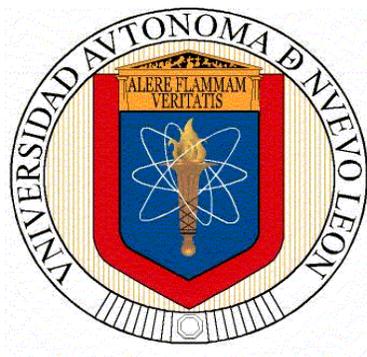


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



TESIS

**FABRICACIÓN DE CATALIZADORES MONOLÍTICOS A BASE DE
MnOx IMPRESOS EN 3D PARA LA OXIDACIÓN DE TOLUENO**

POR:

JAVIER FELIPE RAMÍREZ LOMÁN

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAestrÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

DICIEMBRE 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL



FABRICACIÓN DE CATALIZADORES MONOLÍTICOS A BASE DE MnO_x
IMPRESOS EN 3D PARA LA OXIDACIÓN DE TOLUENO

Por

JAVIER FELIPE RAMÍREZ LOMÁN

“TESIS POSGRADO”

Director de Tesis: Dr. Santiago Iván Suárez Vázquez

Codirector de Tesis: Dr. Arquímedes Cruz López

Codirector Externo: Dr. Rodolfo Zanella Speccia

Diciembre 2022

Agradecimientos

- A CONACYT por el no. de beca 851040 y por el soporte mediante el apoyo del proyecto No. A1-S-13217 apoyado por el Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT.
- Departamento de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería Civil.
- A la LQI Iris Alanís y al Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Construcción de la Facultad de Ingeniería Civil.
- Agradezco a mis asesores el Dr. Santiago Iván Suarez y el Dr. Arquímedes Cruz, por todos sus comentarios que sirvieron para mejorar gratamente el proyecto de investigación.
- A la Universidad Claude Bernard Lyon 1, por recibirme en su instalación para la realización de parte de la experimentación de este trabajo de tesis.
- A la Dra. Sonia Gil por todo su apoyo y dedicación durante mi estancia de investigación en IRCELYON.
- A mis amigos de posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil por todos los lindos recuerdos durante estos dos años.

Resumen

Javier Felipe Ramírez Lomán

Fecha de graduación: XX

Título del Estudio: Fabricación de catalizadores monolíticos a base de MnO_x impresos en 3D para la oxidación de tolueno.

Área de estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y Método de estudio.

En los últimos años, la contaminación del aire ha cobrado mayor importancia debido al impacto que representa para la salud pública y sus efectos sobre el medio ambiente. Es bien sabido que los compuestos orgánicos volátiles (COV) como el benceno, el tolueno, el etilbenceno y el xileno son los contaminantes atmosféricos más nocivos, ya que participan en la producción de contaminantes secundarios como el ozono y el material particulado fino. Por lo tanto, algunos países han introducido controles de emisión de COV. Este tipo de contaminantes en un contexto urbano se generan principalmente a partir de la combustión del carbón, los gases de escape de los vehículos, la evaporación de solventes y la volatilización de la gasolina. Existen diferentes alternativas para evitar o reducir las emisiones de estos compuestos, sin embargo, la más utilizada es la oxidación catalítica debido a su alta eficiencia, bajas temperaturas de operación y baja emisión de contaminantes secundarios. Esta metodología para la oxidación de tolueno puede ser realizada por metales nobles, metales no nobles y óxidos de metales de transición. Sin embargo, en los últimos diez años, los óxidos de metales de transición han sido más utilizados debido a su actividad catalítica y resistencia a la desactivación por envenenamiento.

Dentro del campo de la catálisis, existen tecnologías de fabricación emergentes para avanzar en la frontera de la catálisis ambiental. La impresión 3D ha recibido mucha atención en los últimos años, ya que ha abierto una ventana a una variedad casi ilimitada de materiales. Algunas de las ventajas de este método de fabricación

son el bajo coste de fabricación, la reciclabilidad, facilitar la unión de las especies activas a la estructura del monolito, optimizar el uso de materiales y facilitar la fabricación de catalizadores con estructuras geométricas complejas que favorecen la actividad catalítica. Algunos autores han fabricado catalizadores impresos en 3D y han reportado conversiones del 95-99%, además de estabilidad en periodos de 22 ha 100 h. Sin embargo, hasta ahora no se han informado monolitos impresos en 3D de manganeso para la oxidación de tolueno.

Por ello, se han diseñado monolitos con canales asimétricos para impresión 3D con contenido de MnO_x , y estos han sido caracterizados por XRD, SEM y Espectroscopía Raman. Además, se ha evaluado la actividad catalítica en la conversión de tolueno a CO_2 , que para monolitos que contienen Ce-Mn ha llegado hasta el 98%.

Contribuciones y conclusiones.

Se lograron diseñar e imprimir en 3D catalizadores con canales asimétricos con un CPSI de ~ 600 . Adicionalmente se logró identificar la relación óptima de tinta/ MnO_x para favorecer la calidad y la resolución de los monolitos impresos. El tratamiento hidrotérmal favoreció la presencia de la fase Mn_3O_4 en la superficie del monolito, mientras que el tratamiento térmico favorece la cristalinidad de dicha fase. La concentración de Mn y Ce superficial resulta de suma importancia para la conversión de tolueno ya que el catalizador con presencia de ambos metales resultó con mejor actividad catalítica. Todos los monolitos preparados presentaron actividad catalítica significativa para la conversión de tolueno a temperaturas por debajo de los 330 °C. Los monolitos que presentaron mejor actividad catalítica fueron los preparados con una solución sólida del tipo $MnCeO_x$ logrando convertir cercano al 100%. Los catalizadores presentaron estabilidad adecuada después de hacerlos reaccionar por espacio de 5h. La actividad catalítica de los monolitos aumenta a medida que la velocidad espacial se reduce. Los monolitos con contenido de Cu son más estables a través de las repeticiones y poseen mayor selectividad hacia CO_2 , pero los preparados en este estudio alcanzan valores menores de conversión que el monolito de $Mn_{0.7}Ce_{0.3}$.

Índice

Contenido

Capítulo 1	6
Generalidades	6
1. Introducción	7
2. Antecedentes	15
2.1. Fabricación de catalizadores por impresión 3D	15
2.2. Formulación de la tinta para la impresión 3D	16
2.3. Monolitos impresos en 3D usados en catálisis heterogénea	16
2.4. Efecto del sinterizado por pulsos de corriente eléctrica en monolitos impresos en 3D. 20	
2.5. Oxidación catalítica de tolueno	21
2.6. Oxidación catalítica de COVs sobre catalizadores de MnOx	24
2.7. Oxidación catalítica de COVs sobre catalizadores de MnOx/Ce	25
3.1 Hipótesis	29
3.2 Objetivos	29
3.2.1 Objetivo general	29
3.2.2 Objetivos específicos	29
4. Metodología	31
4.1 Desarrollo de los catalizadores	31
4.2 Caracterización de los catalizadores	32
4.3 Evaluación de la actividad catalítica	33
5. Resultados	35
5.1 Desarrollo de los catalizadores	35
5.2 Caracterización de los catalizadores	37
5.3 Desempeño catalítico en la oxidación del tolueno	43
5.4 Espectroscopia Raman	51
5.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	52
5.6 <i>In situ</i> DRIFTS	56
Anexo 1	64
8. Referencias	65

Capítulo 1

Generalidades

1. Introducción

La contaminación del aire se produce cuando en la atmósfera se encuentran compuestos en altas concentraciones capaces de causar daños a la salud pública o al ambiente. Ésta ocupa un lugar destacado en la agenda mundial y es ampliamente reconocida como una amenaza, tanto para la salud pública como para el progreso económico. La exposición a grandes cantidades de aire contaminado puede causar problemas a la salud como aumento del riesgo de infecciones respiratorias agudas, enfermedades cardíacas, accidentes cerebrovasculares y cáncer de pulmón [1]; en la actualidad se calcula que el 99% de la población mundial vive en lugares donde los niveles de contaminación del aire exceden los límites fijados por la Organización Mundial de la salud (OMS). La OMS estima que 4.2 millones de muertes prematuras anuales pueden atribuirse a la contaminación del aire exterior. Además, se observa que las muertes relacionadas a este fenómeno han aumentado 124% de 1960 a 2016 [2].

Tan solo en 2018 en México fallecieron 525,124 personas a causa de enfermedades y problemas relacionados con la salud. Las principales causas de defunción fueron: enfermedad del corazón (28.44 %), diabetes mellitus (19.28 %) y tumores malignos (16.33 %) [3], en donde, las tres principales causa de muerte en México pueden ser atribuidas a efectos de la contaminación atmosférica[4][5]. Esto resulta alarmante dado que, en 2013, el Instituto Mexicano para la Competitividad, A.C. (IMCO) realizó un análisis a 12 entidades federativas, donde se descubrió que todas tienen un promedio anual de material particulado (PM_{10}) mayor al recomendado por la OMS ($20\mu\text{g}/\text{m}^3$), y en 92% de los estados el valor promedio anual fue mayor a $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ [6], lo que también incumpliría con la ley mexicana, ya que el promedio límite anual es justamente este [7]. La contaminación del aire provoca un impacto negativo en la economía de los países; tan solo en México se estima que por conceptos de pérdida de productividad y gastos en salud se pierden más de 4 mil millones de pesos al año, de los cuales el 44% de dicho valor se divide entre el Valle de México (33%) y el Área Metropolitana de Monterrey (11%) [8].

En otros países, como India y Singapur reportan pérdidas por 36.8 mil millones y 3.7 mil millones de dólares, respectivamente, en el caso de Singapur el impacto económico solo toma en cuenta la influencia del material particulado [9,10]. En el caso de India se tomó en cuenta la influencia del material particulado, la contaminación interior y la contaminación por ozono troposférico. Por lo que resulta evidente, que reducir los niveles de estos compuestos puede prevenir la pérdida de capital humano, los beneficios que surgen a partir de la inversión para mejorar tecnologías de control de la contaminación pueden verse reflejadas en las experiencias de países como USA, en donde reportan ganancias netas de 30 dólares por cada dólar invertido en los últimos 50 años. (Landrigan PJ, Fuller R, Acosta NJR, et al. The Lancet Commission on pollution and health. Lancet 2018; 391: 462–512.)

Las fuentes emisoras de contaminación atmosférica se clasifican en naturales y antropogénicas; la primera, hace referencia a las emisiones que se generan durante procesos naturales, como pueden ser, las erupciones volcánicas, erosión eólica, emisiones biogénicas, etc. Por otro lado, la contaminación antropogénica, es la que se produce como resultado de las actividades humanas. En México, las fuentes antropogénicas son causantes del 78% de las emisiones anuales, y la mayor parte de éstas fueron generadas por las fuentes móviles (62%), fuentes de área (9%) y fuentes fijas (7%) [11].

En la atmósfera es posible encontrar una gran variedad de especies químicas; así mismo, algunas son emitidas directamente por fuentes naturales o antropogénicas, y otras se producen entre las interacciones de estas con otros compuestos y la radiación solar (ultravioleta, UV, visible e infrarrojo). Dichas sustancias se conocen como contaminantes primarios y secundarios respectivamente, los contaminantes primarios más comunes son: el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado (PM), y compuestos orgánicos volátiles (COV's). Estos contaminantes representan un problema para salud de la población y otros para el medio ambiente. Por ejemplo, los SO_x y NO_x pueden llegar a producir lluvias ácidas ocasionando daños a la

fertilidad del suelo y acidificando el agua de los lagos. Además, son capaces de generar daños en la salud, la exposición a altas concentraciones de SO_x puede causar daños al sistema respiratorio, los más afectados suelen ser los niños y personas con asma. Adicionalmente, los SO_x pueden reaccionar para formar material particulado (PM), un contaminante secundario que puede provocar problemas respiratorios.

Por otro lado, el CO y el material particulado tienen efectos únicamente sobre la salud, en el caso del CO en altas concentraciones es capaz de reducir el transporte de oxígeno en la sangre. El PM puede estar compuesto por partículas sólidas o líquidas dispersas en un gas (aerosol), son dañinas para el sistema respiratorio debido a su tamaño tan pequeño, que por lo general es de 10 y 2.5 micrómetros, esto les permite penetrar profundamente en los pulmones y algunas pueden llegar a infiltrarse al torrente sanguíneo.

Los COVs son compuestos con alta presión de vapor capaces de volatilizarse a temperatura ambiente, son mayormente emitidos por fuentes móviles, de área, por procesos industriales, y en una cantidad considerable por fuentes naturales. Muchos de ellos son tóxicos por sí mismos; sin embargo, su toxicidad varía dependiendo del compuesto, su concentración y el tiempo de exposición. Otro rasgo muy importante de los COV's es que son precursores del material particulado conocido como aerosol orgánico secundario (AOS). Estos compuestos orgánicos contribuyen con una gran cantidad del PM total en la parte baja de la troposfera, se cree que del ~20–90% son producidos a partir de estos [12]. Los AOS son generados como producto de la oxidación de COV's con compuestos como el radical hidroxilo (OH), ozono (O₃) y el radical nitrato (NO₃); dando como resultado compuestos de baja volatilidad lo que provoca que algunos de estos se condensan sobre el material particulado preexistente [12].

El precursor de AOS más comúnmente emitido por actividades antropogénicas es el tolueno con un estimado de 6.7 Tg y⁻¹, lo que representa el 6,4% del total de emisiones de COVs precursores de AOS [13]. Esto puede deberse a que es un compuesto presente en los derivados del petróleo (i.e. gasolina y diésel), también

es muy utilizado en la industria como solvente y precursor en la fabricación de pintura, adhesivos y productos de caucho [14]. Además, es importante mencionar que la reducción de COVs forma parte de la estrategia mexicana de mediados de siglo sobre el cambio climático, para cumplir con el acuerdo de París [15]. En dicha estrategia se busca reducir ~1.5 millones de toneladas de emisiones de COVs para 2050 [16]. Por otro lado, el tolueno es un líquido de olor dulce y penetrante; exponerse a este puede causar irritación de ojos y nariz, cansancio, confusión, euforia, mareo, dolor de cabeza, dilatación de pupilas, ansiedad, fatiga muscular, insomnio, daño en los nervios, inflamación de la piel, daño al hígado y los riñones [17]. Adicionalmente, la OMS ha reportado que la exposición a tolueno de mujeres embarazadas puede ocasionar problemas al bebé como el retraso del crecimiento, microcefalia, acidosis del túbulo renal y anomalías craneofaciales y de las extremidades menores [18]. Por otro lado, en México se advierte sobre daños al órgano reproductor femenino y pérdida del embarazo [19].

En la actualidad existe interés creciente por desarrollar tecnologías para abatir las emisiones de COVs por el peligro que representan para la salud pública y la influencia de los AOS sobre el cambio climático. Debido a que pueden adsorber o dispersar la radiación solar, modificando el balance radiativo atmosférico (IPCC, 2001). Las tecnologías comúnmente utilizadas para la reducción de estos compuestos son la adsorción, absorción, control biológico y la oxidación catalítica.

La adsorción es el proceso por el cual los componentes de un gas, vapor o materia disuelta son retenidos en una superficie sólida. Su aplicación más común para el control de emisiones es el de hacer pasar un gas contaminado a través de un filtro de partículas muy porosas como las del carbón para retener compuestos orgánicos como el tolueno, la efectividad de este proceso es de ~95% [20]. Una vez que el filtro se satura es posible recuperar el tolueno retenido en este. Sin embargo, cuando el gas contiene compuestos hidrofílicos es necesario realizar la regeneración del filtro con un líquido, de lo contrario el rendimiento del filtro se verá afectado. Por otro lado, regenerar el filtro con agua resulta en un agua residual contaminada.

Por otro lado, el control biológico de contaminación del aire se basa en el uso de microorganismos aerobios para la digestión de un gas contaminado, su eficiencia es del 50-90%. Es útil para tratar algunos COV's, sin embargo, es más efectivo para concentraciones muy bajas, ya que las altas concentraciones podrían inhibir el crecimiento de los microorganismos o incluso resultar tóxico. Otra limitante es la temperatura, generalmente trabajan en el rango de 25-35 °C.

Mientras tanto, la catálisis es un proceso en donde se acelera la velocidad de reacción agregando una sustancia denominada catalizador, este es el encargado de convertir los reactantes en productos, a través de un ciclo ininterrumpido y repetido de pasos elementales en el que participa el catalizador mientras se regenera a su forma original al final de cada ciclo durante toda su vida útil [21]. La catálisis puede clasificarse en dos grupos, catálisis homogénea y heterogénea, en donde la homogénea se da entre un reactante y un catalizador en la misma fase (líquida o gaseosa). La oxidación catalítica se puede llevar a cabo por dos rutas, de forma homogénea y heterogénea. La catálisis heterogénea posee la ventaja de tener el catalizador en fase sólida y el reactante y productos en fase gas, lo que facilita la separación de los reactivos y productos de la reacción catalítica, a diferencia de la catálisis homogénea, que además de ser menos estable que su contraparte presenta problemas al separar los productos de la reacción, ya que emplea solventes orgánicos para dicha separación.

Actualmente, la catálisis heterogénea es muy utilizada en la mayoría de los procesos químicos industriales, se estima que el 90% de todos los procesos químicos utilizan esta tecnología. Algunas de sus aplicaciones son en química, alimentos, farmacéutica, automóviles, industrias petroquímicas. También es utilizado en algunas áreas emergentes como la química verde, nanotecnología y biotecnología [22].

Los catalizadores utilizados en catálisis heterogénea para el abatimiento de emisiones son, zeolitas, metales nobles y óxidos de metales de transición. Los metales nobles tienen una mejor actividad catalítica, sin embargo, son muy susceptibles a la desactivación por envenenamiento de sus sitios activos. Por otro

lado, los óxidos de metales de transición (V, Ce, Mn, Cr, Cu, Co, Ni y W) tienen menor actividad catalítica, pero son más económicamente viables, además de ser más resistentes a la desactivación por envenenamiento. Los catalizadores de este tipo son comúnmente usados para el control de emisiones de fuentes móviles y fijas. El proceso se lleva a cabo en el interior de un monolito generalmente con forma de panal de abeja. Ésta estructura reduce la velocidad del flujo de gas o líquido que pasa sobre ella al mismo tiempo que mejora el área superficial, permitiendo que el contaminante se deposite sobre la superficie y así llevar a cabo la reacción y descomponer el reactivo en un compuesto más estable.

Los óxidos de Mn han sido ampliamente estudiados para la oxidación de COVs, debido a su gran actividad catalítica casi comparable con la de los metales nobles, con la ventaja de ser estable por una mayor cantidad de tiempo. Además, la selectividad de estos compuestos llega a niveles en algunos casos hasta del 100% lo que resulta ideal ya que en catálisis se le da más importancia a evitar la formación de subproductos que alcanzar una conversión completa. Mientras que, la reducibilidad y movilidad de oxígeno son de claves para la conservación del ciclo redox que permiten a los catalizadores alargar su tiempo de vida y por lo tanto su estabilidad. Esta clase de compuestos han sido puestos a prueba en la oxidación completa del tolueno, propileno, etileno, xileno, benceno y en algunos casos mezclas de cualquiera de estos COV's.

En otras investigaciones, se han probado catalizadores bimetálicos de Mn-Ce los cuales han demostrado tener conversiones completas de COV's a menores temperaturas que los que únicamente contienen MnO_x [23–26]. Este incremento en la actividad catalítica se le atribuye al efecto sinérgico entre ambos óxidos, en donde la literatura reporta que el MnO_x funciona como el sitio activo oxidando los COV's y el CeO_x mejora enormemente la movilidad de oxígeno en la superficie del catalizador, acelerando la oxidación del tolueno[23,27].

