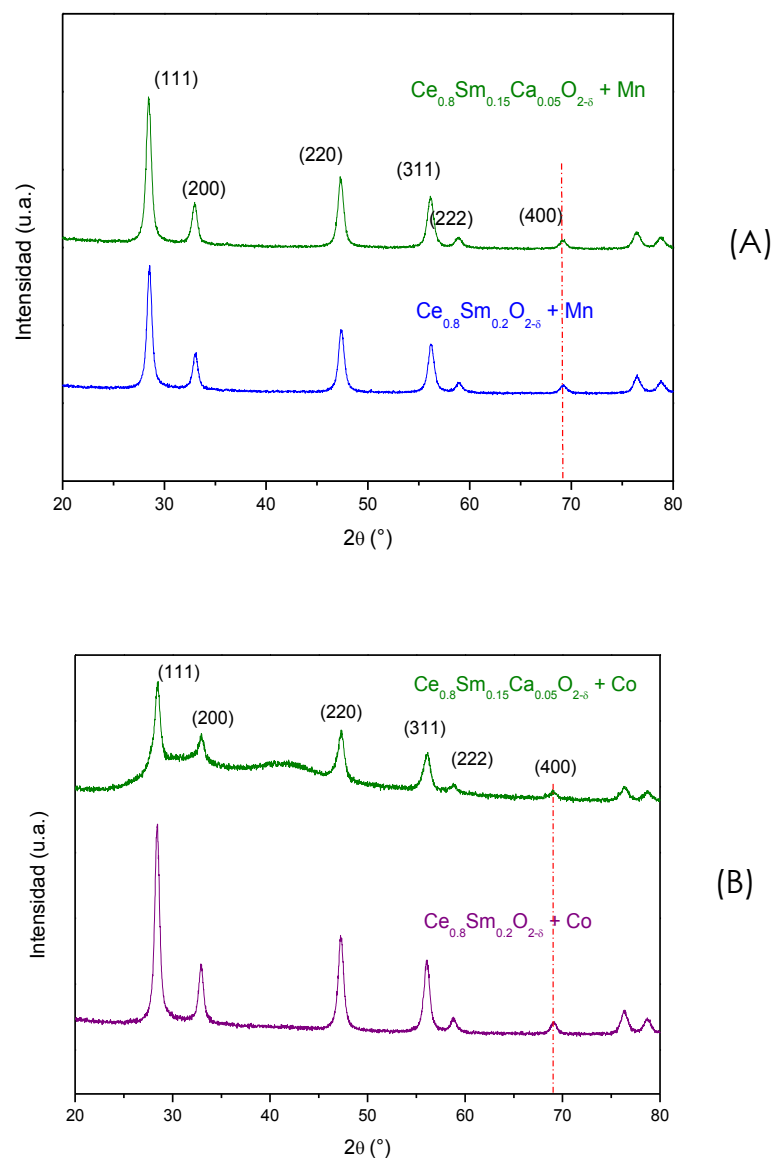
Este método se ha empleado para la impregnación de fases activas de nanotubos de carbón y otros materiales carbonosos con nanopartículas metálicas con características de alta dispersión y homogeneidad. En el presente trabajo se llevó a cabo la deposición metálica de Co y Mn sobre

los óxidos mixtos basados en  $\text{CeO}_2$  por un método similar al de descomposición térmica.

Se construyó una celda de pyrex con control de la atmósfera. Dicha celda cuenta con un compartimiento diseñado para alojar la mezcla del soporte con el material precursor del Co y Mn que, en este caso es acetil-acetonato de manganeso y acetil-acetonato de cobalto. Las mezclas preparadas mecánicamente en seco se sometieron a temperaturas de 400 °C para descomponer el precursor metal-orgánico con la consecuente formación de las especies deseadas.

Las muestras depositadas con Co y Mn fueron analizadas por la técnica de DRX. En la Figura 11, se muestran como ejemplo, los patrones de difracción de Rayos-X obtenidos para las muestras impregnadas tanto del sistema binario como del ternario.



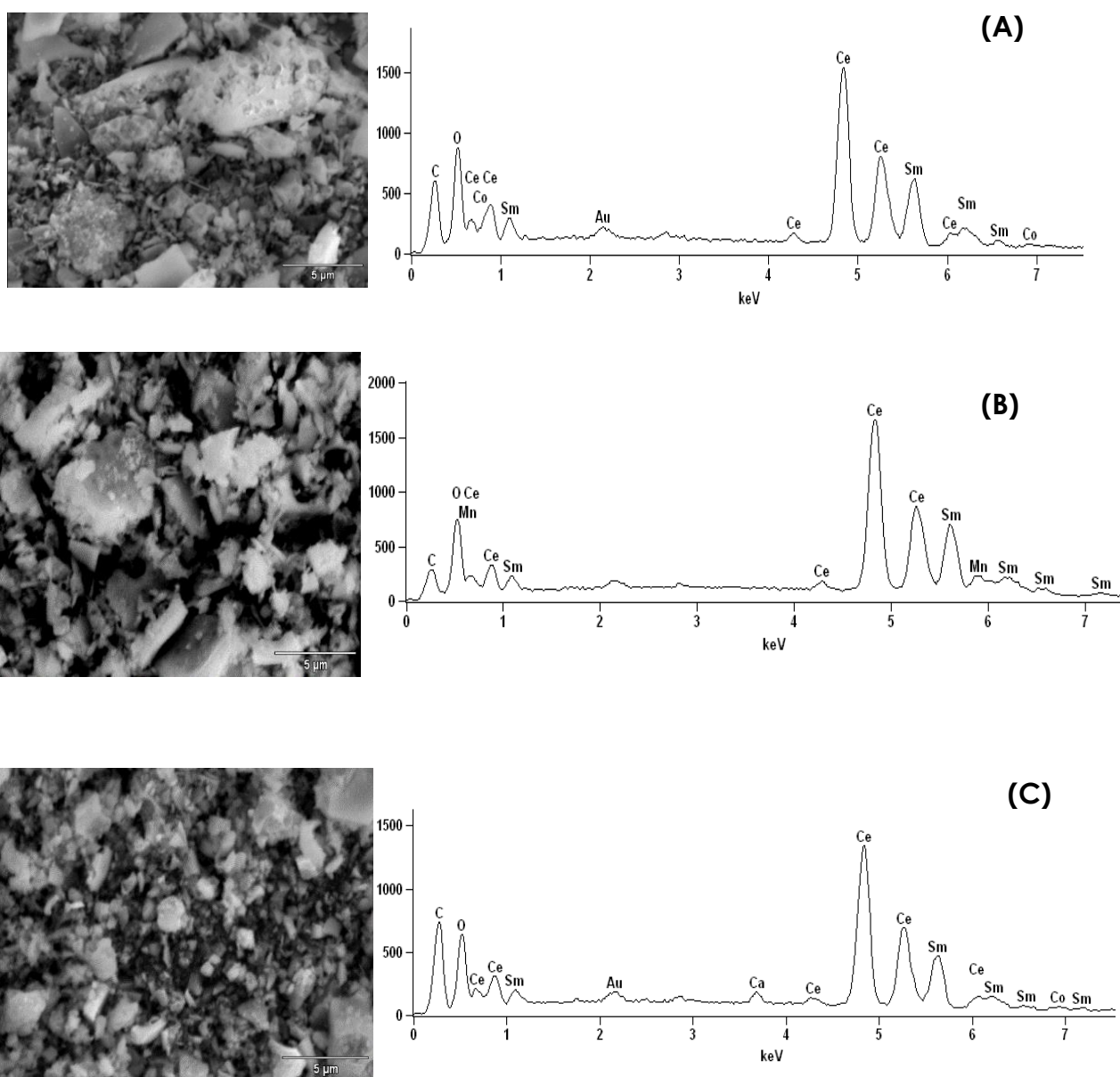


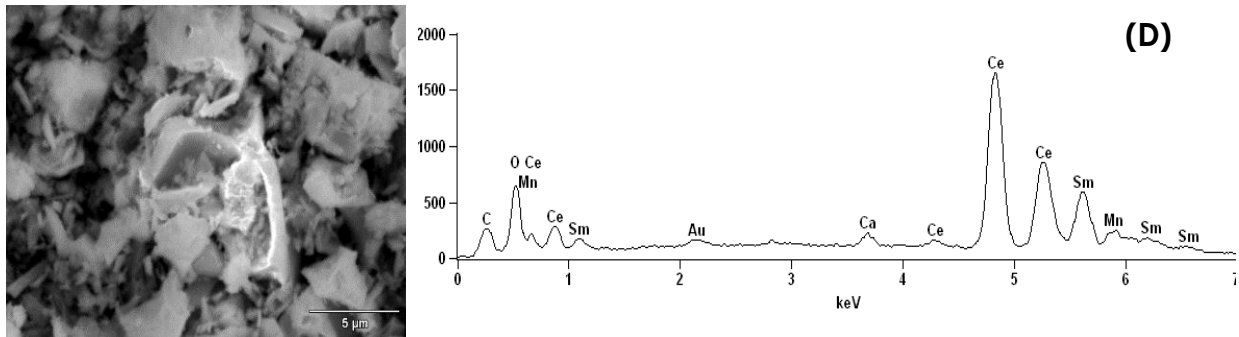
**Figura 11.** Patrones de difracción de Rayos-X de los óxidos mixtos del sistema binario y ternario impregnados con Mn (A) y Co (B).

Los difractogramas no presentan las reflexiones características del Co y Mn. Esto puede deberse al límite de detección de la técnica dado que se manejó una estequiometría de los reactivos para la obtención de una concentración de manganeso y cobalto relativamente baja (2% peso). Las

reflexiones corresponden a la estructura cúbica tipo fluorita característica de la ceria.

Por otro lado, en la figura 12 se presentan las imágenes de MEB correspondientes al análisis por EDS en su modo de mapeo realizado a los catalizadores impregnados. El propósito de este análisis es corroborar la presencia de los cationes que actúan como fase activa del catalizador ( $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$ ).





**Figura 12** (A) Morfología y espectro de EDS mostrando la señal de Co, del catalizador  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 2\%\text{Co}$ . (B) Morfología y espectro de EDS mostrando la señal de Mn, del catalizador  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 2\%\text{Mn}$ . (C) Morfología y espectro de EDS mostrando la señal de Co, del catalizador  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2-\delta} + 2\%\text{Co}$ . (D) Morfología y espectro de EDS mostrando la señal de Co del catalizador  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2-\delta} + 2\%\text{Mn}$

El análisis por EDS demuestra la presencia de Co y Mn en las muestras impregnadas y da evidencia de la deposición efectiva de partículas de la fase activa, aunque se debe tener presente que es una técnica semicuantitativa. Aunque un estudio más detallado al respecto de la constitución de las fases activas pudiera incluir el uso de técnicas de caracterización tales como HRTEM, o espectroscopía XPS para determinar los tamaños de partícula obtenidos y el grado de oxidación de las especies metálicas respectivamente; el presente trabajo se acotó a la obtención de los materiales impregnados y el estudio de sus propiedades para llevar a cabo la oxidación catalítica de hollín.

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos por el análisis EDS de los soportes binario y ternario impregnados con Mn y Co.

**Tabla 3.** Resultados obtenidos a través del análisis de EDS de los soportes binario y ternario impregnados con Co y Mn.

