NÚMERO 40 | enero-junio 2024
ISSN: En trámite
Pag. 110-119

Óxidos cerámicos basados en ceria (CeO_2): materiales catalíticos con aplicación en la oxidación de hollín

W.N. Téllez-Salazar[1], L. G. Cuéllar-Herrera[2], J. A. Raya-Colín[2], C. Carrera-Figueiras[3], J. Ortiz-Landerosb*

1Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Departamento de Ingeniería Química Industrial, UPALM-Zacatenco, Avenida IPN S/N, Ciudad de México, CP 07738, México
2Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, UPALM-Zacatenco, Avenida IPN S/N, Ciudad de México, CP 07738, México
3Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Campus de Ciencias Exactas e Ingenierías, Periférico Norte, Km. 33.5, Tablaje Catastral 13615, Col. Chuburná de Hidalgo Inn, 97203, Mérida, Yucatán, México
* jortizla@ipn.mx

Palabras Clave
Catalizadores; CeO_2; Combustión de Hollín; Análisis Termogravimétrico; Catálisis Ambiental.

Resumen
El hollín es un contaminante carbonoso particulado producto de la combustión incompleta o pirólisis de materiales orgánicos, entre ellos, los combustibles fósiles. La emisión de hollín proveniente de motores diésel provoca severos daños al ambiente y a la salud, tales como dolor de cabeza, irritación ocular y de la piel, afecciones cardiacas e incluso cáncer pulmonar. Esto se debe a su composición química y reducido tamaño de partícula, que facilita su ingreso al cuerpo humano. Entre las diferentes tecnologías enfocadas a resolver esta problemática, los óxidos cerámicos basados en ceria han presentado un buen desempeño catalítico para disminuir la temperatura de combustión del hollín proveniente de los motores diésel y de este modo constituyen una alternativa para mitigar su emisión al ambiente; lo anterior, al promover la oxidación de esta sustancia contaminante a la temperatura de los gases de escape. Este artículo ofrece al lector no especializado en ciencia de materiales, una visión general de este pertinente tema de investigación mediante un caso de estudio. Específicamente, se describe brevemente la síntesis química de óxidos de ceria dopados con Sm y co-dopados con Sm y Ca. Estos óxidos fueron posteriormente impregnados con una fase activa de Mn y Co, utilizando el método de descomposición térmica. El

mejor desempeño catalítico en la reacción de oxidación de hollín lo presentó el sistema ternario Ce-Sm-Ca impregnado con cobalto, obteniéndose una T50 de 378 °C, que permite considerarlo un material prometedor para ser utilizado como catalizador en la combustión de hollín a baja temperatura.

Introducción

El hollín y su formación

El hollín es un material particulado sumamente nocivo para la salud y el ambiente, está conformado principalmente por un núcleo carbonoso con pequeñas cantidades de sólidos inorgánicos y otras especies químicas adsorbidas. El material particulado se genera debido a la combustión (oxidación) incompleta de combustibles fósiles y es emitido, principalmente, en chimeneas industriales y en los gases de escape de los vehículos automotores, como los motores diésel, que son ampliamente utilizados en vehículos y maquinaria pesada [1].

La generación del hollín en vehículos se debe al hecho de que la temperatura que alcanzan los gases de escape de los motores diésel oscila entre los 200 a 400 °C, pero la temperatura de combustión del hollín es de alrededor de 600 °C. Entonces, el hollín formado termina emitiéndose a la atmósfera, al ser arrastrado por los gases de escape como material sólido suspendido (Figura 1). Este material carbonoso particulado se genera en varias etapas [1-2]; su formación tiene inicio debido a radicales presentes en la reacción que ocurre en fase gaseosa (mediante nucleación y crecimiento) es decir, se da la formación de pequeñas partículas sólidas estables en una fase fluida y su ulterior crecimiento en superficie formando agregados primarios. Posteriormente, se observa la formación de aglomerados suaves de mayor tamaño a partir de los agregados primarios y de partículas individuales de hollín. Finalmente, estos aglomerados son arrastrados, desde la fuente emisora y su consecuente incorporación al medio ambiente.