Dentro del campo de la catálisis heterogénea existen tecnologías de fabricación emergentes, para avanzar en la frontera de la catálisis ambiental. La impresión en tres dimensiones (3D) ha recibido mucha atención estos últimos años, ya que ha

abierto una ventana fascinante a la fabricación de una variedad casi ilimitada de materiales estructurados con proyección en muchos campos de la ciencia, incluida la catálisis [28]. Este proceso de fabricación consiste en depositar subsecuentemente el material deseado capa por capa hasta formar un objeto 3D, lo que en catálisis permite controlar finamente la geometría y la rugosidad del catalizador a micro y macro escala. Otras ventajas son su bajo costo de fabricación, su reciclabilidad y que facilita la fijación de las especies activas en el soporte para evitar su arrastre o lixiviación [29]. También es menos contaminante en comparación con sistemas convencionales de síntesis en los que se involucran solventes tóxicos, múltiples pasos incluyendo catalizadores homogéneos y la separación de los productos. Además, también resulta menos contaminante que los métodos de fabricación de monolitos convencionales, ya que la impresión 3D utiliza únicamente la cantidad de material necesaria en el lugar necesario lo que evita pérdidas innecesarias de material. Algunos autores han fabricado catalizadores impresos en 3D [28,30–32] y han reportado conversiones de 95-99% [28,30], además, algunos poseen una gran estabilidad que van desde 22 h hasta 100 h respectivamente, inclusive Lucentini et al., 2020 reporta una mejora de la actividad catalítica, que es atribuida a la activación progresiva debido a la reducción de las especies activas, en este caso el Ni.

Considerando lo anteriormente mencionado, este proyecto de investigación pretende utilizar la impresión 3D para la fabricación de un catalizador multifuncional de óxidos de Manganeso y Cerio, para posteriormente evaluar su actividad en la reacción de oxidación completa de tolueno con el propósito de reducir sus emisiones y así evitar la formación de AOS, ozono troposférico, el daño a la salud pública y por lo tanto reducir el impacto económico de este tipo de contaminantes.

Capítulo 2

Antecedentes

2. Antecedentes

2.1. Fabricación de catalizadores por impresión 3D.

En la actualidad para la fabricación de objetos existen la tecnología sustractiva en la que se crea algo a partir de un bloque sólido en el que se remueve el exceso de material para crear el diseño deseado, para lograrlo son necesarios procesos como el tallado, taladrado, aserrado, fresado, brochado, etc. Mientras que las técnicas aditivas, únicamente añaden el material necesario [33]. La primera tiene como ventaja que es más económica, y útil para la producción de objetos en periodos de tiempo más reducidos. Mientras que la fabricación aditiva es más eficiente, al generar menos pérdida de material, otorga mayor libertad en el diseño, reduce el consumo de energía; al simplificar la línea de producción. Estas características la hacen un método de manufactura ideal para reducir el impacto en la producción de catalizadores monolíticos.

El proceso de fabricación de catalizadores monolíticos impresos en 3D puede dividirse en la elaboración del diseño en un software asistido por computadora (CAD), la conversión del diseño a formato STL (stereolithography) con el propósito de cortar el diseño en capas de dos dimensiones que serán impresas una a una hasta formar el monolito, o en caso de ser necesario orientar o agregar el soporte necesario para que el diseño se imprima adecuadamente. Posteriormente, se lleva a cabo el proceso de impresión y el tratamiento posterior para eliminar el exceso de tinta. No obstante, el punto más crítico en este proceso es el último ya que si se desea imprimir directamente el monolito es necesario fabricar una tinta nueva que contenga la fase activa.

Una de las técnicas más utilizadas en la fabricación de catalizadores en 3D es la impresión por extrusión de pasta[30,31,34] debido a su simplicidad en la formulación de la tinta, es una técnica que funciona para muchos tipos de polvos realizando adecuaciones mínimas en la formulación[35]. Las tintas de cualquier tipo de impresión 3D por extrusión deben cumplir con cierto comportamiento reológico y de

solidificación que le permita fluir a través de la fina boquilla bajo alto cizallamiento y a presiones relativamente bajas [35].

Otra opción para la fabricación de monolitos es la impresión indirecta, que consiste en el diseño e impresión de las plantillas o moldes[36]. Posteriormente los moldes son llenados con el polvo del material que será el soporte, para después pasar por una calcinación del molde, finalmente se impregna el monolito resultante con la fase activa[37]. Este proceso se lleva a cabo en impresoras de alta resolución ($\sim 25\mu\text{m}$).

Finalmente, existe otra tecnología para la impresión 3D llamada estereolitografía (SLA) que se basa en suministrar, a una longitud de onda específica, la energía necesaria para iniciar una reacción de fotopolimerización, en la cual se entrecruzan una serie de monómeros con la ayuda de fotoiniciadores, estabilizadores, absorbentes de luz y fotosensibilizadores[38].

2.2 Formulación de la tinta para la impresión 3D

2.3 Monolitos impresos en 3D usados en catálisis heterogénea.

Una tecnología de fabricación que ha recibido mucha atención en los últimos 5 años en catálisis heterogénea es la impresión en 3D. Esta ofrece mayor libertad en el diseño de la geometría del catalizador y sus canales, ventajas que los monolitos convencionales no pueden ofrecer.

Una estructura típica de honeycomb (canales rectos) fue comparada con catalizadores impresos en 3D con una estructura modificada que buscaba promover el flujo turbulento por D. Quiñero et al., 2019 y S. Hajimirzaee & M. Doyle 2020, el primero estudió este efecto en la oxidación de CO, y el segundo en la oxidación de CH₄. Ambos autores coincidieron, reportando que el catalizador con canales asimétricos tiene una mejor actividad catalítica. Estos resultados se deben a que en los monolitos simétricos el gas pasa a través de ellos en un régimen laminar, lo que ocasiona que el gas que se encuentra en medio de los canales tenga menos oportunidad de entrar en contacto con la superficie del catalizador mientras que el

que si lo hace, ya ha reaccionado. Por otra parte, el flujo turbulento, provoca una difusión caótica del gas por los canales del catalizador mejorando la mezcla del mismo he incrementado la probabilidad de que el gas entre en contacto con la superficie del catalizador [39,40].

Los catalizadores impresos en 3D también han sido probados en la catálisis de contaminantes no biodegradables en aguas residuales, como es el caso del estudio realizado por A. Quintanilla et al., 2018. En donde se fabricaron tres catalizadores (SPS-1000, SPS-1200, SPS-1500) usando como tinta base carburo de silicio (SiC) y nanopartículas de Fe, para la oxidación catalítica de fenol en aguas residuales. Los autores utilizaron distintas temperaturas en el tratamiento térmico de cada catalizador, para probar cual era la temperatura optima en la que la muestra presenta una mejor relación entre su actividad catalítica, resistencia mecánica y estabilidad. Los catalizadores fabricados siguieron esta tendencia en su actividad catalítica SPS-1000>SPS-1200>SPS-1500 (el número hace referencia a la temperatura del tratamiento térmico). Los autores reportan que esta reducción de actividad se debe a la baja accesibilidad de los reactantes a los sitios activos, ya que a mayor temperatura de calcinación se reduce el área superficial y la porosidad. Sin embargo, esto aumenta la densidad aparente de la muestra mejorando su resistencia mecánica. Debido a esto SPS-1200 fue seleccionado como la mejor opción, ya que a pesar de que SPS-1000 tuvo mayor actividad catalítica su resistencia mecánica es muy baja para ser usado en la reacción [29].

Por otro lado, F. Agueniou et al., 2020 y I. Lucentini et al., 2020 fabricaron catalizadores por diferentes técnicas de impresión 3D para la producción de hidrógeno (H_2) [28]. El primero utilizó como soporte un catalizador de acero inoxidable y lo recubrió con Ni, que es activo en la oxidación de CO_2 y CH_4 para la producción de H_2 . También es importante mencionar que el arreglo del catalizador impreso en 3D es el mismo que el de los monolitos en forma de honeycomb convencionales. En este estudio se reportaron conversiones del 75% a 95% a $900^\circ C$, estos resultados los comparó con un monolito de cordierita convencional recubierto por la misma fase activa que el impreso en 3D. En donde el catalizador

de cordierita tuvo mayor actividad a 750 y 800°C, mientras que el impreso en 3D tuvo conversiones mayores únicamente a 900°C. A pesar de esto, el catalizador de acero inoxidable mostró un comportamiento interesante, ya que este no requiere de un gran tiempo de activación (~4h) como el de cordierita, esto es atribuido a la facilidad con la que esta estructura transfiere el calor. Además, el catalizador impreso en 3D demostró tener actividad (~40%) incluso antes de ser recubierto con la fase activa (i.e. Ni), esto debido a la presencia del Ni en la composición del acero inoxidable, lo que resultó en una mejora de la actividad catalítica [28].

En cuanto a I. Lucentini et al., 2020, imprimieron en 3D un catalizador con CeO_2 y recubierto con Ni para la oxidación de amoníaco NH_3 [30]. Además, los resultados obtenidos se compararon con el catalizador en polvo y con un catalizador de cordierita convencional. En la prueba catalítica se reportó que los catalizadores impresos en 3D tuvieron una actividad catalítica comparable a la de los catalizadores en polvo, mientras que ambos tuvieron mucha más actividad que el catalizador de cordierita convencional recubierto con la misma fase activa, lo que indica que el arreglo del catalizador impreso en 3D (woodpile) les confiere una mejor distribución del flujo, mejorando el contacto entre catalizador/reactivos. Además, los catalizadores (i.e. cordierita, 3D y polvo) demostraron ser muy estables en periodos de 100 h. Sin embargo, los catalizadores 3D mostraron un aumento en su actividad catalítica del 5% en este periodo de tiempo, los autores le atribuyen esto a la reducción progresiva del Ni en la superficie del catalizador [30].

Por otro lado, V. Middelkoop et al., 2018 fabricó un catalizador impreso en 3D de CeZrLa-GO, para después comparar los resultados con los catalizadores en polvo y con otro catalizador sin óxido de grafeno (GO). El catalizador impreso en 3D al igual que en el caso anterior (i.e. I. Lucentini et al., 2020) reportó actividad catalítica comparable a la del catalizador en polvo. Sin embargo, el catalizador sin GO mostró una selectividad 20% menor a la reportada por los que si lo contienen. Los autores le atribuyeron este efecto al aumento de sitios ácidos de Brønsted (sitios activos) promovido por la presencia del GO. En este trabajo, las estructuras impresas en 3D mostraron una mejor actividad catalítica (2-5%) que los catalizadores en polvo, esto

se debe la fabricación finamente controlada de su estructura, lo que mejora la transferencia de calor y masa que da como resultado un rendimiento general del catalizador más alto [31].

Vega et al., 2022 propuso un reactor monolítico impreso en 3D con canales triangulares e interconectados para la producción de dihidroxibenceno, usando una tinta de Fe/SiC y comparó sus resultados con el método convencional de producción de este compuesto. Los autores reportaron una mejora en el rendimiento de 5-11%, además de una mejora en la selectividad (4-9%), y reducción de 20°C en la temperatura de reacción. Adicionalmente, este proceso no requiere el uso de solventes y reduce los tiempos de reacción, contribuyendo así al desarrollo de procesos químicos ambientalmente amigables y más económicos[41].

Por otro lado, Elzbieta Bogdan et al., 2021 fabricó catalizadores a partir de plantillas impresas en 3D, probando un diseño con canales asimétricos, pero variando la densidad de canales (25, 35, 61, 95), el diámetro del canal (0.4, 0.6, 0.8 y 10 mm) y el contenido de MnO_x (0.5-10 wt%) para estudiar su comportamiento en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano a hidrocarburos. Los autores reportaron una mejor conversión y selectividad en los monolitos con 2% de MnO_x. Por lo que siguieron trabajando con esta concentración. Posteriormente, probaron diferentes diseños variando número de canales y tamaño del canal, y reportaron una relación directamente proporcional entre el número de canales y la actividad catalítica. Mientras que los catalizadores con canales de 0.6 a 0.8mm reportaron mayor actividad y selectividad[42].

En la actualidad, diversas estructuras catalíticas han sido impresas en 3D, algunas para la reducción de emisiones [39,40], otros para la remoción de contaminantes no biodegradables en aguas residuales [29] o simplemente para la producción de especies químicas relevantes [28,30,31]. En la literatura no se ha reportado la impresión en 3D de catalizadores con estructuras de Mn-Ce para la reducción de emisiones de COVs. Sin embargo, la oxidación de estos compuestos ha sido ampliamente estudiada por métodos no relacionados a estructuras en 3D.

2.4 Efecto del sinterizado por pulsos de corriente eléctrica en monolitos impresos en 3D.

La técnica de sinterizado por pulsos de corriente eléctrica (PECS) es una de las técnicas de sinterizado más efectivas en la actualidad, esta se lleva a cabo por un proceso por el cual se obtienen piezas consolidadas y compactas mediante un tratamiento térmico por debajo del punto de fusión de las piezas. El PECS emplea pulsos de corriente continua para calentar un material con conductividad eléctrica (e.g. metales, compuestos intermetálicos y cuasi-cerámicos). La corriente continua de pulsos alta genera calor internamente, esta técnica proporciona velocidades muy altas de calentamiento y enfriamiento, lo que permite reducir considerablemente el tiempo de sinterización de horas (~15 h) a minutos (~65 min) en comparación con métodos convencionales[43].

En algunas partes del mundo se le conoce a esta técnica (i.e. PECS) como Spark Plasma Sintering (SPS), ya que se cree de manera hipotética que se forma plasma durante el proceso. Sin embargo, no existe evidencia publicada que pruebe dicha hipótesis. Además, Hulbert et al., 2008 estudió el sinterizado de diversos materiales en diferentes condiciones de operación, con el fin de observar si existía la formación de plasma en el proceso. Los autores no reportaron la formación de plasma para ninguna de las pruebas, concluyendo que no existe suficiente voltaje para generar plasma durante el proceso de sinterizado SPS[44]; sin embargo, en algunas regiones se ha mantenido el nombre de la técnica como SPS [29,45].

Adicionalmente, en la fabricación de catalizadores impresos en 3D esta técnica ha sido utilizada para mejorar la resistencia mecánica de algunos catalizadores[29,43,45], con el propósito de facilitar su manipulación durante el proceso.

Quintanilla et al., 2018 fabricó catalizadores impresos en 3D a diferentes temperaturas de sinterización (1000, 1200 y 1500°C), reportando que a mayor temperatura la densidad y resistencia mecánica del catalizador aumentó, pero su actividad catalítica se redujo. Por lo que optó por un balance entre la resistencia y

rendimiento, que resultará conveniente para su aplicación. Los autores reportaron que el catalizador sinterizado a 1500°C (SPS-1500) tenía la mayor resistencia mecánica; sin embargo, su actividad catalítica resultó demasiado baja. Por otro lado, el catalizador sinterizado a 1000°C (SPS-1000) resultó ser lo contrario al anterior. Mientras que el sinterizado a 1200°C (SPS-1200) reportó una buena actividad catalítica casi comparable a SPS-1000, pero tuvo mayor resistencia mecánica, por lo que concluyeron que este tenía mejores características para su aplicación. Además, los catalizadores sinterizados por PECS demostraron tener mayor resistencia a la lixiviación que los catalizadores en polvo[29].

Danaci et al., 2018 al igual que Quintanilla et al, reportó una pérdida en la porosidad y área superficial de los catalizadores impresos en 3D; además, reportó que mediante el uso de esta técnica se produce una severa oxidación de la superficie del catalizador, lo que puede tener un efecto negativo sobre la actividad catalítica[43].

En conclusión, el uso de PECS mejora la resistencia mecánica de los catalizadores. Dicha característica puede resultar muy interesante para la aplicación comercial de estas estructuras. Sin embargo, esta mejora conlleva al aumento en la densidad aparente y por consiguiente la reducción de la porosidad de los catalizadores, lo que dificulta el acceso de los reactantes a los sitios activos provocando la pérdida de actividad catalítica. Siendo conveniente evaluar diferentes temperaturas de sinterización para seleccionar la que resulte más conveniente para su aplicación[29,45].

2.5 Oxidación catalítica de tolueno.

Y. Du et al., 2020 fabricó catalizadores bimetalícos PtM_3 ($M = Ni$ o Fe) con bajo contenido de Pt soportado en negro de carbón, para el estudio del comportamiento del oxígeno adsorbido con el propósito de definir el mecanismo por el que ocurre la reacción de oxidación de tolueno. Ambos catalizadores ($PtFe_3 - C$ y $PtNi_3 - C$) demostraron tener una excelente actividad catalítica. Sin embargo, el catalizador de Fe tuvo mayor actividad catalítica debido a que tiene un mayor contenido de Pt^0 .

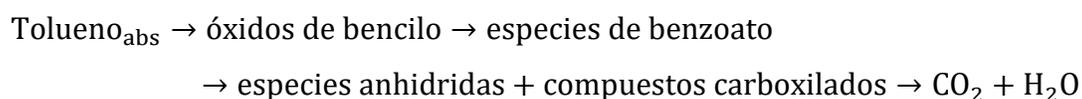
Por otro lado, los mecanismos más comunes en la oxidación catalítica de COVs son Eley-Rideal (E-R), Langmuir-Hinshelwood (L-H), y Mars-Van Krevelen (MvK) [46].

El mecanismo E-R ocurre cuando un compuesto A es adsorbido en un catalizador para después reaccionar con un reactante B en fase gas y producir un compuesto C para posteriormente ser desorbido a la fase gas [21].

El mecanismo L-H ocurre cuando dos compuestos en fase gas se adsorben en la superficie del catalizador (e.g. tolueno y oxígeno), para posteriormente ser difundidos por la superficie hasta encontrarse y reaccionar, finalmente estos productos son desorbidos de la superficie del catalizador a la fase gaseosa (e.g. CO₂, H₂O) [47].

Por otro lado, el mecanismo MvK se diferencia del anterior en que en este no necesariamente los compuestos adsorbidos se deben difundir por la superficie del catalizador hasta encontrarse, si no que en este mecanismo el tolueno se adsorbe y puede reaccionar con un oxígeno débilmente adsorbido o con un oxígeno estructural, provocando la reducción del catalizador y dejando una vacancia de oxígeno que posteriormente será ocupada por átomos de oxígeno provenientes del O₂ de la fase gas (i.e. aire) y así reoxidar la superficie del catalizador [48]. Para ello es muy importante la capacidad redox de los sitios activos en el catalizador y es aquí donde el Mn y sus diversos estados de oxidación contribuyen de manera importante.

Y. Du et al., 2020 propone que la reacción de oxidación de tolueno se lleva a cabo por el mecanismo MvK y mediante un análisis in situ DRIFT, define cual fue la ruta que siguió esta reacción [46].



El uso de aleaciones de óxidos de metales de transición y metales nobles en bajas concentraciones es utilizado en catálisis para reducir o evitar el envenenamiento de la superficie de catalizador [46], fenómeno observado en catalizadores con alto contenido de metales nobles, el cual consiste en el recubrimiento físico de la

superficie del metal[49] por compuestos que no pueden reaccionar ni desorberse, lo que lleva a una pérdida de sitios activos y de área superficial del catalizador, y con ello una reducción significativa en la actividad catalítica.

Por otro lado, en catálisis también es común el uso de perovskitas en la oxidación de COVs. Sin embargo, su actividad catalítica se encuentra limitada por su área superficial reducida, por lo que L. Linzhong et al., 2019 optó por agregar óxidos de metales de transición (MnO_2) a un catalizador de perovskitas para mejorar su actividad catalítica. Los autores, sintetizaron la perovskita SmMnO_3 (SMO) por calcinación, para después formar $\gamma - \text{MnO}_2/\text{SmMnO}_3$ por un crecimiento in situ de $\gamma - \text{MnO}_2$ en la superficie de la perovskita. Después se probó la eficiencia de los catalizadores en la oxidación de tolueno, etilbenceno, benceno y o-xileno; reportando la siguiente tendencia en su actividad catalítica $\gamma - \text{MnO}_2/\text{SmMnO}_3 > \gamma - \text{MnO}_2 > \text{SMO}$. El autor comprobó que esto se debe a que la perovskita (SMO) tiene un mayor contenido de Sm y un área superficial reducida (~ 2 a 3 veces menor que los otros catalizadores), lo que afectó su actividad catalítica ya que el Sm no es activo en la oxidación de COVs. Por último, el catalizador de $\gamma - \text{MnO}_2$ tiene mayor área superficial que los otros catalizadores. Sin embargo, tuvo menor actividad catalítica que $\gamma - \text{MnO}_2/\text{SmMnO}_3$, los autores reportan que esto se debe a que los enlaces Mn-O en esta estructura ($\gamma - \text{MnO}_2$) son más cortos y fuertes que en el catalizador de $\gamma - \text{MnO}_2/\text{SmMnO}_3$, lo que reduce la movilidad de oxígeno en la superficie del catalizador, reduciendo su actividad catalítica[14].