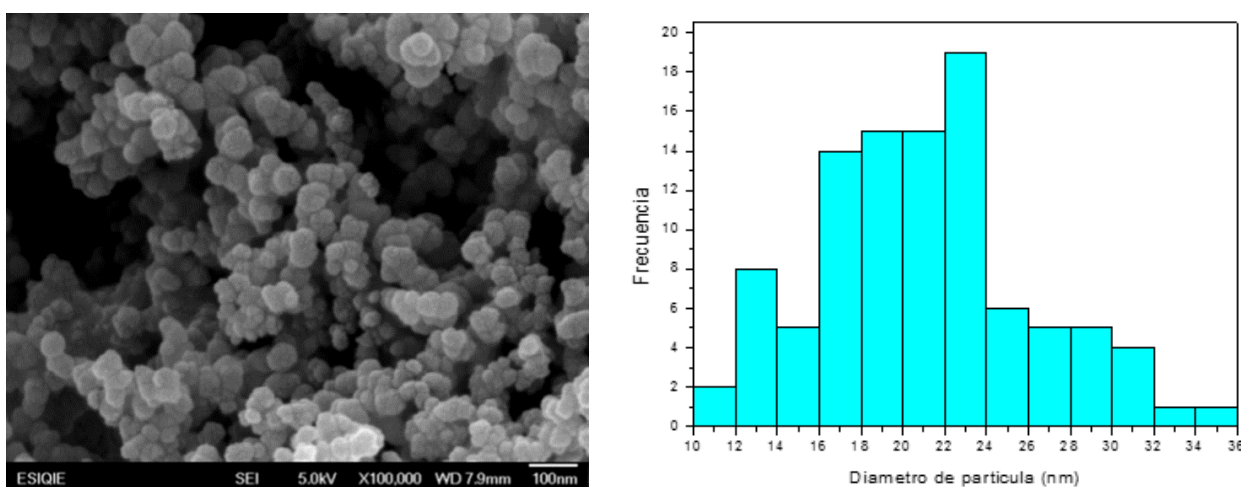
<b>Catalizador</b>	<b>Elemento</b>	<b>% en peso Experimental</b>	<b>% en peso Nominal</b>
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> + 2%Co</b>	<b>Ce</b>	64	64.35
	<b>Sm</b>	15.45	17.27
	<b>Co</b>	1.06	2
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> + 2%Mn</b>	<b>Ce</b>	66.30	64.35
	<b>Sm</b>	15.51	17.26
	<b>Mn</b>	2.85	2
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> + 2%Co</b>	<b>Ce</b>	67.32	66.46
	<b>Sm</b>	12.50	13.37
	<b>Ca</b>	0.97	1.18
	<b>Co</b>	1,35	2
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> + 2%Mn</b>	<b>Ce</b>	69.47	66.46
	<b>Sm</b>	11.21	13.37
	<b>Ca</b>	1.06	1.18
	<b>Mn</b>	3.36	2

Los resultados del análisis semicuantitativo por EDS muestra ciertas diferencias en la cantidad que se impregnó en los óxidos mixtos de ceria. Los resultados muestran un depósito más eficiente en el caso de Mn en relación al Co. En éste último, los porcentajes en masa de material determinados experimentalmente son menores al nominal. Estos valores presentan una variación máxima del ~5%.

### 4.3. Evaluación de las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados

#### 4.3.1. Características del MPC modelo

En la figura 13 se muestra la imagen de MEB del Printex-U, así como un histograma de distribución de tamaño de partícula, que se usó como material modelo del hollín.



**Figura 13** Imagen de MEB del Printex-U usado como material tipo en las pruebas de oxidación catalítica e histograma de distribución de diámetro de partícula.

Como se observa en la imagen, los polvos están constituidos por partículas individuales menores a 50 nm.

Por medio de un software de análisis de imagen (ImageJ) realizó la estimación del diámetro promedio de partícula del Printex-U con un valor de 20 nm y se presenta el histograma en la figura 13. Las características morfológicas y la distribución de tamaños de partícula que se observan en

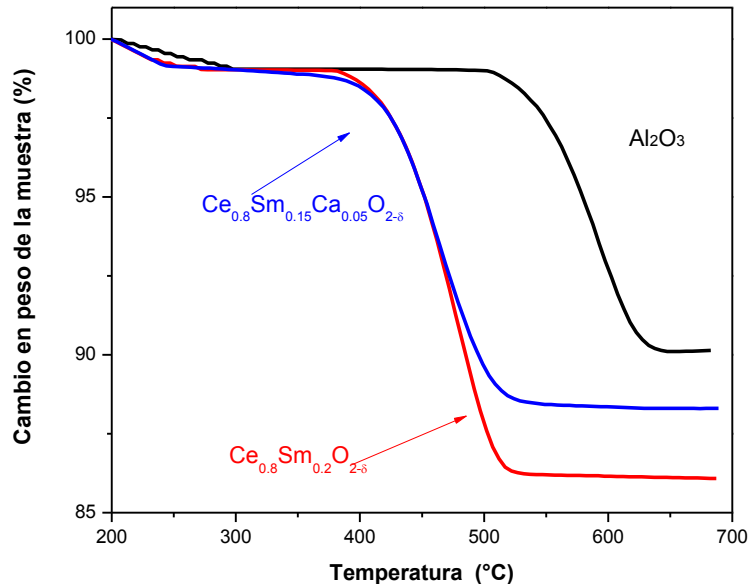
la muestra son congruentes con los reportados en otros trabajos y son de importancia dado de que ello depende su representatividad como material tipo.

Para realizar las pruebas de oxidación catalítica se tomó una muestra de la mezcla de polvos preparados y se analizó por TGA en un intervalo de temperaturas de 30 a 700 °C. Debido a que algunas de las muestras presentaron algo de hidratación por la humedad del ambiente; en el análisis de los resultados se presentan únicamente los termogramas en el intervalo de temperaturas de 200 a 700 °C, considerando que las pérdidas en peso registradas por debajo de estas temperaturas corresponde sólo a la eliminación de especies fisiorbidas principalmente por humedad.

#### **4.3.2. Propiedades catalíticas de los soportes de óxidos mixtos en la combustión de MPC**

##### **4.3.2.1. Evaluación de la capacidad de combustión en una atmósfera rica en oxígeno**

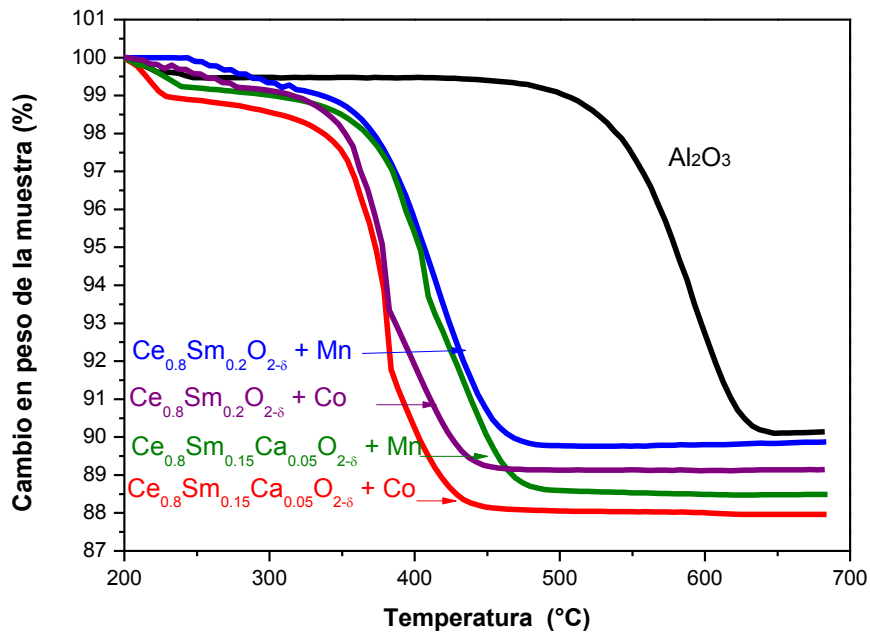
En la figura 14 se presentan los termogramas correspondientes al proceso de oxidación catalítica del Printex-U (PU) en el soporte binario y ternario. Además, para fines comparativos se presenta el termograma correspondiente a Printex-U mezclado con alúmina, que es un material inerte y por lo tanto dicho termograma únicamente describe el proceso de descomposición térmica del PU (sin catalizador). La alúmina se utiliza como referencia, para evidenciar que efectivamente se está oxidando el 10% en peso del PU, pues de otra forma se interpretaría como una combustión de dicho material al 100%.



**Figura 14** Termogramas (TGA) mostrando las temperaturas a las cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica del PU sobre diferentes soportes.

Los termogramas muestran un evento de pérdida en peso atribuido a la combustión del PU. En la muestra de referencia, la combustión del PU inicia por arriba de los 500 °C y termina en su totalidad por arriba de los 600 °C. En el caso de los catalizadores; el inicio de la combustión es alrededor de los 400 °C; es decir, la combustión catalítica disminuye aproximadamente 100°C, y termina en su totalidad a los 525 °C con ambos catalizadores. Cabe mencionar que un análisis más detallado de los termogramas revela ciertas diferencias en el desarrollo del proceso de combustión.

En la figura 15, se presentan los termogramas de los soportes con impregnación metálica de Mn y Co. En estos casos, se percibe una disminución en la temperatura a la cual inicia el proceso de oxidación del hollín, el cual está relacionado con las diferentes composiciones utilizadas.



**Figura 15** Termogramas (TGA) mostrándolas temperaturas a las cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica del PU sobre diferentes soportes impregnados con Mn y Co en una atmosfera rica en oxígeno.

En los termogramas se observa una disminución en la temperatura a la cual inicia el proceso de oxidación del hollín. Se calcularon los valores de  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{90}$  que corresponden a las temperaturas de conversión del 10, 50 y 90% del Printex-U empleado en la prueba. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.



**Tabla 4.** Valores de  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{90}$  calculada de los termogramas en el análisis realizado a diferentes soportes con y sin impregnación en una atmosfera rica en oxígeno

<b>Valores de <math>T_{10}</math>, <math>T_{50}</math> y <math>T_{90}</math> ( Temperatura en °C)</b>			
<b>Muestra</b>	<b><math>T_{10}</math></b>	<b><math>T_{50}</math></b>	<b><math>T_{90}</math></b>
<b><math>Al_2O_3</math></b>	532	582	617
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}</math></b>	432	472	507
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}</math></b>	419	464	494
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta} + Mn</math></b>	368	408	443
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta} + Mn</math></b>	369	409	454
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta} + Co</math></b>	352	382	422
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta} + Co</math></b>	353	378	413

Se aprecia la reducción en la temperatura de combustión como sigue alúmina>catalizador de óxido mixto de ceria>catalizadores de óxido mixto de ceria impregnado (Mn y Co). Los resultados obtenidos evidencian que los materiales obtenidos son buenos candidatos para su uso como catalizadores en la reacción de oxidación del hollín.

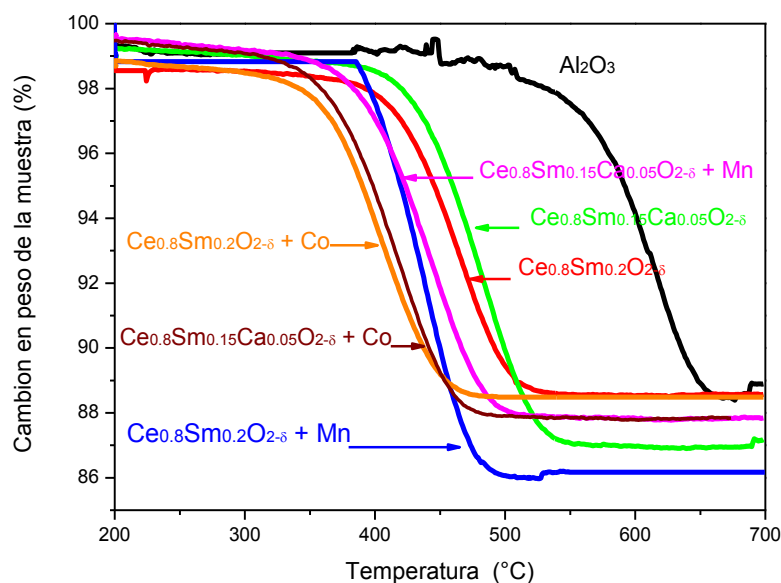
#### **4.3.2.1. Evaluación de la capacidad de combustión en una atmósfera de aire seco**

En esta sección, es importante recordar, que las propiedades de conductividad iónica de oxígeno que presentan los materiales empleados en reacciones de oxidación son las responsables de sus propiedades catalíticas. Además, es importante mencionar que los materiales tipo fluorita (como es el caso de los soportes estudiados en el presente trabajo) son

menos sensibles que los materiales tipo perovskita en lo que se refiere a las diferencias de presión parcial de oxígeno en el sistema y su repercusión en las propiedades de conductividad iónica.