El hollín, en la etapa de nucleación, consiste principalmente de compuestos volátiles, mientras que en los agregados predominan las partículas carbonosas de hollín, siendo este último, el más abundante en la composición del material particulado emitido. Las partículas primarias que se emiten por el escape son submicrométricas e incluso nanométricas, pero si la concentración de estas incrementa, el tamaño de las partículas también aumenta hasta el orden de micrómetros, debido a los fenómenos de crecimiento y aglomeración antes descritos. Las partículas individuales del hollín tienen forma esférica y son del tipo núcleo y coraza. El núcleo está constituido por partículas finas de material carbonoso, mientras que la coraza está conformada por estructuras en forma de plaquetas y es química y estructuralmente diferente, ya que otras especies químicas toxicas que se encuentran en el ambiente pueden adsorberse o condensarse en el hollín, esto debido a su alta área expuesta y porosidad.

En el hollín pueden encontrarse metales, a nivel de trazas, tales como plomo, manganeso, zinc, cadmio, fósforo, calcio y cromo. Se han detectado aproximadamente 90 especies de contaminantes orgánicos, incluyendo dibutilftalato, que es uno de los más peligrosos debido a su naturaleza bioacumulativa, es un compuesto tan persistente que se ha encontrado en alimentos y leche materna [1-3].



Figura 1. Esquematización de la emisión de partículas de hollín. En el inserto de la imagen se muestran las partículas individuales que conforman los aglomerados de hollín.

Afectaciones derivadas de la emisión de hollín y regulaciones vigentes

El hollín provoca efectos adversos en el ambiente y la salud debido a que presenta tamaños de partícula que van desde los nanómetros hasta las micras (por lo tanto, es un material que puede permanecer suspendido en el ambiente) y que, por sus dimensiones, es considerado un contaminante primario que está dentro de la fracción respirable. Es de los denominados PM 2.5, partículas ultrafinas menores a 2.5 micrómetros en tamaño que pueden acceder fácilmente a las vías respiratorias, acumulándose y provocando afectaciones en el sistema respiratorio, enfermedades cardiovasculares y de la piel. Incluso, los precursores de la formación del hollín, debido a que son hidrocarburos aromáticos, pueden poseer características cancerígenas [2].

Los estándares de calidad del aire, como la norma Euro-VI o la NOM-044-SEMARNAT-2017, en Europa y en México respectivamente, establecen límites máximos permisibles en cuanto a la cantidad de partículas emitidas por los motores diésel, expresados en miligramos de hollín por kilómetro de distancia que recorre un automóvil. Debido a ello, es imperativo utilizar combustibles alternativos o sistemas de postratamiento para la reducción de las emisiones del material particulado, puesto que no se puede evitar completamente que este se genere. Los filtros y modificaciones en la formulación de combustibles representan alternativas para reducir la emisión de material particulado [4]. Por ejemplo, al ser el hollín un subproducto inevitable del proceso de combustión del diésel, en su formación y oxidación influyen varios factores, tales como las propiedades del combustible, la temperatura, la presión, las condiciones de operación de los motores, el método de inyección y la concentración de oxígeno en el ambiente [1-4]. En este sentido, los combustibles de origen vegetal se consideran combustibles oxigenados y queman mejor el combustible, debido a que proveen oxígeno extra en el proceso, representando así una alternativa efectiva para reducir las emisiones de hollín. Por su parte, los Filtros de Partículas Diesel (FPD) se utilizan comúnmente para retener físicamente el material particulado y evitar que se emita al ambiente. El material particulado se deposita fácilmente en las paredes porosas de los filtros cerámicos, pero en determinado momento, debido a la gran acumulación, el escape del motor se bloquea y presuriza, haciéndose necesario regenerar el componente filtrante. Para regenerar un FPD en el cual se ha acumulado hollín en forma excesiva existen dos métodos, llamados de *regeneración pasiva*, cuando se tiene un sistema de calentamiento adicional que aumenta la temperatura del filtro para promover la ignición y combustión completa del hollín acumulado. Por su parte, la *regeneración activa* consiste en agregar un metal o nanopartículas de un óxido metálico en el combustible y el uso de catalizadores para reducir la energía de activación de la reacción de combustión del hollín [4].

