

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



**OXIDACIÓN CATALÍTICA DE TOLUENO POR MEDIO DE
CATALIZADORES NÚCLEO-CORAZA IMPRESOS EN 3D.**

Presenta:

DAMIÁN MENDOZA AGUIRRE

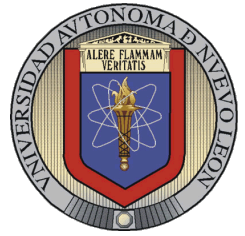
Matrícula: 1720602

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS
con Orientación en Ingeniería Ambiental**

Marzo, 2024



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**OXIDACIÓN CATALITICA DE TOLUENO POR MEDIO DE
CATALIZADORES NÚCLEO-CORAZA IMPRESOS EN 3D.**

Presenta:

DAMIÁN MENDOZA AGUIRRE

Director de Tesis

Dr. Santiago Iván Suárez Vázquez

Co-Director de Tesis

Dr. Arquímedes Cruz López

Co-Director externo

Dr. Miguel Ángel Ruiz Gómez

Subdirector de Posgrado de la FIC-UANL

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel

Carta de aprobación Director de Tesis

Carta de aprobación co director de tesis

Carta de aprobación revisor externo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento otorgado al proyecto **No. A1-S-13217** y por el apoyo económico con número 1053525.

A la Facultad de Ingeniería Civil-UANL y al departamento de Estudios de Posgrado e Investigación, por brindar su apoyo en todo momento para el desarrollo profesional de sus estudiantes.

Al Dr. Santiago Iván Suárez Vázquez, por la dedicación y el constante apoyo brindado en el desarrollo de la presente tesis.

Al comité evaluador de esta tesis durante mi estancia en la maestría, Dr. Carlos Joel Ábrego Góngora, Dr. Odilón Vázquez Cuchillo y Dr. Luis Felipe Garay Rodríguez; por sus asertivos comentarios y recomendaciones para el beneficio de la presente investigación.

Al comité de revisión de tesis, Dr. Miguel Ángel Ruiz Gómez y Dr. Arquímedes Cruz López; por su apoyo, tiempo y consejos.

Al profesor Makoto Nanko; por permitirme realizar una estancia y utilizar sus instalaciones para fines de esta tesis.

A mis compañeros de la maestría, que me brindaron su apoyo siempre.

A mi familia, quienes me brindaron su amor y apoyo emocional durante este largo proceso, **GRACIAS** por creer en mí siempre

A mi amigo Diego Espinosa y Ariel Gallegos, por su apoyo y pláticas motivadoras.

A mí mismo, por confiar en mis capacidades que permitieron cumplir con esta meta y por todo lo que me permití aprender y experimentar, por lo que no me mato y me hizo más fuerte.

Finalmente, agradezco a todas aquellas personas que me apoyaron de manera directa o indirecta en el desarrollo de la presente tesis.

ÍNDICE

Capítulo.....	Página
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	14
1.1 Contaminación Atmosférica	14
1.1.1 Situación actual mundial de la contaminación atmosférica y sus efectos sobre la salud	14
1.1.2 Situación actual de la contaminación atmosférica en México y sus efectos sobre la salud	16
1.2 Contaminantes atmosféricos	19
1.3 Normatividad Internacional	21
1.4 Alternativas de mitigación.....	23
1.5 Impresión en 3D	25
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	27
2.1 Oxidación catalítica de COVs	27
2.1.1 Metales Nobles	30
2.1.2 Óxidos de metales de transición.....	31
2.1.3 Óxidos bimetálicos.....	37
2.2 Métodos de preparación	39
2.3 Catalizadores núcleo-coraza.....	42
2.4 Desarrollo de catalizadores para la oxidación catalítica mediante 3D	46
CAPITULO 3 HIPOTÉISIS Y OBJETIVOS.	51
3.1 HIPOTÉISIS	51
3.2 OBJETIVO GENERAL	51
3.3 OBJETIVOS ESPECIFICOS	51

CAPITULO 4. METODOLOGÍA	52
4.1 Diseño de monolitos a base de MnO _x por medio de la impresión en 3D.	52
4.2 Desarrollo de monolitos tipo núcleo-coraza	53
4.2.1 Metodología 1.....	54
4.2.2 Metodología 2.....	55
4.3 Caracterización de los monolitos desarrollados.	56
4.3.1 Identificación de fases cristalinas presentes en los monolitos impresos mediante difracción de rayos X	56
4.3.2 Caracterización morfológica y elemental mediante microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopia dispersiva de rayos X.....	57
4.3.3 Identificación de las fases de los óxidos metálicos presentes en superficie mediante espectroscopia de Raman	58
4.3.4 Caracterización superficial mediante la espectroscopía foto electrónica de rayos X.....	59
4.4 Evaluación de la actividad catalítica en la reacción de oxidación de tolueno	59
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	62
5.1 Resultados obtenidos de los monolitos desarrollados por medio de la metodología 1	62
5.1.1 Efecto del tiempo en la reacción hidrotermal.....	62
5.1.2 Efecto de la concentración en la reacción hidrotermal.....	68
5.1.3 Análisis por espectroscopía de Raman	76
5.1.4 Evaluación de actividad catalítica.	79
5.2 Resultados obtenidos de los monolitos desarrollados por medio de la metodología 2	87
5.2.1 Resultados obtenidos mediante la implementación de un tratamiento hidrotermal para el núcleo de MnO _x -	87
5.2.2 Impregnación de CeO _x sobre MnO _x obtenido mediante tratamiento hidrotermal.....	91
5.2.3 Evaluación catalítica	104
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.	115

CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES.....	118
PRODUCTOS OBTENIDOS	119
REFERENCIAS.....	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Representación de monolitos con diversas formas de los canales	47
Fig. 2 Impresora Formlabs Form 3+	53
Fig. 3 Representación del sistema hidrotermal	55
Fig. 4 Sistema de evaluación catalítica.....	60
Fig. 5 Analizadores ABB de CO y CO ₂	61
Fig. 6 Patrones del DRX del efecto del tiempo en la reacción hidrotermal a 180°C y una concentración 0.015 M de Ce.	64
Fig. 7 Imágenes SEM de los monolitos a diferentes tiempos de la reacción hidrotermal a 180°C y 0.015 M de cerio, (a) 18 h, (b) 48 h y su correspondiente mapeo elemental mediante EDS (c-d).	66
Fig. 8 Patrones del DRX del efecto de la concentración de Cerio en la reacción hidrotermal a 180°C por 18 h.	69
Fig. 9 Imágenes SEM de los monolitos a diferentes concentraciones de cerio al inicio de la reacción hidrotermal a 180°C por 18 h, (a) 0.015 M, (b) 0.03 M, (c) 0.06 M, (d) 0.09 M y su correspondiente mapeo elemental mediante EDS (e-h).	73
Fig. 10 Mapeo elemental por EDS de un corte transversal de un monolito a una concentración de 0.03 M (a), Carbono (b), Manganeso (c) y Cerio (d).	74
Fig. 11 Imagen SEM (a) corte vertical de un monolito de 0.03 M y (b) corte vertical de un monolito de 0.06 M.	75
Fig. 12 Espectroscopía Raman de los monolitos preparados a diferentes concentraciones de cerio (0.015M, 0.03M Y 0.06M).	78
Fig. 13 Conversión de tolueno en el primer ciclo vs temperatura.....	81
Fig. 14 a) Conversión de tolueno en función de la temperatura, 2do ciclo, b) 1, 2 y 3er ciclo de los monolitos HT 0.060, c) 1 y 2do ciclo de los monolitos HT 0.030 y d) 1 y 2do ciclo de los monolitos HT 0.015.	83
Fig. 15 Conversión de tolueno con diferentes valores de WHSV.....	85
Fig. 16 Comparación entre a una reacción con WHSV=5370 mL/g _{cat} h y otra con el mismo WHSV=5370 mL/g _{cat} h agregando una capa de SiC.	86

Fig. 17 Representación del sistema para la síntesis hidrotermal con el precursor de manganeso	88
Fig. 18 Patrón de DRX de los monolitos después de la reacción de hidrotermal con KMnO_4 A 180°C por 7 horas y un tratamiento térmico a 320°C	89
Fig. 19 a) Imagen SEM con magnificación a 1500x de Mn_3O_4 , b) magnificación a 3000x, c-d) porcentaje en masade las figuras adyacentes.	90
Fig. 20 Imagen SEM con magnificación a 1500x de Mn_3O_4 , b) magnificación a 4500x, c-d) porcentaje en masade las figuras adyacentes.	91
Fig. 21 Imagen de un monolito después de la reacción hidrotermal con la solución de cerio....	92
Fig. 22 Esquema de la impregnación convencional	93
Fig. 23 Comparación en los patrones de DRX de monolitos sometidos a una reacción hidrotermal de cerio y monolitos sometidos a una impregnación sencilla en una solución de cerio 0.045M y 0.06M.	94
Fig. 24 Imágenes SEM y EDS de los monolitos después de la impregnación convencional y tratamiento térmico, a-d) 0.045M y e-h) 0.060M.	96
Fig. 25 Patrones de espectroscopia Raman de monolitos impregnados a 0.045M y 0.06M y monolitos sometidos a la reacción hidrotermal a 0.045M y 0.060M.....	98
Fig. 26 Espectros de los catalizadores (1) Ce 3d, (2) Mn 2p, (3) O 1s. (A) HT 0.045 A, (B) HT 0.045 D, (C) IMP 0.045 A y (D) IMP 0.045 D.....	101
Fig. 27 Espectro Mn 3s de XPS	103
Fig. 28 Comparación del rendimiento catalítico de los monolitos fabricados y sometidos a diferentes métodos de preparación y concentraciones de cerio.	105
Fig. 29 Comportamiento catalítico después de 3 ciclos de reacción.	108
Fig. 30 Variación del WHSV en la reacción catalítica del tolueno utilizando la muestra identificada como IMP 0.045 M.....	110
Fig. 31 Reacción de tolueno a diferentes presiones parciales.....	111
Fig. 32 Isotermas de la reacción de tolueno utilizando los monolitos IMP 0.045 M.	112
Fig. 33 Grafica de Arrhenius $\text{Ln}(r)$ vs $1000/\text{RT}$ para la oxidación de tolueno	113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Comparativa de catalizadores en la oxidación de tolueno	42
Tabla 2 Composición elemental en la superficie del monolito a diferentes tiempos de reacción.	67
Tabla 3 Porcentajes de los elementos a diferentes concentraciones obtenida mediante SEM-EDS en catalizadores preparados mediante impresión 3D y un proceso hidrotermal.	73
Tabla 4 Concentración relativa de vacancias de oxígeno.	79
Tabla 5 Propiedades de los catalizadores y rendimiento en la oxidación del tolueno.	80
Tabla 6 Tamaño de cristal y parámetro estructural referente a la fase cristalina CeO ₂	95
Tabla 7 Relación superficial molar de diferentes elementos a partir del XPS	100
Tabla 8 Comparativa entre las temperaturas de conversión.....	107
Tabla 9 Rendimiento catalítico y análisis cinético para la oxidación del tolueno y comparativa contra la literatura	112

RESUMEN

La continua explotación de los recursos naturales por parte de las industrias para la fabricación de productos químicos y el uso combustibles fósiles como fuente de energía ha generado un alarmante incremento de contaminación en la atmósfera, compuestos como el ozono troposférico (O₃), material particulado (PM_{2.5} y PM₁₀) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), nocivos para la salud, se han reportado en concentraciones que superan los límites establecidos por organismos gubernamentales.

El presente trabajo consistió en el desarrollo de un monolito impreso mediante una técnica de impresión 3D con una estructura novedosa de núcleo-coraza (MnOx@CeOx) para la mitigación de estos contaminantes. A partir de los resultados obtenidos, se logró diseñar e imprimir con éxito los monolitos con una geometría de canales cuadrados y un CPSI de 350, posteriormente se caracterizaron las propiedades físicas y químicas de estos catalizadores mediante diversas técnicas de caracterización (SEM, EDS, XPS, DRX, Raman), lo que permitió explicar en gran medida el comportamiento catalítico que se observó durante las pruebas catalíticas y demostrar el efecto sinérgico de la estructura núcleo-coraza.

Los resultados del presente trabajo son un aporte a la investigación relacionada con estrategias de mitigación de contaminantes atmosféricos antes de ser liberados por la fuente de emisión, específicamente en el desarrollo de catalizadores capaces de cumplir con esta función, así mismo se destaca la utilización de tecnología innovadora como la impresión en 3D, dando a nuevas formas de producción de catalizadores.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación Atmosférica

1.1.1 Situación actual mundial de la contaminación atmosférica y sus efectos sobre la salud

La contaminación atmosférica desde el siglo pasado ha sido un tema de discusión entre las naciones y organizaciones internacionales con el fin de solucionar los problemas ambientales y de salud que se generaron desde la época de la revolución industrial hasta la actualidad. Por mencionar algunos episodios trágicos, se encuentra el sucedido en 1952 en Londres, en donde más de 12,000 personas perdieron la vida en las semanas y meses posteriores debido a una niebla tóxica producida a causa del humo emitido por la quema de combustibles de la época¹; o como el caso de Donora en octubre de 1948, en donde el pueblo se cubrió por completo por una densa niebla debido a las emisiones de una planta acerera, perdiendo la vida 17 personas en menos de 12 horas, y un total de 5910 personas resultaron con síntomas graves y moderados en los días subsecuentes². Este evento condujo a la primera revisión a gran escala de las condiciones ambientales en los Estados Unidos de América. Ambos casos son ejemplos claros de las consecuencias e impactos negativos que ocurren en el ambiente y en la salud de la población y que se deben a la excesiva actividad industrial sin algún lineamiento o norma que regule las emisiones atmosféricas. Cabe mencionar que debido a lo sucedido en el pueblo de Donora dio paso a la creación de las primeras regulaciones en materia de contaminación atmosférica creando el Acta de Aire Limpio de los E.U.A en 1963 y

posteriormente a la definición formal por parte de la Organización Mundial de la Salud (OMS) de la contaminación del aire como la presencia de cualquier componente químico, físico y biológico que modifique las características naturales de la atmósfera³.

La rápida expansión de la mancha urbana a nivel mundial en conjunto con la alta actividad industrial generó un alarmante incremento de las concentraciones de contaminantes en el aire. Se sabe que la mayoría de los contaminantes presentes en la atmósfera provienen de actividades humanas a gran escala como el uso de maquinaria industrial, plantas de producción de energía y uso de combustibles fósiles, siendo la quema de combustibles por vehículos el responsable por el más del 80% de la contaminación atmosférica global⁴. En el 2017, Zhang et al.⁵, evaluó la relación entre la mortandad prematura y la emisión de PM_{2.5} de empresas transnacionales, que ubican sus actividades de manufactura y servicios en países en desarrollo, para cubrir las necesidades y comodidades de los países desarrollados. En este trabajo se presenta el caso de China, país en el cual, las emisiones de PM_{2.5} cobran alrededor de 108,600 muertes prematuras al año. Esta información sugiere que, en la búsqueda de altas tasas de productividad y actividades industriales, las naciones desarrolladas y en desarrollo se han enfrentado a la grave situación de la baja calidad del aire en sus territorios.

Esta problemática ha perjudicado la salud de los residentes de las áreas urbanas ya sea en países desarrollados o en desarrollo. De acuerdo con la OMS, aproximadamente 4.2 millones de muertes prematuras al año son provocadas por la contaminación atmosférica, donde el 91% de los casos se producen en países de bajo y mediano ingreso⁶. Una

estimación de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos menciona que alrededor de 97 millones de personas en el país viven en zonas donde la concentración de contaminantes está por encima de los estándares establecidos por la misma agencia⁷. De acuerdo con Liang et al ⁸, un aumento de 4.6 partes por billón de NO_x en el aire incrementó en un 16% la tasa de mortalidad del nuevo virus COVID-19; esto implica que una reducción a la exposición de este contaminante pudo haber evitado el fallecimiento de 14,672 personas en el país americano en los primeros meses de la contingencia sanitaria. Por el contrario, en el continente africano la contaminación del aire doméstico es la forma predominante de contaminación atmosférica, ya que de las 1.1 millones de personas fallecidas por la baja calidad del aire, 697 000 se deben a emisiones domésticas y el resto por la contaminación atmosférica de la región⁹. Ya sean países desarrollados o en desarrollo, ambos sufren de las mismas consecuencias por la intensa emisión de contaminantes al ambiente, afectando la salud de su población, dejándolos vulnerables a los riesgos físicos, ambientales y biológicos que pueden presentar.

