



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

---

---

**Facultad de Ingeniería Química**

**Colegio de Ingeniería Química**

*“Estudio de la actividad catalítica de catalizadores  
Ag<sup>0</sup> y Cu<sup>0</sup> en la eliminación de material particulado diesel.”*

Tesis presentada para obtener el título de:

**Licenciatura en Ingeniería Química**

Presenta:

**Melany Shantal Saldaña Dueñas**

Director de tesis:

**Dra. Esmeralda Vidal Robles**

Puebla, Pue.

Noviembre 2016





**BUAP**

Oficio No. FIQ/AC/091/2016  
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C. MELANY SHANTAL SALDAÑA DUEÑAS**  
**PASANTE DE LA LICENCIATURA**  
**EN INGENIERÍA QUÍMICA**  
**PRESENTE:**

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

**"ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES Ag<sup>+</sup> Y Cu<sup>+</sup> EN LA ELIMINACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO DIESEL"**

Con el siguiente contenido:

**INTRODUCCIÓN**

**CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES**  
**CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA**  
**CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**CONCLUSIONES**  
**BIBLIOGRAFÍA**

Directora de Tesis: Dra. Esmeralda Vidal Robles

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

**ATENTAMENTE**  
**"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"**  
H. Puebla de Z., 18 de enero del 2016

**M.I.C. MA. GPE. TITA VAZQUEZ E. DE LOS MONTEROS**  
**SECRETARIA ACADÉMICA**



C.c.p Directora de Tesis: Dra. Esmeralda Vidal Robles  
Minutario Facultad de Ingeniería Química

Facultad  
de Ingenierías  
Químicas

Av. San Claudio s/n, Col. San  
Manuel, Ciudad Universitaria,  
Puebla, Pue. C.P. 72570  
01 (222) 223 55 00  
Ext. 7250 y 7251

CTAI01



**Benemérita Universidad  
Autónoma de Puebla**  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



CIUDAD UNIVERSITARIA

Mtro. Omar Gerardo Aguirre Ibarra  
Director de la Administración Escolar  
De la BUAP.  
Presente

ASUNTO:  
AUTORIZACIÓN  
IMPRESIÓN DE TESIS

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Química

Melany Shantal Saldaña Dueñas

Quién presenta como tema de tesis:

“Estudio de la actividad catalítica de catalizadores  $Ag^0$  y  $Cu^0$  en la eliminación de material particulado *diesel*.”

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., a 9 de Noviembre de 2016

Dra. Esmeralda Vidal Robles

# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	6
OBJETIVOS.....	7
HIPÓTESIS.....	7
CAPÍTULO I .....	8
ANTECEDENTES.....	8
ANTECEDENTES.....	9
1.1 Composición del material particulado.....	10
1.2. Origen del MP diesel .....	11
1.3. Distribución del tamaño de partícula del MP diesel.....	12
1.4. Efectos a la salud por emisiones de material particulado.....	13
1.5. Normatividad Ambiental .....	14
1.6. Filtros catalíticos para la eliminación del MP.....	15
1.7 Catalizadores de otros metales nobles y catalizadores de plata .....	18
1.7.1 Catalizadores a base de perovskitas .....	18
1.7.2 Catalizadores a base de Zeolitas.....	19
1.7.3 Catalizadores de metales nobles .....	19
1.7.4. Catalizadores-Espinelas .....	20
1.7.5. Catalizadores a base de óxido de cerio.....	21
1.7.6. Metales Clorados.....	23
1.7.7. Sales Fundidas .....	23
REFERENCIAS.....	25
CAPÍTULO II .....	31
METODOLOGÍA .....	31
2.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	31
2.2. Análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	33
2.3. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) .....	34
2.4 Análisis por espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS).....	36
2.5 Cromatografía de gases.....	37
2.6 Construcción de un micro reactor de combustión y generación de emisiones de gases y MP.....	37

2.7 Caracterización de los catalizadores por su actividad.....	39
2.9 Preparación de los catalizadores .....	40
REFERENCIAS.....	43
CAPÍTULO III .....	44
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
3.1. Caracterización de los catalizadores por sus propiedades físicas .....	45
3.1 .1 Caracterización de los catalizadores por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	45
Catalizadores 1%Ag/SiO <sub>2</sub> . .....	46
Catalizadores 1%Cu/SiO <sub>2</sub> . .....	47
3.2 Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Dispersiva de Rayos X .....	48
3.3 Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia de Difracción de Rayos X .....	49
SiO <sub>2</sub> .....	49
Catalizadores 1%Ag/SiO <sub>2</sub> .....	50
Catalizadores 1%Cu/SiO <sub>2</sub> . .....	51
3.4 Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Ultravioleta-Visible .....	52
Catalizador 1%Ag/SiO <sub>2</sub> .....	53
Catalizador 1%Cu/SiO <sub>2</sub> .....	54
3. 5 Caracterización de los catalizadores por su actividad catalítica en la oxidación del MP diésel.	
.....	55
Catalizador SiO <sub>2</sub> .....	55
Catalizador 1%Ag/SiO <sub>2</sub> .....	56
Catalizador 1%Cu/SiO <sub>2</sub> .....	57
CONCLUSIONES.....	59

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Esquema de composición de MP.....	10
Figura 1.2. 1 Representación esquemática del MP diesel MP formado durante la combustión de las gotas de combustible atomizadas.....	11
Figura 1.2. 2 Micrografía de partículas de hollín diesel, donde se muestran partículas que consisten en grupos de esférulas.....	12
Figura 1.3.1. 1 muestra una distribución típica del tamaño de partículas en el escape de motor....	12
Figura 1.3.1. 2 Proporciona la estructura esquemática de la partícula diesel (Barry A. A. L., , 2001).....	13
Figura 1.5. 1 Evolución de los requerimientos de la normatividad EURO desde 1992 a la fecha.13.....	15
Figura 1.6. 1 Monolito cerámico para la eliminación del MP diésel.....	16
Figura 1.6. 2 Imagen aumentada de una celda del filtro de partículas.....	17
Figura 1.6. 3 Filtro para material particulado diesel comercial.....	17
Figura 1.6.2. 1 Estado natural de la Perovskita.....	18
Figura 1.7. 1 Estado natural de la mordenita (zeolita).....	19
Figura 1.6.3. 1 Espinela Azul y roja.....	20
Figura 1.7.4. 1 Óxido de Cerio.....	22
Figura 1.7.6. 1 Sales Fundidas.....	23
Figura 2.1 1. Micrografía de partículas de Sílice.....	31
Figura 2.1.2. Microscopio electrónico de Barrido.....	32
Figura 2.1.3. Equipo Denton Vacuum-Desk.....	32
Figura 2.1.4. Portamuestras.....	32
Figura 2.2.1 Equipo SEM JEOL JSM-6610 LV equipado con una sonda de Rayos X marca Oxford para determinación de EDS.....	33
Figura 2.2.2 Análisis EDS para sílice.....	34
Figura 2.3.1. Preparación de la muestra.....	35
Figura 2.3.2. Colocación de la muestra.....	35
Figura 2.3.3. Equipo de Difracción de Rayos X.....	35
Figura 2.3.4. Difractograma del catalizador 3%Ag/SiO <sub>2</sub> .....	35
Figura 2.4.1. Preparación de la muestra.....	36
Figura 2.4.2. Espectrofotómetro UV-vis modelo 2450 Shimadzu. ....	36
Figura 2.5.1. Cromatógrafo de Gases. ....	37
Figura 1. Sistema para la preparación de los catalizadores y estudio catalítico a:Reactor, b: Controlador de temperaturas, c:gases, d:cromatografo de gases. ....	38
Figura 2.6.3. Reactor tubular de cuarzo. ....	38
Figura 2.8.1.1. Muestra el perfil de temperatura- tiempo a través de un ciclo. ....	40
Figura 2.7.1.2. Evolución de las moléculas de CO <sub>2</sub> en función de la temperatura durante la oxidación del MP diésel.....	45
Figura 3.1.1 Micrografías de SiO <sub>2</sub> antes de los ciclos de oxidación del MP diésel.....	45
Figura 3.1.2. Micrografías de SiO <sub>2</sub> después de los ciclos de oxidación del MP diésel.....	46
Figura. 3.1.3 Micrografías del catalizador 1% Ag/SiO <sub>2</sub> antes de los ciclos de oxidación del MP diésel.....	46

Figura. 3.1.4 Micrografías del catalizador 1% Ag /SiO <sub>2</sub> después de ciclos de oxidación del MP diésel.....	47
Figura 3.1.5. Micrografías del catalizador 1% Cu/SiO <sub>2</sub> antes de los ciclos de oxidación del MP diésel. ....	47
Figura 3.1.6. Micrografías del catalizador 1% Cu/SiO <sub>2</sub> después de ciclos de oxidación del MP diésel. ....	48
Figura 3.2.1 Análisis EDS a) Silice aerosil, b) catalizador 1% Ag/SiO <sub>2</sub> , c) catalizador 1%Cu/SiO <sub>2</sub> .....	49
Figura 3.3.1 Espectro de difracción de rayos X (DRX) de SiO <sub>2</sub> .....	50
Figura 3.3.2 Espectros de difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores a) 1%Ag/SiO <sub>2</sub> Fresco b) 1%Ag/SiO <sub>2</sub> después de ciclos.....	51
Figura 3.3.3 Espectros de difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores a) 1%Cu/SiO <sub>2</sub> Fresco b) 1%Cu/SiO <sub>2</sub> después de ciclos. ....	52
Figura 3.4.1 Espectros de absorción UV-vis de la muestras: a) 1%Ag/SiO <sub>2</sub> fresco; b) 1%Ag/SiO <sub>2</sub> después de los ciclos de oxidación.....	53
Figura 3.4.2 . UV-vis espectro de absorción de las muestras: a) Fresco 1%Cu/SiO <sub>2</sub> ; b) 1%Cu/SiO <sub>2</sub> después de 6 ciclos de oxidación. ....	54
Figura 3.5. 1 La evolución de CO <sub>2</sub> /g cat, como una función de la temperatura de oxidación, sobre SiO <sub>2</sub> .....	55
Figura 3.5.2 . La evolución de CO <sub>2</sub> /g cat, en función de la temperatura de oxidación, en el catalizador 1%Ag/SiO <sub>2</sub> .....	56
Figura 3.5.3. Evolución de CO <sub>2</sub> /g en función de la temperatura de oxidación, catalizada por el catalizador 1%Cu/SiO <sub>2</sub> .....	58

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.2 Análisis elemental soporte y catalizadores.....	46
---	----

# INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional, así como las actividades económicas e Industrial han traído un incremento en la contaminación ambiental. Los mayores contribuyentes al deterioro de la calidad del aire que respiramos son los vehículos que funcionan con diésel. Durante la combustión del diésel se forman compuestos orgánicos volátiles, óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, hollín o material particulado y otros.

El efecto del material particulado diesel en la salud es muy adverso. Una fracción de estas partículas (las llamadas MP-10, de tamaño menor a 10  $\mu\text{m}$ ) pueden penetrar en el tracto respiratorio y depositarse en los pulmones, incrementando el riesgo de cáncer, asma y bronquitis, y los óxidos de Nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) son causantes de la formación de lluvias ácidas y nieblas tóxicas provocando un desequilibrio ecológico global. El control de estas emisiones bajo la aplicación de normas, así como la investigación de nuevos métodos para reducirlos han sido, durante las últimas décadas una prioridad.

Entre las investigaciones más destacadas se encuentra la modificación e implementación de Biocombustibles (Bioetanol, Biodiesel, etc.), autos híbridos, catalizadores, etc. Estos últimos, han tenido un gran impacto dentro de los motores de combustión interna, por lo que se han investigado diversos materiales para la creación de convertidores catalíticos que presenten un mejor rendimiento en la oxidación tanto del material particulado como de los componentes volátiles generados en el motor.

Es necesario un sistema catalítico que logre que las sustancias contaminantes puedan ser eliminadas, removidas, atrapadas y transformadas por materiales catalíticos. El convertidor catalítico contiene un soporte el cual puede ser de Alúmina,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc, y diversidad de catalizadores que contienen óxidos metálicos, Pt, Pd, Rh, Au, etc., los cuales son metales muy caros. Por lo anterior se requiere un catalizador que presente alta actividad y sea económico.

Por esta razón es necesario investigar el desempeño de catalizadores conteniendo metales más económicos para la oxidación del material particulado diesel, los cuales podrían mostrar actividades y estabilidades mejores, costos de producción menores y una posible aplicación industrial.

En este trabajo de tesis se realizó un estudio de la actividad catalítica en la combustión del MP diesel de catalizadores de Ag y Cu depositados en sílice ( $\text{SiO}_2$ ) en la oxidación de material particulado diesel.

### OBJETIVOS

1. Contribuir a la disminución de la contaminación atmosférica por medio de la utilización de sistemas catalíticos de bajo costo.
2. Acondicionamiento de un sistema de análisis de cromatografía de gases para las pruebas de oxidación térmica programada de diesel .
3. Caracterizar los catalizadores por medio de la espectroscopia UV-Vis para determinar el estado de electrónico de Ag y Cu antes y después de ciclos de oxidación del material particulado diesel.
4. Evaluar las propiedades físicas y químicas de los catalizadores por medio de Difracción de Rayos X (DRX), EDS, SEM para determinar la presencia de los metales, morfología, analisis elemental antes y después de ciclos de oxidación del material particulado diesel.

### HIPÓTESIS

El sistema catalítico de  $\text{Ag}^0$  y  $\text{Cu}^0$  presentará una actividad similar en la oxidación del material particulado diesel.

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

## ANTECEDENTES

En la actualidad una de las grandes preocupaciones es el cuidado y preservación de la calidad ambiental, con el fin de la remediación de los daños causados por el progreso industrial, químico, farmacológico, agrícola, etc.

De acuerdo a la definición de US Environmental Protection Agency (EPA), los “Contaminantes” son todo aquello que afecte tanto la salud humana o un ecosistema. La EPA en el acta Clean Air de 1970 estableció en los Estándares de Calidad del Aire seis criterios para los contaminantes:

1. Material Particulado
2. Ozono (O<sub>3</sub>)
3. Monóxido de Carbono (CO)
4. Dióxido de Azufre (SO<sub>2</sub>)
5. Dióxido de Nitrógeno (NO<sub>2</sub>)
6. Plomo (Pb)

El material particulado es un término empleado para describir las partículas sólidas y líquidas que son aerotransportadas, estas son mayores que moléculas individuales (aprox. 0.0002  $\mu\text{m}$ ) pero menores que 500  $\mu\text{m}$ . Las partículas en este rango tienen un periodo de suspensión que puede variar desde unos segundos hasta varios meses (Wark, Wraner, & Davis, 1998). Ciertamente el MP puede ser de diferente origen, tanto orgánico como inorgánico. El MP es una clasificación física de las partículas en el aire, humo, suciedad, hollín, etc., esta no es entidad química específica si no está compuesta por diferentes sustancias de diferentes tamaños, composiciones y propiedades. La composición química que presente del MP es altamente relevante y variable (Liu & Líptak, 2000) El tamaño de la partícula es determinado por como la partícula se ha formado, es decir existen diferentes formas de actuar de la MP:

- La MP es una sustancia contaminante y se condensa o se aglomera.
- La MP sirve como un absorbente de algún contaminante

- La MP actúa como un adsorbente de algún contaminante

Por ejemplo la combustión dentro de un motor puede generar pequeñas partículas, si las partículas son suficientemente pequeñas y con una masa muy pequeña, estas pueden suspenderse en el aire por un largo periodo. Las partículas más grandes (aprox.  $10\mu\text{m}$ ) se encuentran presentes en el aire y hollín, mientras que las pequeñas se dispersan rápidamente en el aire. Es por eso que se definen estándares de acuerdo al tamaño de partícula y dependiendo de su origen de la partícula.