Alternativas en el control de la emisión de hollín: oxidación catalítica

Un catalizador es una sustancia con propiedades tales que permiten modificar la velocidad con la cual se lleva a cabo una reacción química. Comúnmente la acelera, con la premisa de que el catalizador no participa en ella, es decir, no se trasforma o se consume durante el proceso químico. De manera general, el aumento en la velocidad de la reacción se explica por la reducción de la energía de activación del proceso en cuestión, por el cambio del mecanismo mediante el cual la reacción tiene lugar o ambas. En el tema que nos atañe, es posible utilizar catalizadores para llevar a cabo la oxidación del material carbonoso particulado y promover su combustión a temperaturas más bajas, es decir, a la temperatura que alcanzan los gases de escape. Algunos de los materiales más estudiados y que cumplen con esta función son los basados en el óxido de cerio, también conocido como ceria (CeO_2). Debido a sus propiedades redox, es un material que ha mostrado buen desempeño como catalizador en las reacciones de oxidación, además de ser más económico que los metales nobles que también pueden utilizarse para tal fin. El uso de la ceria como un catalizador disminuye la temperatura de la reacción de combustión e implica un mecanismo donde participan las especies de oxígeno provenientes del catalizador sólido y no del oxígeno molecular presente en el ambiente; por lo tanto, implica la disminución de la energía de activación y un cambio en el mecanismo de reacción.

El desempeño catalítico de la ceria se ha logrado mejorar mediante su modificación estructural al incorporar en su red cristalina diferentes cationes, tales como metales de transición, metales de tierras raras, metales alcalinos y alcalinotérreos [5]. En la reacción de oxidación del hollín es muy importante el grado de interacción entre el hollín y el catalizador, es decir, los puntos de contacto entre ellos. Además, el catalizador debe tener la capacidad de resistir a las condiciones ambientales en el escape, puesto que pueden sufrir desactivación. La desactivación de los catalizadores en los motores diésel se debe a su degradación térmica y al envenenamiento por la deposición en su superficie de especies químicas tales como compuestos de azufre y fósforo provenientes del combustible. La desactivación de la ceria y la temperatura a la cual promueve la combustión catalítica del hollín son las principales desventajas por la cuales no se ha consolidado su uso como catalizador a nivel comercial y en este sentido los esfuerzos realizados por los estudiosos del tema están enfocados a la obtención de materiales que presenten alta estabilidad y una reducción significativa de la temperatura de oxidación del hollín por debajo de los 400 °C [6]. Una característica deseable en los catalizadores es que posean un área específica grande (área expuesta, considerando una cantidad de material expresada en m^2/g). También, se ha demostrado que la ceria dopada con metales de transición, tales como Fe y Zr, así como con elementos del grupo de las tierras raras, La, Pr, Sm y Tb, mejoran su actividad catalítica en la oxidación de hollín en presencia de oxígeno [1-5]; esto se debe a que el dopaje mejora la capacidad del material para transportar iones oxígeno a través de su volumen, pues son dichas especies las que reaccionan en la superficie del material con el carbón de las partículas de hollín. El mecanismo aceptado describe la interacción entre el catalizador y el oxíge

no molecular en el ambiente circundante lo cual, a su vez, involucra la formación de especies activas denominadas "oxígeno activo" y formadas mediante el intercambio de átomos de oxígeno con el catalizador. Es decir, la ceria y el oxígeno contenido en los gases producen abundantes especies de “oxígeno activo” en la superficie del catalizador (iones oxígeno) que pueden oxidar el hollín de manera eficiente [7]. Sin embargo, las especies de “oxígeno activo” deben transferirse del catalizador de ceria a las partículas de hollín (por ejemplo, en la interface catalizador-hollín) antes de que se recombinen con otro ion para formar O_2. Este proceso de transferencia ocurre por difusión de iones de oxígeno en el volumen del material, por lo que promover las llamadas propiedades de almacenamiento de oxígeno resulta una estrategia usada para el desarrollo del catalizador (Figura 2).

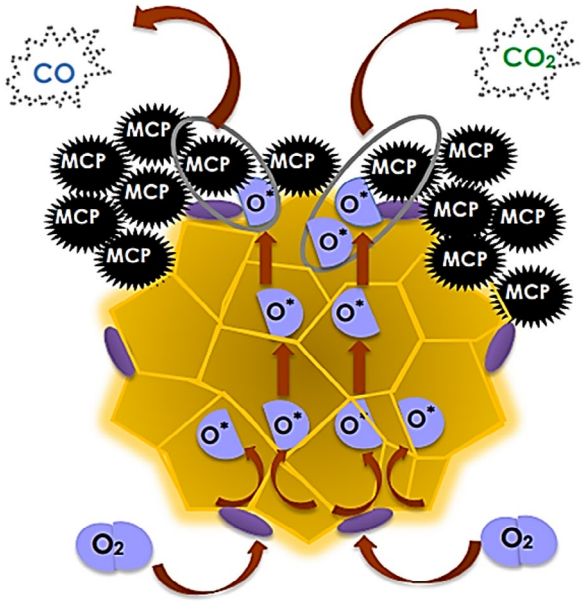


Figura 2. Esquematización del mecanismo de combustión catalítica de hollín o material carbonoso particulado (MCP) a baja temperatura.