1.1.2 Situación actual de la contaminación atmosférica en México y sus efectos sobre la salud

En los últimos años, México ha mantenido una tasa de crecimiento económico bajo en comparación con los países desarrollados, la cual es consecuencia de la carencia de innovación tecnológica, de capital humano y de políticas públicas ambientales, dando continuidad a los problemas de pobreza, desempleo y contaminación ambiental. De

acuerdo con la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), en 2014, los contaminantes mayormente emitidos a la atmósfera por actividades antropogénicas, sin considerar las fuentes móviles, fueron los COVs (3.4 millones de toneladas; 30.5%), el monóxido de carbono (3.2 millones de toneladas, 28.2%) y el dióxido de azufre (1.3 millones de toneladas, 11.9%)¹⁰. Las acciones ambientales en los gobiernos en México se limitan a informar sobre los niveles de los contaminantes, y en casos de emergencia, recomiendan acciones a la población para salvaguardar su seguridad. La falta de rigurosidad en las leyes sobre los límites permisibles de emisión de contaminantes atmosféricos y la ineficacia de los programas de inspección son prácticas cotidianas en el modelo ambiental del gobierno de México¹¹.

Por otro lado, el crecimiento poblacional también ha sido un factor de incidencia en esta problemática; por ejemplo, con una megaciudad de más de 20 millones de habitantes, 10 grandes ciudades que tienen entre 1 y 5 millones y 22 ciudades intermedias con entre 500 000 y 1 millón, los límites de concentración de contaminantes en el aire establecidos por las normas oficiales mexicanas se han superado y no han sido suficientes para controlar la calidad del aire en las urbes urbanas mexicanas. En 2015 se realizó un estudio en el cual se estimó que una reducción en la concentración de material particulado debajo del límite establecido hubiera prevenido alrededor de 14,666 fallecimientos¹². En 2019 el Instituto de Medición y Evaluación de Salud ubicó a la contaminación del aire de México en la 9ª posición como factor de riesgo de muerte y discapacidad¹³.

El Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) es una de las más grandes del planeta con una población de más 20 millones de personas, y también una de las más contaminada de América del Norte, debido a las altas concentraciones de ozono y material particulado. En el 2011 en el AMCM, la contaminación excedió los límites establecidos por el gobierno durante 241 días¹⁴. Del 2013 al 2015, se realizó una campaña de monitoreo con el fin de asociar la exposición a corto plazo de los contaminantes y la mortalidad diaria, teniendo como resultado que en el centro y el norte del AMCM la calidad del aire es considerada inaceptable dentro de los estándares mexicanos, y que principalmente se observa un incremento en la mortandad de la población de la zona durante las épocas de invierno¹⁵.

El Área Metropolitana de Monterrey (AMM) está constituida por Monterrey y otros 12 municipios, y es la segunda área metropolitana más grande de México con una cantidad que supera los 5 millones de habitantes. El AMM también presenta problemas serios de contaminación atmosférica, principalmente de ozono y material particulado, los cuales continuamente rebasan los estándares mexicanos. Cerón et al.¹⁶, resalta que la fuente principal de los contaminantes es debido al gran parque vehicular del área metropolitana y por la presencia de industrias localizadas dentro del AMM, poniendo en riesgo a niños menores de 5 años y personas adultas mayores a 59 años, especialmente durante la temporada de invierno. Por lo que este tipo de estudio son necesarios para que los encargados de tomar las decisiones desarrollen políticas enfocadas a la prevención de la contaminación

1.2 Contaminantes atmosféricos

La contaminación del aire es una mezcla de varios compuestos que en altas concentraciones son perjudiciales para el bienestar de los seres vivos y el ambiente. La OMS reporta específicamente 6 grupos de estos contaminantes que son notablemente más nocivos que el resto, los cuáles se identifica el ozono troposférico (O_3), el dióxido de carbono (CO_2), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los óxidos de azufre (SO_x), el material particulado (PM_1 , $PM_{2.5}$ y PM_{10}) y los compuestos volátiles orgánicos (COVs). La lluvia ácida, calentamiento global, el efecto invernadero y los cambios climáticos son algunas de las consecuencias que tienen un importante impacto en la contaminación del aire causados por los contaminantes antes mencionados principalmente¹⁷.

De acuerdo con la OMS, los COVs se definen como compuestos con un punto de ebullición por debajo de los $250^\circ C$ medido a una presión atmosférica estándar de 101.3 kPa¹⁸. Dentro de las sustancias que se incluyen en este grupo están los hidrocarburos aromáticos, los alifáticos, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes con variados grupos funcionales, entre otros, los cuales algunos de ellos son considerados como carcinogénicos a los humanos, acorde a la Agencia Internacional de Investigación de Cáncer, como el benceno, 1-3 butadieno y el cloruro de vinilo¹⁹. Aunque existen muchos compuestos dentro de los COVs que son potencialmente peligrosos, los hidrocarburos aromáticos comprenden entre el 20 al 30% de los COVs en áreas urbanas, como el benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, conocidos comúnmente como BTEX²⁰. Las fuentes de emisión pueden ser tanto naturales, entre ellas los incendios forestales por

causas naturales, emisiones volcánicas o la transformación de algunos precursores, como también antropogénicas, dentro de las cuáles esta la producción y distribución de gasolinas y diésel, y la combustión de estos mismo por el uso de automóviles y transportes pesados, la industria de pinturas, solventes, el uso de fertilizantes y pesticidas, elaboración de productos químicos, la industria de la metalurgia, con especial énfasis en las industrias que consumen solventes durante su operación²¹. De acuerdo con lo anterior el control de emisión de los COVs es un tema de gran interés, ya que son uno de los mayores contribuyentes de la contaminación atmosférica; además, son precursores indirectos de la formación de partículas finas, ozono troposférico (O₃) y precursores directos de otras sustancias nocivas para el ambiente²².

El tolueno es uno de los compuestos con mayor presencia de este grupo y dependiendo de la localización y la fuente de emisión su concentración puede variar entre 1 a 200 ppm²³. Este un líquido incoloro altamente inflamable con un olor distintivo y miscible en solventes orgánicos. Además, el tolueno en fase gas, aunque tiene una vida media corta de 13 horas después de ser emitido, durante este lapso puede reaccionar con radicales OH• presentes en la atmósfera para formar aerosoles orgánicos secundarios (SOA) que finalmente son considerados como material particulado fino (PM₁, PM_{2.5}). Adicionalmente es uno los compuestos con mayor potencial de formación de SOAs con un valor de 1,473.11 µg/m³, contribuyendo a la potencialización de los problemas ambientales atmosféricos de las principales ciudades²⁴. Una de las preocupantes consecuencias por la emisión de este compuesto es su potencial de formación de ozono

troposférico, ya que por cada gramo de tolueno emitido puede llegar a producir 5.1 gramos de O₃ y con factor de emisión de kg CO₂ equivalente de 1.47, supone un riesgo para la salud de la población y promueve el efecto del calentamiento global. Una exposición directa a este contaminante tiene la posibilidad de generar efectos temporales en el sistema nervioso, como provocar dolor de cabeza, mareos y hasta dejar inconsciente a la persona expuesta; daños permanentes como la falta de coordinación, deterioro cognitivo, pérdida de la visión y audición²⁵.

En México, en el 2020 se emitieron al aire 656 toneladas de tolueno de acuerdo con el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) instrumento que difunde información de las emisiones generadas por industrias dentro del marco legal, siendo la Ciudad de México el mayor contribuidor con 256 toneladas mientras que el estado de Nuevo León emitió ese año una cantidad 10 toneladas, cantidades significativamente altas y alarmantes para la calidad del aire de ambos territorios²⁶.

1.3 Normatividad Internacional

Debido a los avances del área médica en la identificación de las repercusiones adversas que generan la exposición a los COVs, se implementaron regulaciones ambientales para medir y controlar las emisiones; por ejemplo, en Estados Unidos la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) ha enlistado una serie de productos con sus respectivos límites de concentración de los COVs presentes en la formulación²⁷; la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional del mismo país ha establecido límites de exposición referente al tolueno para industrias en general durante un turno de trabajo de 10 horas; por ejemplo,

el personal puede estar expuesto hasta un máximo de 200 ppm de tolueno que generan síntomas leves, mientras que en situaciones extremas hasta un máximo de 500 ppm durante 15 minutos²⁸. Esta misma institución publicó una guía de exposición aguda en casos de emergencia que solo se presentan una vez en la vida, de varios compuestos químicos entre ellos el tolueno, en la cual establecen un límite de 67 ppm durante ocho horas²⁹ sin presentar síntomas, mientras que arriba de 650 ppm existe la posibilidad de problemas irreversibles o efectos negativos por largo período de tiempo.

En la Unión Europea la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA) es la encargada de implementar y regular las emisiones de contaminantes; en comparación con la de Estados Unidos, esta presenta límites más rigurosos para el caso del tolueno, que para un turno de 10 de trabajo es de 50 ppm³⁰; existe una diferencia de 150 ppm entre la legislación europea y la estadounidense, denotando la exigencia de la Unión Europea que tiene a cumplir con los acuerdos internacionales de reducción de emisiones.

En contraste, la legislación ambiental en materia de contaminación atmosférica en México está apenas empezando a recorrer el camino de construir e implementar regulaciones de acuerdo con la situación económica, social y ambiental del país; en la actualidad solo cuenta con 3 normas enfocadas a la regulación de los COVs, la NOM-075, NOM 121 y la NOM 123, esta última establece de manera muy general el límite permisible de COVs en la formulación de recubrimientos y pinturas, además existe una norma, NOM-010, en donde se menciona de manera breve un límite máximo permisible de tolueno de 20 ppm durante una jornada laboral de 8 horas³¹. Claro está que en el país

Mexicano falta terreno por recorrer en materia de regulación de los compuestos orgánicos volátiles y aún más en plantear regulaciones específicas a la mayoría de los compuestos químicos que forman parte de este grupo. Por eso es de gran importancia incentivar a los institutos de investigación e investigadores mexicanos a realizar proyectos relacionados a la identificación, mitigación y reducción de las emisiones de contaminantes atmosféricos, con el fin de que coadyuven a la construcción de regulaciones acordes a las necesidades y problemáticas del país.

1.4 Alternativas de mitigación

Por estas razones de los efectos que pueden generar los COVs, es importante el desarrollo de tecnologías eficientes y económicamente factibles para su aplicación industrial. Entre las técnicas para mitigar la emisión de los COVs, principalmente se pueden clasificar en dos grupos, el primero está enfocado en la recuperación de los COVs, por ejemplo, la adsorción, condensación, absorción y separación por membranas. La desventaja de utilizar estas técnicas es la generación de residuos que necesitarán de un posterior tratamiento para que puedan ser dispuestos correctamente. La segunda clasificación se basa en el principio de destrucción o degradación de los contaminantes a compuestos menos nocivos, principalmente CO_2 y H_2O , entre los cuales se identifica la incineración, oxidación foto catalítica, la degradación biológica y la oxidación catalítica.

Sin embargo, algunas de estas tecnologías presentan desventajas durante la operación que las hacen menos factibles, por ejemplo, las técnicas de degradación biológica tienden a ser muy sensibles al contenido de humedad y se requiere de un control del pH muy

preciso debido a que los microorganismos en condiciones desfavorables reducen de forma considerable su rendimiento y podrían darse otros procesos, llegando a formar compuestos más nocivos del que se quiere mitigar³². La incineración térmica es aplicable cuando se quiere tratar un flujo y concentraciones altas de COVs, sin embargo, se requiere de la quema de combustible y materiales resistentes a temperaturas por arriba de los 1000°C, una combustión incompleta produce productos indeseables como dioxinas y monóxido de carbono, adicionalmente se deben de controlar que las concentraciones no rebasen el límite inferior de explosividad para evitar riesgos de explosiones durante la operación³³.

La oxidación catalítica durante los últimos años ha sido considerada como una de las técnicas destructivas más rentables económicamente, que ha mostrado grandes rendimientos en la remoción de contaminantes. Esta técnica se basa en el uso de un catalizador para favorecer la velocidad de reacción. En el proceso de oxidación catalítica, se libera el oxígeno que está presente en el catalizador generando una vacante, el cual funge como oxidante para romper los enlaces de la molécula del contaminante y pasar a la formación de otros compuestos más sencillos. Dicha vacante se recupera a partir del oxígeno presente en la mezcla gaseosa alimentada para continuar la oxidación³⁴. Debido a esto, una de las características importantes que deben tener los catalizadores en la oxidación catalítica es la cantidad de oxígenos que pueden almacenar en su estructura. Esta técnica es relativamente amigable con el ambiente por las condiciones de

operación, como una menor temperatura de operación, por ende, menor consumo energético y la formación de compuestos menos nocivos para la salud.

1.5 Impresión en 3D

La revolución digital continúa causando disrupciones en la mayoría de los sectores, incluyendo la manufactura, el área médica, las finanzas, la investigación, etc. La tecnología de fabricación asistida por computadora, en combinación con las nuevas simulaciones y la capacidad de procesamiento de información han dado paso a un cambio a la forma en que se fabrican y se personalizan los productos para el cliente. En contraste con la fabricación tradicional enfocada en generar una gran cantidad de objetos idénticos, los métodos digitales permiten una mejor flexibilidad y desarrollar objetos únicos para aplicaciones específicas con diversos materiales.

La fabricación o manufactura aditiva (*Additive Manufacturing* "AM") o generalmente conocida como la impresión en 3D es el proceso de juntar materiales para hacer un objeto a partir de modelos 3D computarizados, usualmente capa por capa, en contraste con el método tradicional, la manufactura substractiva en la cual el objeto es formado a partir de cortes a un bloque del material. El enfoque está en crear algo rápidamente y que el resultado sea un prototipo o modelo base a partir del cual otros modelos y eventualmente el producto final se obtendrán. El uso de esta tecnología en el sector industrial y científico va en aumento debido a que permite poner a prueba ideas de manera rápida y sencilla, lo cual, concede la oportunidad de evaluar y optimizar constantemente el diseño para obtener las características y funcionalidades deseadas en

el producto en un menor tiempo a un menor costo, disminuyendo el consumo de materia prima utilizada³⁵ .

Existen tres categorías principales en que se dividen las técnicas de impresión en 3D, impresión 3D a base extrusión, en el cual se extruyen polímeros capa por capa para formar la estructura tridimensional, impresión mediante sinterización selectiva por láser, la cual se basa en la utilización de polvos metálicos o en algunos casos cerámicos, para la formación de estructuras sólidos mediante la aplicación de agente aglutinante, que tiene la función de pegar estos polvos entre sí, o mediante la irradiación de un láser, y la impresión por estereolitografía, la cual se basa en el proceso de fotopolimerización de una resina, que es desencadenado por una radiación ultravioleta, debido a la versatilidad de esta técnica que permite generar complejas estructuras 3D con una alta precisión, con costos aceptables de operación, se ha ido diversificando su aplicación, desde sensores y partes robóticas hasta implantes médicos y componentes de control ambiental³⁶.

En el presente trabajo de investigación se lleva a cabo la aplicación de la AM, en particular la impresión en 3D por estereolitografía, para el desarrollo de monolitos con potencial aplicación en la oxidación catalítica de tolueno, utilizado como una molécula modelo de COVs, con la finalidad de promover una alternativa factible para la mitigación de contaminantes atmosféricos.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Oxidación catalítica de COVs

Aunque la oxidación catalítica de COVs ha sido estudiada extensivamente, todavía es complicado generalizar una correlación y plantear un mecanismo único debido a la amplia diversidad de compuestos con propiedades únicas y las diferentes condiciones de reacción de cada uno. Se ha logrado establecer una relación entre el peso molecular y la dificultad de oxidar el contaminante; por ejemplo, de acuerdo con Hermia y Vigneron³⁷, entre mayor sea el peso molecular será cada vez más difícil oxidarlos; también establecieron un orden de la actividad de los COVs como: alcoholes > aldehídos > aromáticos > cetonas > alcanos > alquenos. Un año más tarde una investigación similar estableció la facilidad de degradar compuestos aromáticos, los autores plantearon el siguiente orden: benceno > tolueno > etilbenceno > xileno > estireno, lo cual demuestra la importancia de la estructura del compuesto en la reacción catalítica de los COVs³⁸.