### 1.1 Composición del material particulado

Las partículas y los óxidos de nitrógeno son los principales contaminantes presentes en las emisiones de motores diesel. El MP están compuesto por sustancias carbonosas (“dry soot”), óxidos inorgánicos (principalmente sulfatos), y líquidos. Los líquidos son una combinación de combustible diesel no quemado y lubricante, llamados “Fracción orgánica soluble” (FOS), que se hallan adsorbidos en las partículas de hollín y también en forma de aerosoles. Típicamente el FOS es un 55% del MP total, conteniendo 20% de combustible y 35% de lubricante.

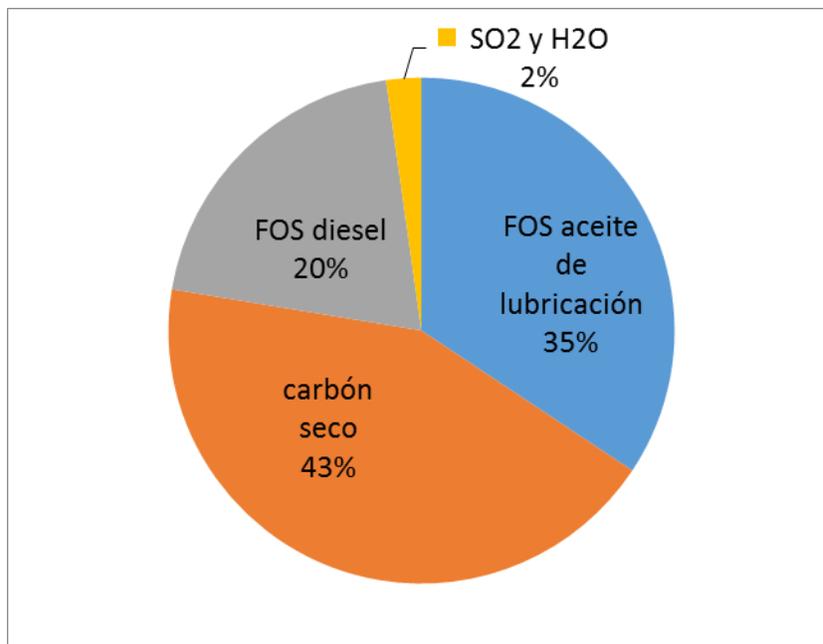


Figura 1. 1 Esquema de composición de MP 1.

## 1.2. Origen del MP diesel

La operación del motor diesel involucra la compresión de aire en el cilindro produciendo calor vía efecto de Joule-Thomson y finalmente inyectando combustible en forma atomizada a altas presiones (arriba de 2000 bar) dentro del gas caliente causando una combustión explosiva. Los detalles exactos del proceso de combustión están sujetos a investigaciones activas, y es claro que el combustible atomizado en gotas se evapora y se quema en una región rica en combustible limitada por el ingreso del oxígeno en el frente de la flama. En la zona rica en combustible, se forma carbón desde reactivos intermedios. Como el gas se enfría durante su paso a través del escape en el motor turbo cargado y la tubería del sistema, se aglomeran partículas y material de alta área superficial en la cual productos no quemados y parcialmente quemados se adsorben, como también los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) formados durante la combustión a alta temperatura en el cilindro. (D.S. Su et al., 2004)

La Figura 1.2.1. Ilustra la formación y la naturaleza del MP diesel y en la figura 1.2.2. Se muestra una micrografía donde se observa el tamaño y forma de las partículas MP.

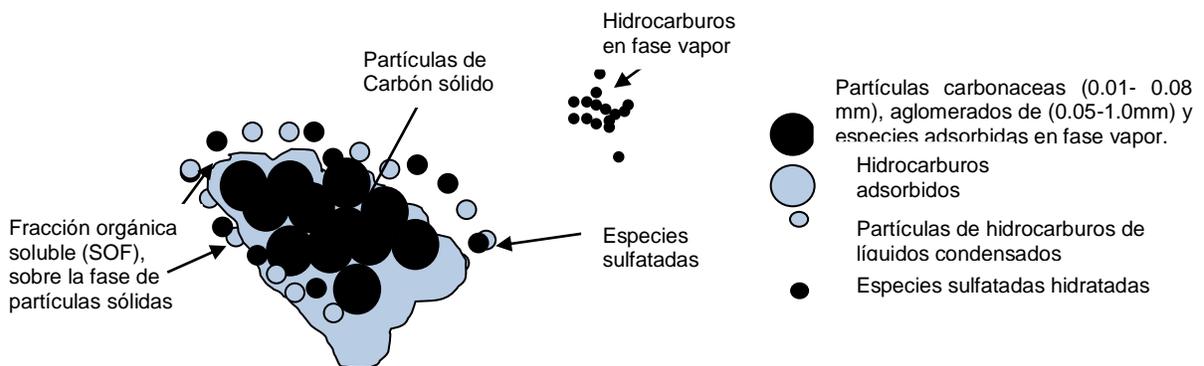


Figura 1.2. 1 Representación esquemática del MP diesel MP formado durante la combustión de las gotas de combustible atomizadas.

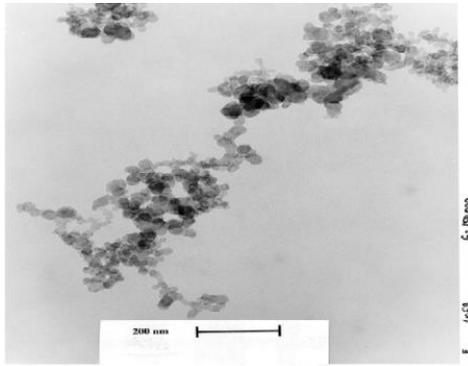


Figura 1.2. 2 Micrografía de partículas de hollín diesel, donde se muestran partículas que consisten en grupos de esférulas.

### 1.3. Distribución del tamaño de partícula del MP diesel.

La composición del MP diesel varía según el lugar donde se recolecta y del método que se emplea para su recolección. En el tubo de escape, donde las temperaturas son altas, la mayor parte del material volátil (hidrocarburos, ácido sulfúrico) está en fase gas. A medida que el gas de escape se enfría y se diluye por el aire ambiental, la nucleación, condensación y la adsorción transforman los materiales volátiles en MP sólido y líquido.

Durante las pruebas de emisión del motor, este proceso es simulado en un túnel de dilución para tomar muestras reales para la caracterización del MP. Los detalles de la recolección y del proceso de enfriado determinarán las cantidades relativas de material que será adsorbido o condensado en las partículas existentes y formará núcleos para producir nuevas partículas. Cuando las partículas son emitidas al ambiente, sus propiedades continúan cambiando debido a la condensación y a la radiación solar.

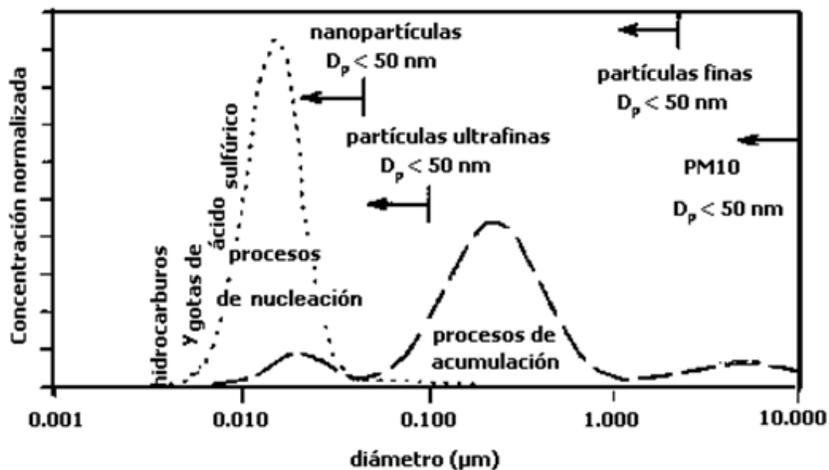


Figura 1.3.1. 1 muestra una distribución típica del tamaño de partículas en el escape de motor

En el proceso de nucleación de las partículas, se pueden encontrar hidrocarburos condensados y gotas de ácido sulfúrico en el escape de motor. En el proceso de acumulación, se encuentran cadenas de agregados de partículas primarias de MP diesel e hidrocarburos asociados. En la fase de crecimiento se encuentran aglomerados de cadenas de agregados.

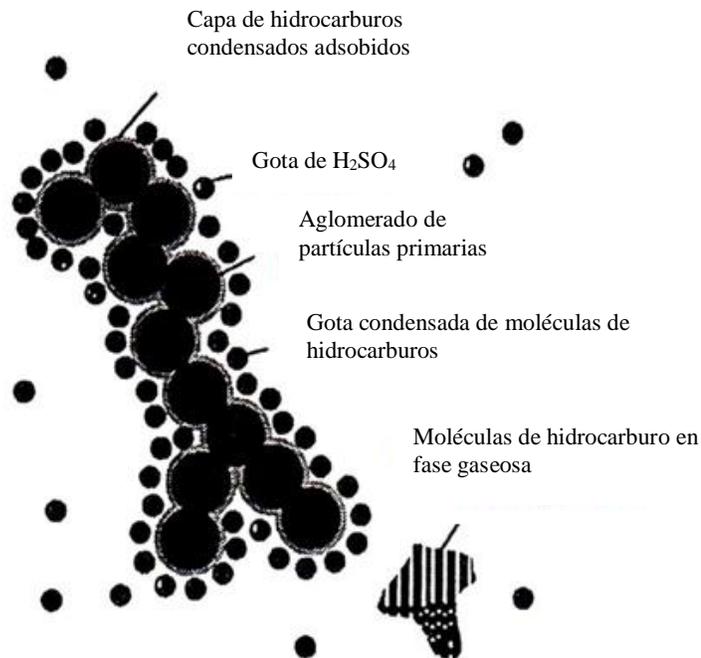


Figura 1.3.1. 2 Proporciona la estructura esquemática de la partícula diesel (Barry A. A. L., , 2001)

#### 1.4. Efectos a la salud por emisiones de material particulado

Los agentes contaminantes generados por vehículos automotores causan impactos en los sistemas ecológicos, conducen a los problemas ambientales, y llevan los componentes carcinógenos que ponen en peligro perceptiblemente la salud de seres humanos. Pueden causar problemas de salud serios, problemas especialmente respiratorios y cardiovasculares.

En México el material particulado durante las últimas décadas, tomo una importancia significativa, debido a la relación en el incremento del MP y los síntomas en la salud humana. Bajo la NOM 025 SSA1-1993 (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climatico)

define al material particulado como las sustancias líquida y sólidas con un diámetro aerodinámico en un rango de 0.002 a 100  $\mu\text{m}$  suspendidos en el aire.

Cada vez queda más claro el riesgo de cáncer que existe por inhalación del MP procedente de las emisiones de los motores diesel. Se considera que el agente que produce el efecto carcinógeno es el hollín o los átomos de carbono. Unos recientes estudios epidemiológicos demuestran el vínculo directo entre la exposición a las emisiones de diesel en el lugar de trabajo y una mayor afección de cáncer de pulmón.

Las partículas de hollín más pequeñas de los gases de escape de diesel provocan también un aumento de las enfermedades respiratorias como la bronquitis, el enfisema y el asma y en algunos casos se han vinculado incluso a muertes prematuras por insuficiencia cardíaca. Recientes estudios apuntan a la conexión existente entre las partículas de hollín de diesel y las enfermedades respiratorias alérgicas. Estudios realizados en Japón indican que los gases de escape de diesel en combinación con las alergias pueden aumentar la sensibilidad de las vías respiratorias. Los óxidos de nitrógeno reaccionan con los compuestos volátiles orgánicos en presencia de la luz para formar ozono. Este es un gas corrosivo y un fuerte irritante de la mucosa respiratoria contribuyendo a generar problemas de infección y respiración.

### 1.5. Normatividad Ambiental

Actualmente, las emisiones de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), Hidrocarburos (HC), Monóxido de carbono (CO) y partículas están reguladas para la mayoría de los tipos de vehículos, incluyendo automóviles, camiones, trenes, tractores y máquinas similares, pero excluyendo los barcos de navegación marítima y los aviones. Para cada tipo de vehículo se aplican normas diferentes. Los vehículos nuevos no conformes tienen prohibida su venta en la Unión Europea, pero las normas nuevas no son aplicables a los vehículos que ya están en circulación. En estas normas no se obliga el uso de una tecnología en concreto para limitar las emisiones de contaminantes, aunque se consideran las técnicas disponibles a la hora de establecer las normas.

[[https://es.wikipedia.org/wiki/Normativa\\_europea\\_sobre\\_emisiones](https://es.wikipedia.org/wiki/Normativa_europea_sobre_emisiones)]

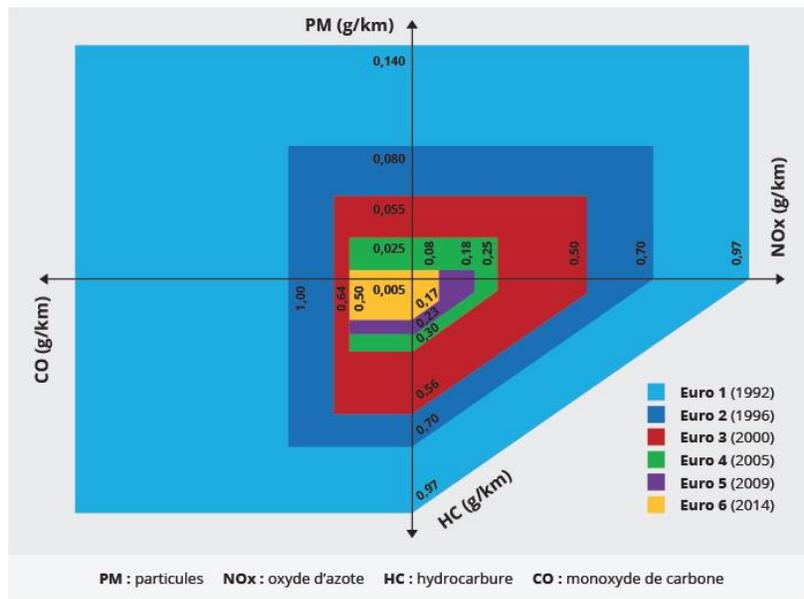
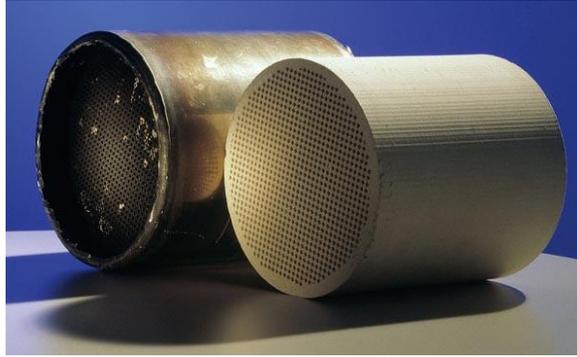


Figura 1.5. 1 Evolución de los requerimientos de la normatividad EURO desde 1992 a la fecha.

### 1.6. Filtros catalíticos para la eliminación del MP

El método más efectivo para la eliminación del material particulado son los filtros de partículas diesel (DPF) son usados para remover las partículas de hollín de la corriente de salida del gas de escape (Neeft et al., 1996<sup>a</sup>; van Setten et al., 2001<sup>a</sup>; Maricq, 2007; Twigg, 2007).