No obstante, en la literatura se pueden encontrar estudios en los que se realizan pruebas de combustión catalítica de hollín en atmósferas con diferentes concentraciones de oxígeno. En este estudio, además de las pruebas realizadas en atmósferas ricas en oxígeno, también se realizaron pruebas usando una atmosfera de aire extra seco. Esto permitió evaluar de una manera cualitativa el comportamiento de los soportes empleados en diferentes atmósferas de trabajo.

En la figura 16, se muestran los termogramas de las muestras impregnadas con Co y Mn en una atmósfera de aire.



**Figura 16** Termogramas (TGA) mostrándolas temperaturas a las cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica del PU sobre diferentes soportes sin impregnar e impregnados con Mn y Co en una atmósfera de aire artificial.

Se observa que la concentración de oxígeno afecta la temperatura de combustión de hollín en los catalizadores. Es importante notar que, aunque

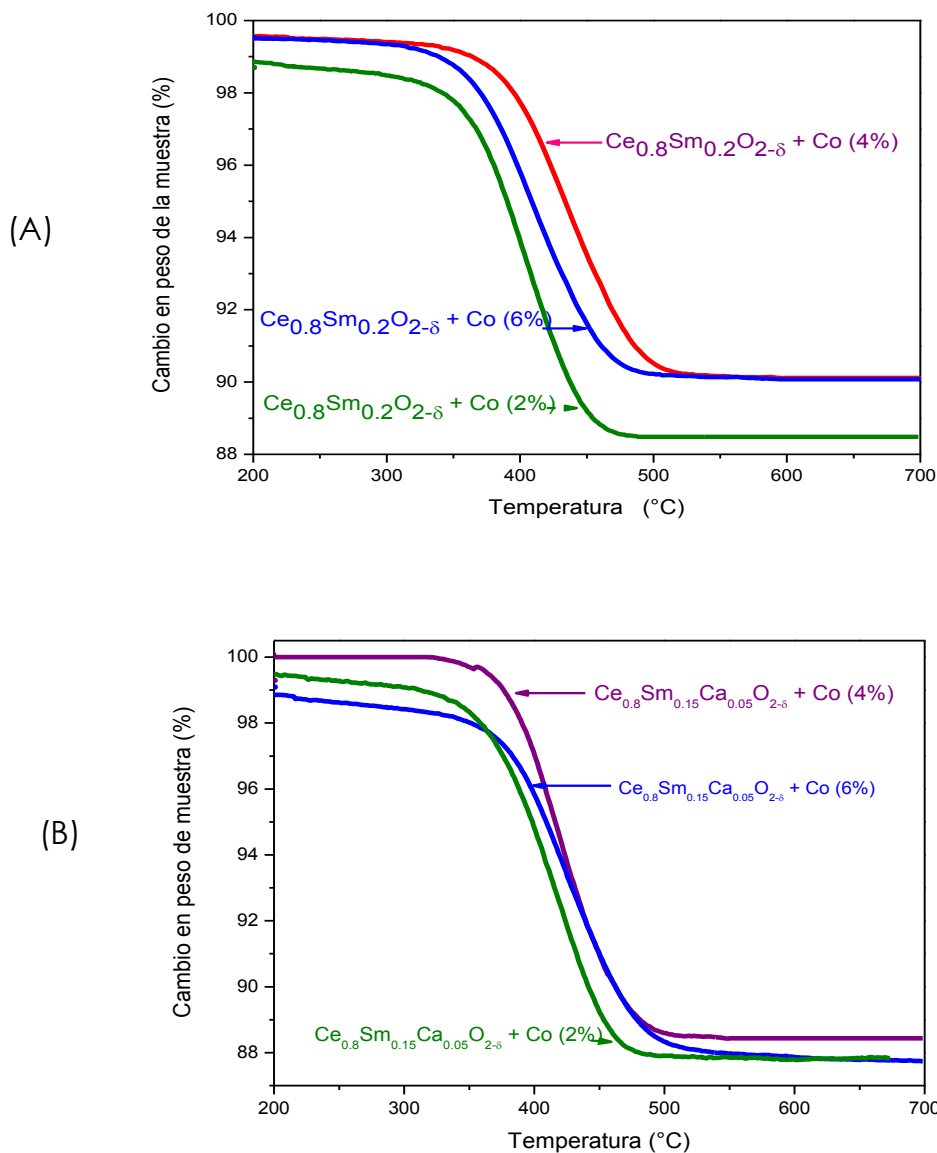
los catalizadores de Co son los que presentan la mayor reducción en la temperatura de combustión (siguiendo la misma tendencia que en las pruebas en atmósfera rica en oxígeno), en estas condiciones es el material con soporte binario el que presenta el mejor desempeño catalítico. Esto puede atribuirse a una mayor sensibilidad del sistema ternario con respecto a las presiones parciales de oxígeno en comparación al binario. Los resultados se condensan en la Tabla 5).

**Tabla 5.** Valores de  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{90}$  calculada de los termogramas en el análisis realizado a diferentes soportes sin y con impregnación en una atmósfera de aire artificial.

<b>Valores de <math>T_{10}</math>, <math>T_{50}</math> y <math>T_{90}</math> (Temperatura en °C)</b>			
<b>Muestra</b>	<b><math>T_{10}</math></b>	<b><math>T_{50}</math></b>	<b><math>T_{90}</math></b>
<b><math>Al_2O_3</math></b>	559	606	642
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2</math></b>	415	460	498
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}</math></b>	430	477	518
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta} + Mn</math></b>	389	432	468
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta} + Mn</math></b>	385	444	477
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta} + Co</math></b>	358	404	437
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta} + Co</math></b>	363	413	445

El desempeño de los catalizadores presenta la misma tendencia en las temperaturas de combustión que en el sistema evaluado en atmósfera de oxígeno. Debido a que los catalizadores impregnados con Co presentaron un mejor desempeño catalítico en comparación con los soportes y con los catalizadores impregnados con Mn, se decidió hacer una evaluación más detallada para establecer el efecto de la cantidad de Co en el proceso de combustión.

Se preparará una nueva serie de muestras, en este caso se varió la concentración de la especie impregnada en 2, 4 y 6% en peso en relación con el peso del soporte. Los resultados obtenidos de la termogravimetría se muestran en la figura 17.



**Figura 17** Termogramas (TGA) mostrando las temperaturas a las cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica del PU sobre los soportes impregnados con Co en diferentes porcentajes en una atmósfera de aire artificial. A) Soporte binario B) Soporte ternario

Los resultados muestran un aumento en la temperatura de combustión por efecto del aumento en la concentración de Co para los dos sistemas evaluados. Esto puede deberse al bloqueo de sitios activos en el catalizador, lo que da como resultado una disminución del desempeño catalítico. En la Tabla 6 se resumen los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico.

**Tabla 6.** Valores de  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{90}$  calculada de los termogramas en el análisis realizado a diferentes soportes con diferentes porcentajes de impregnación en una atmosfera de aire artificial.

<b>Valores de <math>T_{10}</math>, <math>T_{50}</math> y <math>T_{90}</math> (Temperatura en °C)</b>			
<b>Muestra</b>	<b><math>T_{10}</math></b>	<b><math>T_{50}</math></b>	<b><math>T_{90}</math></b>
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-6} + Co</math> (2%)</b>	358	404	445
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-6} + Co</math> (4%)</b>	389	441	509
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-6} + Co</math> (6%)</b>	361	411	559
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-6} + Co</math> (2%)</b>	363	400	436
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-6} + Co</math> (4%)</b>	382	422	467
<b><math>Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-6} + Co</math> (6%)</b>	376	426	475

Un estudio más detallado del proceso de combustión catalítica resulta del análisis de las energías de activación del proceso mismo. Existen varios modelos para determinar la energía de activación con base en los resultados del análisis térmico a velocidad constante (ATVC). En la tabla 7, se resumen algunos de los modelos utilizados; entre ellos el modelo de Coats-Redfern el cual ha sido previamente reportado y aplicado a reacciones de combustión catalítica de hollín [47].

**Tabla 7.** Resumen de los modelos cinéticos utilizados para la determinación de la  $E_a$ .

Método	Ecuación	Representación gráfica
Friedman	$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln \frac{A}{\beta} + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$
Horowitz - Metzger	$\ln \left[ \ln \frac{1}{1 - \alpha} \right] = \frac{E_a \theta}{RT^2}$	$\ln \left[ \ln \frac{1}{1 - \alpha} \right] = f(0)$
Van Krevelen	$\ln \left[ \ln \frac{1}{1 - \alpha} - 1 \right] = \ln \left[ \frac{A}{\beta} \left( \frac{0.368}{T_m} \right)^{\frac{E_a}{RT}} \frac{E_a}{RT_m + 1} \right] + \frac{E_a}{RT_m + 1} \ln T$	$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = f(\ln(T))$
Coats - Redfern	$\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta E_a} \right) \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \frac{E_a}{TR}$	$\log \frac{1 - (1 - \alpha)}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$
Flynn - Wall	$\Delta \log(\beta) = 0.457 \frac{E_a}{R} \Delta \left( \frac{1}{T} \right)$	$\log(\beta) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

La ecuación general del modelo de Coast-Redfern se muestra a continuación:

$$\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta E_a} \right) \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \frac{E_a}{TR}$$

donde:

$\alpha$ : grado de avance

$\beta$ : velocidad de calentamiento ( $K \text{min}^{-1}$ )

A: Factor pre-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ )

$E_a$ : Energía de activación ( $\text{KJmol}^{-1}$ )

n: orden aparente de reacción

R: constante de los gases ( $3.8136 \text{ J molK}^{-1}$ )

T: Temperatura absoluta (K)

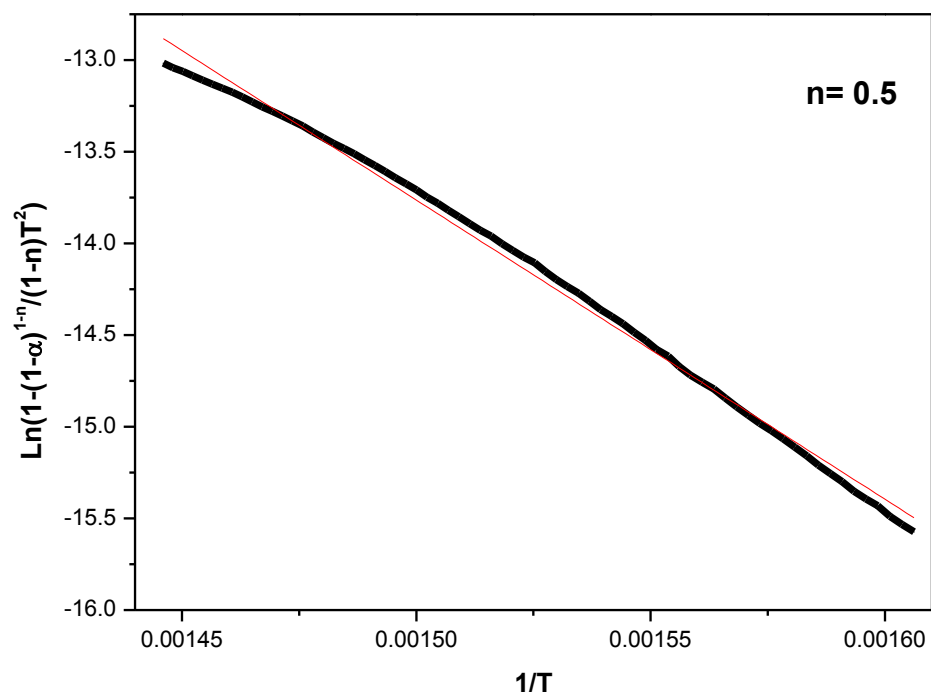
La descomposición de hollín puro Printex-U descrita en el modelo puede ajustarse a la función con la forma  $g(\alpha) = [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$  o  $g(\alpha) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$ , como consecuencia de dos mecanismos en competencia, los cuales se detallan a continuación.

La función  $g(\alpha) = [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$  se refiere a un mecanismo de difusión limitada, en el cual la descomposición tiene lugar cuando las moléculas de oxígeno impregnan la estructura porosa de las partículas de hollín para reaccionar en el núcleo de la partícula.

