



**BENEMÉRITA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DE LOS METALES
SOPORTADOS DEL GRUPO IB (Cu, Ag y Au)
EN LA OXIDACIÓN DEL MP
DE LOS MOTORES DIÉSEL. EFECTO DEL
SEMICONDUCTOR ZnO**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:

M.C. SURINAM CEBADA CASTILLO

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. GRISELDA CORRO HERNÁNDEZ

Puebla, Pue. Junio 2017

Contenido

Introducción	
Introducción	1
Hipótesis de investigación.....	4
Objetivos	4
Antecedentes	7
1.1 Composición del gas de escape de los motores diesel	7
1.2. Composición del MP diesel	9
1.2.1. Clasificación del material particulado	10
1.3 Efectos adversos del MP diesel	12
1.3.1 Efectos dañinos del MP en la salud.....	12
1.3.2 Efectos dañinos del MP en la vegetación.....	13
1.3.3 Efectos dañinos del MP en el agua y el suelo	13
1.3.4 Efectos dañinos del MP en las construcciones.....	13
1.3.5 Efectos dañinos del MP en el medio ambiente.....	14
1.4 Legislación de las emisiones de MP diésel	14
1.5 Reducción de las emisiones de los motores diesel	15
1.5.1 Modificación del combustible y uso de combustibles alternativos	15
1.5.2. Modificaciones del motor diesel.....	18
1.6 Tratamientos de poscombustión	19
1.6.1 Catalizadores de oxidación para vehículos diésel	19
1.6.2 Filtro catalítico diesel	20
1.7 Catalizadores usados en los filtros catalíticos.....	22
1.7.1 Catalizadores a base de platino.....	23
1.7.2 Catalizadores de metales alcalinos	24
Metodología	26
2.1 Preparación de los catalizadores.....	26
2.1.1 Metales.....	26
2.1.2 Catalizadores de óxidos de metales	27
2.1.3 Catalizadores del grupo IB (Cu, Ag y Au) soportados en el ZnO.....	28
2.2 Generación del MP diesel	29

2.2.1	Definición de ciclo	31
2.3	Caracterización de los catalizadores	33
2.3.1	Espectroscopia de Difracción de Rayos-X	33
2.3.2	Caracterización por espectroscopia FTIR	34
2.3.3	Caracterización de los catalizadores metálicos por espectroscopia Raman Dispersiva con celda catalítica.....	36
2.3.4	Caracterización de los catalizadores metálicos por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	37
2.3.5	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	39
2.3.6	Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis	41
2.3.7	Cromatografía de gases.....	42
2.3.8	Cálculo del de números centros ácidos y básicos	42
	Resultados y discusión	45
3.1.	Caracterización de los catalizadores por espectroscopia de Difracción de Rayos-X	45
3.1.1.	Caracterización del catalizador 5%Cu/ZnO por espectroscopia de Difracción de Rayos-X	45
3.1.2.	Caracterización del catalizador 3%Ag/ZnO por espectroscopia de Difracción de Rayos-X	46
3.1.3.	Caracterización del catalizador 1%Au/ZnO por espectroscopia de Difracción de Rayos-X	47
3.2.	Caracterización de los catalizadores por espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).....	48
3.2.1.	Caracterización del catalizador 5%Cu/ZnO por espectroscopia FTIR.....	48
3.2.2.	Caracterización del catalizador 3%Ag/ZnO por espectroscopia FTIR.....	49
3.2.3.	Caracterización del catalizador 1%Au/ZnO por espectroscopia FTIR	50
3.3.	Caracterización de los catalizadores por espectroscopia Raman de celda Dispersiva.	51
3.3.1.	Caracterización por espectroscopia Raman dispersiva en el catalizador 5%Cu/ZnO	51
3.3.2.	Caracterización por espectroscopia Raman dispersiva en el catalizador 3%Ag/ZnO	53
3.3.3.	Caracterización por espectroscopia Raman dispersiva en el catalizador 1%Au/ZnO	54
3.4.	Caracterización de los catalizadores por Microscopia Electrónica de Transmisión.....	56
3.4.1.	Caracterización del catalizador 3%Ag/ZnO por Microscopia Electrónica de Transmisión	56
3.4.2.	Caracterización del catalizador 1%Au/ZnO por Microscopia Electrónica de Transmisión	57

3.5. Caracterización de los catalizadores por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	58
3.5.1. Caracterización del catalizador 5%Cu/ZnO por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	58
3.5.2. Caracterización del catalizador 3%Ag/ZnO por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	60
3.5.3. Caracterización del catalizador 1%Au/ZnO por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	61
3.6. Caracterización de los catalizadores por espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) 63	
3.6.1 Caracterización del catalizador 5%Cu/ZnO por espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.....	63
3.6.2. Caracterización del catalizador 3%Ag/ZnO por espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.....	67
3.6.3. Caracterización del catalizador 1%Au/ZnO por espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.....	69
3.7. Resultados de los análisis de números de centros ácidos y básicos	71
3.8. Caracterización de los catalizadores por su actividad en la oxidación del MP diesel.....	72
3.8.1. Actividad en la oxidación del MP diésel en el catalizador 5%Cu/ZnO	72
3.8.2. Actividad en la oxidación del MP diésel en el catalizador 3%Ag/ZnO	80
3.8.3. Actividad en la oxidación del MP diésel en el catalizador 1%Au/ZnO	82
3.9. Eficiencia de los catalizadores Cu, Ag y Au soportados en ZnO en la oxidación del MP diesel	86
3.10. Mecanismos de oxidación del MP diésel por iones superóxido	88
Conclusiones	92
Bibliografía	94

Abstract

Diesel exhaust gas aftertreatment technology has been experiencing years of developments. New challenges for researchers and current car manufacturers have emerged since the enforcement of Euro VI, in which emissions of particulate matter (PM) must be reduced to $0.005 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$ [1]. Obsolete reduction technologies involving modifications in an internal combustion engine are no longer efficient in yielding very low pollutant emissions. Therefore, downstream pollutant abatement involving approaches from chemistry and catalysis must unavoidably be taken. PM has an impact on respiratory system [2]. Constituted mainly of carbonaceous compounds, soot can solely be abated via oxidation reactions. Many oxidation catalysts have been tested in diesel PM oxidation reaction but few of them show activities at 400°C or less.

In this work we investigated the diesel PM oxidation of the IB periodic group metals (Cu, Ag and Au) supported on ZnO. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), Transmission electron Microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. The 5%Cu/ZnO and 1%Au/ZnO catalysts showed excellent activity for diesel PM oxidation at 150°C and 230°C respectively. The high activity of the catalysts is attributed to the presence of Cu^{1+} and Au^0 at the surface of ZnO, which enhances the generation of superoxide O^{2-} . The high stability of the superoxide ion may be due to electron transfer from ZnO to the metal (Cu and Au). Nevertheless, 3%Ag/ZnO did not showed DPM oxidation activity probably due to the electron transfer from the Fermi level of the low work function metallic Ag to the conduction band of high band gap n-type semiconductor ZnO.

The results indicate a direct relation between the diesel PM oxidation activity of Cu, Ag and Au and its electronic state at the catalyst surface.

Resumen

La tecnología post-combustión de los gases de escape de los motores diésel ha ido evolucionando a lo largo de los años. Han surgido nuevos desafíos para los investigadores y los fabricantes de automóviles desde la aplicación de la norma Euro VI, en la que las emisiones de MP (MP) deben reducirse a $0.005 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$ [1].

Las tecnologías de reducción de MP que implican modificaciones en el motor de combustión interna ya no son eficientes para cumplir con los requerimientos de la legislación actual. Por lo tanto, se debe considerar a la catálisis como la opción más viable para la eliminación del MP diésel. La partícula de MP tiene un impacto en la salud de las personas, especialmente en el sistema respiratorio [2]. El MP el cual está constituido por numerosos compuestos de carbono, puede ser abatido mediante su oxidación a las temperaturas del gas de escape del motor diésel ($< 400^\circ\text{C}$). Una gran cantidad de catalizadores de oxidación han sido estudiados en la reacción de oxidación del MP diésel. Sin embargo, pocos de ellos muestran actividad a temperaturas de 400°C o menos.

En este trabajo se investigó la actividad en la reacción de oxidación del MP diésel de los metales del grupo IB (Cu, Ag y Au) soportados en el semiconductor ZnO. Los catalizadores antes y después de ciclos de reacción fueron caracterizados por espectroscopia de difracción de Rayos-X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, espectroscopia electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia Raman de celda dispersiva.

Los catalizadores 5%Cu/ZnO y 1%Au/ZnO mostraron una excelente actividad catalítica a temperaturas de 150°C y 230°C respectivamente. La gran actividad de estos catalizadores puede deberse a la presencia de los sitios Cu^{1+} y Au^0 los cuales se encuentran en la interfase del ZnO, lo que permite la generación de iones superóxido O_2^- , los cuales se forman de la transferencia electrónica del ZnO al metal (Cu and Au).

Por otra parte, el catalizador 3%Ag/ZnO no mostró actividad en la reacción de oxidación del MP diésel, probablemente debido a la transferencia electrónica del nivel de Fermi de Ag a la banda de conducción del ZnO impidiendo la formación de iones superóxido.

Los resultados presentados indican una relación directa entre la actividad de los metales soportados en ZnO y su estado electrónico en la superficie del catalizador.

Introducción

Los motores diésel proporcionan energía a una amplia variedad de vehículos, equipo pesado y otra maquinaria usada en un gran número de industrias incluyendo la minería, transporte, construcción, agricultura, marítima, y muchos tipos de operaciones de fabricación. Desafortunadamente, el escape de los motores diésel contiene una mezcla de gases y partículas muy pequeñas que pueden ser un peligro para la salud cuando no se controla adecuadamente. El MP también es responsable de causar daños al medio ambiente, siendo uno de los principales contaminantes causantes del efecto invernadero.

Las nuevas tecnologías, como los automóviles que operan con hidrógeno o electricidad pueden proporcionar nuevas opciones a los consumidores en el futuro, no obstante, no es probable que estas tecnologías estén disponibles en los plazos y la escala que la población mundial necesite para lograr reducciones continuas de gases contaminantes.

A pesar de las emisiones contaminantes a la atmósfera de los motores diesel, estos siguen siendo la opción más viable debido a las siguientes causas:

- Los vehículos que operan con motores diésel son entre 20 y 40% más eficientes que los vehículos que funcionan con gasolina.
- Presentan una mayor durabilidad en comparación a los motores de gasolina.
- Son el motor principal de la economía global. Generalmente el movimiento de mercancías a nivel mundial se realiza mediante transporte de carga que opera con motores diesel. Además, tan solo en los Estados Unidos la tecnología de los motores diésel genera 1.2 millones de trabajos al año [3].

Desafortunadamente, los motores diésel presentan algunos inconvenientes tales como las emisiones de algunos contaminantes que pueden ser NO_x, CO, SO_x, material particulado, entre otros.

Si se encuentra una solución para el abatimiento de los contaminantes de los motores diesel, estos podrían ser de nuevo una opción viable para el transporte de millones de personas y mercancías alrededor del mundo.

En los últimos años, los filtros catalíticos han sido ampliamente usados para la eliminación del MP diésel. Dichos filtros atrapan al MP en sus paredes porosas mientras los gases de escape fluyen a través de éste. Sin embargo, la regeneración del filtro es un proceso complicado. La oxidación directa del MP en el filtro catalítico necesita temperaturas por arriba de los 400 °C y se lleva a cabo generalmente mediante la inyección de diésel en el escape del motor, lo que conlleva un consumo adicional de combustible y al estrés térmico del filtro.

La opción más viable para la regeneración del filtro catalítico es el uso de los catalizadores de oxidación, los cuales reducen la temperatura del gas de escape a la temperatura de oxidación del catalizador. Sin embargo, los sistemas catalíticos comerciales están hechos a base de metales preciosos tales como Pt, Rh, Pd etc, haciendo que el costo total de producción del catalizador sea muy elevado. Es por esto que se requiere encontrar nuevos sistemas catalíticos de menor costo, más eficientes y que puedan oxidar al MP a temperaturas menores a 400°C.

A la fecha, se han estudiado algunos metales alcalinos de la tabla periódica como Na, K, Rb y Cs [4-8] y alcalino térreos tales como Ca, Ba, Mg [5-6,8] mostrando una temperatura de oxidación del MP entre 300 y 400°C. Además, algunos metales de transición como Fe, Co, Ni, Cr, Zr [8-10] presentan temperaturas de oxidación entre 200 y 300°C, sin embargo estas pruebas de oxidación se realizaron en laboratorio, con MP Printex U de la marca Degussa, siendo que la manera más confiable de realizar dichas pruebas debería ser la generación de MP in-situ de la combustión del diesel.

Los metales del grupo IB (Cu, Ag y Au) han sido ampliamente estudiados en base a sus propiedades de reactividad en diversas reacciones. El cobre, un material muy abundante el cual se encuentra en la corteza terrestre, presenta una gran actividad catalítica para la reducción de NO, CO y la oxidación de hidrocarburos, reacción de gas al agua, síntesis de metanol y oxidación húmeda de fenol [11-19]. Además, ha sido soportado en sistemas

multicomponentes como CeO_2 [20], zeolitas [21], Al_2O_3 [22], vanadatos $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ - Al_2O_3 [23], peroskitas [24] y ZrO_2 [25].

Por otra parte, la plata es conocida por ser un catalizador de oxidación en reacciones como la epoxidación de etileno [26] y la oxidación de metanol a formaldehído [27]. Además, es capaz de activar a la molécula de oxígeno por adsorción disociativa a bajas temperaturas [28,29]. Otras aplicaciones en las que la plata ha tenido un alto rendimiento es en la reducción de emisiones de NO_x [30,31] y la oxidación de CO y compuestos orgánicos volátiles [32,33].

Mientras que las superficies de catalizadores soportados con cobre y plata son fácilmente oxidadas, el oro mantiene su aspecto brillante con el tiempo debido a que los óxidos de oro no son muy estables. En la actualidad, los catalizadores que contienen Au han resultado ser de gran importancia en las reacciones de oxidación catalítica debido a que presentan mayor resistencia al envenenamiento en comparación con algunos metales nobles tales como platino [34]. Además estos catalizadores son muy reactivos en reacciones de oxidación de CO [35-36]. Recientes publicaciones han mostrado que el oro ha sido activo cuando es soportado en diferentes óxidos de metales [37,38]. Sin embargo, es necesario presentar un mecanismo de la interacción entre el Au con los soportes.

El ZnO ha sido usado en aplicaciones prácticas en reacciones catalíticas [39-40], en sensores y en celdas de combustible [41-44]. En catalizadores soportados, se ha demostrado que los mecanismos de reacción están afectados por las variaciones de las propiedades de este material [45-46]

En esta investigación se realizó el estudio de los metales del grupo IB de la Tabla Periódica (Cu, Ag y Au) soportados en ZnO. Su actividad en la oxidación del MP emitido por la combustión del diésel en motores de combustión interna, se relacionó con la probabilidad de transferencia de electrones entre el metal y el ZnO mediante su valor de la función de trabajo (work function en inglés). El intercambio de electrones entre el metal y el soporte será determinante para establecer la actividad catalítica del sistema, en la oxidación del MP diésel.

Hipótesis de investigación

1. La velocidad de la oxidación del MP diésel depende de las especies O_2^- (superóxido) generadas durante la reacción.
2. La generación de iones superóxido es atribuida a la habilidad para donar un electrón a la molécula de oxígeno.
3. La estabilización de los iones superóxido surgiría de la transferencia electrónica del material con menor valor de función trabajo al material con mayor valor de función trabajo.
4. La formación de sitios catalíticos dipolares en la superficie del catalizador beneficiaría a adsorción y eliminación del MP diésel.

La actividad en la oxidación del MP diésel, de los metales del grupo IB (Cu, Ag y Au) soportados en ZnO estará en función de la transferencia electrónica metal-semiconductor y de la formación de sitios catalíticos dipolares en la superficie del catalizador.

En este trabajo se presentará:

- Análisis de los metales del grupo IB (Cu, Ag, Au) soportados en ZnO en la oxidación del MP diesel.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar el efecto del estado electrónico de los metales del grupo IB (Cu, Ag y Au) soportados en ZnO en la eliminación del MP diésel generado por los motores diésel.

Objetivos específicos

- Encontrar un sistema catalítico que permita la eficiente eliminación del MP generado por los motores diésel para combatir a la contaminación atmosférica.
- Investigar la resistencia a la desactivación de los catalizadores metálicos soportados en ZnO por el depósito de residuos hidrocarbonados generados durante la combustión de diésel y durante la eliminación del MP depositado en el catalizador.
- Estudiar la transferencia electrónica entre los metales y el semiconductor ZnO y su intervención en la reacción de oxidación de MP diésel.
- Caracterizar a los catalizadores antes y después de los ciclos de oxidación por medio de la espectroscopia UV-Vis y espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) para determinar el estado electrónico de los metales antes y después de la eliminación del MP diésel para determinar las causas de su actividad o de su desactivación.
- Caracterizar a los catalizadores antes y después de los ciclos de reacción del MP diésel por medio de las espectroscopias de Difracción de Rayos-X, Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM) para determinar la estructura y morfología de los catalizadores.
- Caracterizar a los catalizadores antes y después de los ciclos de oxidación de MP diésel por Espectroscopia Infraroja de Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopia Raman para determinar la presencia de residuos carbonosos en los catalizadores después de los ciclos de oxidación.
- Determinar la eficiencia de los catalizadores metálicos soportados en ZnO.

CAPITULO I

ANTECEDENTES



Antecedentes

Los motores accionados mediante combustible diésel son ampliamente usados debido a su gran eficiencia, bajo costo y gran durabilidad. Los motores diésel son la fuente de poder detrás del transporte comercial, siendo empleados en autobuses de pasajeros, trenes y barcos, así como en vehículos de excavación y equipo de minería. Desafortunadamente, las emisiones de los motores diésel provocan una fuerte contaminación ambiental, que puede aumentar, debido a la creciente población de vehículos a nivel mundial.

Los motores diésel difieren de los motores a gasolina debido a dos características principales:

1. El gas de escape de los motores diésel contiene una cantidad mayor de MP diésel y NO_x .
2. El motor diésel opera en condiciones de riqueza de oxígeno, lo que significa que hay una menor cantidad de CO e hidrocarburos no quemados que en los motores que operan a gasolina.

Por lo tanto, el centro de atención de la reducción de compuestos emitidos por el motor diésel es el MP y los NO_x .

En las siguientes secciones se explicará la formación de MP diesel, los problemas que ocasiona y los posibles medios de eliminación.

1.1 Composición del gas de escape de los motores diesel

La combustión completa de un motor de combustión interna generaría solamente CO_2 y H_2O . Sin embargo, debido al corto tiempo en el que se lleva a cabo el proceso de oxidación en la cámara de combustión, la falta de homogeneidad en las mezclas carburadas y las constantes variaciones de temperatura, no permiten que se logre el equilibrio termodinámico en el sistema, por lo tanto, la combustión incompleta de los hidrocarburos

trae como consecuencia la formación de diversos compuestos orgánicos e inorgánicos distribuidos en las fases gaseosa, líquida y sólida (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Composición del gas de escape de los motores diesel.

Compuesto	Unidad	Concentración
<i>Compuestos inofensivos</i>		
N ₂	%	70-75
O ₂	%	5-15
CO ₂	%	2-12
H ₂ O	%	2-10
<i>Compuestos con regulación ambiental</i>		
CO	ppm	100-1000
HC	ppm	50-500
NO _x	ppm	30-600
SO _x	ppm	Proporcional al contenido de azufre del combustible
MP	mg/m ³	20-200
<i>Compuestos dañinos sin regulación ambiental</i>		
Aldehídos	mg/mill	0
Amoniaco	a	2
Cianuro		1
Benceno		6
Tolueno		2
PAH		0.3

La mayoría de los compuestos presentados en la Tabla 1.1 tienen efectos mutagénicos, carcinógenos y tóxicos. Los hidrocarburos, que son uno de los contaminantes orgánicos más peligroso emitido por los motores diesel, pueden encontrarse en fase gaseosa, líquida condensada o sólida dependiendo de su peso molecular, temperatura y concentración.

1.2. Composición del MP diesel

Como se ha mencionado antes, la combustión incompleta de los hidrocarburos provoca la formación de compuestos indeseados, entre ellos el MP diésel, el cual consiste en una mezcla de carbón con una pequeña proporción de combustible no quemado, aceite de lubricación y compuestos inorgánicos como cenizas y materiales sulfurados [47]. Según Kittelson [48], la composición del MP diésel 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 con el aire de la atmósfera; los materiales volátiles se transforman en MP mediante los procesos de nucleación, condensación y adsorción. La composición típica de un motor diésel de carga pesada se presenta en la Figura 1.1.

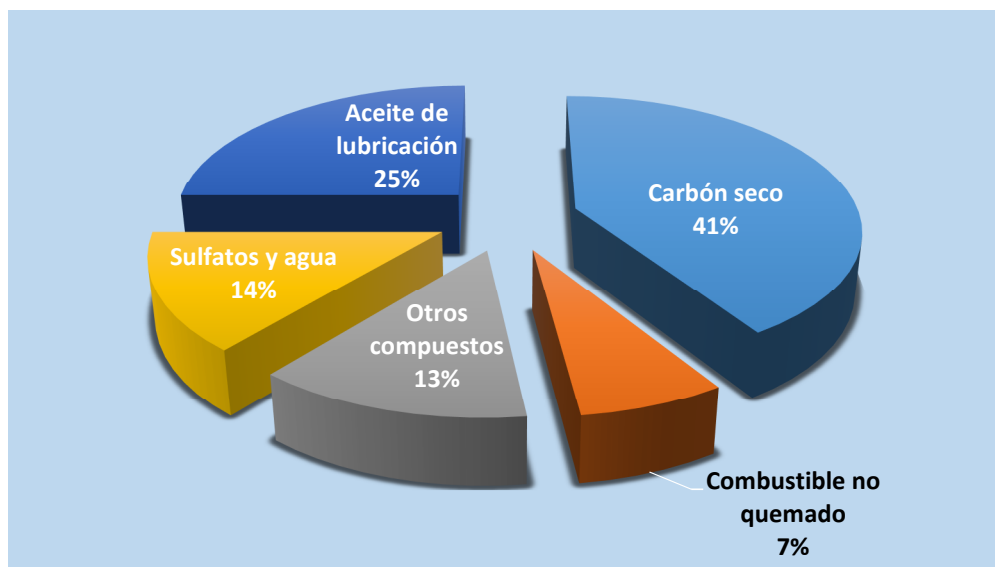


Figura 1.1. Composición del MP diésel.

Los contaminantes de los motores diésel, generalmente son emitidos en lugares donde la población es grande. Algunas moléculas de MP son tan grandes que pueden ser visibles al ojo humano, mientras que la mayoría son partículas micrométricas. Las partículas difieren en tamaño, composición y solubilidad.

1.2.1. Clasificación del material particulado

Las partículas de MP diésel pueden ser clasificadas en los siguientes tamaños:

1. Partículas grandes, $> 10 \mu\text{m}$
2. Partículas de tamaño regular, $2.5-10 \mu\text{m}$ (MP_{10})
3. Partículas finas, $1-2.5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2.5}$)
4. Partículas ultrafinas, $< 1 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{1.0}$)

El tamaño de las partículas determina el tiempo que éstas pueden permanecer en la atmósfera. Mientras que la sedimentación y precipitación remueve en horas a las partículas de MP_{10} ; las partículas $\text{MP}_{2.5}$ pueden permanecer en la atmósfera por días, incluso semanas. Las partículas de $\text{MP}_{2.5}$ pueden ser transportadas por el aire, largas distancias. Más del 90% de las partículas de MP diésel mide menos de $1 \mu\text{m}$ de diámetro [49]. Estas pequeñas partículas pueden ser respiradas y penetrar en los pulmones, donde es probable que entren al flujo sanguíneo e incluso llegar al cerebro [50]. Las partículas pequeñas son las más dañinas a la salud [51]. Las partículas de tamaño mediano ($2.5-10 \mu\text{m}$) son inhaladas y depositadas en la tráquea, causando irritación y tos. Las partículas grandes ($>10 \mu\text{m}$) se depositan a través del aire en nariz, garganta y pulmones, causando irritación y tos, sin embargo, estas partículas pueden ser expulsadas al estornudar o toser.

La contribución de los diferentes tamaños de las partículas de MP diesel, se presenta en la Figura 1.2. Se puede observar que las partículas pequeñas (las cuales forman el núcleo) se encuentran en mayor cantidad, pero contribuyen muy poco a la masa total, mientras que las partículas más grandes, las cuales son menos, dominan la masa de la partícula.

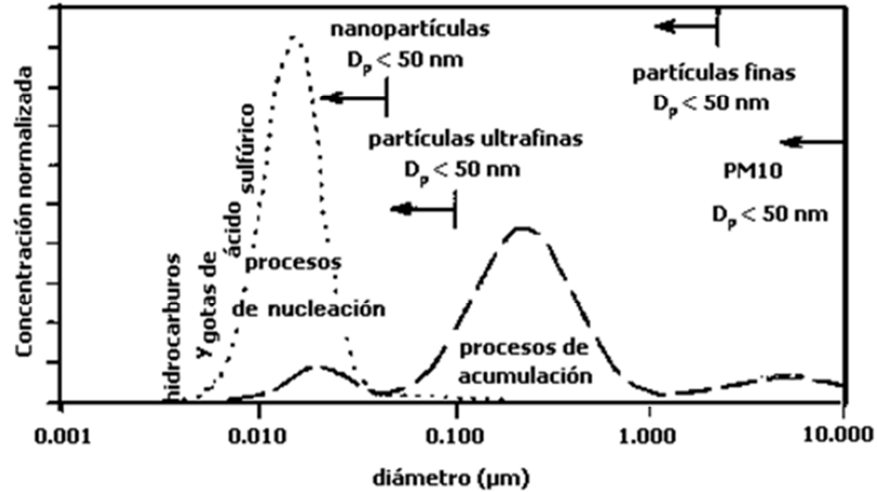


Figura 1.2. Esquema de la distribución del tamaño de las partículas del escape del motor. Se muestran las concentraciones basadas en la masa y el número de las partículas.

En el proceso de nucleación de las partículas, se pueden encontrar hidrocarburos condensados y gotas de ácido sulfúrico en el escape del motor. En el proceso de acumulación se encuentran cadenas de agregados de partículas primarias de MP diésel e hidrocarburos asociados. En la fase de crecimiento se encuentran aglomerados de cadenas de agregados [48]. La Figura 1.3 proporciona la estructura esquemática de la partícula diésel.