Estos filtros consisten usualmente de monolitos cerámicos, en forma de estructuras de panel de abeja con 50% de canales conectados en el lado de entrada de gas de escape y los canales restantes conectados para la salida de los gases. La corriente de gas entra por del filtro a través de los canales abiertos y es forzada a pasar a través de las paredes porosas donde las partículas de hollín se retienen. Los filtros pueden ser regenerados por la combustión del MP, para evitar la caída de presión en el gas de escape. Diversas tecnologías, disponibles comercialmente, han sido diseñadas para este propósito (Fino & Specchia, 2008).



*Figura 1.6. 1 Monolito cerámico para la eliminación del MP diesel*

Estos filtros atrapan el 99% de las partículas que genera un motor diesel. El principal enemigo de los filtros son las cenizas: partículas inorgánicas que no se queman ni siquiera durante la regeneración. Proceden, sobre todo, del azufre presente en el gasóleo y en algunos lubricantes, aunque también se generan durante el calentamiento del filtro. Su acumulación no sólo provoca regeneraciones más frecuentes que aumentan el consumo sino que, al entorpecer la salida de los gases de escape, empeoran la respuesta del motor, y a la larga más de 100.000 km, pueden llegar a obstruir el filtro.

Los filtros de partículas se fabrican en cerámica en concreto se emplea carburo de silicio, aunque fabricantes, están comenzando a emplear metal sinterizado, una mezcla de polvo de metales que se comprime y calienta hasta que unen las partículas, ya que es más barato y, en ocasiones, si se obstruye el filtro, se puede intentar limpiar en vez de sustituirlo. Por su parte, la cerámica permite obtener de forma mucho más fácil estructuras muy porosas –para no entorpecer el paso de los gases; en la figura 1.6.2 se aprecia una de las celdas del filtro aumentada 40 y 300 veces, las paredes de estos canales logran atrapar partículas de entre 10 y 500 nanómetros (nm) y resiste temperaturas.

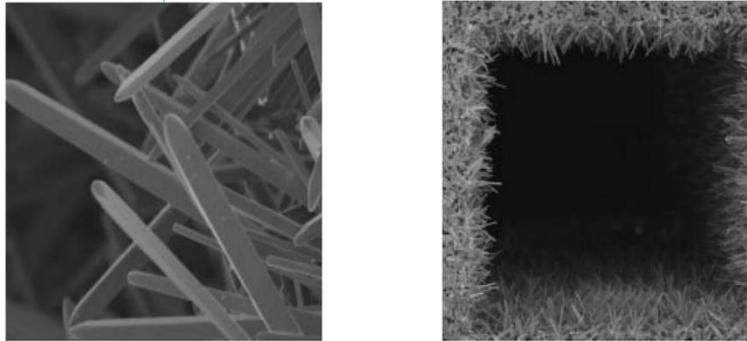


Figura 1.6. 2 Imagen aumentada de una celda del filtro de partículas

El interior de un filtro de partículas está compuesto por innumerables canales. Cada uno de estos canales tiene un extremo sellado, de manera que el único camino que tienen los gases para salir del filtro es atravesar la pared del canal en el que se encuentran y que recorren a una velocidad de unos dos centímetros por minuto. Durante este proceso, las partículas que no pueden atravesar la pared quedan retenidas en los canales de almacenamiento del filtro, que se van llenando progresivamente. A medida que ocurre esto, la diferencia de presión entre la entrada y la salida del filtro aumenta. Esta diferencia de presión se detecta mediante dos sensores conectados a los conductos. Cuando alcanza cierto valor, se activa el ciclo de regeneración del filtro para su limpieza. [ <http://www.autofacil.es/tecnica/2015/05/20/funciona-filtro-particulas-coche/25289.html>]

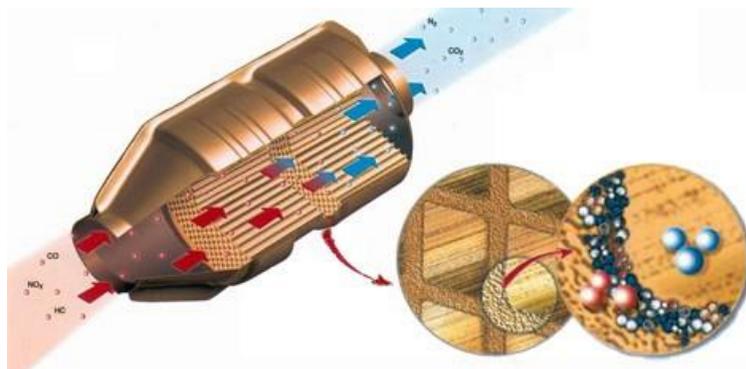


Figura 1.6. 3 Filtro para material particulado diesel comercial

## 1.7 Catalizadores de otros metales nobles y catalizadores de plata

En la búsqueda un sistema catalítico que pueda cumplir con las necesidades de alta estabilidad térmica y resistencia a la desactivación se revisaron los trabajos realizados que se tratan a continuación:

### 1.7.1 Catalizadores a base de perovskitas

Recientemente, diversos catalizadores a base de perovskitas fueron investigados como catalizadores de combustión del MP. Xu et al. (2010) prepararon  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ , Zhang et al. (2010a) prepararon  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$  and Zheng et al. (2012) prepararon  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

Los filtros de MP fueron recubiertos con catalizadores a base de perovskitas y su regeneración fue evaluada. La perovskita  $\text{PrCrO}_3$  soportada en cerina fue cargada en una trampa catalítica y se reportan pruebas en un motor diesel (Fino & Specchia, 2004). Estos autores notaron que este sistema mejora el desempeño del catalizador  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La perovskita  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  fue usada para la regeneración in-situ del filtro de hollín diesel asistida por microondas (Zhang-Steenwinkel et al., 2005). Esta perovskita tiene propiedades dieléctricas que le permiten ser considerada como un catalizador de oxidación.



*Figura 1.6.2. 1 Estado natural de la Perovskita*

Un filtro monolítico recubierto con una perovskita  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  fue regenerado completamente por microondas con casi una selectividad de 100% hacia  $\text{CO}_2$ . En contraste, el mismo filtro sin ningún recubrimiento fue solo parcialmente regenerado, y cantidades considerables de  $\text{CO}$  fueron formadas. El recubrimiento de  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$  muestra excelente resistencia al choque térmico y estabilidad termoquímica; en

consecuencia, los autores proponen que, una vez que la cavidad de microondas sea diseñada, la regeneración del filtro asistida por microondas será factible.

Por otro lado, la formación de las estructuras de perovskitas no siempre tienen un efecto positivo en la actividad de los óxidos metálicos en la combustión del MP. Algunos ejemplos de desactivación de catalizadores debido a la formación de las estructuras de perovskita han sido reportados. La estabilidad del catalizador el cual mostró ser muy activo en la combustión de MP, fue estudiada arriba de 830 °C, la desactivación del catalizador debido a la formación de la estructura perovskita  $\text{BaCeO}_3$  (Peralta et al., 2006).

### 1.7.2 Catalizadores a base de Zeolitas

Las zeolitas Na-Y han sido estudiadas soportadas en los catalizadores de iridio, paladio, platino y rodio en la reacción de oxidación de carbón. En estos estudios, se reporta a rutenio como el metal noble que presenta la mejor actividad para esta (Villani et al., 2006). Sin embargo, se sabe que rutenio (también iridio y osmio) forman óxidos volátiles, por lo que estos metales no pueden ser aplicados en condiciones reales (Gandhi et al., 2003).



*Figura 1.7. 1 Estado natural de la mordenita (zeolita).*

### 1.7.3 Catalizadores de metales nobles

Los catalizadores de Au depositados en óxidos de vanadio, han sido estudiados para la combustión de MP, y se ha estudiado profundamente el mecanismo de reacción (Van Craenenbroeck et al., 2002). Las partículas de Au proporcionan sitios muy activos que pueden reaccionar fuertemente con las moléculas de  $\text{O}_2$ , el intervalo de temperatura deseada. Se propuso que las partículas de oro promovieron la transferencia de oxígeno

desde el catalizador al MP, lo cual incrementa la combustión de las partículas de hollín. Sin embargo, este efecto positivo podría llegar a ser negativo porque el mismo oxígeno con propiedades donantes podría ser responsable de la formación de agrupaciones de polivanadato en lugar de cristalitas de  $V_2O_5$ , lo cual, disminuye la movilidad del catalizador.

La combustión de MP en el catalizador de plata fue estudiada usando como soportes a  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ , and  $ZrO_2$  (Aneggi et al., 2009). La formación de mezclas  $Ag/Ag_2O$  fue observado en todos los soportes y de acuerdo a sus abundancias relativas, depende de la naturaleza del soporte. Cerina mostró estabilizar la plata en su estado oxidado, mientras que la plata metálica fue preferencialmente estabilizada cuando los soportes fueron  $Al_2O_3$  y  $ZrO_2$ . En contraste, la adición de plata a la cerina tuvo solo un pequeño beneficio, porque este soporte por sí mismo es activo en la oxidación de hollín y la plata forma un óxido a baja actividad. Sin embargo, se reportó recientemente un catalizador muy activo  $Ag/CeO_2$  con una estructura nueva la cual consiste en agregados de partículas de cerina alrededor del núcleo central de plata metálica. (Kayama et al., 2010). La fuerte actividad de este catalizador es atribuida a especies de oxígeno extremadamente oxidantes.

#### 1.7.4. Catalizadores-Espinelas

Shagguang y col. (1996) Investigaron la remoción simultanea de  $NO_x$  y el MP diesel en presencia de exceso de oxígeno con espinelas de óxidos ternarios  $AB_2O_4$ . El desempeño catalítico fue significativamente dependiente de catión metálico usado, y se encontró que el  $CuFe_2O_4$  fue el mejor catalizador. El desempeño de este catalizador-espinela fue significativamente mejor que la mezcla mecánica de óxidos metálicos. Esta conclusión también se extendió para los sistemas Cu-Cr.



*Figura 1.6.3. 1 Espinela Azul y roja.*

Catalizadores formados por óxidos nanoestructurados tipo espinela (donde A = Co y Mn, y B = Cr y Fe) también mostraron ser efectivos en la remoción simultánea de MP y de los NO<sub>x</sub>, (Fino et al., 2006b). Se encontró que CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, presentaron la mayor actividad catalítica para la oxidación del MP. Ahora bien, para la reducción de los NO<sub>x</sub>, los mejores catalizadores fueron: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El mejor catalizador para las dos reacciones simultáneas fue: CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el cual promovería la combustión del MP y la reducción de los NO<sub>x</sub>, a temperaturas menores de 400°C. La actividad de este catalizador para la combustión catalítica de MP podría ser explicada considerando que el oxígeno se encuentra débilmente quimisorbido, lo cual contribuye activamente a la combustión de MP por spill-over. Un catalizador CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> espinela también mostró una fuerte actividad para la reacción de combustión de MP de manera similar a la del catalizador de referencia Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zawadzki et al., 2011).

Esta alta actividad en la combustión del MP de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fue atribuida a su alta capacidad de quimisorción de NO<sub>x</sub>, lo cual produjo la rápida oxidación de NO a NO<sub>2</sub>.

La espinela BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostró también ser efectivo en la reacción catalizada entre MP y NO<sub>x</sub> bajo condiciones de pobreza de combustible promoviendo simultáneamente la reducción de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> y la oxidación del MP a CO<sub>2</sub> (Lin et al., 2009). Se propuso que la interacción de nitratos con intermediarios oxigenados en la superficie del MP fuera el paso clave en la oxidación de hollín a NO<sub>x</sub> sobre BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Las espinelas también mostraron promover la actividad de cobre con respecto a otros soportes tales como la alúmina (Zawadzki et al., 2009). Las espinelas conteniendo cobre, con tamaños entre 5 y 12 nm, fueron estudiadas en la oxidación del MP. Se demostró que un catalizador (5% CuO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) presentó mayor actividad en la combustión de MP que solo el soporte (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

#### 1.7.5. Catalizadores a base de óxido de cerio

El óxido de cerio (cerina) fue usado como componente almacenador de oxígeno en los catalizadores de tres vías de vehículos de gasolina bajo condiciones oxidantes / reductoras en los gases de salida del motor. Se demostró que este óxido promueve la oxidación de CO, y aumenta la dispersión de los metales nobles (Kaspar et al., 1999). La

cerina en los filtros de partículas diesel (DPF) es también capaz de acelerar la combustión de hollín y los aditivos conteniendo cerina fueron usados para obtener hollín conteniendo cerio para promover la combustión catalítica (Lahaye et al., 1996; Makkee et al., 2002; de Sousa Filho et al., 2009).



*Figura 1.7.4. 1 Óxido de Cerio*

En otras investigaciones, se estudió la función de  $\text{CeO}_2$  en la combustión catalizada del MP (Setiabudi et al., 2004).  $\text{CeO}_2$  tiene la propiedad de acelerar la velocidad de oxidación del MP debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno. Se propuso que la formación de oxígeno activo fue iniciado por el  $\text{NO}_2$  en la fase gas. Un efecto sinérgico se observó como resultado de la descomposición de nitrato superficial generando  $\text{NO}_2$  en la fase gas y la desorción de oxígeno activo. Se piensa que el oxígeno almacenado existe en la forma de peróxido superficial o superóxido (Setiabudi et al., 2004). Subsecuentemente, la caracterización por espectroscopia de resonancia electrónica de Spin (ESR) confirmó la formación de ion superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) (Machida et al., 2008), y el análisis de espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFTS) confirmó la presencia de peróxido y de superóxidos en la superficie de la cerina durante la combustión catalítica del MP (Gross et al., 2009, 2012). El oxígeno activo es probable que desempeñe un papel en la aceleración de oxidación de hollín y contribuir más que la desorción de  $\text{NO}_2$  o  $\text{NO}$  de la descomposición de nitrato superficial.

### 1.7.6. Metales Clorados

Diversos metales clorados fueron investigados en la oxidación catalítica del MP modelo en contacto débil (Mul et al., 1996).  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , y  $\text{NiCl}_2$  mostraron una pequeña actividad. El  $\text{BiCl}_3$  y el  $\text{FeCl}_3$  hidratados fueron convertidos en flujo de aire a  $\text{BiOCl}$  and  $\text{FeOCl}$ , los cuales tienen actividad moderada para la oxidación del hollín.  $\text{MoCl}_5$  fue convertido al óxido metálico correspondiente y también mostró una moderada actividad en “contacto débil”.  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ , y  $\text{CuCl}$  fueron catalizadores muy activos. Sin embargo, la aplicación de metales clorados en el abatimiento del MP de la salida de los gases de escape diesel no fue recomendada en práctica, porque mostraron inestabilidad en condiciones de presión de vapor alta.

### 1.7.7. Sales Fundidas

Jelles et al. (1998a, 1998b) y van Setten et al. (1999a) fueron los primeros investigadores en reportar los estudios de las sales fundidas como catalizadores de oxidación de MP diesel. Estos autores reportan el uso de las mezclas eutécticas de sales de  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , y  $\text{MoO}_3$ , con un bajo punto de fusión como catalizadores altamente activos para la combustión del MP. Se mostró que algunas de estas sales fundidas tuvieron una alta actividad por arriba de su punto de fusión (aproximadamente  $350^\circ\text{C}$ ). La alta actividad fue observada durante el 100% de conversión de hollín. La alta actividad fue explicada por el mejor contacto entre el MP y el catalizador debido a la impregnación del MP por el líquido catalítico (Jelles et al., 1999b).