Por otro lado, la función  $g(\alpha) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$  está asociada con un modelo de contracción geométrica (volumen de contracción) en el que la interfaz de reacción se mueve progresivamente hacia el núcleo de las partículas de hollín; es decir, el volumen de partículas disminuye debido a la reacción del oxígeno en su superficie.

La función  $g(\alpha) = 1-(1-\alpha)^{1/2}$  (donde  $1/2$  indica el orden de reacción  $n$ ) produce parámetros de activación que están más cerca de los valores reportados en estudios anteriores, por lo que se seleccionó para los cálculos. La descomposición del modelo de hollín en presencia de  $\text{CeO}_2$  también se produce de acuerdo con este modelo. Este corresponde a un mecanismo de contracción de área e indica que las partículas de  $\text{CeO}_2$  mejoran el número de especies activas de oxígeno en la superficie de las partículas de hollín, reduciendo progresivamente sus áreas [47].

En la figura 18, se muestra un ejemplo de la representación gráfica del modelo y su ajuste a los datos experimentales obtenidos por termogravimetría. La energía de activación se calcula a partir del valor de la pendiente resultante (todas las representaciones gráficas Anexo 1).



**Figura 18** Representación gráfica del modelo Coats – Redfern para la determinación de la energía de activación

En la Tabla 8, se compilan los valores de energía de activación calculados para los diferentes catalizadores y considerando además diferentes órdenes de la reacción. Los valores obtenidos están en el intervalo de 78 – 156 KJ/mol considerando todos los órdenes de reacción.



**Tabla 8.** Calculo de energías de activación de los soportes impregnados.

Muestra	Energía de Activación (KJ/mol)					
	n= 0.5	R <sup>2</sup>	n= 1/3	R <sup>2</sup>	n= 0.6	R <sup>2</sup>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	151.9134	0.9990	109.0131	0.9980	158.1627	0.9984
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub></b>	85.3418	0.9958	78.0769	0.9911	90.0409	0.9975
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub></b>	119.9030	0.9920	113.9596	0.9876	123.6310	0.9942
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> + Mn</b>	136.3793	0.9985	133.5173	0.9983	138.1171	0.9980
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> + Mn</b>	156.1596	0.9931	148.3146	0.9949	161.1725	0.9930
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> + Co</b>	92.2026	0.9847	84.3645	0.9725	97.3782	0.9904
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> + Co</b>	135.7124	0.9949	130.6505	0.9926	138.8454	0.9961
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> + Co 4%</b>	133.1428	0.9968	127.3154	0.9957	132.7108	0.9971
<b>Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> + Co 6%</b>	124.4260	0.9643	118.6169	0.9723	128.1289	0.9585

Los resultados obtenidos de la caracterización y evaluación de los diferentes catalizadores sugieren su uso en reacciones de combustión, tal es el caso del proceso de combustión de hollín.

El objetivo de este análisis con diferentes órdenes de reacción, es determinar cuál se ajusta mejor al modelo, esto se determina gracias al coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>). En este caso el coeficiente tiene un mejor ajuste con el orden de reacción n= 0.5

# Capítulo 5. Conclusiones

1. A través del método de síntesis de combustión de citrato precursor, se logró sintetizar los óxidos del sistema binario  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  y el ternario  $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$  sin presencia de fases secundarias.
2. Se logró la obtención de depósito de Co y Mn como fase activa en los óxidos mixtos tanto binario como ternario. La presencia de la fase activa se corroboró mediante el análisis de los catalizadores por las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por EDS (análisis semicuantitativo).
3. Se evaluó la capacidad catalítica de los materiales sintetizados por medio del análisis termogravimétrico. Además, utilizando los óxidos mixtos impregnados con Co y Mn se logró disminuir la temperatura de combustión del Printex-U (usado como modelo de MCP). En este análisis el sistema ternario  $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$  impregnado con Co mostró los mejores resultados, presentando una temperatura de combustión del hollín de 400°C en una atmósfera de aire.
4. Al realizar las impregnaciones a diferentes porcentajes de Co y su posterior evaluación de capacidad catalítica, se demostró que no se tiene un efecto favorable en la disminución de la temperatura de combustión de hollín al aumentar el contenido entre 2- 6% en peso.
5. En general, los materiales sintetizados presentan buenas características catalíticas que los hacen atractivos para su uso como catalizadores en la reacción de combustión catalítica de hollín.

6. Finalmente, se pudo determinar la Energía de activación de los catalizadores, y con base en el ajuste de la ecuación obtenida también se seleccionó el orden de reacción ( $n=0.5$ ) que se ajustó mejor al modelo para la combustión del MCP.

# Referencias

[1] H. Muroyama, H. Asajima, S. Hano, T. Matsui y Koichi Eguchi. **Effect of an additive in a CeO<sub>2</sub>-based oxide on catalytic soot combustion.** Applied Catalysis A: General, 489 (2015) 235-240.

[2] Tahrizi Andana, Marco Piumetti, Samir Bensaid, Nunzio Russo, Debora Fino, Raffaele Pirone. **Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion.** Applied Catalysis B: Environmental 197 (2016) 125–137.

[3] H. Muroyama, S. Hano, T. Matsui y Koichi Eguchi. **Catalytic soot combustion over CeO<sub>2</sub>-based oxides.** Catalysis Today 153 (2010) 133-135.

[4] Pope, C.A.; Burnett, R.T.; Thun, M.J.; Calle, E.E.; Krewski, D.; Kaz, I.; Thurston, G. D. 2002. **Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long term exposure to fine particulate air pollution.** Journal of the American Medical Association, 287: 1132-1141.

[5] V. Di Sarli, G. Landi, L. Lisi, A. Saliva y A. Di Benedetto. **Catalytic diesel particulate filters with highly dispersed ceria: Effect of the soot-catalyst contact on the regeneration performance.** Applied Catalysis B: Environmental, (2016) in press.

[6] ¡En Marcha! Servicio y reparación de su automóvil. Reader's Digest México, S.A. de C.V. Quinta edición 1987.

- [7] F. Dai, Y. Zhang, M. Meng, J. Zhang, L. Zheng y T. Hu. **Enhanced soot combustion over partially substituted hydrotalcite-driven mixed oxide catalysts CoMgAlLaO**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 393 (2014) 68-74.
- [8] A.Rangaswamy A., P. Sudarsanam y B. Reddy. **Rare earth metal doped CeO<sub>2</sub>-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures**. Journal of Rare Earths, 33 (2015) 1162-1169.
- [9] H. Jianli, Y. Cao, Y. Wang, M. Gong y Y.Chen. **Effect of Y on improving the thermal stability of MnOx-CeO<sub>2</sub> catalysts for diesel soot oxidation**. Chinese Journal of Catalysis, 36 (2015) 1333-1341.
- [10] P. Fang, M. Luo, J. Lu, S. Cen, X. Yan y X. Wang. **Studies on the oxidation properties of nanopowder CeO<sub>2</sub>-based solid solution catalysts for model soot combustion**. Thermochemica Acta 478 (2008) 45-50.
- [11] R. Prasad y V. Bella. **A Review on Diesel Soot emission, its effect and control**. Bulletin Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 5 (2010) 69-86.
- [12] R. Ramdas, E. Nowicka, R. Jenkins, D. Sellic, C. Davies y S. Golunski. **Using real particulate matter to evaluate combustion catalysts for direct regeneration of diesel soot filters**. Applied Catalysis B: Environmental 176-177 (2015) 436-443.
- [13] M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo y D. Fino. **Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: Investigations on the surface sensitivity**. Applied Catalysis B: Environmental, 165 (2015) 742-751.

[14] Secretaría de medio ambiente y recursos naturales. **NOM-044-SEMARNAT-2017.**

[15] N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López y A. García-García. **Catalytic performances of ceria and ceria-zirconia materials form the combustion of diesel soot under NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>. Importance of the cerium precursor salt.** Applied Catalysis A: General, 437-438 (2012) 166-172.

[16] A. Bueno-López. **Diesel soot combustion ceria catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental, 146 (2014) 1-11.

[17] W. Yuechang, Z. Zhen, J. Jinqing, L. Jian, D. Aijun, J. Guiyuan. **Preparation of ultrafine Ce-based oxide nanoparticles and their catalytic performances for diesel soot combustion.** Journal of Rare Earths, 32 (2014) 124-130.

[18] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan y G. Jiang. **Structural and synergistic effects of three-dimensionally ordered macroporous Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-supported Pt nanoparticles on the catalytic performance for soot combustion.** Applied Catalysis A: General, 453 (2013) 250-261.

[19] L. P. dos Santos, V. Rico-López, A. Hernández-Giménez, D. Lozano-Castelló y A. Bueno-López. **Simultaneous catalytic oxidation of carbón monoxide, hydrocarbons and soot with Ce-Zr-Nd mixed oxides in simulated diesel exhaust conditions.** Applied Catalysis B: Enviromental, 162 (2015) 412-419.

[20] Secretaría de Comunicaciones y Transportes. **Dispositivos Anticontaminantes para motores de combustión interna.** Publicación Técnica No. 43. 1993. Recuperado de:

<http://imt.mx/archivos/Publicaciones/PublicacionTecnica/pt43.pdf>

[21] J. Giménez-Mañogil y A. García-García. **Opportunities for ceria-base mixed oxides versus commercial platinum-based catalysts in the soot combustion reaction. Mechanistic implications.** Fuel Processing Technology, 129 (2015) 227-235.

[22] D. Mukherjee, B. Govinda, B. Reddy. **CO and soot oxidation activity of doped ceria: Influence of dopants.** Applied Catalysis B: Environmental (2016) in press.

[23] D. Fino y V. Specchia. **Open issues in oxidative catalysis for diesel particulate abatement.** Powder Technology 180 (2008) 64-73.

[24] M. Piumentti, S. Bensaid, N. Russo y D. Fino. **Investigations into nanostructured ceria zirconia catalysts for soot combustion.** Applied Catalysis B: Environmental, 180 (2016) 271-282.

[25] W. Yuechang, Z. Zhen, J. Jinqing, L. Jian, D. Aijun, J. Guiyuan. **Preparation of ultrafine Ce-based oxide nanoparticles and their catalytic performances for diesel soot combustion.** Journal of Rare Earths, 32 (2014) 124-130.

[26] L. Fontanetti, R. Figueredo, R. Ferreira, O. Antonio. **Catalytic combustion of soot over ceria-zinc mixed oxides catalysts supported onto cordierite.** Journal of Environmental Sciences, 26(2014)694-701.

[27] E. Miró y C. Querini. **Eliminación simultánea de hollín y óxidos de nitrógeno en efluentes de motores diesel.** Instituto de investigaciones en Catálisis y Petroquímica- INCAPE (FIQ, UNL, CONICET) Santiago del Estero 2829, (3000) Santa Fe, Argentina.

[28] S. Liu, X. Wu, W. Liu, W. Chen, R. Ran, M. Li y D. Weng, **Soot oxidation over CeO<sub>2</sub> and Ag/CeO<sub>2</sub>: Factors determining the catalyst activity and stability during reaction.** Journal of Catalysis, 337 (2016) 188–198.

[29] S. Bensaid, N. Russo y D. Fino. **CeO<sub>2</sub> catalysts with fibrous morphology for soot oxidation: The importance of the soot-catalyst contact conditions.** Catalysis Today, 216 (2013) 57-63.

[30] E. Aneggi, C. Leitenburg, G. Dolcetti y A. Trovarelli. **Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.** CatalysisToday, 114 (2006) 40-47.

[31] L. Nascimento, R. Martins y O. Serra. **Catalytic combustion of soot over Ru-doped mixed oxides catalysts.** Journal of Rare Earths, 32 (2014) 610-620.

[32] R. Di Monte y J. Kaspar. **Nanostructures CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides.** Journal of Materials Chemistry, 15 (2005) 633-648.

[33] L. Nascimento y O. Serra. **Washcoating of cordierite honeycomb with ceria-copper mixed oxides for catalytic diesel soot combustion.** Process Safety and Environmental Protection, (2016) in press.