Figura 1.3. Estructura esquemática de un agregado tipo cadena de partículas primarias y compuestos asociados.

1.3 Efectos adversos del MP diésel

1.3.1 Efectos dañinos del MP en la salud

Diversos estudios toxicológicos y epidemiológicos han indicado que el MP_{10} y $MP_{2.5}$ provocan algunos problemas de salud que van desde irritación de ojos, nariz, garganta, dolor de cabeza, acidez estomacal, bronquitis, hasta enfermedades crónicas cardiopulmonares tales como dolor al respirar, cáncer y muerte prematura. Algunas investigaciones indican que las partículas de MP causan efectos mutágenicos. [52].

Las emisiones de los motores diésel contienen una gran variedad de compuestos carcinogénos tales como formaldehídos, acetaldehídos, dioxinas e hidrocarburos policíclicos aromáticos [53]. Diversos estudios epidemiológicos asocian a los contaminantes de los motores diésel con cáncer de pulmón y de vejiga [54].

Algunas instituciones, tales como la Organización mundial de la salud (OMS), la agencia internacional de Investigaciones sobre el cáncer (IARC por sus siglas en inglés), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), entre otras, han clasificado

a las emisiones de los motores diésel como “potenciales”, “probables” y “definitivas” por su capacidad para causar cáncer [55].

1.3.2 Efectos dañinos del MP en la vegetación

La fijación de las partículas de MP diésel en las hojas de las plantas provoca la adherencia de metales pesados y ácidos sulfúrico y nítrico. Además el MP evita el contacto con la radiación solar, impidiendo el proceso de fotosíntesis y aumentando la acidez de la planta lo cual puede provocar enfermedad de ésta. Por otra parte, el oscurecimiento del aire debido al MP puede provocar falta de lluvia, lo que conlleva a estimular algunos enfermedades de la planta tales como necrosis, epinastia foliar, clorosis, y desprendimiento de hojas [56].

1.3.3 Efectos dañinos del MP en el agua y el suelo

El agua y el suelo son contaminados indirectamente por medio de depósito húmedo y seco del MP que se encuentra en la atmósfera. El depósito húmedo consiste en la transferencia del MP por medio del aire a la superficie de la tierra. Schroder et al. [57] reporta que el depósito húmedo es el 85% del total del depósito de materiales tóxicos en un ecosistema terrestre. El depósito seco se compone de partículas ácidas gaseosas o sólidas suspendidas en el aire, que pueden ser arrastradas por el viento y chocar contra las construcciones, es el clásico polvo grisáceo o negro que podemos ver en las ventanas o en los árboles, se puede observar más comúnmente en zonas áridas donde la lluvia es muy escasa.

1.3.4 Efectos dañinos del MP en las construcciones

El depósito de MP en la superficie de edificios, puentes, túneles, carreteras y monumentos históricos puede causar daños tales como bloqueo de los sistemas de ventilación y opacamiento de las estructuras, lo cual afectaría la apariencia y reduciría el

tiempo de vida de dichas estructuras. El MP que se acumula en túneles y garajes subterráneos no es fácil de remover; además, puede provocar la corrosión de los metales en tuberías [58].

1.3.5 Efectos dañinos del MP en el medio ambiente

El MP que se encuentra suspendido en el aire absorbe directamente la radiación solar, provocando el calentamiento de la atmósfera y enfriamiento de la superficie. De la misma manera, el asentamiento del MP en los glaciares absorbe la energía solar directamente, lo que contribuye a su deshielo [59]. La contaminación del aire es una reducción gradual de la irradiación en la superficie de la Tierra. La principal causa de la contaminación son los aerosoles producidos por los volcanes y por el MP.

El efecto del MP y los aerosoles suspendidos en el aire es más notorio en los trópicos y subtropicales de la Tierra, particularmente en Asia, donde se produce una enorme cantidad de gases de efecto invernadero.

1.4 Legislación de las emisiones de MP diésel

Debido a los efectos adversos que provoca el MP diésel a la salud, vegetación, infraestructura, clima, entre otras, se ha visto en la necesidad de implementar legislaciones para regular las emisiones de MP y NO_x , dichas legislaciones se han vuelto cada vez más estrictas con el paso de los años, tal como puede observarse en la Tabla 1.2, donde se muestran los valores máximos permitidos de emisiones de MP y NO_x de acuerdo a las normas europeas Euro. En México, la norma NOM-044 SEMARNAT-2006 fue modificada en 2014. La nueva regulación exigirá que los vehículos pesados nuevos a diésel que se vendan a partir del 1° de enero de 2018 cumplan con las normativas sobre emisiones equivalentes a las normas de los Estados Unidos y de la Unión Europea, EPA 2010 ó Euro VI, respectivamente [60].

Tabla 1.2. Estándares de emisión **Euro** para los vehículos que operan con combustible diesel.

Referencia	Vehículos diésel de carga pesada (g/kWh)	
	NO _x	MP diesel
Euro I	8.0	0.36
Euro II	7.0	0.15
Euro III	5.0	0.10
Euro IV	3.5	0.02
Euro V	2	0.02
Euro VI	0.4	0.01

1.5 Reducción de las emisiones de los motores diesel

Debido a que los gobiernos de las naciones del mundo han establecido estándares para obligar a desarrollar tecnología para abatir a los contaminantes de los motores diésel, a la fecha existen diversas técnicas que prometen reducir dichas emisiones, éstas técnicas pueden dividirse en tres:

1. Modificación del combustible y el uso de los combustibles alternativos.
2. Modificación del motor
3. Poscombustión de los motores diésel para la remoción de NO_x y de MP .

1.5.1 Modificación del combustible y uso de combustibles alternativos

Un gran número de estudios ha mostrado el efecto que tiene en las emisiones del gas de escape la modificación del combustible diesel. Entre las más importantes se encuentran el uso de diésel de bajo contenido de azufre y el incremento en el número de cetano [61]. El número de cetano describe la facilidad con la que un combustible puede encenderse, cuanto

más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión.

Diversas investigaciones señalan que la reducción de las emisiones de MP está directamente relacionada con el bajo contenido de azufre en el combustible. El combustible puede ser mejorado por medio de un tratamiento de hidrodesulfurización para remover azufre del combustible, posteriormente, mediante un proceso de hidrotreatment se remueven compuestos aromáticos. La combinación de estos dos tratamientos aumenta el número de cetano y disminuyen la densidad del combustible, lo que conlleva a una reducción de las emisiones de material particulado. Sin embargo el porcentaje de reducción de MP sólo es del 15%.

El incremento del número de cetano en el combustible disminuye las emisiones de CO, hidrocarburos y ligeramente las emisiones de NO_x. Sin embargo, el aumento del número de cetano por medio de aditivos no disminuye la formación de material particulado.

Por otra parte, el uso de combustibles alternativos para la gasolina y el diésel ha sido ampliamente estudiado en los últimos años. Los motivos son múltiples, entre ellos, la reducción de los gases de efecto invernadero y de emisiones de compuestos legislados.

Los combustibles alternativos pueden ser usados solos o en mezcla con el diesel. Los combustibles a base de aceites vegetales tales como el aceite de girasol, canola, cártamo, entre otros, pueden ser usados en el motor diésel sin modificación alguna. Sin embargo, el uso de metanol y etanol requiere una adaptación del motor debido a que las propiedades de auto-ignición de estos alcoholes son muy pobres.

1.5.1.1. Alcoholes

Debido a la pobre auto ignición de los alcoholes, estos deben ser mezclados con diésel para lograr un óptimo desempeño como combustibles.

Las emisiones del gas de escape de combustibles a base de metanol y etanol son parecidos a aquellas del combustible diesel. Algunas investigaciones muestran emisiones

de grandes cantidades de hidrocarburos no quemados, aldehídos y CO. Las emisiones de aldehídos son motivo de preocupación debido a que la legislación permite $0.15 \text{ g}\cdot\text{milla}^{-1}$ del contaminante. El uso de catalizadores de oxidación cuando se emplea a los alcoholes como combustible es indispensable.

1.5.1.2 Gas natural

Los motores diésel deben ser modificados para usar gas natural como combustible; en cambio, si se usa en mezcla con diésel el motor sólo necesita ligeros cambios. El uso de gas natural comprimido en mezcla con diésel reduce ligeramente las emisiones de NO_x. No obstante, la formación de CO e hidrocarburos se ve fuertemente favorecida con esta mezcla de combustibles.

1.5.1.3. Combustibles a base de aceites vegetales

Los motores diésel pueden operar sin modificaciones cuando trabajan con combustibles a base de aceites vegetales, esto debido a que poseen propiedades similares a las del combustible diesel. Sin embargo, la alta viscosidad de los aceites vegetales puede causar depósitos en el motor y un mal funcionamiento de éste a largo plazo. Por esta razón, los aceites vegetales son modificados mediante reacciones de transesterificación en las cuales se rompen los enlaces de los triglicéridos que los contienen para producir metil ésteres y glicerina. Las emisiones de hidrocarburos no quemados y MP disminuyen con el uso de combustibles a base de aceites vegetales. Sin embargo, las emisiones de NO_x aumentan.

Desde un punto de vista general, el uso de combustibles a base de aceites vegetales no puede ser usado a gran escala debido a que la alimentación de la población es primordial, especialmente en áreas densamente pobladas.

1.5.2. Modificaciones del motor diésel

En 1981, cuando se propusieron por primera vez los estándares de regulación de emisiones del MP diesel, se especuló que los sistemas de filtros catalíticos estarían en tiempo y forma para satisfacer los estándares. Sin embargo no fue así y se tuvieron que implementar otras medidas para el abatimiento de emisiones contaminantes.

Se han llevado a cabo las siguientes modificaciones en el motor para reducir las emisiones de NO_x y material particulado:

- La optimización de la geometría de la cámara de combustión mejora la relación aire/combustible. Grandes remolinos de aire son usados en este sistema.
- Tiempo de inyección. Las emisiones de NO_x pueden ser reducidas retardando el tiempo de inyección del combustible. El efecto de las emisiones del MP es tema de debate debido a que algunos autores reportan menor volumen de emisiones, mientras que otros reportan un incremento de las mismas. Debido a la combustión incompleta por las bajas temperaturas dentro de motor, las emisiones de CO e hidrocarburos aumenta cuando la inyección de combustible es retardada. Además, este método consume más combustible.
- Presión de inyección. La eficiencia de la combustión depende el grado en el que las gotas de diésel pueden ser nebulizadas. A medida que la presión de inyección del combustible incrementa, las gotas de combustible más finas promoverán una combustión más eficiente, lo que provocará la disminución de partículas de MP y un ligero aumento en las emisiones de NO_x debido al incremento de la temperatura.
- Turbo-alimentación. Debido a las altas presiones de oxígeno, las emisiones de MP disminuyen debido a que la combustión es más eficiente. Si se usa un sistema de enfriamiento, las temperaturas de la carga de aire de entrada disminuyen, lo cual hace que la temperatura de combustión también disminuya, y por lo tanto, favorecer la formación de NO_x.
- Reducción del consumo de aceite de lubricación. Debido a que las partículas de MP consisten parcialmente en combustible no quemado y aceite de lubricación,

una reducción importante de MP se llevaría a cabo mediante la disminución del uso de aceite de lubricación.

- Recirculación del gas de escape. La recirculación parcial de los gases de escape de los motores diésel reduce emisiones de NO_x debido a que se incrementa la capacidad calorífica de los gases de combustión, provocando una disminución en la temperatura de combustión y en la cantidad de oxígeno presente en la cámara de combustión. No obstante, las emisiones de MP aumentan al igual que el consumo del combustible y desgaste del motor.

1.6 Tratamientos de poscombustión

1.6.1 Catalizadores de oxidación para vehículos diésel

La opción más viable para la reducción de las emisiones generadas por los motores diésel ha sido el uso de los catalizadores de oxidación, DOC's por sus siglas en inglés *Diésel Oxidation Catalyst*. Los catalizadores de oxidación diésel se encuentran en un monolito abierto (Figura 1.4), parecido a los convertidores catalíticos de los motores a gasolina.

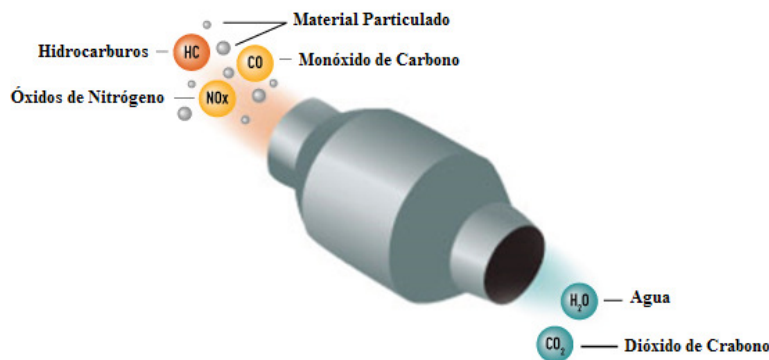
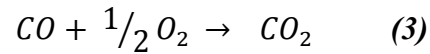
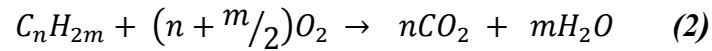
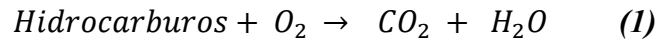
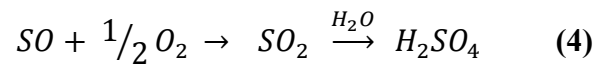


Figura 1.4. Flujo a través de un catalizador de oxidación

Los metales nobles son impregnados en las paredes del material. [61]. Los convertidores catalíticos comerciales contienen Pt y Pd en una proporción 5:2 en una carga típica de 50-70 g/ft³. Los DOC's oxidan hidrocarburos, HC (Ecuación 1), fracción orgánica soluble, FOS (Ecuación 2) y monóxido de carbono, CO (Ecuación 3):



Mientras la oxidación de la FOS se lleva a cabo, el carbón seco pasa a lo largo del monolito sin ser oxidado. El catalizador de oxidación diésel puede operar a concentraciones superiores a 500 ppm de azufre, sin embargo, existe el riesgo que este se oxide y forme sulfatos que posteriormente reaccionen con el agua y formen ácido sulfúrico (Ecuación 4).



1.6.2 Filtro catalítico diésel

El utensilio más utilizado para el control del MP diésel es el uso de filtros catalíticos. El filtro catalítico es un monolito con estructura de panal, generalmente está hecho de cordierita (2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂) o de carburo de silicio (SiC) (Figura 5). Las paredes del filtro poseen una alta porosidad de tal manera que los gases de escape del motor diésel pasen sin ningún obstáculo. Una vez que el MP es colectado en el filtro, este tiene que ser regenerado mediante la oxidación de este.

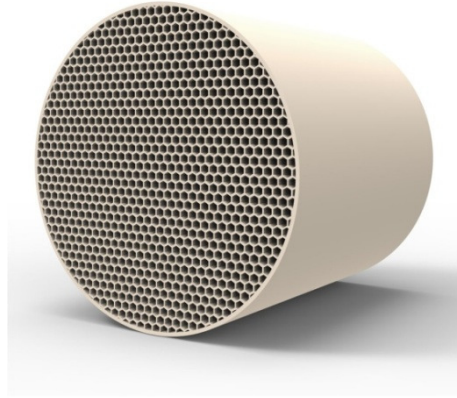


Figura 1.5. Monolito de cerámica.

1.6.3 Regeneración del filtro catalítico

Existen dos métodos para regenerar al filtro catalítico:

1. Regeneración activa
2. Regeneración pasiva

En la regeneración activa, el MP es oxidado dentro del filtro catalítico periódicamente mediante calentamiento. Al momento que el MP diésel alcanza el 45% de acumulación en el filtro, una fuente de calentamiento, (generalmente calentadores eléctricos o quemadores a base de flamas) es suministrada para oxidarlo a temperaturas por arriba de los 600°C. Sin embargo, este sistema conlleva algunas desventajas, ya que las temperaturas alcanzadas al momento de la oxidación son tan altas que se asemejan a las del punto de fusión del material con el que está construido el filtro. Además, la regeneración térmica consume grandes cantidades de energía.

En la regeneración pasiva, el MP es oxidado a la temperatura del gas de escape del motor diésel mediante un catalizador de oxidación. Este proceso es muy simple, silencioso y no consume combustible extra. Sin embargo, el más grande desafío reside en encontrar un catalizador capaz de reducir la temperatura de oxidación del MP de 600°C a las temperaturas de escape del motor diesel, generalmente de 150°C a 400°C. Los

catalizadores comerciales, fabricados a base de Platino, Paladio y Rodio, están expuestos al incremento de precio debido a la creciente demanda. Por lo tanto, es imperativo encontrar un sistema catalítico que contenga cantidades pequeñas de metales nobles o bien, sistemas que contengan óxidos de metales que sean activos para la reacción de oxidación de material particulado.

1.6.4 Trampa de regeneración continua (CRT)

La remoción simultánea de NO_x y MP con un catalizador de oxidación es una tarea complicada, debido a que la mayoría de estos no exhiben actividad a bajas temperaturas. La trampa de regeneración continua (CRT, por sus siglas en inglés) ha sido estudiada por varios investigadores. El mecanismo consiste en colocar al catalizador de oxidación en un monolito para que pueda oxidar NO a NO₂, y posteriormente el NO₂ oxida al MP depositado en el filtro para producir CO₂ y NO. De esta manera, la trampa puede ser regenerada continuamente. Sin embargo, una pequeña cantidad de NO₂ puede no ser convertida. Además, el sistema requiere una concentración de azufre en el combustible < 50 ppm debido a que este puede ser oxidado y promover la formación del material particulado.

1.7 Catalizadores usados en los filtros catalíticos

Existen dos tipos de catalizadores los cuales son utilizados en la regeneración de los filtros catalíticos.

- Catalizadores a base de platino
- Catalizadores a base de metales alcalinos [62]

El contacto catalizador/material particulado, es la clave para la oxidación del MP diesel. Van Setten [62] ha descrito dos vías de contacto: tight contact, cuando la mezcla catalizador/MP se encuentra perfectamente triturada y mezclada y “loose contact” cuando la mezcla solo es cuidadosamente mezclada con una espátula.

1.7.1 Catalizadores a base de platino

En las últimas décadas, se han llevado a cabo estudios de metales nobles tales como Pt, Pd, Rh y Ru en la oxidación de MP diesel. Platino, siendo el metal noble más estudiado, es activo en las reacciones de oxidación de CO e hidrocarburos. Las desventajas de Platino son su alto costo y gran selectividad a la formación de compuestos sulfurados. Por lo tanto su aplicación es limitada cuando se trata de combustibles que contienen alto contenido en azufre. Sin embargo, a continuación se nombrarán algunas aplicaciones de Pt como catalizador de oxidación de material particulado.

Los catalizadores de platino son excelentes en la reacción de oxidación de MP diésel [63-64], especialmente en sistemas que contienen NO. Shuang Liu et al. [65] y Kim et al [66] reportan la reducción de emisiones de los motores diésel en condiciones de SO₂ en los catalizadores de V soportados en Pt. Vanadio es conocido por reducir a los sulfatos en la reacción de oxidación de MP diesel. Kim y colaboradores encontraron que la molécula de SO₂ (promovida por V₂O₅) se adsorbe en los grupos hidroxilos de TiO₂ [67]. Otro ejemplo de catalizadores de Pt donde se le añade Vanadio es la reportada por Sud-Chemie [68], donde la regeneración del filtro se llevó a cabo a una temperatura de 350°C.

El efecto de platino soportado en diversos materiales fue estudiado por Uchisawa y colaboradores [69]. La actividad catalítica fue medida mediante oxidación térmica programada (OTP) en la cual se detectó la temperatura máxima de producción de CO₂. Diversos soportes [70] fueron impregnados con diferentes sales precursoras de platino [71] para determinar su actividad catalítica; en este estudio se encontró que el catalizador Pt(NH₃)₄(OH)₂/SiC (MO_x=TiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃) mostró una gran actividad y resistencia a altas temperaturas en presencia de azufre.

1.7.2 Catalizadores de metales alcalinos

Los catalizadores a base de metales alcalinos han sido investigados ampliamente debido a que en la actualidad se requiere un sistema catalítico que pueda remplazar a los sistemas costosos construidos a base de metales nobles.

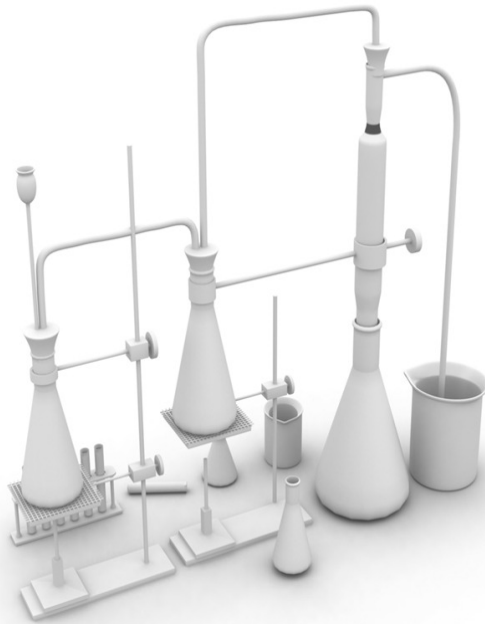
Diversos óxidos de metales tales como Co-Ni [72], K-Cu, K-Co [73], Co-Ba-K [74], Cu-V-K [75], Cs-Fe-V [76], entre otros, han sido estudiados en la reacción de oxidación de MP diesel.

También se han estudiado óxidos de metales de tierras raras, como Ce-La [77], La-Cr [78], Pr-Cr [79], La-K [80], La-K-Cr [81], La-K-Mn-O [82], La-K-Cu-V [83] y Co-Ce [84]. Estos catalizadores presentan una gran actividad a temperaturas cercanas a 350°C.

Watabe y colaboradores [85] fueron los primeros en reportar catalizadores con la formulación Cu/K/M/(Cl). Durante años, estos catalizadores fueron ampliamente estudiados debido a que presentan una alta actividad en la reacción de oxidación de MP diésel a relativamente bajas temperaturas (~350°C). La gran actividad fue relacionada con la gran volatilidad del cloruro de cobre el cual era la fase activa de los catalizadores [82-84]

Recientemente, Li y colaboradores [86] estudiaron un catalizador tipo perovskita ($\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$) en el que muestra una eliminación simultánea de MP y NO_x a una temperatura de 362°C y un porcentaje de eliminación de NO del 12.5%. Este catalizador presenta una buena actividad en la eliminación de MP debido a la adsorción de especies de nitratos y nitritos para después ser desorbidas como NO las cuales ayudan a la oxidación del MP diesel.

CAPÍTULO II. Metodología



Metodología

2.1 Preparación de los catalizadores

En este trabajo de investigación, se estudiaron diversos catalizadores los cuales se reportan en la Tabla 2.1

Tabla 2.1. Catalizadores utilizados en esta investigación.

Catalizador	Proceso
Limaduras de Cu	-
Limaduras de Zn	-
CuO	-
ZnO	-
5%Cu/ZnO	Reducido
3%Ag/ZnO	Reducido
1%Au/ZnO	Reducido

De la Tabla 2.1 se observan 3 tipos de catalizadores:

- Metales (Limaduras de Cu y Zn)
- Óxidos de metales (CuO y ZnO)
- Catalizadores del grupo IB (Cu, Ag y ZnO) soportados en el ZnO.

2.1.1 Metales

Los metales usados como catalizadores en la oxidación del MP fueron las limaduras de Cu (recuperadas de desechos industriales) y de Zn (Baker 99.95%). El propósito de la utilización de las limaduras de Cu y Zn en la oxidación del MP diésel fue conocer la T_{MAX} de oxidación de Cu^0 y Zn^0 por lo que no hubo necesidad de realizar un tratamiento a las limaduras de Cu y Zn.



Figura 2.1. Limaduras de Cu y Zn usadas en esta investigación

2.1.2 Catalizadores de óxidos de metales

Los óxidos de metales usados como catalizadores en esta investigación fueron el CuO y el ZnO (Merck). Estos óxidos se utilizaron sin tratamiento preliminar ya que al igual que los catalizadores metálicos su prueba sólo se realizó para conocer T_{MAX} de las especies de Cu y Zn.

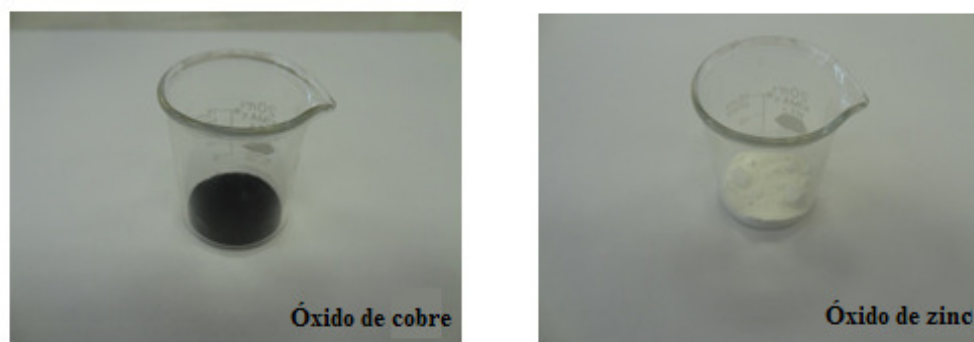


Figura 2.2. Óxidos de metales usados en esta investigación.

2.1.3 Catalizadores del grupo IB (Cu, Ag y Au) soportados en el ZnO

Los catalizadores de Cu, Ag y Au soportados en ZnO estudiados en esta investigación fueron preparados por el método de impregnación. A continuación se detalla el proceso de preparación del catalizador 5%Cu/ZnO.

1. La sal precursora $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se mezcló con 50 mL de agua.
2. Posteriormente la solución se incorporó en el soporte (ZnO).
3. La mezcla resultante fue secada a 100°C
4. Reducción del catalizador a 450°C en H_2 puro a un flujo de 80 ml/min.

La representación de este procedimiento se muestra en la Figura 2.3.