Numerosos estudios han demostrado la eficiencia de los catalizadores para eliminar los COVs de las fuentes de emisión, recalcando la importancia de características claves del catalizador como el área superficial, el tamaño de partícula, capacidad de almacenar oxígeno, entre otras, así como considerar la naturaleza y propiedades de los COVs, como su estructura, peso molecular y su potencial redox³⁹. También es importante tomar en cuenta en futuras investigaciones la importancia que tiene el estudio del mecanismo de reacción de los COVs, el cual ayuda a los investigadores tener una mayor comprensión

de su proceso de oxidación, y funge como soporte para el diseño de reactores catalíticos con aplicación industrial³⁹.

Dentro de la catálisis heterogénea en la reacción de un gas y un sólido, el proceso se puede resumir en una serie de 3 pasos^{39,40}. Primeramente, los reactantes son adsorbidos en la superficie del catalizador para después ser activados, el segundo paso es la reacción de oxidación entre los reactantes que pasaran a formar compuestos intermediarios y, por último, el tercer paso es la generación de los productos finales y su desorción de la superficie del catalizador. Normalmente las reacciones de oxidación de los COVs se clasifican en 3 mecanismos, ampliamente estudiados: el modelo Eley-Rideal (E-R), el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) y el modelo de Mars-van Krevelen (MVK)⁴¹.

El modelo Eley-Rideal (E-R) consiste en dos pasos: primeramente, hay una adsorción del oxígeno sobre la superficie del catalizador y el segundo, es la reacción del oxígeno adsorbido con el contaminante en fase gaseosa, el paso limitante en este modelo es la reacción del COV con el oxígeno⁴². Por ejemplo, Zava et al. muestra que la oxidación del metano con catalizador a base de Co puede ser modelada con el mecanismo E-R a temperaturas por debajo de los 400°C⁴³.

El modelo de Langmuir-Hinshelwood (L – H) asume que la reacción de oxidación ocurre mientras que el oxígeno y el COV se encuentran adsorbidos sobre la superficie del catalizador, por lo cual, para este modelo es esencial que ambos sean adsorbidos, después pasarían a reaccionar y formar los productos finales, y termina con la desorción

de los compuestos del catalizador. Dependiendo de los sitios activos en el que se adsorban los compuestos, existen dos variantes de este mecanismo, en el modelo L-H de sitio único o el modelo L-H de sitio dual ⁴⁴. Por ejemplo, Li et al., dispersaron partículas de Pt sobre un catalizador de MnOx para la oxidación de tolueno y benceno, sus resultados mostraron que ambas reacciones podían ser descritas por el mecanismo L-H, permitiendo una mejor comprensión de las interacciones entre los compuestos y el catalizador para desarrollar sistemas con altas actividades catalíticas⁴⁵.

El modelo de Mars-van Krevelen (MVK), también conocido como el mecanismo redox, se basa en la reacción del COV adsorbido con el oxígeno presente en la estructura del catalizador, generando así una vacancia de oxígeno, la cual será repuesta con el oxígeno presente en el flujo de gas, para volver repetir el mismo proceso ⁴⁶. Este modelo ha sido ampliamente utilizado para explicar la oxidación de COVs sobre óxidos metálicos ⁴⁷. La diferencia entre este modelo y los anteriores, es la participación del oxígeno estructural en la oxidación de los compuestos en vez del que está en fase gaseosa ⁴⁸. La validez del modelo a utilizar dependerá mucho de las propiedades del catalizador y de la naturaleza del componente a degradar, sin embargo, no existe una relación obvia entre el catalizador, el COV y el modelo de reacción, por ejemplo, para la oxidación del tolueno es posible utilizar el modelo MVK y el L-H.

Dentro de los catalizadores usados para la oxidación de los COVs, podemos identificar 3 grupos en particular: 1) metales nobles, 2) óxidos metálicos y 3) óxidos bimetálicos. Los catalizadores a base de óxidos metálicos de transición son más baratos debido a su gran

abundancia, con la desventaja de ser menos eficientes al momento de la reacción de oxidación comparado contra los metales nobles; por el contrario, los metales nobles presentan altos rendimientos en la eliminación de COVs, pero el costo de estos materiales es bastante alto y son susceptibles a desactivarse fácilmente por envenenamiento o sinterización. Debido a lo anterior, el tercer grupo de óxidos bimetalicos ha venido surgiendo en los últimos años buscando tratar de compensar las carencias de los óxidos metálicos de transición al combinarse con otro metal con la posibilidad de generar nuevas propiedades redox que incrementen la eficiencia al momento de la reacción de oxidación.

2.1.1 Metales Nobles

Como se mencionó anteriormente, debido a su gran capacidad catalítica, los metales nobles han destacado en el proceso de oxidación de los COVs, entre los cuales podemos encontrar el Pt, Pd, Ru, Rh, Ag y Au. Normalmente, presentan un mejor rendimiento que los óxidos metálicos a menores temperaturas, lo que resulta atractivo para disminuir el consumo energético, sin embargo, no se suelen usar directamente, sino que suelen ser depositados en algún soporte con alta área superficial para conseguir una buena dispersión del metal. Los soportes más comunes para estos catalizadores son a base compuestos cerámicos o materiales metálicos, que tiene la función de incrementar el área de reacción. El Pt es el metal noble más utilizado en investigación de oxidación de los COVs, debido a sus propiedades y sobre todo a la diferencia en la temperatura de oxidación que se activa alrededor de los 100°C menos que los otros metales nobles⁴⁹.

Pent et al. estudio el efecto de la forma del catalizador Pt/CeO₂, en el cual se demostró una dependencia en el rendimiento respecto a la forma, así mismo los resultados sugieren que la concentración de vacancias de oxígeno del catalizador controla la tasa de reacción del tolueno⁵⁰. En el 2014, Joung y colaboradores, lograron oxidar por completo COVs a una temperatura de 115°C depositando partículas de platino sobre nanotubos de carbono, este comportamiento se debe a la excelente capacidad de adsorción de los COVs por parte de los nanotubos de carbono⁵¹. Además, se ha denotado que el tamaño de partícula del platino juega un papel importante en la oxidación completa de los COVs y del tolueno, ya que existe una relación entre el tamaño y la dispersión de la partícula, que finalmente influenciará en la interacción con el soporte en la reacción estudiada⁵². Sin embargo, los catalizadores a base de metales nobles son por lo general, costosos y pueden ser fácilmente envenenados por sustancias que presenten moléculas de cloro o azufre. Además, estas últimas propiedades mencionadas con anterioridad como son el tamaño de partícula del catalizador y su dispersión se ven reducidas después de diversos ciclos de reacción producido por fenómenos de sinterización.

2.1.2 Óxidos de metales de transición

La limitada disponibilidad de los metales nobles ha dado paso al estudio de los óxidos metálicos de transición como catalizadores los cuales pueden ser depositados sobre un soporte o utilizarlos de manera directa en la oxidación de los COVs, aunque normalmente se suele utilizar con un soporte para mejorar la dispersión de óxido metálico⁵³. Los

metales de transición, como Co, Cu, Mn, Fe y Ni, presentan una mayor resistencia a la desactivación, sinterización y envenenamiento, además, existen abundantes reservas de estos materiales, por el contrario, como desventajas presentan una menor actividad catalítica que los metales nobles, por lo cual se han estado realizando investigaciones para aumentar el rendimiento de estos compuestos.

El método de preparación y la elección del soporte correcto son determinantes en el rendimiento catalítico de estos óxidos metálicos ya que son los que moldean directamente la estructura y las propiedades superficiales del catalizador. Los soportes juegan un papel importante en determinar las propiedades fisicoquímicas de la parte activa del catalizador, por eso, materiales con alta área superficial y gran porosidad son claves para una buena dispersión del óxido metálico sobre el soporte en la oxidación catalítica de los COVs⁵⁴. El Co_3O_4 es uno de los metales con mejor rendimiento y un bajo costo de adquisición, debido a la facilidad que tiene el oxígeno de moverse por la estructura y la fácil reducibilidad, lo convierten en una alternativa como sustitución de los metales nobles. Zhong et al.⁵⁵ evaluaron catalizadores a base de Co, en el cual encontraron que una alta concentración del estado de oxidación Co^{3+} incrementa significativamente el rendimiento del catalizador, oxidando el 90% del tolueno (1000 ppm) a 217°C. Se estudió el efecto de la estructura morfológica del Co, en el cual la especie Co^{2+} coordinada octaédricamente es más fácil de oxidar a las especies Co^{3+} responsable de la ruptura de los anillos aromáticos⁵⁶.

El óxido de cobre (CuO) es especialmente útil como catalizador para oxidar metano, metanol, etanol y acetaldehído. Acorde a Boycheva et. al.⁵⁷, el estado de oxidación y la dispersión del cobre es crucial para remoción de COVs. Se estudiaron una serie de catalizadores de CuO soportados sobre una estructura de cerio y zirconia para evaluar sus rendimientos en la oxidación de acetona y tolueno, los cuales consiguieron oxidar por completo a 230°C y 300°C respectivamente, recalando la importancia del soporte para una buena dispersión del CuO⁵⁸. La adición de otros metales a la estructura del catalizador a base de CeOx fomenta el incremento de las propiedades catalíticas, por ejemplo, Zeng et al. sintetizaron un catalizador de CuO-CeO₂ con una alta concentración de iones de Ce³⁺ y Cu²⁺, lo cual induce la formación de una mayor cantidad de vacancias de oxígeno en el catalizador, y por lo tanto obtiene un excelente rendimiento en la conversión del tolueno por debajo de los 300°C.

Entre los óxidos metálicos de transición, el óxido de manganeso ha sido considerado como una de las mejores alternativas para suplantar a los metales nobles en la oxidación catalítica de los COVs debido a su baja toxicidad, su gran abundancia y sus propiedades redox, sin embargo, el rendimiento dependerá mucho de la estructura, el método de preparación, el área superficial, el soporte y de los estados de oxidación del manganeso⁵⁹. Wang et al.⁶⁰, sintetizaron mediante un proceso hidrotérmal óxidos de manganeso con diferentes estructura cristalina y estados de valencia (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄) y fueron evaluados en la oxidación de NO. El autor reporta que la especie de manganeso (Mn⁴⁺) obtuvo el mejor rendimiento de conversión de NO a 250°C,

atribuyéndoselo a las propiedades redox y a las especies activas de oxígeno del MnO_2 . Los catalizadores a base de MnO_x pueden ser sintetizados por diferentes métodos para producir diferentes tipos de estructuras, por ejemplo, Sihaib et al.⁶¹, evaluaron y compararon la eficiencia por medio de 4 métodos de síntesis para la formación de MnO_x en la oxidación del tolueno; el método sol-gel, por el cual se generaron óxidos tipo perovskita LaMnO_3 , se usó el método hidrotermal y el de estado sólido, para producir OMS-2, un tipo de óxido de manganeso, y el método de precipitación rápida para sintetizar Mn_2O_3 . El catalizador OMS-2 por el método de estado sólido presentó la mejor actividad catalítica con una conversión de 90% a 272°C, los autores adjudican este resultado a una mayor área superficial ($95\text{m}^2\text{g}^{-1}$) y por ende una mayor disponibilidad de sitios activos. Adicionalmente los autores destacan que una mejor reducibilidad a menores temperaturas y un área superficial son factores importantes para obtener una actividad catalítica comparable con los metales nobles.

La presencia de las especies de estado de oxidación del manganeso juega un rol muy importante en la oxidación de los COVs. De acuerdo con Guo et al., una proporción adecuada de $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ sobre la superficie mejora la reducibilidad del catalizador a menores temperaturas, ellos evaluaron su catalizador en la oxidación del benceno, obteniendo una conversión de 90% a 191°C, una temperatura mucho menor que las reportadas anteriormente⁶². Tang y colaboradores obtuvieron un resultado similar, donde la proporción de los estados de oxidación del manganeso estaban relacionados con el método de preparación del catalizador; evaluaron un catalizador de MnO_x

sintetizado por dos rutas diferentes, sus resultados mostraron una diferencia de 132°C en el rendimiento catalítico, ellos lo atribuyen al área superficial, la reducibilidad y la dispersión de las especies de manganeso sobre la superficie⁶³. No solo los estados de oxidación, sino que entender los métodos de síntesis para catalizadores a base de Mn brinda una base a los investigadores para optimizar las propiedades catalíticas con el fin de incrementar el rendimiento en la oxidación de los COVs.

El cerio (Ce) es el más abundante dentro de los elementos de las tierras raras, amigable con el ambiente y de bajo costo. El Ce ha sido estudiado ampliamente, siendo considerado como un elemento potencial para ser aplicado a distintas tecnologías, debido a su dos estables estados de oxidación Ce^{3+} (Ce_2O_3) y Ce^{4+} (CeO_2)⁶⁴ en conjunto con su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno, y su capacidad redox de cambiar entre estados de oxidación fácilmente ($\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$) en las condiciones adecuadas⁶⁵. Tomando en cuenta sus propiedades, el CeO_2 ha sido extensivamente utilizado como catalizador en investigaciones relacionadas al control de contaminantes gaseosos, como en la reducción selectiva de NO_x con NH_3 ⁶⁶, oxidación de CO y en la oxidación catalítica de COVs⁶⁷⁻⁶⁹.

Los catalizadores de CeO_2 se pueden dividir en 3 categorías dependiendo de la función que este tenga: (1) Soporte, Feng et al., utilizaron una estructura de cerio dopada con manganeso sobre la superficie, sintetizada por el método hidrotermal, posteriormente evaluada en la remoción de hollín con una eficiencia de 90% a 423°C⁷⁰. Por otra parte, Peng et al. sintetizaron varios soportes de cerio con formas variadas (nanocubos,

nanopartículas y nanovarillas) sobre las cuales depositaron partículas de platino para la oxidación catalítica de tolueno, obteniendo un rendimiento de 90% a 150°C con el soporte en forma de varilla¹⁴. (2) El CeO₂ puede tener la función de un promotor catalítico de otros metales, aumentar la resistencia a la presencia de humedad, azufre, etc. Gan et al., evaluaron catalizadores a base de cerio y manganeso en la reducción catalítica de NO en presencia de azufre, demostrando que el cerio actuaba como protector de los sitios activos al reaccionar con el azufre formando sulfatos y evitando la desactivación completa del catalizador⁷¹. Li et al, incorporaron partículas de CeO₂ sobre una superficie de manganeso con el fin de evaluar el catalizador en la oxidación del tolueno; observaron a partir de sus resultados que una buena dispersión del cerio promueve el efecto sinérgico entre estos dos compuestos disminuyendo la temperatura de reacción hasta 318°C⁷². (3) El CeO₂ como el compuesto activo, Li et al. sintetizaron un catalizador a base de cerio y titanio, en el cual, aunque el cerio se encontraba en menor cantidad es considerado como el sitio activo en la reducción catalítica de NO⁷³. Peng et al. en su investigación determinaron que en un compuesto de CeO₂-WO₃ para la reducción de NO_x, la reacción se llevaba cabo sobre los sitios activos generados por la presencia de cerio a 200°C; la formación del enlace Ce-O-W incrementaba el rendimiento y disminuía la reducibilidad del material a menores temperaturas⁷⁴.

Las investigaciones de catalizadores a base de cerio para la remoción de COVs han demostrado la importancia que tiene este elemento como soporte, promotor y agente activo para aumentar el rendimiento catalítico, además es de gran interés estudiar el

efecto sinérgico del cerio con la incorporación de otros óxidos metálicos en la estructura del catalizador.

2.1.3 Óxidos bimetálicos

Generalmente los rendimientos de los óxidos metálicos por si solos en la remoción de los COVs son mucho menores que la de los metales nobles, por lo cual su aplicación industrial es poco favorable. Sin embargo, existe la posibilidad de incrementar la actividad catalítica de los óxidos metálicos al mezclar dos o más para crear un efecto sinérgico, potenciar las propiedades del material para alcanzar rendimientos comparables a los metales nobles. El rendimiento de los catalizadores en la oxidación de los COVs está ligado profundamente con la reducibilidad de estos mismos, por lo tanto, con la incorporación de uno o más óxidos metálicos esta propiedad puede ser mejorada significativamente. Como se mencionó anteriormente, el cerio por sus dos estados de oxidación y su gran capacidad de almacenamiento de oxígeno ha sido utilizado para la síntesis de mezclas de óxidos bimetálicos. Por ejemplo, se desarrolló un catalizador de $\text{CuO}_x\text{-CeO}_x$ para la oxidación de CH_4 y CO , los resultados mostraron la formación de una solución sólida entre estos dos compuestos, mejorando las propiedades redox que llevaron a una mejora en el rendimiento catalítico⁷⁵. Galvita et al., estudiaron el efecto en la oxidación de tolueno de un catalizador de Ce con la incorporación de Co para formar un composito de Co-Ce, sus resultados mostraron una reducción de un 23% en la temperatura para una conversión de 90%, debido a la abundante cantidad de vacancias de oxígeno y la alta movilidad del oxígeno estructural⁷⁵.