[34] C. Zhang, X. Wen, B. Teng, Y. Zhao y M. Fan. **Catalytic effects of Zr doping on ceria-based catalyst.** Fuel Processing Technology, 131(2015) 1-6.



- [35] G. Markaryan, L. Idryanniokova, G. Muravieva, A. Turakulova, B. Kostyuk, E. Lunina, V. Lunin, E. Zhilinskaya y A. Aboukais. **Red-ox properties and phase composition of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solutions.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 151 (1999) 435-477.
- [36] N. Sakai, Y. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, T. Horita, M. Brito y H. Yokokawa. **Transport properties of ceria-zirconia-yttria solid solutions  $\{(\text{CeO}_2)_x (\text{ZrO}_2)_{1-x}\}_{1-y} (\text{YO}1.5)$  y  $(x=0-1, Y=0.2, 0.35)$ .** Journal o Alloys and Compounds, 408-412 (2006) 503-506.
- [37] G. Zhenhua, S. Xiuli, W. Hua y Li Kongzhai. **Structure and catalytic property of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mixed oxide catalysts for diesel soot combustion: Effect of preparation method.** Journal of Rare Earths, 32 (2014) 817-823.
- [38] A. Danks, S.Hall y Z. Schnepp. **The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis.** The Royal Society of Chemistry. Materials Horizons. Review. 3(2016) 91-112.
- [39] A. Pathak y P. Pramanik. **Nano-particles of oxides through chemical methods.** PINSA, 67 (2001) 47-70.
- [40] A. Trovarelli, C. De Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti. **Catalysis Today 50** (1999)353.
- [41] R.W.McCabe, R.K. Usmen. **Characterization of Pd-based automotive catalysts.** Studies in Surface Science and Catalysis Volume 101, (1996) 355-368.

[42] P. Miceli, S. Bensaid, N. Russo y D. Fino. **Effect of the morphological and surface properties of CeO<sub>2</sub>-based catalysts on the soot oxidation activity.** Chemical Engineering Journal, 278 (2015) 190-198.

[43] P. Miceli, S. Bensaid, N. Russo y D. Fino. **Effect of the morphological and surface properties of CeO<sub>2</sub>-based catalysts on the soot oxidation activity.** Chemical Engineering Journal, 278 (2015) 190-198.

[44] Marco Piumetti, Samir Bensaid, Nunzio Russo, Debora Fino. **Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: Investigations on the surface sensitivity.** Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Turin, Italy.

[45] C. Mercado-Zúñiga, C. Torres-Torres, M. Trejo-Valdez, R. Torres-Martínez, F. Cervantes-Sodi y J. Vargas-García. **Influence of silver decoration on the nonlinear optical absorption exhibited by multiwall carbon nanotubes.** Research paper. J. Nanopart 16 (2014) 2334.

[46] R. Torres-Martínez, C. Mercado-Zúñiga, F. Cervantes-Sodi, J. Vargas-García, M. Hernández-Pérez y M. Figueroa-Torres. **Synthesis of highly dispersed platinum particles on carbon nanotubes by an in-situ vapor-phase method.** Journal of Alloys and Compounds, 615 (2014) 5538-5541.

[47] Marina P. Arrieta, Juan López, Santiago Ferrándiz, Francisco Parres. **Aplicación de modelos matemáticos para el estudio de degradación térmica de polímeros.** Modelling in Science Education and Learning Volume 6(3). No. 11, 2013.

[48] L. Jian, Z. Zhen, W. Jiqu. Wang, X. Chunming, D. Aijun, J. Guiyuan y Y. Qing. **The highly active catalysts of nanometric CeO<sub>2</sub>-supported cobalt oxides for soot combustion.** Applied Catalysis B: Environmental, 84 (2008) 185–195.

[49] J. Rouquerol, F. Rouquerol y K. Sing. **Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications.** London: Academic (1999) Press.

[50] Y. Dong, S. Hampshire, J. Zhou, X. Dong, B. Lin y G. Meng. **Combustion synthesis and characterization of Cu-Sm- co-coped CeO<sub>2</sub> electrolytes.** Journal of the European Ceramic Society, 31 (2011)2365-2376.

[51] K. Anjaneya, G. Nayaka, J. Manjanna, G. Govindaraj y K. Ganessa. **Studies on structural morphological and electrical properties of Ce<sub>0.8</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> (Ln=Y<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> and La<sup>3+</sup>) solid solutions prepared by citrate complexation method.** Journal of Alloys and Compounds, 585(2014)594-601.

[52] José Ortiz Landeros (2011). **Fabricación de materiales basados en silicatos de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) para captura de CO<sub>2</sub>.** (Tesis Doctoral). Instituto Politécnico Nacional. México DF.

# Anexo 1

Para describir convenientemente los procesos que involucran defectos reticulares en los cerámicos es necesario contar con una notación apropiada. La notación Kroger-Vink es la más usada.

Dado que en muchos sistemas cerámicos los átomos del material pueden ser visualizados como iones con cierta carga eléctrica, los defectos reticulares tendrán en muchos casos, una carga eléctrica asociada. Consideremos varios defectos que podrían existir en un compuesto imaginario MX, donde M generalmente representa un catión y X un anión.

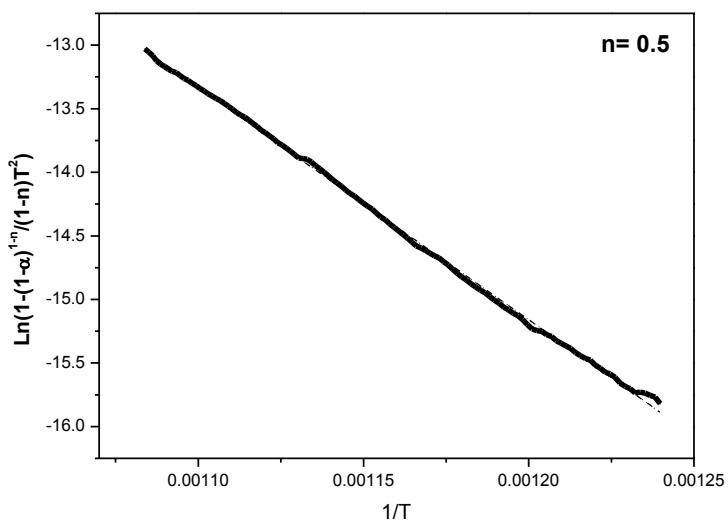
1. *Vacancias*. Cuando hay un sitio reticular vacante se denota como  $V_M$  o  $V_X$  si esa posición vacante debiera ser ocupado por un catión M ó un anión X respectivamente. Debido a que el elemento químico vanadio tiene como símbolo la letra V; entonces en este caso particular y para evitar confusiones los sitios reticulares vacantes se denotan como  $V_a$ .
2. *Átomo intersticial*. Los iones que ocupan un intersticio en la red son denotados por  $M_i$  ó  $X_i$  si el intersticio es ocupado por un ión M o X respectivamente.
3. *Asociaciones*. Es posible que varios defectos estén asociados, esto se expresa encerrando a los defectos asociados dentro de un paréntesis. Por ejemplo  $(V_M V_X)$ .
4. *Sustituciones*. El lugar que el ión está sustituyendo se indica con un subíndice. Por ejemplo si un ión de Na estuviera colocado en un sitio reticular M se indica como  $Na_M$ .
5. *Electrones libres y huecos electrónicos*. Hay materiales cuyas condiciones permiten la existencia de electrones libres o huecos electrónicos en tales casos estos se denotan como  $e'$  o como  $h'$ ; el

apóstrofe indica una carga eléctrica negativa, mientras que el punto indica una carga eléctrica positiva.

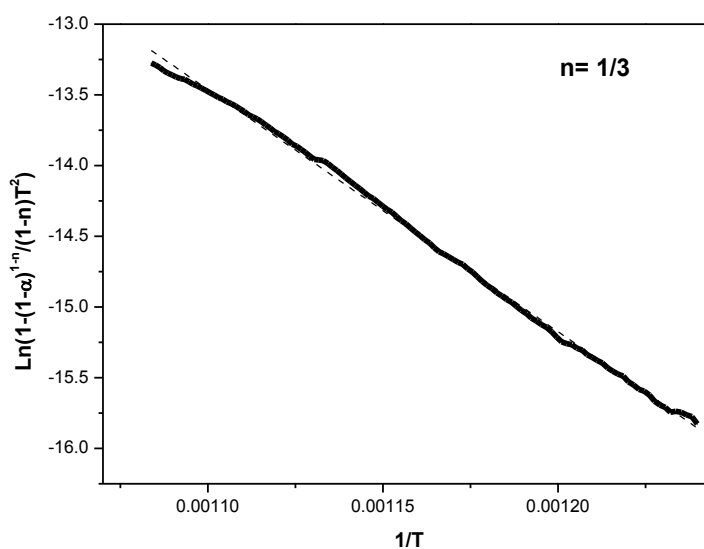
6. *Iones desubicados.* Es posible que en algunos casos un ión M este colocado en un sitio correspondiente a un ión X, lo cual se expresa como  $M_X$ .
7. *Defectos asociados con una carga eléctrica.* Un ión se asocia con una carga eléctrica lo cual se denota por un signo + o - como superíndice, por ejemplo  $Na^+$ . Sin embargo, si un ión está ausente en la red cristalina entonces la vacancia correspondiente tendrá una carga eléctrica asociada, lo cual se expresa con un apóstrofe o un punto colocados como superíndice, en el caso de ión  $Na^+$ , la vacancia se denota como  $V'_{Na}$  [52].

## Anexo 2

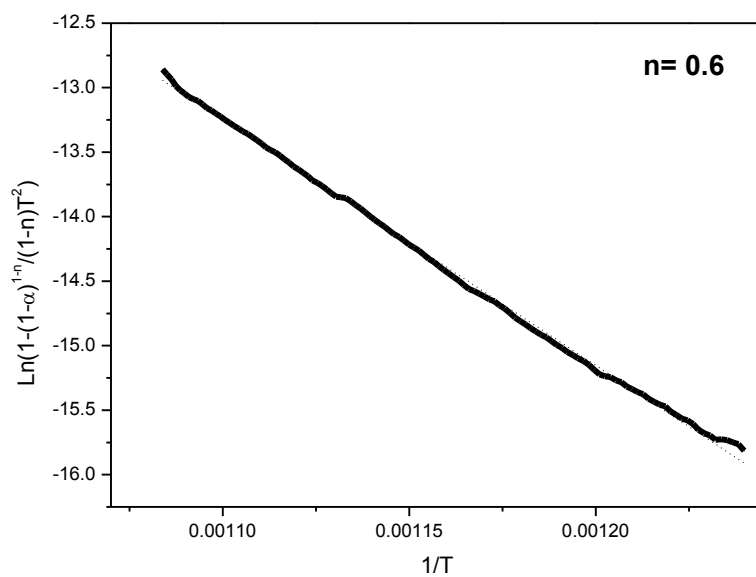
Representación gráfica del modelo Coats – Redfern para la determinación de la energía de activación



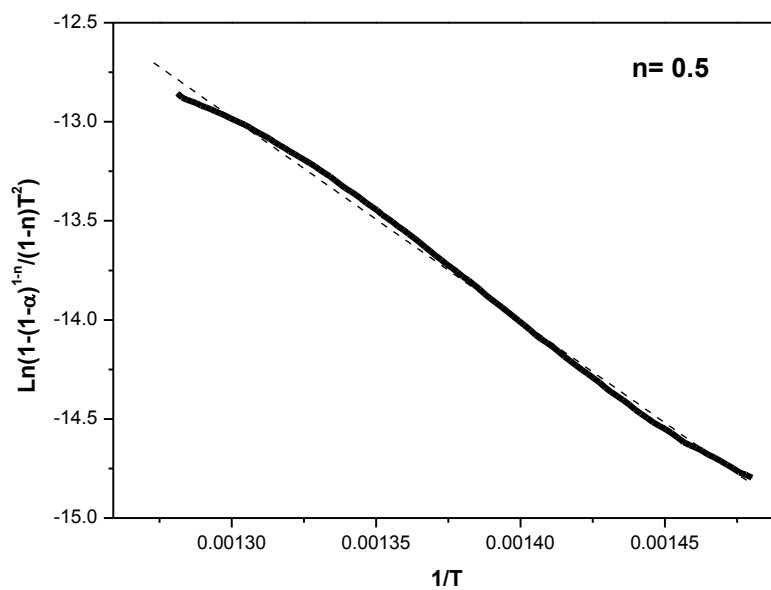
1. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en alúmina con  $n = 0.5$