En la actualidad algunos autores han utilizado óxidos de metales de transición como soporte para reducir la desactivación de los catalizadores de metales nobles [46,50] y mejorar la actividad catalítica de las perovskitas [14,51,52] para la oxidación catalítica de COVs. Estos óxidos de metales han recibido especial atención en catálisis por ser de bajo costo, contaminación secundaria reducida y por su gran estabilidad térmica[14].

2.6 Oxidación catalítica de COVs sobre catalizadores de MnO_x .

Desde hace algunos años, diversos autores han estudiado los óxidos de manganeso (MnO_x) como catalizadores en la oxidación de algunos contaminantes como CO y COVs mostrando una excelente actividad catalítica. K. Ramesh et al., 2008 reportó que su eficiencia sigue la tendencia $Mn_2O_3 > MnO_2 \geq MnO$ de acuerdo a los perfiles de conversión en la oxidación completa de CO [53], mientras que S. Chai y W. Geun, 2010 reportaron que la actividad catalítica de los óxidos de manganeso en la oxidación completa de benceno y tolueno se dio en el orden de $Mn_3O_4 > Mn_2O_3 > MnO_2$ [26]. Similarmente, M. Piumetti et al., 2015 estudió la actividad de estos óxidos en la oxidación de etileno, propileno, tolueno y sus mezclas obteniendo el siguiente orden de actividad catalítica $Mn_3O_4 > Mn_2O_3 > Mn_xO_y$; en donde el ultimo es una mezcla de Mn_2O_3 y MnO_2 [25].

Estos resultados experimentales confirman que el estado de oxidación del MnO_x es un factor importante en la actividad catalítica de éstos, lo que resulta conveniente ya que el manganeso es capaz de presentar varios estados de oxidación Mn (II), Mn (III) y Mn (IV). Sin embargo, existen otras características que influyeron de manera importante en dicha actividad, por ejemplo, K. Ramesh et al., 2008 le atribuyó la mejor actividad catalítica del Mn_2O_3 a los abundantes defectos/vacancias de oxígeno en su superficie [53]. Por otro lado, S. Chai y W. Geun, 2010 llegaron a la conclusión que la actividad catalítica en la oxidación del tolueno está relacionada con la movilidad de oxígeno, por lo que es posible deducir que las especies con una mayor movilidad de oxígeno, tendrán una mejor actividad catalítica [26]. Además, Piumetti et al., comprobó que la mayor eficiencia se debe a la presencia de una gran cantidad de sitios ácidos de Brønsted (Mn-OH) en el Mn_3O_4 , estos sitios ácidos y la superficie básica del catalizador son parte clave en la oxidación catalítica, ya que son los responsables de la adsorción y desorción de reactivos y los productos [25].

Es por esto por lo que diversos autores [25,53–56] han reportado que la oxidación de COVs sobre catalizadores de MnO_x ocurre mediante el mecanismo Mars-Van

Krevelen, que sugiere que el oxígeno estructural es consumido por el reactante (reducción del catalizador) para después ser reemplazado por el oxígeno molecular en fase gas (re-oxidación del catalizador).

Por otro lado, Qin et al., 2019; Santos et al., 2010; Piumetti et al., 2015 reportaron selectividades de 90%, 100% y 99.2% (± 0.5) a CO₂ respectivamente, en la oxidación de COVs con catalizadores de MnO_x [25,54,55]. Lo anteriormente mencionado resulta ser una gran característica para cualquier catalizador, ya que usualmente en catálisis se da mayor importancia a evitar la generación de subproductos no deseados que a obtener conversiones completas de los reactivos [21].

2.7 Oxidación catalítica de COVs sobre catalizadores de MnO_x/Ce

Los catalizadores bimetálicos de MnO_x/Ce han demostrado tener mayor actividad catalítica en la oxidación de COVs que el MnO_x, por ejemplo: J. Du et al., 2018, X. Zhang et al., 2019 reportaron conversiones de tolueno a T₁₀₀: 210°C y T₉₀: 246°C, sobre catalizadores de óxidos de Mn y Ce [23,24]. Adicionalmente, Cuo et al., 2018 reporta que en la oxidación de benceno se da a T₉₀: 244°C [57]. Mientras que los catalizadores de MnO_x reportan conversiones completas a 275°C y 270°C respectivamente [25,26].

J. Du et al., 2018 y Geng et al., 2020 le atribuyen dicha mejora de actividad catalítica a un efecto sinérgico entre los óxidos de Mn y Ce. El primero establece que esta mezcla incrementa el área superficial, reducibilidad y la movilidad de oxígeno en estos catalizadores, concluyendo que la importancia del Cerio radica en la adsorción del tolueno, mientras que el Mn se ocupa de la reacción de oxidación [23]. Por otro lado, Geng et al., reporta que en la oxidación de fenol, la adsorción del reactivo depende directamente de la cantidad de Mn, sin embargo en cuanto al Ce sus resultados concuerdan con los de J. Du et al., y Dai et al., 2012 al reportar que la adición de Ce mejora considerablemente la movilidad de oxígeno en la superficie,

lo que previene la reducción de especies de Mn^{4+} y Mn^{3+} a Mn^{2+} mejorando la actividad catalítica [27].

Con respecto a las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se ha reportado que el método por el que se sintetizan influye enormemente sobre éstas y su actividad catalítica [24,58]. Diversos métodos han sido utilizados en la preparación de catalizadores a base de óxidos de Mn y Ce para la oxidación de COVs, algunos ejemplos pueden ser hidrotermal [24,59], complejación [60], impregnación [24,57,58], coprecipitación [24,58], sol-gel [24] y una combinación de síntesis por precipitación redox e hidrotermal [23].

Z. Huang et al., 2020 y X. Zhang et al., 2019 reportaron áreas superficiales de 98-104 m^2/g , por medio de una síntesis hidrotermal. Esta propiedad promueve la adsorción de moléculas de tolueno en la superficie; además, observaron que los catalizadores con mayor contenido de Ce^{3+} y Mn^{3+} tuvieron mejor actividad catalítica, ya que la presencia de éstos está relacionada con la cantidad de defectos estructurales y vacancias de oxígeno [24,59].

El catalizador preparado por el método de complejación Y. Dai et al., 2012 reportó un área superficial casi 40% menor a los catalizadores preparados por hidrotermal [24,59], sin embargo esta es muy parecida a la de los otros métodos de síntesis. Adicionalmente, este autor estudió la temperatura óptima de calcinación para este método, y reportó que las muestras calcinadas a 550°C presentaban una mayor actividad catalítica, también observó una drástica desactivación en los calcinados a 750°C atribuyéndoselo a la sinterización del Ce y Mn a altas temperaturas, afectando el área superficial.

En cuanto al método de impregnación X. Zhang et al., 2019, realizó una comparación entre varios métodos de síntesis de catalizadores (i.e. impregnación, coprecipitación, sol-gel, hidrotermal) y resultó que el método de impregnación presentó una menor área superficial, contenido de vacancias de oxígeno, oxígeno reactivo y contenido de Ce^{3+} y Mn^{3+} ; lo que propició que los catalizadores sintetizados por este método tuviesen una inferior actividad catalítica [24]. Por otro lado, J. Martín et al., 2020 comparó el método de coprecipitación e impregnación

obteniendo los mismos resultados [58]. Z. Cuo et al., 2018 sintetizó por impregnación catalizadores del mismo tipo, obteniendo conversiones completas a menores temperaturas que los autores anteriores, sin embargo, esto puede deberse a que utilizó de 8 a 11 veces mayor tiempo de retención de la muestra, lo que favoreció la reacción de oxidación [57].

El método de sol-gel demostró un rendimiento y propiedades fisicoquímicas comparables a las obtenidas por hidrotermal, sin embargo, esta última posee una mayor actividad catalítica, logrando una oxidación completa de tolueno a menor temperatura. Mientras que el método de coprecipitación está por debajo de los dos anteriores debido a su menor cantidad de Ce^{3+} y Mn^{3+} .

Finalmente, J. Du et al., propuso un nuevo método de síntesis el cual consisten en una combinación de precipitación redox e hidrotermal, con el que obtuvo una excelente actividad catalítica propiciada por la abundancia de Ce^{3+} y Mn^{3+} , lo que facilitó la formación de vacancias de oxígeno mejorando la movilidad del mismo en la superficie del catalizador [23]

Debido a lo anterior, en el presente trabajo, para el desarrollo del catalizador multifuncional, se pretende optimizar la concentración de Ce^{3+} ó Mn^{3+} en base a trabajos previos desarrollados en el grupo de investigación y el diseño adecuado para la impresión en 3D que permita promover un flujo turbulento en el interior de los canales que permita favorecer la actividad catalítica en la reacción de oxidación de tolueno, buscando al mismo tiempo incrementar el tiempo de vida de este comparado contra los actuales desarrollados a base de técnicas de impregnación.

Capítulo 3

Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis

Es posible fabricar un catalizador impreso en tres dimensiones (3D) a base de MnO_x con actividad y estabilidad en la reacción de oxidación de tolueno.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Fabricar catalizadores monolíticos porosos basados en óxidos de manganeso, impreso en 3D, con actividad catalítica y estabilidad en la reacción de tolueno.

3.2.2 Objetivos específicos

1. Diseñar monolitos de canales asimétricos mediante software especializados.
2. Identificar la relación óptima de resina/ MnO_x que permita obtener monolitos con resistencias adecuadas para su aplicación.
3. Imprimir los monolitos diseñados aplicando la relación óptima de resina/ MnO_x .
4. Caracterizar los catalizadores desarrollados mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y espectroscopía Raman.
5. Evaluar la actividad y estabilidad catalítica de los catalizadores desarrollados en la reacción de oxidación de tolueno a diferentes presiones parciales de oxígeno.
6. Desarrollar catalizadores decorados con Ce a partir de los catalizadores a base de MnO_x desarrollados por impresión en 3D.
7. Analizar los catalizadores preparados en in situ espectroscopía de transformada de Fourier infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS), para estudiar el mecanismo de reacción para cada muestra.

Capítulo 4

Materiales y métodos

4. Metodología

4.1 Desarrollo de los catalizadores

Se diseñarán tres catalizadores en un software de diseño asistido por computadora (CAD), con diferentes arreglos de canales que promuevan un flujo turbulento dentro del catalizador buscando incrementar la probabilidad de contacto del contaminante con la superficie del catalizador. Una vez realizado el diseño se utilizará un software de corte de impresión 3D, el cual cumple la función de traducir el modelo 3D en instrucciones para la impresora. Se fabricarán los catalizadores, probando distintas relaciones volumétricas resina y los precursores de MnO_x en fase líquida (e.g. 90/10, 50/50, etc.), para estudiar su comportamiento y la relación óptima. Después, se realizará el tratamiento térmico convencional buscando calcinar la resina en la estructura del catalizador; en el caso de la decoración con Ce; el CeO_x será depositado en la superficie del catalizador por el método de impregnación. Por último, en el caso de la sinterización se llevará a cabo mediante el tratamiento térmico a $330^\circ C$.

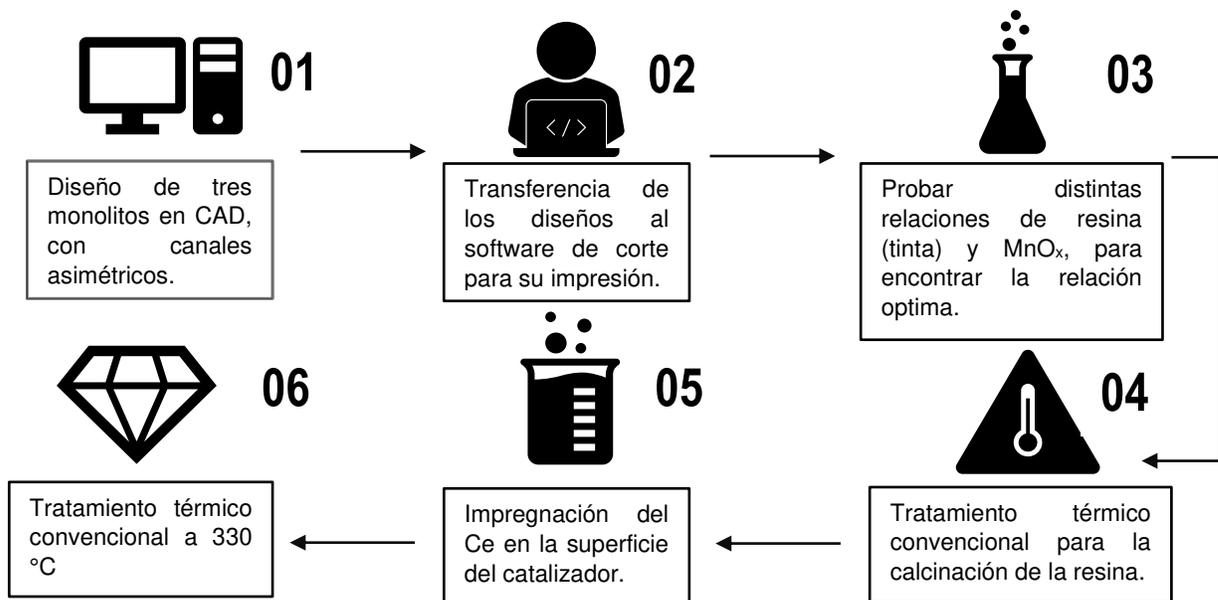


Figura 1.- Esquema metodológico de la fabricación de catalizadores impresos en 3D.

4.2 Caracterización de los catalizadores

Una vez fabricados los catalizadores se procederá a caracterizarlos, primero mediante la difracción de rayos X (XRD), con el propósito de determinar las fases presentes de MnO_x o CeO_x . Adicionalmente, se realizará la microscopía electrónica de barrido (SEM) para confirmar la morfología y el tamaño de los canales y las partículas de CeO_x y MnO_x en los catalizadores sintetizados. Las propiedades texturales se evaluarán mediante la fisisorción de N_2 y la porosimetría de mercurio con los cuáles se medirá el área superficial específica y la distribución del tamaño de los poros de los materiales además del análisis de la macroporosidad y la parte más amplia de mesoporosidad. Estas técnicas serán complementadas por el método de Arquímedes. La superficie de los catalizadores será caracterizada mediante la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y mediante la espectroscopía de infrarrojos por transformadas de Fourier (FTIR).

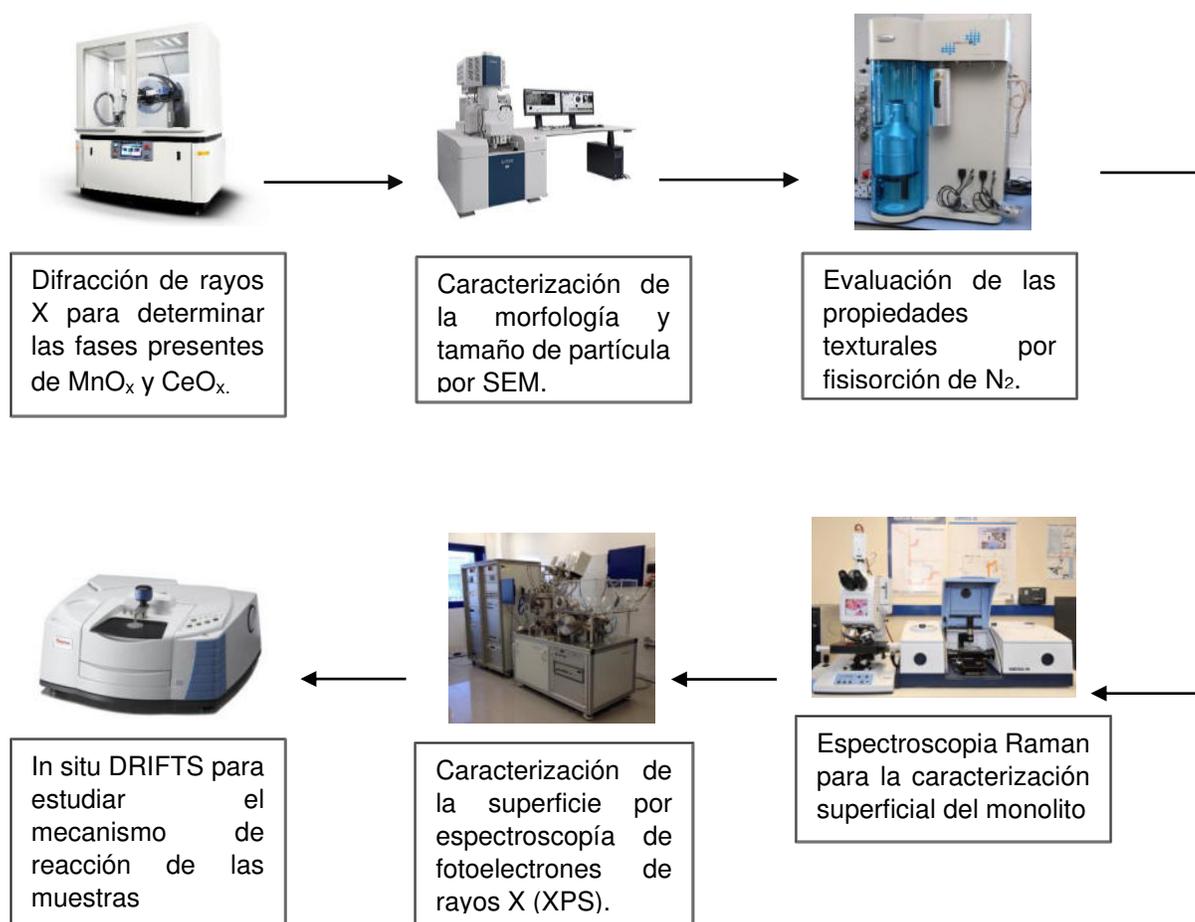


Figura 2.- Esquema ilustrativo del proceso de caracterización de los catalizadores

4.3 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica se evaluará en un reactor de cuarzo tipo U para los cuales se le agregarán el catalizador desarrollado y se someterá a un tratamiento térmico para una reacción de 1500 ppm de Tolueno en aire extraseco con un flujo de 170 mL.min⁻¹. El análisis de los gases de reacción se llevará a cabo mediante analizadores de gases de flujo continuo con la técnica de infrarrojo no dispersivo en donde se analizará la composición de CO y CO₂ producto de la reacción de oxidación.