La mezcla de $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ha sido investigada para la remoción de los COVs, como etanol, tolueno, benceno, etc., debido a la mejora en la actividad redox y el movimiento de oxígeno estructural, el cual varía dependiendo del método de síntesis que se elija afectando las propiedades del catalizador. Por ejemplo, se estudiaron una serie de catalizadores de Ce/Mn en diferentes proporciones por coprecipitación, observando un incremento en el rendimiento con el aumento de Mn hasta cierto punto, debido a una alta dispersión de este sobre la superficie y a la facilidad de reducción que presenta, disminuyendo por 270°C la temperatura de oxidación de hollín en contraste con el manganeso⁷⁶. Similarmente Du et al. prepararon catalizadores en diferentes proporciones Ce/Mn por un novedoso método de síntesis de precipitación redox y el método hidrotermal para la oxidación de tolueno, $\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}$ fue la muestra con el mejor rendimiento en la reacción alcanzando una conversión total a 210°C , siendo esto atribuido a una mayor área superficial ($298.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y una presencia mayor de Ce^{3+} y Mn^{3+} en la superficie, que juegan un papel importante en la formación de las vacancias de oxígeno que mejora la movilidad del oxígeno estructural para reaccionar con el tolueno⁷⁷. La combinación de cerio y manganeso dan paso a la formación de una solución sólida, en la cual se nota una mejora en la capacidad redox de ambos materiales, mejora la reducibilidad promoviendo la aparición de vacancias de oxígeno que favorecen la actividad catalítica.

2.2 Métodos de preparación

En la actualidad existen varias formas de producir catalizadores, los cuales se pueden dividir principalmente en dos grupos, los métodos físicos como la molienda mecánica, *sputtering*, electropulverización, deposición química de vapor por un haz de electrones, etc., y los métodos químicos, como el método sol-gel, el método hidrotermal, el método de coprecipitación, la deposición química de vapor, entre otros. La diferencia entre ambos grupos es la estrategia utilizada, mientras que los físicos producen materiales a escala nano y microscópica a partir de materiales a granel, mientras que los métodos químicos se basan en la producción de los materiales átomo por átomo. La gran ventaja de los métodos químicos sobre los físicos es la capacidad de definir la morfología, tamaños y composición del material fabricado⁷⁸.

El método sol-gel es ampliamente utilizado a escala laboratorio y a escala industrial debido a las fáciles condiciones requeridas para llevar a cabo el método. En este proceso los materiales son fabricados a partir de reacciones químicas irreversibles, de las cuales las principales son la hidrólisis del precursor en medio ácido o básico y la segunda es la policondensación de los productos hidrolizados. De esta manera se forma una red en la que el material de interés es retenido. Sin embargo, aunque tiene ciertas ventajas que lo hacen un proceso atractivo, los tiempos de fabricación son bastantes extensos, en ciertas condiciones se requieren de soluciones orgánicas tóxicas, usualmente es difícil de evitar una porosidad residual, así como la presencia de grupos OH⁷⁹, que puede significar un cambio significativo en el comportamiento del material.

Otro de los métodos que recientemente ha incrementado su popularidad es la coprecipitación, enfocada principalmente en la fabricación de materiales multicomponentes a partir de la precipitación de especies intermediarias, como pueden ser hidróxidos y oxalatos, en el que por contacto íntimo de los precursores durante la precipitación se consigan materiales homogéneos. En una coprecipitación convencional, se mezclan sales metálicas en una solución acuosa a suficiente temperatura agregando una base, que actúa como agente precipitante⁸⁰. Como todo método, presenta ciertas desventajas, existe la posibilidad de la precipitación de impurezas presentes en la solución, así mismo, se generan problemas de reproducibilidad de lote a lote y si las tasas de precipitación de los reactantes son bastantes diferentes, este método no es eficaz.

La síntesis hidrotermal es un método único para la cristalización de sustancias a partir de soluciones acuosas a altas temperaturas altas presiones con relativa facilidad⁸¹. El termino hidrotermal proviene de origen geológico, referido al proceso natural de cristalización. El proceso hidrotermal a escala laboratorio es llevado a cabo en un contenedor de acero, comúnmente denominado autoclave, en el cual se coloca agua, aunque es posible utilizar otros medios acuosos, y la sal metálica de interés, debido a la baja solubilidad de estos metales a tales temperaturas y presiones dentro del sistema, ocurre un proceso de recristalización de los iones metálicos para formar el material deseado. Esta metodología brinda la posibilidad de controlar las propiedades superficiales y químicas del material como la morfología, la composición química y la porosidad modificando las condiciones de trabajo, operando en altas o bajas

temperaturas, o altas o bajas presiones, utilizando ciertos agentes adicionales en la solución acuosa que pueden fungir como agentes reductores u oxidantes durante la operación, consiguiendo materiales de muy alta calidad⁸². Otra ventaja adicional de la síntesis hidrotermal es la baja emisión de contaminantes a lo largo del proceso ya que lo único que se requiere es un suministro constante de energía para alcanzar la temperatura deseada, y debido a que el rango de operación está entre los 200°C y 400°C, permite un ahorro considerable de energía, así mismo los tiempos de operación no suelen superar las 24 horas, por lo que es relativamente rápido la producción del material de interés.

En la actualidad existen variados métodos y combinaciones entre estos para sintetizar catalizadores, de los cuales anteriormente se presentaron los más convencionales pero que se encuentran dentro de los más usados por su practicidad y sus claras ventajas, en la **Tabla 1**, se ilustra una recolección de algunos catalizadores fabricados por diversos métodos a escala laboratorio, y que da pauta para observar los resultados de los rendimientos que se han llegado a obtener para el proceso de la oxidación catalítica enfocada en la mitigación del tolueno.

Tabla 1 Comparativa de catalizadores en la oxidación de tolueno

Catalizador	Método de preparación	Concentración de tolueno	WHSV (mL g ⁻¹ h ⁻¹)	Conversión del tolueno (T ₉₀ , °C)	Autores
Pd soportado en carbón activado	Impregnación incipiente convencional	1000 ppm	19 000	400	Bedia et al. ⁸³
Óxidos Mn-Ce	Método solvotermal	1000 ppm	30,000	236	Zhang et al. ⁸⁴
MnO_x-CeO_x-MOF	Método hidrotermal y pirolisis	1000 ppm	60 000	220	Sun et al. ⁸⁵
Co₃O₄ dopado con N	Precipitación	1000 ppm	60 000	218	Bao et al. ⁸⁶
CoMn₂O₄	Sol-gel	500 ppm	22 000	210	Dong et al. ⁸⁷
MnO₂/LaMnO₃	Disolución selectiva y oxidación sincrónica	1000 ppm	40 000	234	Li et al. ⁸⁸
Ag soportada en cerio	Método solvotermal e impregnación	1000 ppm	30 000	226	Wang et al. ⁸⁹
MnO_x/SiO₂-250	Método de reducción de glucosa	1000 ppm	20 000	219	Zhang et al. ⁹⁰

2.3 Catalizadores núcleo-coraza

Los catalizadores convencionales usados principalmente en procesos industriales consisten en una fase activa dispersa sobre un soporte, comúnmente con una alta área superficial. Las técnicas en escalas comerciales de síntesis de catalizadores con fases activas, como impregnación, deposición-precipitación, el método sol-gel, por lo general

no proveen de un control más preciso de la estructura a escalas atómicas y nanométricas. Por lo cual, se pueden encontrar catalizadores comerciales con una mala dispersión de la fase activa que conlleva bajos rendimientos catalíticos, bajas selectividades y afectación sobre la estabilidad. Recientes esfuerzos se han enfocado en desarrollar materiales a escalas nanométricas con el fin de utilizarlos en el área de catálisis, lo cual tendría el potencial de mejorar las propiedades como un incremento en el área superficial que llevaría consigo un impacto significativo en la efectividad del catalizador. Normalmente las reacciones catalíticas se suelen llevar a cabo sobre la superficie del catalizador, por lo que una mayor área superficial significaría un mayor contacto con la fase activa. Por esta razón, el desarrollo de catalizadores con excelentes propiedades superficiales, mecánicas y químicas es de gran interés industrial debido al alto potencial de escalamiento de estos catalizadores.

Los rápidos avances en los métodos de síntesis de la nanotecnología y materiales han dado paso a la posibilidad de desarrollar catalizadores con formas, tamaños y morfologías detalladas aplicables a la catálisis para obtener rendimientos efectivos y aplicaciones diversas. Dentro del desarrollo de los materiales, las estructuras núcleo-coraza han sido estudiadas con gran interés debido a los efectos sinérgicos que se pueden desarrollar entre diversos materiales encontrados en una única estructura. La estructura núcleo-coraza es una clase de configuración compuesta por dos o más materiales en diferentes capas, la cual consiste en un material como núcleo, que comúnmente durante el desarrollo del catalizador tienen forma de esfera pero que

debido a la infinidad de morfologías capaces de ser sintetizadas no está exento de tener una forma diferente a la de una esfera, y otro material que forma la coraza. Este tipo de estructuras de materiales brinda la oportunidad de conseguir características o propiedades que no serían posibles de conseguir de manera individual del material del núcleo o de la coraza. Dependiendo de los criterios de diseño y la aplicación que en el que se pretenda utilizar serán los materiales que elijarán para la síntesis del material núcleo-coraza.

El núcleo y la coraza pueden ser fabricados de diferentes materiales, los cuales se pueden dividir en varias clases según su composición, pero principalmente se suelen separar entre orgánicos e inorgánicos, esta versatilidad en los materiales brinda la oportunidad de llevar a la aplicación esta estructura en diversas áreas, por ejemplo, en el área de biomédica para la administración controlada de fármacos en el que se requieren utilizar materiales biocompatibles con alta área superficial, mediante la aplicación de la estructura núcleo-coraza es posible conseguir ambas propiedades, mientras que la coraza es altamente porosa, el fármaco es adsorbido por el núcleo el cual es biocompatible y sensible a los cambios de pH para el proceso de liberación del fármaco⁹¹.

Estos catalizadores han llamado el interés de los investigadores para descontaminación del aire debido a que la interacción entre la coraza y el núcleo mejoran la estabilidad y el rendimiento catalítico; además la misma coraza funge como una capa protectora del núcleo, usualmente la fase activa, para evitar la desactivación por la presencia de componentes como el azufre, el cloro o la humedad que en catalizadores a base de

metales nobles disminuye significativamente el rendimiento de estos. Fei et al., sintetizaron un catalizador de este tipo, siendo el núcleo de Co_3O_4 y la coraza constituida por una zeolita (ZSM-5), evaluaron su rendimiento en la oxidación de diclorometano, obteniendo una conversión cercana al 100% alrededor de 385°C ⁹². Zuo et al. desarrollaron un catalizador con la misma estructura teniendo como núcleo PdO, mientras que en la coraza utilizaron NiO para la oxidación de metano, alcanzando una conversión cerca del 100% a 400°C , la interacción en la interfase de NiO con PdO mejora la estabilidad del PdO y suprime la adsorción de agua durante la reacción de oxidación⁹³.

Como se mencionó anteriormente, los metales nobles muestran resultados sobresalientes como catalizadores en la oxidación de los COVs; sin embargo, por su alto precio de adquisición y su poca abundancia en el planeta, recientemente se han realizado investigaciones para la síntesis de estructuras núcleo-coraza con metales de transición con el fin de promover las propiedades redox y disminuir el consumo de energía en la remoción de los COVs. Deng et al. fabricaron un catalizador con óxido de níquel con forma de nano hojas como núcleo y para la coraza utilizaron nanoalambres de óxido de manganeso, posteriormente evaluado en la oxidación del benceno. Compararon el rendimiento la catalizador núcleo-coraza contra uno a base de MnO_2 , los resultados muestran una disminución de la temperatura de reacción de 60°C atribuido al efecto sinérgico de estos dos materiales que promueven la generación de vacancias de oxígeno, así como una mejor reducibilidad a menores temperaturas ⁹⁴. Fang et al. preparó un catalizador núcleo-coraza de CeO_2 y Co_2O_4 mediante el sacrificio de una plantilla de

zeolita para la remoción de tolueno. La muestra $\text{CeO}_2@\text{Co}_3\text{O}_4$ mostro una superioridad catalítica alcanzando un rendimiento de 90% a 225°C en comparación con los compuestos puros de CeO_2 y Co_3O_4 . La interacción en la interfase entre estos compuestos mejoró la reducibilidad del catalizador a menores temperaturas, además, promovió la transferencia y movilidad del oxígeno estructural, el cual juega un papel importante la oxidación del tolueno. Gan et al. sintetizaron una estructura con MnO_2 como núcleo y CeO_2 como coraza por un método hidrotermal de dos pasos para la reducción catalítica NO. Los resultados mostraron un mejor rendimiento de la muestra de $\text{MnO}_2@\text{CeO}_2$ que el catalizador puro de MnO_2 en rango de temperatura entre los 100°C – 300°C; además mostro una gran resistencia a la desactivación en presencia de azufre debido a la coraza de CeO_2 , la cual oxidaba el SO_2 solidificándolo, evitando su liberación nuevamente y protegiendo los sitios activos del núcleo de MnO_2 ⁷¹. Demostrando la gran aplicabilidad de estas estructuras para fortalecer la resistencia de los catalizadores a sustancias que los desactivan fácilmente y al mismo tiempo promoviendo un efecto sinérgico que mejora las propiedades catalíticas.

2.4 Desarrollo de catalizadores para la oxidación catalítica mediante 3D

Actualmente la catálisis heterogénea está limitada por la transferencia de masa, energía y momento, y su aplicación industrial determinada por los métodos de manufactura tradicional de catalizadores, generalmente denominados monolitos, los cuales se definen como sistemas que comprenden micro canales funcionales con estructura tridimensional ordenada, en la **Fig. 1** se presenta un ejemplo de varios monolitos con

diferentes formas en los canales que fueron fabricados por un método convencional, que permiten trabajar solo con geometrías sencillas. Por estas mismas razones, la introducción de la manufactura aditiva como una tecnología para la síntesis de catalizadores tiene la capacidad de dar soluciones a las limitaciones presentadas en la catálisis heterogénea por medio de su facilidad de generar geometrías complejas y una amplia disponibilidad de diversos materiales utilizables en la manufactura aditiva⁹⁵. Por ejemplo, el convertidor catalítico de los autos, el 90% de las emisiones son convertidas en el primer 10% de la longitud del monolito, y debido a la lenta difusión de los contaminantes el resto del catalizador queda sin utilizar. Por lo que diferentes acercamientos se han realizado para mejorar la transferencia de masa como generar un cambio de flujo laminar a flujo turbulento mediante interconexión de canales o modificación de la forma de los canales para mejorar el mezclado, lo que sería imposible conseguir con las técnicas tradicionales como la extrusión⁹⁶.

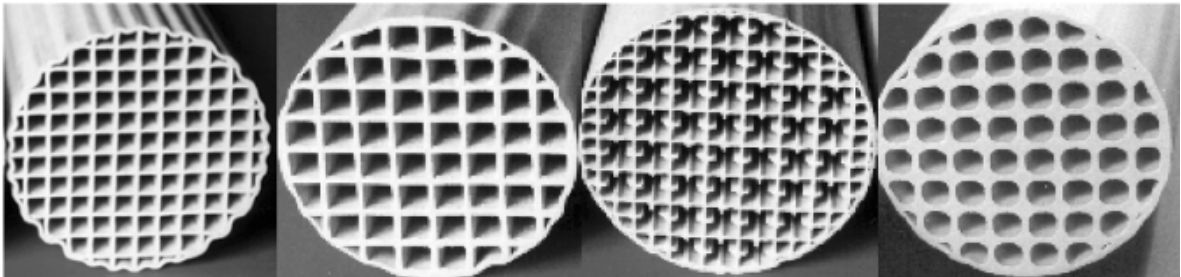


Fig. 1 Representación de monolitos con diversas formas de los canales⁹⁷

Debido al potencial de la impresión en 3D de controlar tanto la geometría como el tiempo de fabricación, permite la optimización de los diseños de tal manera es posible ajustar cada detalle y cada parte del monolito y adaptarlo a un proceso en específico.