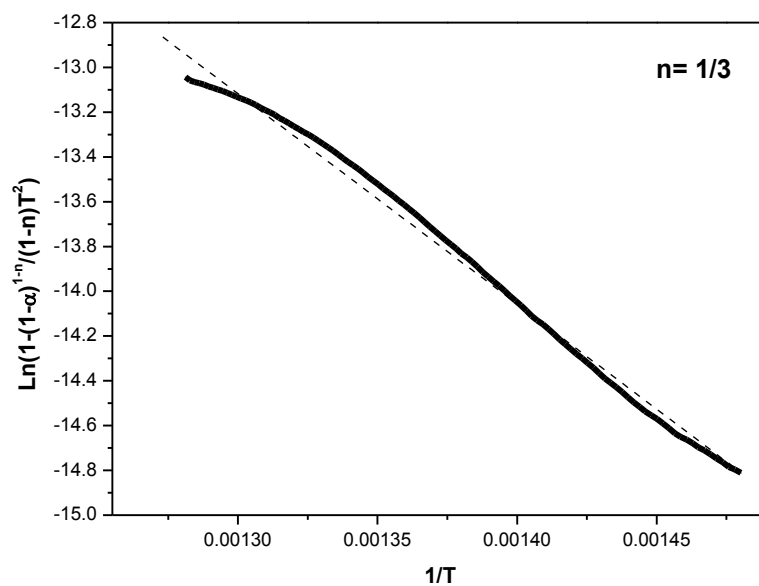
2. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en alúmina con  $n = 1/3$



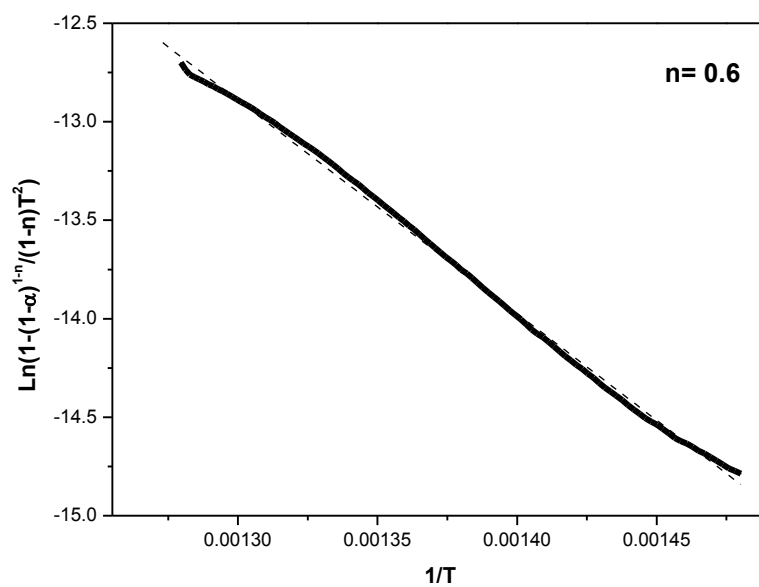
3. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en alúmina con  $n=0.6$



4. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema binario con  $n=0.5$

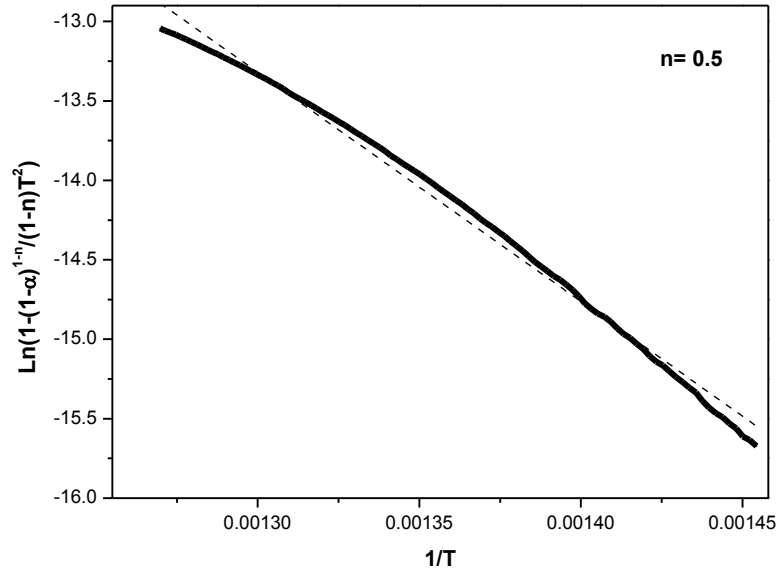


5. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema binario con  $n = 1/3$

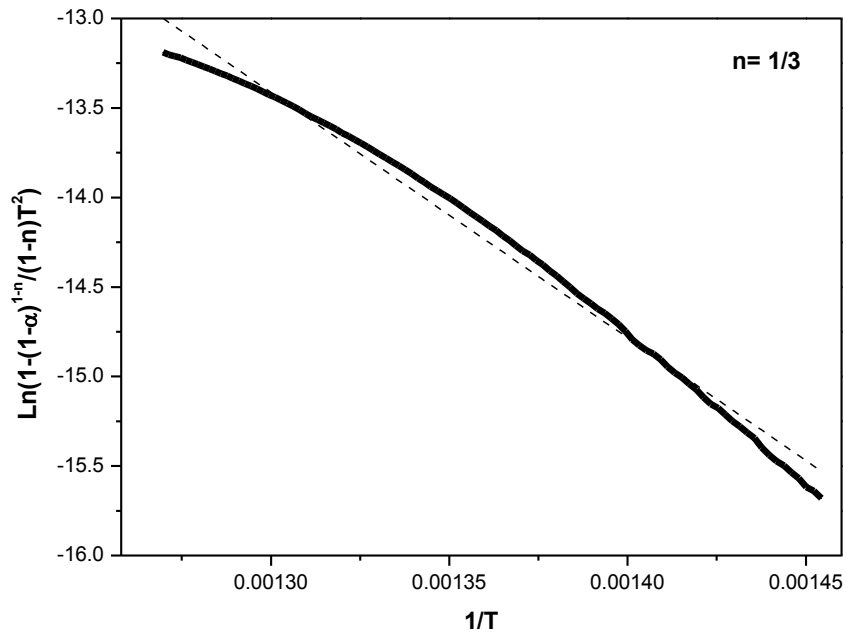


6. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema binario con  $n = 0.6$

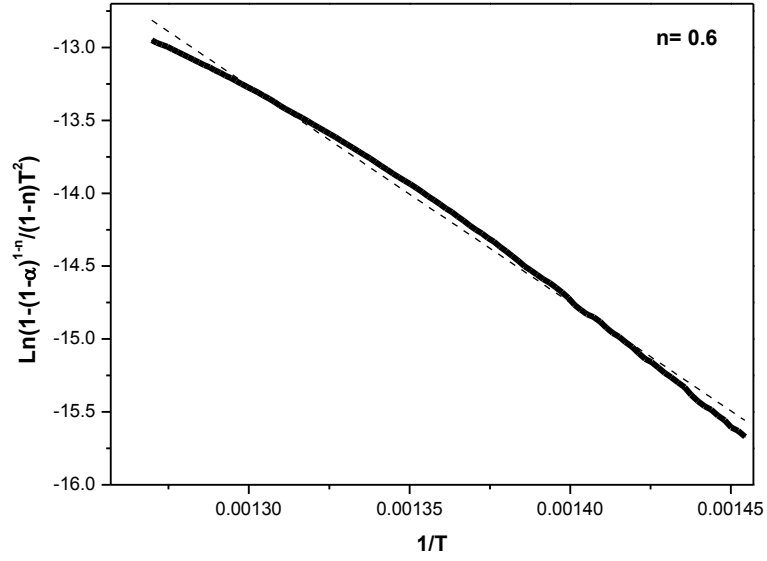




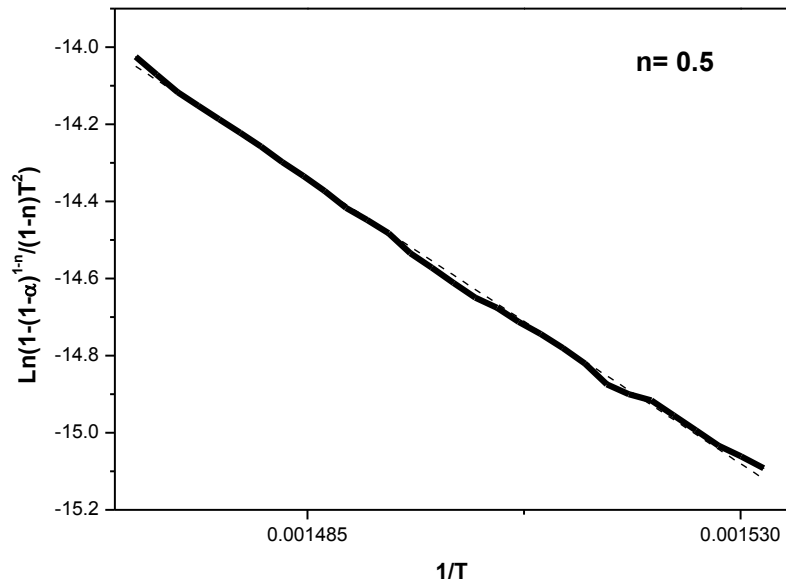
7. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario con  $n= 0.5$



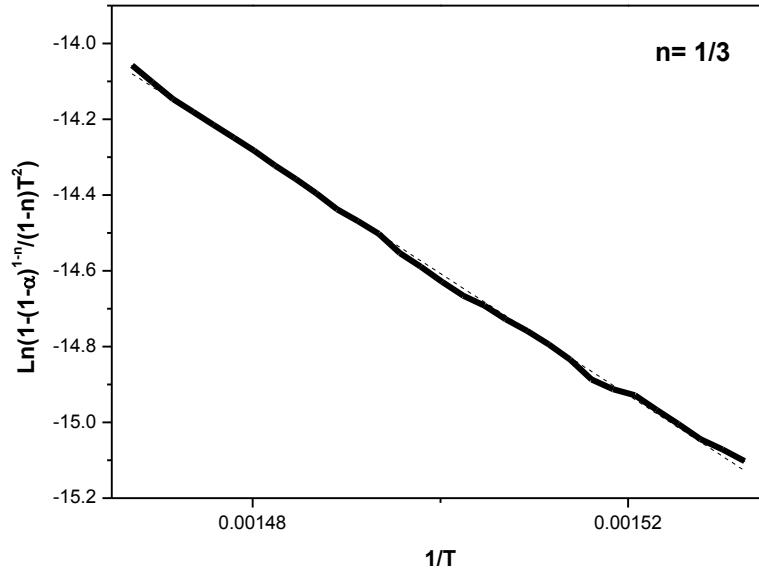
8. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario con  $n= 1/3$



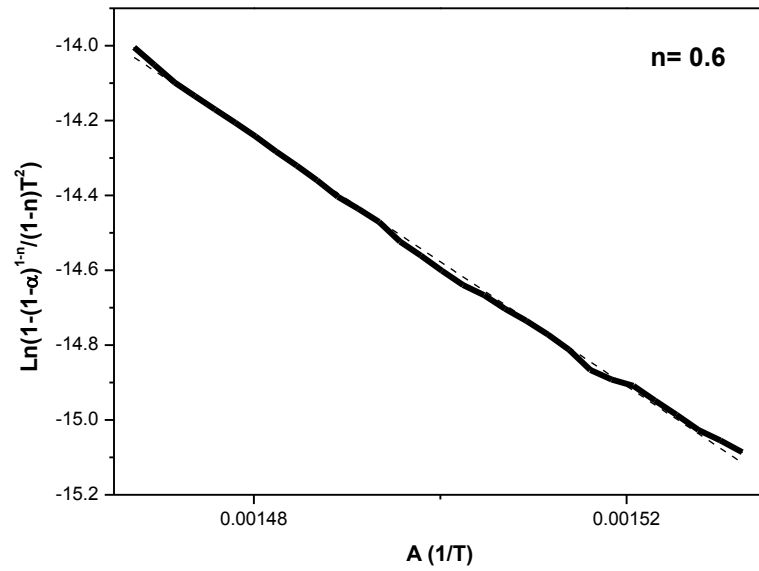
9. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario con  $n=0.6$