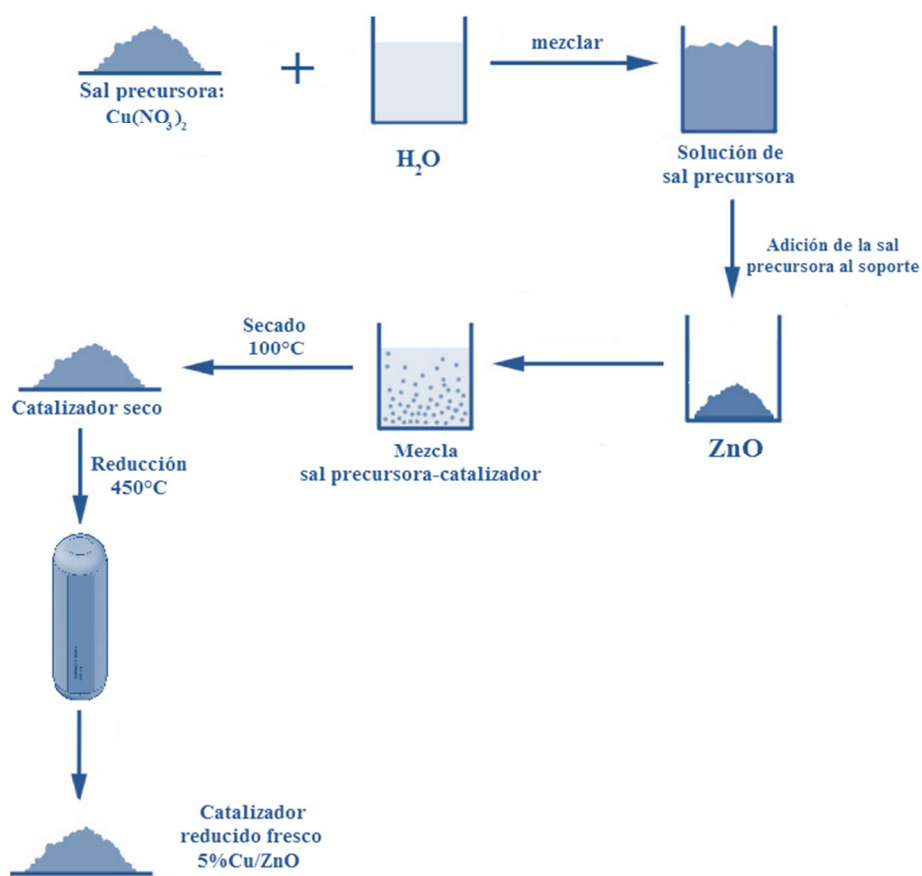


Figura 2.3. Diagrama del proceso de preparación del catalizador 5%Cu/ZnO.

Los catalizadores 3%Ag/ZnO y 1%Au/ZnO fueron preparados de la misma manera que el catalizador 5%Cu/ZnO. Las sales precursoras utilizadas fueron AgNO_3 y NaAuCl_4 respectivamente.

2.2 Generación del MP diesel

La generación del MP diésel se realizó in-situ en un reactor construido para estos fines. El procedimiento para la generación del MP diésel se muestra en la Figura 2.4.

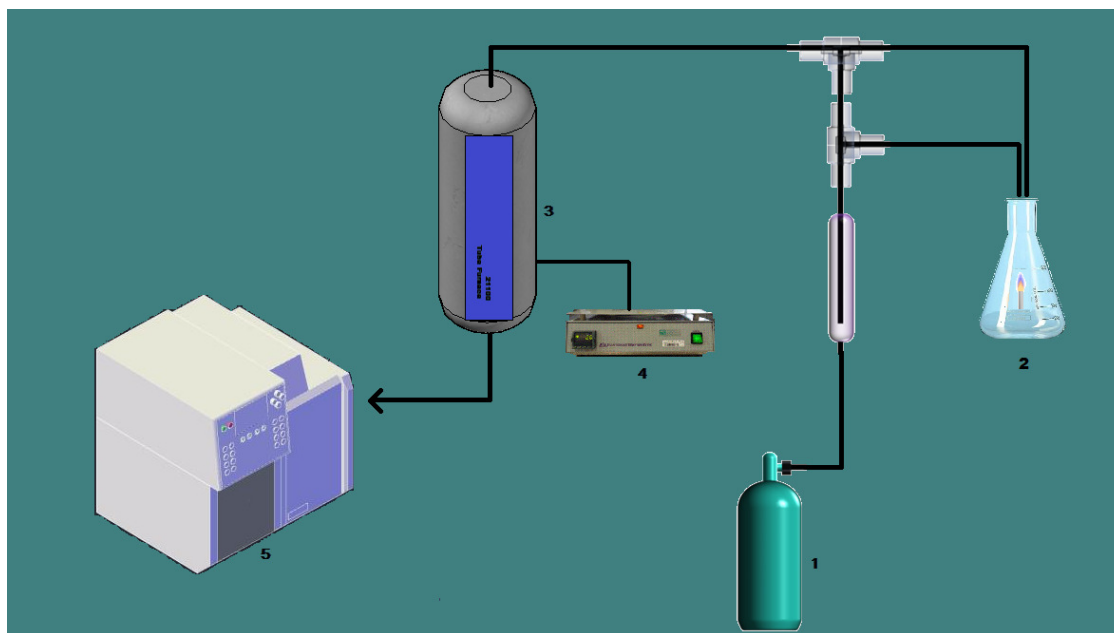


Figura 2.4. Diagrama del sistema usado para monitorear el proceso de combustión. 1: Tanque de aire comprimido; 2: Combustor diesel; 3: Horno de combustión; 4: Controlador de temperatura; 5: Cromatógrafo de gases.

El procedimiento de generación del MP diésel se describe a continuación:

Un flujo de 80% en peso de O_2 y 20% en peso de O_2 es dirigido hacia un matraz de vidrio en el cual están siendo combustionado 25 mL de diésel puro.

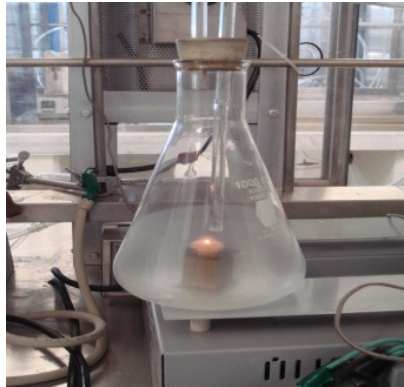


Figura 2.5. Combustor.

Los gases emitidos de dicha combustión (MP diésel y otros compuestos no deseados) se dirigen hacia el catalizador el cual se encuentra dentro de un reactor tubular de cuarzo.



Figura 2.6 Reactor tubular de lecho fijo.

Después de una hora de acumulación de MP en el catalizador, la mezcla catalizador/MP diésel se somete a un proceso de oxidación térmica programada de 25°C a 600°C con un flujo de aire ($N_2/O_2 = 80/20$) a una velocidad de flujo de 100 mL/min.

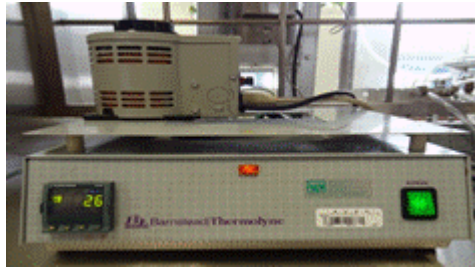


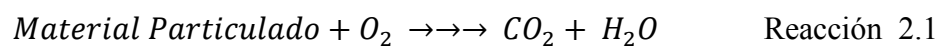
Figura 2.7. Horno y controlador de temperatura.

La reacción de oxidación del MP diésel retenido por el catalizador es seguida por la evolución de generación del CO₂ por medio de la cromatografía de gases (Figura 2.8).



Figura 2.8 Cromatógrafo de gases.

La cantidad de CO₂ producido por la reacción de acuerdo a la siguiente reacción:



2.2.1 Definición de ciclo

El proceso que comprende la acumulación del MP en el catalizador a temperatura ambiente, su subsecuente oxidación a 600°C, y el enfriamiento a 25°C, se denomina ciclo. La Figura 2.9 muestra la evolución de la temperatura en función del tiempo de un ciclo completo. Después del primer ciclo, se llevaron a cabo 5 ciclos más en la misma muestra de catalizador.

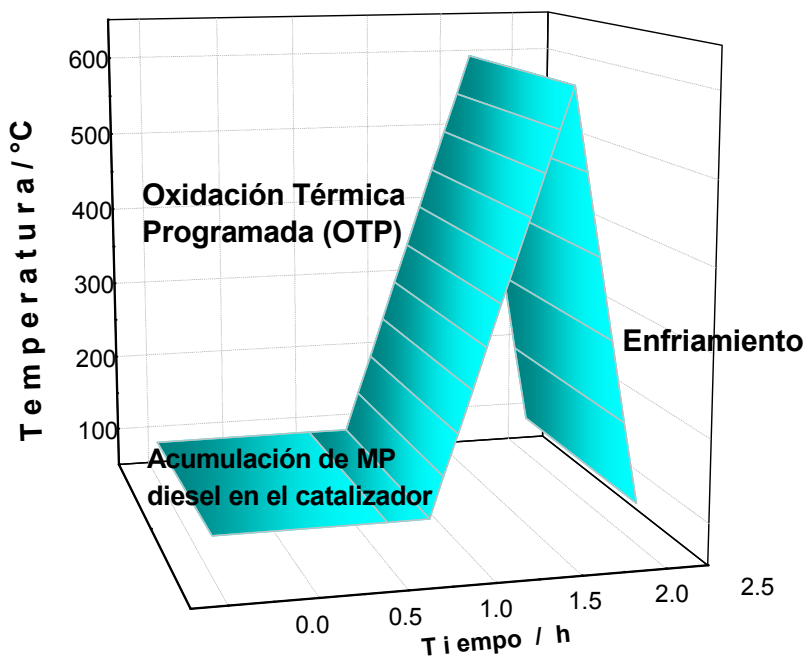


Figura 2.9. Descripción de un ciclo de reacción.

Todos los catalizadores fueron caracterizados por su actividad oxidante según la reacción 2.1. Dicha reacción se llevó a cabo a temperatura programada de 25°C a 600°C. La Figura 2.10 muestra la evolución típica de las moléculas de CO₂ en función de la temperatura en la reacción de oxidación de MP diésel.

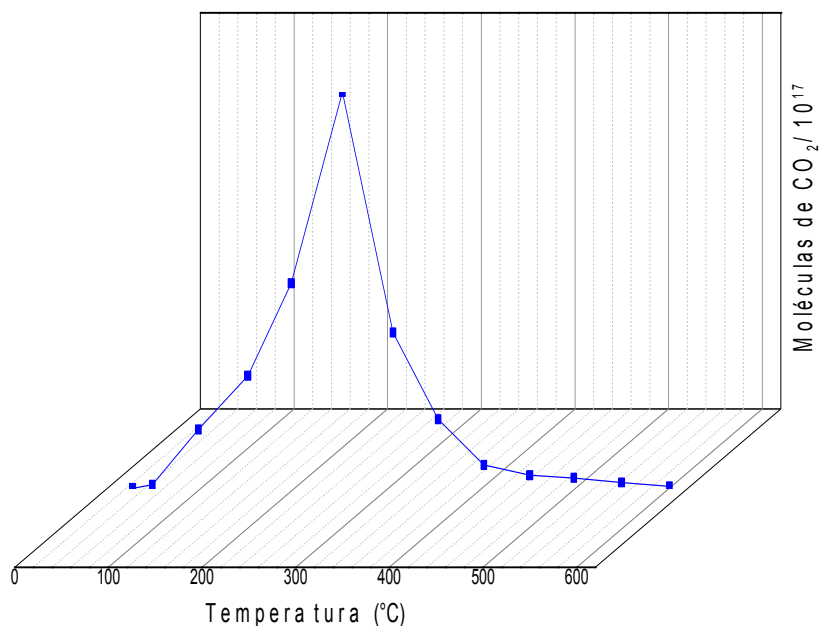


Figura 2.10. Evolución de las moléculas de CO₂ en función de la temperatura durante la reacción de oxidación del MP diesel.

2.3 Caracterización de los catalizadores

2.3.1 Difracción de Rayos-X

El análisis de Difracción de rayos-X permite la identificación de las estructuras de los compuestos cristalinos. Los catalizadores se analizaron utilizando el equipo de Difracción de Rayos-X (DRX) D8-Discover marca Bruker con detector Lynx Eye (Figura 2.11). Las muestras se analizaron desde valores $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$, obteniendo los patrones de difracción de los catalizadores.

Procedimiento:

- Se pulveriza la muestra.
- Se coloca en un porta muestras para su análisis.

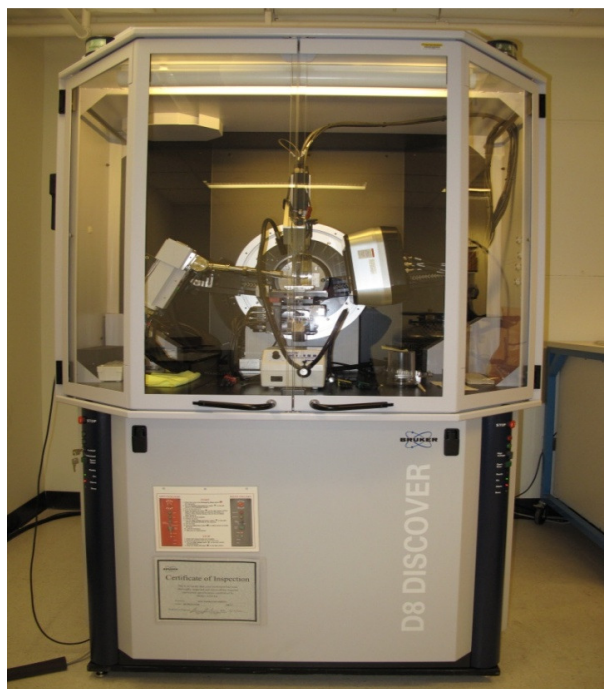


Figura 2.11. Espectrofotómetro de Difracción de Rayos-X

2.3.2 Caracterización por espectroscopia FTIR

La espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier nos permite identificar a las moléculas a través del análisis de sus enlaces químicos. Los catalizadores fueron caracterizados antes y después de la oxidación del MP diésel por espectroscopia FTIR usando un espectrofotómetro Bruker, modelo VERTEX 70 (Figura 2.12). La velocidad de barrido estándar es de 10 espectros/seg, con 4 cm^{-1} de resolución.

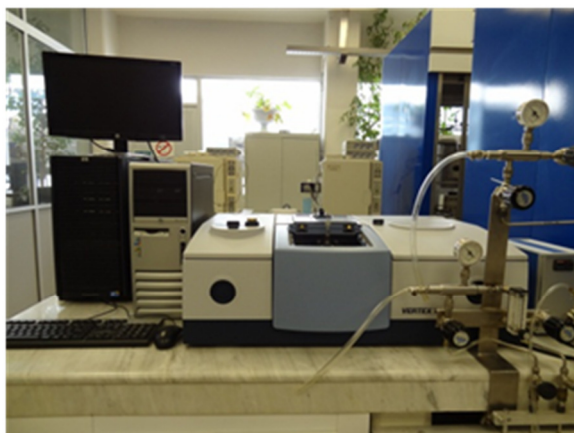


Figura 2.12. Espectrofotómetro de Transformada de Fourier FTIR.

La muestra pulverizada se coloca en la celda de sólidos (Figura 2.13) donde posteriormente se corre su espectro.

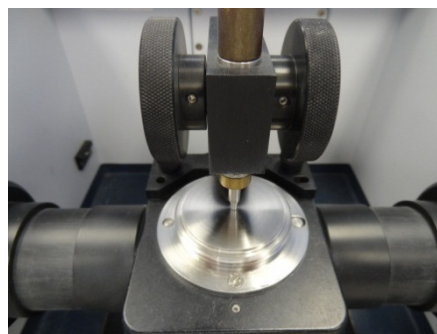
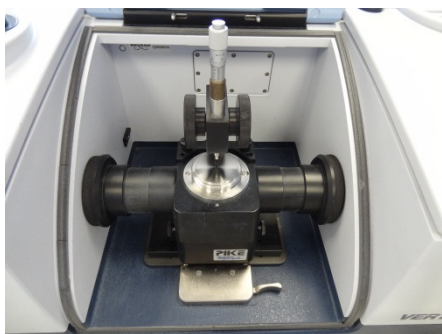


Figura 2.13. Celda de sólidos del espectrofotómetro FTIR.

2.3.3 Caracterización de los catalizadores metálicos por espectroscopia Raman Dispersiva con celda catalítica

Con esta técnica se pudo detectar la presencia de residuos carbonosos en los catalizadores después de los ciclos de oxidación de MP diésel. Los espectros Raman se llevaron a cabo en un espectrómetro Renishaw in Via Raman, equipado con un haz de 785 nm (Figura 2.14).

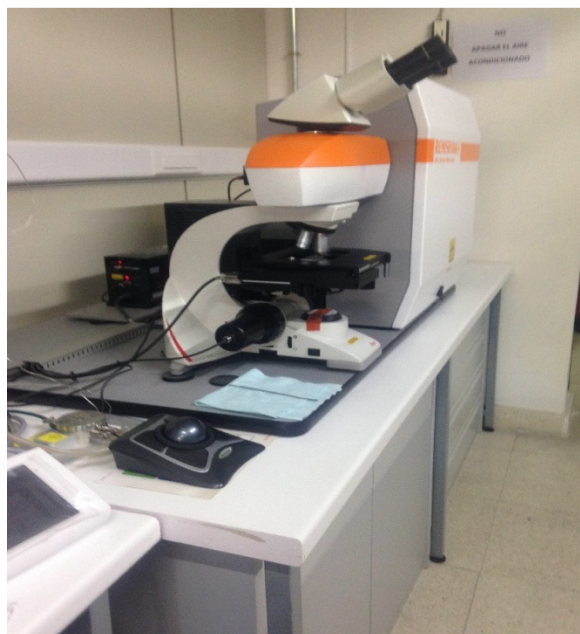


Figura 2.14. Espectrómetro Raman.

Los fotones dispersados por la muestra fueron esparcidos por un monocromador de 1200 líneas/nm y simultáneamente fueron colectados en una cámara CCD (Figura 2.15). La resolución espectral fue de 1 cm^{-1} .

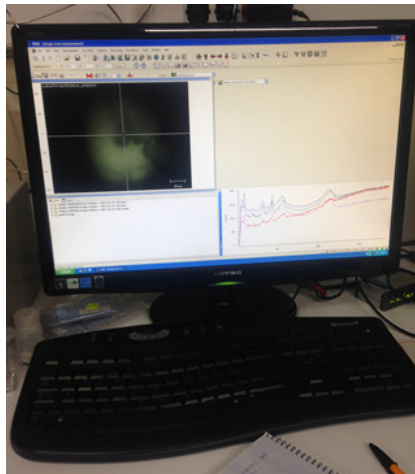


Figura 2.15. Cámara CCD del espectrómetro Raman.

2.3.4 Caracterización de los catalizadores metálicos por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de barrido permite conocer la estructura y tamaño de partícula de una muestra dada. Los estudios de Microscopia Electrónica de Transmisión se llevaron a cabo usando un Microscopio JEM 2100F que opera a 200 kV y está acoplado a un sistema de energía dispersiva de microanálisis de Rayos-X INCA X-sight (Figura 2.16).



Figura 2.16. Microscopio electrónico de Transmisión JEM 2100F.

El procedimiento para la obtención de las micrografías es el siguiente:

- Los catalizadores fueron pulverizados y dispersados ultrasónicamente en etanol a temperatura ambiente.
- La solución fue esparcida en una rejilla de cobre (Figura 2.17)
- La rejilla de cobre con la muestra es colocada en la lente para su análisis.

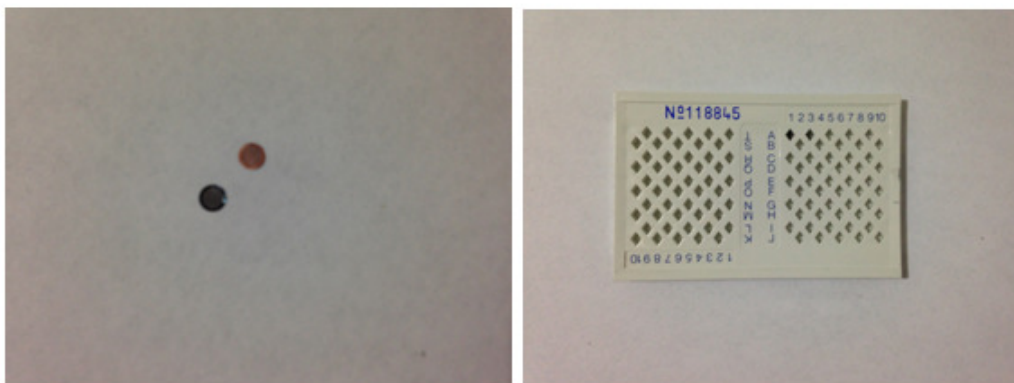


Figura 2.17. Rejilla de cobre y porta rejillas.

La distribución del tamaño de partícula fue determinada mediante un tratamiento estadístico. El tamaño promedio de las partículas fue estimado usando la ecuación: $d = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$, donde n_i es el número de partículas con diámetro d_i y $\sum n_i$ es el número de partículas totales.

Con esta técnica se pudo determinar el efecto térmico que generó la interacción del catalizador con los reactivos y los productos en función de la temperatura de oxidación.

2.3.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X nos permitió determinar el estado electrónico de los componentes de los catalizadores antes y después de la reacción de oxidación de MP diesel.

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) de los catalizadores se obtuvieron usando un espectrofotómetro electrónico Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico. Se utilizó una lámpara de Mg K α ($h\nu=1253.6$ eV, 1 eV = 1.603×10^{-19} J) como fuente de Rayos-X. La precisión de los valores de la energía de enlace, Binding Energy por sus siglas en inglés (BE) fue de 0.1 eV. El procedimiento para realizar los espectros fue el siguiente:

- El catalizador se colocó en un porta-muestras donde se realizó una desgasificación a una presión de 10^{-6} bar, esto para asegurar que la muestra a analizar estuviera lo más limpia posible.
- Posteriormente, las muestras fueron transferidas a una cámara de análisis donde la presión residual se mantuvo por debajo de 4×10^{-9} mbar durante la adquisición del espectro.
- Las intensidades de las señales fueron estimadas por el cálculo de la integral bajo sus áreas y sustrayendo el valor de una base de datos a la cual se hacen coincidir los picos experimentales con las curvas Lorentzianas/Gaussianas de dicha base de datos. Las posiciones de los picos fueron corregidas utilizando la posición del pico del C 1s proveniente del carbono adventicio que aparece a 284.8 eV.



Figura 2.18. Espectrofotómetro fotoelectrónico de Rayos-X

2.3.6 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis es una técnica que permite estudiar las propiedades electrónicas de los catalizadores heterogéneos.

Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopia de absorción UV-Vis antes y después de la oxidación del MP diésel usando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2450 equipado con una esfera de integración con soportes para materiales líquidos y sólidos. La Figura 2.19 muestra el equipo de absorción UV-Vis.

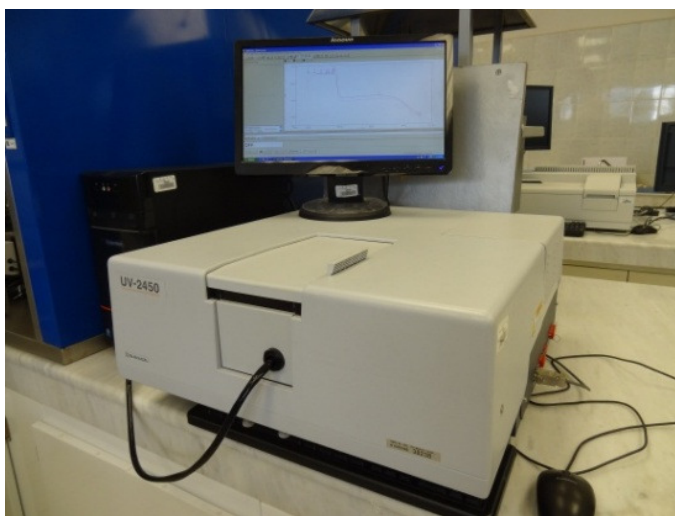


Figura 2.19. Espectrofotómetro de absorción UV-vis.

A continuación se detalla el proceso de obtención de los espectros UV-Vis.

- Se colocó en un porta-muestras 1 g de BaSO_4 , el cual fue usado como referencia.
- En otro porta-muestra se colocó 1 g de BaSO_4 y en la parte de superior del BaSO_4 0.2 g de catalizador. Este porta muestra se ubicó en el apartado de “muestra”.
- Se obtiene el espectro UV-Vis.

2.3.7 Cromatografía de gases

La cromatografía es una herramienta que se utiliza para separar, identificar y determinar componentes en mezclas. En este trabajo se utilizó la cromatografía de gases para medir la actividad de los catalizadores metálicos Cu, Ag y Au soportados en ZnO.

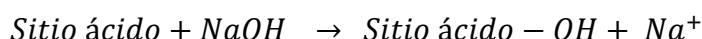
El procedimiento de generación del MP diésel se detalla en la sección 2.2. El cromatógrafo de gases que se utilizó en este estudio es de la marca Shimadzu modelo GC 14B el cual está equipado con una columna Porapak 80/100 y detector de termconductividad (TCD).

2.3.8 Cálculo del de números centros ácidos y básicos

El método potenciométrico que se utilizó en este trabajo de investigación para la medida de centros ácidos y básicos fue desarrollado en el laboratorio de Catálisis y Energía [87] y su procedimiento es el siguiente:

Método para el cálculo del número de centros ácidos en el catalizador

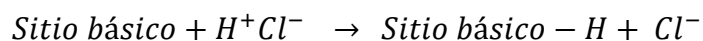
El catalizador fue mezclado con una solución de NaOH, de acuerdo a la siguiente reacción:



El número de sitios ácidos se determina por la diferencia del valor de pH de la solución inicial de NaOH 0.001 M y el valor del pH después de 2 horas de contacto con el catalizador.

Método para el cálculo del número de centros básicos en el catalizador

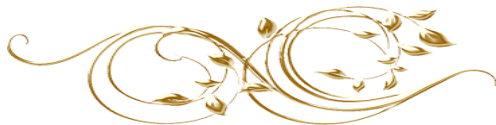
De manera análoga, la determinación de sitios básicos del catalizador, se llevó a cabo mezclando el catalizador con una solución de HCl, llevándose a cabo la siguiente reacción:



El número de sitios básicos se determina por la diferencia del valor de pH de la solución inicial de HCl y el valor del pH después de 2 horas de contacto con el catalizador.