Evaluación del desempeño catalítico de los óxidos mixtos de ceria

El desempeño catalítico de los óxidos cerámicos estudiados para la combustión de hollín se puede evaluar mediante la técnica de Análisis Termogravimétrico o, por sus siglas en inglés, TGA (*thermogravimetric analysis*). Brevemente, esta técnica consiste en aumentar gradualmente la temperatura de una muestra ubicada al interior de un horno mientras se miden los cambios de peso que dicha muestra experimenta. Lo anterior se logra mediante el uso de una microbalanza, es decir, una balanza con legibilidad del orden de 1 µg (0.001 miligramos). Los datos obtenidos son registrados en una computadora y pueden procesarse mediante la construcción de curvas de porcentaje de la masa inicial de la muestra versus la temperatura. Entonces, teniendo en mente que el catalizador de combustión no experimenta cambios en peso por efecto de su calentamiento; al menos en condiciones experimentales estudiadas, el análisis por TGA de mezclas de catalizador y hollín permite determinar la temperatura a la cual tiene lugar la combustión de hollín por acción del catalizador, ya que se observará una perdida en peso en la mezcla cuando la fracción de hollín se oxide y se elimine de la muestra como gases de combustión. Generalmente, se reportan tres temperaturas denominadas T_{10}, T_{50} y T_{90}, que hacen referencia a los porcentajes de conversión del hollín. Por ejemplo, T50 indica la temperatura a la cual el 50 % en peso del hollín se ha oxidado. Los estudios termogravimétricos pueden involucrar el estudio del efecto de otras especies oxidantes presentes en la fase gaseosa como son los óxidos de nitrógeno NOx o bien se pueden realizar cálculos de la cinética del proceso [7-8]. Por supuesto, la actividad catalítica está influenciada por la composición del hollín, la proporción en la mezcla

de catalizador-hollín, el modo de contacto entre el catalizador con el hollín, la atmósfera de reacción y el flujo del gas de reacción. A nivel laboratorio, el negro de humo Printex-U se utiliza ampliamente como material modelo del hollín. Aunque este compuesto se constituye principalmente de carbono y difiere del hollín real, el cual presenta una composición más compleja, el Printex-U sirve muy bien para la comparación y estudio del efecto de las características de los materiales diseñados en su actividad catalítica para la reacción de combustión. Para el estudio catalítico, se preparan mezclas de catalizador: hollín en proporciones que van desde 5:1 hasta 20:1 en masa. Cuando incrementa la proporción de hollín respecto a la del catalizador, la temperatura de oxidación del hollín se desplaza a valores mayores, debido a que disminuyen los puntos de contacto existentes entre el catalizador y el hollín. En este trabajo se muestra un caso de estudio sobre la preparación y evaluación por TGA de diferentes óxidos basados en ceria para disminuir la temperatura a la cual ocurre la reacción de oxidación de hollín. La estructura del texto permite que el lector no especializado encuentre un ejemplo claro de cómo la ciencia e ingeniería de los materiales pone especial atención en el diseño de las propiedades de los materiales para promover su aplicación en la solución de problemas globales, como es el caso de la contaminación ambiental.

Materiales y métodos

Síntesis química de los catalizadores basados en la ceria

Los materiales de estudio, con fórmula general $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ y $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$ se sintetizaron por el método de citrato precursor. En la preparación de las fases cerámicas, se utilizó ácido cítrico anhidro y sales de nitratos de los metales correspondientes en una relación molar de catión metálico y ácido cítrico de 1:2. Los reactivos se disolvieron con agua desionizada y posteriormente se realizó la evaporación lenta de la solución obtenida a 85 °C hasta la obtención de un gel viscoso. Entonces, el aumento de la temperatura del sistema a 300 °C promueve el proceso combustión del precursor; el cual involucra la remoción del material orgánico presente y la formación del óxido cerámico. El polvo cerámico obtenido se calcinó a 600 °C durante 15 h para completar la eliminación de los compuestos orgánicos restantes, así como la cristalización del material.

En una segunda etapa se realizó el depósito de Co y Mn siguiendo la técnica denominada descomposición térmica de precursores metal-orgánicos. Para tal propósito, se usó acetilacetonato de cobalto y acetilacetonato de manganeso en la cantidad necesaria para obtener un 3 % en peso de Co y Mn. En la figura 3 se describe el procedimiento experimental de preparación de las muestras de estudio.