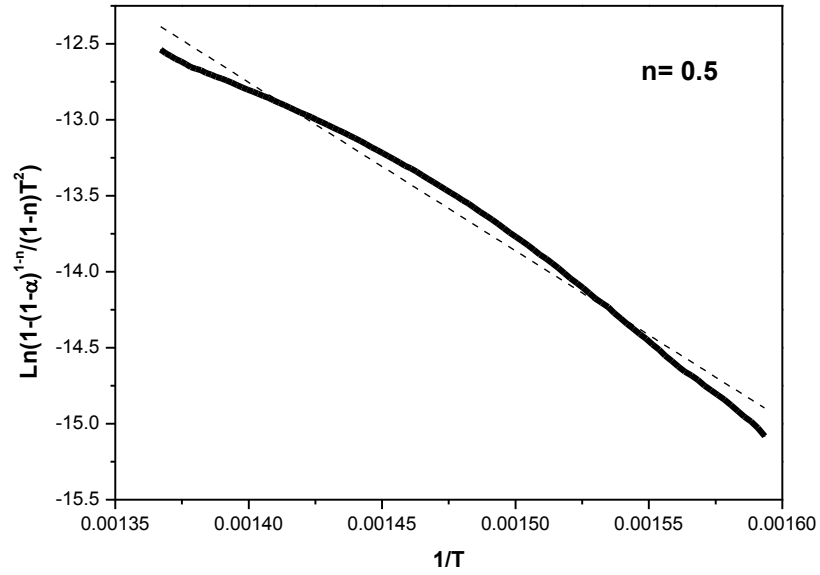
10. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema binario + Mn con  $n=0.5$



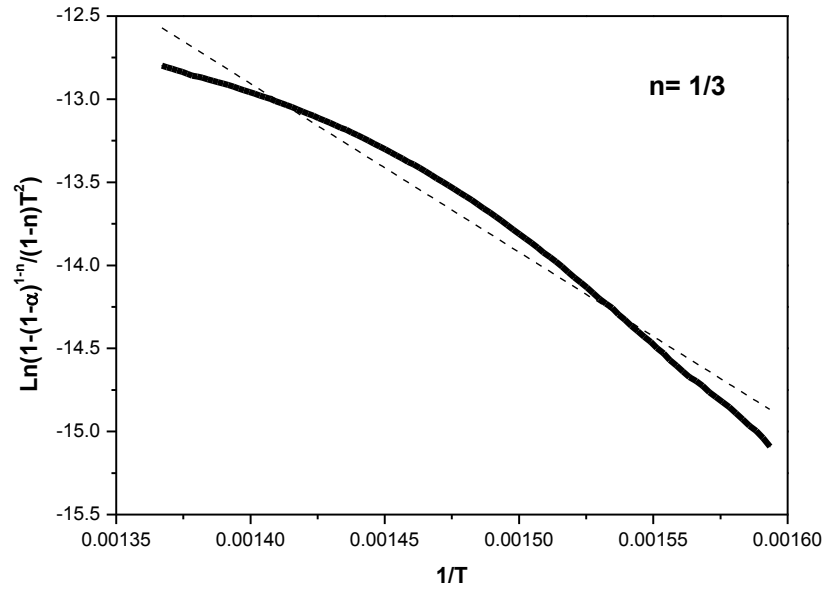
11. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema binario + Mn con  $n = 0.1/3$



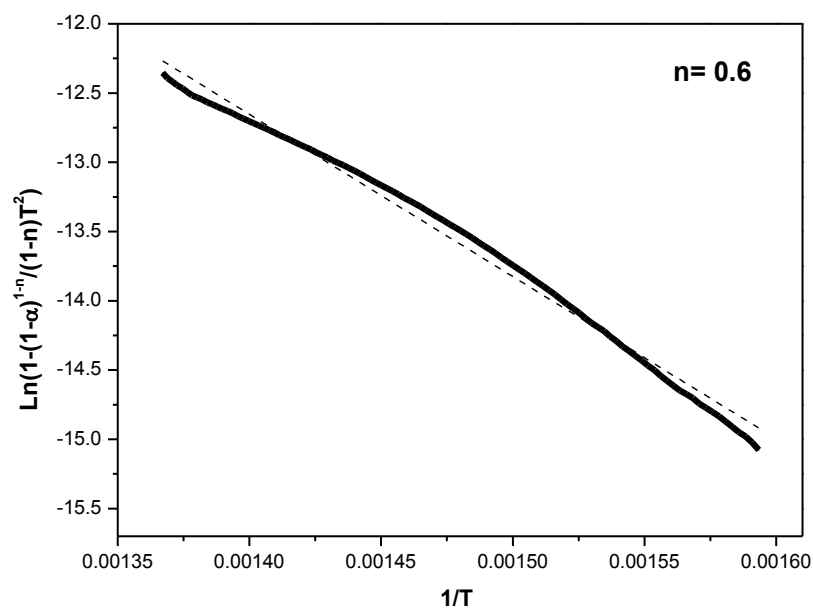
12. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema binario + Mn con  $n = 0.6$



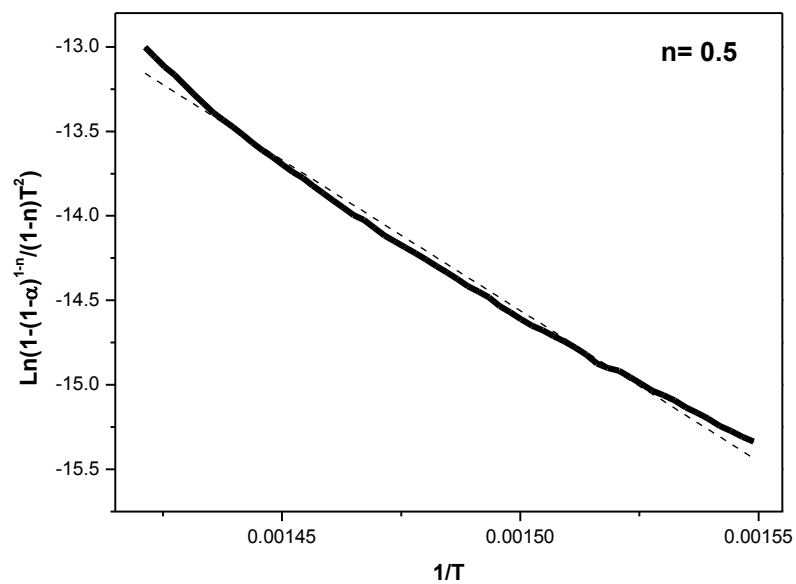
13. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema binario + Co con  $n=0.5$



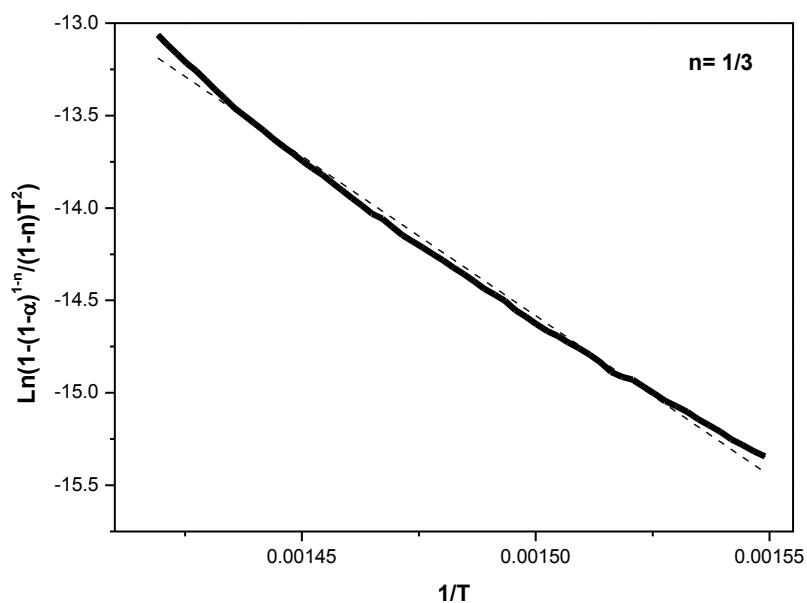
14. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema binario + Co con  $n=1/3$



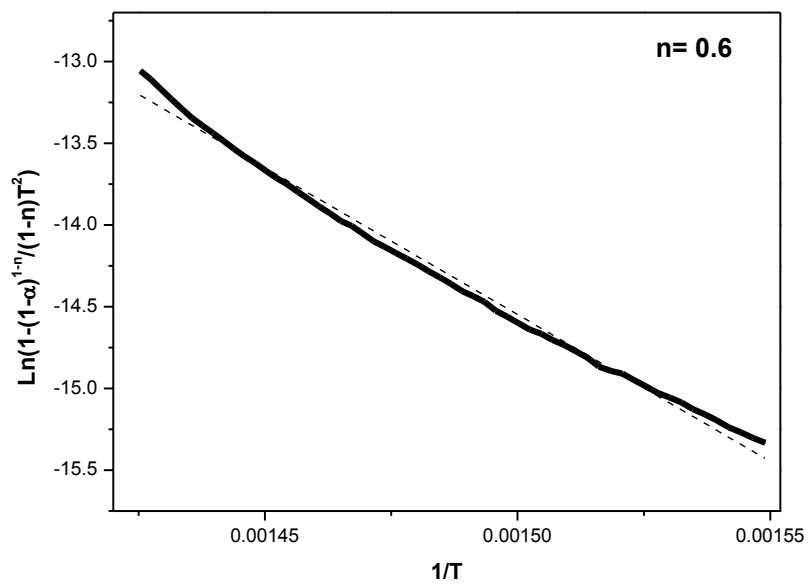
15. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema binario + Co con  $n=0.6$



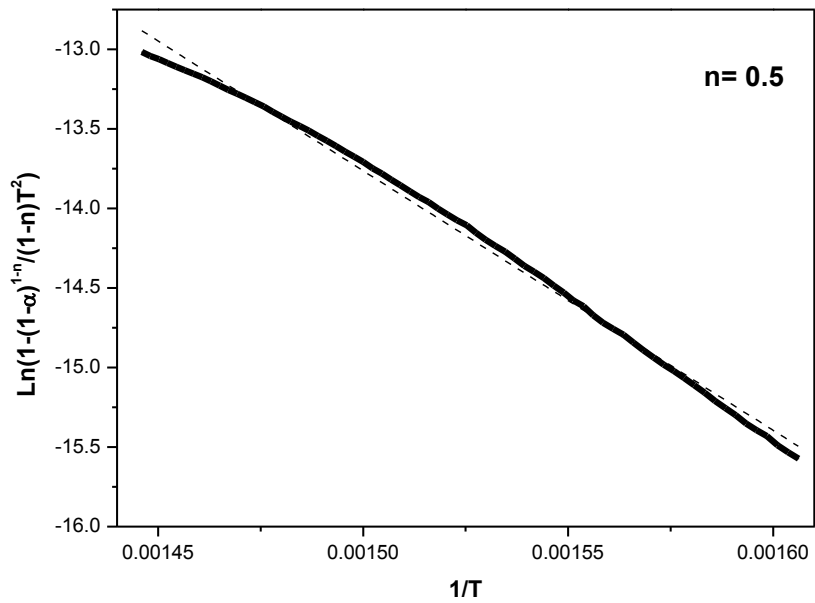
16. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Mn con  $n=0.5$