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN





Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores por Difracción de Rayos-X

3.1.1. Caracterización del catalizador 5%Cu/ZnO por Difracción de Rayos-X

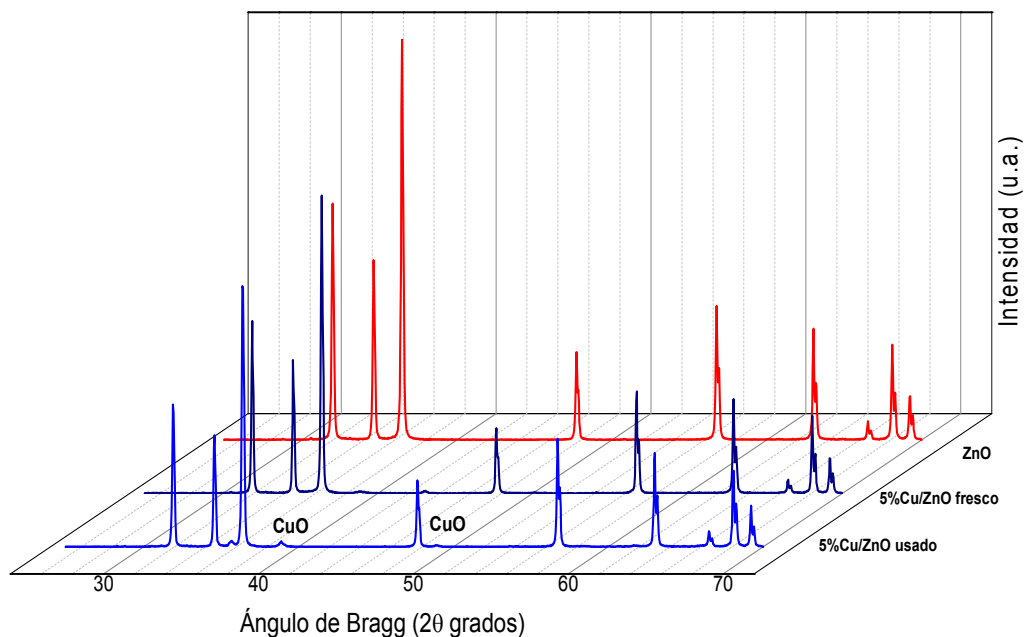
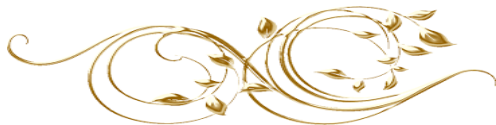


Figura 3.1. Patrón de Difracción de Rayos-X del catalizador 5%Cu/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel.

La Figura 3.1 muestra los patrones de Difracción de Rayos-X del catalizador 5%Cu/ZnO antes (fresco) y después de los ciclos de oxidación (usado) del MP diesel, así como el espectro del ZnO. Como puede observarse, las muestras revelan picos de difracción bien definidos con valores $2\theta = 31.6^\circ, 34.4^\circ, 36.1^\circ, 47.6^\circ, 56.7^\circ, 62.9^\circ, 66.5^\circ, 68^\circ, 69.2^\circ$. Estos picos corresponden a la fase cristalina hexagonal wurtzita del ZnO (JCPDS#36-1451). Es importante observar que en el catalizador antes de los ciclos de oxidación aparecen dos señales de baja intensidad en ángulos $2\theta = 35.48^\circ$ y 38.74° , los cuales pertenecen a la fase monoclinica de CuO (JCPDS#18-1916). Sin embargo, después de los ciclos de oxidación los picos correspondientes a ZnO y CuO aumentan en intensidad.



Se observa también que no aparecen picos de difracción correspondientes a Cu^0 en el catalizador fresco.

3.1.2. Caracterización del catalizador 3%Ag/ZnO por Difracción de Rayos-X

La Figura 3.2 muestra los patrones de difracción de rayos-X obtenidos del ZnO, del catalizador 3%Ag/ZnO antes (fresco) y después (usado) de los ciclos de oxidación del MP diésel. El catalizador fresco revela los picos de Difracción de Rayos-X característicos del ZnO ($2\theta = 32^\circ, 34.4^\circ, 36^\circ, 47.6^\circ, 56.7^\circ, 63^\circ, 66.5^\circ, 68^\circ$ y 69°) y de Ag^0 en $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ$ (JCPDS#87-0717). Después de los ciclos de reacción se siguen observando los picos de Ag^0 lo que indica que el estado metálico de plata permaneció constante aún después de seis ciclos de oxidación del MP diesel. No se observó la presencia de Ag_2O probablemente debido a que los límites de detección del equipo no permitieron observar a la especie oxidada de plata.

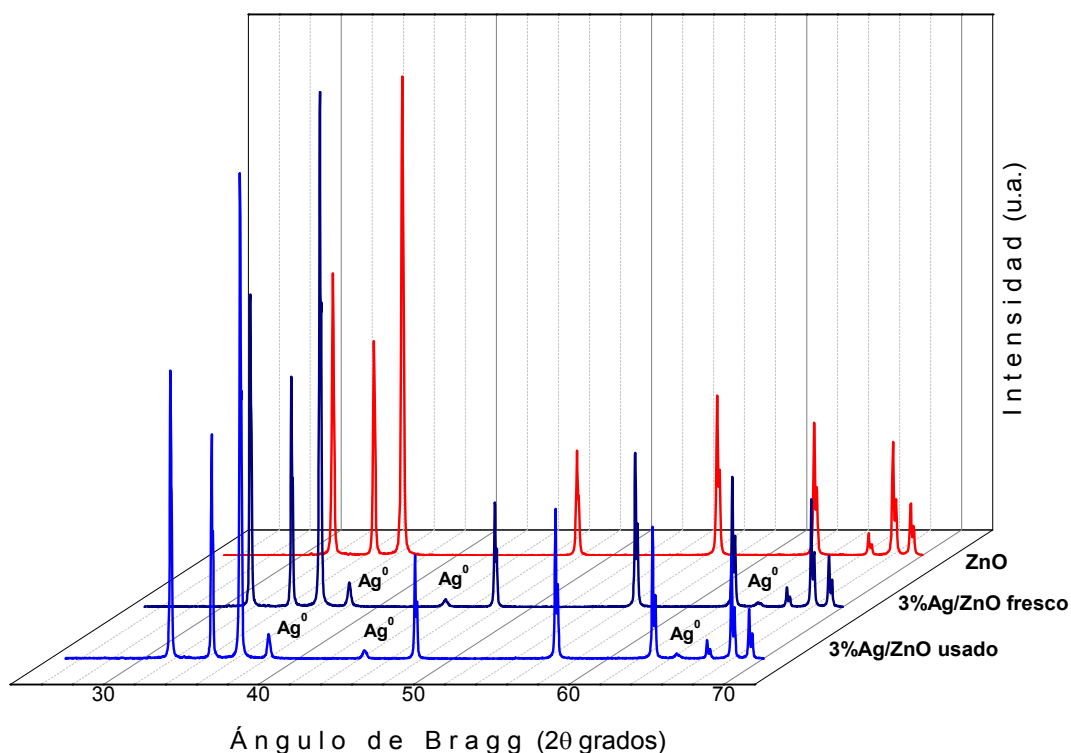
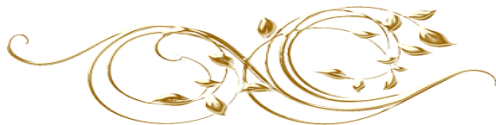


Figura 3.2. Patrón de Difracción de Rayos-X del catalizador 3 %Ag/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel.



3.1.3. Caracterización del catalizador 1%Au/ZnO por espectroscopia de Difracción de Rayos-X

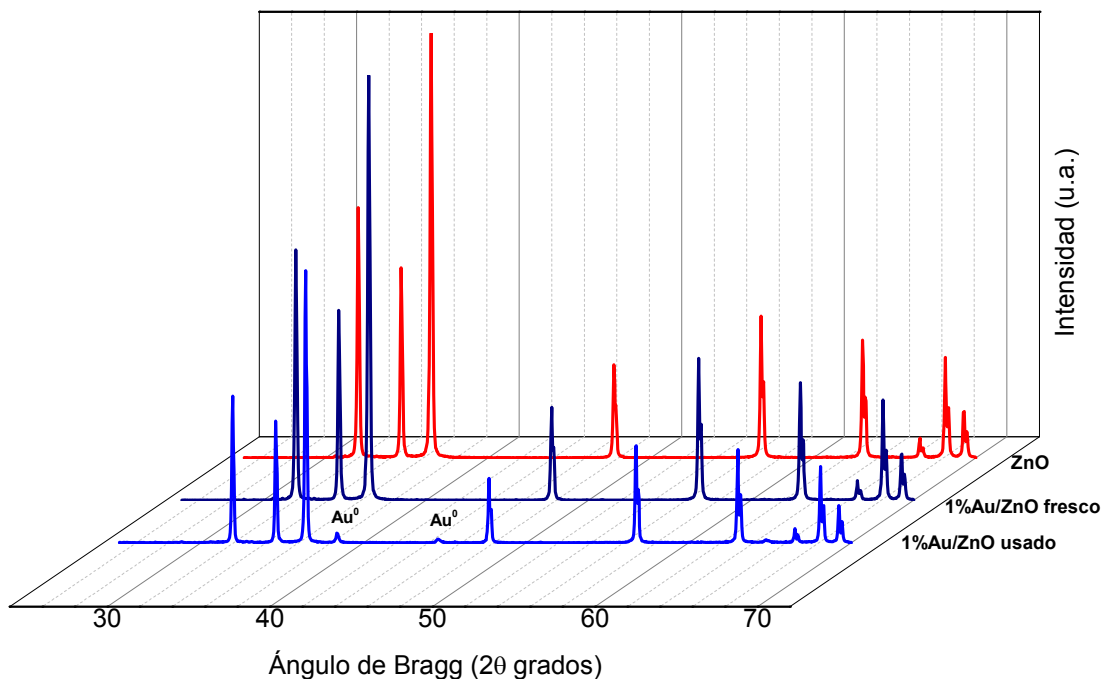
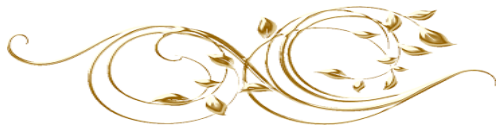


Figura 3.3. Patrón de Difracción de Rayos-X del catalizador 1%Au/ZnO después de los ciclos de oxidación del MP diesel.

El patrón de Difracción de Rayos-X del catalizador 1%Au/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diésel se presenta en la Figura 3.3. Se observan picos de difracción en 31.6° , 34.4° , 36.1° , 47.6° , 56.7° , 62.9° , 66.4° , 68.0° y 69.2° los cuales son atribuidos a la presencia de la fase cristalina hexagonal wurtzita de ZnO. En el espectro del catalizador antes de los ciclos de oxidación, no se observa la aparición de picos de difracción correspondientes a Au⁰. Sin embargo en el espectro del catalizador después de los ciclos de oxidación aparecen dos picos de muy baja intensidad en 35.48° y 38.74° los cuales corresponden a la fase Au⁰ (JCPDS#04-0784). Estos resultados indican que en el catalizador antes de los ciclos de oxidación las partículas de Au⁰ eran demasiado pequeñas para que los límites de detección del equipo de Difracción de Rayos-X pudiera observarlas. Este resultado puede ser explicado considerando que durante el primer ciclo de oxidación



del MP diesel, las partículas de Au⁰ crecen, como ha sido demostrado en estudios previos [88]

3.2. Caracterización de los catalizadores por espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

3.2.1. Caracterización del catalizador 5%Cu/ZnO por espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR del catalizador 5%Cu/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diésel se muestran en la Figura 3.4.

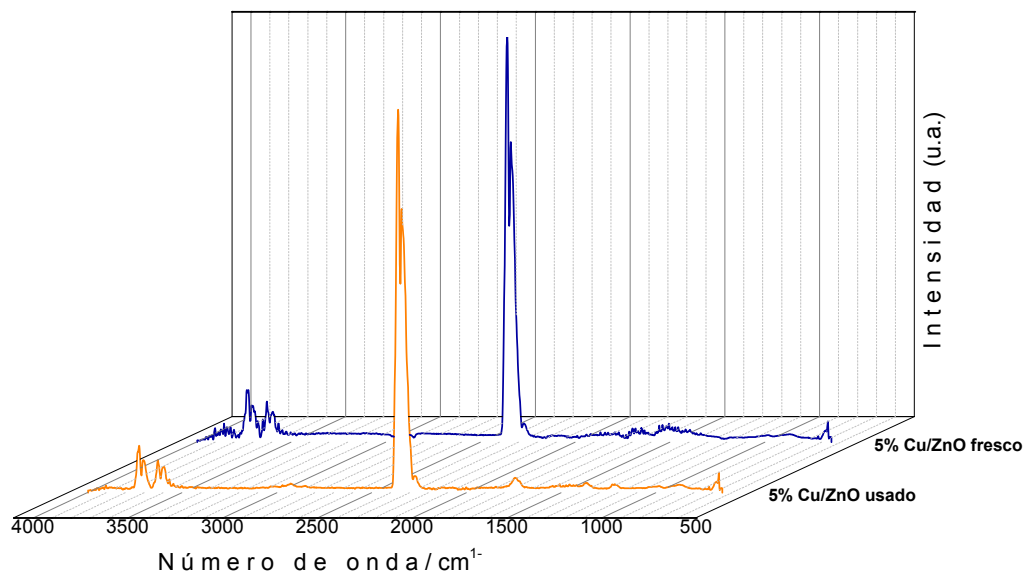
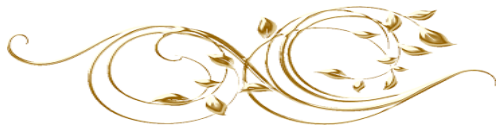


Figura 3.4. Espectro FTIR del catalizador 5%Cu/ZnO (a) fresco y (b) después de los ciclos de oxidación del MP diésel

La banda característica de la adsorción de CO₂ se observa a 2360 cm⁻¹ en el catalizador fresco y usado. Las bandas entre 3800-3500 cm⁻¹ corresponden a la adsorción de agua en el catalizador. En la espectro del catalizador usado se observa la presencia de una nueva señal a 1740 cm⁻¹ la cual corresponde a las vibraciones C=O que indican el



depósito de trazas de hidrocarburos que probablemente resultan de la oxidación incompleta del MP diesel.

3.2.2. Caracterización del catalizador 3%Ag/ZnO por espectroscopia FTIR

En la Figura 3.5 y se observa el espectro FTIR del catalizador 3%Ag/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel. En estos espectros se observa la señal característica de absorción de CO₂ a 2360 cm⁻¹ y de agua entre 3800-3500 cm⁻¹. No se observan señales que indiquen la presencia de nuevos compuestos después de los ciclos de reacción.

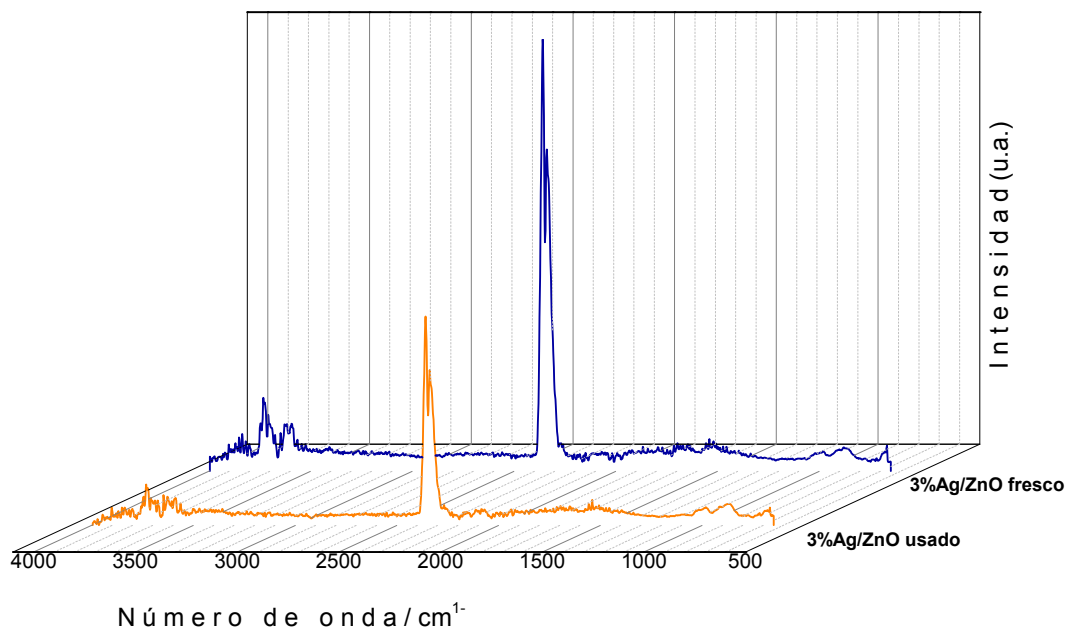
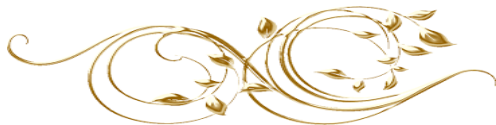


Figura 3.5. Espectro FTIT del catalizador 3%Ag/ZnO (a) antes de los ciclos de oxidación, (b) después de los ciclos de oxidación del MP diesel.



3.2.3. Caracterización del catalizador 1%Au/ZnO por espectroscopia FTIR

En la Figura 3.6 se observa el espectro FTIR del catalizador 1%Au/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel. Se observa una señal a 2360 cm^{-1} la cual es característica de absorción de CO2 y a $3800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al agua adsorbida. No se observan señales que indiquen la presencia de nuevos compuestos después de los ciclos de reacción.

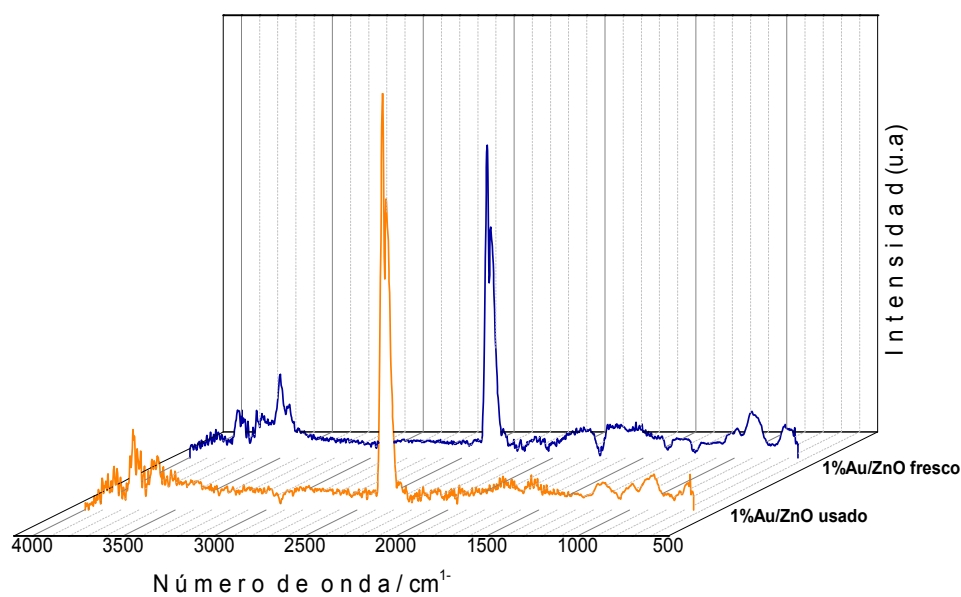
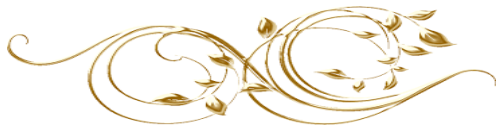


Figura 3.6. Espectro FTIR del catalizador 1%Au/ZnO (a) antes de los ciclos de oxidación, (b) después de los ciclos de oxidación del MP diesel



3.3. Caracterización de los catalizadores por espectroscopia Raman de celda Dispersiva.

3.3.1. Caracterización por espectroscopia Raman dispersiva en el catalizador 5%Cu/ZnO

La Figura 3.7 muestra el espectro Raman del ZnO, y de los catalizadores 5%Cu/ZnO fresco y usado.

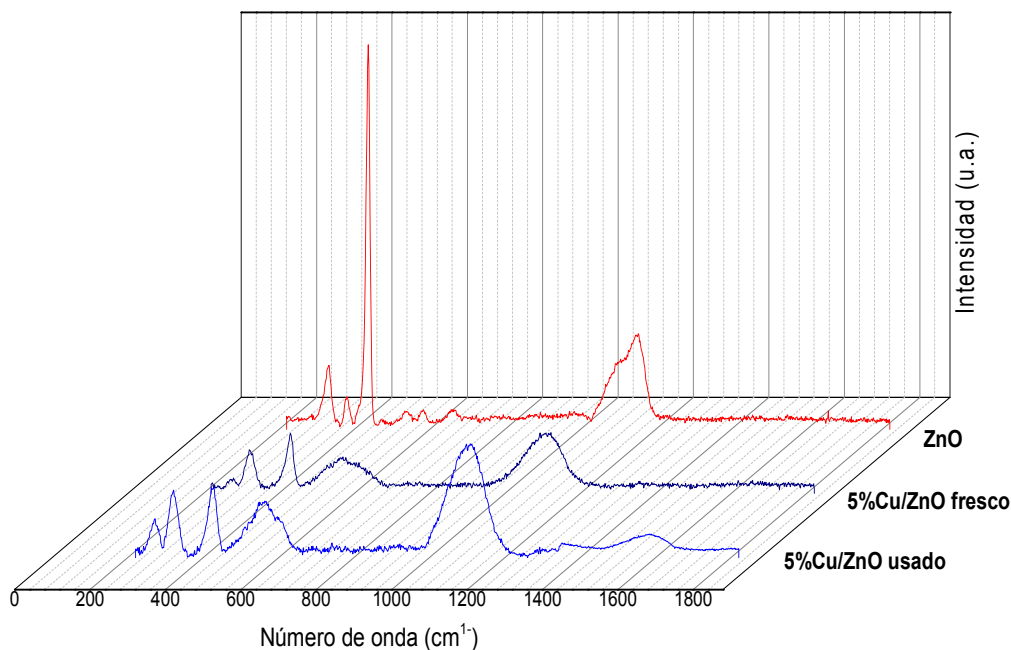
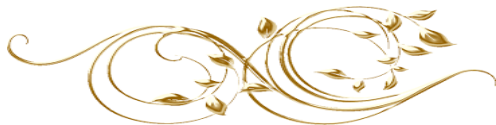


Figura 3.7. Espectro Raman del catalizador (a) ZnO, (b) 5%Cu/ZnO fresco, (c) 5%Cu/ZnO usado.

El ZnO con estructura wurtzita posee 4 átomos por unidad de celda. El ZnO pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 , donde cada uno de sus átomos ocupa un sitio C_{3v} . El ZnO posee 12 modos fonónicos vibracionales, uno que corresponde a la acústica longitudinal (LA), dos de acústica transversal (TA), tres de óptica longitudinal (LO) y seis de óptica transversal [89]. El ZnO que se fue utilizado como soporte en esta investigación muestra 6 modos vibracionales:



- A 333 cm^{-1} el cual correspondiente los procesos multifónicos E_{2H-2L} del ZnO
- A 381 cm^{-1} debida al modo vibracional A_{1T} del ZnO.
- A 437 cm^{-1} debida al modo vibracional de alta frecuencia E_{2H} . Este modo vibracional es característico del ZnO con estructura wurtzita.
- A 584 cm^{-1} la cual puede ser atribuida a los modos vibracionales E_1 (LO) del ZnO
- A 662 cm^{-1} corresponde a los modos vibracionales E_2 a alta frecuencia E_{2H} y a baja frecuencia E_{2L} ($E_{2H}-E_{2L}$) de la estructura cristalina del ZnO
- La banda entre 1027 y 1196 cm^{-1} centrada en 1148 cm^{-1} corresponde a los modos de vibración acústicos A_1 y E_2 del ZnO.

El catalizador 5%Cu/ZnO fresco muestra los mismos modos vibracionales que el ZnO. No se observaron picos correspondientes a especies de cobre.

El catalizador usado 5%Cu/ZnO (Figura 3.7(c)) también muestra las mismas vibraciones que el catalizador fresco y que el ZnO. Sin embargo, en el espectro del catalizador usado también se pudo observar una señal a 1597 cm^{-1} , la cual pertenece a la banda G que corresponde a la hibridación sp^2 del carbono [90]. A 1320 cm^{-1} se revela la presencia de grafito con estructura hexagonal con una hibridación sp^3 , a esta frecuencia en espectroscopia Raman se le conoce como banda D [91]. La presencia de las bandas G y D en el catalizador usado señala que éste contiene residuos de carbono en la superficie, lo que demuestra que el catalizador no fue capaz de oxidar completamente al MP diesel.



3.3.2. Caracterización por espectroscopia Raman dispersiva en el catalizador 3%Ag/ZnO.

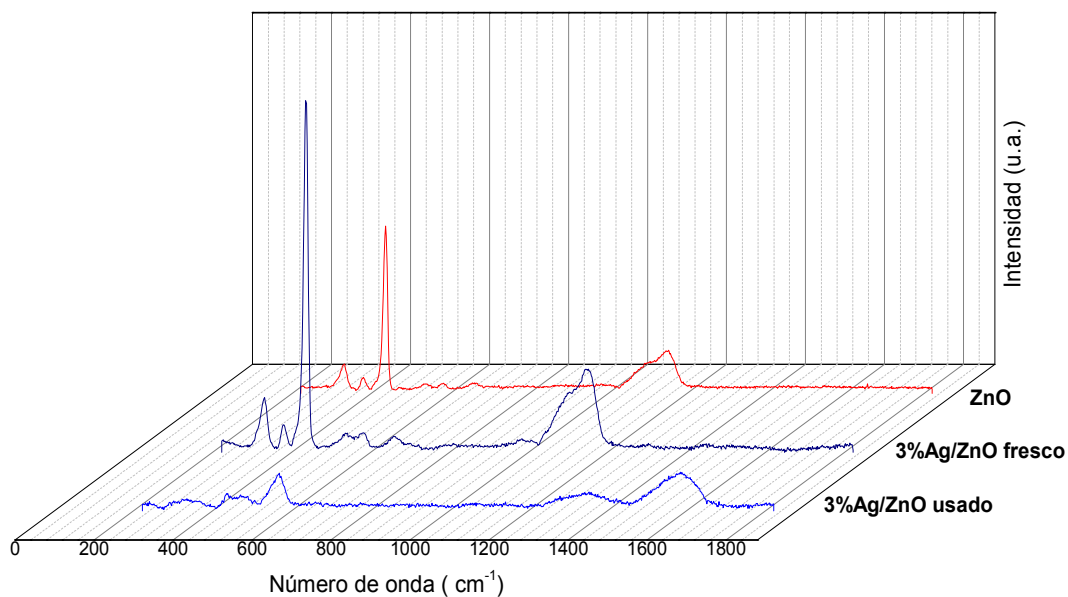
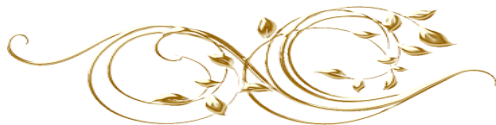


Figura 3.8. Espectro Raman del catalizador (a) ZnO, (b) 3%Ag/ZnO fresco, (b) 3%Ag/ZnO usado.