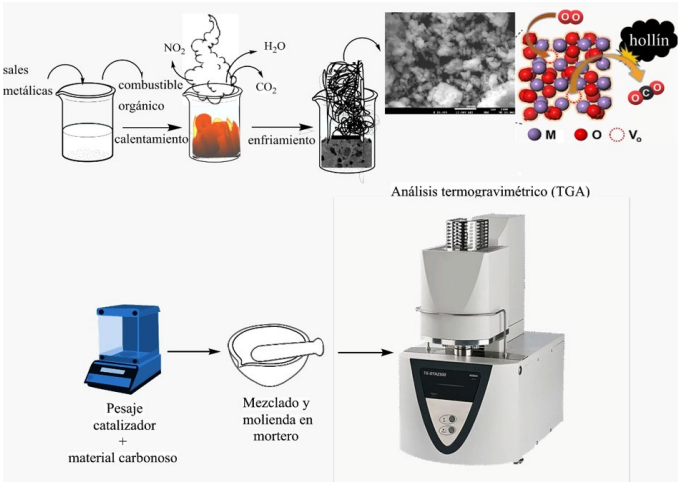


Figura 3. Procedimiento experimental para la síntesis y caracterización de los óxidos cerámicos y su evaluación en la combustión catalítica de hollín.

Caracterización de los catalizadores basados en la ceria

En el estudio de la composición, morfología, propiedades estructurales y microestructurales de los materiales se utilizaron diferentes técnicas de caracterización, incluyendo difracción de Rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) equipada con microanálisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Finalmente, el estudio del desempeño catalítico del material se evaluó con la técnica de análisis termogravimétrico previamente descrita. Mediante el uso de un equipo marca Netzch modelo Regulus 2500 se pudo estimar la temperatura a la cual ocurre la reacción de combustión del hollín, utilizado como modelo Printex-U de la marca Degussa. En estas pruebas, se preparó una mezcla catalizador:hollín en proporción 9:1 en peso, para realizar los estudios de termogravimetría dinámica en atmósfera de aire.

Resultados y discusión

En la Figura 4 se muestran los resultados del análisis por DRX, una técnica muy utilizada en ciencia de materiales para la identificación de compuestos cristalinos. Los difractogramas obtenidos muestran solo las reflexiones correspondientes al CeO2, este resultado indica que los cationes de Sm y Ca se incorporaron en la red cristalina de la ceria sin rebasar los límites de solubilidad para formar así una solución sólida. Las reflexiones observadas se indexaron con base en la carta JCPDS No. 34-0394 (*Joint Committe on Powder Diffraction Standards*), que corresponde a la estructura cúbica tipo fluorita.

Cuando a la ceria se incorporan efectivamente cationes divalentes o trivalentes con radio iónico ligeramente diferente al del

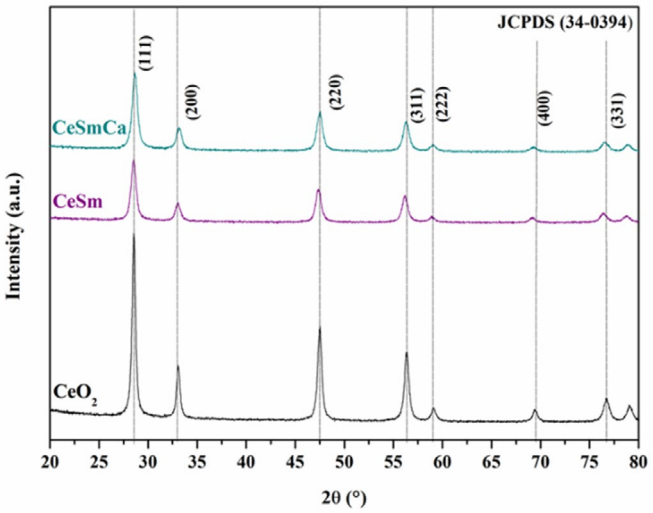


Figura 4. Difractogramas de la CeO_2 y de los óxidos cerámicos base ceria $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (CeSm) y $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$ (CeSmCa).