Figura 1.7.6. 1 Sales Fundidas

Setiabudi et al. (2002) reportaron que las sales fundidas fueron más activas en la oxidación catalítica del MP que el platino. Sin embargo, platino fue más activo en presencia de  $\text{NO}_x$  debido a la actividad de este metal en la oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ .

En otro estudio (van Setten et al., 2003) se reporta que la estabilidad de los catalizadores de sales fundidas basadas en  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3$ , y  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  también fue demasiado baja para poder ser aplicada en condiciones reales, debido a la evaporación parcial y la emisión de componentes catalíticos al ambiente. Un problema adicional es la alta solubilidad de estas sales en agua, lo que traería como consecuencia su condensación a la salida del tubo de escape.

Algunos catalizadores a base de óxidos muestran resultados prometedores para ser aplicados en la oxidación del MP. Entre este grupo de catalizadores se encuentran los sistemas conteniendo cerina y las mezclas de perovskitas con las estructuras de espinelas. Además, algunos de estos óxidos de metales también producen especies de oxígeno altamente reactivas. En este caso, el filtro DPF podría ser cargado con el catalizador y configuraciones de lecho dual.

La estabilidad térmica es un requerimiento muy importante para un catalizador de combustión de MP. Por esta razón, se han construido catalizadores conteniendo sales fundidas y cloruros metálicos.

## REFERENCIAS

Aneggi, E., Llorca, J., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., & Trovarelli, A. (2009). Soot combustion over silver-supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 489–498. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.06.019.

Barry A. A. L. van Setten, Michiel Makkee,\* and Jacob A. Moulijn. 489-564, *The Netherlands : CATALYSIS REVIEWS*, 2001, Vol. 43. 4.

D.S. Su, R.E. Jentoft, J.-O. Müller, D. Rothe, E. Jacob, C.D. Simpson, Z. Tomovic, K. Müllen, A. Messer, U. Pöschl, R. Niessner, R. Schlögl, *Catal. Today* 90 (2004) 127–132.

de Sousa Filho, P. C., Gomes, L. F., de Oliveira, K. T., Neri, C. R., & Serra, O. A. (2009). Amphiphilic cerium(III)  $\beta$ -diketonate as a catalyst for reducing diesel/biodiesel soot emissions. *Applied Catalysis A: General*, 360, 210–217. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.03.024.

Fino, D., & Specchia, V. (2004). Compositional and structural optimal design of a nanostructured diesel-soot combustion catalyst for a fast-regenerating trap. *Chemical Engineering Science*, 59, 4825–4831. DOI: 10.1016/j.ces.2004.07.012.

Fino, D., Russo, N., Cauda, E., Saracco, G., & Specchia, V. (2006b). La–Li–Cr perovskite catalysts for diesel particulate combustion. *Catalysis Today*, 114, 31–39. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.007.

Lin, H., Li, Y. J., Shangguan, W. F., & Huang, Z. (2009). Soot oxidation and NO<sub>x</sub> reduction over BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. *Combustion and Flame*, 156, 2063–2070. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.08.006.

Liu, D., & Líptak, B. (2000). *Air Pollution*.

Machida, M., Murata, Y., Kishikawa, K., Zhang, D. J., & Ikeue, K. (2008). On the reasons for high activity of CeO<sub>2</sub> catalyst for soot oxidation. *Chemistry of Materials*, 20, 4489–4494. DOI: 10.1021/cm800832w.

Mul, G., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (1996). Catalytic oxidation of model soot by metal chlorides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 12, 33–47. DOI: 10.1016/s0926-3373(96)00065-3.

Neeft, J. P. A., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1996a). Diesel particulate emission control. *Fuel Processing Technology*, 47, 1–69. DOI: 10.1016/0378-3820(96)01002-8.

Oi-Uchisawa, J., Obuchi, A., Zhao, Z., & Kushiya, S. (1998). Carbon oxidation with platinum supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, L183–L187. DOI: 10.1016/s0926-3373(98)00046-0.

Peralta, M. A., Milt, V. G., Cornaglia, L. M., & Querini, C. A. (2006). Stability of Ba,K/CeO<sub>2</sub> catalyst during diesel soot combustion. Effect of temperature, water, and sulfur dioxide. *Journal of Catalysis*, 242, 118–130. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.05.025.

Setiabudi, A., van Setten, B. A. A. L., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2002). The influence of NO<sub>x</sub> on soot oxidation rate: molten salt versus platinum. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, 159–166. DOI: 10.1016/s0926-3373(01)00251-x.

Setiabudi, A., Chen, J. L., Mul, G., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2004). CeO<sub>2</sub> catalysed soot oxidation: The role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 9–19. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.01.005.

Shangguan, W. F., Teraoka, Y., & Kagawa, S. (1996). Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulates over ternary AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-type oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 8, 217–227. DOI: 10.1016/0926-3373(95)00070-4.

Shangguan, W. F., Teraoka, Y., & Kagawa, S. (1998). Promotion effect of potassium on the catalytic property of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 149–154. DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00068-4.

Van Craenenbroeck, J., Andreeva, D., Tabakova, T., Van Werde, K., Mullens, J., & Verpoort, F. (2002). Spectroscopic analysis of Au–V-based catalysts and their activity in the catalytic removal of diesel soot particulates. *Journal of Catalysis*, 209, 515–527. DOI: 10.1006/jcat.2002.3649.

Van Setten, B. A. A. L., van Dijk, R., Jelles, S. J., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1999a). The potential of supported molten salts in the removal of soot from diesel exhaust gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21, 51–61. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00008-9.

Wark, K., Wraner, C., & Davis, W. (1998). *Air Pollution: its origin and control*. California

Van Setten, B. A. A. L., Bremmer, J., Jelles, S. J., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1999b). Ceramic foam as a potential molten salt oxidation catalyst support in the removal of soot from diesel exhaust gas. *Catalysis Today*, 53, 613–621. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00149-2.

van Setten, B. A. A. L., Spitters, C. G. M., Bremmer, J., Mulders, A. M. M., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2003). Stability of catalytic foam diesel-soot filters based on Cs<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub>, and Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molten-salt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 337–347. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00265-5.

Villani, K., Kirschhock, C. E. A., Liang, D. D., Van Tendeloo, G., & Martens, J. A. (2006). Catalytic carbon oxidation over ruthenium-based catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3106–3109. DOI: 10.1002/anie.200503799.

Wang, H., Zhao, Z., Liang, P., Xu, C. M., Duan, A. J., Jiang, G. Y., Xu, J., & Liu, J. (2008). Highly active  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  perovskite-type complex oxide catalysts for the simultaneous removal of diesel soot and nitrogen oxides under loose contact conditions. *Catalysis Letters*, 124, 91–99. DOI: 10.1007/s10562-008-9429-1.

Xu, J. F., Liu, J., Zhao, Z., Zheng, J. X., Zhang, G. Z., Duan, A. J., & Jiang, G. Y. (2010). Three dimensionally ordered macroporous  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  perovskite-type complex oxide catalysts for diesel soot combustion. *Catalysis Today*, 153, 136–142. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.01.063.

Zawadzki, M., Staszak, W., López-Suárez, F. E., Illán-Gómez, M. J., & Bueno-López, A. (2009). Preparation, characterisation and catalytic performance for soot oxidation of copper containing  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinels. *Applied Catalysis A: General*, 371, 92–98. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.09.035.

Zawadzki, M., Walerczyk, W., López-Suárez, F. E., Illán-Gómez, M. J., & Bueno-López, A. (2011).  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel catalyst for soot combustion with  $\text{NO}_x/\text{O}_2$ . *Catalysis Communications*, 12, 1238–1241. DOI: 10.1016/j.catcom.2011.04.

021.

Zhang, G. Z., Zhao, Z., Liu, J., Xu, J. F., Jing, Y. N., Duan, A. J., & Jiang, G. Y. (2010a). Macroporous perovskite-type complex oxide catalysts of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  for diesel soot combustion. *Journal of Rare Earths*, 27, 955–960. DOI: 10.1016/s1002-0721(08)60369-5.

Zhang-Steenwinkel, Y., van der Zande, L. M., Castricum, H. L., Blik, A., van den Brink, R. W., & Elzinga, G. D. (2005). Microwave-assisted in-situ regeneration of a perovskite coated diesel soot filter. *Chemical Engineering Science*, 60, 797–804. DOI: 10.1016/j.ces.2004.09.042.

# CAPÍTULO II

## METODOLOGÍA

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los métodos empleados para la preparación y caracterización de los catalizadores utilizados en esta tesis.

#### 2.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite la observación y obtención de las imágenes a muy altas magnificaciones de las superficies de los materiales para estudiar su morfología. El equipo utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Este produce imágenes de alta resolución, de tal forma que se pueda examinar la muestra con una resolución de entre 4 y 20 nm, ( $1\text{nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ) dependiendo del microscopio.

En general todo tipo de muestras puede ser observado sin preparación alguna, siempre y cuando esta sea conductora, si no es conductora, es necesario hacer un recubrimiento con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro o platino, para generar un efecto conductor en la superficie del material. Ya montada la muestra, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón, donde un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra. Es a partir de estas señales que se generan desde la muestra, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. En los instrumentos para SEM los electrones retrodispersados y secundarios se detectan y se utilizan para construir la imagen.

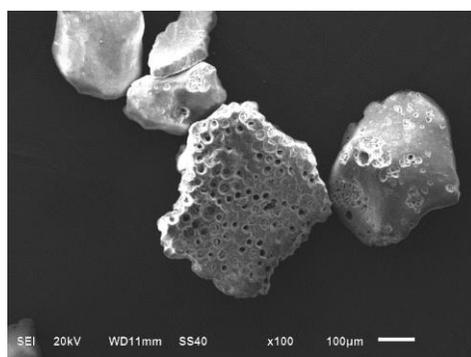


Figura 2.1 1. Micrografía de partículas de Sílice

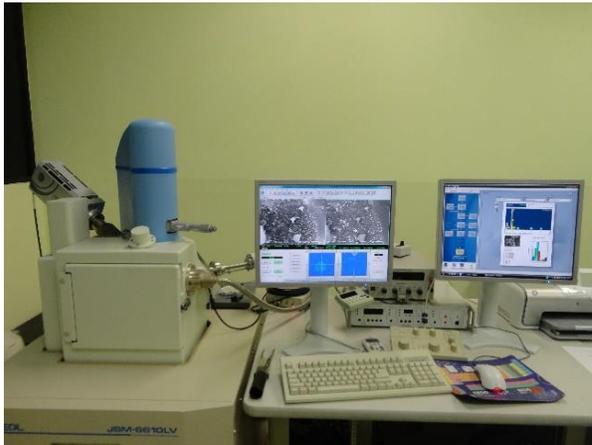


Figura 2.1.2. Microscopio electrónico de Barrido

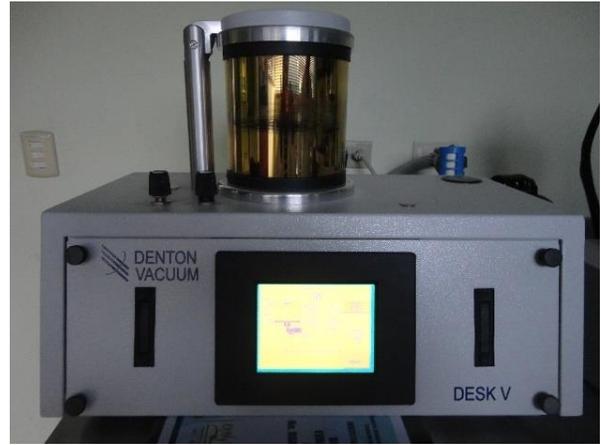


Figura 2.1.3. Equipo Denton Vacuum-Desk

Los catalizadores se analizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio electrónico JEOL JSM-6610 LV con una sonda de rayos X marca Oxford, el análisis se hizo a varias ampliaciones utilizando un spotsize desde 35 hasta 60, con la finalidad de analizar la morfología de los catalizadores y soportes. La muestra se coloca en discos de aluminio y se prepara recubriéndola con una capa delgada de oro, con el fin de obtener superficies conductoras y facilitar su observación en el microscopio. Para el recubrimiento de las muestras se utilizó el equipo Denton Vacuum-Desk.



Figura 2.1.4. Portamuestras

## 2.2. Análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

El sistema de análisis EDS funciona como un equipo integrado al equipo SEM JEOL JSM-6610 LV el cual tiene acoplado un detector especial que capta los Rayos X que emiten las muestras cuando son bombardeadas con el haz de electrones, para mostrar la composición química elemental de los materiales.

Cada espectro de rayos X que generan los átomos de los elementos que conforman a los materiales pueden ser asociados a los niveles de energía que ocupan estos átomos, de esta manera se puede obtener un espectro de los átomos que conforma el material analizado en el microscopio.

En este trabajo se utilizó el equipo SEM JEOL JSM-6610 LV equipado con una sonda de Rayos X marca Oxford y con un spotsize de 60, el análisis se hizo a distintas ampliaciones y diferentes muestras con la finalidad de analizar el contenido de metal (Ag), presente en los catalizadores.

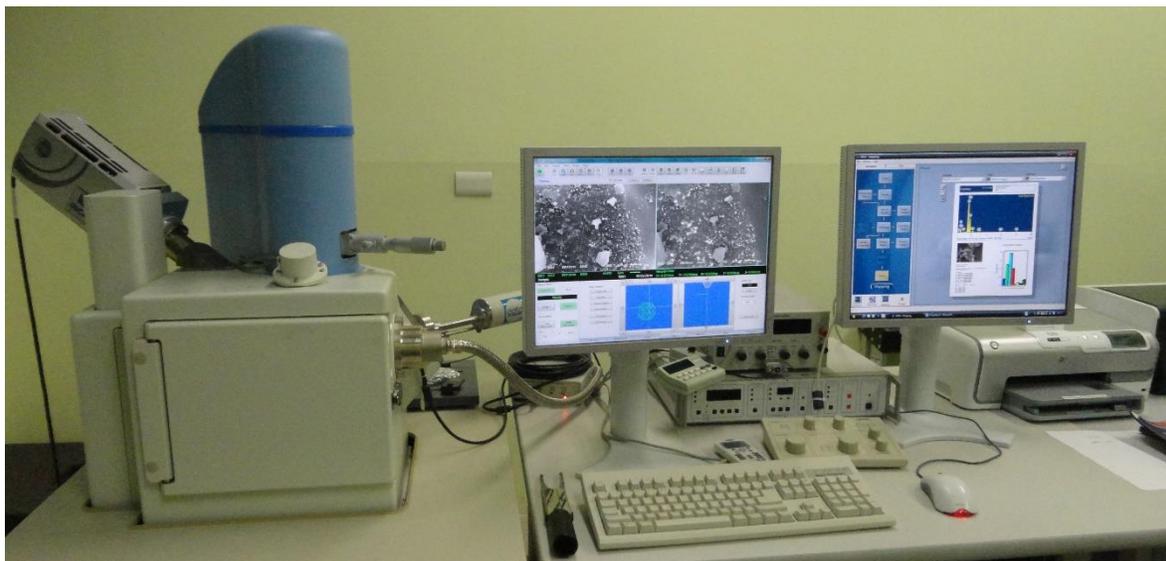


Figura 2.2.1 Equipo SEM JEOL JSM-6610 LV equipado con una sonda de Rayos X marca Oxford para determinación de EDS.