Para analizar la conversión de tolueno a CO₂, se usará la ecuación presentada a continuación en la que C₇H₈ (%), representa el porcentaje de tolueno; y donde [CO₂]_i y [CO₂]_o representan la concentración de CO₂ medida cada minuto durante la reacción y la concentración de CO₂ al comienzo de la reacción respectivamente.

$$\% \text{Conversión de C}_7\text{H}_8 = \frac{\text{CO}_{2\text{out}} - \text{CO}_{2\text{in}}}{10500} \times 100$$

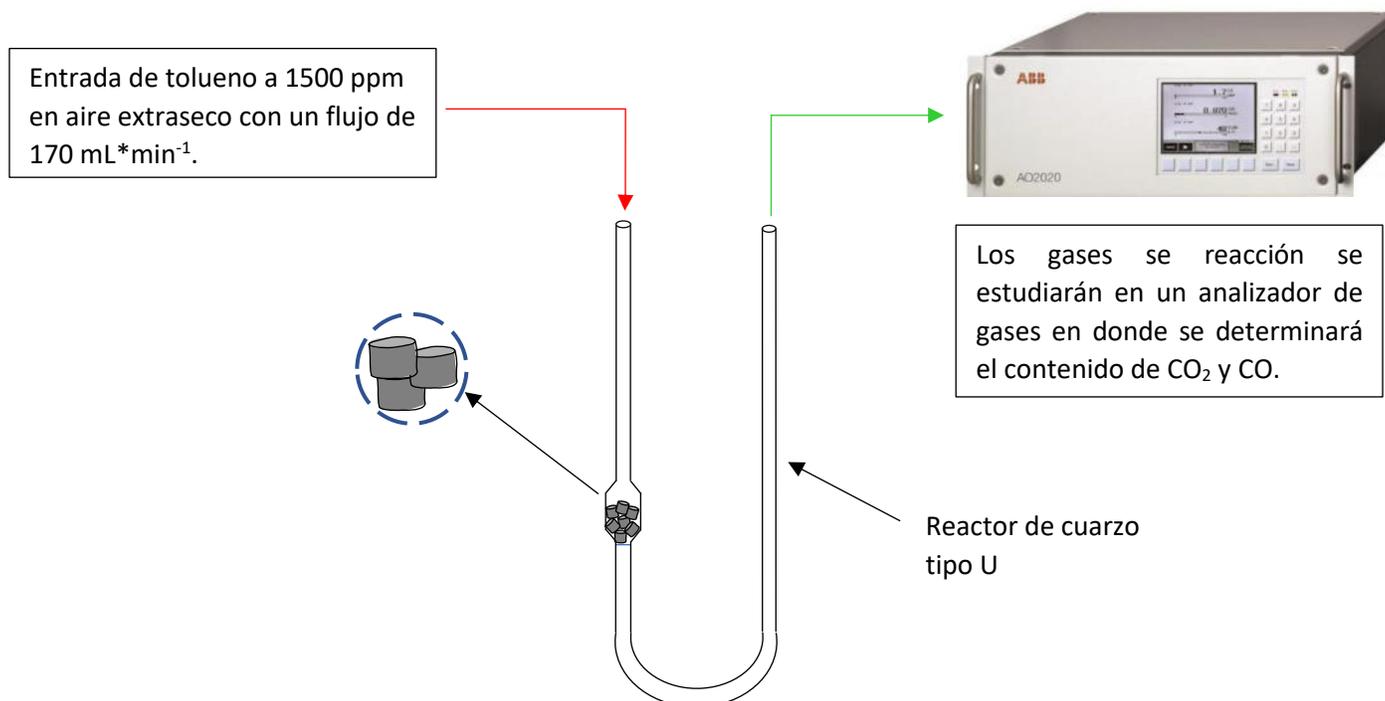


Figura 3.- Esquema metodológico de las pruebas de actividad catalítica

Capítulo 5

Resultados y Discusiones

5. Resultados

5.1 Desarrollo de los catalizadores

Para el desarrollo de los catalizadores se diseñaron 3 monolitos (D~5mm, H~10mm) con ayuda del software Fusion 360. En función de las características de resolución de la impresora 3D se fabricaron monolitos a distintos valores de celdas por pulgada cuadrada (CPSI), y se lograron imprimir con buena resolución catalizadores con 400, 600 y 660 CPSI (Fig. 4). Por lo que se decidió continuar trabajando con diseños de 660 CPSI, debido a que en la actualidad está densidad de canales es utilizada en la fabricación de convertidores catalíticos comerciales. Cabe mencionar que se realizaron diferentes diseños a valores superiores de CPSI, sin embargo, estos diseños presentaron una clara obstrucción en los canales al momento de la impresión.

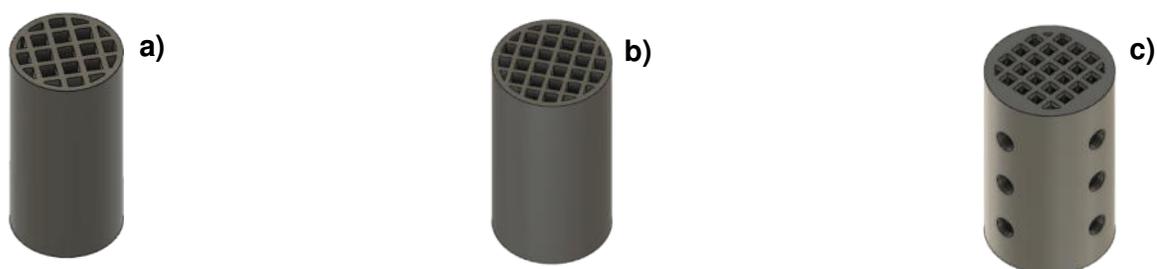


Fig. 4.- Diseños de los catalizadores en Fusion 360 de a) 400 CPSI, b) 600 CPSI y c) 660 CPSI

La asimetría de los canales del monolito fue diseñada mediante la herramienta de solevación del software fusion 360, que une dos figuras bocetos con forma geométricas distintas mediante una transición suave entre las formas, como se observa en la Fig.5. En donde la transición ocurre entre los canales de la cara frontal (cuadrado) y los de la cara trasera (circular) del monolito.

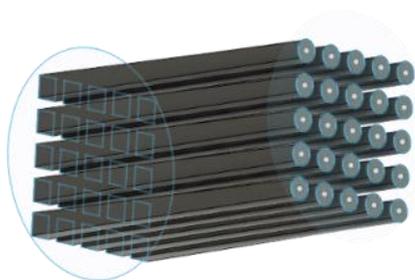


Fig. 5.- Diseño de canales asimétricos.

Una vez realizados los experimentos preliminares a diferentes valores de CPSI. Se seleccionó el modelo de 660 CPSI debido a que se considera el más prometedor en relación con la actividad catalítica considerando la relación directamente proporcional entre el número de canales y el área superficial del catalizador. Una vez definidas las condiciones seleccionadas de CPSI y observar que la impresión se llevó a cabo con éxito (Fig. 6a), se procedió a probar diferentes proporciones de tinta y Mn_3O_4 dando como resultado que la relación adecuada para no afectar la impresión fue de 99/1.1 %wt como se puede apreciar en la Fig.6b. Una vez elegido el modelo, se procedió a la impresión en serie del diseño seleccionado y se hizo pasar por síntesis hidrotermal, buscando favorecer la presencia de fase activa superficial en el catalizador obteniendo los resultados que se presentan en la Fig. 6c. Finalmente, en la Fig. 6d se presenta el monolito obtenido posterior al tratamiento térmico realizado a 330°C.

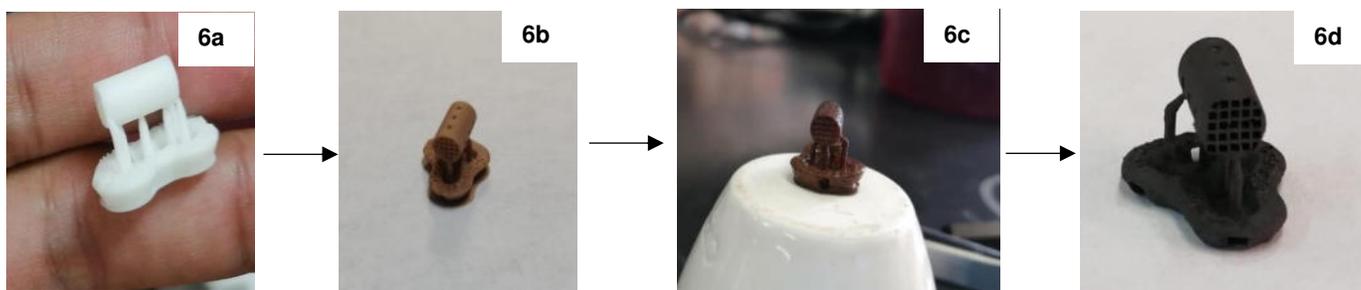


Fig. 6.- Proceso de fabricación del catalizador; Impresión (3a), Impresión en tinta con Mn_3O_4 (3b), síntesis hidrotermal (3c) y tratamiento térmico a 330°C (3d).

5.2 Caracterización de los catalizadores

En la Fig. 4a se presentan los difractogramas de rayos X de los monolitos sintetizados en el presente trabajo. En el patrón de difracción del monolito recién impreso (Green monolith), se logró identificar la presencia de dos compuestos cristalinos de MnOx. Por un lado, se observan los picos característicos de la fase hausmannita (Mn₃O₄) (JCPDS No.00-024-0734), con señales en 2θ a 28.83, 31.02, 32.30, 36.03, 44.46, 50.65, 58.51, 59.82 y 64.65; correspondientes a los planos representativos (112), (200), (103), (211), (220), (105), (321), (224) y (400)[25] respectivamente. Por otro lado, Se identifica la fase presente de MnO₂, con señales características a 28.852, 56.615 y 57.402°, correspondientes a sus planos (110), (211) y (121), respectivamente (JCPDS No.00-050-0866). Adicionalmente, se observa el monolito identificado como Mn₃O₄ en el cual se realizó una impregnación hidrotermal del *green monolith*. De forma similar, en el monolito Mn₃O₄ se observan las mismas señales características del Mn₃O₄ y MnO₂ mencionados anteriormente. Sin embargo, cabe señalar un cambio en la relación de las intensidades entre las señales identificadas en 29.39 y 36.03 en 2θ los cuales se atribuyen a señales características del portamuestras (PM) y de la fase Mn₃O₄ respectivamente, debido a esto, es posible concluir que la impregnación por hidrotermal favorece la formación de las fases cristalinas de Mn en el catalizador. Adicionalmente, resulta de vital importancia identificar la presencia de la fase Mn₃O₄ ya que según la literatura esta fase ha demostrado mayor actividad para la reacción de oxidación de tolueno[25,26,53] con experimentos realizados en polvo.

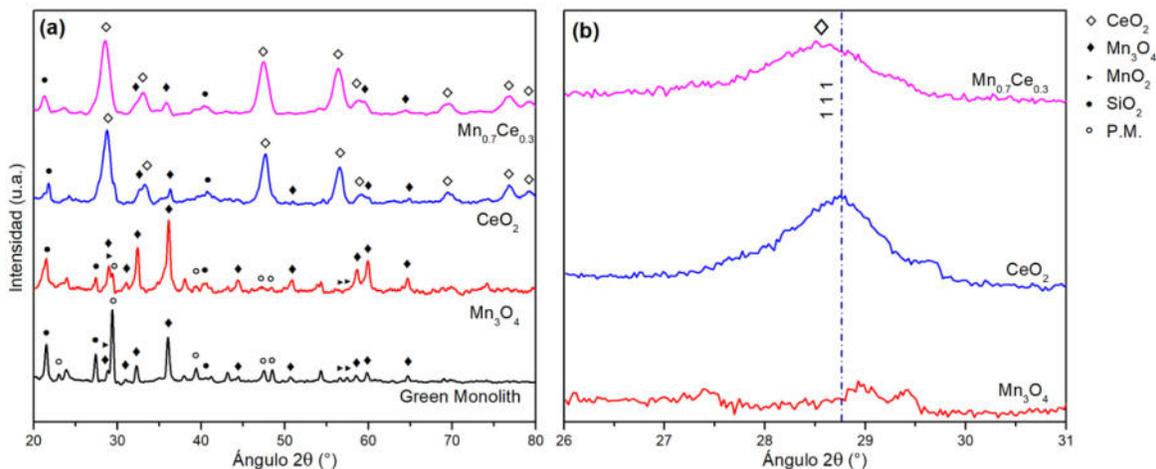


Figura 7.- Patrones de difracción de las muestras Green monolith, Mn_3O_4 , CeO_2 y $Mn_{0.7}Ce_{0.3}O_x$ (a) y la magnificación parcial del pico representativo del CeO_2 (111).

En la misma Fig. 7a se presenta el patrón de difracción del monolito de CeO_2 , el cual muestra señales intensas de la estructura cúbica del cerio (JCPDS No.01-080-3865). Los valores de 2θ para los picos, son aproximadamente 28.50, 33.03, 47.40, 56.25, 58.99, 69.29, 76.56 y 78.93, que son atribuidos a los planos estructurales característicos del cerio (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), y (420) [23,58,59]. Mientras que, para el monolito $Mn_{0.7}Ce_{0.3}O_x$, prevalecen los picos representativos del CeO_2 , provocando una reducción considerable en la intensidad de las señales de difracción representativos de la fase de Mn_3O_4 sugiriendo la presencia de los dos compuestos cristalinos de los óxidos metálicos (Mn_3O_4 y CeO_2) en coexistencia y con una posible dispersión homogénea de los compuestos que se discutirá en la sección de EDS-MEB. Adicionalmente, al realizar una magnificación parcial del pico característico del CeO_2 (111) identificado en 28.77 para 2 theta (Fig. 7b), se observa un ligero desplazamiento del pico entre el catalizador identificado como CeO_2 y $Mn_{0.7}Ce_{0.3}O_x$, lo que proporciona evidencia de la incorporación del Mn ocupando sitios de Ce en la estructura cubica del CeO_2 . Considerando los radios más pequeños de Mn^{+3} (0.65 Å) y Mn^{+4} (0.53 Å) en comparación Ce^{+4} (1.11 Å) y Ce^{+3} (0.97 Å)[27,59,61], lo que lleva a una distorsión estructural y formación de la solución sólida Ce-Mn-O. Es importante mencionar que la presencia de la solución sólida promueve la formación de defectos estructurales como vacancias de oxígeno,

lo que mejora la movilidad y reservas de oxígeno en el catalizador, resultando en una mejora de la actividad catalítica [23,24,57,59,62].

Adicionalmente, en todos los monolitos evaluados se observan señales características de Mn_3O_4 , lo cual se atribuye a una distribución homogénea de este compuesto en la tinta con la que se imprimieron los monolitos, indicando una presencia de sitios activos en la superficie del monolito que se discutirá en la sección de MEB-EDS. Por último, cabe mencionar que, las señales adicionales identificadas en la Fig. 7a corresponden a las señales atribuidas al PM y la fase de SiO_2 mostrando sus tres picos principales a 21.517 , 27.377 y 40.442° (JCPDS No.01-085-0459), su presencia es atribuida a la composición de la tinta con la que se imprimió el catalizador, cabe señalar que estos compuestos no resultarían activos en la reacción catalítica.

Por otro lado, en la Fig. 8 se muestran las imágenes obtenidas por MEB de los monolitos sintetizados en este trabajo, además de los análisis del mapeo químico elemental para Ce y Mn obtenido por EDS; se excluye al Si en este análisis, ya que su concentración se encontraba relativamente baja, con valores de $\sim 2\%$, además, este compuesto no es activo en la reacción de oxidación del tolueno. Adicionalmente, Considerando las dimensiones de la impresión del monolito y observando las imágenes de microscopia (Fig. 8a) se logró identificar que el tratamiento térmico a $340^\circ C$ promueve una contracción aproximada al 25% de sus dimensiones iniciales del monolito en verde. Esta reducción coincide con reportes previos en donde se desarrollaron monolitos por la técnica de impresión en 3D[30,42,63,64]. Las dimensiones finales después del tratamiento térmico fueron las siguientes: D ~ 4.81 mm, H ~ 8.84 mm, espesor de las paredes 0.3mm y el espesor de las paredes de los canales ~ 0.56 mm.

Mientras que, en la Fig. 8c y 8d se muestran las caras frontales de los monolitos identificados como *green monolith* y Mn_3O_4 , respectivamente. En donde se puede observar, por un lado, una dispersión homogénea de las especies de Mn en la superficie del *green monolith* Fig. 8c, indicando una correcta interacción entre la tinta y el polvo de Mn_3O_4 al momento de la impresión en 3D. Esta dispersión

homogénea se logra confirmar con los patrones de difracción de rayos X atribuidos a la fase Mn_3O_4 presentados en la Fig. 7. Adicionalmente, en la Fig. 8b se logra apreciar la presencia de los óxidos de manganeso en la superficie del catalizador, después de impregnar el *green monolith* mediante el método hidrotermal (Fig. 8b). Un incremento notable en la concentración de Mn se logra observar a través de las imágenes EDS mostradas en las Fig. 8c y 8d las cuales corresponden a la señal de Mn de las muestras identificadas como *green monolith* y Mn_3O_4 , respectivamente. En la Tabla 1 se logra apreciar un aumento en su concentración en la superficie de la muestra identificada como Mn_3O_4 comparada con el *green monolith* que corresponde al 27% en peso (Tabla 1). El aumento de la concentración de las especies de Mn coincide con la reducción de la concentración de carbono superficial, indicando que el tratamiento hidrotermal promueve un incremento en la concentración de especies de Mn y una dispersión homogénea como se esperaba, lo cual es de suma importancia considerando su efecto como sitio activo en la reacción catalítica de oxidación del tolueno. Por otra parte, en las Figuras 8e y 8f se presentan las imágenes MEB de la cara frontal y la cara posterior de los monolitos identificados como CeO_2 y $Mn_{0.7}Ce_{0.3}$, respectivamente. En estas muestras se observa una mayor concentración de catalizador impregnado en comparación con la impregnación del monolito identificado como Mn_3O_4 de la Figura 8b, por lo que se sugiere que la concentración de Ce contribuye a una mejor adherencia del catalizador sobre la tinta modificada que se utilizó en la impresión de las muestras.

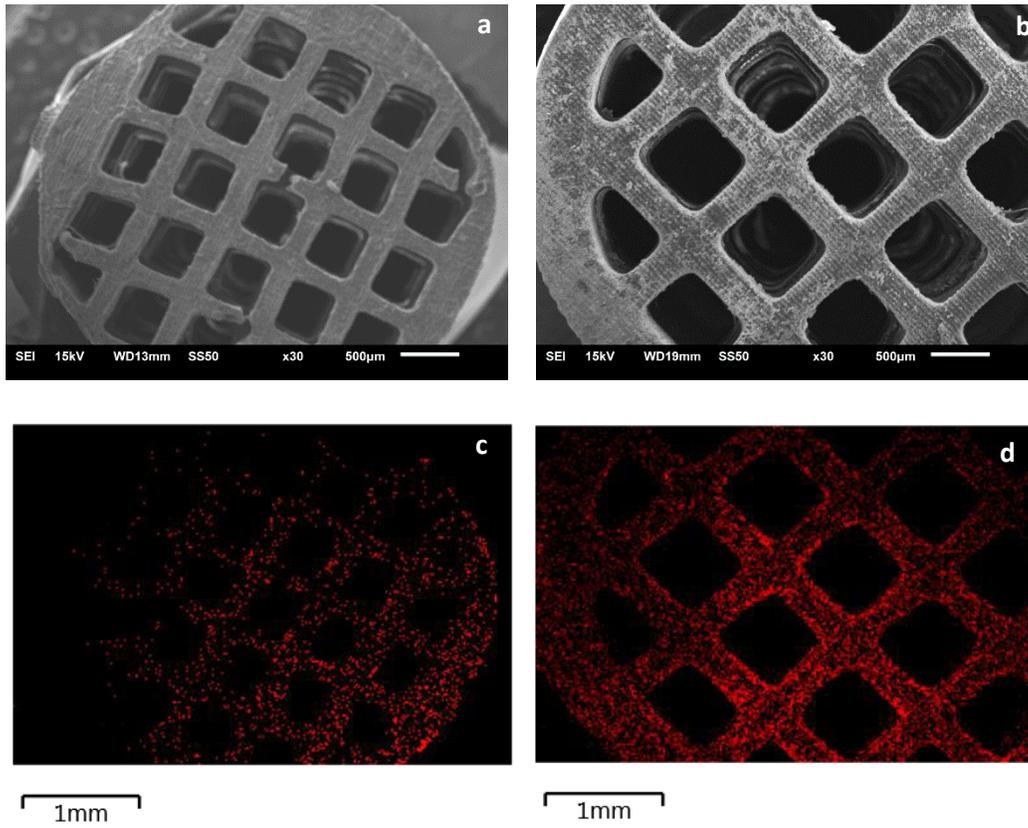


Figura 5.- Imágenes MEB y mapeo químico EDS de los monolitos identificados como Green monolith (a, c), Mn_3O_4 (b, d), CeO_2 (e, g, i), $Mn_{0.7}Ce_{0.3}$ (f, h, j) parte I.