Esta tecnología ayuda a producir catalizadores con propiedades específicas deseadas que pueden llevarse a la aplicación en procesos químicos e industriales y así mejorar el rendimiento de estos, sin embargo, aún con un gran potencial, todavía falta entender muchos de los aspectos dentro de esta tecnología y cómo influye dentro de los mecanismos relacionados a la catálisis, lo que ha llevado al desarrollo de proyectos a escala laboratorio para tener una mejor comprensión de lo implica el producir catalizadores mediante esta tecnología. Por ejemplo, Agueniou et al. desarrollaron un monolito con forma de panal de abeja con material a base de Ni para la reformación en seco de metano, en su estudio encontraron que su monolito presentaba un menor tiempo de activación y una estabilidad térmica por un largo período de tiempo, ellos lo atribuyen a que la geometría favoreció una mejor transferencia de calor en el catalizador⁹⁸. Li et al. desarrollaron un monolito con propiedades catalíticas a base Mn-Fe-Ce para la reducción de NO_x con NH₃, en sus resultados demostraron que con la tecnología de impresión en 3D se puede generar una estructura porosa que permite incrementar la carga de los compuestos activos para aumentar la disponibilidad de sitios activos y acelerar el transporte los reactantes para obtener un excelente rendimiento en la reacción⁹⁹.

Enfocándose en los procesos de descontaminación de los COVs, varias investigaciones se han llevado cabo con el objetivo de estudiar los métodos y las propiedades de los catalizadores monolíticos fabricados a través de la impresión 3D y el rol del material utilizado durante la reacción de oxidación de los COVs. Yoa et al. desarrollaron un

monolito con la siguiente estructura $\text{OM-Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-S}$ aplicado en la oxidación del tolueno obteniendo una $T_{90\%}$ a 236°C utilizando la técnica de escritura directa de tinta, los autores mencionan que la incorporación de fosfato de aluminio como agente aglutinante incrementa las especies reactivas de oxígeno, que juegan un rol importante en los mecanismos de oxidación¹⁰⁰. Xi et al., sintetizó mediante la escritura directa de tinta un monolito de $\text{Co}_3\text{O}_2/\text{SiO}_2$, y comparó dos metodologías de fabricación de los monolitos, la primera se basa en la impresión 3D del monolito junto con el componente activo y la segunda esta dividida en dos pasos, la impresión del soporte y después la deposición del componente activo, a partir de sus resultados concluyó que tuvo en mejor rendimiento la segunda metodología obteniendo una $T_{90\%}$ a 305°C en contraste con $T_{90\%}$ a 458°C con el primer método, los autores concluyen que utilizar el segundo método incrementa la cantidad de especies de Co^{3+} y de oxígeno estructural, que en conjunto promueven la conversión catalítica de tolueno¹⁰¹.

Recientemente dentro del grupo del trabajo se logró imprimir con éxito monolitos a base de manganeso mediante la técnica de estereolitografía, sobre el cual se desarrolló una solución sólida de óxidos de manganeso y cerio, a partir de los resultados catalíticos obtenidos concluyeron que las especies de Mn^{3+} juegan un rol importante durante la reacción de oxidación del tolueno y que en conjunto en una mayor disponibilidad del oxígeno estructural debido a la incorporación del cerio promueven el rendimiento catalítico de los monolitos, obteniendo una $T_{90\%}$ a los 322°C .

Por tal motivo, en el presente trabajo se propone la síntesis de un catalizador en forma de monolito con estructura núcleo-coraza (Mn@Ce) por medio de la impresión en 3D, para generar un efecto sinérgico entre los compuestos con el objetivo de potenciar las propiedades catalíticas y la capacidad redox, y posteriormente evaluar el rendimiento del catalizador en la oxidación del tolueno como molécula modelo de los COVs.

CAPITULO 3 HIPOTÉSIS Y OBJETIVOS.

3.1 HIPOTÉSIS

La impresión en 3D permitirá el desarrollo de catalizadores monolíticos tipo núcleo-coraza con actividad catalítica en la reacción de oxidación de tolueno.

3.2 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar catalizadores monolíticos tipo núcleo-coraza (MnOx@CeOx) utilizando la impresión en 3D con actividad catalítica en la reacción de oxidación del tolueno.

3.3 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Desarrollar un catalizador en forma de monolito por medio de la impresión en 3D a base de óxidos de manganeso.
- Identificar las condiciones fisicoquímicas óptimas para la formación de catalizadores tipo MnOx@CeOx .
- Caracterizar los catalizadores MnOx@CeOx mediante TEM, SEM, DRX, H_2 -TPR, RAMAN.
- Evaluar la actividad catalítica en la reacción de oxidación del tolueno a diferentes presiones P_{O_2} .
- Evaluar la estabilidad del catalizador para la reacción de oxidación del tolueno.

CAPITULO 4. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el proceso que se utilizó para desarrollar los catalizadores monolíticos utilizando la impresión en 3D y también, las dos metodologías que se utilizaron para el desarrollo de la estructura núcleo-coraza sobre estos monolitos, así mismo se detalla brevemente el sistema de reacción que se utilizó para probar el rendimiento de estos catalizadores en la reacción de oxidación de tolueno.

4.1 Diseño de monolitos a base de MnO_x por medio de la impresión en 3D.

Previo a la impresión de los monolitos, primeramente, es necesario contar un diseño preliminar estableciendo las dimensiones del monolito, la forma más común para este tipo de catalizadores es la de un cilindro, por lo que se determina una altura y un diámetro, paralelamente se selecciona la densidad de celdas por área, o por su nombre en inglés que es más utilizado *Cells Per Square Inches (CPSI)*, que representa la cantidad de canales existentes dentro de un área determinada, y puede variar desde 1 canal por pulgada cuadrada (in^2) hasta 1000-1500 canales por in^2 , para la construcción del diseño se seleccionó un valor de 350 CPSI.

Con las dimensiones establecidas del monolito de altura, diámetro y el valor de CPSI, se procede a realizar en un software especializado el diseño 3D computarizado, para el proyecto se utilizó la versión estudiante de AutoCAD. Una vez terminado el diseño en el software, es necesario convertir el formato del archivo a el formato STL, para que la impresora sea capaz de interpretar los datos del diseño, de otra manera sería imposible

lograr imprimir el diseño, para esto se usó el software de libre acceso FormLabs. Utilizando este software, se carga el archivo generado con el programa AutoCAD para hacer la conversión de formato, y posteriormente se envía la información a la impresora 3D (**Fig. 2**), esta procesa los datos y empieza con la impresión del diseño.

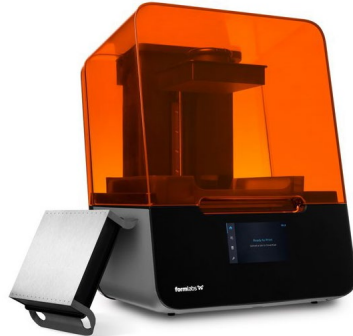


Fig. 2 Impresora Formlabs Form 3+

Para las condiciones de impresión como la relación resina/MnOx, propiedades reológicas de la mezcla de la resina, entre otras para permitir la impresión del monolito, se utilizaron las mismas que en un proyecto anterior dentro del grupo de trabajo¹⁰². Una vez impreso los monolitos a base de MnOx, estos serán sometidos a un tratamiento de sonicación por 15 min dentro de una solución de alcohol isopropílico con el propósito de retirar el exceso de resina que, quedado dentro del interior de los canales, y posteriormente un secado a 105°C por 24 horas

4.2 Desarrollo de monolitos tipo núcleo-coraza.

Una vez realizado el diseño e impresión de los monolitos en 3D, el desarrollo de estructuras tipo núcleo-coraza se llevó a cabo mediante dos tipos de metodologías

diferentes identificadas en este documento como Metodología 1 y Metodología 2 los cuales se describen a continuación.

4.2.1 Metodología 1

La primera metodología para la formación de la coraza de cerio sobre los monolitos a base MnOx consta de dos pasos, primeramente, una síntesis hidrotermal, que permiten la recristalización de iones metálicos en altas presiones y temperaturas, y posterior, un tratamiento térmico convencional. Para la síntesis hidrotermal se utilizó un sistema como se muestra en la **Fig. 3**, consta de una autoclave de acero inoxidable, un tapón de rosca del mismo material y un contenedor de teflón, dentro se coloca la solución del ion metálico, para el proyecto se utilizó nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor, junto con los monolitos impresos. Se estableció una temperatura de operación de 180°C, el rango de operación del pH es entre 8-9, se seleccionaron varios tiempos y se utilizaron varias concentraciones de la solución de cerio, para evaluar el efecto de la concentración y el tiempo. Para el tratamiento térmico, se utilizó la misma rampa del paso anterior, 5°C/ min desde la temperatura ambiente hasta las 250°C, después a 2°C/min desde los 250°C hasta los 320°C y se mantiene esa temperatura por 20 min.

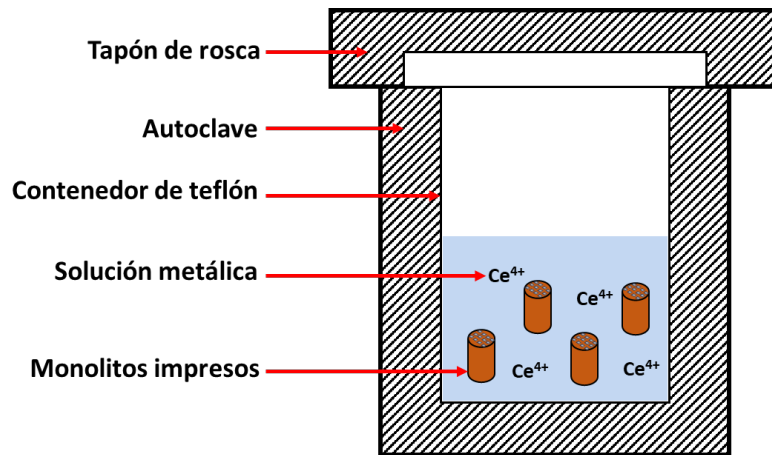


Fig. 3 Representación del sistema hidrotermal

4.2.2 Metodología 2

Esta metodología consta de una modificación o adaptación de la anterior, con el objetivo de incrementar la concentración de MnOx sobre la superficie de los monolitos. Consiste en 4 pasos, detallados a continuación. El primer paso es una reacción hidrotermal en un sistema similar al descrito en la metodología 1, sin embargo, la solución metálica contiene el ion manganeso, para la cual el precursor seleccionado fue el KMnO_4 en una concentración de 0.06M, el tiempo de operación se estableció en 7 horas, la temperatura fue de 180°C y el pH inicial se fijó superior a 10. Posteriormente, en el segundo paso, los monolitos pasan a un tratamiento térmico convencional utilizando la misma rampa descrita. Para el tercer paso, con el objetivo formar la coraza de CeOx, se utilizó un impregnación convencional, en la cual se preparó una solución de cerio de 80 mL, utilizando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ como precursor, probando dos concentraciones de la solución, de 0.045M y 0.06M, con agitación constante por 3 horas a temperatura

ambiente, posterior un tratamiento térmico utilizando la misma rampa de calentamiento.

4.3 Caracterización de los monolitos desarrollados.

4.3.1 Identificación de fases cristalinas presentes en los monolitos impresos mediante difracción de rayos X

La composición de las fases de MnOx y CeOx de los monolitos fue evaluada por difracción de rayos-X (DRX), el fundamento de la técnica se basa en la medición de la intensidad de los rayos X difractados por la materia cuando este haz de rayos X incide sobre la muestra, se utilizó un difractómetro *Panalytical* operado a 40kV y 30mA con un filtro de níquel y una radiación Cu K α (1.5418 Å) en rangos de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ con un paso de 0.010° y una velocidad de 0.067s-1.

Para calcular el tamaño de cristal (d) se utilizó la ecuación de Scherrer (Ec.1).

Ecuación 1
$$d = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde d es el tamaño de cristal, n es el factor de forma (0.94), λ es la longitud de onda de rayos-X (1.54 Å), β es el ancho a la mitad de la reflexión de máxima intensidad (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg.

4.3.2 Caracterización morfológica y elemental mediante microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopia dispersiva de rayos X

Para evaluar la dispersión de los metales sobre la superficie del catalizador y observar la morfología se utiliza comúnmente la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB) acoplada comúnmente con la técnica espectroscopia dispersiva de energía de rayos X (EDS). La microscopía se fundamenta en la emisión de un haz de electrones que impacta sobre la muestra, los electrones interaccionan con la materia produciendo diferentes tipos de señales que son captadas por detectores, posteriormente esta información es transformada, lo que da pie a la generación de una imagen con alta resolución, que permite observar la topografía, morfología y composición de la muestra.

Una de las técnicas acopladas comúnmente con la microscopia es la espectroscopia dispersiva de energía de rayos X o por sus siglas en inglés *EDS*, cual capta la radiación producida por el salto de electrones entre orbitales, la energía de los fotones emitida por este salto está relacionada estrechamente con el peso atómico del elemento, por lo que podemos observar el elemento que emite esta energía y debido al número de fotones emitidos, es posible calcular una cantidad relativa del elemento, así para cada elemento presente en la muestra.

Debido a que las muestras deben ser conductoras para poder ser observadas mediante la microscopía electrónica, las muestras orgánicas, generalmente no conductoras, deben ser recubiertas con algún metal, como oro, paladio o carbono. Para los monolitos

desarrollados, que contienen una parte orgánica y otra parte inorgánica, fueron recubiertos con oro para mejorar la calidad de la imagen. En el presente trabajo de tesis, la morfología y el tamaño de partícula fue evaluado por usando un JEOL JSM-6510 LV acoplado con espectroscopia dispersiva de rayos-X (EDS) usado para evaluar la composición elemental sobre la superficie de los catalizadores sintetizados.

4.3.3 Identificación de las fases de los óxidos metálicos presentes en superficie mediante espectroscopia de Raman

La espectroscopia de Raman es una técnica basada en la dispersión inelástica de la luz monocromática. Los fotones de luz que colisionan con la muestra sufren un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía en dicha colisión, este cambio puede ser hacia o hacia abajo respecto a la frecuencia original de los fotones, denominado el efecto Raman, estos cambios en la frecuencia de los fotones brinda información sobre los movimientos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en las moléculas. Similarmente, estos cambios están estrechamente relacionados a la composición química del material, y por lo tanto permite identificar distintos compuestos y características moleculares¹⁰³.

El equipo utilizado en el presente trabajo fue XploRA PLUS de la marca HORIBA, utilizando un láser con una longitud de onda de 532 nm, filtro de 10%, un objetivo de 100x, dentro del rango de 200-1200 cm^{-1} .

4.3.4 Caracterización superficial mediante la espectroscopía foto electrónica de rayos X

En la espectroscopia foto electrónica de rayos X (XPS), la muestra es irradiada con rayos x con energía menos a los 6KeV, y la energía cinética de los electrones emitidos es analizada. La emisión del electrón es resultado de una completa transferencia de la energía de los rayos X hasta un nivel fundamental del electrón. Por lo tanto, la energía de los rayos X va a ser igual a la energía de enlace del electrón (dependerá de la fuerza del átomo o del orbital al que estada atado), más la energía cinética del electrón que es emitido, más una constante relacionada al equipo en cuestión. La energía de enlace is propiedad intrínseca del material, por lo que es independiente de la fuente de energía para generar los rayos X. Esto implica que al utilizar diferentes fuentes de rayox X, la energía de enlace no cambiará, sin embargo, la energía cinética del electrón emitido variará dependiendo de las condiciones del análisis¹⁰⁴.

El equipo utilizado en el presente trabajo fue un Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X NEXSA (Thermo Fischer Scientific), con una fuente de energía de radiación α Al K. El espectro fue corregido utilizando como referencia la señal de C 1S a 248 eV.

4.4 Evaluación de la actividad catalítica en la reacción de oxidación de tolueno.

La actividad catalítica se evaluó en el siguiente sistema mostrado en la **Fig. 4**, que consta de una chaqueta de calentamiento equipada con un controlador de temperatura, un saturador para mantener la temperatura del tolueno debajo de los 5°C, controladores de flujo de aire, y los equipos para analizar los productos de la reacción del tolueno.