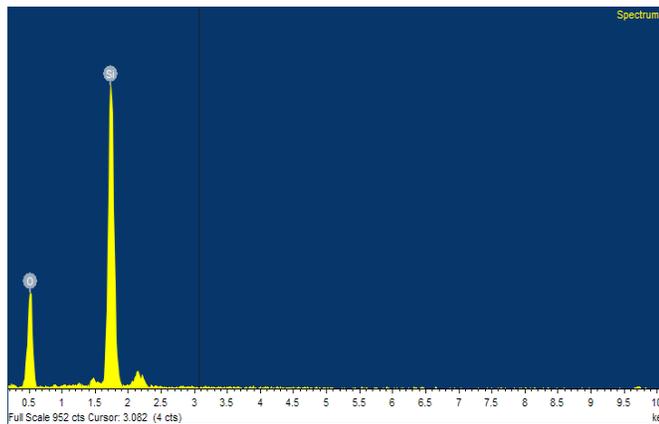


Figura 2.2.2 Análisis EDS para sílice.

### 2.3. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los métodos más importantes para identificar las estructuras de compuestos cristalinos. El método analítico de DRX de polvo cristalino proporciona información cualitativa acerca de los compuestos presentes en una muestra sólida.

En este equipo se utiliza un haz de electrones donde la unidad de medida en la región de los RX es el Angstrom (Å), igual a  $10^{-10}$  m, los rayos X utilizados en difracción tienen longitudes de onda en el intervalo 0.5-2.5 (Å), el cual es acelerado a una energía de 30 Kv y es lanzado contra la muestra en un ángulo de  $2\theta$ , en este ángulo se encontrará el detector para captar los fenómenos de difracción donde los electrones dispersados emergentes de la muestra generaran un pico característico, el cual se variará dependiendo de la estructura atómica y del sistema cristalino al que corresponda la muestra.

Los catalizadores y soportes se analizaron por difracción de rayos X utilizando el equipo de Difracción de Rayos X (DRX) D8-Discover marca Bruker con detector Lynx Eye (ojo de lince), las muestras se analizaron desde  $5^\circ$  hasta  $70^\circ$  (valores  $2\theta$ ), obteniendo los patrones de difracción para los catalizadores. La muestra se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo para obtener numerosos cristalitas posteriormente se forma una pastilla la cual se coloca en el porta muestras del equipo para su análisis, tal como se puede observar en las siguientes figuras.



Figura 2.3.1. Preparación de la muestra



Figura 2.3.2. Colocación de la muestra

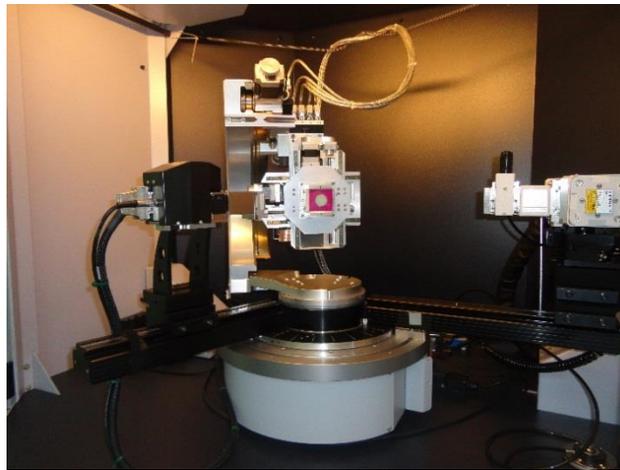


Figura 2.3.3. Equipo de Difracción de Rayos X

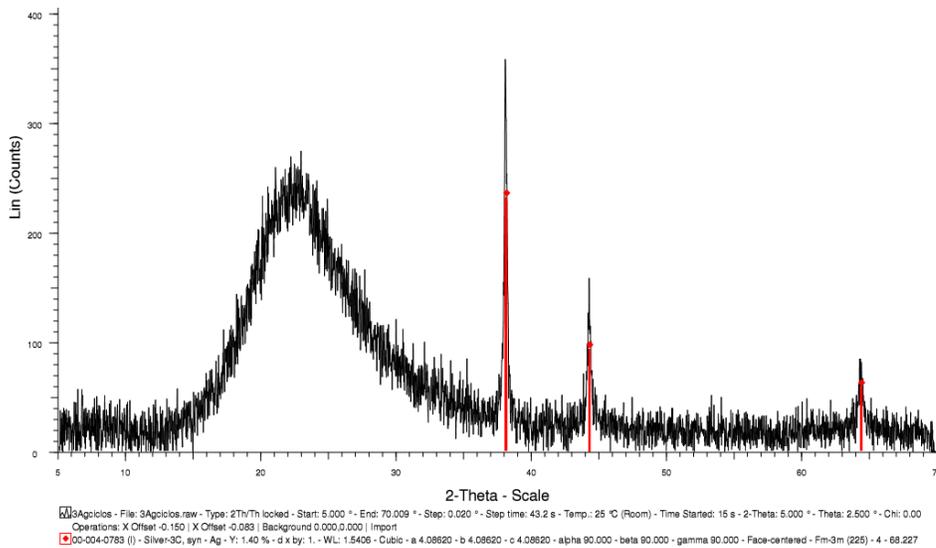


Figura 2.3.4. Difractograma del catalizador 3%Ag/SiO<sub>2</sub>

## 2.4 Análisis por espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS)

La espectroscopia de absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas (D.Skoog, et al., 2008).

La absorción óptica en la región del UV-Vis (190-800 nm), en muestras líquidas o sólidas, de una especie atómica o molecular resulta de las transiciones electrónicas y depende de la estructura electrónica del material. Las transiciones consisten en la excitación de electrones que se hallan en un nivel u orbital atómico de menor energía a otro de mayor. La absorción proviene de la excitación de los electrones de valencia así como los electrones exteriores no enlazados y como consecuencia, las longitudes de los picos o bandas de absorción pueden relacionarse con los tipos de enlace que existen en las especies. Las principales características de una banda de absorción son: la posición, que corresponde a la longitud de onda cuya energía es igual a la requerida para la transición electrónica y la intensidad, que depende de la probabilidad de interacción entre la energía de radiación y el sistema electrónico.

En este trabajo se determinó el estado de oxidación de los metales presentes en los catalizadores, utilizando el espectrofotómetro UV-Vis modelo 2450 Shimadzu equipado con una esfera de integración con soportes para materiales líquidos y polvos. La muestra se pulveriza hasta obtener un polvo fino homogéneo en cual se deposita sobre BaSO<sub>4</sub> para formar una pastilla utilizando la cual se coloca en el porta-muestras del equipo para su análisis, tal como se muestra en las siguientes figuras:



Figura 2.4.1. Preparación de la muestra

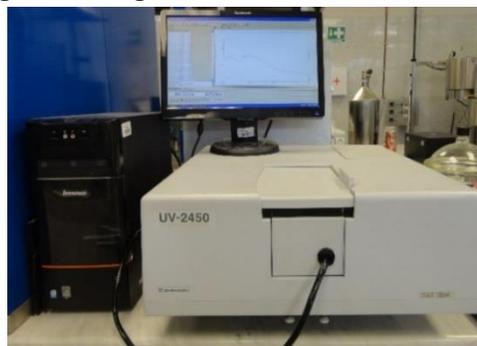


Figura 2.4.2. Espectrofotómetro UV-vis modelo 2450 Shimadzu

## 2.5 Cromatografía de gases

La cromatografía es un potente método de separación, identificación y determinación de los componentes en mezclas. En todas las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve en una fase móvil que puede ser un gas, ó un líquido, la cual se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible fija en una columna o en una superficie sólida. En la cromatografía de gases la fase estacionaria es un sólido y el tipo de equilibrio es adsorción. (D.Skoog et al.,2008).

En este trabajo se utilizó el cromatógrafo de gases marca Shimadzu modelo GC 14B, el cual cuenta con una columna empacada Porapak 80/100, y un detector de termoconductividad (TCD), para determinar la actividad catalítica siguiendo la evolución de CO<sub>2</sub> con respecto a la temperatura sobre los catalizadores de Ag.

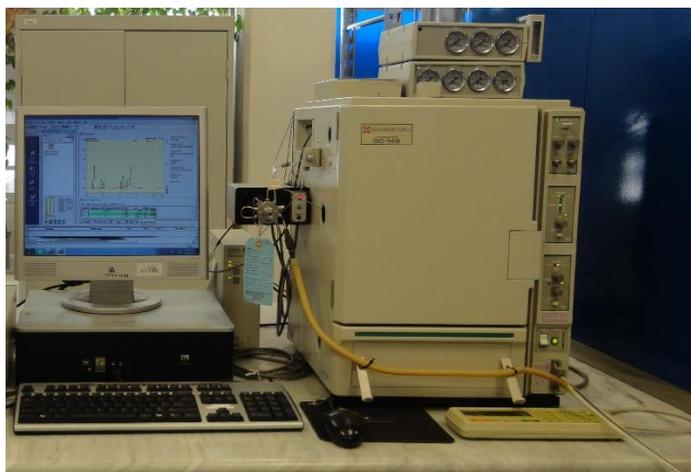


Figura 2.5.1. Cromatógrafo de Gases

## 2.6 Construcción de un micro reactor de combustión y generación de emisiones de gases y MP.

Se construyó un microreactor de simulación de combustión para el estudio de la naturaleza y composición de las emisiones generadas durante la combustión del diesel. Este reactor cuenta con un horno programable para el control de la temperatura y conductos inertes de entrada y salida al sistema de cromatografía de gases.



Figura 1. Sistema para la preparación de los catalizadores y estudio catalítico a:Reactor, b: Controlador de temperaturas, c:gases, d:cromatografo de gases.

Figura 2.6.3. Reactor tubular de cuarzo

El MP usado en éste estudio fue generado por la quema de combustible diesel puro comprado en el mercado mexicano en un matraz de vidrio con una de recirculación de flujo de aire controlado externamente por 1 h. Los gases de escape del matraz fueron conducidos a la muestra de catalizador (200 mg) colocados en el reactor (diámetro interno 7 mm) provisto de un horno programable. Este proceso fue realizado usando una

velocidad de flujo volumétrico de aire alimentado de  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  consistiendo de 20% volumen de  $\text{O}_2$  y 80 % volumen de  $\text{N}_2$ .

## 2.7 Caracterización de los catalizadores por su actividad

### 2.7.1. Experimentos de oxidación térmica programada (OTP)

Después de 1 h, la muestra de catalizador con el MP diesel acumulado fue purgado con un flujo de aire por 15 minutos. Las mediciones de OTP sobre la mezcla fueron realizadas usando un flujo volumétrico de aire alimentado de  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  consistiendo de 20% en volumen de  $\text{O}_2$  y 80% en volumen de  $\text{N}_2$ .

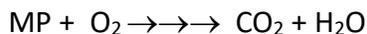
Las mediciones se hicieron calentando la muestra en un intervalo de 25 a 600 C a  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , y después enfriada a 25  $^\circ\text{C}$ . El proceso comprendió la acumulación del MP sobre el catalizador a temperatura constante por 1 hora, su subsecuente OTP y el enfriamiento del proceso a 25  $^\circ\text{C}$  es llamado ciclo. La duración de cada ciclo fue de cerca de 2.5 horas. La siguiente figura muestra el perfil de temperatura- tiempo durante un ciclo. Después de este primer ciclo, 3 ciclos similares fueron realizados sobre la misma muestra de catalizador.

Tiempo /h

Figura 2.8.1.1. Muestra el perfil de temperatura- tiempo a través de un ciclo.

El flujo de salida del reactor fue analizado usando un cromatógrafo de gases Shimadzu provisto con un detector de termo-conductividad (TCD). El cromatógrafo uso una columna Porapak para analizar las evoluciones de  $\text{CO}_2$ .

La Oxidación del MP depositado en los catalizadores fue seguida de acuerdo a la reacción:



Todos los catalizadores preparados fueron caracterizados por su actividad oxidante según la reacción propuesta. Esta reacción se llevó a cabo a temperatura programada de 25°C a 600°C y fue monitoreada por la evolución de CO<sub>2</sub> por cromatografía de gases.

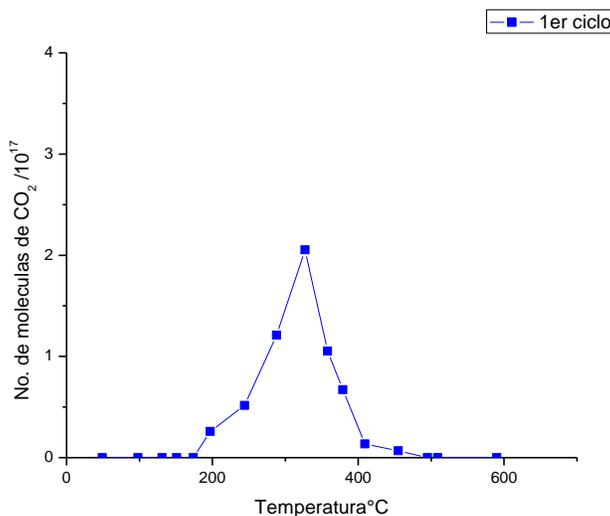


Figura 2.7.1.2. Evolución de las moléculas de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura durante la oxidación del MP diesel.

Los productos de reacciones secundarias fueron también analizados. El análisis cuantitativo y cualitativo de los reactivos y productos durante las reacciones se efectuará por espectroscopia FTIR, utilizando la base de datos y software QASoft para análisis cualitativo y cuantitativo de gases.

### 2.9 Preparación de los catalizadores

La sílice aerosil fue usada como un material de soporte para los catalizadores y fue proporcionada por Aldrich (99.9%). Los catalizadores utilizados en este estudio fueron preparados por el método de impregnación (interacción electrostática) con sales precursoras de Ag y Cu .

A continuación se describe el método y los catalizadores preparados.

### **A) Catalizador 3%Ag/SiO<sub>2</sub> reducido**

Procedimiento:

Paso 1. En un vaso de precipitados pesar 5 g de catalizador Sílice (SiO<sub>2</sub>) y agregarle 10 mL de Agua.

Paso 2. Pesar 0.3939 g de AgNO<sub>3</sub> para el catalizador 1% Ag y agregarle 10 mL de Agua.

Paso 3. Colocar el vaso de precipitados con la sílice en la parrilla magnética y agregar la solución de AgNO<sub>3</sub>, en agitación máxima durante 1 minuto.

Paso 4. Secar a 50 °C la solución durante 24 horas con agitación mínima.

Paso 5. Reducción a 400°C en flujo de H<sub>2</sub> por 4 horas en el horno.

B) Catalizador 1%Cu/SiO<sub>2</sub>

Procedimiento:

Paso 1. En un vaso de precipitados colocar 5 g de Sílice(SiO<sub>2</sub>) y agregarle 15 ml de Agua.

Paso 2. Pesar 0.5095 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y agregarle 10 ml de Agua.

Paso 3. Colocar el vaso de precipitados con la Sílice en la parrilla magnética y agregar la mezcla del paso 2, en agitación máxima durante 1 minuto.

Paso 4. Secar a 50 °C la solución durante 24 h con agitación mínima.

Paso 6. Reducir en flujo de H<sub>2</sub> (80 ml /min) a 400°C durante 4 h en el reactor.

## REFERENCIAS

D.Skoog, J.Holler, R,Crouch Principios de Análisis Instrumental, Ed. CENGAGE Learning, 6ta, 2008.

Smith Brian C. Infrared Spectral Interpretation: a systematic Approach ed. 1999 CRC Press pp. 1-5

Yang Leng Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods ed. John Wiley&Sons 2008 pp.79-80.

# CAPÍTULO III

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización de los catalizadores por sus propiedades físicas

Los catalizadores preparados: 1%Ag/SiO<sub>2</sub> y 1%Cu/SiO<sub>2</sub>, fueron caracterizados por sus propiedades físicas y fisicoquímicas antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel. Los resultados de los análisis se presentan en las secciones siguientes.