Ce^{4+} se forman soluciones sólidas y se distorsionó la red de ceria. Con ello, se genera un gran número de vacancias de oxígeno, es decir, posiciones en la red del material con ausencia del átomo correspondiente. Estos defectos cristalinos mejoran la capacidad de almacenamiento de oxígeno y las propiedades redox de la ceria [7, 9]. En el presente caso, la formación de vacancias extrínsecas en la CeO2 debido a la adición de Ca y Sm como cationes dopantes divalentes y trivalentes respectivamente, se puede escribir como sigue, utilizando la llamada notación de Kröger-Vink:

$$2CeO_2 + 2CaO \longrightarrow 2Ca''_{Ce} + 2V\ddot{O} + 2O_O^x \quad (1)$$

$$2CeO_2 + Sm_2O_3 \longrightarrow 2Sm'_{Ce} + V\ddot{O} + 3O_O^x \quad (2)$$

Por ejemplo, en la ecuación (1) se interpreta: en el lado de los reactivos, la ceria reacciona con el óxido de calcio y en el lado de los productos se tiene que dos átomos de calcio sustituyen a cerio con excedente de dos cargas negativas (´´), más dos vacancias de oxígeno con cargas positivas (¨), más oxígeno para balancear las cargas. En

la figura 5 se muestra un modelo de la estructura cristalina de la ceria. Se puede describir como un empaquetamiento cúbico de los iones Ce que ocupan las posiciones de una red llamada cúbica centrada en las caras. En este arreglo, los iones oxígeno se encuentran rodeados por cuatro iones cerio, al estar ubicados en los huecos tetraédricos. Además, se esquematiza la presencia de los cationes Sm sustituyendo iones Ce en la red de la ceria y la consecuente formación de vacancias de oxígeno previamente descrita por la ecuación (2).

En el caso de la obtención de materiales co-dopados, ambos cationes Sm^{3+} y Ca^{2+} están sustituyendo cationes Ce^{4+} en la red de la ceria. Este tipo de estrategias de modificación estructural se fundamentan, además de la química de defectos descrita en las ecuaciones (1) y (2), en el hecho de que la combinación de cationes de tamaños distintos (uno más grande y uno más pequeño) disminuye el grado de distorsión de la red, lo cual podría dificultar el movimiento de iones oxígeno a través del volumen del cristal.

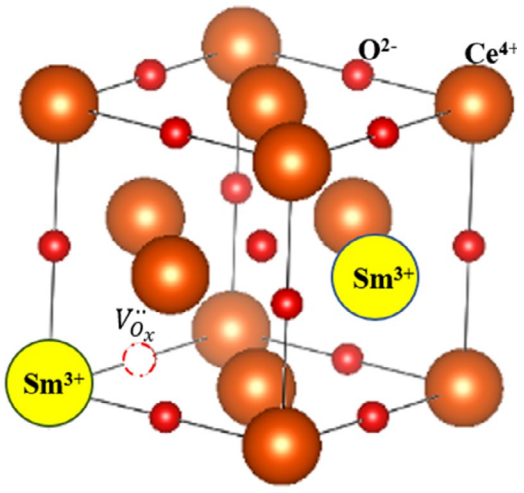


Figura 5. Modelo de la estructura que presenta el óxido de cerio o ceria, esquematizando la incorporación de átomos sustitucionales que generan defectos en la red cristalina.

En la Figura 6, se muestran los resultados de microscopía electrónica. El microscopio electrónico de barrido es un equipo especializado capaz de producir imágenes de alta resolución. Se denomina electrónico, ya que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz visible para formar una imagen. En este caso, la morfología de los óxidos sintetizados corresponde a agregados irregulares porosos. Esta morfología es característica de los materiales obtenidos por métodos de combustión, los cuales involucran la liberación de gases de combustión dando lugar a la formación de agregados porosos y frágiles. En la Figura 6, se observan agregados de tamaño micrométrico en un intervalo de entre 0.5 a 3 µm. Estos agregados están formados por partículas individuales más pequeñas y aparentemente densas.

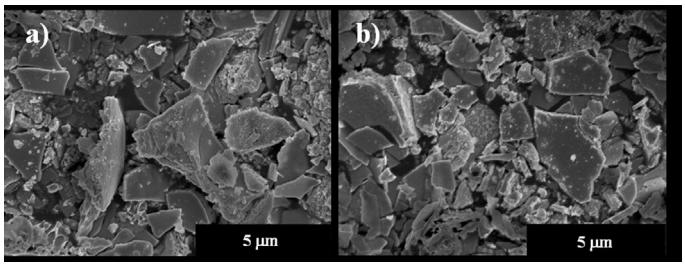


Figura 6. Imagen de MEB de los óxidos cerámicos sintetizados por combustión: (a) $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ y (b) muestra $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$