En este sistema, se instala una celda de cuarzo tipo U dentro de la chaqueta calentamiento. Dentro de la celda de cuarzo se colocaron 12 monolitos impresos y se utilizó una rampa de calentamiento desde la temperatura ambiente a 150°C a 4°C/min, y después, de 150°C a 300°C a 2°C/min, y se mantuvo a 300°C el tiempo requerido de aproximadamente 10 min.

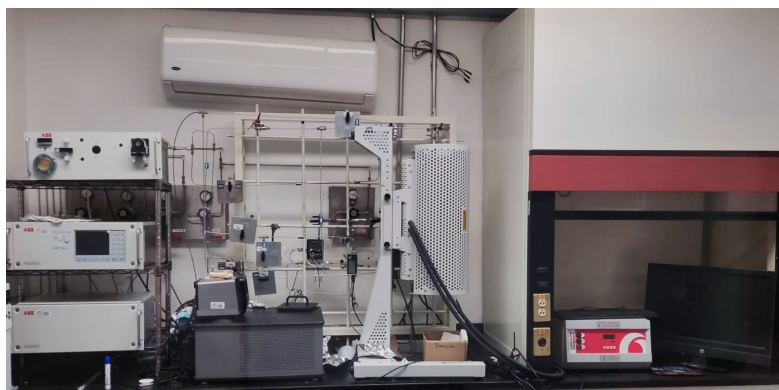


Fig. 4 Sistema de evaluación catalítica

Para llevar a cabo la reacción, se hizo pasar aire extra seco a través de la celda de cuarzo donde se encuentran los monolitos, a un flujo de 110 mL/min con una concentración de tolueno de 1500 ppm. Para analizar la conversión de tolueno a CO₂, se utilizó la ecuación 2 en la que CO₂ (%), representa el porcentaje de CO₂; 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.

Ecuación 2

$$\% \text{Conversión de } CO_2 = \frac{CO_{2out} - CO_{2in}}{10500} \times 100$$

El análisis de los gases de reacción se llevó a cabo mediante analizadores de gases de flujo continuo con la técnica de infrarrojo no dispersivo (ABB AO2020), el fundamento

detrás de esta tecnología está basado en la intensidad de energía de la luz que absorbe un determinado gas a una longitud de onda específica, lo que permitirá analizar la composición de CO y CO₂ producto de la reacción de oxidación. Los analizadores se muestran en la **Fig. 5**.



Fig. 5 Analizadores ABB de CO y CO₂

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

En el siguiente capítulo se detallarán los resultados obtenidos, desde la caracterización de los monolitos desarrollados mediante la impresión 3D hasta la evaluación de estos en la reacción de oxidación de tolueno. Se discutirá la importancia del proceso de desarrollo de la estructura núcleo-coraza, y como esta genera cambios en las propiedades de los catalizadores, que se encuentran estrechamente relacionados con el rendimiento durante la reacción de oxidación del tolueno.

Los monolitos impresos sometidos a la primera metodología se denotarán como **HT XXXX**, XXXX se refiere a la concentración de cerio utilizada en la reacción hidrotermal, para los monolitos sometidos a la segunda metodología, se denotarán como **IMP XXXX**, similarmente XXXX, refiriéndose a la concentración de cerio utilizado en la solución durante la impregnación convencional.

5.1 Resultados obtenidos de los monolitos desarrollados por medio de la metodología 1

5.1.1 Efecto del tiempo en la reacción hidrotermal

La **Fig. 6** muestra los patrones de difracción de rayos X a diferentes tiempos de reacción hidrotermal incluyendo 3, 8, 18 y 48 horas. En todos los tiempos de reacción se observan claramente 5 señales de difracción, las cuales van incrementando en intensidad en función del tiempo de reacción, a 28.4, 32.9, 47.2, 56.1 y 76.3° en 2θ atribuidas a la fase cúbica de CeO_2 (PDF 01-080-5548), con sus respectivos planos (111), (200), (220), (311) y

(331). Adicionalmente, se detectaron 2 señales en 2θ a 27.5 y 54.6° atribuidas a la fase cúbica de Ce_2O_3 (PDF 01-082-5921) asignados a los planos cristalinos (222) y (311). Finalmente se identifican señales en 2θ a 32.3 y 36.0° correspondientes a los planos (211) y (103) atribuidos a la fase tetragonal del Mn_3O_4 (PDF 00-024-0734).

De acuerdo con los resultados presentados en la **Fig. 6**, se puede deducir que el tiempo de reacción hidrotérmal coadyuva a un incremento en la intensidad de las señales de difracción de CeO_2 observadas en 2θ a 28.4° , 47.3° y 56.1° , este comportamiento se le atribuye debido a que durante un aumento en el tiempo de reacción permite que los iones de cerio presentes en la solución cristalicen por completo sobre el monolito, presentando una mayor cristalinidad directamente proporcional en función del tiempo. Similar a nuestros resultados, Zhang et al.,¹⁰⁵ evaluaron el efecto del tiempo en la reacción hidrotérmal, utilizando 10, 30, 60, 120, 240 y 360 minutos en la síntesis de nanopartículas con estructura núcleo-coraza, de MnO_x como núcleo y CeO_x como coraza, el autor reporta un aumento proporcional de la cristalinidad conforme incrementa el tiempo reacción, de tal manera que en los resultados de difracción se observó una disminución en las señales del compuesto de MnO_x y un incremento en las señales de CeO_x .

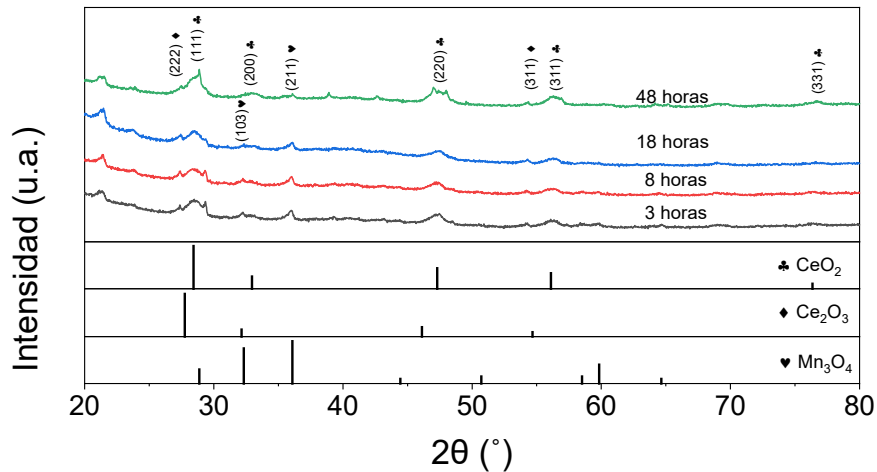


Fig. 6 Patrones del DRX del efecto del tiempo en la reacción hidrotérmal a 180°C y una concentración 0.015 M de Ce.

Es importante resaltar que en la **Fig. 6** se observa una disminución clara en las señales de Mn_3O_4 en los patrones de difracción, lo cual se atribuye a la posible formación de una capa superficial homogénea y cristalina de CeO_2 sobre el monolito compuesto de MnO_x . Esta disminución de las señales de MnO_x se demuestra en 32.3° y 36.0° en 2θ , el cual se logra detectar solo hasta las 18 h de reacción hasta casi desaparecer a las 48 h. Adicionalmente se pueden observar dos picos de CeO_x atribuidos al Ce_2O_3 , a 27.5° y 54.6°, el grado de intensidad de ambos se mantiene similar durante los 4 tiempos evaluados. Verma et al.,¹⁰⁶ reportó la aparición de la fase hexagonal de Ce_2O_3 en las nanopartículas sintetizadas mediante el proceso hidrotérmal y posteriormente una calcinación a 200°C, el autor atribuye la aparición de esta fase a la baja temperatura de calcinación a vacío que causa una ligera reducción del CeO_2 presente en la superficie del catalizador.

A partir de los resultados de difracción obtenidos durante la experimentación, se determinó que utilizar 18 horas es un tiempo óptimo para obtener una cristalinidad aceptable de CeO_x en el monolito para el objetivo del proyecto, el uso de tiempos más prolongados efectivamente mejora la cristalinidad, sin embargo, se requiere un consumo de energía mayor y por lo tanto injustificable si a tiempos más reducidos se obtiene una cristalinidad similar.

Buscando confirmar los resultados discutidos anteriormente, la **Fig. 7** presenta los análisis de SEM-EDS para 18 y 48 h de reacción. Estas muestras fueron seleccionadas en base a los resultados mostrados anteriormente. Las morfologías de los monolitos sometidos a 18 y 48 h en la reacción hidrotérmal a 180°C y concentración inicial de cerio constante de 0.015 M. En la **Fig. 7 (a)** se observa el monolito con un tratamiento hidrotérmal a 18 h en donde se identifican aglomerados de partículas dispersadas sobre la superficie exterior con una forma irregular, por otro lado, en la **Fig. 7 (b)**, existe una diferencia significativa en la concentración de partículas, formando una capa homogénea que recubre gran parte de la superficie del monolito. De modo que, utilizando tiempos de reacción más prolongados, se logra conseguir un incremento significativo en la cristalinidad de la fase de CeO_x como se presenta en la **Fig. 7** en conjunto con la concentración de partículas que recubren la superficie de las muestras (**Fig. 7**), obteniendo de esta forma resultados potenciales para la formación de una estructura tipo núcleo-coraza.

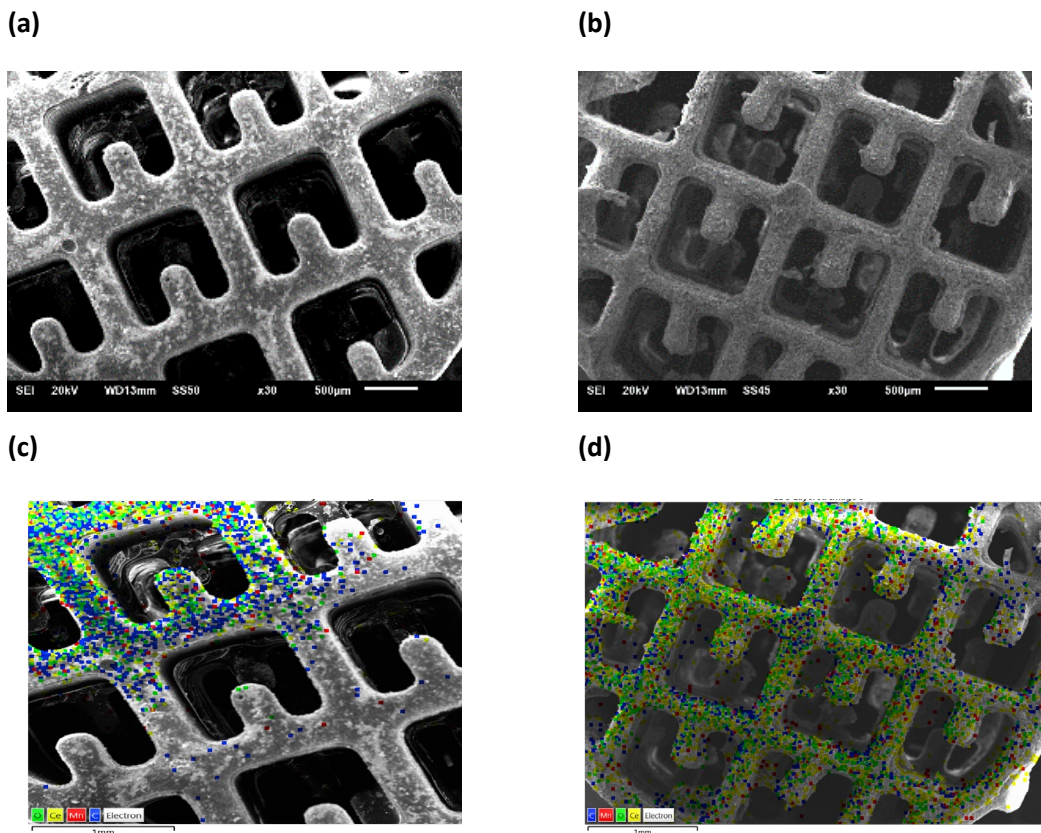


Fig. 7 Imágenes SEM de los monolitos a diferentes tiempos de la reacción hidrotermal a 180°C y 0.015 M de cerio, (a) 18 h, (b) 48 h y su correspondiente mapeo elemental mediante EDS (c-d).

De manera similar, se realizó un mapeo elemental por EDS para confirmar que la capa homogénea que se observan en las imágenes de SEM está relacionados al elemento cerio, de la **Fig. 7** (c-d) se confirma que el compuesto que recubre la superficie del monolito está relacionado al cerio (color amarillo), así mismo, existe una amplia diferencia entre ambos experimentos de 18 y 48 horas en el contenido de cerio sobre la superficie del monolito. De la **Fig. 7** (d), se logró observar la presencia de Ce, indicando la formación de una capa homogénea sobre el monolito, así mismo en la **Tabla 2** se presenta la composición elemental de ambas muestras, y como resultado se obtuvo un porcentaje en peso del 45% de cerio en la muestra a 48 horas, mientras que la muestra

a 18 horas solo obtuvo un 15% sobre la superficie del monolito. Este comportamiento observado en la **Tabla 2** nos indica que el utilizar tiempos prolongados a una concentración fija de cerio, aumenta la formación de cristales sobre la superficie del monolito sin la necesidad de utilizar concentraciones mayores de cerio, sin embargo, el tiempo de duración y el consumo de energía, así como la cristalinidad obtenida son injustificables ya que aplicando aumentando la concentración y reduciendo el tiempo de reacción es posible obtener resultados similares.

De los resultados de la **Fig. 6** en el análisis de DRX, se presenta una fase predominante de óxido de cerio (CeO_2) con una cristalinidad deseable a partir de las 18 h, y en concordancia con los resultados SEM y el mapeo elemental, se afirma que la formación de la capa homogénea sobre la superficie del catalizador está constituida en su mayoría por el compuesto de óxido de cerio (CeO_2). Por lo anteriormente estudiado, se decidió continuar trabajando un tiempo de reacción de 18 horas y 180°C .

Tabla 2 Composición elemental en la superficie del monolito a diferentes tiempos de reacción.

Tiempo	Ce (% Peso)	O (% Peso)	Mn (% Peso)
18 horas	15.3	22.1	1.2
48 horas	45.0	21.7	1.8

5.1.2 Efecto de la concentración en la reacción hidrotermal

En la **Fig. 8** se presentan los patrones de difracción de los monolitos a diferente concentración de la solución de cerio incluyendo 0.015M, 0.030M, 0.060M y 0.090M, catalogados como HT 0.045, HT 0.030, HT 0.060 y HT 0.090, durante la reacción hidrotermal a 18 h. En esta figura se puede deducir que un incremento en la concentración contribuye a una mejor cristalinidad del CeO_x ubicado en la superficie del monolito; este comportamiento es claramente observable en las señales a 28.4° , 32.9° y 56.1° en 2θ en los que se obtiene una mayor intensidad a una concentración de 0.09 M, en el caso contrario del Mn_3O_4 , la señal principal ubicada a 32.3° aparece solamente los monolitos HT 0.015 y HT 0.030, a valores mayores de concentración de cerio esta señal desaparece, un comportamiento similar se puede observar en la señal ubicada a 59.8° , solo la señal ubicada a 36.0° se logró detectar en las 4 pruebas, disminuyendo su intensidad conforme se aumentaba la concentración de cerio. Liu et al.,¹⁰⁷ fabricó nanopartículas cúbicas de $\text{Mn}_2\text{O}_3@ \text{CeO}_2$, de tal manera observó en sus patrones de difracción que al incorporar una mayor cantidad de CeO_2 (0.05, 0.15 y 0.2g) durante la síntesis, notaba un incremento significativo en las señales del óxido de cerio y una disminución clara de las señales del Mn_2O_3 .