#### 3.1.1 Caracterización de los catalizadores por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías obtenidas por la espectroscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) del soporte SiO<sub>2</sub> y de los catalizadores 1%Cu/SiO<sub>2</sub> y 1%Ag/SiO<sub>2</sub> preparados en esta tesis, se presentan en las siguientes figuras.

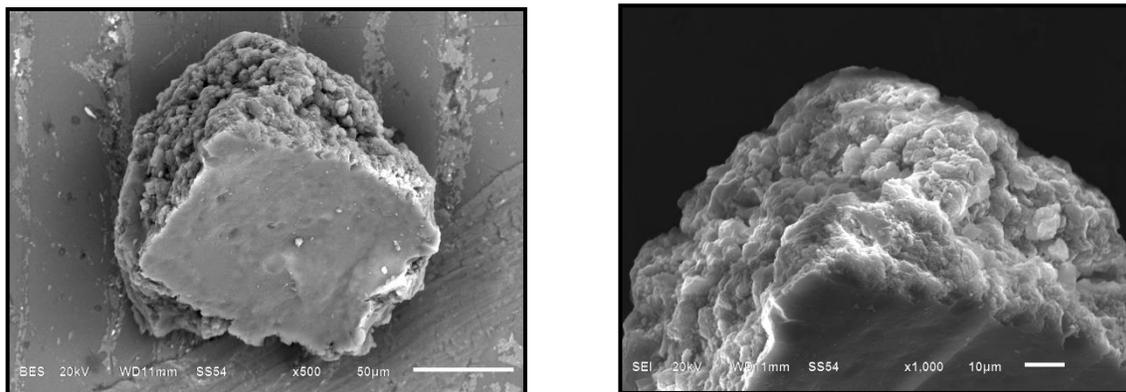


Figura 3.1.1 Micrografías de SiO<sub>2</sub> antes de los ciclos de oxidación del MP diésel.

Las imágenes de la Figura 3.1.1 muestran las micrografías del soporte SiO<sub>2</sub> antes de los ciclos de oxidación del MP diesel. Estas imágenes muestran que el tamaño de las partículas se encuentra en el intervalo de 50 a 100 µm. Se puede observar en estas imágenes una morfología constituida en el exterior por una superficie plana, y en el interior por una estructura porosa. Es importante notar que la estructura porosa podría aumentar el tiempo de residencia de los reactivos en contacto con los centros activos del catalizador.

La Figura 3.1.2 muestra las imágenes obtenidas de la  $\text{SiO}_2$  después de los ciclos de oxidación del MP diésel. Si comparamos las Figuras 3.1.1 y 3.1.2, podemos concluir que durante los ciclos de oxidación del MP diésel, no hubo un cambio significativo en la morfología ni en la estructura porosa de la  $\text{SiO}_2$ .

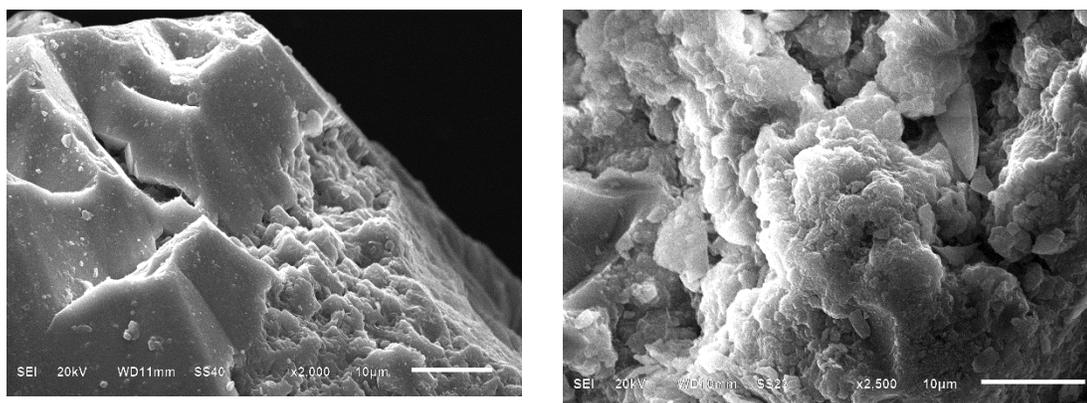


Figura 3.1.2. Micrografías de  $\text{SiO}_2$  después de los ciclos de oxidación del MP diésel.

#### Catalizadores 1%Ag/ $\text{SiO}_2$ .

Las imágenes obtenidas de los catalizadores 1%Ag/ $\text{SiO}_2$  antes de los ciclos de oxidación del MP diésel se muestran en la Figura 3.1.3. En esta figura se puede observar una fuerte disminución de la estructura porosa de la  $\text{SiO}_2$ . Esta disminución puede ser explicada por el efecto de las condiciones de preparación del catalizador. El proceso de reducción de las especies de plata presentes en el catalizador, pudieron tener un efecto altamente exotérmico que generaría una síntesis de las partículas de  $\text{SiO}_2$  y una pérdida del área superficial específica.

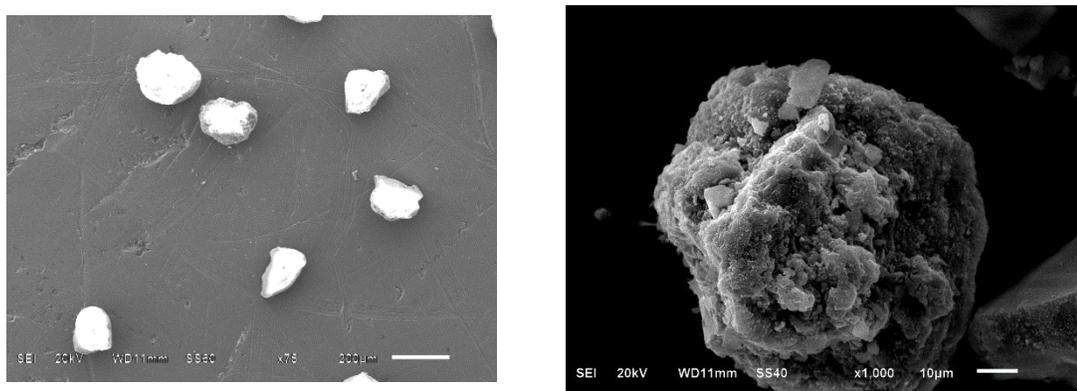


Figura. 3.1.3 Micrografías del catalizador 1% Ag/ $\text{SiO}_2$  antes de los ciclos de oxidación del MP diésel.

Las micrografías mostradas en la figura 3.1.4. del catalizador 1%Ag/SiO<sub>2</sub> después de los ciclos de oxidación del MP diésel, sugieren que no hubo cambios profundos en la estructura del catalizador. Sin embargo, se observan ligeros desprendimientos superficiales probablemente debidos a los cambios sucesivos de temperatura durante los ciclos de la oxidación del MP diésel.

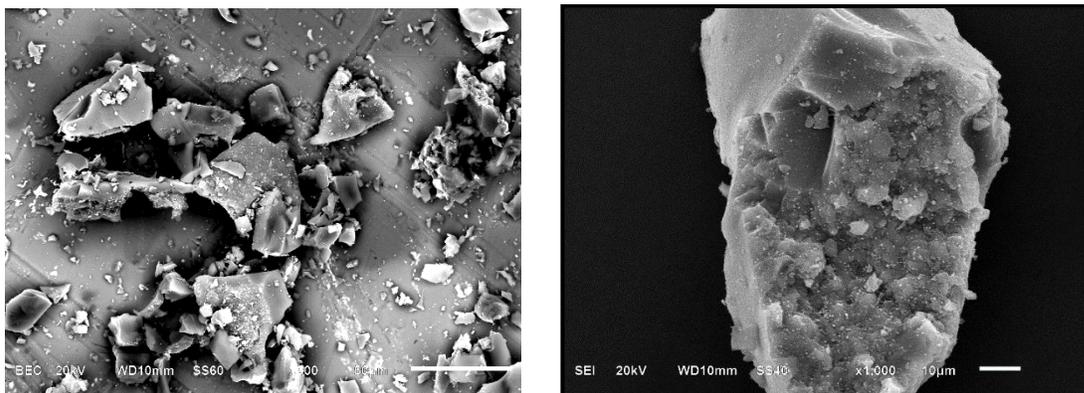


Figura. 3.1.4 Micrografías del catalizador 1% Ag /SiO<sub>2</sub> después de ciclos de oxidación del MP diésel.

#### Catalizadores 1%Cu/SiO<sub>2</sub>.

Las micrografías obtenidas de los catalizadores 1%Cu/SiO<sub>2</sub> antes de los ciclos de oxidación del MP diésel se muestran en la Figura 3.1.5. Se observa en esta figura, como en el caso de los catalizadores 1%Ag/SiO<sub>2</sub>, una fuerte disminución de la estructura porosa de la SiO<sub>2</sub>. De igual manera, esta disminución se explicaría por el efecto de sinteresis del soporte debido a la fuerte exotermicidad de la reducción de las especies de Cu durante la preparación del catalizador.

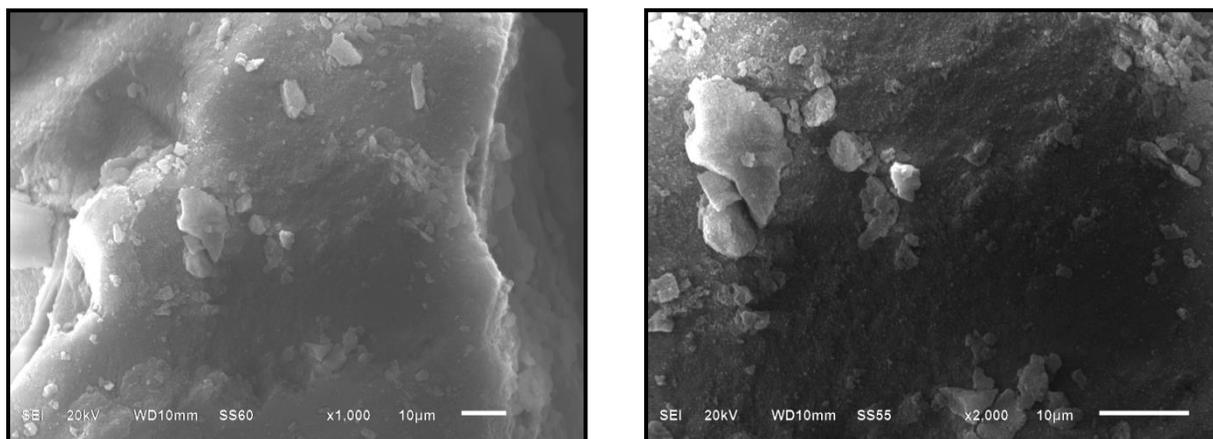


Figura 3.1.5. Micrografías del catalizador 1% Cu/SiO<sub>2</sub> antes de los ciclos de oxidación del MP diésel.

Las micrografías mostradas en la figura 3.1.6. del catalizador 1%Cu/SiO<sub>2</sub> después de los ciclos de oxidación del MP diesel, sugieren que como en el caso del catalizador 1%Ag/SiO<sub>2</sub>, no hubo cambios adicionales en la estructura del catalizador.

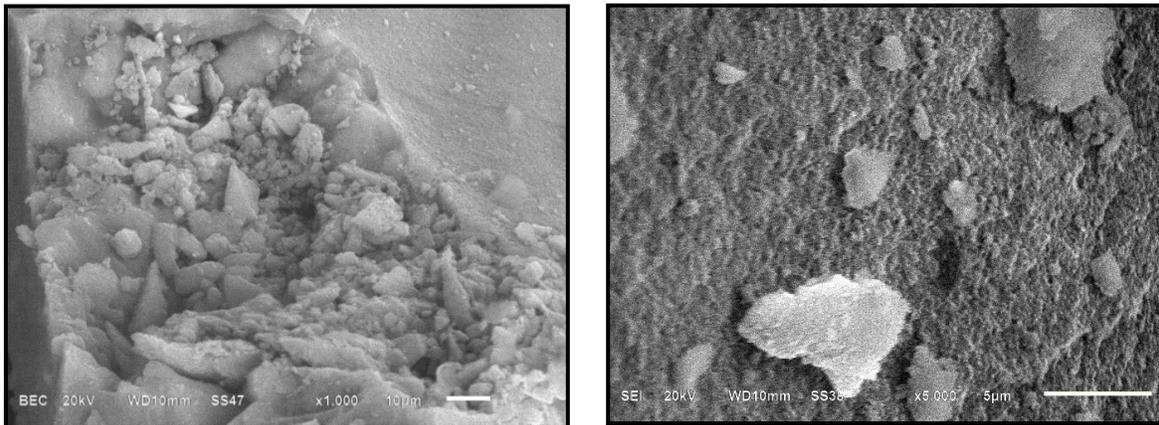


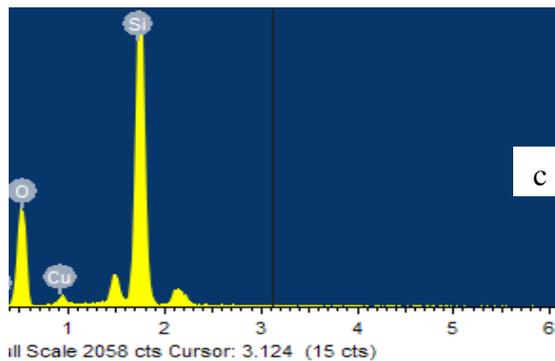
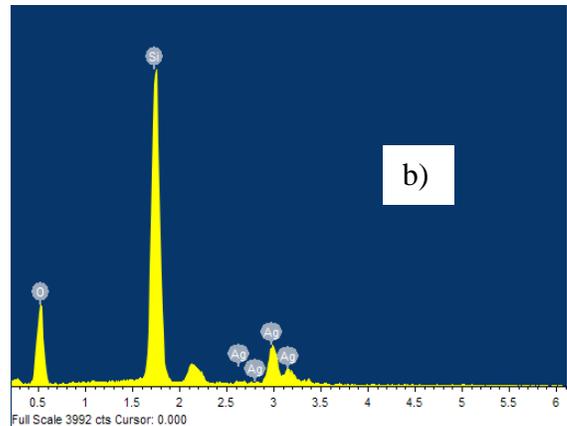
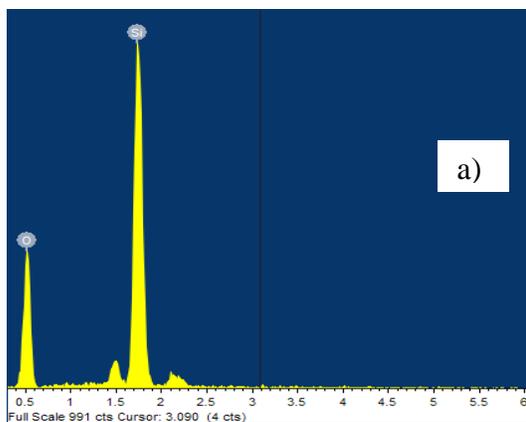
Figura 3.1.6. Micrografías del catalizador 1% Cu/SiO<sub>2</sub> después de ciclos de oxidación del MP diésel.