El espectro Raman del ZnO y del catalizador fresco muestran las siguientes señales:

- A 331 cm^{-1} correspondiente los procesos multifónicos E_{2H-2L} en el ZnO
- A 380 cm^{-1} debida a los modos vibracionales $A_1(\text{TO})$ de la fase cristalina del ZnO.
- A 436 cm^{-1} debida al modo vibracional de alta frecuencia E_{2H} característico del ZnO con estructura wurtzita.
- En 536 correspondiente al modo vibracional $A_1(\text{TO})$ del ZnO
- 580 cm^{-1} el cual se debe a las señales A_1 & $E_1(\text{LO})$ del ZnO
- A 660 cm^{-1} asignada a las vibraciones E_{2H} de alta frecuencia y E_{2L} de baja frecuencia
- La banda entre 1027 y 1196 cm^{-1} centrada en 1148 cm^{-1} corresponde a los modos de vibración acústicos A_1 y E_2 del ZnO.



En el espectro del catalizador usado también se pudieron observar las señales de las bandas G y D las cuales corresponden a la hibridación sp^2 del carbono y a la presencia de grafito con estructura hexagonal con una hibridación sp^3 respectivamente [90-91], lo que indica que el catalizador 3%Ag/ZnO usado contiene residuos de carbono en la superficie del catalizado

3.3.3. Caracterización por espectroscopia Raman dispersiva en el catalizador 1%Au/ZnO

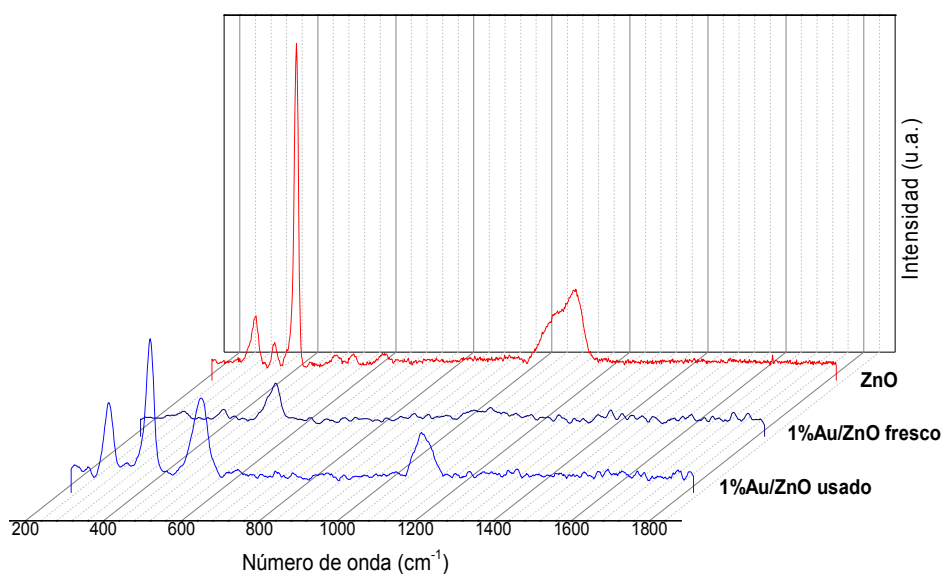
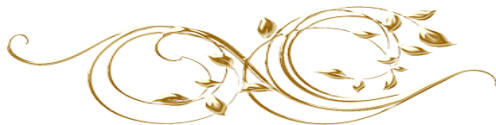


Figura 3.9. Espectro Raman del catalizador (a) ZnO, (b) 1%Au/ZnO fresco, (c) 1%Au/ZnO usado.

La Figura 3.9 muestra el espectro Raman de los catalizadores ZnO, 1%Au/ZnO fresco y después de su uso en los ciclos de oxidación del MP diesel. En el espectro del catalizador fresco se observa lo siguiente:

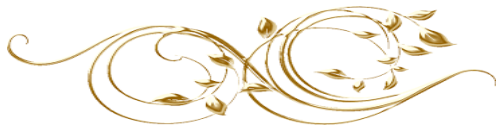
1. Una señal a aproximadamente 569 cm^{-1} la cual corresponde a la superposición de los modos vibracionales $A_1(\text{LO})$ y $E_1(\text{LO})$ del ZnO.



El espectro del catalizador usado aparecen las siguientes señales

1. A 331 cm^{-1} correspondiente los procesos multifónicos E_{2H-2L} en el ZnO
2. A 431 cm^{-1} debida al modo vibracional de alta frecuencia E_{2H} característico del ZnO con estructura wurtzita.
3. A 559 cm^{-1} a los modos vibracionales del ZnO de alta frecuencia E_{2H} y de baja frecuencia E_{2L} .

No se observan señales de bandas D y G que indiquen la presencia de residuos carbonosos en el catalizador después de los ciclos de oxidación del MP diesel.



3.4. Caracterización de los catalizadores por Microscopia Electrónica de Transmisión

Debido a que la reacción de oxidación de MP diésel se llevó a cabo a altas temperaturas (hasta 600°C), es necesario el estudio del posible cambio en la estructura de los catalizadores. Los catalizadores que se estudiaron por Microscopia Electrónica de Transmisión fueron el 3%Ag/ZnO y 1%Au/ZnO.

3.4.1. Caracterización del catalizador 3%Ag/ZnO por Microscopia Electrónica de Transmisión

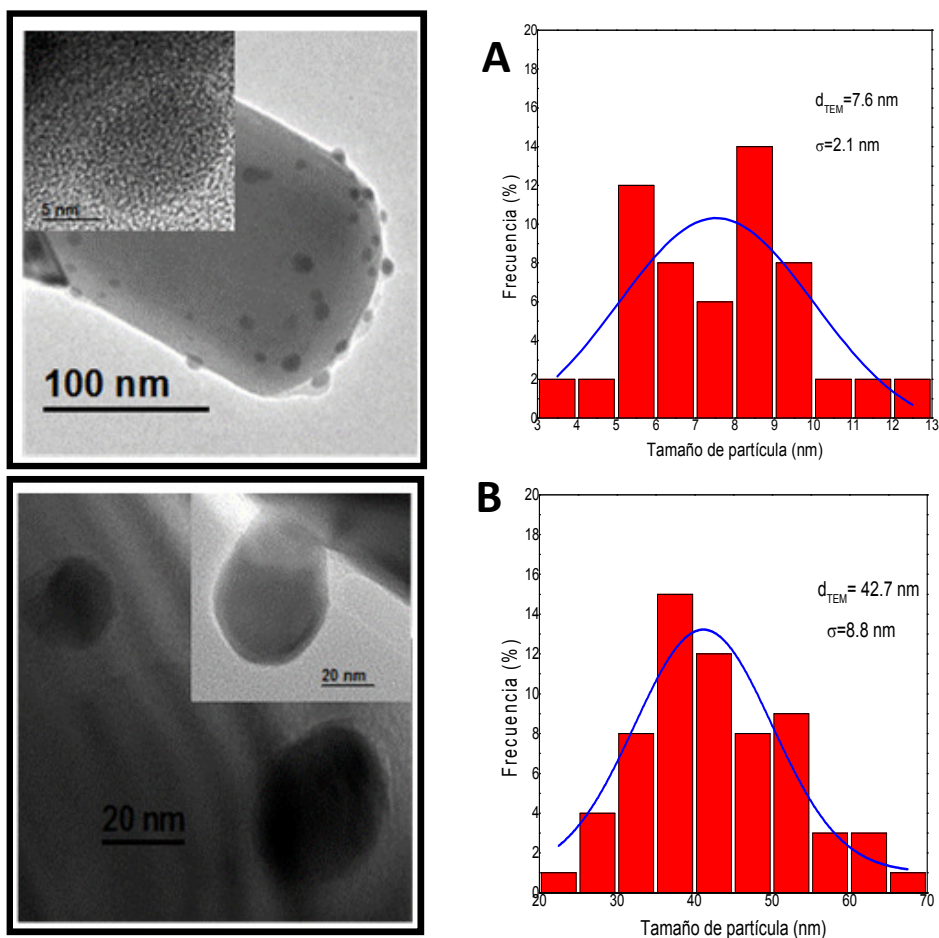
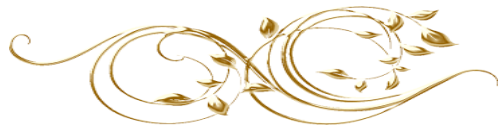


Figura 3.10. Imágenes TEM y Distribución del tamaño de partícula de: (A) catalizador 3%Ag/ZnO fresco, (B) catalizador 3%Ag/ZnO usado.



Las imágenes TEM de los catalizadores frescos muestran la presencia de nanopartículas de Ag altamente dispersas en la superficie del ZnO con un tamaño medio de 7.6 nm. Después de los ciclos de oxidación el tamaño medio de Ag aumenta a 42.7 nm. Esto demuestra que el catalizador no es térmicamente estable.

3.4.2. Caracterización del catalizador 1%Au/ZnO por Microscopia Electrónica de Transmisión

La Figura 3.11 (A) muestra la micrografía del catalizador 1%Au/ZnO fresco y la gráfica de distribución del tamaño de partícula del catalizador.

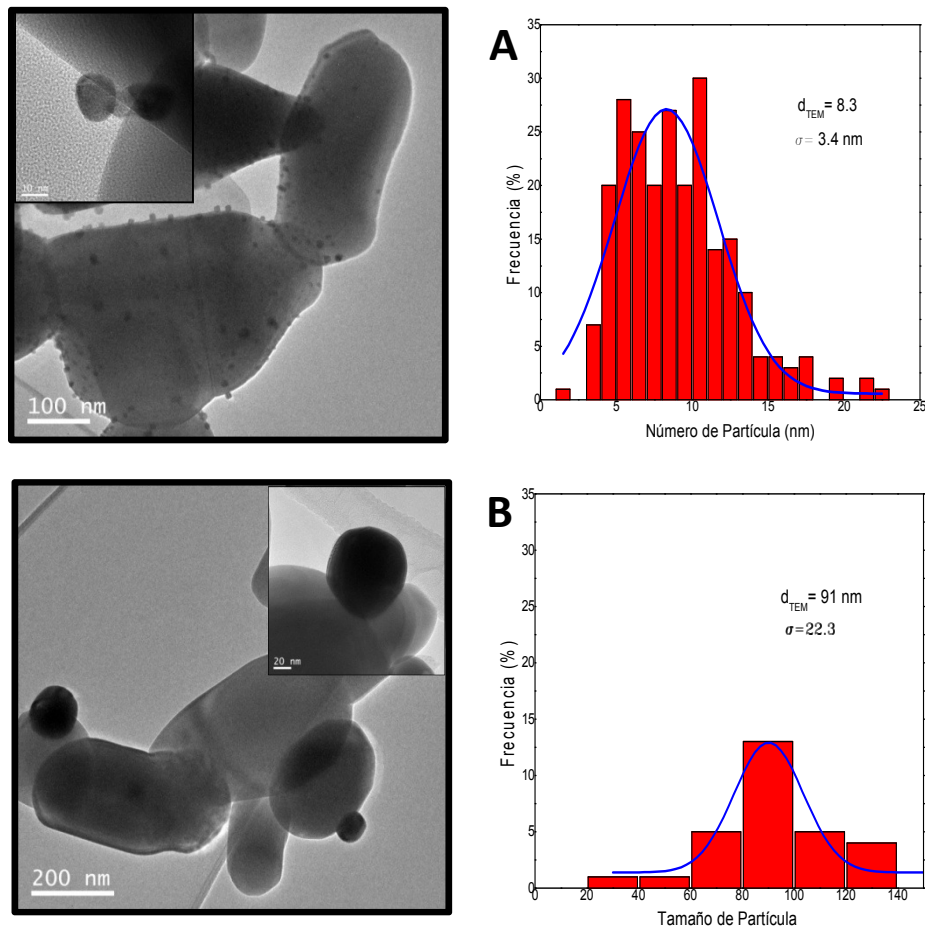
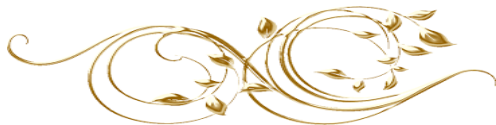


Figura 3.11. Imágenes TEM y Distribución del tamaño de partícula de: (A) catalizador 1%Au/ZnO fresco, (B) catalizador 1%Au/ZnO usado.



Las Micrografías de Transmisión Electrónica y la gráfica de Distribución del tamaño de partícula después de los ciclos de oxidación del catalizador 1%Au/ZnO (Figura 3.11 B) muestran un claro crecimiento del cristal con un promedio de 91 nm, aumentando 11 veces el tamaño del cristal con respecto al del catalizador fresco. Lo anterior indica que las nanopartículas de Au no son térmicamente estables en el catalizador 1%Au/ZnO.

3.5. Caracterización de los catalizadores por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

3.5.1. Caracterización del catalizador 5%Cu/ZnO por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La Figura 3.12 muestra el espectro de reflectancia difusa UV-Vis del ZnO y de los catalizadores 5%Cu/ZnO fresco y después de 6 ciclos de oxidación del MP diésel.

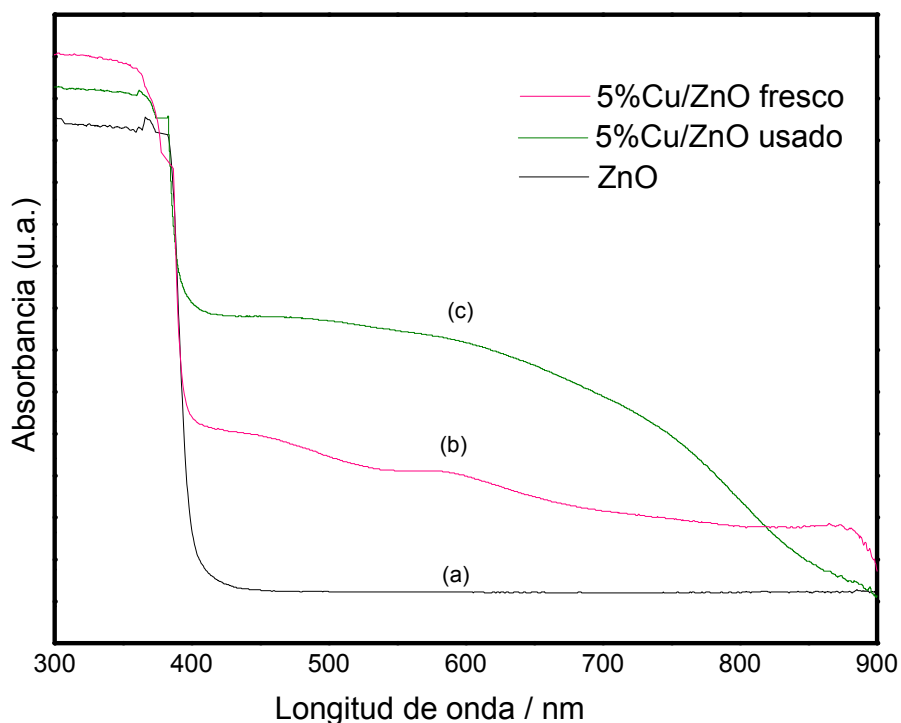
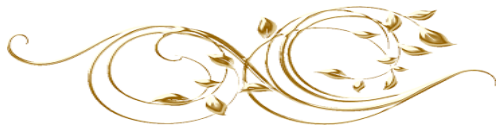


Figura 3.12. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: (a) 5%Cu/ZnO fresco, (b) 5%Cu/ZnO usado.



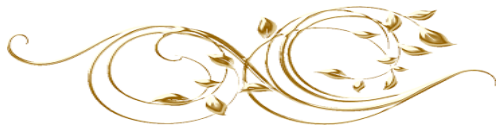
En la Figura 3.12(b) se observa que el catalizador 5%Cu/ZnO fresco presenta las siguientes bandas:

1. La banda entre 200 a 400 nm corresponde al ZnO cristalino [92].
2. Entre 350-510 nm asignada a Cu^{1+} . [93]
3. La banda entre 530-650 nm correspondiente a Cu^0 . [94]
4. Una señal entre 600 nm y 800 nm la cual ha sido asignada a Cu^{2+} . [93,95]

El espectro de reflectancia difusa UV-Vis del catalizador 5%Cu/ZnO usado (Figura 3.12 (c)) presentó las siguientes señales:

1. Se observa un incremento de la intensidad de la señal asignada a Cu^{1+} (entre 350-510 nm).
2. La intensidad de la señal asignada a Cu^0 (entre 530-650 nm) disminuyó
3. La intensidad de la señal asignada a Cu^{2+} (entre 600-800 nm) disminuyó.

No se observaron cambios en el valor del band gap del ZnO.



3.5.2. Caracterización del catalizador 3%Ag/ZnO por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La Figura 3.13 muestra el espectro de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores ZnO y 3%Ag/ZnO fresco y usado.

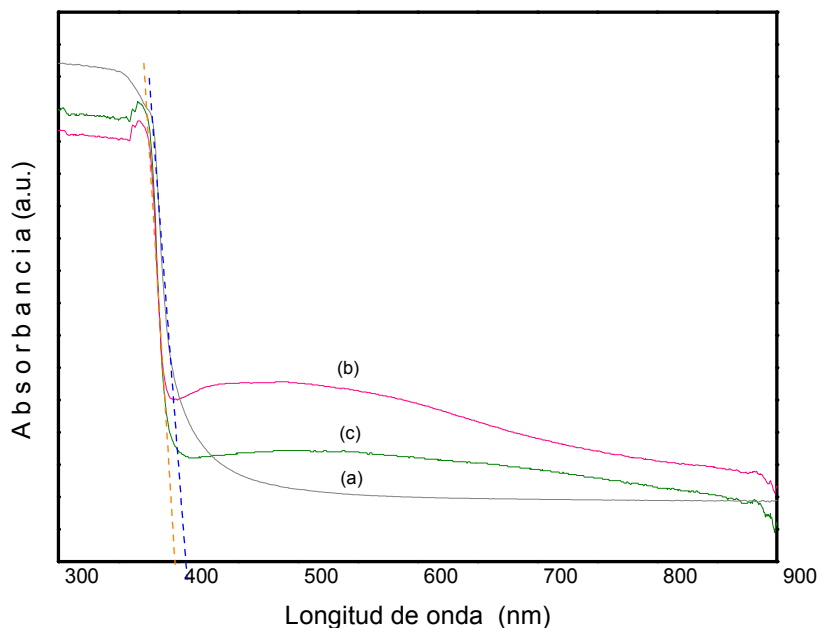


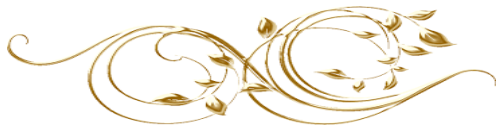
Figura 3.13. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de: (a) ZnO, (b) 3%Ag/ZnO fresco y (c) 3%Ag/ZnO después de los ciclos de oxidación (usado).

El espectro del catalizador fresco muestra las siguientes señales:

1. La señal entre 200 y 400 nm la cual corresponde al ZnO cristalino
2. De 400 a 600 nm, la cual es atribuida a la transición plasmónica $n-\sigma^*$ de grupos Ag_n . [96]

Después de los ciclos de oxidación:

1. La banda entre 400 a 600 nm disminuye fuertemente, lo que podría indicar la presencia de más especies Ag^{1+} .



2. La banda correspondiente al ZnO cristalino permanece constante.

De la Figura 3.13 también se observa que la absorción del ZnO en 400 nm corresponde a un band gap de 2.9 eV. La absorción del catalizador 3%Ag/ZnO se localiza en 390 nm, es decir, se recorrió hacia longitudes de onda menores con respecto al del ZnO. Se cree que el corrimiento ocurrió debido a la transferencia electrónica de las nanopartículas de Ag hacia el soporte ZnO. Dicha transferencia electrónica resultaría en la ausencia de electrones en Ag y el enriquecimiento de estos en el soporte, lo que produce un corrimiento hacia longitudes de onda menores en comparación con la banda de absorción del ZnO.

3.5.3. Caracterización del catalizador 1%Au/ZnO por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

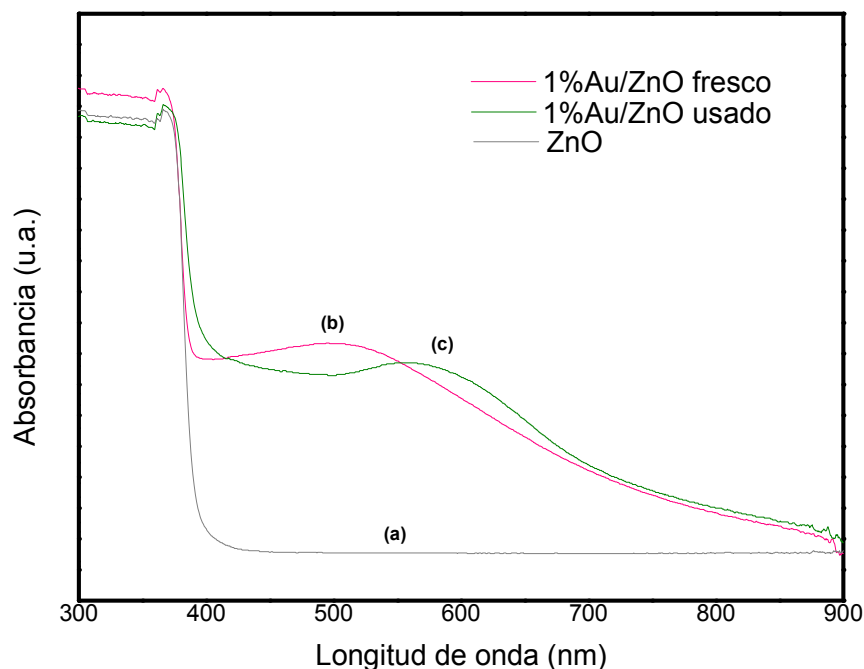
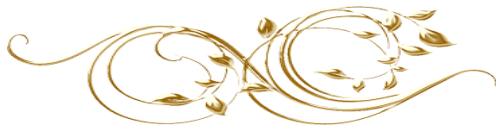


Figura 3.14. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de: (a)ZnO, (b) 1%Au/ZnO fresco y (c) 1%Au/ZnO después de los ciclos de oxidación del MP diésel.



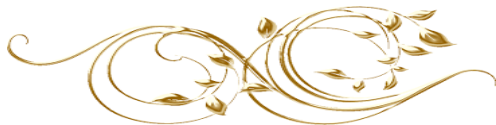
La Figura 3.14 presenta los espectros de reflectancia difusa UV-Vis obtenidos del catalizador 1%Au/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diésel. En la Figura 3.14 (b) se puede observar lo siguiente:

1. La banda entre 200 y 400 nm la cual corresponde al ZnO cristalino.
2. La banda de resonancia plasmónica superficial entre 400 y 600 nm, centrada en 503 nm la cual es característica de partículas de Au nanocristalinas (diámetro < 2 nm). Esta banda es atribuida a las oscilaciones colectivas de la banda de conducción electrónica inducida por la radiación electromagnética [97].

Después de los ciclos de oxidación se observa lo siguiente:

1. El máximo de la banda entre 400 a 600 nm muestra un desplazamiento hacia el rojo centrada en 562 nm. Este desplazamiento puede ser debido a un crecimiento de las nanopartículas de Au en la superficie del catalizador [98]. El aumento en el tamaño de partícula causa una disminución de la cuantización de la oscilación del plasmón superficial resultando en un corrimiento de la banda hacia longitudes de onda mayores.

De la Figura 3.14 también se observa que el band gap del ZnO en el catalizador 1%Au/ZnO usado se mueve hacia longitudes de onda mayores con respecto al blanco, este efecto es contrario a lo que pasó con el catalizador 3%Ag/ZnO. Este corrimiento se debe a la transferencia de electrones del ZnO hacia las nano-partículas de Au lo que resultaría en una superficie de Au con mayor densidad electrónica en el catalizador usado.



3.6. Caracterización de los catalizadores por espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

3.6.1 Caracterización del catalizador 5%Cu/ZnO por espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X

Debido a que las energías de enlace de las especies Cu^0 y Cu^{1+} tienen valores muy cercanos (932.7 eV y 932.4 eV respectivamente) y difieren aproximadamente 1.4 eV por debajo de las energías de los iones de Cu^{2+} no se puede tener la certeza de un resultado confiable mediante espectroscopia XPS. Por lo tanto, ya que es imprescindible conocer el estado de oxidación de la especie activa, se monitorearon las emisiones Auger L_3VV del catalizador 5%Cu/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel. El parámetro Auger (α_A) está definido como:

$$\alpha_A = hv + (BE_{\text{Cu}2p_{3/2}} - BE_{\text{Cu}L_3\text{VV}})$$

Dónde:

- hv es la energía del fotón incidente (1253.6 eV)
- $BE_{\text{Cu}2p_{3/2}}$ y $BE_{\text{Cu}L_3\text{VV}}$ son las energías de enlace del fotoelectrón $\text{Cu}2p_{3/2}$ y la emisión Auger L_3VV , respectivamente.