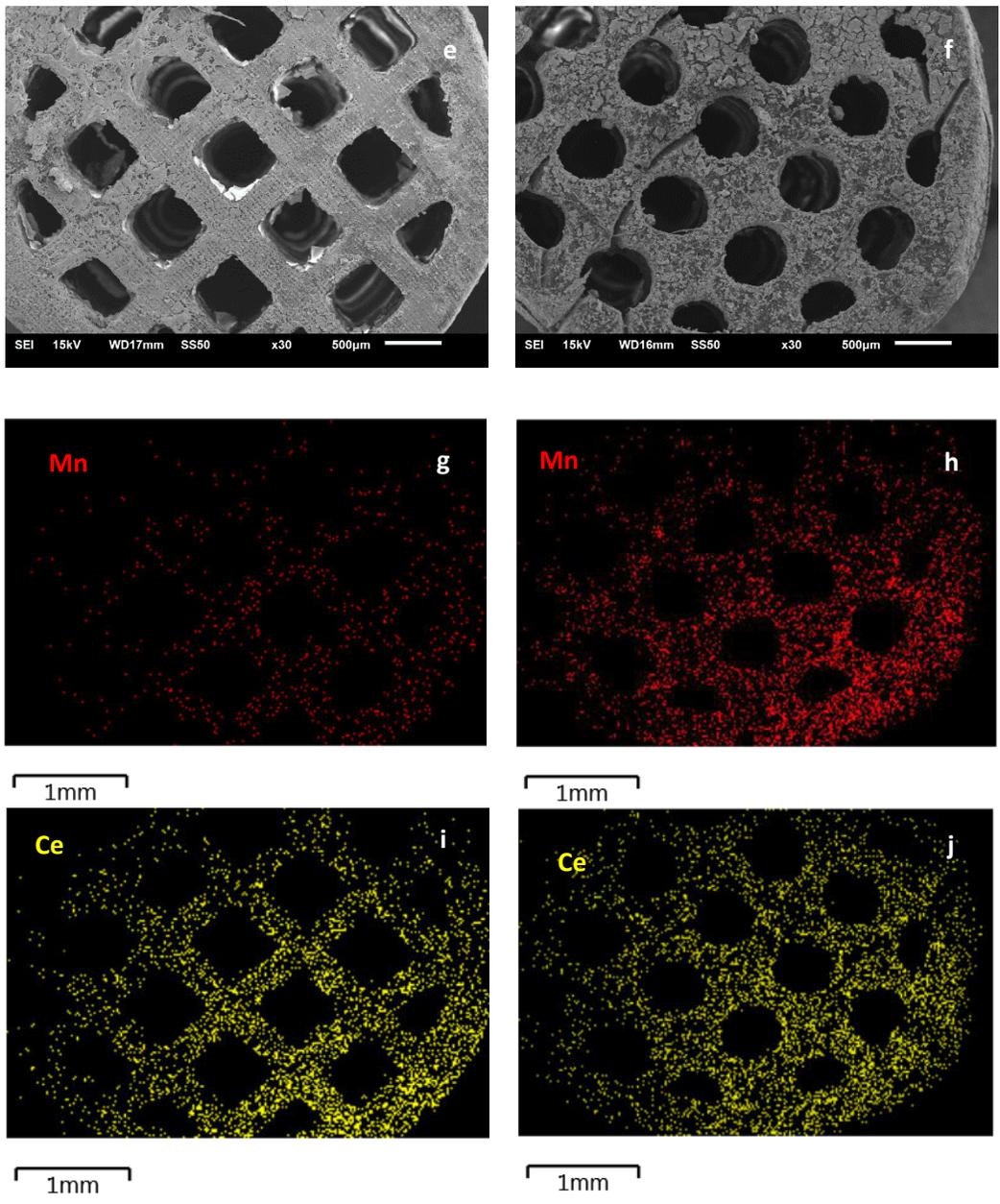


Figura 8.- Imágenes MEB y mapeo químico EDS de los monolitos identificados como Green monolith (a, c), Mn_3O_4 (b, d), CeO_2 (e, g, i), $Mn_{0.7}Ce_{0.3}$ (f, h, j) Continuación.

Tabla 1. Concentración superficial de Mn, Ce, C y O (wt%).

Monolito	Mn	Ce	C	O
Green monolith	4.8 ± 0.72	-	67.1 ± 4.34	23.9 ± 1.89
Mn ₃ O ₄	31.7 ± 4.6	-	43.3 ± 3.8	25.1 ± 1.3
Mn _{0.7} Ce _{0.3}	11.4 ± 2.0	33.7 ± 4.83	34.9 ± 2.50	20.1 ± 0.77
CeO ₂	1.3 ± .05	44.2 ± 4.31	36.1 ± 3.26	18.4 ± 0.85

Mientras tanto, las figuras 8h y 8j muestran las imágenes del análisis EDS de la muestra Mn_{0.7}Ce_{0.3} en donde, se observa la co-existencia de ambos óxidos metálicos dispersos a lo largo de la superficie del monolito, los cuales son de gran interés para la reacción de oxidación del tolueno. Sin embargo, al evaluar la concentración en las que estos se depositaron, es posible notar que el Ce se encuentra en mayor concentración que el Mn (42% Masa de Mn y 58% Masa de Ce), a pesar de que en la formulación de la síntesis hidrotermal la relación molar calculada fue de 70% Masa de Mn y 30% Masa de Ce. Esto puede atribuirse a una mejor adhesión del Cerio sobre el *green monolith* por un lado, o que el cerio presenta una mayor migración hacia la superficie comparado con el Manganese, lo que tendría un efecto negativo sobre la actividad catalítica del monolito Mn₃O₄, ya que la literatura y trabajos previos demuestran que la relación molar de la solución sólida con mayor actividad es de Mn(80-60%) Ce (20-40%) [23,27,57]. Por lo que se hace necesario en los siguientes pasos de este trabajo mejorar dicha relación molar.

Finalmente, en las figuras 8g y 8i se muestra el mapeo químico por EDS del monolito CeO₂, en el que se observa una reducción en la concentración superficial del Mn (Tabla 1) como se esperaba, atribuido a la dispersión homogénea del Ce sobre la superficie del catalizador.

5.3 Desempeño catalítico en la oxidación del tolueno

El desempeño catalítico en la oxidación del tolueno de los monolitos preparados fue evaluado de 170 a 325°C, y los resultados son mostrados en la Fig. 9. Todos los catalizadores mostraron una correlación positiva entre la conversión de tolueno y la temperatura. La actividad catalítica siguió la siguiente tendencia: Mn_{0.7}Ce_{0.3}>Mn-Ce-

Cu>CeO₂>Mn₃O₄. Se observa que el rendimiento de Mn_{0.7}Ce_{0.3} es mucho mayor, que el de las muestras de CeO₂ y Mn₃O₄. Lo que puede deberse al aumento en los defectos estructurales en la superficie del catalizador, que están siendo inducidos por la solución sólida de Ce-Mn en la superficie del monolito, como se comprobó durante el análisis de DRX, estos factores facilitan enormemente la oxidación del tolueno.

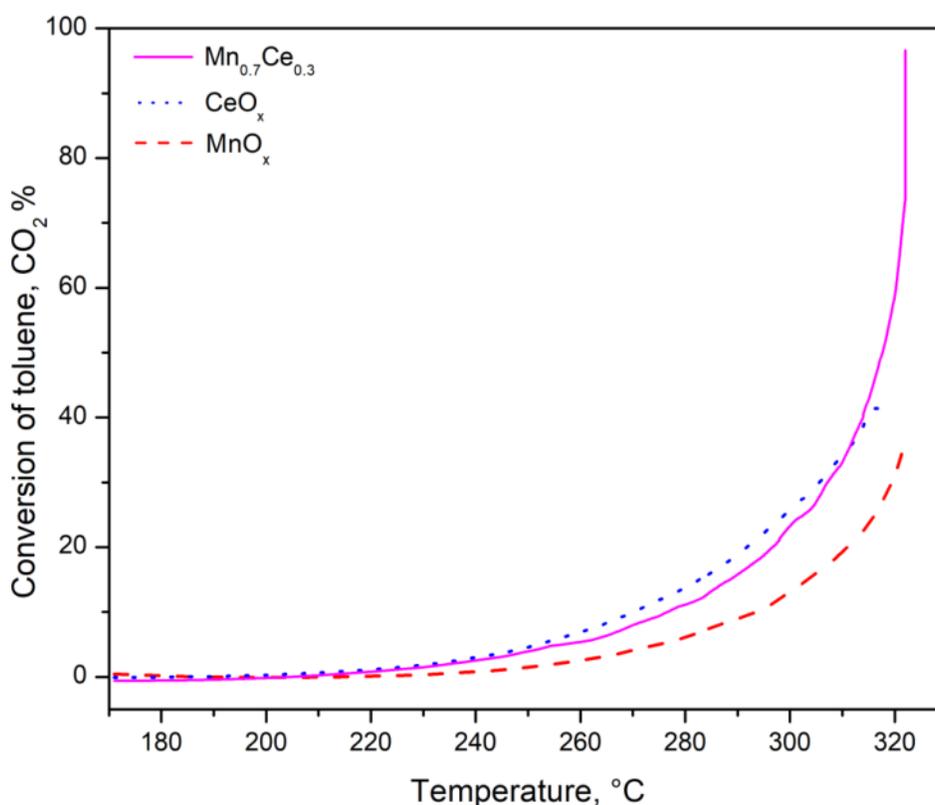


Figura 9.- Conversión de tolueno a CO₂ por los catalizadores sintetizados en este trabajo.

La muestra de Mn₃O₄ posee la menor actividad entre todos los catalizadores, sin embargo, su conversión de tolueno es equiparable a la del monolito de CeO₂. Además, se observa que entre 300 y 320°C la velocidad de conversión de tolueno hacia CO₂ aumenta de forma significativa, lo que sugiere que a mayor temperatura este alcanzará mayores valores de conversión, lo anterior se puede explicar debido a una posible mayor contribución de las especies de oxígeno estructural del Mn₃O₄

las cuales se activan con mayor facilidad que en el monolito de CeO_2 [23]. Este cambio en la velocidad de conversión ocurre por el intercambio de oxígeno estructural con el de la fase gaseosa que solo ocurre cuando la temperatura aumenta (mayor requerimiento energético), mientras que a menores temperaturas la oxidación de tolueno se lleva cabo a través del oxígeno débilmente adsorbido en la superficie del catalizador[23,25]. Esto indica que a menores temperaturas el CeO_2 tendrá un mejor rendimiento en la reacción de oxidación, este comportamiento concuerda con previos reportes incluso en los catalizadores en polvo a base de Ce y Mn[23].

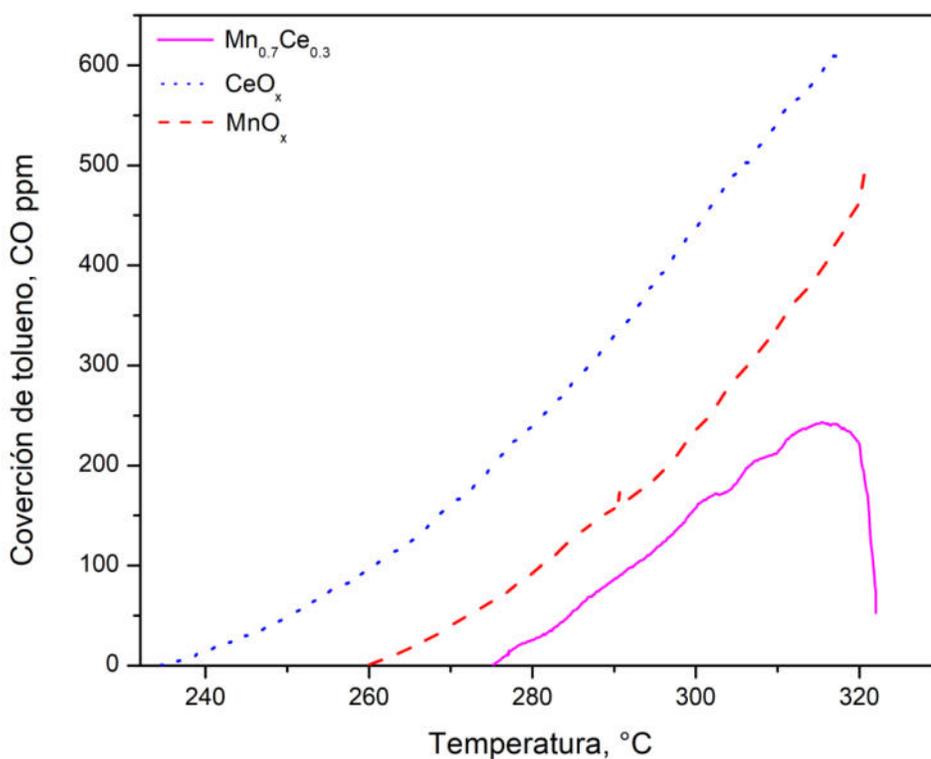


Figura 10.- Comportamiento del CO en la reacción de oxidación de los catalizadores.

La activación a mayor temperatura se observa en ambos catalizadores que contienen Manganeso. Por otro lado, en la Fig. 10 se observa el comportamiento en la concentración de CO en la reacción de oxidación del tolueno de los catalizadores sintetizados. En los casos del CeO_2 y Mn_3O_4 se observa una relación directamente proporcional entre la concentración de CO y la temperatura de manera similar que

en el caso del CO₂, cabe señalar que las concentraciones de CO₂ estuvieron en función de la relación estequiométrica de la reacción de oxidación por lo que alcanzaron valores de 5,250 y 10,500 ppm para lo que se reporta como 50% y 100% respectivamente en la Fig. 6. En esta Fig. 10 se observa claramente la conversión de tolueno en CO₂ debido al efecto del catalizador.

Lo anterior se confirma debido a la reducción de la concentración de CO a partir de los 300°C, lo cual se atribuye a un posible cambio en la movilidad del oxígeno en superficie mediante el intercambio de oxígeno de la estructura del MnO_x con la fase gas[23,25], este mecanismo actúa simultáneamente con la cualidad del CeO₂ de adsorber el oxígeno en el catalizador[23,24,57,60]. Por lo que este catalizador además de tener una mejor actividad catalítica también posee una mayor selectividad hacia CO₂.

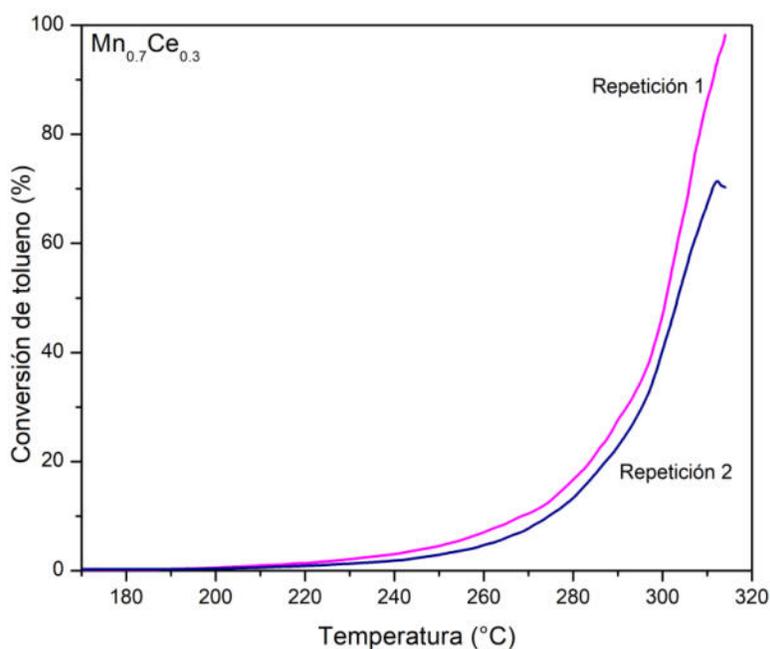


Figura 11.- Prueba de estabilidad en dos reacciones del monolito Mn_{0.7}Ce_{0.3}

Debido a la mayor actividad catalítica del monolito Mn_{0.7}Ce_{0.3} se decidió probar la estabilidad de este, a través de dos ciclos de reacción (Fig. 11) y de una reacción isotérmica por 5 horas (Fig. 12), la reacción de estabilidad se llevó a cabo

inmediatamente después de la repetición 2. Las repeticiones se hicieron con 24 horas de diferencia, y se observó una pérdida de actividad del 27% en la segunda repetición (Fig. 11). Esta pérdida de actividad puede deberse a una interacción del polímero de soporte con el sitio activo del catalizador, sin embargo, se realizarán pruebas adicionales para confirmar lo anterior. A pesar de la pérdida de actividad, la conversión de tolueno se mantiene estable en un periodo de 5h (Fig. 12). Este resultado, junto con los comportamientos observados del CO₂ y CO mostrados en las Fig. 9 y Fig. 10, respectivamente, indican una clara conversión del tolueno a CO₂ en el monolito Mn_{0.7}Ce_{0.3} lo cual convierte al monolito como una alternativa prometedora para la oxidación catalítica de COVs.

Finalmente, en la tabla 2 se muestran las T₁₀, T₅₀ y T₉₀ de los monolitos preparados en este trabajo, además de algunos otros catalizadores en forma de polvo, membrana e impreso en 3D. Esto con el propósito de mostrar el rendimiento de los monolitos impresos en 3D para este trabajo con relación a otras investigaciones. En esta tabla se observa que los monolitos preparados en el presente trabajo son competitivos comparado contra la literatura existente.

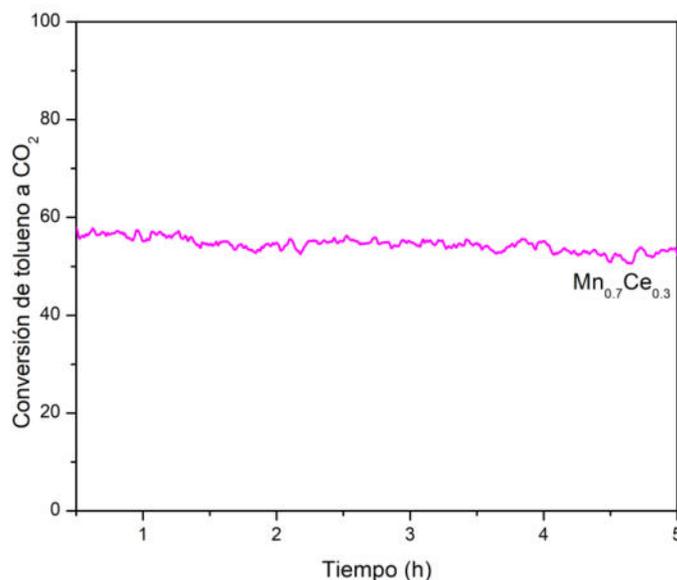


Figura 12.- Reacción de estabilidad (5h) del monolito Mn_{0.7}Ce_{0.3}

Tabla 2.- Comparativo con otros autores de la actividad catalítica de los monolitos sintetizados

Catalizador	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀
*Mn ₃ O ₄	292	-	-
*Mn _{0.7} Ce _{0.3}	276	316	322
*CeO ₂	271	-	-
PtNi ₃ -C ^a	217	253	283
MnO _x /CeO ₂ ^b	112	213	301
MnO _x /Al ₂ O ₃ ^c	311	345	366
60 ^d	380	445	510
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ ^e	220	270	320

^aCatalizador de Pt y Ni soportados en hollín para la oxidación de tolueno [46]

^bMembrana cerámica fibrosa MnO_x/CeO₂= 4:1 para oxidación de benceno[57]

^cCatalizador de MnO_x soportado en alumina para oxidación de tolueno[65]

*Este trabajo

^dCatalizador impreso en 3D, impregnado con Pd-Pt 1:1, dopado con zeolita Al₂O₃/HY y promovido por CeO₂, ZrO₂ y TiO₂[34].

^ePerovskitas de La_{1-x}Ca_xMnO₃ para la combustión de n-hexano[66].