La técnica de EDS es una técnica analítica acoplada al MEB que permite la caracterización composicional, específicamente, el análisis de los elementos químicos presentes en un material. En la figura 7, se muestran los espectros de EDS de los catalizadores preparados, una vez que se impregnaron con la fase metálica. El análisis demuestra la presencia de Co y Mn en las muestras, es decir, evidencia la deposición de partículas de la fase activa. Los resultados muestran un depósito más eficiente en el caso del Mn, obteniéndose entre 2.85-3.36 % en peso en

relación con el Co con 1.06-1.16 % en peso. La presencia en el espectro EDS de señales correspondientes a los elementos C y Au se debe a la cinta y recubrimiento usados en la preparación de las muestras para su análisis por MEB. Por supuesto, se debe tener presente que esta técnica de análisis es una técnica semicuantitativa y que un estudio más detallado al respecto de las fases metálicas activas pudiera incluir el uso de técnicas especializadas de caracterización superficial, sin embargo, el presente trabajo se acotó a la obtención y evaluación de los materiales impregnados.

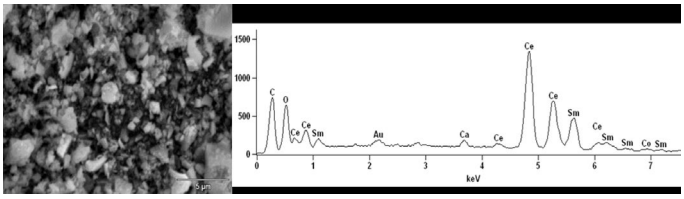


Figura 7. Espectro de EDS mostrando la señal de Co, del catalizador $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$ impregnado con 3 % en peso de Co. La imagen corresponde a la zona de la muestra donde fue realizado el análisis. Las señales de Au y C se deben a la preparación de la muestra para su análisis por MEB.

En lo que respecta a la combustión catalítica, la figura 8 muestra el análisis termogravimétrico de los diferentes catalizadores, es decir, dopados o co-dopados con impregnación de cobalto o manganeso. Además, se muestran los resultados obtenidos para una mezcla de Printex-U mezclado con alúmina (Al_2O_3). Este material, al no poseer propiedades catalíticas para la combustión de hollín, sirve como material de referencia, ya que no modifica la temperatura de combustión del hollín. De manera general, todas las curvas muestran un evento de pérdida de peso de entre 10-11 % que tiene lugar por arriba de los 300 °C. Considerando las características de las mezclas analizadas, en donde el catalizador constituye un 90 % en peso y el componente que se puede eliminar por combustión es únicamente el Printex-U, dicho cambio en peso observado corresponde adecuadamente a la cantidad de material carbonoso utilizado. Además, considerando la temperatura a la cual se reduce el 50 % de la masa correspondiente al hollín en las diferentes muestras, se puede observar cómo se logra una la reducción significativa en la temperatura de combustión mediante el uso de catalizadores de óxido de ceria, especialmente en los materiales impregnados con Co. El valor menor de T_{50} = 378 °C se obtuvo en el caso de la muestra codopada con Sm y Ca y posteriormente impregnada con Co, con una disminución de la T_{50} de más de 200 °C si se toma de referencia a la alúmina, evidenciando el mejoramiento de las propiedades del catalizador al combinar las estrategias de codopaje e impregnación de una fase metálica activa. Finalmente, tomando de referencia el mecanismo de reacción esquematizado en la Figura 2, se argumenta que la dispersión de una fase activa de Co en la superficie del catalizador mejora su desempeño al promover la formación e intercambio de iones oxígeno, en la interface gas-sólido, mismas especies que están involucradas en la oxidación del hollín. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para los valores de T_{10}, T_{50} y T_{90} correspondientes a las diferentes muestras evaluadas.

Conclusiones

Se logró sintetizar los óxidos del sistema binario $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ y el ternario $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$ sin presencia de fases secundarias y su posterior modificación por impregnación de Co y Mn como fases activas del catalizador. La presencia de Co y Mn se corroboró mediante el análisis de los catalizadores por las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por EDS.