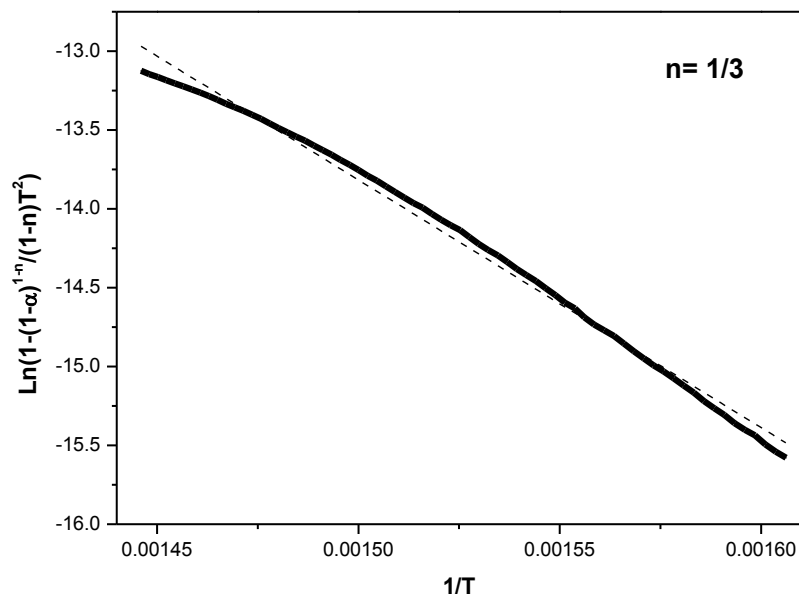
17. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Mn con  $n = 1/3$



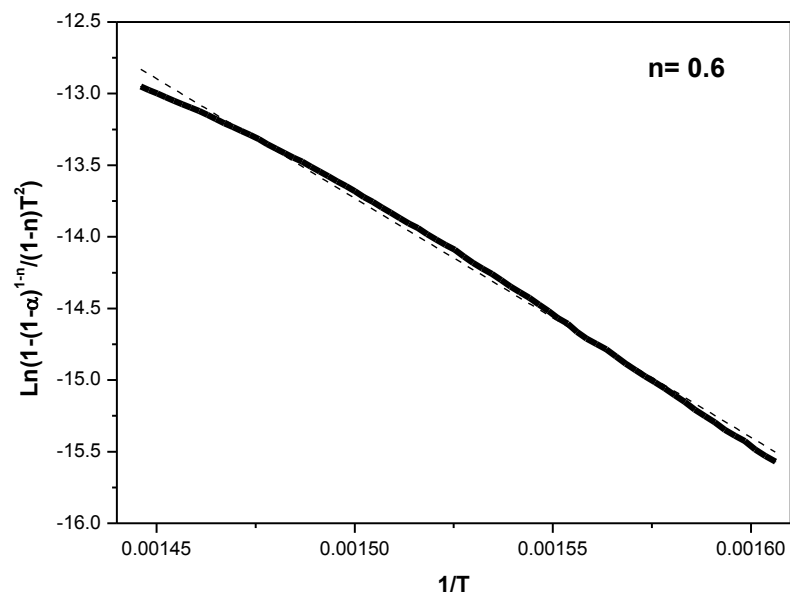
18. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Mn con  $n = 0.6$



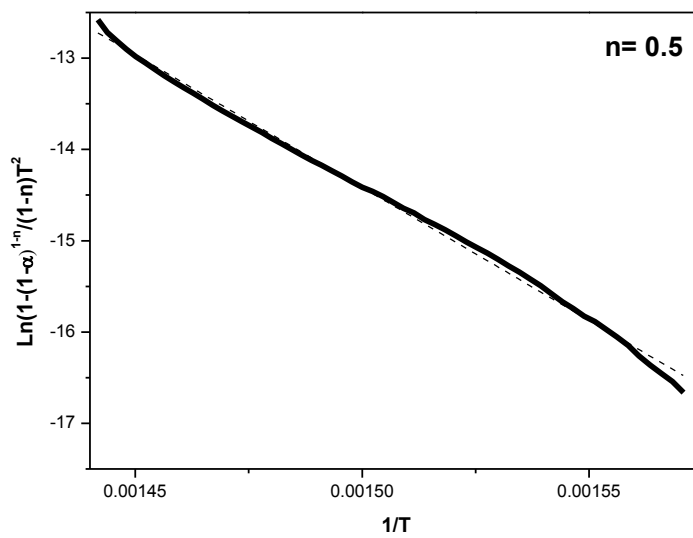
19. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Co con  $n=0.5$



20. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Co con  $n=1/3$

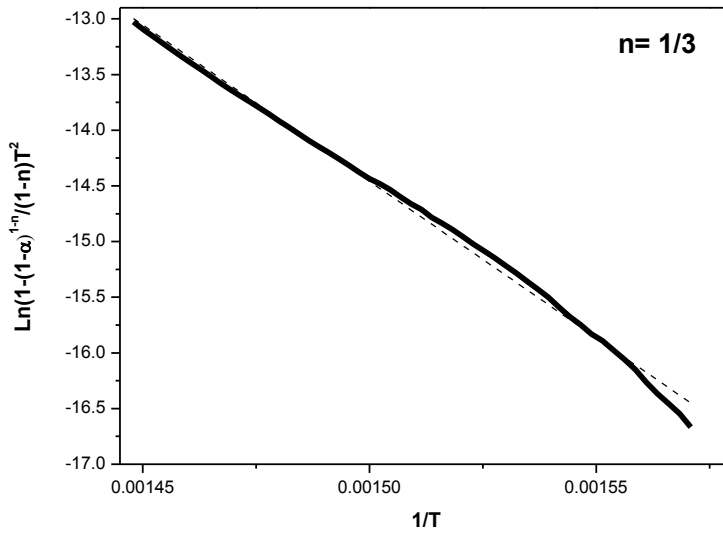


21. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Co con  $n=0.6$

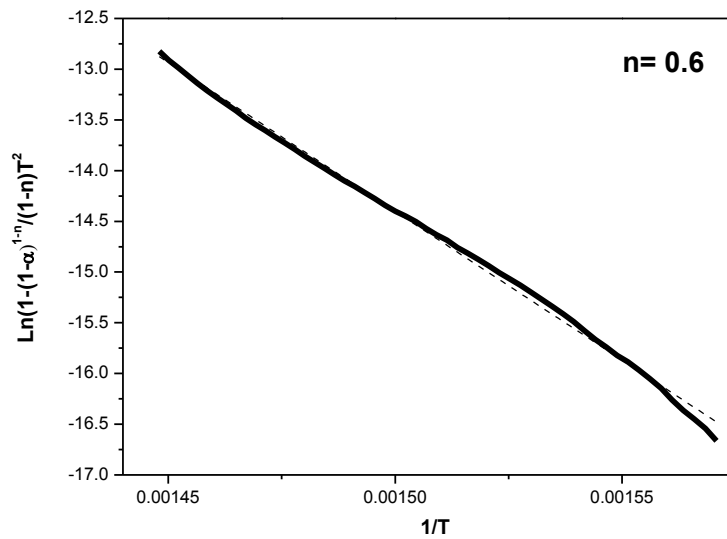


22. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Co 4% con  $n=0.5$

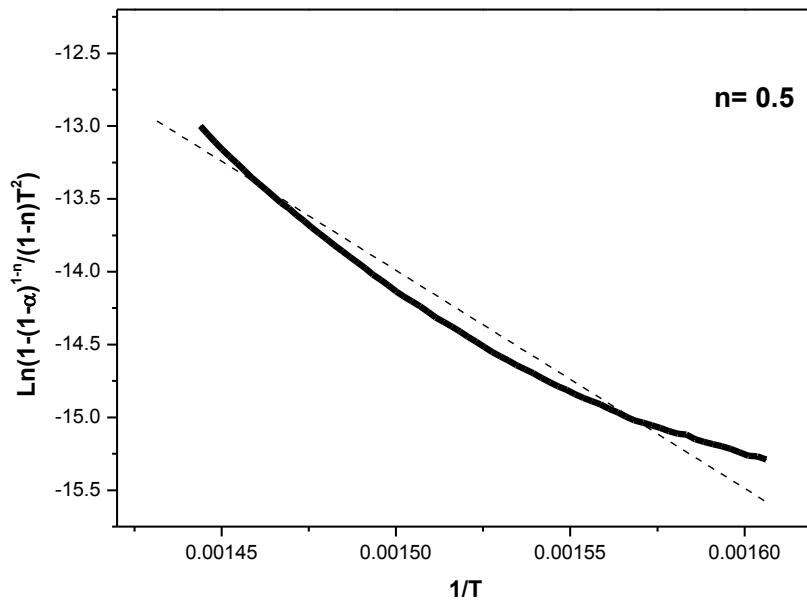




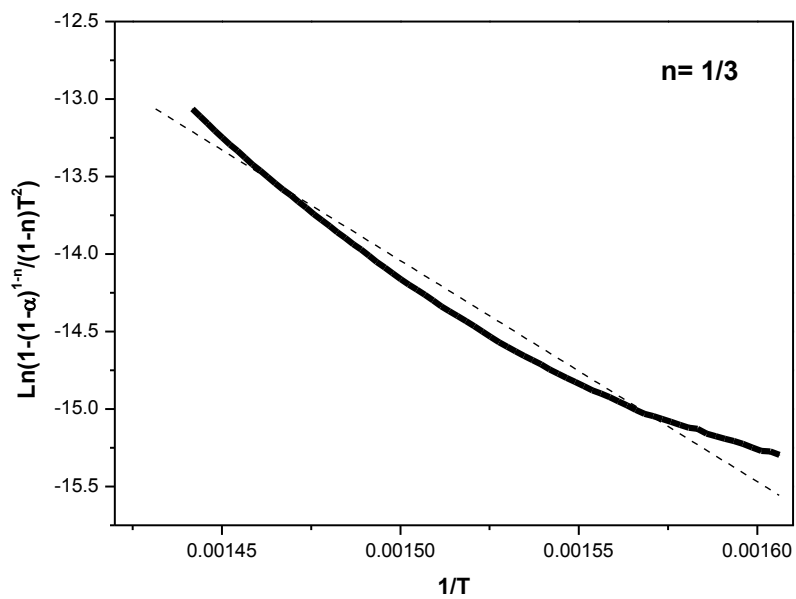
23. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Co 4% con  $n = 1/3$



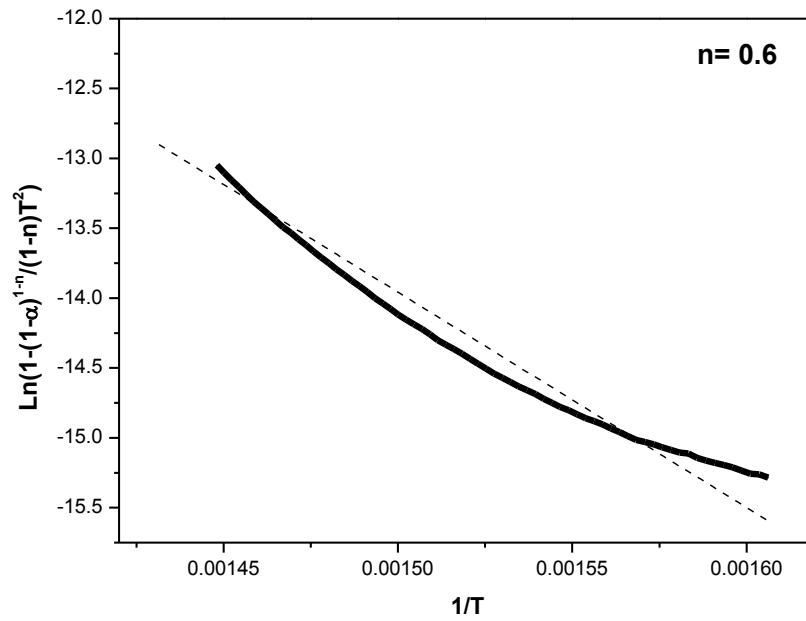
24. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Co 4% con  $n = 0.6$



25. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Co 6% con  $n = 0.5$



26. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Co 6% con  $n = 1/3$



27. Gráfico para la determinación de la  $E_a$  por el modelo de Coats – Redfern en el sistema ternario + Co 6% con  $n=0.6$