En la Figura 3.15 se muestra el espectro Auger CuL_3VV del catalizador fresco reducido y después de 6 ciclos de oxidación

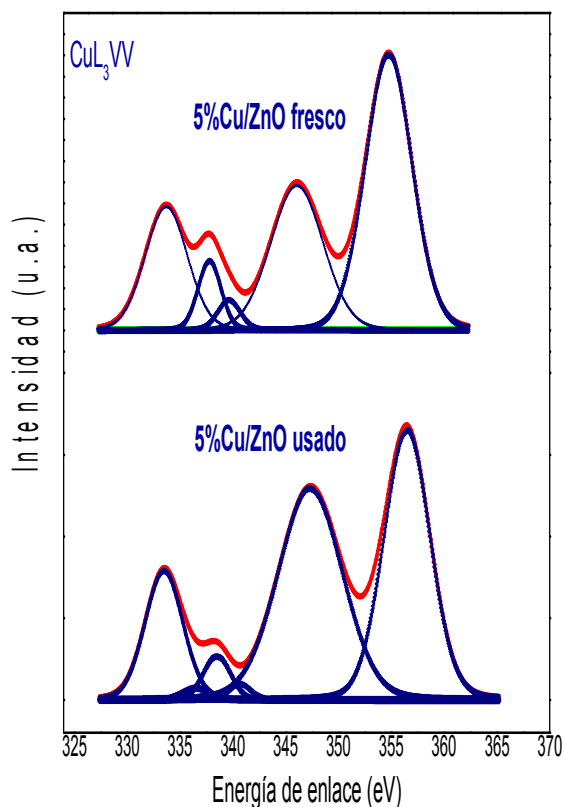
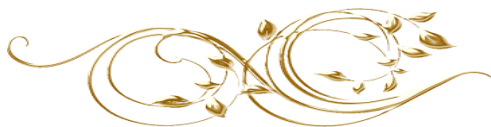


Figura 3.15. Transición Auger CuL_3VV del catalizador 5%Cu/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación de MP diesel.

Los valores de α_A , las energías de enlace de $\text{Cu}2p_{3/2}$ y $\text{Zn}2p_{3/2}$, así como la proporción atómica Cu/Zn se encuentran en la Tabla 3.1

Tabla 3.1. Energías de enlace (eV) y proporción Cu/Zn en la superficie del catalizador 5%Cu/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel

Catalizador	$\text{Zn}2p_{3/2}$	$\alpha_A(\text{eV})$	Cu/Zn
5%Cu/ZnO fresco	932.7	1020.82	0.46
		1849.2	
5%Cu/ZnO usado	934.1	1022.64	0.13
		1849.1	
		1851.1	

*El paréntesis representa el porcentaje del área bajo la curva de cada compuesto.

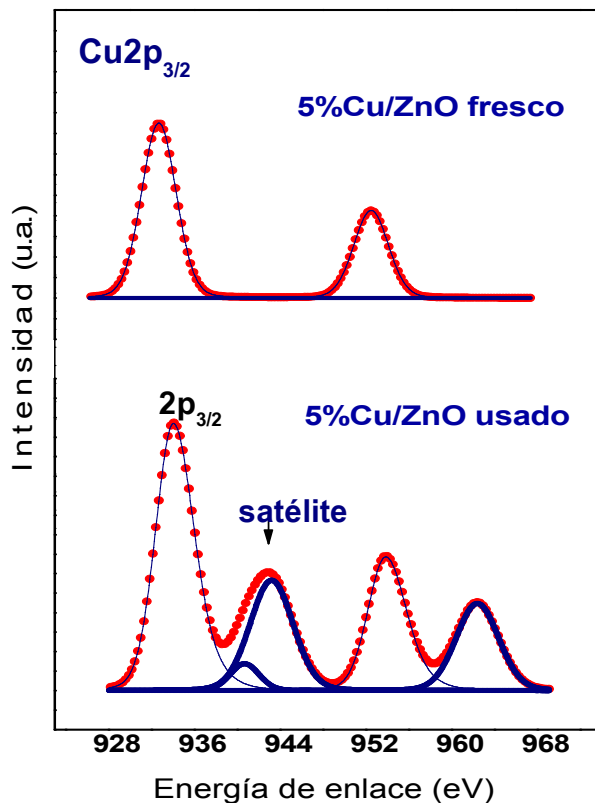
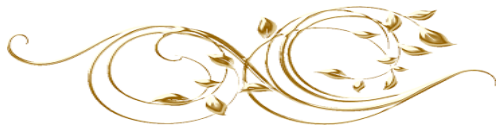


Figura 3.16 Espectro XPS $\text{Cu}2p_{3/2}$ del catalizador 5%Cu/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel.

El catalizador fresco reducido 5%Cu/ZnO muestra una energía de enlace de $\text{Cu}2p_{3/2}$ de 932.7 eV (Figura 3.16). Este valor, aunado a la ausencia de líneas satélite alrededor de 941 eV excluye la presencia de iones Cu^{2+} . Es decir, las especies de cobre pueden ser ya sea Cu^0 y/o Cu^{1+} . El espectro Auger L_3VV sugiere que Cu^0 y/o Cu^{1+} están presentes en el catalizador, aunque la fase dominante es Cu^0 . Por otra parte, el catalizador después de seis ciclos de oxidación presenta una energía de $\text{Cu}2p_{3/2}$ de 934.1 eV con una intensa banda satélite, lo que indica que el cobre se encuentra en estado oxidado CuO . Este hecho es confirmado por el pico Auger L_3VV a 1851.1 eV con una contribución menor en 1849.1 eV que indica que la mayoría de especies de CuO coexisten con una proporción menor de Cu^{1+} .

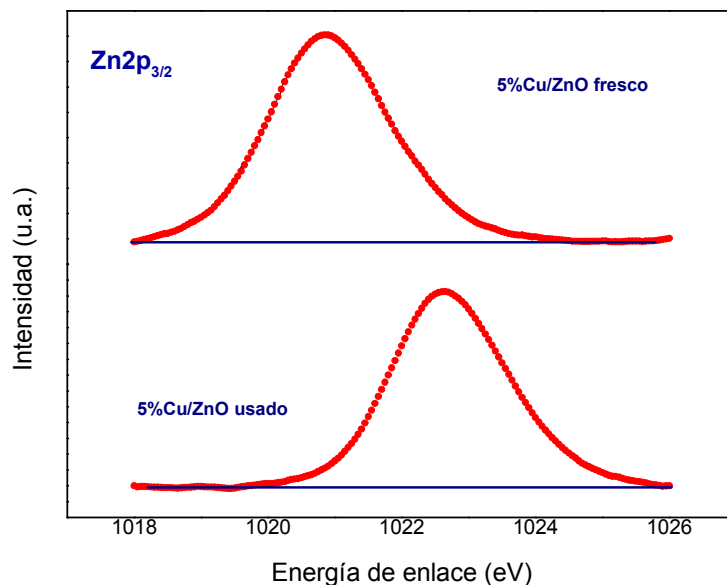
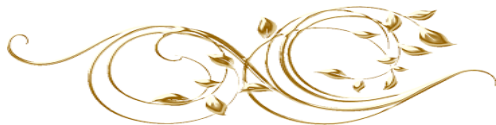


Figura 3.17 Espectro XPS Zn_{2p_{3/2}} del catalizador 5%Cu/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel.

La Figura 3.17 muestra el espectro XPS de la región Zn_{2p_{3/2}} de los catalizadores 5%Cu/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación de MP diesel. La energía de enlace en 1020.82 eV en el catalizador fresco corresponde a la presencia de Zn⁰. Por otra parte, en el catalizador usado se muestra la presencia de un pico en 1022.64 eV que corresponde a la presencia de ZnO el cual se pudo haber formado durante los ciclos de oxidación del MP diesel.

Además, la proporción Cu/Zn fue calculada para las 2 muestras (Tabla 3.1). Se puede observar que la proporción Cu/Zn de la superficie es de 0.46 para el catalizador fresco, el cual disminuye abruptamente hasta un valor de 0.13 después de 6 ciclos de oxidación. Estos resultados sugieren la sinterización de las nano-partículas de Cu durante la oxidación de MP diesel.



3.6.2. Caracterización del catalizador 3%Ag/ZnO por espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X

El catalizador 3%Ag/ZnO fue estudiado antes y después de los ciclos de reacción de oxidación del MP diésel por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Los resultados se pueden observar en la Figura 3.18 y la Tabla 3.2.

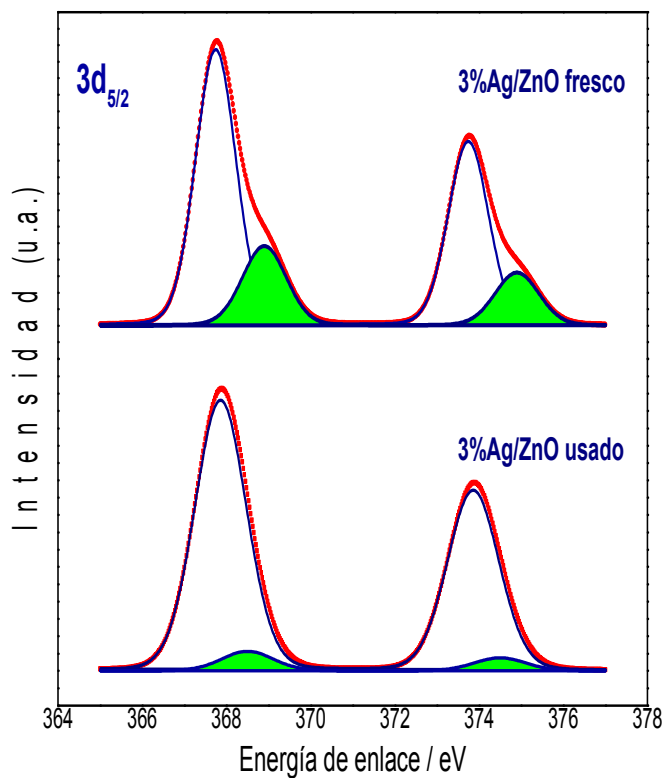


Figura 3.18. Espectro fotoelectrónico de Rayos-X Ag3d_{5/2} del catalizador 3%Ag/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diésel.

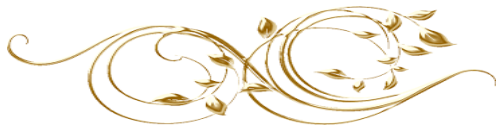


Tabla 3.2. Energías de enlace (eV) y proporción Ag/Zn en la superficie del catalizador antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel

Catalizador	Ag3d _{5/2} *	Zn2p _{3/2}	O1s	Ag/Zn
3%AgZnO fresco	367.3 (80)	1021.7	5301(81)	0.26
	368.3 (20)		531.8 (19)	
3%AgZnO usado	367.2 (91)	1021.7	530.1 (82)	0.17
	368.4 (9)		531.9 (18)	

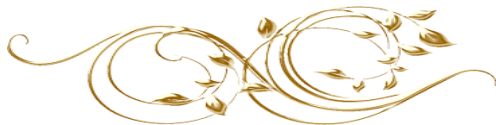
*El porcentaje del área del pico está representado entre paréntesis

El espectro XPS del catalizador fresco muestra lo siguiente:

Se observan valores de energía de enlace de 367.7 y 368.9 eV los cuales corresponden a las especies Ag₂O y Ag⁰ respectivamente [99]. Después de los ciclos de oxidación, la especie Ag⁰ disminuye considerablemente a la par del aumento de la especie Ag⁺ (Tabla 3.2)

Por otra parte, la deconvolución de la señal de O 1s en los catalizadores fresco y usado muestran valores de energía de enlace en 530.1 eV con una contribución del 81% en el catalizador el cual corresponde al oxígeno en la red cristalina del ZnO; y en 531.8 eV con porcentaje de área de 19% atribuido a la existencia de los grupos hidroxilos en la superficie del catalizador .

La proporción Ag/Zn en el catalizador usado disminuyó a casi la mitad del catalizador fresco, lo que indica que las partículas de plata se sinterizaron debido a las condiciones fuertes de oxidación a la cual se llevó a cabo la reacción. Estos resultados concuerdan con la espectroscopia TEM, la cual muestra un crecimiento medio de cristal de 7.6 a 42.7 nm.



3.6.3. Caracterización del catalizador 1%Au/ZnO por espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X

Las propiedades electrónicas de las nanopartículas de Au soportadas en ZnO fueron estudiadas antes y después de los ciclos de oxidación del MP diésel por espectroscopia XPS. Los resultados se muestran en la Figura 3.19 y Tabla 3.3.

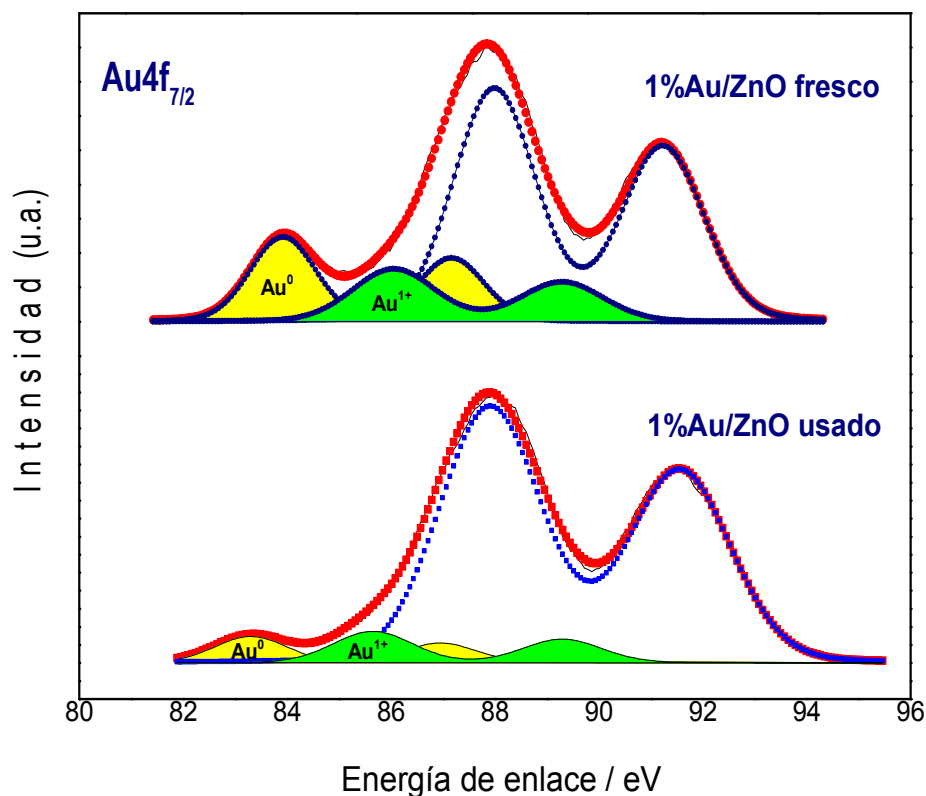


Figura 3.19. Espectro XPS Au_{4f_{7/2}} del catalizador 1%Au/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diésel.



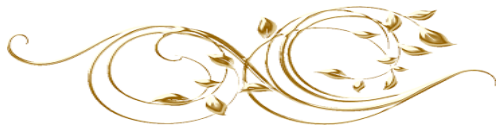
Tabla 3.3. Energías de enlace de $Au4f_{7/2}$ (eV) y proporción atómica Au/Zn en la superficie del catalizador 1%Au/ZnO antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel.

Catalizador	Au $4f_{7/2}$ *	Cl $2p_{3/2}$	Zn $2p_{3/2}$	O $1s$	Cl/Zn	Au/Zn
1%Au/ZnO fresco	83.4 (19)	198.8	1021.5	530.4	0.146	0.190
	85.6 (15)					
	88.0 (66)					
1%Au/ZnO usado	83.3 (6)	198.8	1021.5	530.3	0.089	0.181
	85.6 (8)					
	87.9 (86)					

*El porcentaje del área del pico está representado entre paréntesis

El catalizador 1%Au/ZnO fresco muestra valores de energía de enlace en 83.4, 85.6 y 88.0 eV, las cuales corresponden a los estados de oxidación Au^0 , Au^{1+} y Au^{3+} respectivamente [99]. Por otro parte, el catalizador usado, muestra los mismos valores de energía de enlace que el catalizador fresco, lo que indica que no hubo cambio en los estados de oxidación del después de los ciclos de reacción. Sin embargo, los porcentajes de Au^0 y Au^{1+} disminuyen después de los ciclos de oxidación.

En la Tabla 3.3 se observa la relación atómica Au/Zn calculada para la muestra fresca la cual muestra un valor de 0.190, después de los ciclos de oxidación tiene un valor de 0.181. Estos resultados indicarían que las especies de oro no crecieron durante los ciclos de oxidación del material particulado. No obstante, las micrografías del catalizador 1%Au/ZnO usado muestran que las partículas crecieron de manera considerable después de los ciclos de reacción, esto puede deberse a que el crecimiento de los cristales de Au estuvo acompañado del crecimiento del soporte ZnO.



3.7. Resultados de los análisis de números de centros ácidos y básicos

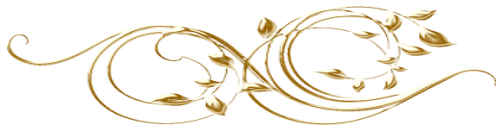
Tabla 3.4. Análisis del número de centros ácidos y básicos de los catalizadores

Catalizador	sitios ácidos $\cdot 10^{11} / g \text{ cat}$	sitios básicos $\cdot 10^{11} / g \text{ cat}$
ZnO	5.4	200
5%Cu/ZnO	2.6	7790
5%Ag/ZnO	4.7	1500
1%Au/ZnO	4.3	220

La Tabla 3.4 muestra los resultados del análisis de los números de sitios ácidos y básicos de los catalizadores estudiados en esta investigación. De la Tabla 3.4 se pueden realizar las siguientes observaciones para los metales del grupo IB (Cu, Ag y Au) soportados en ZnO:

- El ZnO presenta una mayor cantidad de sitios básicos en comparación con los sitios ácidos en el catalizador.
- El número de sitios ácidos en los catalizadores frescos Cu, Ag y Au soportados en ZnO muestra una disminución en comparación con el blanco (ZnO), esto probablemente debido a la sinterización de los catalizadores. Este enunciado está respaldado por la espectroscopia TEM, la cual muestra el crecimiento de las partículas en los catalizadores estudiados.
- El número de sitios básicos en los catalizadores Cu, Ag y Au soportados en ZnO es mayor a los del blanco, probablemente debido a que los electrones deslocalizados en la superficie de las especies metálicas de estos catalizadores actuaron como sitios básicos de Lewis.

El número de centros ácidos y básicos no influyó en la actividad de los metales soportados en ZnO en la reacción de MP diesel.



3.8. Caracterización de los catalizadores por su actividad en la oxidación del MP diesel

3.8.1. Actividad en la oxidación del MP diésel en el catalizador 5%Cu/ZnO

Para el estudio de la actividad del catalizador 5%Cu/ZnO en la oxidación del MP diésel se investigó preliminarmente la actividad de Cu metálico en forma de limaduras (Química Mercurio 99.8%), Zn metálico en forma de limaduras (Química Mercurio 99.8%), CuO y ZnO (Baker 99.9 %). Este estudio se llevó a cabo con el fin de determinar la naturaleza de los sitios activos y de las interacciones entre el Cu y el ZnO durante el proceso de oxidación del MP diésel.

Las curvas de la evolución de la producción del CO₂ en función de la temperatura de oxidación del MP, permiten determinar la T_{MAX} (temperatura a la cual se observa la máxima producción de CO₂).

La Tabla 3.5 muestra las T_{MAX} de oxidación del MP diésel en los materiales estudiados.

Tabla 3.5 T_{MAX} de los materiales estudiados conteniendo Cu

Material	T _{MAX} (°C)
Limaduras de cobre	250
Limaduras de zinc	300
CuO	No es activo
ZnO	No es activo

La Figura 3.20 muestra la evolución de la producción de CO₂ en función de la temperatura de oxidación del MP diésel en el catalizador 5%Cu/ZnO. Las evoluciones de CO₂ características durante cada ciclo de oxidación se discuten a continuación:

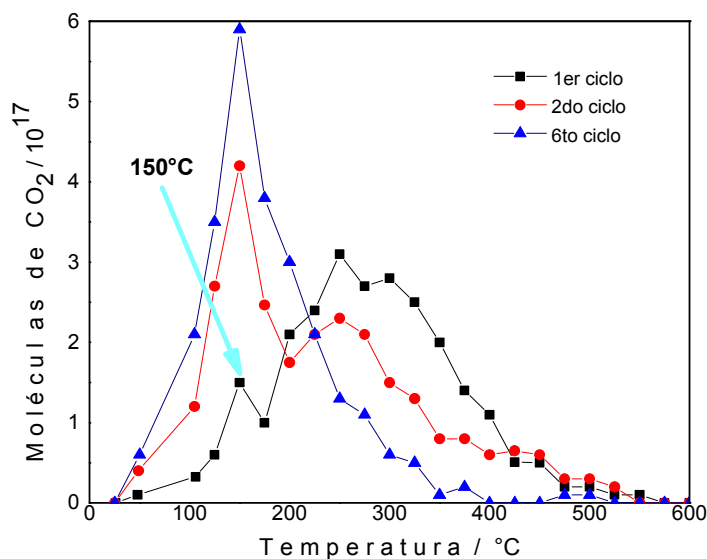
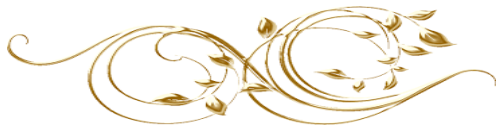
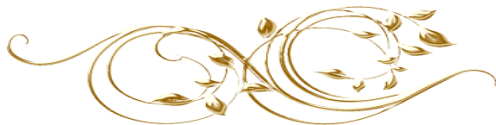


Figura 3.20. Evolución de las moléculas de CO₂/g catalizador en función de la temperatura de oxidación de MP diésel catalizada por 5%Cu/ZnO.

En el primer ciclo de oxidación se observa lo siguiente:

La curva de evolución de CO₂ muestra una señal ancha entre 200-500°C, la cual puede ser asignada al solapamiento de dos señales: una a 250°C debida a la oxidación del MP en los sitios de Cu⁰ (Tabla 3.5), otra señal a 300°C la cual es asignada a la oxidación del MP diésel en los sitios de Zn⁰ (Tabla 3.5). Es importante observar una señal que aparece aproximadamente a 150°C. Esta señal no fue detectada durante la oxidación del MP en los catalizadores no soportados (limaduras de cobre, limaduras de zinc, CuO, ZnO), Ahora bien, el análisis del catalizador reducido fresco 5%Cu/ZnO determinado por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis y por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X, revelan la presencia de las especies Cu⁰, Cu¹⁺ y Cu²⁺. Sin embargo, la señal de producción de CO₂ a 150°C no puede relacionarse con la oxidación del MP en los sitios de Cu⁰ o Zn⁰ debido a que éstos sitios presentan actividad a mayor temperatura (250°C y 300°C respectivamente). Esta señal tampoco puede deberse a la oxidación de MP en los sitios catalíticos Cu²⁺ y Zn²⁺ presentes en CuO y el ZnO, ya que estos materiales son

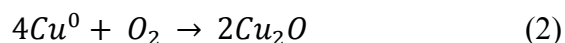
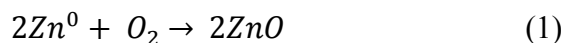


inactivos para la reacción. Por lo tanto, se asigna la señal de CO₂ a 150 °C a la oxidación de MP en los sitios Cu¹⁺ presentes en el catalizador fresco reducido.

Durante el segundo ciclo de oxidación:

La intensidad de la señal de la evolución de CO₂ a 150°C, atribuida a la oxidación de MP catalizada por Cu¹⁺ incrementa fuertemente conforme avanzan los ciclos de reacción (Figura 3.20), lo que sugiere un incremento gradual de las especies de Cu¹⁺ en la superficie del catalizador.

Los picos de la evolución de CO₂ detectados en el primer ciclo a 250°C y 300°C (debido a la oxidación de MP catalizada por los sitios de Zn⁰ y Cu⁰ respectivamente) disminuyen gradualmente debido a la oxidación del zinc metálico y del cobre metálico en la superficie del catalizador, de acuerdo a las reacciones 1 y 2.



La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) demostró la presencia de Zn⁰ en el catalizador fresco y de ZnO en el catalizador usado, lo que indica la oxidación del metal durante los ciclos de oxidación de MP diesel. Por otra parte, de la ecuación 2 se puede observar que la concentración de las especies de Cu¹⁺ en la superficie del catalizador incrementa a expensas de Cu⁰ conforme avanzan los ciclos de oxidación, incrementando la intensidad de la señal de la producción de CO₂ a 150 °C y disminuyéndola a 250°C. Este hecho está respaldado por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis y espectroscopia XPS. Los valores calculados de la energía libre de Gibbs muestran que las reacciones 1 y 2 son espontáneas para el intervalo de temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción (Figura 3.21).

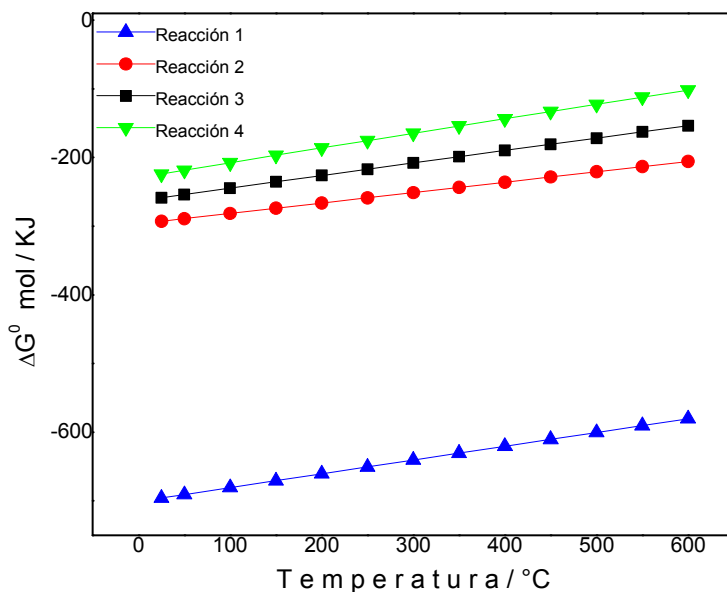
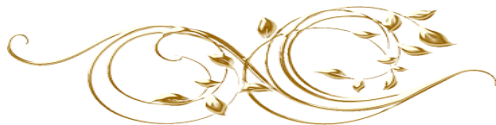
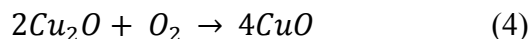
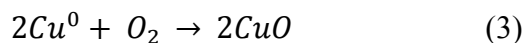
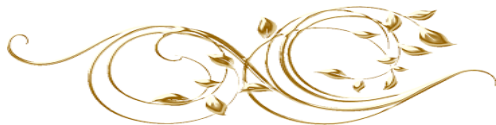


Figura 3.21. Valores calculados de ΔG^0 para las reacciones : (1) $2Zn^0 + O_2 \rightarrow 2ZnO$
(2) $4Cu^0 + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$; (3) $2Cu^0 + O_2 \rightarrow 2CuO$; (4) $2Cu_2O + O_2 \rightarrow 4CuO$.