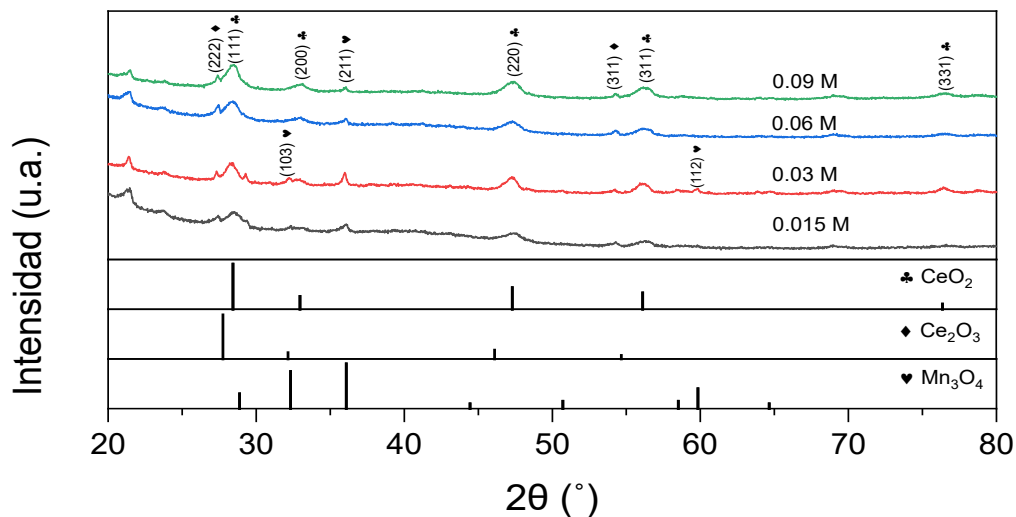


Fig. 8 Patrones del DRX del efecto de la concentración de Cerio en la reacción hidrotérmal a 180°C por 18 h.

Acorde a la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño del cristal de la señal principal de fase de CeO_2 para los monolitos de diferentes concentraciones de cerio resultando en un tamaño de cristal de 15.62 nm para la concentración HT 0.015, 17.87 nm para HT 0.030 y 8.84 nm para HT 0.060. Esta información sugiere que incrementar la cantidad de cerio durante el proceso hidrotérmal restringe el crecimiento del cristalito de CeO_x , similar observación destacó Wan et al.¹⁰⁸, que trabajo con un compuesto de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$, en el que las partículas sintetizadas de CeO_2 y Co_3O_4 pasaron de 12 y 37 nm a 10 nm y 21 nm durante el proceso de formación del compuesto. Otro resultado similar reportó Abbasi et al.¹⁰⁹, observaron que incrementar la carga de CeO_2 de 10% a 30% generó una disminución en el tamaño de 10.5 a 8.2 nm, destacando también que el catalizador con una carga de cerio en peso de 30% tuvo el mejor rendimiento catalítico para la oxidación

del tolueno, atribuidos en ambos casos a que el mismo CeO_x restringe el crecimiento de los cristales durante la etapa de síntesis.

A partir de estos resultados, se puede concluir que al utilizar una concentración superior a 0.03 M de cerio en la reacción hidrotermal produce una cristalinidad aceptable en conjunto con una disminución en las señales de MnO_x atribuida a una posible distribución homogénea de CeO_x sobre la superficie del monolito a base de MnO_x. Además, mediante la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de partícula de los 3 catalizadores a base de cerio, siendo el más prometedor el modelo HT 0.060 con un valor de 8.84 nm para la fase principal de CeO₂. Por reportado en la literatura a menores diámetros muestran un mejor rendimiento debido a que mientras el tamaño de cristal es más pequeño presenta una mayor reducibilidad incrementando la actividad del catalizador¹¹⁰, por ende, se espera observar un resultado similar en las pruebas de la oxidación catalítica del tolueno.

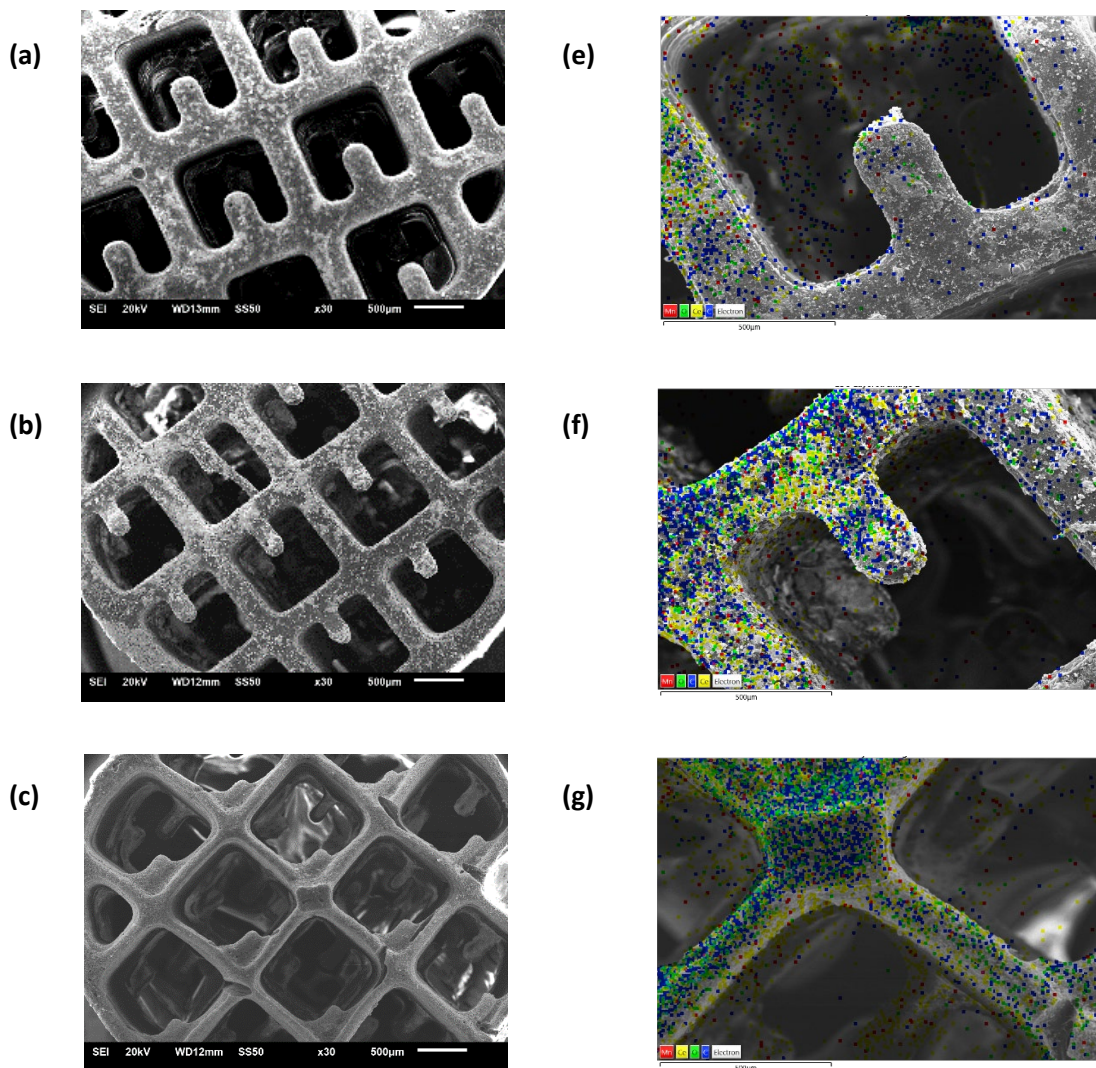
Las morfologías de los monolitos sometidos a las diferentes concentraciones de cerio en la reacción hidrotermal a 180°C por 18 horas fueron observadas mediante SEM. En la **Fig. 9 (a)** a una concentración de 0.015 M sobre la superficie externa se pueden observar aglomerados de partículas con forma irregular, sin embargo, la cantidad de partículas observadas se presentan de forma heterogénea sobre el monolito, por tal motivo, se decidió analizar el efecto de concentraciones mayores a 0.015 M, presentado una sección de los resultados en los párrafos anteriores relacionados a este análisis, con el

objetivo de identificar la concentración óptima para la formación de capa exterior del compuesto de interés.

De la **Fig. 9** (b) hasta la (d), se muestran las imágenes obtenidas para los diseños HT 0.030, HT 0.060 y HT 0.090, conforme se incrementó la concentración de cerio en la reacción, se identificó de igual manera un comportamiento proporcional de formación de partículas en la superficie del monolito, obteniendo indicios de la formación de una capa externa de CeO_x y una capa interna de MnO_x consiguiendo de esta forma resultados potenciales de una estructura tipo núcleo-coraza. Ye et al. reportó un incremento en el grosor y la densidad de la coraza en nanopartículas con estructura núcleo-coraza de Pd@CeO_2 al cambiar a valores mayores la relación molar de cerio y manteniendo constante la concentración del paladio durante el proceso de síntesis¹¹¹.

Adicionalmente, se realizó un mapeo elemental por EDS para cada monolito preparado a diferentes concentraciones de cerio, las imágenes de los resultados se pueden observar en la **Fig. 9** (e-h), adicionalmente, en la **Tabla 3** se registra el porcentaje de los elementos con mayor presencia en la composición del monolito, se nota una tendencia clara al aumentar la concentración de cerio durante el proceso hidrotérmal, el contenido de CeO_x formado sobre la superficie del monolito presenta un incremento, un comportamiento similar que se puede confirmar al observar los patrones de difracción y mediante la observación de las imagen de SEM.

Si se realiza una comparación en la concentración de cerio de la **Fig. 9** (e) contra la (h), es apreciable la diferencia entre ambas imágenes. Brumovský et al., realizó un mapeo elemental de sus nanopartículas núcleo-coraza (Fe@FeS), y encontró que, al aumentar la concentración de los precursores durante la fabricación, el grosor de la coraza aumentaba de 6.1nm a 9.7 nm y por ende un incremento en el porcentaje en peso del compuesto de la coraza¹¹².



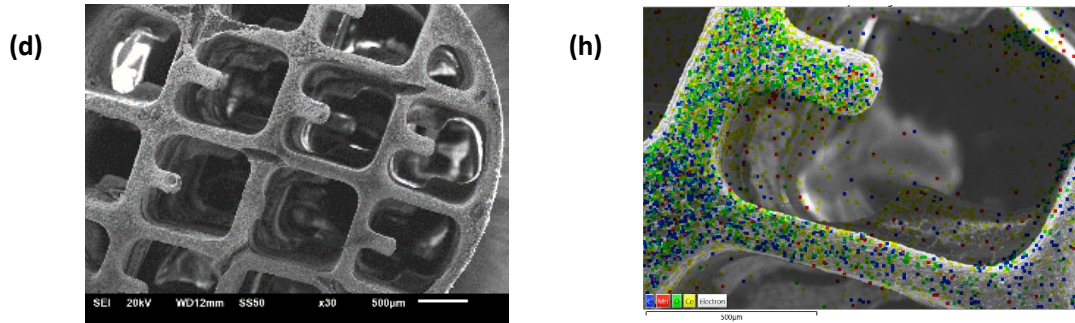


Fig. 9 Imágenes SEM de los monolitos a diferentes concentraciones de cerio al inicio de la reacción hidrotermal a 180°C por 18 h, (a) 0.015 M, (b) 0.03 M, (c) 0.06 M, (d) 0.09 M y su correspondiente mapeo elemental mediante EDS (e-h).

Tabla 3 Porcentajes de los elementos a diferentes concentraciones obtenida mediante SEM-EDS en catalizadores preparados mediante impresión 3D y un proceso hidrotermal.

Catalizador	Ce (% Peso)	O (% Peso)	Mn (% Peso)
HT 0.015	15.3	22.1	1.2
HT 0.030	24.9	19.0	1.6
HT 0.060	27.9	20.3	0.1
HT 0.090	40.8	19.4	0.2

Los resultados del mapeo elemental presentados anteriormente fueron realizados sobre la corteza exterior del monolito, sin embargo, para fines del objetivo del proyecto de investigación es necesario conocer la composición elemental interna de los canales y confirmar la existencia de una capa homogénea de CeO_x similar a la composición en el área externa del monolito. En la **Fig. 10** se logra observar claramente una separación en la composición elemental del monolito el cual este fabricado principalmente por carbono (color azul) **Fig. 10** (b), ubicado en el interior de la pieza, y de amarillo se identifica el

elemento del cerio, por lo observado en la **Fig. 10** (d), el óxido de cerio tiende a concentrarse sobre la superficie interna de los canales y el cilindro, tendiendo a formar una capa homogénea y por ende se presentan indicios de la formación de una estructura tipo coraza de CeO_x , así mismo se detecta en menos cantidad, el manganeso (color rojo) **Fig. 10** (c) en la parte interna de la coraza, atribuido a la composición química de la estructura del monolito durante el proceso de impresión.

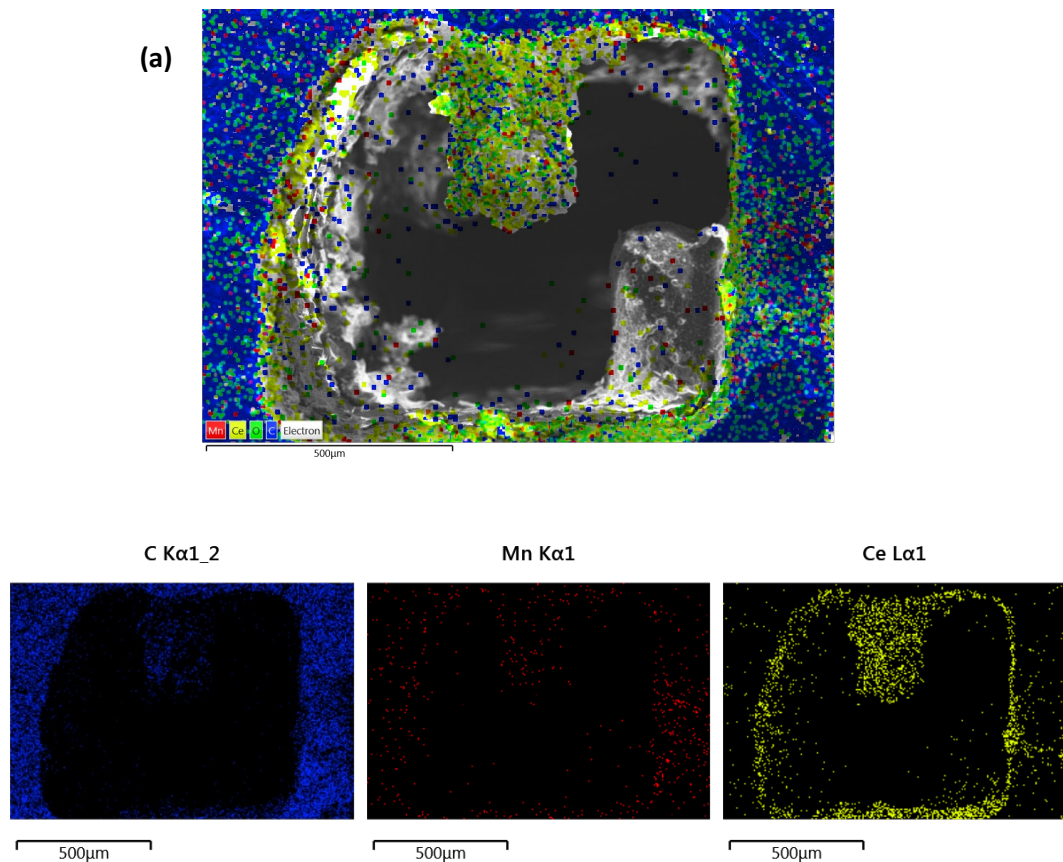


Fig. 10 Mapeo elemental por EDS de un corte transversal de un monolito a una concentración de 0.03 M (a), Carbono (b), Manganeso (c) y Cerio (d).

Sin embargo, si observamos la **Fig. 11** (a) la capa de cerio no es constante a través de todos los canales del monolito, existen zonas en las cuales no tienen presencia de

aglomerados de partículas de nuestro interés, por lo que se procedió a realizar a una imagen transversal mediante el SEM de la superficie interna de un monolito fabricado con una concentración inicial de 0.06 M. En la **Fig. 11 (b)**, se observa una capa con mayor homogeneidad a lo largo de los canales, una característica importante para obtener una estructura tipo núcleo-corza en el interior del monolito a 0.06M.