### 3.2 Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Dispersiva de Rayos X

Los catalizadores SiO<sub>2</sub>, 1%Cu/SiO<sub>2</sub> y 1%Ag/SiO<sub>2</sub> fueron caracterizados por su análisis elemental (EDS). Los resultados de los análisis se resumen en la Tabla 3.2 El análisis fue realizado con mediciones en 5 puntos aleatorios, para obtener un valor promedio de la composición de cada muestra. En las Figura 3.2.1 (se presentan los espectros de los catalizadores. En esta figura se pueden observar las señales de los átomos de los elementos que las caracterizan. Por ejemplo: para el catalizador de Ag soportado en sílice, se pueden distinguir las señales de Ag , O y Si.

Tabla 3.2 Análisis elemental soporte y catalizadores.

CATALIZADOR	% PESO	% PESO	% PESO	% PESO
	Si	O	Ag	Cu
Silice				
1%Ag/SiO <sub>2</sub> reducido	49.13	47.73	3.15	
1%Cu/SiO <sub>2</sub> reducido	37.84	59.38		2.78



3.2.1 Análisis EDS a) Silice aerosil, b) catalizador 1% Ag/SiO<sub>2</sub>, c) catalizador 1%Cu/SiO<sub>2</sub>.

### 3.3 Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia de Difracción de Rayos X

Los catalizadores SiO<sub>2</sub>, 1%Cu/SiO<sub>2</sub> y 1%Ag/SiO<sub>2</sub> fueron caracterizados por sus espectros de difracción de rayos X. Estos espectros permitieron la determinación de cambios estructurales y electrónicos de las especies metálicas en los catalizadores.

#### SiO<sub>2</sub>

El soporte sílice presenta un patrón de difracción de rayos X en el cual se observa una sola banda que aparece alrededor de  $2\theta=24^\circ$ , la banda es muy ancha y de baja intensidad lo que indica que las partículas de sílice son amorfas.

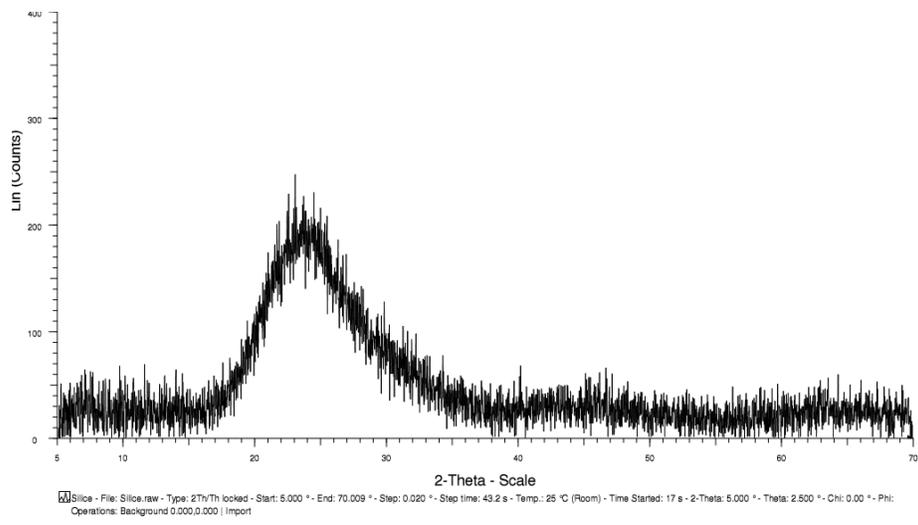


Figura 3.3.1 Espectro de difracción de rayos X (DRX) de SiO<sub>2</sub>.

**Catalizadores 1%Ag/SiO<sub>2</sub>**

El difractograma del catalizador 1%Ag/SiO<sub>2</sub> antes de los ciclos de oxidación del MP diésel está representado en la Figura 3.3.2 (a). Este difractograma muestra la presencia de las bandas de difracción de Ag metálica. Estas bandas se encuentran en  $2\theta=38^\circ$ ,  $44^\circ$  y  $64^\circ$  y son delgadas y de alta intensidad, lo que indica la presencia de una partícula cristalina. El difractograma correspondiente al catalizador después de los ciclos de oxidación (Figura 3.3.2. (b)), mostró las mismas señales que el catalizador fresco. Estos resultados sugieren que Ag permaneció en su estado metálico a pesar de haber catalizado 6 ciclos de oxidación de MP diésel en intervalos de temperatura de 25-600°C y en condiciones de presencia de exceso de oxígeno.

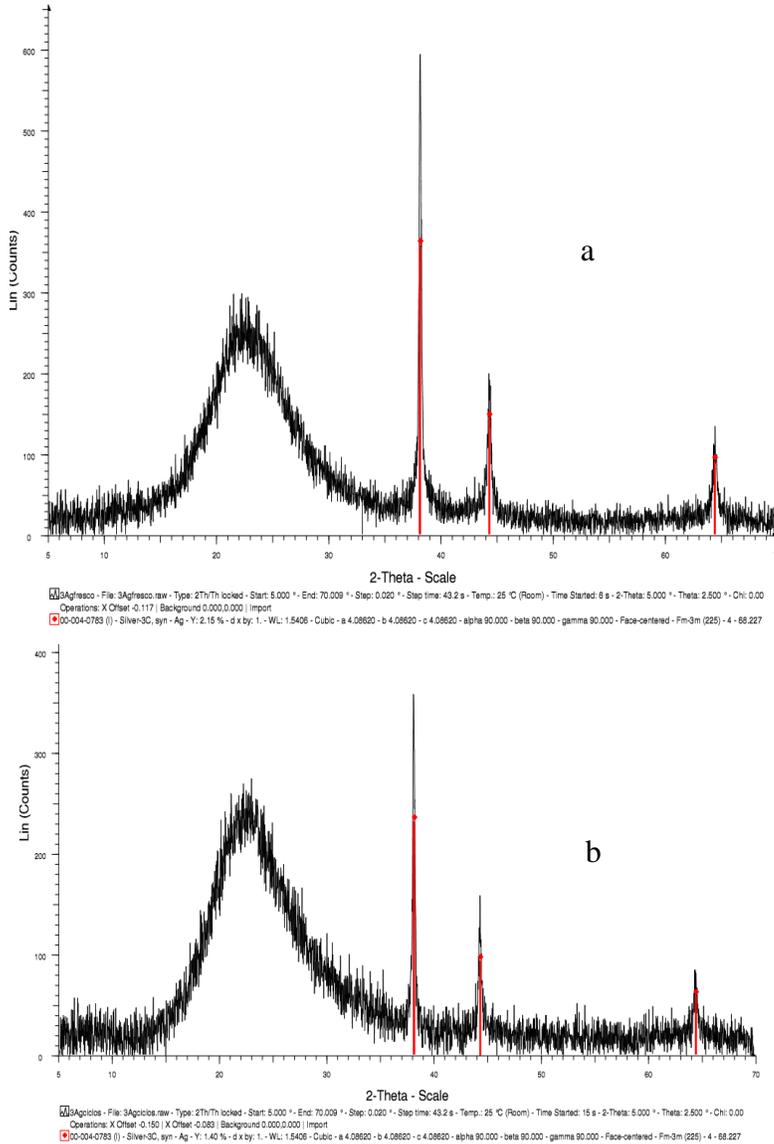


Figura 3.3.2 Espectros de difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores a) 1%Ag/SiO<sub>2</sub> Fresco b) 1%Ag/SiO<sub>2</sub> después de ciclos

### Catalizadores 1%Cu/SiO<sub>2</sub>.

Las señales de Cu metálico de los patrones de difracción de rayos-X ( $2\theta = 43^\circ$  y  $50^\circ$ ) fueron detectadas en el catalizador 1%Cu/SiO<sub>2</sub>, antes de los ciclos de oxidación del MP diésel como se muestra en la Figura 3.3.3 (a). Ahora bien, el espectro de difracción de rayos-X, de 1%Cu/SiO<sub>2</sub> después de los ciclos de oxidación reveló que estas señales

desaparecieron. Sin embargo, las señales correspondientes a  $\text{Cu}^{+2}$  ( $2\theta = 30^\circ, 49^\circ, 59^\circ$ ) fueron detectadas en esta muestra como se observa en la Figura 3.3.3. (b).

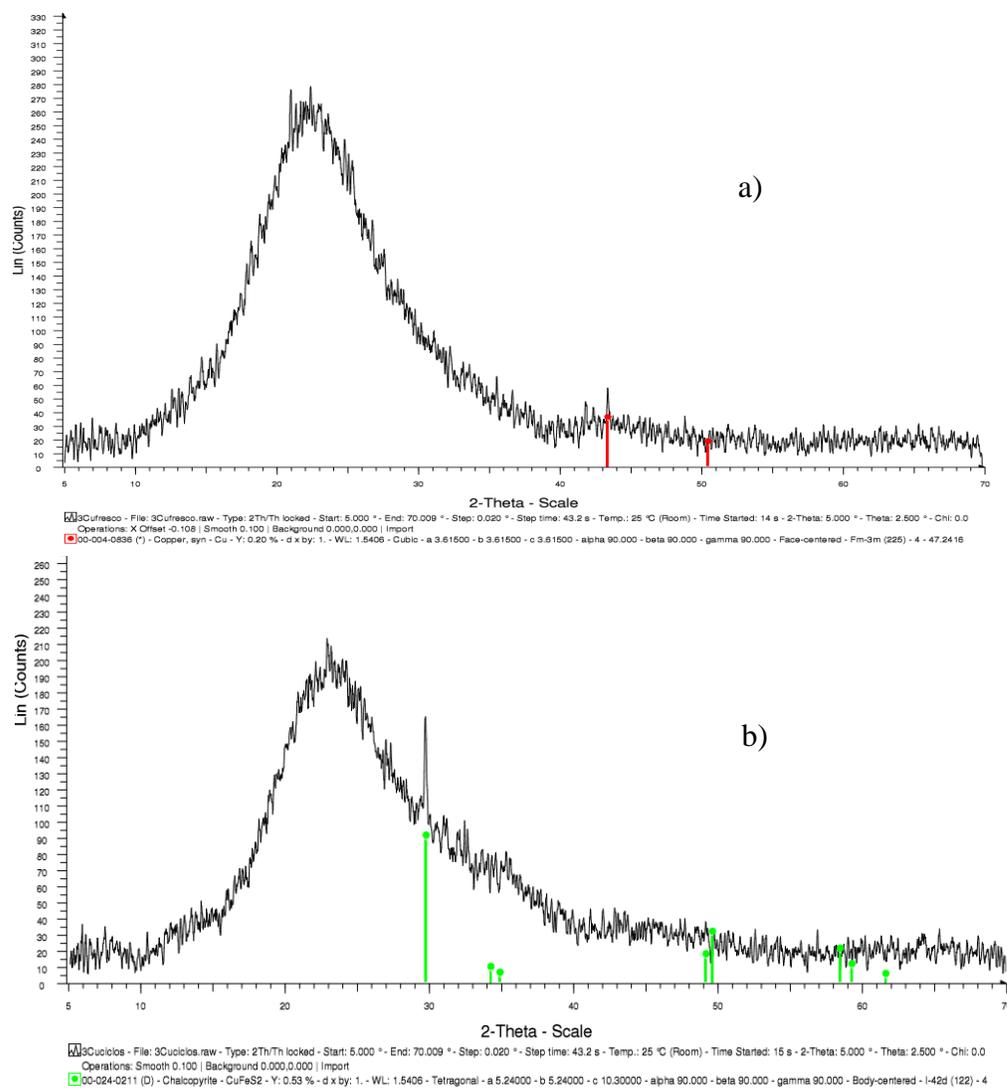


Figura 3.3.3 Espectros de difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores a) 1%Cu/SiO<sub>2</sub> Fresco b) 1%Cu/SiO<sub>2</sub> después de ciclos.

Estos resultados muestran que el estado metálico de Cu no permaneció durante los ciclos sucesivos de la oxidación del MP diésel.

### 3.4 Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Los catalizadores  $\text{SiO}_2$ , 1%Cu/ $\text{SiO}_2$  y 1%Ag/ $\text{SiO}_2$  fueron caracterizados por sus espectros de absorción de la radiación UV-Vis. La espectroscopia UV-Vis permitió determinar el estado electrónico de los átomos y los iones de Ag y Cu en los catalizadores antes y después de los ciclos de oxidación del MP diésel.

#### Catalizador 1%Ag/ $\text{SiO}_2$

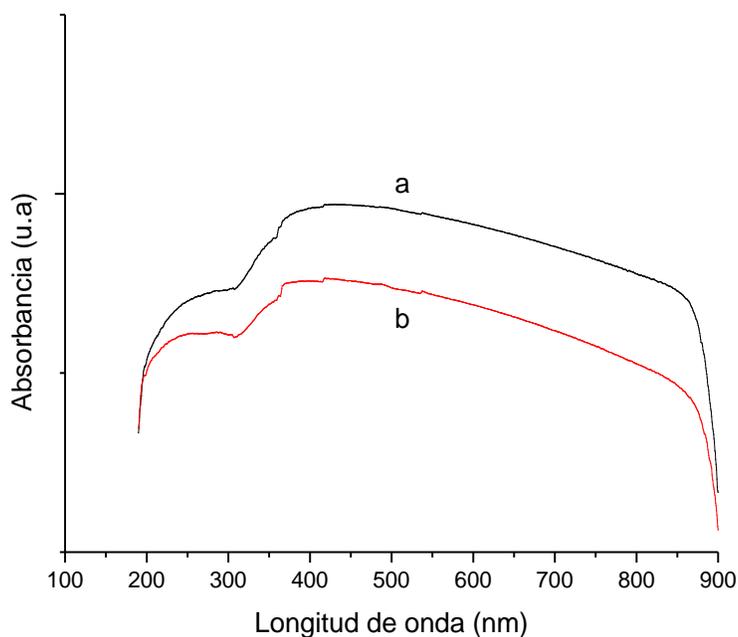


Figura 3.4.1 Espectros de absorción UV-vis de la muestras: a) 1%Ag/ $\text{SiO}_2$  fresco; b) 1%Ag/ $\text{SiO}_2$  después de los ciclos de oxidación.

La Figura 3.4.1 presenta los espectros de absorción UV-vis del catalizador 1 % Ag/ $\text{SiO}_2$  antes y después de los 6 ciclos de oxidación del MP diésel. Las principales características que pueden identificarse del espectro de absorción de los catalizadores son: Se observa una amplia señal que se extiende desde 320 a 600 nm, la cual puede ser adscrita al solapamiento de la señal SPR (400-550 nm) con las señales de transiciones  $\sigma$ - $\sigma^*$  y  $n$ - $\sigma^*$  de grupos  $\text{Ag}_n$  que aparecen en el rango espectral 330-360 nm y 440-540 nm, respectivamente ( G.A. Ozin et al., 1978,S.A. Mitchell, et al.,1983).

- Se muestra que no hay diferencias apreciables entre los espectros de absorción de las muestras reducidas antes (a) y después de la oxidación del MP diésel (b).

- Los resultados sugieren que el estado electrónico de plata en el catalizador reducido permanece inalterado después de los seis ciclos de oxidación de MP diesel.

#### Catalizador 1%Cu/SiO<sub>2</sub>.

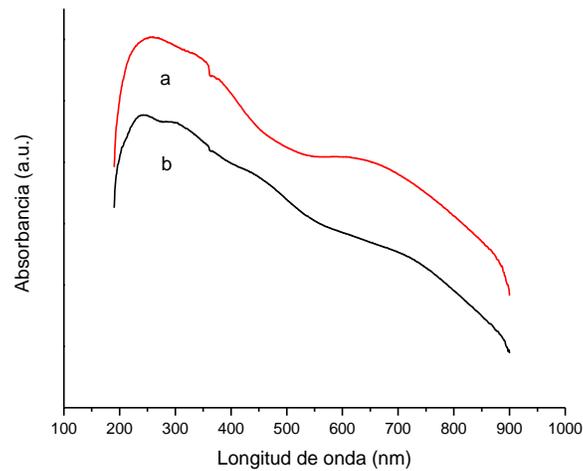


Figura 3.4.2 . UV-vis espectro de absorción de las muestras: a) Fresco 1%Cu/SiO<sub>2</sub>; b) 1%Cu/SiO<sub>2</sub> después de 6 ciclos de oxidación.