Se debe tomar en cuenta que las especies Cu^0 y Cu^{1+} pueden ser oxidadas a Cu^{2+} de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los valores de ΔG^0 para las reacciones 3 y 4 (Figura 3.21) sugieren que ambas pueden llevarse a cabo espontáneamente en el intervalo de temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción de oxidación de MP diésel. Sin embargo, como los resultados presentados anteriormente indican, la fracción de Cu^{1+} que se oxidó a Cu^{2+} (Reacción 4) en el catalizador 5%Cu/ZnO es muy pequeña, ya que los iones Cu^{1+} son muy estables en las condiciones de oxidación de este estudio.



Ahora bien, la actividad a 150°C se atribuye a la presencia de Cu^{1+} la cual incrementa conforme avanzan los ciclos de oxidación del MP diesel. Para explicar la gran estabilidad de los iones Cu^{1+} en el catalizador se debe introducir el efecto del valor de la **función de trabajo** (work function en inglés).

La función de trabajo de un material, está definido como la energía necesaria para mover un electrón del nivel de Fermi al nivel de vacío (Figura 3.22).

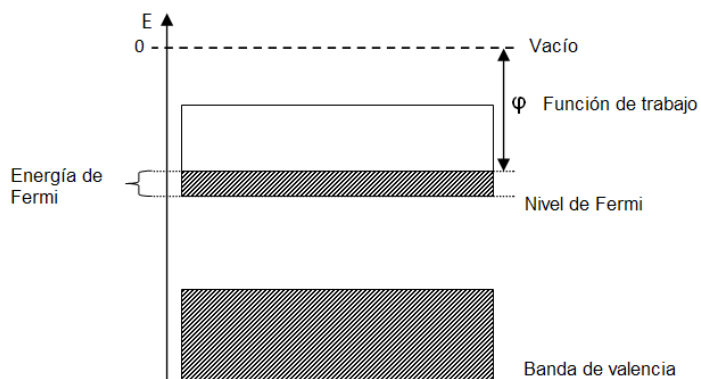


Figura 3.22. Esquema de la función de trabajo.

La Tabla 3.6 muestra los valores de la función trabajo para las distintas especies estudiadas en este trabajo de investigación, así como los valores de afinidad electrónica.

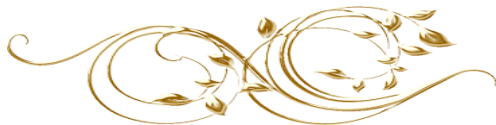


Tabla 3.6. Valores de la función de trabajo y afinidad electrónica de las especies activas en los catalizadores soportados en ZnO.

Especie activa	Work function (eV)	Afinidad electrónica (eV)
Cu ¹⁺	5.3	1.22
Ag ⁰	4.3	1.30
Au ⁰	4.9	2.37
Soporte ZnO	4.5	

Generalmente, cuando un metal y un semiconductor con diferentes valores de función de trabajo se combinan, se forma una barrera (barrera de Schottky), donde hay una transferencia electrónica del material con la menor función de trabajo, al material de mayor función de trabajo. La barrera de Schottky debe ser lo más pequeña posible para que la transferencia electrónica entre el semiconductor y el metal sea eficaz. La barrera de Schottky es una barrera de energía potencial para los electrones formados por el contacto entre un metal y un semiconductor.

Retomando al catalizador 5%Cu/ZnO, la energía de Fermi de Cu es menor a la del ZnO debido a que Cu posee un valor de la función de trabajo mayor, por lo tanto, los electrones del nivel de Fermi de ZnO se transferirán al nivel de Fermi del Cu hasta que los dos niveles logren el equilibrio y se forme un nuevo nivel de Fermi. A este fenómeno se le conoce como alineamiento de bandas y se ilustra en la Figura 3.23.

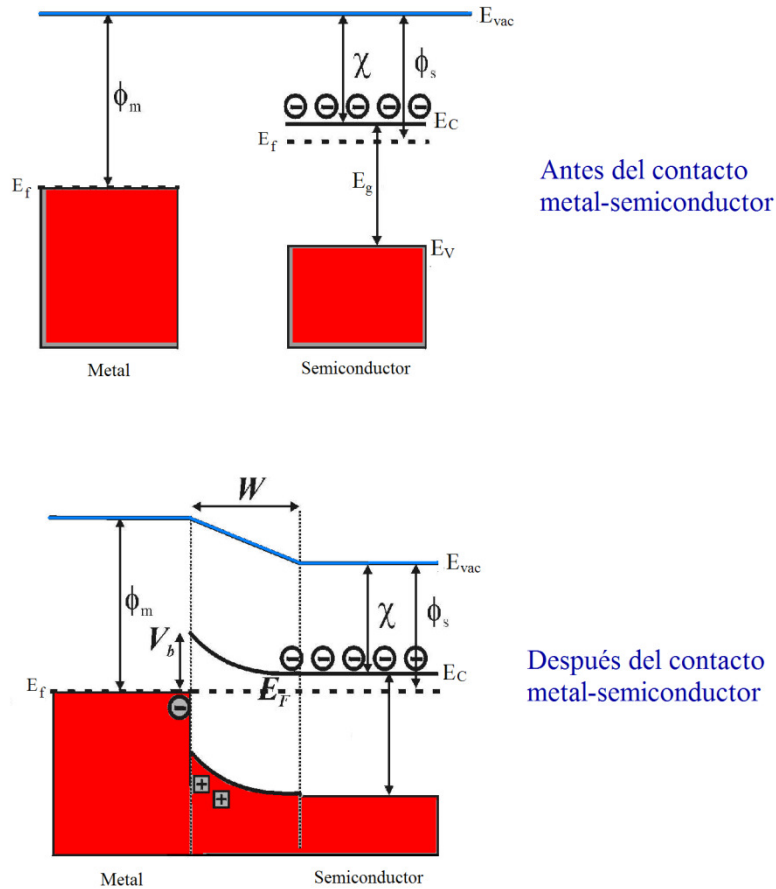
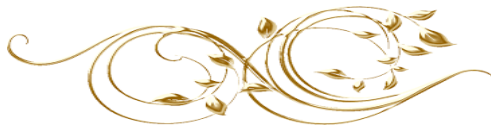
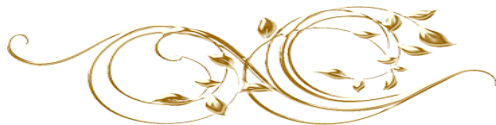


Figura 3.23. Alineamiento de bandas entre un metal y un semiconductor. Donde E_f es el nivel de Fermi; E_c , banda de conducción; E_v , banda de valencia; E_{vac} , energía de vacío; Φ_m , función trabajo del metal; Φ_s , función trabajo del semiconductor; V_b , barrera de Schottky y χ es la afinidad electrónica.

Ahora bien, Nakatsuji y colaboradores [100] realizaron un estudio de cálculos teóricos de la estabilidad de adsorción de las especies de oxígeno en los metales del grupo IB (Cu, Ag y Au). El grupo de investigación encontró que el oxígeno se adsorbe en los sitios Cu^0 donde su electrón $4s^1$ se transferirá a la molécula de oxígeno para formar un ion superóxido. Sin embargo, Nakatsuji demostró que la estabilidad del ion superóxido



adsorbido en Cu^0 no es tan fuerte debido a que por la cercanía de sus átomos, las especies Cu^0 se oxidan muy fácilmente a CuO . Esta es la razón por la cual a pesar de la transferencia electrónica de ZnO a los sitios Cu^0 , la señal debida a Cu^0 desaparece a partir del segundo ciclo de reacción. Esto no pasa con los sitios Cu^{1+} que se encuentran en la interfase del catalizador, puesto que la transferencia electrónica de ZnO da una fuerte estabilidad a las especies Cu^{1+} para generar iones superóxido, los cuales son los responsables de la eliminación del MP diésel a 150°C .

Es importante mencionar, que debido a los resultados de la caracterización por espectroscopia Auger se pudo determinar que en la superficie del catalizador 5% Cu/ZnO existen sitios catalíticos dipolares formado entre la especie activa Cu^{1+} y la especie no activa Cu^{2+} .

De acuerdo con la teoría de alineación de bandas y transferencia electrónica, el mecanismo propuesto de estabilización de los iones Cu^{1+} se presenta en la Figura 3.24

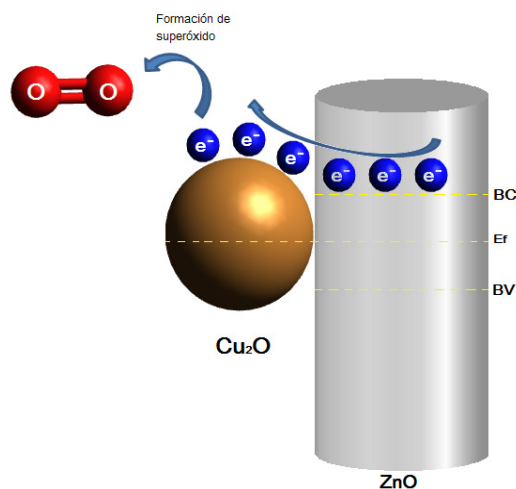
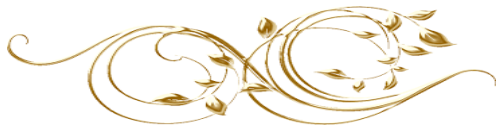


Figura 3.24. Transferencia electrónica entre Cu_2O y ZnO .



3.8.2. Actividad en la oxidación del MP diésel en el catalizador 3%Ag/ZnO

La Figura 3.25 muestra la evolución de CO_2 en función de la temperatura durante el 1º, el 2º y el 6º ciclo oxidación del MP diésel. En esta figura se observa que durante los 6 ciclos de oxidación, el catalizador no presenta actividad para la reacción de oxidación de MP diesel.

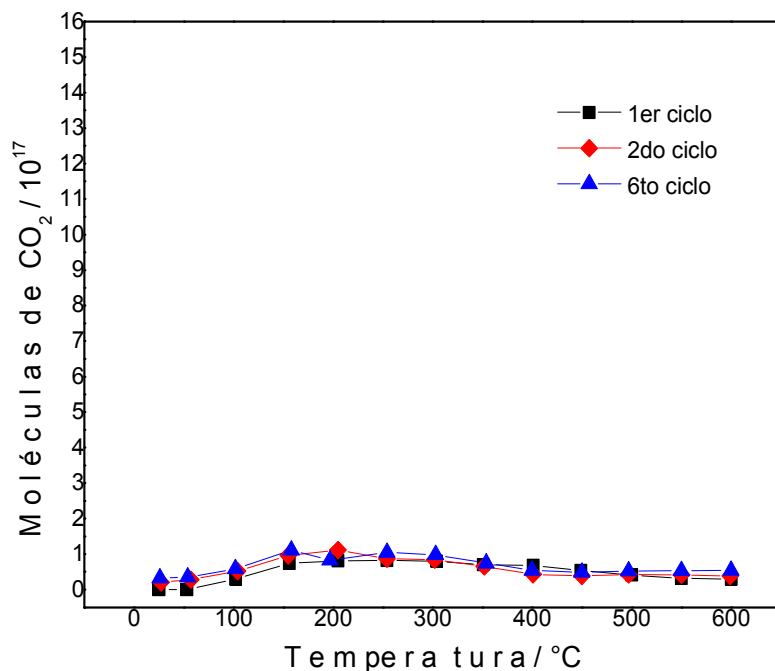
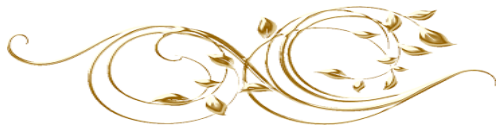


Figura 3.25. Evolución de las moléculas de CO_2/g en función de la temperatura de oxidación de MP diésel catalizada por 3%Ag/ZnO.

Trabajos reportados de nuestro grupo de investigación, señalan que Ag^0 soportada en SiO_2 presenta una gran actividad en la oxidación del MP diesel. Además, Nakatsuji [100] demuestra que la adsorción de los iones superóxido en las especies Ag^0 es muy estable.

Para explicar la nula actividad del catalizador, recurrimos a los resultados obtenidos de la caracterización antes y después de la reacción del MP diesel.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos XPS del catalizador 5%Ag/ZnO muestran que la presencia de las especies Ag^{1+} y Ag^0 .



Ag^{1+} aumenta a medida que Ag^0 disminuye. Se pensaría que Ag^0 está siendo oxidada a Ag_2O de acuerdo a la reacción 5 durante la reacción de oxidación de MP diésel:



Sin embargo, los cálculos de ΔG^0 de la reacción 5 (Figura 3.33) indican que sólo es espontánea, con valores muy cercanos a cero en el intervalo de temperaturas de entre 25 a 150°C.

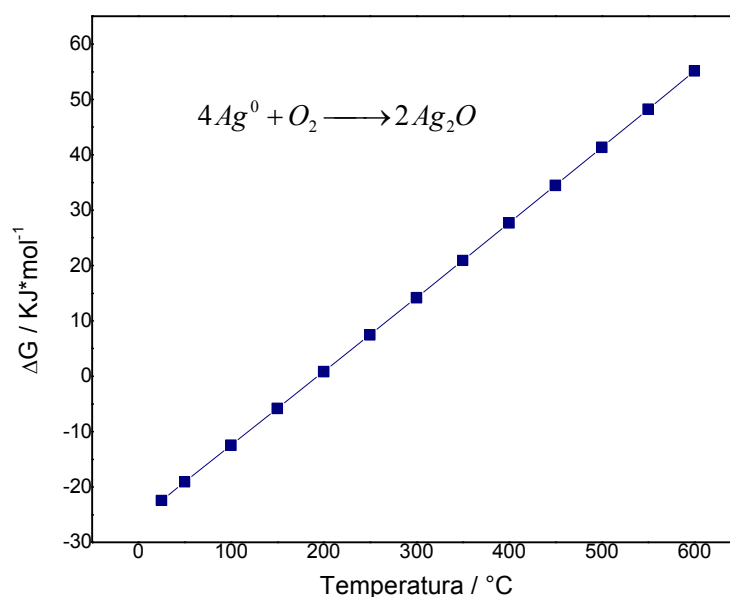


Figura 3.26. Valores calculados de ΔG^0 para la reacción: $4Ag + O_2 \rightarrow 2Ag_2O$.

Lo anterior indica que es muy poco probable que Ag^{1+} se forme durante la reacción de oxidación de MP diésel.

El gran contenido de Ag^{1+} en la superficie del catalizador puede ser causado por la transferencia electrónica de Ag^0 , la cual contiene un valor menor de la función trabajo (4.3 eV) a la banda de conducción del ZnO (4.5 eV) para lograr el equilibrio del nivel de Fermi. La formación de Ag^{1+} tuvo lugar desde la reducción del catalizador 3%Ag/ZnO [101]. La Figura 3.34 muestra la transferencia electrónica entre Ag^0 y ZnO.

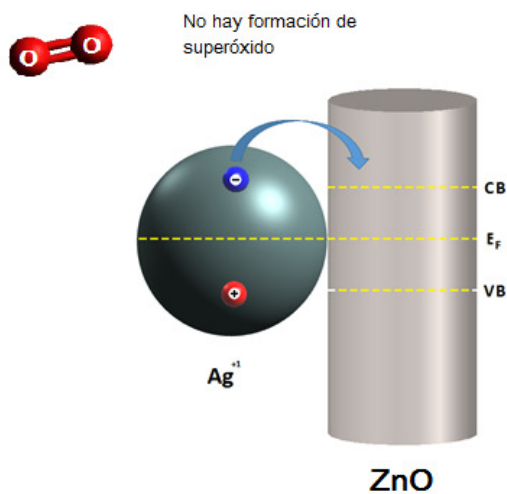


Figura 3.27. Transferencia electrónica entre Ag₂O y ZnO.

Por lo tanto, debido que Ag⁰ no presenta más electrones disponibles para la formación del ion superóxido, el catalizador 3%Ag/ZnO no es activo en la reacción de oxidación del MP diesel.

3.8.3. Actividad en la oxidación del MP diésel en el catalizador 1%Au/ZnO

La Figura 3.35 muestra la evolución de CO₂ en función de la temperatura durante la oxidación del MP diésel, durante el 1°, 2° y 6° ciclos de la oxidación de MP diésel catalizada por 1%Au/ZnO. Esta figura muestra que durante los seis ciclos de oxidación, la máxima temperatura de oxidación del MP (T_{Max}) permanece inalterada (230°C).

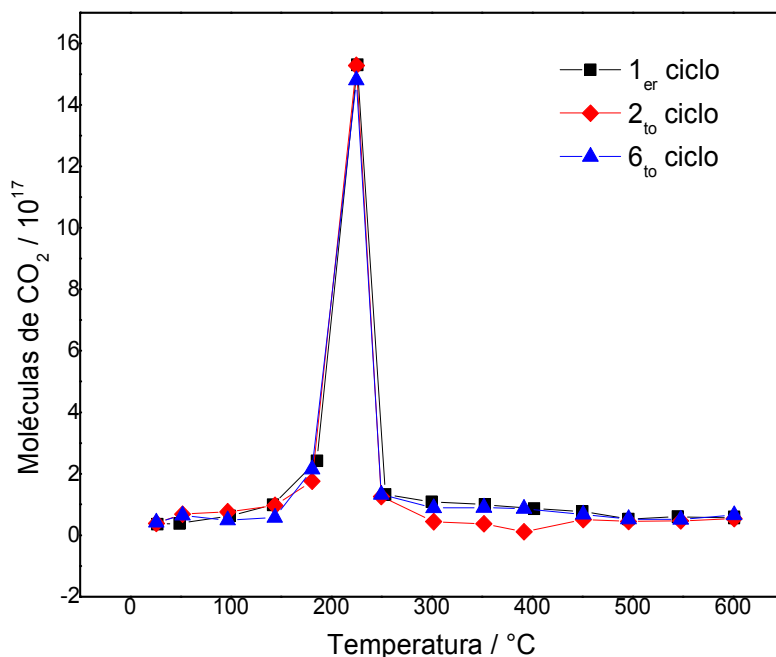
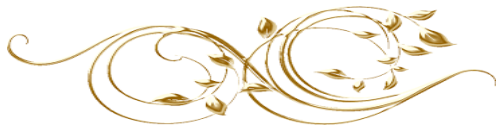


Figura 3.28. Evolución de las moléculas de CO₂/g en función de la temperatura de oxidación de MP diésel catalizada por 1%Au/ZnO.

El comportamiento observado durante los seis ciclos de oxidación de MP diésel catalizados por 1%Au/ZnO sugiere que durante estas reacciones, la estructura del catalizador permaneció sin cambio. Estos resultados pueden explicarse considerando que los sitios de Au activos presentes sobre la superficie del catalizador, permanecen sin cambio durante los ciclos de oxidación del material particulado.

Ahora bien, los espectros TEM del catalizador después de los ciclos de oxidación (Figura 3.15) del catalizador 1%Au/ZnO muestran que el tamaño de los nanocristales de Au aumentó de manera considerable durante los ciclos de oxidación del material particulado. Este cambio debió haber generado un cambio en la actividad del catalizador mostrada durante el 1° ciclo y los siguientes ciclos de la oxidación del MP. Este resultado puede ser explicado considerando los resultados obtenidos por Li y col. [98], que demostraron un crecimiento de las nanopartículas de Au a temperaturas menores a 200°C en presencia de oxígeno. En otras palabras, en el 1° ciclo, el crecimiento de las nanopartículas de Au y las interacciones electrónicas en la interfase de Au y ZnO



ocurrieron probablemente en las condiciones de exceso de O_2 y presencia de H_2O , antes de alcanzar la temperatura de oxidación del MP ($230^\circ C$).

La gran actividad del catalizador 1% Au/ZnO es debida a la formación de los iones superóxido en las especies Au^0 .

Para explicar la estabilidad de las especies Au^0 se recurrirá nuevamente a los valores de la función trabajo de Au (4.9 eV) y del ZnO (4.5) los cuales se encuentran en la Tabla 3.6. De manera similar que el catalizador 5% Cu/ZnO , la transferencia electrónica ocurre de ZnO a Au^0 .

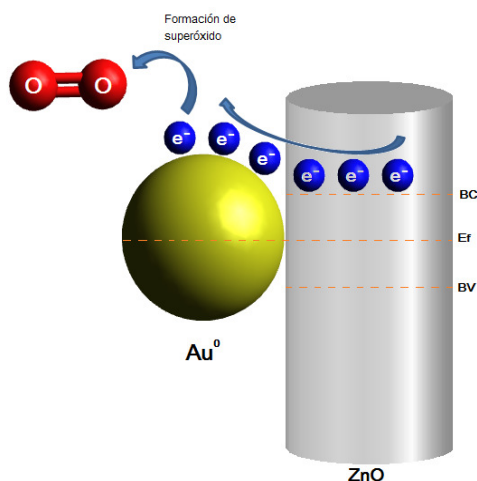
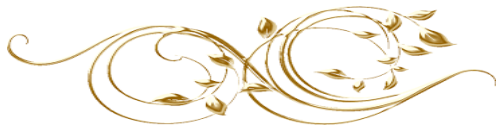


Figura 3.29. Transferencia electrónica entre Au^0 y ZnO .

Dicha transferencia electrónica permitió la formación de iones superóxido en los sitios Au^0 en la interfase $Au-ZnO$.

Es interesante notar que los sitios Au^{3+} permanecen estables en la superficie de la nanopartícula de oro (Tabla 3.3). La Figura 3.30 muestra los valores calculados de ΔG^0 para la reacción: $4Au^0 + 3O_2 \rightarrow 2Au_2O_3$ lo que indica la muy baja probabilidad de la formación de especies Au^{3+} y de su estabilidad en condiciones de exceso de oxígeno. Esta aparente contradicción se puede explicar por la formación de $AuCl_3$ durante el proceso de preparación del catalizador. El $AuCl_3$ siendo un compuesto estable en las condiciones de



reacción, sería el generador de Au^{3+} en la superficie del catalizador, impidiendo la formación de Au^0 en la casi totalidad del nanorystal de oro, menos en los sitios interfaciales Au-ZnO.

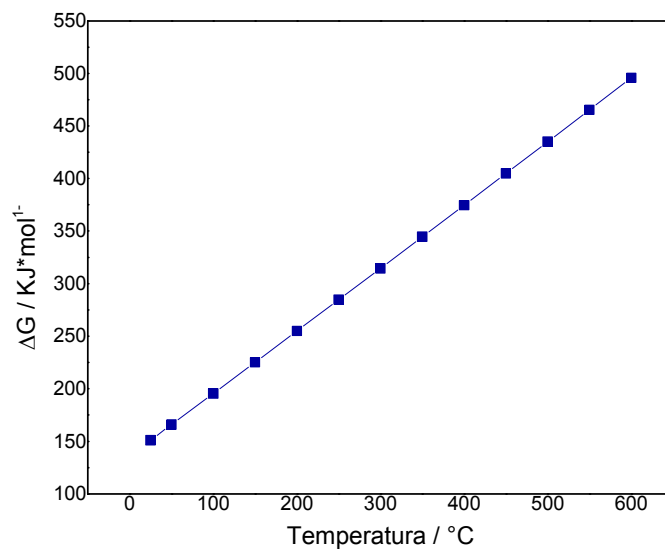
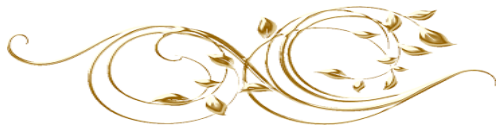


Figura 3.30. Valores calculados de ΔG^0 para la reacción: $4\text{Au}^0 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au}_2\text{O}_3$.



3.9. Eficiencia de los catalizadores Cu, Ag y Au soportados en ZnO en la oxidación del MP diesel

En la Tabla 3.7 se han agrupado los valores calculados de las áreas bajo las curvas de la evolución del CO₂ producido en función de la temperatura de reacción para todos los catalizadores estudiados. Se puede observar en esta tabla que el valor máximo obtenido corresponde al 1er ciclo de reacción llevado a cabo en presencia del catalizador 1%Au/ZnO. Este valor se tomará como referencia [CO₂]_{Ref} para la determinación de los valores de eficiencia calculados según la ecuación 8:

$$\text{Eficiencia del Catalizador} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{Cat}}}{[\text{CO}_2]_{\text{Ref}}} \quad (8)$$

Donde:

[CO₂]_{Cat} : Valor del área bajo la curva de CO₂ de un ciclo de la evolución de la oxidación del MP en el intervalo de temperaturas de 25°C a 600°C del catalizador en cuestión.

[CO₂]_{Ref} : Valor del área bajo la curva de CO₂ de la evolución de la oxidación del MP en el intervalo de temperaturas de 25°C a 600°C durante el 1er ciclo del catalizador 1%Au/ZnO (1017 moléculas de CO₂ 10¹⁷•°C).

Tabla 3.7. Valores de [CO₂]_{Cat} y T_{MAX} de los ciclos de oxidación del MP diésel para los diferentes catalizadores estudiados.

Catalizador	Área (Moléculas de CO ₂ 10 ¹⁷ •°C)			T _{MAX} (°C)
	1 ^{er}	2 ^{do}	6 ^{to}	
	ciclo	ciclo	ciclo	
ZnO(soporte)	302	385	324	-
5%Cu/ZnO	948	763	976	150
3%Ag/ZnO	310	350	398	-
1%Au/ZnO	1017	884	957	230

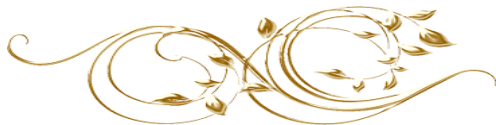
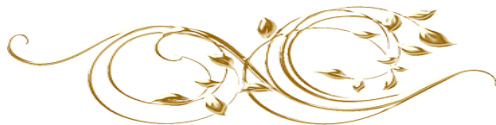


Tabla 3.8. Valores de la eficiencia de los catalizadores estudiados para la oxidación del MP diesel.

Catalizador	Eficiencia		
	1 ^{er} ciclo	2 ^{do} ciclo	3 ^{er} ciclo
ZnO	0.29	0.37	0.31
5%Cu/ZnO	0.93	0.75	0.95
3%Ag/ZnO	0.30	0.34	0.39
1%Au/ZnO	1	0.86	0.94

Los valores observados en la Tabla 3.8 permiten determinar la fuerte eficiencia de los catalizadores 5%Cu/ZnO y 1%Au/ZnO en la oxidación del MP diesel. Los valores obtenidos muestran que los catalizadores soportados de Cu y Au en ZnO muestran una fuerte estabilidad. Por estas razones, se sugiere este sistema catalítico para una posible aplicación en la construcción de convertidores catalíticos para el abatimiento de emisiones de motores diesel.