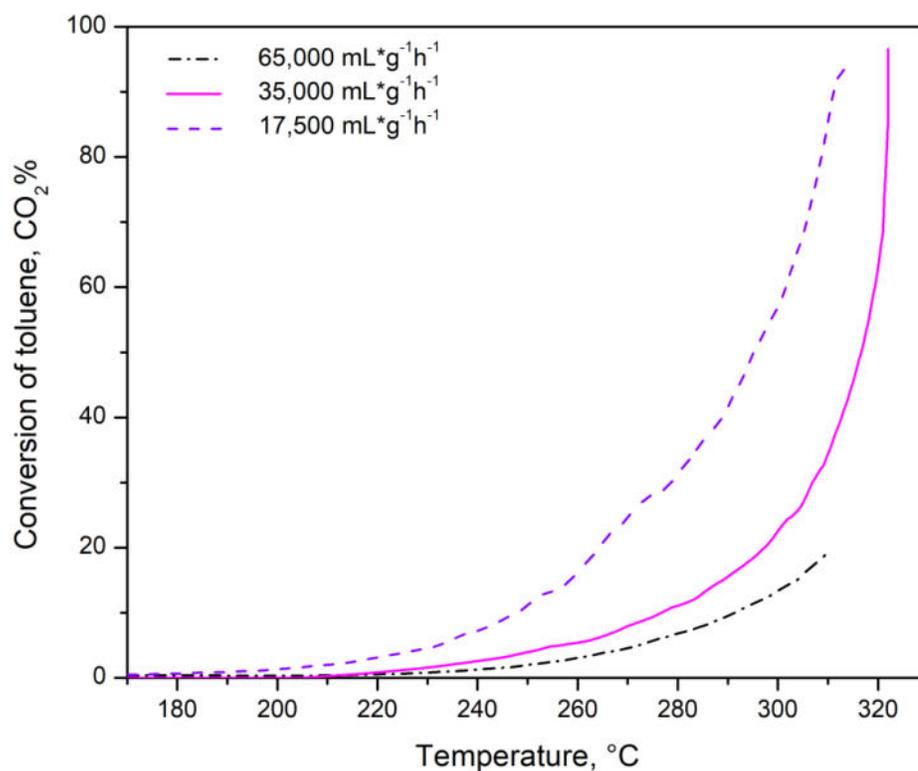


Figura 13.- Conversión de tolueno sobre el monolito Mn_{0.7}Ce_{0.3} a diferentes velocidades espaciales.

Posteriormente, se probó esta misma muestra a diferentes velocidades espaciales obteniendo los resultados mostrados de en la Fig. 13. En donde se observa una

gran reducción en las temperaturas de conversión a T_{10} y T_{30} principalmente, en la muestra con una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) $17,500 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Mientras que a medida que se acerca la conversión completa esta brecha se reduce, en T_{90} únicamente existen 11°C de diferencia entre las muestras con WHSV de $17,500$ y $35,000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. El monolito probado a mayor velocidad espacial alcanzó conversiones de 19% en estos rangos de temperatura, y debido a la limitante de la estabilidad térmica del material no es posible correr una reacción hasta alcanzar su T_{90} .

Estos resultados muestran el comportamiento del catalizador a medida que aumenta la relación de la fase activa/tolueno, por lo que se hace evidente que a menores WHSV las temperaturas de conversión tenderán a ser menores.

Tabla 3.- Temperaturas a 10, 50 y 90% de conversión a diferentes velocidades espaciales

WHSV ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	T_{10}	T_{50}	T_{90}
17,500	248	295	311
35,000	276	316	322
65,000	292	-	-

Por otro lado, con el propósito de mejorar la estabilidad entre repeticiones del monolito de óxidos bimetálicos se decidió agregar Cu para probarlos en la reacción de oxidación de tolueno [24,67].

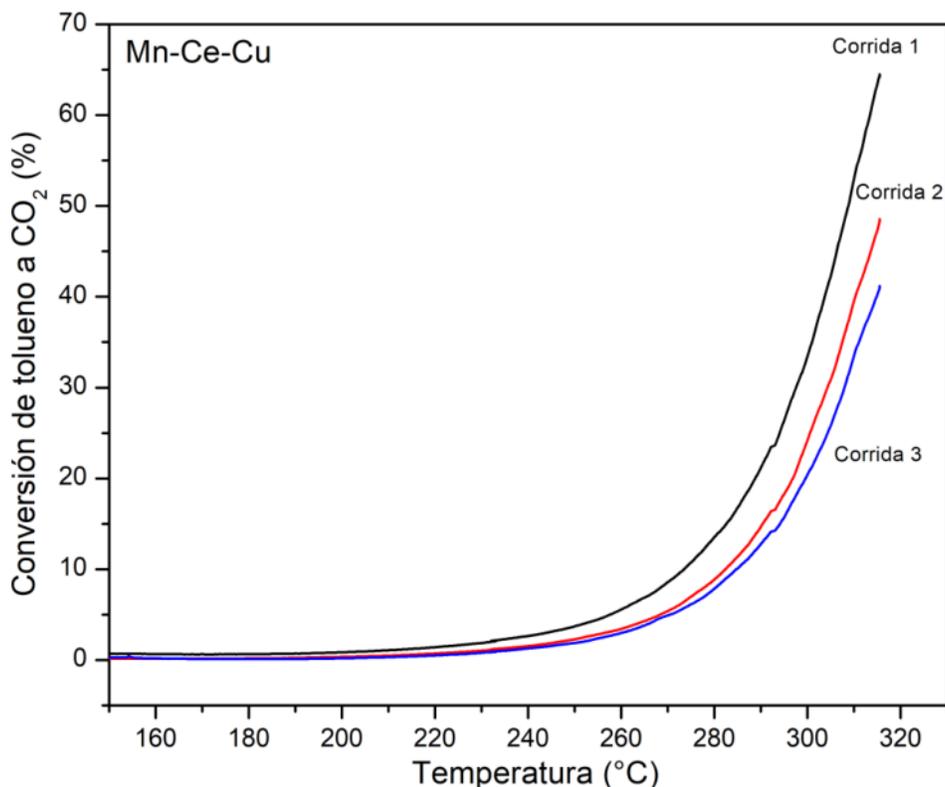


Figura 14.- Conversión de tolueno a CO₂ por el monolito Mn-Ce-Cu

Como se observa en la figura 14, el monolito de Mn-Ce-Cu reacciona a menor temperatura que el de Mn-Ce, sin embargo, este solo alcanza un 63% de conversión a 315 °C. Por lo que es posible decir que la adición del Cu al catalizador bimetálico está teniendo un efecto positivo sobre la actividad catalítica, existiendo un efecto sinérgico entre los tres óxidos como se reporta en literatura [24,67]. Este efecto puede deberse a que el cobre está ocupando posiciones del manganeso, lo que promueve la movilidad de oxígeno debido al balance de cargas entre el Cu y Mn, lo que promueve el ciclo redox en la superficie del catalizador [68]. Adicionalmente, el comportamiento de la concentración del CO durante toda la reacción fue

prácticamente nulo, lo que nos permite decir que esta muestra es la que posee una mayor selectividad de todas las muestras preparadas para este trabajo.

Por otro lado, se realizaron pruebas de estabilidad para este monolito en las cuales en la primera corrida se alcanzó un 63% de conversión a 315°C, en la segunda reacción se observó una desactivación del 16% en la conversión de tolueno a CO₂, y finalmente en la tercera prueba la desactivación fue del 8%, durante todo el desarrollo de estas pruebas la concentración de CO se mantuvo en cero. Comparando estos resultados con los de estabilidad de Mn-Ce se hace evidente que esta muestra posee una mayor estabilidad entre las repeticiones.

5.4 Espectroscopia Raman

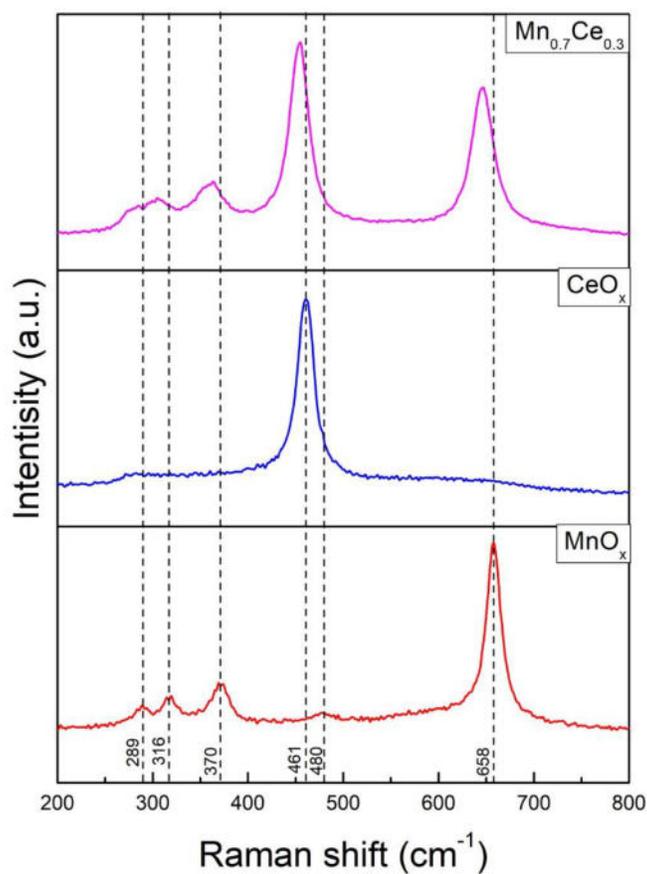


Figura 15.- Espectros Raman de las muestras Mn_{0.7}Ce_{0.3}, CeO_x y MnO_x

5.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

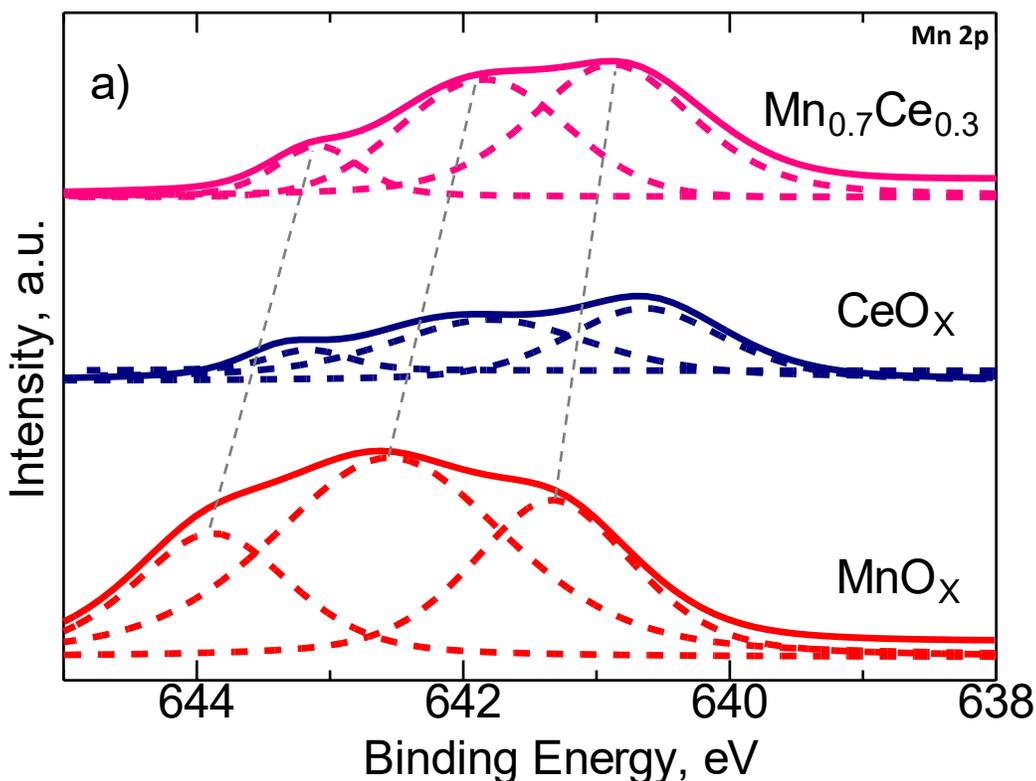


Figura 16.- Espectro XPS de la región Mn 2p de las muestras Mn_{0.7}Ce_{0.3}, CeO_x y MnO_x.

En las Fig. 16, 17 y 18, se muestran los resultados de la caracterización superficial por XPS de las muestras preparadas en este trabajo. En la Fig. 16 se muestra el espectro XPS en la región Mn 2p, en donde para cada una de las muestras se identificaron tres picos a 641.2, 642.7 y 643.9 eV que pueden ser asignados Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺ respectivamente [69,70]. Para las muestras que contienen Ce, se observa un desplazamiento hacia energías de enlace menores. Adicionalmente, en la Tabla X se muestran las relaciones Mn⁴⁺/ (Mn²⁺ + Mn³⁺), O_{lat}/O_{ads} y Ce⁴⁺/Ce³⁺, en donde analizando las relaciones de los estados de oxidación de Mn es posible notar que para todas las muestras el Mn²⁺ y Mn³⁺ se encuentran en mayor proporción, lo que concuerda con los resultados de XRD. Ya que en este se identificó que el Mn₃O₄

se encuentra presente en la superficie de los monolitos, este MnO_x tiene un estado de oxidación de +2 y +3, por lo que con los resultados de XPS podemos confirmar lo anterior. Adicionalmente, en los resultados de Raman también se identificó la presencia de este MnO_x .

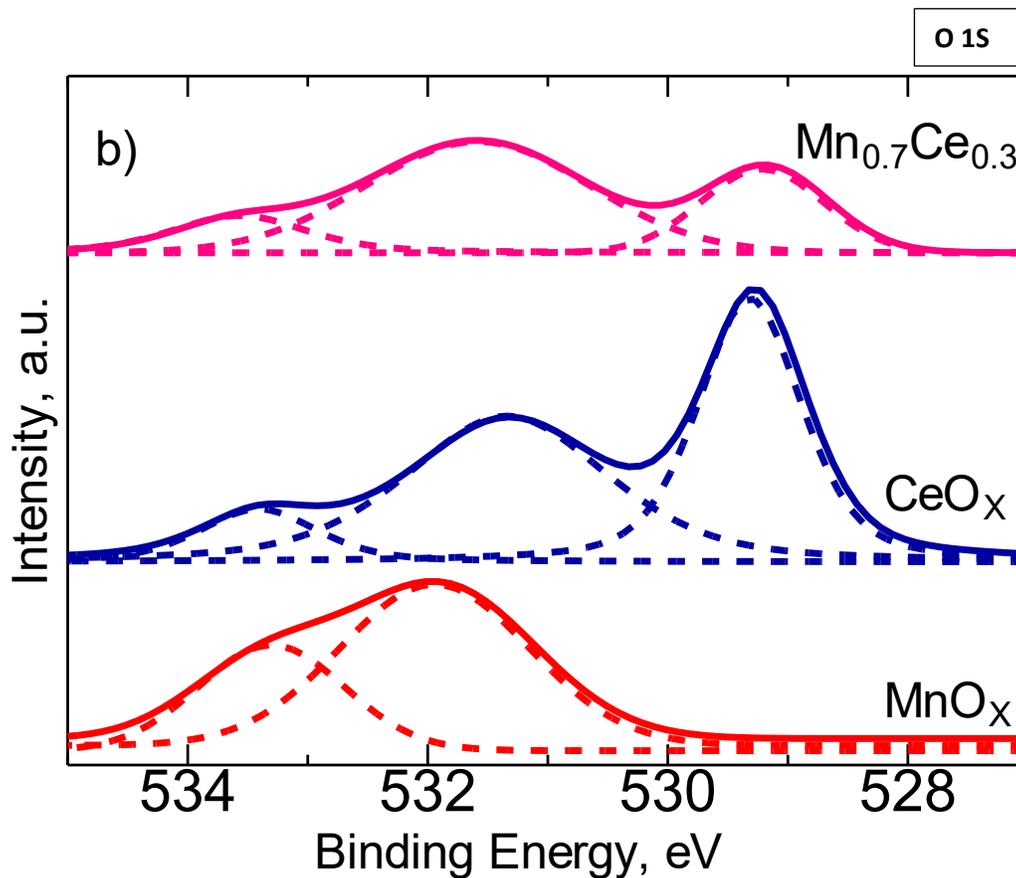


Figura 17.- Espectros XPS de la región O 1s.

Por otro lado, en la Fig. 17 se muestran los picos en la región de O 1s en donde se logran identificar claramente tres picos para las muestras Mn_3O_4 y CeO_2 , que se encuentran en 529.3 y 531.5 eV que pueden asignarse al oxígeno estructural (O_{lat}) y al oxígeno adsorbido (O_{abs}), respectivamente [24,57,61,71]. Por otra parte, el pico presente en valores mayores a 532.7 eV puede relacionado a radicales hidroxilos presentes como contaminación de la muestra [57,72]. Los picos de la muestra MnO_x presentan un desplazamiento considerable hacia valores de enlace mayores, y un pico no se presenta, tentativamente el pico de OH. En la muestra CeO_x , se observa

una gran cantidad de especies de O_{abs} , lo que puede deberse a la cualidad inherente del Ce de adsorber oxígeno [69,72,73]. Por otra parte, la muestra $\text{Mn}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}$ tiene un contenido de O_{lat} de 49.2% (Tabla 4), lo que concuerda con los resultados de X. Zhang en donde se observa que con el aumento de la relación $O_{\text{lat}}/O_{\text{abs}}$ la actividad catalítica se ve favorecida [71].

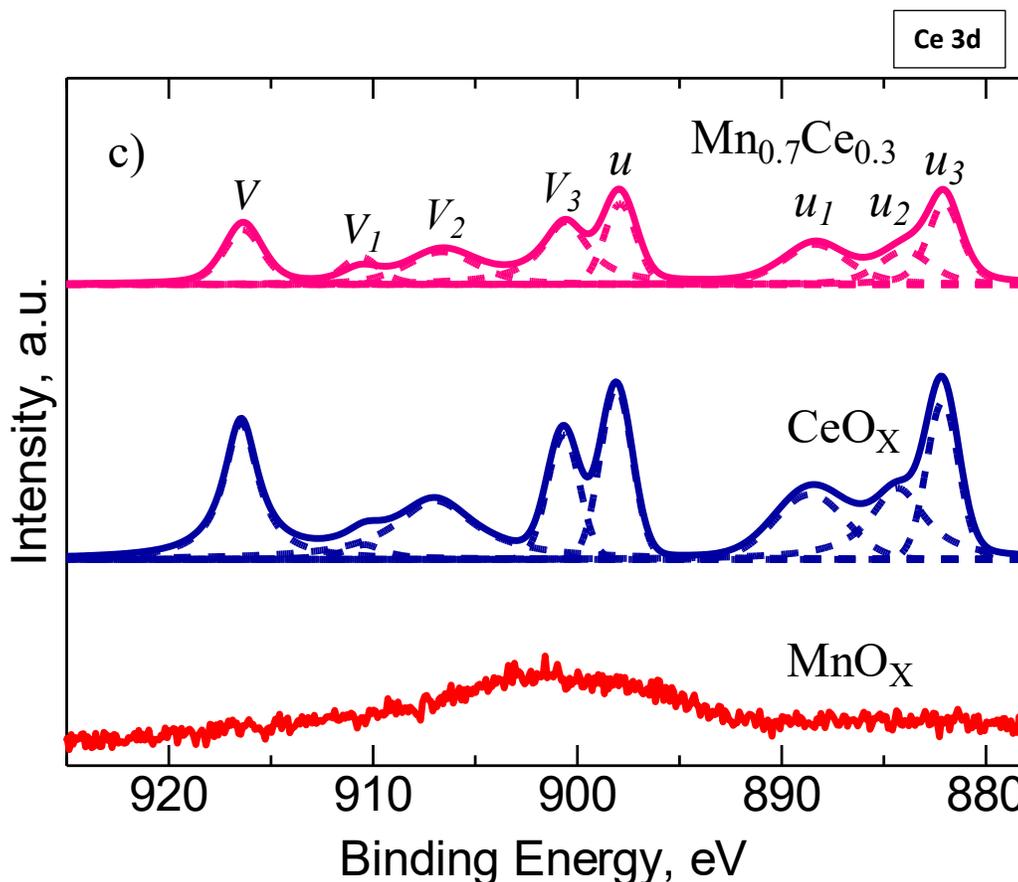


Figura 17.- Espectros XPS en la región Ce 3d

En la fig. 18 se muestra el espectro XPS para la región de Ce 3d los picos son clasificados como u o v asociados a los electrones de orbita spin $3d^{3/2}$ y $3d^{5/2}$, respetivamente. Para identificar los estados de oxidación presentes de Ce en superficie se marcaron los picos como V 916.46 eV, V_1 910.42 eV, V_3 900.68 eV y u 898.1 eV, u_1 888.6 eV y u_3 882.1 eV son asociados al Ce^{4+} . Mientras que los picos V_2 y U_2 se asocian con el Ce^{3+} [23,57,69]. Se hace evidente la coexistencia de Ce^{3+} y Ce^{4+} encontrándose en mayor proporción el Ce^{4+} (tabla 4) lo que concuerda con

los resultados de XRD y Raman, en donde en ambos se identifica únicamente al CeO_2 . Du et al. sugiere que el contenido de Ce^{3+} está ligado a la formación de vacancias de oxígeno y oxígeno activo superficial, lo que puede mejorar la actividad catalítica [23]. En este trabajo, el monolito de MnCe es el que obtuvo la mayor relación de Ce^{3+} (tabla 4). Observando la Fig. 18 se hace notable una disminución en la intensidad de los picos en la muestra MnCe, lo puede deberse al menor contenido de Ce en la muestra a comparación de la muestra con CeO_x prístino.