En la Figura 3.4.2 se presentan los espectros de absorción del catalizador 1%Cu/SiO<sub>2</sub> antes y después del proceso de oxidación del MP diesel (6 ciclos). En el espectro 3.4.2 (a), correspondiente al catalizador antes de los ciclos de oxidación, se observa lo siguiente:

- Una señal en el intervalo espectral de 220 y 360 nm (con un máximo alrededor de 250 nm), la cual puede ser asignada a la transferencia de carga del ligando O<sup>2-</sup>, a los centros Cu<sup>2+</sup> metálicos aislados y la transición d-d de las partículas de CuO (S. Velu et al., 2000).
- Una amplia señal se extiende entre 530 y 630 nm. Esta señal puede ser adscrita a la absorción plasmonica de las partículas de cobre metálico.

En el espectro 3.4.2 (b), correspondiente al catalizador después de los ciclos de oxidación, se pueden observar los siguientes hechos:

- La banda entre 530 y 630 nm disminuyó después de los ciclos de oxidación de MP diésel, indicando la disminución de cobre metálico.
- Sin embargo, el catalizador, después de los ciclos de oxidación, muestra una nueva banda de absorción en el intervalo espectral entre 350 y 510 nm. Este cambio indica la generación de  $\text{Cu}^{2+}$  durante la oxidación (F. Boccuzzi, et al., 1999).

Estos resultados sugieren una oxidación de los átomos de  $\text{Cu}^0$  presentes a  $\text{Cu}^{2+}$  durante el proceso de oxidación de MP. Es probable que estas especies sean  $\text{CuO}$ .

### 3. 5 Caracterización de los catalizadores por su actividad catalítica en la oxidación del MP diésel.

#### Catalizador $\text{SiO}_2$ .

Los resultados obtenidos durante el 1<sup>er</sup>, el 2<sup>o</sup> y el 6<sup>to</sup> ciclo de la oxidación de MP diésel catalizada por  $\text{SiO}_2$  se muestran en la Figura 3.5.1. Esta figura muestra solo una pequeña señal cercana a 350°C, y la intensidad del pico de evolución de  $\text{CO}_2$  no varía apreciablemente de ciclo a ciclo. Estos resultados indican que la sílice no es activa para la oxidación de MP diésel

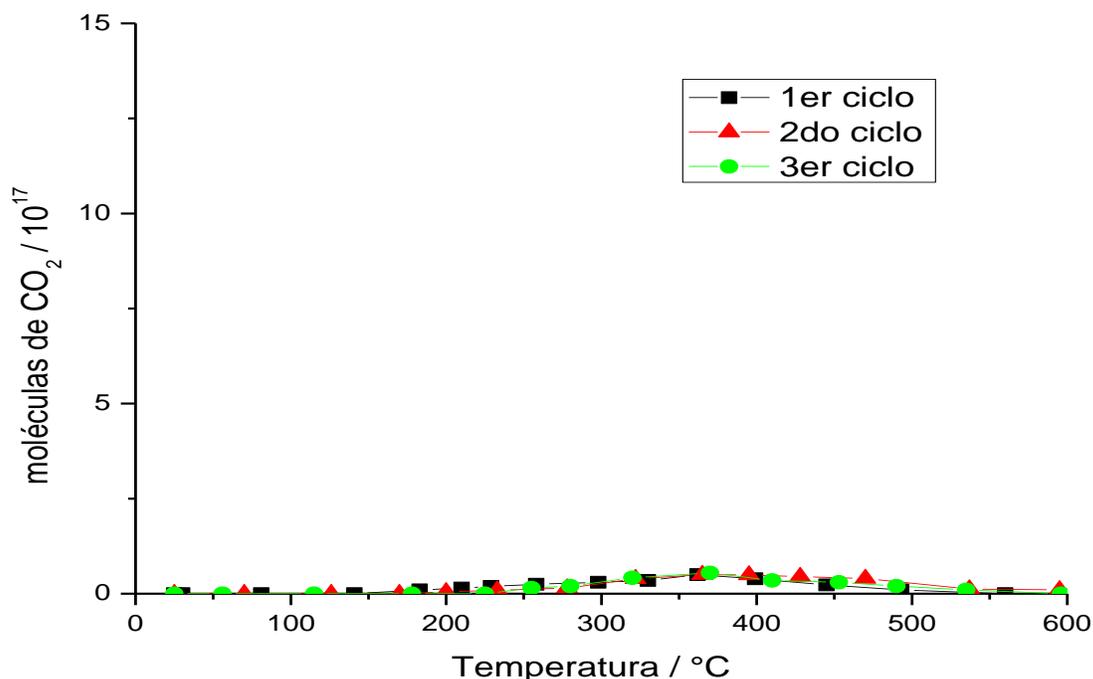
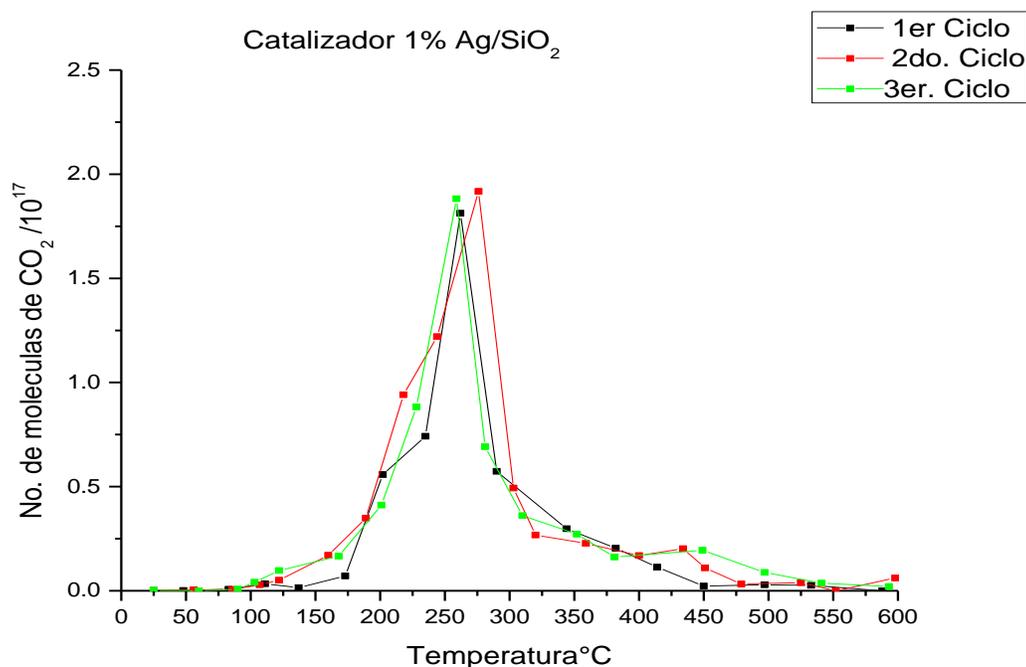


Figura 3.5. 1 La evolución de  $\text{CO}_2/\text{g cat.}$  como una función de la temperatura de oxidación, sobre  $\text{SiO}_2$ .

### Catalizador 1%Ag/SiO<sub>2</sub>

La Figura 3.5.2 muestra la evolución de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura durante el 1<sup>er</sup>, el 2<sup>o</sup> y el 3er ciclo de la oxidación de MP diésel catalizada por 1%Ag/SiO<sub>2</sub>. Esta figura muestra que durante los ciclos de oxidación, la máxima temperatura de oxidación del MP: (T<sub>Max</sub>) permanece inalterada (~250°C).



Fi

gura 3.5.2 . La evolución de CO<sub>2</sub>/g cat, en función de la temperatura de oxidación, en el catalizador 1%Ag/SiO<sub>2</sub>.

El comportamiento observado durante los ciclos de oxidación de MP diésel catalizada por 1%Ag/SiO<sub>2</sub> sugiere que durante estas reacciones, la estructura electrónica del catalizador permaneció sin cambio. Estos resultados pueden explicarse considerando que las especies de plata activas presente sobre la superficie el catalizador, permanecen en su estado

reducido durante los ciclos de oxidación de MP. Esta explicación está apoyada por los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores antes y después de los ciclos de oxidación:

- Los espectros UV-vis del catalizador 1%Ag/SiO<sub>2</sub> antes y después de los ciclos de oxidación (Figura 3.7.1) mostraron que el estado electrónico de Ag permaneció en su estado metálico.
- Los espectros obtenidos por difracción de rayos-X (Figura 3.6.2) revelaron que la estructura del catalizador y el estado electrónico de Ag<sup>0</sup> permanecieron inalterados después de los ciclos de oxidación del MP diésel.

En otras palabras, los centros activos del catalizador 1%Ag/SiO<sub>2</sub> en la oxidación del MP diésel son los átomos de Ag<sup>0</sup>.

#### Catalizador 1%Cu/SiO<sub>2</sub>

La evolución de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura durante el 1<sup>er</sup>, el 2<sup>o</sup> y el 3<sup>er</sup> ciclo oxidación del MP diésel catalizada por 1%Cu/SiO<sub>2</sub> se muestra en la Figura 3.5.3. En esta figura, se observa durante el primer ciclo de oxidación de MP, una fuerte señal en la evolución de la producción de CO<sub>2</sub> cercana a 260°C. Esta señal, sin embargo, desaparece casi completamente durante los subsecuentes ciclos de reacción. Este resultado muestra que el catalizador fue fuertemente desactivado durante el transcurso del primer ciclo de oxidación de MP diésel. La desactivación detectada, puede ser explicada suponiendo dos posibles causas:

- La sinterización de las nanopartículas de Cu durante el primer ciclo de oxidación. El calor de oxidación del MP en la superficie de las nanopartículas de Cu y la presencia de H<sub>2</sub>O generada durante la oxidación del MP pudieron haber favorecido una aglomeración de las nanopartículas metálicas, generando partículas mayores y reduciendo su área superficial activa, sin haber afectado el estado electrónico de Cu metálico.
- La alta temperatura y el exceso de oxígeno presente durante el proceso de oxidación pudieron haber generado un cambio en el estado electrónico de los

sitios de cobre en el catalizador, desactivando los sitios activos para la oxidación de MP diésel.

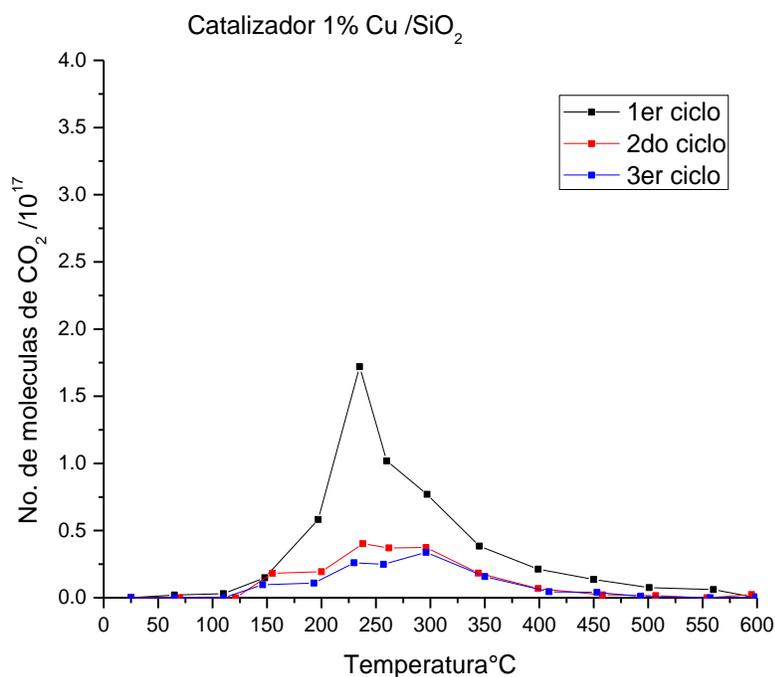


Figura 3.5.3. Evolución de CO<sub>2</sub>/g en función de la temperatura de oxidación, catalizada por el catalizador 1%Cu/SiO<sub>2</sub>.

Ahora bien, es probable que la causa de la desactivación del catalizador 1%Cu/SiO<sub>2</sub> durante el primer ciclo de oxidación del proceso sea un cambio en la estructura electrónica de la fase activa. Esta suposición está apoyada por los espectros de absorción UV-vis del catalizador antes y después de ciclos de reacción (Figura 3.3.2). El espectro de absorción UV-Vis del catalizador 1%Cu/SiO<sub>2</sub> antes de la reacción, revela la presencia de Cu<sup>0</sup>, que puede generar el ion superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> el cual es bien sabido que mejora la oxidación del MP diésel. El espectro de absorción UV-Vis del catalizador después de los ciclos de reacción muestra el fuerte decremento de la señal entre 530-650 nm correspondiente a la absorción plasmónica de Cu<sup>0</sup>, y la aparición de la señal de absorción en 350 – 510 nm, correspondiente a CuO. El Cu<sup>0</sup> pudo haber sido oxidado a Cu<sup>2+</sup> durante el primer ciclo de oxidación en condiciones oxidantes del proceso.

## CONCLUSIONES

1. En esta tesis se demostró que 1%Ag/SiO<sub>2</sub> es un catalizador activo para la oxidación del material particulado (MP) a temperaturas bajas (200-300°C),
2. La fuerte actividad de 1%Ag/SiO<sub>2</sub> es probablemente debida a la presencia de Ag<sup>0</sup> en la superficie del catalizador, la cual es muy activa para generar iones superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), los iones superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) adsorbidos en la superficie de las nanopartículas de Ag<sup>0</sup>, generarían un campo eléctrico muy fuerte que aceleraría la adsorción de las moléculas de MP diésel, y por consiguiente, la reacción de los componentes carbonosos del MP diésel con O<sub>2</sub><sup>-</sup> ocurriría rápidamente.
3. Se demostró por medio de las espectroscopias de difracción de rayos-X y UV-Vis que el estado metálico de Ag permanece inalterado después de los ciclos de oxidación del MP diésel.
4. Los catalizadores 1%Cu/SiO<sub>2</sub> mostraron muy fuerte actividad únicamente en el 1<sup>er</sup> ciclo de oxidación del MP diésel. Por lo tanto, es probable que esta actividad fuera debida a la producción de iones superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) en Cu<sup>0</sup> y a la reacción entre estos iones y las moléculas de MP diésel.
5. Durante los ciclos siguientes, el catalizador no mostró actividad para la oxidación del MP, probablemente debido a la transformación de Cu<sup>0</sup> a Cu<sup>2+</sup>.
6. Los resultados de las espectroscopias de difracción de rayos-X y UV-Vis realizadas en 1%Cu/SiO<sub>2</sub> mostraron que Cu se encuentra en su estado metálico antes de los ciclos de oxidación del MP diésel. Sin embargo, después de los ciclos de oxidación, el catalizador mostró la existencia del ion Cu<sup>2+</sup> el cual es inactivo para las reacciones de oxidación.
7. Los resultados obtenidos en esta tesis indican que el catalizador 1%Ag/SiO<sub>2</sub> puede ser considerado como parte de un sistema catalítico para el abatimiento de las emisiones de material particulado diésel a baja temperatura.