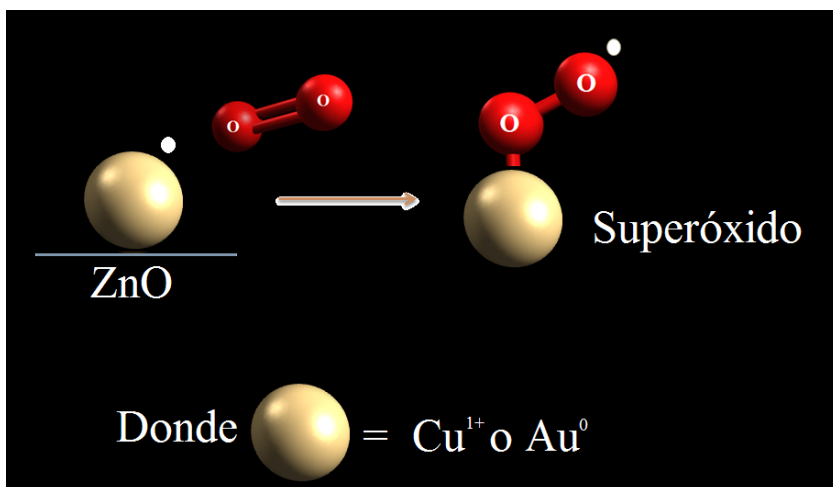


3.10. Mecanismos de oxidación del MP diésel por iones superóxido

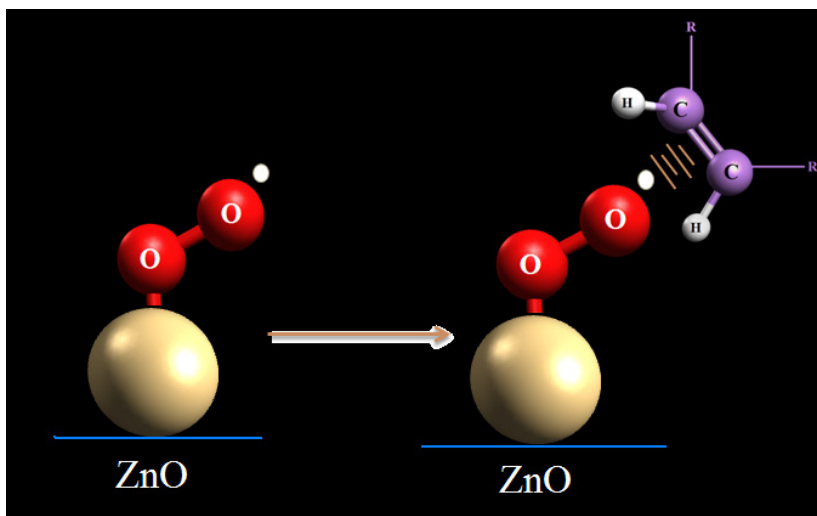
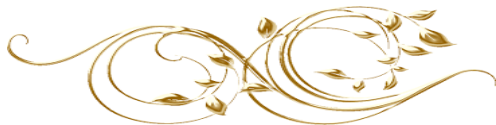
En la sección 3.8 se presentó que la gran estabilidad de las especies activas en los catalizadores se debe a la transferencia electrónica entre los metales y el soporte para formar iones superóxido. Las especies activas son Cu^{1+} en el catalizador 5%Cu/ZnO y Au^0 en el catalizador 1%Au/ZnO.

En base a estos resultados, se propone un mecanismo de reacción para explicar la interacción de los sitios activos (Cu^{1+} y Au^0) presentes en la superficie del catalizador con la molécula O_2 en la oxidación del MP diésel:

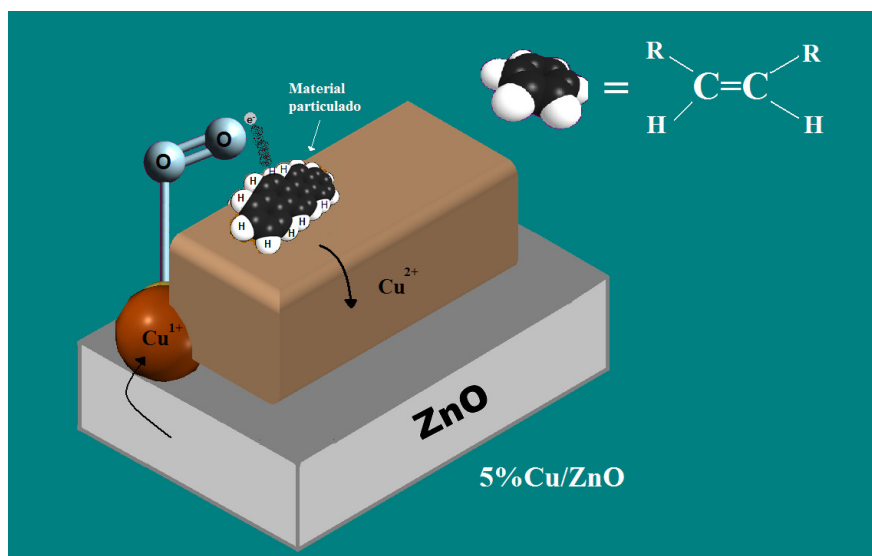
1. Adsorción de la moléculas de oxígeno en los sitios Cu^{1+} y Au^0 lo cual provocaría la transferencia electrónica del metal al oxígeno y formación de iones superóxido.



2. Ataque de los compuestos hidrocarbonados no quemados y parcialmente oxidados del MP diésel, conteniendo dobles ligaduras, al átomo de oxígeno terminal del superóxido.



Ahora bien, la gran actividad catalítica de los catalizadores 5%Cu/ZnO y 1%Au/ZnO puede ser atribuida a la presencia de los sitios catalíticos dipolares $\text{Cu}^{1+}\text{-Cu}^{2+}$ en 5%Cu/ZnO y $\text{Au}^0\text{-Au}^{3+}$ en 1%Au/ZnO debido a que se cree que el MP se adsorbe en los sitios Cu^{2+} y Au^{3+} para que después sea oxidado por los iones superóxido adsorbidos en los sitios Cu^{1+} y Au^0 (Figura 3.31). El mecanismo de eliminación del MP diésel se lleva a cabo mediante un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood.



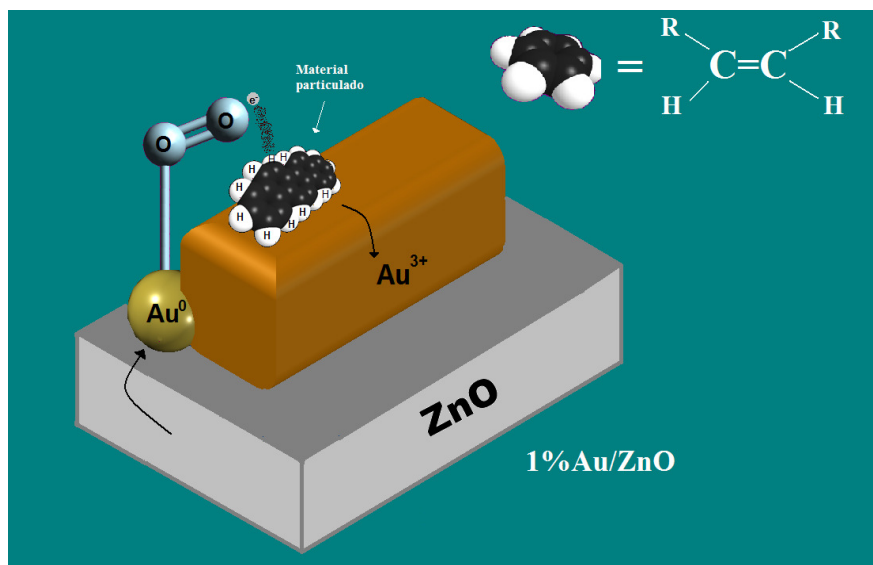
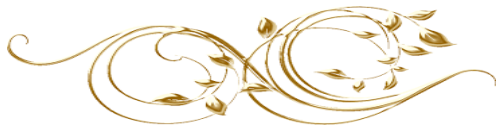
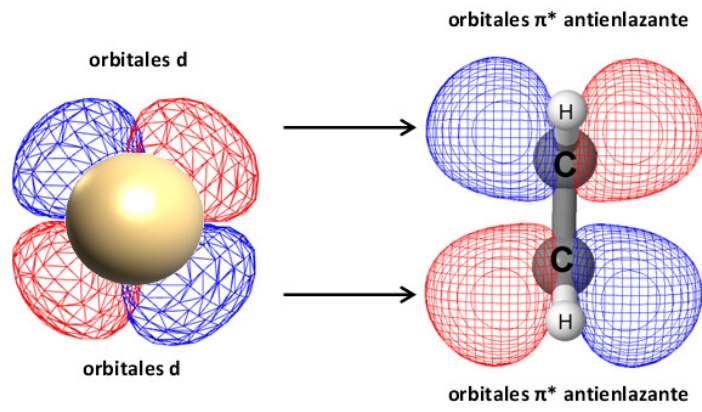
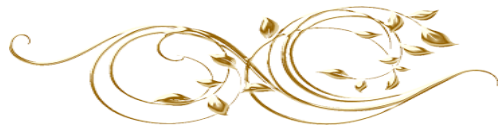


Figura 3.31. Mecanismo de oxidación del MP diésel en los sitios catalíticos dipolares Cu^{1+} - Cu^{2+} en el catalizador 5%Cu/ZnO y Au^0 - Au^{3+} en el catalizador 1%Au/ZnO.

La adsorción del MP en los sitios Cu^{2+} y Au^{3+} puede llevarse a cabo de la siguiente manera:

1. Adsorción simultánea de la partícula de MP en los sitios Cu^{2+} y Au^{3+} . Dicha adsorción podría llevarse a cabo mediante la donación de los electrones pi del enlace C-C del MP diésel a los sitios de Au^{3+} y Cu^{2+} .
2. Retro-donación de los electrones d de Au^{3+} y Cu^{2+} a los orbitales de antienlace π^* de la molécula C-C.



Sitios Cu^{2+} y Au^{3+}

Conclusiones

1. Se demuestra que la actividad de los catalizadores de los metales del Grupo IB de la Tabla Periódica (Cu, Ag y Au), soportados en ZnO, en la oxidación del MPD, es una función de su estado electrónico y de la formación de sitios dipolares en la superficie del catalizador.
2. Los catalizadores 5%Cu/ZnO y 1%Au/ZnO son fuertemente activos en la reacción de oxidación del MP diésel a una temperatura de 150°C, 230°C y 200°C respectivamente; estas temperaturas son menores a la temperatura media del gas de escape de los motores diésel (350°C).
3. La fuerte actividad de los catalizadores de Cu/ZnO es explicada en términos de la formación de sitios catalíticos dipolares formados por Cu^{1+} (generadores de iones superóxido O^{2-}) y Cu^{2+} (puntos de adsorción del MP diésel).
4. La estabilización de Cu^{1+} es probablemente debida a la transferencia electrónica de ZnO (función trabajo= 4.25 eV) a las especies de cobre, durante la preparación del catalizador y durante los ciclos de oxidación del MPD, lo cual aumenta la probabilidad de que permanezca en su estado Cu^{1+} (función trabajo= 5.27 eV), en la interfase.
5. La fuerte actividad de los catalizadores de Au/ZnO es explicada en términos de la formación de sitios catalíticos dipolares formados por Au^0 (generadores de iones superóxido O^{2-}) y Au^{3+} (puntos de adsorción del MP diésel).
6. La estabilización de Au^0 es probablemente debida a la transferencia electrónica de ZnO (función trabajo= 4.5 eV) a las especies de oro durante la preparación del catalizador lo cual aumenta la probabilidad de que permanezca en estado metálico Au^0 (función trabajo= 4.9 eV), en la interfase.
7. Las especies O^{2-} son las especies más activas en las reacciones de oxidación.

8. El catalizador 3%Ag/ZnO no presentó actividad en la oxidación del MP diesel, debido a la presencia de Ag^{1+} (inactiva en la generación del ion superóxido O^{2-}) en la superficie del catalizador.

9. La estabilización de Ag^{1+} es probablemente debida a la transferencia electrónica de Ag^0 (función trabajo= 4.26 eV) al ZnO (función trabajo= 4.5 eV), durante la preparación del catalizador lo cual aumenta la probabilidad de que permanezca en su estado oxidado.

10. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que los sistemas de Cu y Au soportados en ZnO podrían sustituir a los sistemas catalíticos comerciales debido a su menor costo y gran actividad a baja temperatura.

Bibliografía

- [1] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32007R0715>. Visitada el 15 de enero de 2017.
- [2] <https://www.epa.gov/pm-pollution>. Visitada el 20 de enero de 2017.
- [3] <http://www.dieselforum.org/>. Visitada el 30 de enero de 2017.
- [4] An, H.M.; McGinn P.J. *Appl. Catal. B* 62 (2006) 45.
- [5] Castoldi, L.; Matarrese, R.; Lietti, L.; Forzatti, P. *Appl. Catal. B* 90 (2009) 278.
- [6] Schejbal, M.; Štěpánek, J.; Marek, M.; Kočí, P.; Kubiček, M. *Fuel* 89 (2010) 2365.
- [7] Zhang, Z.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Gao, X. *J. Catal.* 271 (2010) 12
- [8] Alinezhadchamazketi1, A.; Khodadad, A.; Mortazavi, Y.; Nemati, A. *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 2498.
- [9] Wanga, Z.; Hea, F.; Lib, Q.; Wanga, L. *Procedia Eng.* 24 (2011) 436.
- [10] Jakubek1, T.; Kaspera1, W.; Legutko, P.; Stelmachowski, P.; Kotarba, A. *Top. Catal.* 59 (2016) 1083.
- [11] Marban, G. ; Lopez, I. ; Valdes-Solis, T. *Appl. Catal. A* 361 (2009) 160.
- [12] Liu, L.; Chen, Y.; Dong, L.; Zhu, J.; Wan, H.; Liu, B.; Zhao, B.; Zhu, H.; Sun, K.; Dong, L.; Chen, Y. *Appl. Catal. B* 90 (2009) 105.
- [13] Krishna, K.; Bueno-Lopez, A.; Makkee, M.; Moulijn, J.A. *Appl. Catal. B* 75 (2007) 210.
- [14] Avgouropoulos, A.; Ioannides, T.; Matralis, H. *Appl. Catal. B* 56 (2005) 87.
- [15] Martinez-Arias, A.; Hungria, A.B.; Munuera, G. *Appl. Catal. B* 65 (2006) 207.
- [16] Liu, L.; Yao, Z.; Liu, B. *J. Catal.* 275 (2010) 45.
- [17] Aguila, G.; Garcia, F.; Araya, P. *Appl. Catal. A* 343 (2008) 16.
- [18] Liotta, L.F.; Macaluso, A.; Longo, A.; Pantaleo, G.; Martorana, A.; Deganello, G. *Appl. Catal. A* 240 (2003) 295.
- [19] Damyanova, S.; Pawelwc, B.; Arishtirova, K.; Huerta, M.V.M.; Fierro, J.L. *Appl. Catal. A* 337 (2008) 86.
- [20] Wu, X.; Liang, Q.; Weng, D.; Lu. *Z. Catal. Commun.* 8 (2007) 2110.
- [21] Teraoka, Y.; Kanada, K.; Furukawa, H.; Moriguchi, I.; Kagawa. S. *Chem. Lett.* 7 (2001) 604.
- [22] Badini, C. Saracco, G.; Serra, V. *Appl. Catal. B* 11 (1997) 307.
- [23] Braga, V. S.; Garcia, F. A.C.; Dias, J.A. Dias. S.C.L. *J. Catal.* 247 (2007) 68.
- [24] Peng, X.; Lin, H.; Shangguan, W.; Huang. *Z. Catal. Commun.* 8 (2007) 157.
- [25] Laversin, H.; Courcot, D.; Zhilinskaya, E.A.; Cousin, R.; Aboukaïs. A. *J. Catal.* 241 (2006) 456.
- [26] Linic, S.; Barteau, M. A., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2a. ed., Wiley-VCH, Alemania, 2008.
- [27] Reuss, G.; Disteldorf, W., *Ullman's Encyclopedia of industrial chemistry* , 7a. ed., Wiley-VCH, Alemania, 2011.
- [28] Böcklein, S.; Günther, S.; Wintterlin, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 5518.
- [29] Campbell, C.T. *Surf. Sci.* 157 (1985) 43.
- [30] Park, P.W.; Boyer, C.L. *Appl. Catal. B* 59 (2005) 27.
- [31] Brosius, R.; Arve, K.; Groothaert, M.H.; Martens, J.A. *J. Catal.* 231 (2005) 344.
- [32] Immamura, S.; Yamada, H.; Utani, K. *Appl. Catal. A* 192 (2000) 221.
- [33] Qu, Z.; Cheng, M.; Huang, W.; Bao, X. *J. Catal.* 229 (2005) 446.

- [34] Pina, C.D.; Falletta, E.; Prati, L.; Rossi, M. *Chem.Soc.Rev.* 37 (2008) 2077.
- [35] Moreau, F.; Bond, G.; Taylor, A. *J. Catal.* 231 (2005) 105.
- [36] Hashmi, A.S.K.; Hutchings, G.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7896.
- [37] Widmann, D.; Leppelt, R.; Behm, R.J. *J. Catal.* 251 (2007) 437.
- [38] Camellone, M.F.; Fabris, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 10473.
- [39] Valdes, A.; Brillet, J.; Gratzel, M.; Gudmundsdottir, H., Hansen, H.A.; Jonsson, H.; Klupfel, P.; Kroes, G.J.; Le Formal, F.; Man, I.C.; Martins, R.S.; Norskov, J.K.; Rossmeisl, J.; Sivula, K.; Vojvodic, A.; Zach, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 49.
- [40] Zhang, W.P.; Xu, S.T.; Han, X.W.; Bao, X.H. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 192.
- [41] Costello, B.; Ewen, R.J.; Guernion, N.; Ratcliffe, N.M. *Sensor Actuat. B Chem.* 87 (2002) 207.
- [42] Hsueh, T.J.; Chang, S.J.; Hsu, C.L.; Lin, Y.R.; Chen, I.C. *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 053111.
- [43] Martono, E.; Hyman, M.P.; Vohs, J.M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 9880.
- [44] Breen, J.P.; Burch, R.; Coleman, H.M. *Appl. Catal. B* 39 (2002) 65.
- [45] Navarro, E.; Baun, A.; Behra, R.; Hartmann, N.B.; Filser, J.; Miao, A.J.; Quigg, A.; Santschi, P.H.; Sigg, L. *Ecotoxicology* 17 (2008) 372.
- [46] Fouad, D.M.; Mohamed, M.B. *J. Nanomater.* 2011 (2012) 1.
- [47] Burtscher, H. *J. Aerosol Sci.* 36 (2005) 896.
- [48] Kittelson, D.B. *J. Aerosol Sci.* 29 (1998) 575.
- [49] McClellan, R.O. *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 27 (1989) 279.
- [50] Zhua, L.; Yu, J.; Wang, X. *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 205.
- [51] Brown, D.M.; Wilson, M.R.; MacNee, W.; Stone, V.; Donaldson, K. *Toxicol. Appl. Pharm.* 175 (2001) 191.
- [52] Pope, C.A.; Burnett, R.T.; Thun, M.J.; Calle, E.E.; Krewski, D.; Kaz, I.; Thurston, G. D. *J. Am. Med. Assoc.* 287 (2002) 1132.
- [53] Lloyd, A.C.; Cackette, T.A. *J. Air Waste Ma.* 51 (2001) 809-847.
- [54] Oberdörster, G.; Gelein, R.; Ferin, J.; Weiss, B. *Inhal. Toxicol.* 7 (1) (1995) 111.
- [55] Kagawa, J. *Toxicology* 181 (2002) 349.
- [56] Prasad, R.; Venkateswars, R.B. *BCREC* 5 (2010) 69
- [57] Schroder, J.; Eelsch-Pausch, K.; McLachlan, M.S. *Atmos. Environ.* 31 (1997) 2983.
- [58] Riederer, J. *Suppl.* 20 (1974) 73.
- [59] Kulkarni, A.V.; Rathore, B.P.; Mahajan, S.; Mathur, P. *Curr. Sci.* 88 (2005) 1844.
- [60] http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5447822&fecha=12/08/2016. Visitada el 15 de febrero de 2017
- [61] Egeback, K.E.; Mason, G.; Rannug, U.; Whesterholm, R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 71 (1991) 75
- [62] Van Setten, B.A.A.L.; Schouten, J.M.; Makkee, M.; Moulijn, J.A. *Appl. Catal. B-Environ.* 28 (2000) 253.
- [63] Cooper, B.J.; Thoss, J.E. *SAE Paper 890404*, 1989.
- [64] Neri, G.; Bonaccorsi, L.; Donato, A.; Milone, C.; Musolino, M.G.; and Visco, A.M. *Appl. Catal. B* 11 (1997) 217.
- [65] Liu, S.; Obuchi, A.; Oi-Uchisawa, J.; Nanba, T.; and Kushiyama, S. *Appl. Catal. B* 30 (2001) 259.
- [66] Kim, M.R.; Kim, D.H.; Woo, S.I. *Appl. Catal. B* 45 (2003) 269.

- [67] Twigg, M. V. 2003. System and Method for Purifying Exhaust Gases. US patent 6,557,340
- [68] Huang, Y.; Zhongyuan, D.; and Amiram, B, Catalyzed diesel particulate matter with improved thermal stability. SüdChemie.US Patent 0116285 A1, 2004.
- [69] Uchisawa, J.O.; Obuchi, A.; Enomoto, R.; Xu, J.; Nanba, T.; Liu, S.; and Kushiya, S. *Appl. Catal. B* 32 (2001) 257.
- [70] Uchisawa, J.O.; Obuchi, A.; Wang, S.; Nanba, T.; and Ohi, A. *Appl. Catal. B* 43 (2003) 117.
- [71] Uchisawa, J.O.; Wang, S.; Nanba, T.; Ohi, A.; and Obuchi, A. *Appl. Catal. B* 44 (2003) 207.
- [72] Tarasov, B.P. ; Muradyan, V.E.; Shulga, Y.M. ; Krinichnaya, E.P.; Kuyunko, N.S.; Efimov, O.N. ; Obratsova, E.D.; Schur, D.V. ; Maehlen, J.P. ; Yartys, V.A.; Lai, H.J. *Carbon* 41 (2003) 1357.
- [73] Nejar, N.; Garcia-Cortes, J.M. ; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Illán-Gomez, M.J. *Catal. Commun.* 6 (2005) 263.
- [74] Milt, V.G.; Querini, C.A.; Miró, E.E.; Ulla, M.A. *J. Catal.* 220 (2003) 424.
- [75] Ciambelli, P.; Palma, V.; Russo, P.; Vaccaro, S.; Mol. *J. Appl. Catal. A* 204 (2003) 673.
- [76] Neri, G.; Rizzo, G.; Bonaccorsi, L.; Milone, C.; Galvagno, S. *Catal. Today* 100 (2005) 309.
- [77] Bueno-López, A.; Krishna, K.; Makkee, M.; Moulijn, J.A. *J. Catal.* 230 (2005) 237.
- [78] Russo, N.; Fino, D.; Saracco, G.; Specchia, V. *J. Catal.* 229 (2005) 459-469.
- [79] Fino, D.; Specchia, V. *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 4825.
- [80] Milt, V.G.; Querini, C.A.; Miró, E.E. *Thermochim. Acta* 404 (2003) 177.
- [81] Fino, D.; Russo, N.; Saracco, G. ; Specchia, V. *J. Catal.* 217 (2003) 367-375.
- [82] Teraoka, Y.; Kanada, K.; Kagawa, S. *Appl. Catal. B* 34 (2001) 73.
- [83] Fino, D.; Fino, P.; Saracco, G.; Specchia, V. *Appl. Catal. B* 43 (2003) 243.
- [84] Harrison, P.G.; Ball, I.K.; Daniell, W.; Lukinskas, P.; Céspedes, M.; Miró, E.E.; Ulla, M.A. *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 475.
- [85] Watabe, Y.; Yamada, C.; Irako, K.; Murakami, Y, Application of catalytic materials for diesel exhaust emission control, European Patent 0092023, 1983.
- [86] Li, Z.; Meng, M.; Li, Q.; Xie, Y.; Hu, T.; Zhang J. *Chem. Eng. J.* 164 (2010) 98.
- [87] Corro, G.; Bañuelos, F.; Vidal, E.; Cebada, S. *Fuel* 115 (2014) 625.
- [88] Wei, Y.; Liu, J.; Zhao, Z.; Duan, G.; Jiang, C.; He, H.; Wang, X. *Energ. Environ. Sci.* 4 (2011) 2959.
- [89] Mosquera, E.; Bernal, J.; Morel, M.; Zarate, R.A. *J. Nanoeng. Nanomanuf.* 2 (2012) 253.
- [90] Chen, C.; Cai, W.M.; Long, M.C.; Zhou, B.X.; Wu, Y.H.; Wu, D.Y.; Feng, Y. *ACS Nano* 4 (2010) 6425.
- [91] Graf, D.; Molitor, F.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Jungen, A.; Hierold, C.; Wirtz, L. *Nano Lett.* 7 (2007) 238.
- [92] Hu, Y.; Chen, H.J. *J. Nanopart. Res.* 10 (2008) 401.
- [93] Bocuzzi, F.; Coluccia, S.; Martra, G., Ravasio, N. *J. Catal* 184 (199) 316.
- [94] Tan, Z.Y.; Yong, D.W.Y.; Zhang, Z.; Low, H.Y.; Chen, L.; Chin, W.S. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 10780.
- [95] Cordoba, G.; Arroyo, R.; Fierro, J.L.G.; Viniegra, M. *J. Solid State Chem.* 123 (1996) 93.
- [96] Ozin, Z.A.; Huber, H. *Inorg. Chem.* 17 (1978) 155.
- [97] Kowalska, E.; Mahaney, O.O.P.; Abe, R.; Ohtani, B.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2344.

- [98] Li, P.; Wei, Z.; Wu, T.; Peng, Q.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5660.
- [99] Briggs, D.; Seah, M.P, *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2a. ed., *Wiley*, Chichester UK, 1990.
- [100] Nakatsuji, H. *Int. J. Quant. Chem.* 42 (1992) 725.