Tabla 4.- Contenido porcentual de las especies de Mn, O y Ce en la superficie de los catalizadores

ID	$\text{Mn}^{4+} / (\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+})$	$\text{O}_{\text{lat}} / (\text{O}_{\text{lat}} +$	$\text{Ce}^{3+} / (\text{Ce}^{3+} +$
		$\text{O}_{\text{ads}})$	$\text{Ce}^{4+})$
%			
MnO_x	10.5	-	-
CeO_x	6.5	23.3	32.3
$\text{Mn}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}$	7.3	49.2	38.5

La mejor actividad catalítica del monolito $\text{Mn}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}$ se puede deber a que tiene una gran cantidad de O_{latt} más que las otras muestras, sin embargo, el Ce juega un rol importante en la reacción al aumentar enormemente la abundancia del oxígeno adsorbido en la superficie. La presencia de esta clase de O indica una fuerte movilidad de oxígeno, por lo que facilita el suplemento del oxígeno estructural durante la reacción [60,71].

A partir de este enunciado podemos, saber que sucede en la reacción primero el oxígeno adsorbido participa como principal fuente de oxígeno para la oxidación de tolueno a bajas temperaturas. Sin embargo, al aumentar la cantidad de energía en el sistema aproximadamente a 300°C , para el monolito de solución sólida, la fuente principal de oxígeno en la reacción cambia hacia el oxígeno estructural y debido a esto, la selectividad del catalizador mejora (Fig. 10). Esto solo se observa en este monolito, ya que en el caso de las otras muestras el ciclo redox se ve interrumpido en el caso de la muestra MnO_x a causa de la falta de O_{abs} y para el monolito CeO_x el oxígeno estructural en los rangos de temperaturas que probamos en este trabajo, por lo que la movilidad del oxígeno se ve afectada. Dicho esto, a pesar de que la

muestra Mn-Ce no tenga la mejor relación de Mn^{4+}/Mn^{3+} como lo señala la literatura este posee una mejor actividad catalítica gracias al efecto sinérgico entre el Ce y el Mn, al balance entre el O_{latt} y el O_{abs} y la mayor cantidad de Ce^{3+} que en literatura está relacionado con la cantidad de vacancias de oxígeno superficiales [24]. En el caso del catalizador CeO_x , posee una gran cantidad de oxígeno adsorbido, pero O_{latt} insuficiente por lo que la movilidad de oxígeno no es determinante en la oxidación de tolueno [71].

5.6 *In situ* DRIFTS

Se sometió el análisis *in situ* DRIFTS para evaluar los intermedios de tolueno en todas las muestras para este trabajo. Con el propósito de estudiar el mecanismo de oxidación del tolueno en los catalizadores preparados, para esto se introdujo tolueno a 1500 ppm en un sistema en presencia de aire a diferentes temperaturas (i.e., 40, 150, 250 y 300 °C). Cada espectro se recolectó en series de 30 min a cada temperatura, los resultados se muestran en la Fig. 19.

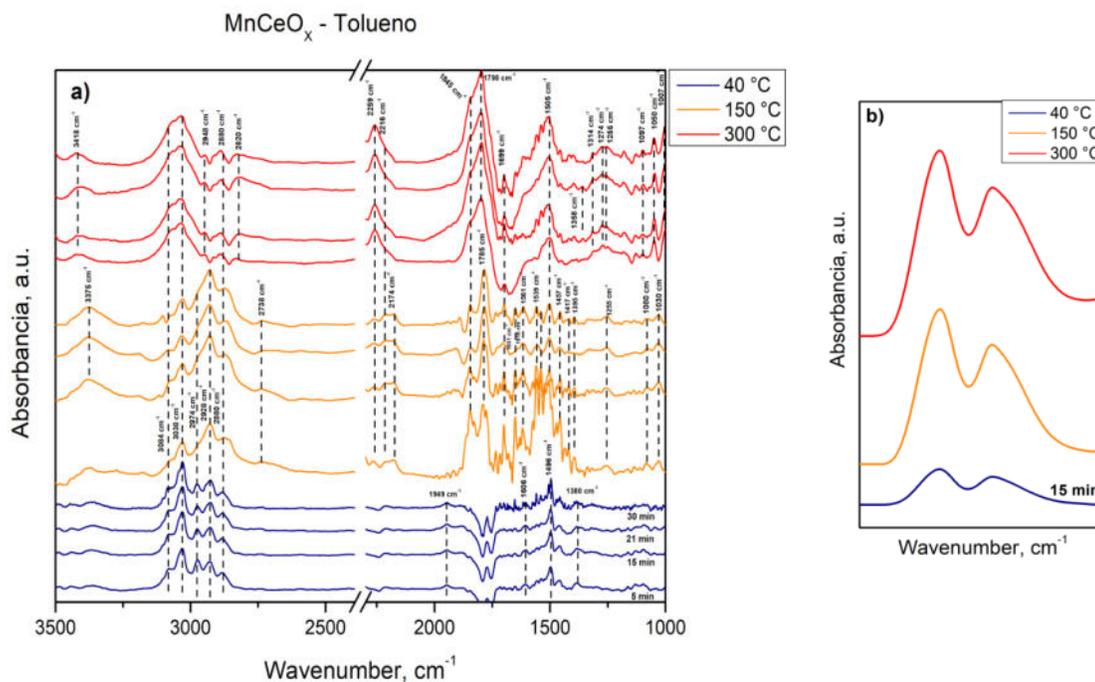


Figura 18.- a) DRIFTS del monolito de MnCeOX en presencia de Tolueno a 1500 ppm y aire a 50 ml/min, b) bandas de CO₂.

En primer lugar, en la fig. 18a los espectros a 40°C muestran signos característicos de la adsorción de la molécula de tolueno no disociada. Los picos en 3084 y 3030 cm^{-1} están asociados con vibraciones de estiramiento C-H del anillo aromático de tolueno [61,74,75]. Además, a 2928 y 2880 cm^{-1} , hay señales que representan vibraciones de estiramiento C-H asimétricas y simétricas del grupo metilo [75]. Las bandas a 1496 y 1606 cm^{-1} corresponden a las típicas vibraciones esqueléticas de anillos aromáticos en el plano [23,74–76]. Analizando todos estos picos podemos inferir una interacción entre el tolueno en fase gaseosa y la superficie del catalizador a bajas temperaturas donde ocurre la adsorción, también es importante mencionar que la intensidad de los picos es estable después de 5 minutos.

Adicionalmente, se observa que, con el aumento paulatino de la temperatura, estos picos de adsorción se deforman y su intensidad disminuye, apareciendo nuevas bandas que indican una descomposición del tolueno hacia otros intermedios.

Cuando la temperatura sube a 150 °C, se observan unas bandas a 1080 y 1030 cm^{-1} correspondientes a las especies de alcohol [77]. Esto sugiere que el tolueno adsorbido se oxida para formar especies de alcohol bencílico.

Las bandas en el rango de 1645-1867 cm^{-1} se pueden asociar a las señales de C=O, que indican la presencia de especies de benzaldehído y especies de benzoato que suelen ser intermediarios clave en la oxidación catalítica del tolueno [78]. Por otro lado, las bandas en 2738, 1561, 1539 y 1417 cm^{-1} se pueden atribuir a la vibración simétrica y asimétrica de las especies típicas de carboxilatos, lo que muestra evidencia de que las especies de benzaldehído pueden oxidarse aún más a especies de benzoato en la oxidación catalítica [73,74,76,79,80]. Además, las bandas de 1505 y 1395 cm^{-1} se asignan a las especies de benzoato que respaldan la última oración. A esta misma temperatura aparece un largo pico entre 3465 y 3265 cm^{-1} lo que se atribuye en la literatura a las vibraciones de tracción del grupo O-H [81,82]. En todas las temperaturas se observan bandas características de CO_2 a 2361 y 2337 cm^{-1} [77,83], su presencia junto con las bandas de O-H sugieren que una fracción del tolueno está siendo completamente oxidada hasta $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, esta

aumenta en función de la temperatura como podemos confirmar con los resultados de la actividad catalítica de la fig. 9.

Otro dato importante para mencionar es que aparecen bandas que pueden asignarse al monóxido de carbono a 2174 cm^{-1} a 150 °C [77]. Sin embargo, cuando la temperatura sube a 300 °C el pico de CO disminuye su intensidad, lo que plantea la posibilidad de que a temperaturas más altas mejore la selectividad del catalizador a CO_2 , como se puede observar en las pruebas de actividad catalítica (fig. 9). De igual forma, a 150 °C se observa la aparición de una banda a 2260 cm^{-1} , que se intensifica a medida que aumenta la temperatura, esta banda está asociada a un sobretono de la fuerte vibración de estiramiento asimétrico de los puentes Si-O-Si [84–86]. El silicio forma parte de la composición de la tinta de formlabs utilizada como soporte del catalizador, por lo que estos resultados sugieren una interacción entre el Si y el oxígeno en fase gaseosa, ya que esta banda solo aparece cuando hay flujo de aire en la mezcla.

Vía de reacción: Tolueno \rightarrow Alcohol bencílico \rightarrow Especies de benzaldehído \rightarrow **Ácido benzoico** \rightarrow Benzoato \rightarrow CO \rightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Tabla 1.- Frecuencias de las bandas observadas en in situ DRIFTS de la muestra MnCeO_x

Frecuencia	Modo de vibración	Referencias
Picos de tolueno		
3084 - 2880 cm^{-1}	VsC-H anillo aromático	[61,74,75]
1949 cm^{-1}	-	
1606 cm^{-1}	VsC-H anillo aromático	[23,74–76]
1496 cm^{-1}	VsC-H anillo aromático	[23,74,76]
1380 cm^{-1}	- CH_3	[74]
Intermediarios de la reacción		

3465 - 3265 cm ⁻¹	O-H	[81,82]
1645-1867 cm ⁻¹	C=O	[78]
1539, 1417 cm ⁻¹	Grupo carboxilato	[73,74,80]
2738,1561 and 1417cm ⁻¹	Grupo carboxilato	[76,79]
2260 cm ⁻¹	Si-O-Si	[84-86]
1080, 1030 cm ⁻¹	vC-O alcohol benílico	[80]
1505, 1395 cm ⁻¹	Especies de Benzoato	[87]
2178 cm ⁻¹	CO	[77]

Capítulo 6

Conclusiones

Conclusiones

- 1.- Se lograron diseñar e imprimir catalizadores en forma de monolito mediante la técnica de impresión en 3D por estereolitografía. Dichos monolitos se caracterizan por poseer canales asimétricos con un CPSI aproximado =600 y con fase activa de MnO_x incorporado en la estructura del monolito. Adicionalmente, la relación óptima de tinta y polvo de MnO_x identificada fue de 1.1% Peso/Volumen. Está fue la carga de sólidos más alta con la que la resolución y la calidad de impresión no se vio comprometida.
- 2.- A través de la caracterización por microscopía electrónica de barrido se logró identificar una dispersión homogénea sobre la superficie de los monolitos, incluyendo tanto el green monolith como los monolitos impregnados por el método hidrotermal. Adicionalmente se identificó una impregnación más homogénea en los monolitos con contenido de Cerio, por lo que se sugiere una mejor compatibilidad con entre el CeO_x y el monolito base.
- 3.- La caracterización superficial sugiere mayor presencia de especies de oxígeno estructural en la muestra identificada como solución sólida ($MnCeO_x$). Por otro lado, se estudiaron las especies de Mn-Ce y sus relaciones en la superficie del monolito $Mn_{0.7}Ce_{0.3}$, y se reporta un contenido de 7.3% de Mn^{+4} , 49.2% de O_{latt} y 38.3% de Ce^{+3} . Además, se observó una gran diferencia en el contenido de oxígeno adsorbido en las muestras con Cerio, lo que en el caso de la solución sólida fue importante para mantener el funcionamiento del ciclo redox durante la reacción. Mientras que con la técnica de difracción de rayos X se identificaron las siguientes fases cristalinas para las muestras que solo contienen óxidos de manganeso (MnO_x y Green monolith): Mn_3O_4 y MnO_2 , para las muestras con contenido de Mn y/o Ce la fase cristalina identificada fue CeO_2 . Además, se confirmó la formación de la solución sólida en la muestra $Mn_{0.7}Ce_{0.3}$. Adicionalmente, los resultados obtenidos por las técnicas de Raman confirmaron la presencia superficial de Mn_3O_4 en el green monolith como en los monolitos impregnados por el método hidrotermal, mientras que en las muestras de la solución sólida y CeO_x la presencia de CeO_2 fue identificada, evidentemente junto al Mn_3O_4 mencionado anteriormente.

4.- Los resultados de actividad catalítica presentaron una tendencia que siguieron los monolitos de $\text{MnCeO}_x > \text{CeO}_x > \text{MnO}_x$, en donde el primero alcanzó el 98% de conversión de tolueno a CO_2 , el monolito de óxidos de cerio 41% y finalmente el MnO_x alcanzó únicamente 36% de conversión a los 320 °C. Adicionalmente, el comportamiento de la concentración de CO en la reacción observada en la fase sólida permite confirmar la formación de CO_2 atribuida a la conversión de tolueno y descarta una posible calcinación del polímero base del monolito..

5.- El catalizador monolítico que ha presentado mejor actividad catalítica es el MnCeO_x . Este catalizador presentó además una desactivación aproximada del 27% durante el segundo ciclo de reacción. Una vez terminada esta desactivación, se observó estabilidad aceptable a temperatura constante durante periodo de reacción de 5 horas.

6.- Se probaron diferentes velocidades espaciales para estudiar su efecto en la actividad catalítica del monolito de MnCeO_x . A medida que la velocidad especial se reduce, se detectó una disminución de la temperatura de conversión, alcanzando una T_{90} es de 311°C a 17500 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Capítulo 7

Recomendaciones

Anexo 1

Se realizaron pruebas para aumentar la carga de sólidos sobre la superficie de los monolitos, a través del uso del polvo sobrante en cada síntesis hidrotermal. Por lo que, se modificó la metodología de preparación de las muestras, añadiendo una impregnación por humedad incipiente posterior a la síntesis HT. Debido a esto, se obtuvieron muestras con una carga de sólidos mucho mayor, sin embargo, al llevarlas al tratamiento térmico a la misma temperatura definida con anterioridad las muestras se calcinaron dejándolas inutilizables para su prueba en la reacción de oxidación. Las posibles razones de esto son las siguientes:

1. Los valores de pH posterior al tratamiento térmico junto con el calentamiento y el golpeteo de la agitación afectan la estructura del monolito que colapsa al hacerlo pasar por el tratamiento térmico.
2. La alta carga de sólidos en la superficie del fotopolímero ocasiona un aumento significativo en la temperatura en el monolito, que al estar trabajando tan cerca de la temperatura máxima que soporta el catalizador esta ocasiona una gran pérdida de peso.



Productos obtenidos hasta el momento

- Primer lugar en modalidad cartel del 2do. Encuentro de Ciencia, Tecnología e ingeniería de Estudiantes de Posgrado.
- Participación en modalidad oral en el International Material Research Congress en el simposio C3 Materials and Environment.

8. Referencias

- [1] ONU Medio Ambiente, 92% de la población mundial vive en lugares donde los niveles de calidad del aire exceden los límites fijados por la OMS, Organ. Las Nac. Unidas. (2019). <https://www.onu.org.mx/92-de-la-poblacion-mundial-vive-en-lugares-donde-los-niveles-de-calidad-del-aire-exceden-los-limites-fijados-por-la-oms/>.
- [2] G. Shaddick, M.L. Thomas, P. Mudu, G. Ruggeri, S. Gumy, Half the world's population are exposed to increasing air pollution, *Npj Clim. Atmos. Sci.* 3 (2020) 1–5. <https://doi.org/10.1038/s41612-020-0124-2>.
- [3] INEGI, Comunicado de prensa 538/19. Características de las defunciones registradas., (2019) 1–63.
- [4] I.C. Eze, M. Imboden, A. Kumar, A. von Eckardstein, D. Stolz, M.W. Gerbase, N. Künzli, M. Pons, F. Kronenberg, C. Schindler, N. Probst-Hensch, Air pollution and diabetes association: Modification by type 2 diabetes genetic risk score, *Environ. Int.* 94 (2016) 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.04.032>.
- [5] I. Manisalidis, E. Stavropoulou, A. Stavropoulos, Environmental and Health Impacts of Air Pollution : A Review, 8 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>.
- [6] IMCO, La contaminación del aire : un problema que daña la salud y la economía, (2013).
- [7] Secretaría de Salud, NORMA Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014, Salud ambiental. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM10 y PM2.5 en el aire ambiente y criterios para su evaluación., D. Of. La Fed. (2014). http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5357042&fecha=20%2F08%2F2014.
- [8] IMCO, ¿ Cuánto nos cuesta la contaminación del aire ? Ciudades de la muestra, (2013). <https://imco.org.mx/wp->

content/uploads/2013/09/Fichas_por_ciudad_completo.pdf.