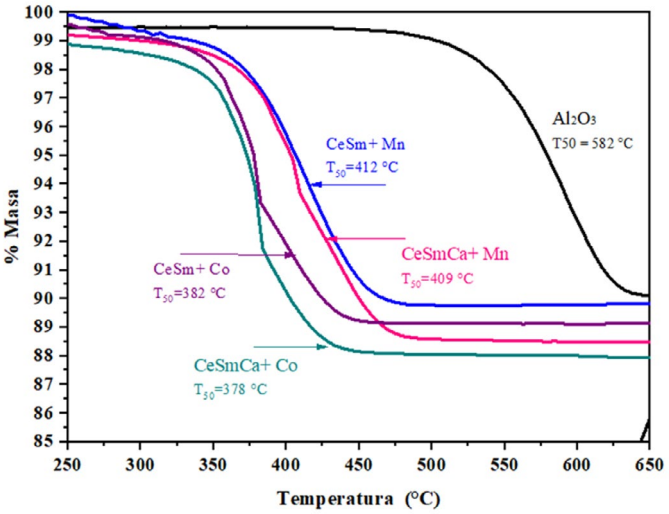


Figura 8. Termogramas (TGA) mostrando las temperaturas (T50) a las cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica del Printex-U sobre diferentes catalizadores impregnados con Mn y Co en una atmósfera de aire seco.

Valores de T_{10}, T_{50} y T_{90} (temperatura en °C)

Muestra	T_{10}	T_{50}	T_{90}
Al_2O_3	532	582	617
$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$	432	472	507
$Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$	419	464	494
$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ + Mn	368	412	443
$Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$ + Mn	369	409	454
$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ + Co	352	382	422
$Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$ + Co	353	378	413

Tabla 1. Valores de T_{10}, T_{50} y T_{90} calculada a partir de los termogramas obtenidos en el análisis realizado a diferentes catalizadores.

Se demostró la capacidad catalítica de los materiales sintetizados por medio del análisis termogravimétrico. Además, utilizando los óxidos mixtos impregnados con Co y Mn se logró disminuir la temperatura de combustión del Printex-U usado como modelo del hollín. En este análisis, los materiales impregnados con Co mostraron los mejores resultados, presentando una temperatura de combustión del hollín entre los 378-382 °C en una atmósfera de aire. Este resultado es importante, dado que los gases de escape se emiten en este intervalo de temperatura. En general, los materiales sintetizados presentan buenas características catalíticas que los hacen atractivos para su uso en la reacción de combustión catalítica de hollín. El presente trabajo es un ejemplo de que el estudio de materiales y su perfeccionamiento puede aportar a resolver problemas emergentes que hoy en día enfrentan las sociedades, como los relacionados con el medioambiente.

Referencias

[1] Neha, Prasad, R., Singh, S. V. "A review on catalytic oxidation of soot emitted from diesel fuelled engines". J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 103945.
[2] E. Jiaqiang , W. Xu, Y. Ma, D. Tan, Q. Peng, Y. Tan, L. Chen. "Soot formation mechanism of modern automobile engines and methods of reducing soot emissions: A review". Fuel Process. Technol. 235 (2022) 107373.
[3] R. Prasad, V.R. Bella. "Review on Diesel Soot Emission, its Effect and Control". Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, 5(2): (2010) 69-86.
[4] R. Dong, Z. Zhang, Y. Ye, H. Huang, C. Cao. "Review of Particle Filters for Internal Combustion Engines" Processes, 10(5) (2022) 993.
[5] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli. "Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO2 and CeO2-ZrO2" Catal. Today 114 (2006) 40-47.
[6] A.M. Hernández-Giménez, D.L. Castelló, A. Bueno-López. "Diesel soot combustion catalysts: review of active phases" Chem. Pap. 68 (2014) 1154-1168.
[7] W.N. Téllez-Salazar, O. Ovalle-Encinia, D. Ramírez-Rosales, X. Ma, H.J. Dorantes-Rosales a, H.A. Lara-García, J. Ortiz-Landeros. "Chemical synthesis and evaluation of Co3O4/Ce0.9Zr0.05Y0.05O2-δ mixed oxides for the catalytic-assisted combustion of soot" Chemical Engineering Science 234 (2021) 116443.
[8] M. A. de la Rosa-Guzmán, H. Romero-Mijangos, L. G. Cuéllar-Herrera, J. A. Fabián-Anguiano, B. H. Zeifert, H. A. Lara-García, J. Ortiz-Landeros, W. N. Téllez-Salazar. "Development of a fluorite/perovskite composite for the catalytic combustion of soot" MRS Advances, 6 (2021) 989-995.
[9] W. N. Téllez-Salazar, J A Fabián-Anguiano, O. Ovalle-Encinia, B. H. Zeifert, A. Ezeta-Mejía, I. C. Romero-Ibarra, J. Ortiz-Landeros "Synthesis of superficially modified Ce1−x(Zr + Y)xO2−δ solid solutions and thermogravimetric analysis of their performance in the catalytic soot combustion". Mater. Res. Express, 8 (2021) 015501.