- [9] A. Pandey, M. Brauer, M.L. Cropper, K. Balakrishnan, P. Mathur, S. Dey, B. Turkgulu, G.A. Kumar, M. Khare, G. Beig, T. Gupta, R.P. Krishnankutty, K. Causey, A.J. Cohen, S. Bhargava, A.N. Aggarwal, A. Agrawal, S. Awasthi, F. Bennitt, S. Bhagwat, P. Bhanumati, K. Burkart, J.K. Chakma, T.C. Chiles, S. Chowdhury, D.J. Christopher, S. Dey, S. Fisher, B. Fraumeni, R. Fuller, A.G. Ghoshal, M.J. Golechha, P.C. Gupta, R. Gupta, R. Gupta, S. Gupta, S. Guttikunda, D. Hanrahan, S. Harikrishnan, P. Jeemon, T.K. Joshi, R. Kant, S. Kant, T. Kaur, P.A. Koul, P. Kumar, R. Kumar, S.L. Larson, R. Lodha, K.K. Madhipatla, P.A. Mahesh, R. Malhotra, S. Managi, K. Martin, M. Mathai, J.L. Mathew, R. Mehrotra, B.V.M. Mohan, V. Mohan, S. Mukhopadhyay, P. Mutreja, N. Naik, S. Nair, J.D. Pandian, P. Pant, A. Perianayagam, D. Prabhakaran, P. Prabhakaran, G.K. Rath, S. Ravi, A. Roy, Y.D. Sabde, S. Salvi, S. Sambandam, B. Sharma, M. Sharma, S. Sharma, R.S. Sharma, A. Shrivastava, S. Singh, V. Singh, R. Smith, J.D. Stanaway, G. Taghian, N. Tandon, J.S. Thakur, N.J. Thomas, G.S. Toteja, C.M. Varghese, C. Venkataraman, K.N. Venugopal, K.D. Walker, A.Y. Watson, S. Wozniak, D. Xavier, G.N. Yadama, G. Yadav, D.K. Shukla, H.J. Bekedam, K.S. Reddy, R. Guleria, T. Vos, S.S. Lim, R. Dandona, S. Kumar, P. Kumar, P.J. Landrigan, L. Dandona, Health and economic impact of air pollution in the states of India: the Global Burden of Disease Study 2019, *Lancet Planet. Heal.* 5 (2021) e25–e38. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(20\)30298-9](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(20)30298-9).
- [10] E. Quah, T. Liam, The economic cost of particulate air pollution on health in Singapore, *14* (2003) 73–90.
- [11] SEMARNAT, *Atmósfera*, in: *Inf. La Situación Del Medio Ambient. En México.*, 2012: pp. 192–256. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_2008/00_intros/pdf.html.
- [12] J.H. Kroll, J.H. Seinfeld, Chemistry of secondary organic aerosol : Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *42* (2008) 3593–3624. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>.
- [13] M. Kanakidou, J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, Organic aerosol and global climate modelling : a review, *Atmos. Chemistry Phys.* (2005) 1053–1123.
- [14] L. Lizhong, J. Li, H. Zhang, L. Li, X. Meng, M. Guo, J. Jia, In situ fabrication of highly active γ -MnO₂/SmMnO₃ catalyst for deep catalytic oxidation of gaseous benzene, ethylbenzene, toluene, and o-xylene, *Hazardous Mater.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.012>.
- [15] United Nations Climate Change, *Acuerdo de París*, (2015) 3–27. https://unfccc.int/sites/default/files/spanish_paris_agreement.pdf.
- [16] SEMARNAT, INECC, *Mexico’s Climate Change Mid-Century Strategy*, (2016). https://unfccc.int/files/focus/long-term_strategies/application/pdf/mexico_mcs_final_cop22nov16_red.pdf.

- [17] NIOSH, Toluene, CDC. (2019).
<https://www.cdc.gov/niosh/topics/toluene/default.html>.
- [18] WHO, Toluene, 3 (2000) 1–20.
- [19] STPS, NOM-010-STPS-2014, Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral. Reconocimiento, evaluación y control., D. Of. La Fed. (2014) 1–82.
http://www.administracion.ingenieria.unam.mx/CLS/paginas/pdf/nom_010.pdf.
- [20] EPA, Control Techniques for volatile organic compounds emissions from stationary sources., EPA 453/R-92-018. (1992).
- [21] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J.W. Editors, W.V. Gmbh, C. Kga, J.A. Dumesic, G.W. Huber, M. Boudart, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2008.
- [22] G.W.H. and M.B. James A. Dumesic, Principles of Heterogeneous Catalysis, in: Handb. Heterog. Catal., 2008: pp. 10–20.
- [23] J. Du, Z. Qu, C. Dong, L. Song, Y. Qin, N. Huang, Low-temperature abatement of toluene over Mn-Ce oxides catalysts synthesized by a modified hydrothermal approach, Appl. Surf. Sci. 433 (2018) 1025–1035.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.116>.
- [24] X. Zhang, J. Zhao, Z. Song, W. Liu, H. Zhao, M. Zhao, Y. Xing, Z. Ma, H. Du, The catalytic oxidation performance of toluene over the Ce-Mn-Ox catalysts: Effect of synthetic routes, J. Colloid Interface Sci. 562 (2019) 170–181.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.029>.
- [25] M. Piumetti, D. Fino, N. Russo, Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs, Appl. Catal. B Environ. 163 (2015) 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.012>.
- [26] S. Chai, W. Geun, Applied Catalysis B : Environmental Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts, "Applied Catal. B, Environ. 98 (2010) 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.027>.
- [27] L. Geng, B. Chen, J. Yang, C. Shui, S. Ye, J. Fu, Applied Catalysis A , General Synergistic effect between Mn and Ce for active and stable catalytic wet air oxidation of phenol over MnCeO_x, 604 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117774>.
- [28] F. Agueniou, H. Vidal, J. de Dios López, J.C. Hernández-Garrido, M.A. Cauqui, F.J. Botana, J.J. Calvino, V. V. Galvita, J.M. Gatica, 3D-printing of metallic honeycomb monoliths as a doorway to a new generation of catalytic devices: the Ni-based catalysts in methane dry reforming showcase, Catal. Commun. 148 (2020) 106181.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106181>.
- [29] A. Quintanilla, J.A. Casas, P. Miranzo, M.I. Osendi, M. Belmonte, 3D-Printed Fe-doped silicon carbide monolithic catalysts for wet peroxide oxidation processes,

- Appl. Catal. B Environ. 235 (2018) 246–255.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.066>.
- [30] I. Lucentini, I. Serrano, L. Soler, N.J. Divins, J. Llorca, Ammonia decomposition over 3D-printed CeO₂ structures loaded with Ni, Appl. Catal. A Gen. 591 (2020) 117382.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117382>.
- [31] V. Middelkoop, T. Slater, M. Florea, F. Neațu, S. Danaci, V. Onyenkeadi, K. Boonen, B. Saha, I.A. Baragau, S. Kellici, Next frontiers in cleaner synthesis: 3D printed graphene-supported CeZrLa mixed-oxide nanocatalyst for CO₂ utilisation and direct propylene carbonate production, J. Clean. Prod. 214 (2019) 606–614.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.274>.
- [32] A.S. Díaz-Marta, C.R. Tubío, C. Carbajales, C. Fernández, L. Escalante, E. Sotelo, F. Guitián, V.L. Barrio, A. Gil, A. Coelho, Three-Dimensional Printing in Catalysis: Combining 3D Heterogeneous Copper and Palladium Catalysts for Multicatalytic Multicomponent Reactions, ACS Catal. 8 (2018) 392–404.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02592>.
- [33] K. Deshmukh, M.T. Houkan, M.A.A. AlMaadeed, K.K. Sadasivunid, Introduction to 3D and 4D printing technology: State of the art and recent trends, in: 3D 4D Print. Polym. Nanocomposite Mater. Process. Appl. Challenges, Elsevier, 2019: pp. 1–24.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816805-9.00001-6>.
- [34] S. Hajimirzaee, A.M. Doyle, 3D printed catalytic converters with enhanced activity for low-temperature methane oxidation in dual-fuel engines, Fuel. 274 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117848>.
- [35] X. Lu, Y. Lee, S. Yang, Y. Hao, J.R.G. Evans, C.G. Parini, Solvent-based paste extrusion solid freeforming, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.019>.
- [36] E. Bogdan, P. Michorczyk, 3D Printing in Heterogeneous Catalysis—the State of the Art, Materials (Basel). 13 (2020) 1–23. <https://doi.org/10.3390/ma13204534>.
- [37] E.H. and A.W. P. Michorczyk, Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane, J. Mater. Chem. (2016).
<https://doi.org/10.1039/C6TA08629B>.
- [38] A. Zhakeyev, L. Zhang, J. Xuan, Photoactive resin formulations and composites for optical 3D and 4D printing of functional materials and devices, in: 3D 4D Print. Polym. Nanocomposite Mater. Process. Appl. Challenges, Elsevier, 2019: pp. 387–425. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816805-9.00013-2>.
- [39] A. Davó-Quñonero, D. Sorolla-Rosario, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, Improved asymmetrical honeycomb monolith catalyst prepared using a 3D printed template, J. Hazard. Mater. 368 (2019) 638–643.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.092>.

- [40] S. Hajimirzaee, A.M. Doyle, 3D printed catalytic converters with enhanced activity for low-temperature methane oxidation in dual-fuel engines, *Fuel*. 274 (2020) 117848. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117848>.
- [41] M. Belmonte, A. Casas, Kinetic study of phenol hydroxylation by H₂O₂ in 3D Fe / SiC honeycomb monolithic reactors : Enabling the sustainable production of dihydroxybenzenes, 428 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131128>.
- [42] M. Basta, M. Myradova, P. Ku, P. Michorczyk, Applied Surface Science Monolithic composites with geometry controlled by polymeric 3D printed templates : Characterization and catalytic performance in OCM, 553 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149554>.
- [43] S. Danaci, L. Protasova, F. Snijkers, W. Bouwen, A. Bengaouer, P. Marty, Innovative 3D-manufacture of structured copper supports post-coated with catalytic material for CO₂ methanation, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 127 (2018) 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.03.023>.
- [44] D.M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E.J. Lavernia, A.K. Mukherjee, A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering, *Scr. Mater.* 60 (2009) 835–838. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.12.059>.
- [45] A. Quintanilla, J. Carbajo, J.A. Casas, P. Miranzo, M.I. Osendi, M. Belmonte, Graphene-based nanostructures as catalysts for wet peroxide oxidation treatments: From nanopowders to 3D printed porous monoliths, *Catal. Today*. 356 (2020) 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.026>.
- [46] Y. Du, J. Zou, Y. Guo, X. Xu, H. Chen, C. Su, Z. Zeng, L. Li, Applied Catalysis A , General A novel viewpoint on the surface adsorbed oxygen and the atom doping in the catalytic oxidation of toluene over low-Pt bimetal catalysts, *Appl. Catal. A, Gen.* 609 (2020) 117913. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117913>.
- [47] M. Chaer, *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis*, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2010.
- [48] P. Mars, D.W. Van Krevelen, Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41–59. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(54\)80005-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(54)80005-4).
- [49] B. Angelé, K. Kirchner, The poisoning of noble metal catalysts by phosphorus compounds-I, *Chem. Eng. Sci.* 35 (1980) 2089–2091. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)85031-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)85031-7).
- [50] J. Zeng, J.Y. Lee, Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions, *J. Power Sources*. 140 (2005) 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.022>.
- [51] J. Zhang, X. Weng, Z. Wu, Y. Liu, H. Wang, *Applied Catalysis B : Environmental Facile*

- synthesis of highly active LaCoO₃ / MgO composite perovskite via simultaneous coprecipitation in supercritical water, "Applied Catal. B, Environ. 126 (2012) 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.020>.
- [52] Y. Liu, H. Dai, J. Deng, Y. Du, X. Li, Z. Zhao, Y. Wang, B. Gao, H. Yang, G. Guo, In-situ poly(methyl methacrylate)-templating generation and excellent catalytic performance of MnO_x/3DOM LaMnO₃ for the combustion of toluene and methanol, "Applied Catal. B, Environ. 140–141 (2013) 493–505. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.051>.
- [53] K. Ramesh, L. Chen, F. Chen, Y. Liu, Z. Wang, Y. Han, Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ catalysts, 131 (2008) 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.061>.
- [54] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, Applied Catalysis B : Environmental The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds, "Applied Catal. B, Environ. 99 (2010) 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.007>.
- [55] Y. Qin, H. Wang, C. Dong, Z. Qu, Evolution and enhancement of the oxygen cycle in the catalytic performance of total toluene oxidation over manganese-based catalysts, J. Catal. 380 (2019) 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.027>.
- [56] A. Yusuf, Y. Sun, C. Snape, J. He, C. Wang, Y. Ren, Low-temperature formaldehyde oxidation over manganese oxide catalysts : Potassium mediated lattice oxygen mobility, Mol. Catal. 497 (2020) 111204. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111204>.
- [57] Z. Cuo, Y. Deng, W. Li, S. Peng, F. Zhao, H. Liu, Y. Chen, Monolithic Mn/Ce-based catalyst of fibrous ceramic membrane for complete oxidation of benzene, Appl. Surf. Sci. 456 (2018) 594–601. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.207>.
- [58] J.A. Martín-Martín, J. Sánchez-Robles, M.P. González-Marcos, A. Aranzabal, J.R. González-Velasco, Effect of preparation procedure and composition of catalysts based on Mn and Ce oxides in the simultaneous removal of NO_x and o-DCB, Mol. Catal. 495 (2020) 111152. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111152>.
- [59] Z. Huang, J. Zhao, Z. Song, W. Liu, X. Zhang, Y. Mao, H. Zhao, M. Zhao, S. Liu, Z. Wang, Controllable construction of Ce-Mn-Ox with tunable oxygen vacancies and active species for toluene catalytic combustion, Appl. Organomet. Chem. 34 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1002/aoc.5958>.
- [60] Y. Dai, X. Wang, Q. Dai, D. Li, Applied Catalysis B : Environmental Effect of Ce and La on the structure and activity of MnO_x catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene, "Applied Catal. B, Environ. 111–112 (2012) 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.028>.
- [61] Y. Luo, D. Lin, Y. Zheng, X. Feng, Q. Chen, K. Zhang, X. Wang, L. Jiang, MnO₂

- nanoparticles encapsuled in spheres of Ce-Mn solid solution: Efficient catalyst and good water tolerance for low-temperature toluene oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 504 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144481>.
- [62] Y. Dai, X. Wang, Q. Dai, D. Li, Effect of Ce and La on the structure and activity of MnO_x catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene, *Appl. Catal. B Environ.* 111–112 (2012) 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.028>.
- [63] C.R. Tubío, J. Azuaje, L. Escalante, A. Coelho, F. Guitián, E. Sotelo, A. Gil, 3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst, *J. Catal.* 334 (2016) 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.11.019>.
- [64] O. Al-Ketan, M. Pelanconi, A. Ortona, R.K. Abu Al-Rub, Additive manufacturing of architected catalytic ceramic substrates based on triply periodic minimal surfaces, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 6176–6193. <https://doi.org/10.1111/jace.16474>.
- [65] F.N. Aguero, B.P. Barbero, L. Gambaro, L.E. Cadús, Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnO_x/Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.012>.
- [66] W.P. Stege, L.E. Cadús, B.P. Barbero, La_{1-x}CaxMnO₃ perovskites as catalysts for total oxidation of volatile organic compounds, *Catal. Today.* 172 (2011) 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.062>.
- [67] S. Feng, J. Liu, B. Gao, Synergistic mechanism of Cu-Mn-Ce oxides in mesoporous ceramic base catalyst for VOCs microwave catalytic combustion, *Chem. Eng. J.* 429 (2022) 132302. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132302>.
- [68] M. Luo, Y. Cheng, X. Peng, W. Pan, Copper modified manganese oxide with tunnel structure as efficient catalyst for low-temperature catalytic combustion of toluene, *Chem. Eng. J.* 369 (2019) 758–765. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.056>.
- [69] E.J. Moreno-román, A. Cruz-lópez, C. García-gómez, R. Zanella, Evaluation of the catalytic oxidation of soot by CeO_x-LaMnO₃ at different O₂ pressures synthesized by ultrasonic-assisted hydrothermal method, (2022).
- [70] L. Xueting, L. Shujun, H. Hui, W. Zeng, W. Junliang, C. Limin, Y. Daiqi, F. Mingli, Evolution of oxygen vacancies in MnO_x-CeO₂ mixed oxides for soot oxidation, *Applied Catal. B, Environ.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.071>.
- [71] X. Zhang, H. Zhao, Z. Song, W. Liu, J. Zhao, Applied Surface Science Insight into the effect of oxygen species and Mn chemical valence over MnO_x on the catalytic oxidation of toluene, *Appl. Surf. Sci.* 493 (2019) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.255>.
- [72] H. Lu, X. Kong, H. Huang, Y. Zhou, Y. Chen, ScienceDirect Cu – Mn – Ce ternary mixed-oxide catalysts for catalytic combustion of toluene, *JES.* 32 (2015) 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.11.015>.

- [73] L. Zhao, Z. Zhang, Y. Li, X. Leng, T. Zhang, F. Yuan, X. Niu, Y. Zhu, Synthesis of CeMnO_x hollow microsphere with hierarchical structure and its excellent catalytic performance for toluene combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 245 (2019) 502–512. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.005>.
- [74] Y. Lyu, C. Li, X. Du, Y. Zhu, Y. Zhang, S. Li, Catalytic oxidation of toluene over MnO₂ catalysts with different Mn (II) precursors and the study of reaction pathway, *Fuel*. 262 (2020) 116610. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116610>.
- [75] J.J. Li, E.Q. Yu, S.C. Cai, X. Chen, J. Chen, H.P. Jia, Y.J. Xu, Noble metal free, CeO₂/LaMnO₃ hybrid achieving efficient photo-thermal catalytic decomposition of volatile organic compounds under IR light, *Appl. Catal. B Environ.* 240 (2019) 141–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.069>.
- [76] Q. Zhang, S. Mo, J. Li, Y. Sun, M. Zhang, P. Chen, M. Fu, J. Wu, L. Chen, D. Ye, In situ DRIFT spectroscopy insights into the reaction mechanism of CO and toluene co-oxidation over Pt-based catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4538–4551. <https://doi.org/10.1039/c9cy00751b>.
- [77] H.T. Assaouka, D.M. Daawe, R.L. Fomekong, I.N. Nsangou, P.M. Kouotou, Inexpensive and easily replicable precipitation of CuO nanoparticles for low temperature carbon monoxide and toluene catalytic oxidation, *Heliyon*. 8 (2022) e10689. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10689>.
- [78] M. Zhang, S. Zou, S. Mo, J. Zhong, D. Chen, Q. Ren, M. Fu, P. Chen, D. Ye, Enhancement of catalytic toluene combustion over Pt–Co₃O₄ catalyst through in-situ metal-organic template conversion, *Chemosphere*. 262 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127738>.
- [79] S. Besselmann, E. Loffler, On the role of monomeric vanadyl species in toluene adsorption and oxidation on V₂O₅/TiO₂ catalysts : a Raman and in situ DRIFTS study, (2000). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00307-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00307-1).
- [80] P. Wang, J. Wang, J. Zhao, X. Ma, X. Du, S. Peng, X. Hao, B. Tang, A. Abudula, G. Guan, Trace holmium assisting delaminated OMS-2 catalysts for total toluene oxidation at low temperature, *J. Colloid Interface Sci.* 608 (2022) 1662–1675. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.077>.
- [81] X. Zhang, L. Song, F. Bi, D. Zhang, Y. Wang, L. Cui, Catalytic oxidation of toluene using a facile synthesized Ag nanoparticle supported on UiO-66 derivative, *J. Colloid Interface Sci.* 571 (2020) 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.031>.
- [82] H. Zhang, S. Sui, X. Zheng, R. Cao, P. Zhang, One-pot synthesis of atomically dispersed Pt on MnO₂ for efficient catalytic decomposition of toluene at low temperatures, *Appl. Catal. B Environ.* 257 (2019) 117878. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117878>.
- [83] J. Lu, J. Zhong, Q. Ren, J. Li, L. Song, S. Mo, M. Zhang, Construction of Cu-Ce

interface for boosting toluene oxidation : Study of Cu-Ce interaction and intermediates identified by in situ DRIFTS, Chinese Chem. Lett. (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.05.029>.

- [84] G. Buscarino, V. Ardizzone, G. Vaccaro, F.M. Gelardi, Sintering process of amorphous SiO₂ nanoparticles investigated by AFM, IR and Raman techniques, J. Non. Cryst. Solids. 357 (2011) 1866–1870.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.114>.
- [85] Y. Wang, H. Arandiyana, Y. Liu, Y. Liang, Y. Peng, S. Bartlett, H. Dai, S. Rostamnia, J. Li, Template-free Scalable Synthesis of Flower-like Co₃-xMnxO₄ Spinel Catalysts for Toluene Oxidation, ChemCatChem. 10 (2018) 3429–3434.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201800598>.
- [86] G. Buscarino, E. Vella, G. Navarra, R. Boscaino, A two-component model for the 2260 cm⁻¹ infrared absorption band in electron irradiated amorphous SiO₂, J. Non. Cryst. Solids. 357 (2011) 1926–1930.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.042>.
- [87] X. Yang, X. Yu, M. Lin, X. Ma, M. Ge, Enhancement effect of acid treatment on Mn₂O₃ catalyst for toluene oxidation, Catal. Today. (2019) 254–261.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.041>.