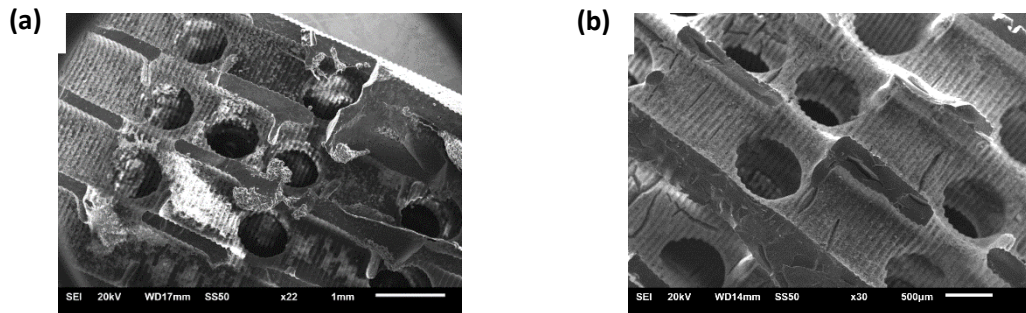


Fig. 11 Imagen SEM (a) corte vertical de un monolito de 0.03 M y (b) corte vertical de un monolito de 0.06 M.

Con los resultados anteriores se pueden establecer que las condiciones óptimas de síntesis, primeramente el establecimiento del tiempo a 18 horas, necesario para obtener una cristalinidad aceptable en nuestro monolito y una concentración de 0.06 M, necesaria para obtener la formación de una capa homogénea de CeO_x tanto en la parte externa del monolito, como en la parte interna de los canales y los cilindros, la cual puede considerarse de gran interés ya que la reacción catalítica se espera que lleve a cabo dentro de estos canales.

5.1.3 Análisis por espectroscopía de Raman

Con el fin de complementar la caracterización superficial de los monolitos $Mnx@CeOx$, se decidió introducir la espectroscopia por Raman. Un conocimiento que se ha ido generalizando es la importancia de las vacancias de oxígeno en las reacciones de catálisis oxidativa y su caracterización, por lo que la espectroscopia de Raman se vuelve una herramienta muy poderosa para investigar la naturaleza y rol de estas vacancias en las reacciones.

En la **Fig. 12** se muestran los resultados de la espectroscopia de Raman de los monolitos HT 0.015, HT 0.030 y HT 0.060. En los patrones observados en esta Fig., una señal fuerte se puede identificar cerca de los 465 cm^{-1} y otra señal más débil cerca de los 600 cm^{-1} , correspondientes al modo F_{2g} fluorita y el modo de defecto inducido (modo D)⁹. Sin embargo, las señales de Raman a 465 cm^{-1} presentan un cambio descendente en el valor de la longitud de Raman para los tres monolitos, que está estrechamente relacionado con la presencia de las vacancias de oxígeno y con la reducción del Ce^{4+} al Ce^{3+} que disminuye la longitud del enlace $Ce^{4+} - O$ al formarse Ce^{3+} , lo cual induce una deformación en la red¹⁴. Para los monolitos de 0.015 M y 0.060 M este cambio descendente es más notable debido a una mayor intensidad en la señal de 600 cm^{-1} relacionada con las vacancias de oxígeno, por el contrario, para el monolito de 0.030 M no presenta una señal apreciable para las vacancias de oxígeno por lo que el cambio descendente observado es mucho menor y se aproxima más al valor de 465 cm^{-1} , frecuentemente reportado en la literatura.

En la misma **Fig. 12**, se puede observar una diferencia en las intensidades de las señales de 465 cm^{-1} de los diferentes monolitos (HT 0.015, HT 0.030 y HT 0.060), las cuales dependen mucho del tamaño del cristal, causado por un ensanchamiento no homogéneo asociado con la dispersión en el tamaño de partícula y el confinamiento del fonón¹¹⁵. Por lo que una disminución en el tamaño de cristal causa que la intensidad de la señal presente un acortamiento en su altura y un ensanchamiento de esta misma como se observa en el monolito HT 0.015 (Altura, 7,275.76 y FWHM, 43.62) y HT 0.060 (Altura, 7,498.56 y FWHM, 84.50) que de acuerdo con los resultados de DRX son los que tienen un cristal de tamaño menor. Entre ellos el monolito HT 0.060 presenta el menor tamaño de cristal y que de acuerdo con la **Fig. 12**, es el que presenta un mayor ensanchamiento en la señal detectada a 465 cm^{-1} . Si analizamos ahora la señal del monolito HT 0.030 (Altura, 22,446.76 y FWHM, 47.55), se observa que la intensidad en la señal es más alargada en comparación con las otras muestras, y de acuerdo con los resultados de DRX, esta muestra se caracteriza por presentar un mayor tamaño de cristal. Estos resultados presentaron una concordancia significativa entre la información obtenida mediante la técnica de DRX y la observada por Raman, esto se puede corroborar con los resultados de Hatton et al., ellos estudiaron el efecto del tamaño de partícula del CeO_2 sintetizado por el proceso hidrotermal. En su estudio observaron que la posición de la señal a 465 cm^{-1} presentaba un cambio descendente a la vez que disminuían el tamaño de cristal y que simultáneamente la señal presentaba un ensanchamiento¹¹⁶.

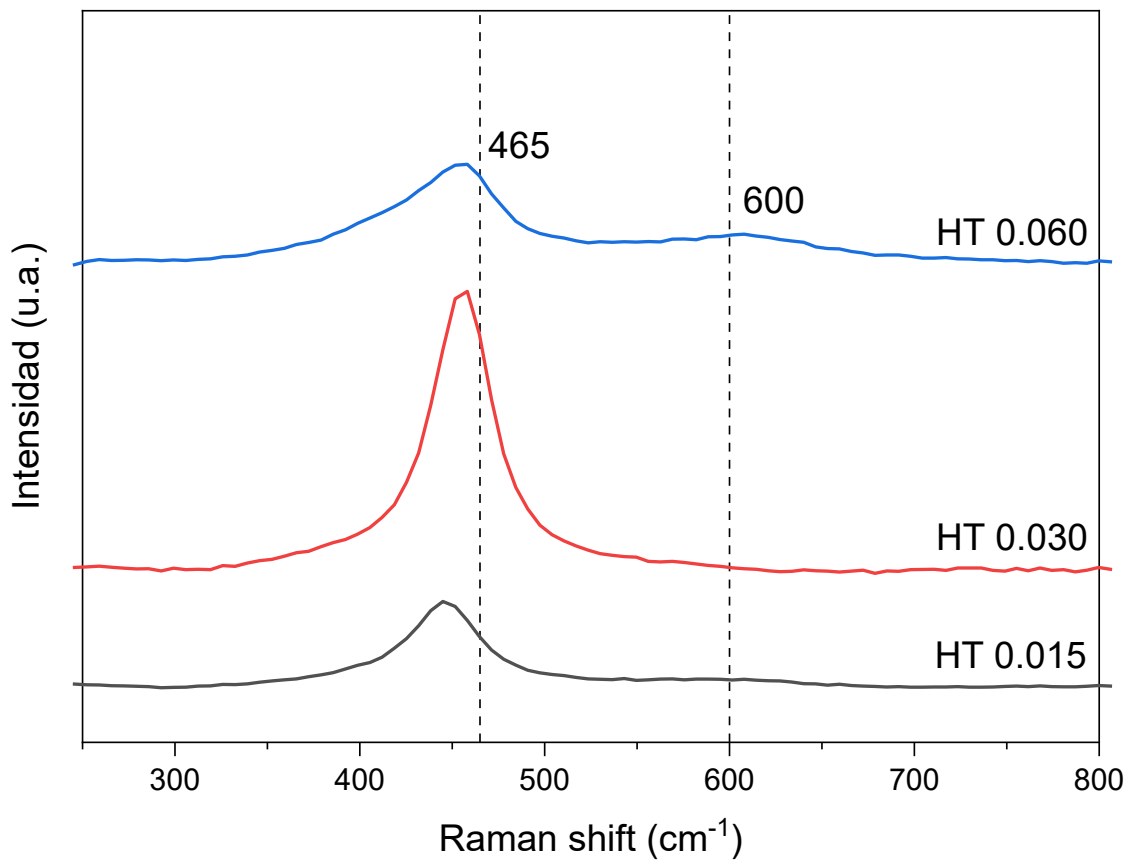


Fig. 12 Espectroscopía Raman de los monolitos preparados a diferentes concentraciones de cerio (0.015M, 0.03M Y 0.06M).

Las señales detectadas a 600 cm^{-1} usualmente se asignan a la presencia de vacancias de oxígeno, creadas por la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} , también puede deberse a la interacción del manganeso, en el que algunos iones de Ce^{4+} son sustituidos por iones Mn^{4+} generando la aparición de las vacancias de oxígeno¹¹⁵, acorde a publicaciones previas 9,11 la relación entre las intensidades de las señales a 600 cm^{-1} y 465 cm^{-1} (I_{600}/I_{465}) puede representar un concentración relativa de las vacancias de oxígeno, estas relaciones se presentan en la **Tabla 4**. Se puede observar que hay un incremento considerable de HT

0.015 a HT 0.060 en la concentración, mientras que en HT 0.030 no se logró detectar una señal con una intensidad apreciable, atribuido a la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} ¹¹⁵.

Tabla 4 Concentración relativa de vacancias de oxígeno.

Catalizador	Relación I_{600}/I_{465}
HT 0.015	0.14
HT 0.030	>0
HT 0.060	0.41

5.1.4 Evaluación de actividad catalítica.

La actividad catalítica de los monolitos $MnOx@CeOx$ (HT 0.015, HT 0.030 y HT 0.060) fueron evaluadas y comparadas en un primer ciclo de reacciones de oxidación del tolueno en un rango de 100-300°C. Como se puede observar en la **Fig. 13**, para los tres catalizadores la conversión aumenta conforme lo hace la temperatura. Los resultados indican que la eficiencia catalítica sigue el siguiente orden HT 0.060 > HT 0.015 > HT 0.030, misma tendencia presentada en la **Tabla 4** referente a la concentración relativa de vacancias de oxígeno, con valores de conversión máximos siguiendo en el mismo orden que el anterior 57% > 47% > 37% a la temperatura de 300°C. En la **Tabla 5**, se muestra la relación de la conversión con los parámetros del análisis de DRX y Raman. Se destaca que para el monolito HT 0.060 tiene el menor diámetro de cristal y presenta la mayor relación de concentración de vacancias de oxígeno y la mejor conversión obtenida

de tolueno, se sabe por la literatura que estas vacancias juegan un rol muy importante en las reacciones catalíticas ¹¹⁷, por lo que está estrechamente relacionado que el monolito HT 0.060 obtuviera la mayor conversión de tolueno, ya que existen mayor cantidad de sitios activos en el que se pueda llevar a cabo la reacción, caso contrario si observamos los parámetros del monolito HT 0.030 que presenta el mayor tamaño de cristal y una relación de vacancias de oxígeno de cero, y que obtuvo la menor conversión, al existir una cantidad de sitios mucho menor en el que se llevará acabo la reacción.

Tabla 5 Propiedades de los catalizadores y rendimiento en la oxidación del tolueno.

Catalizador	D (nm)	I₆₀₀/I₄₆₅	Conversión (%) @300°C
HT 0.015	15.62	0.144	47
HT 0.030	17.87	0	37
HT 0.060	8.84	0.41	57

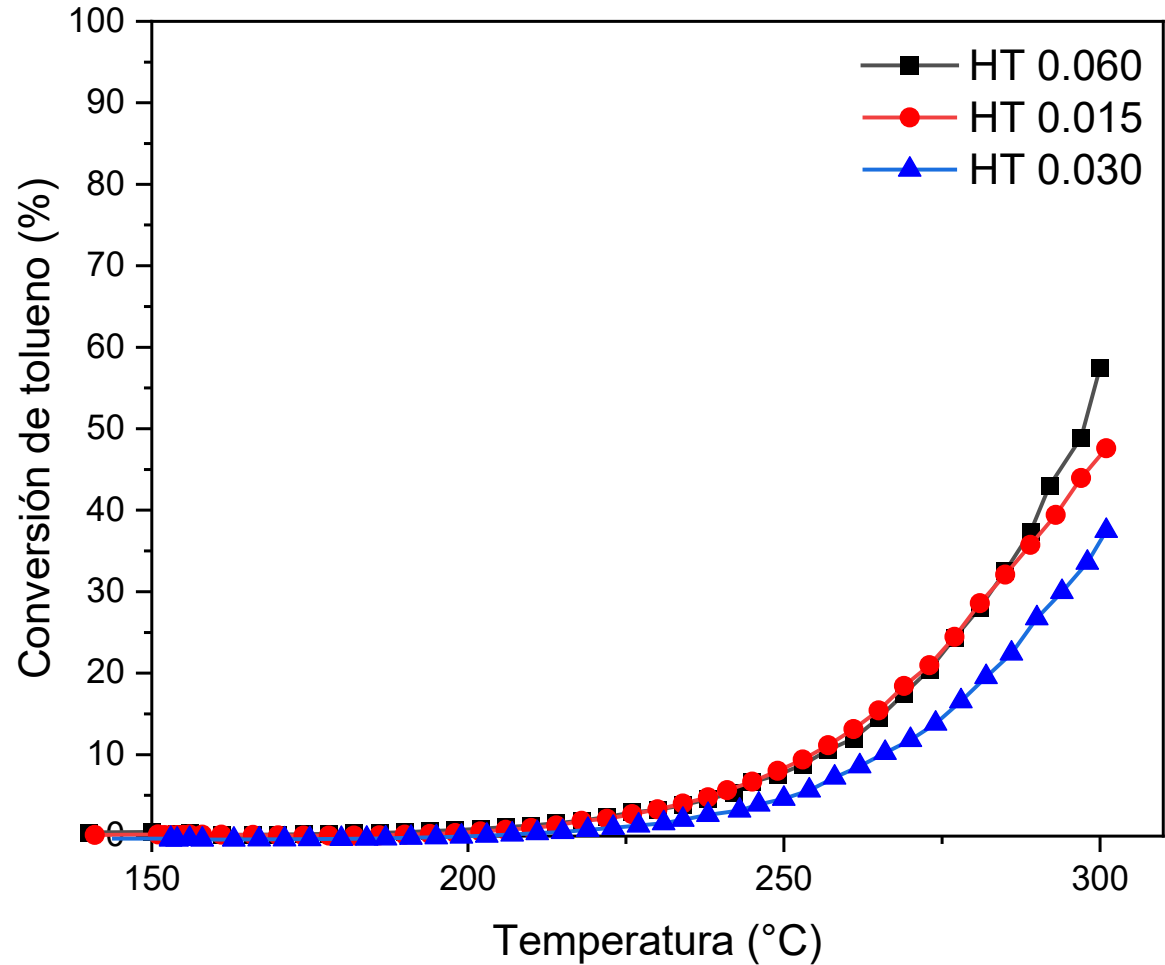
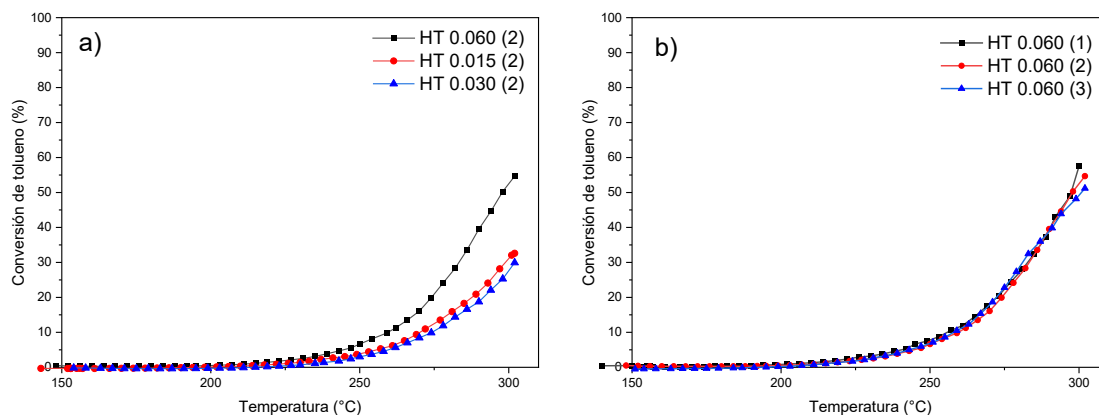


Fig. 13 Conversión de tolueno en el primer ciclo vs temperatura

En la **Fig. 14** se presentan la comparación del 2do ciclo de los monolitos a diferentes concentraciones, y la comparación entre los ciclos de cada monolito. En la **Fig. 14 (a)** se observa una disminución en la conversión máxima por parte de todos los monolitos en comparación con el primer ciclo, la conversión sigue el siguiente orden HT 0.060 (54%) > HT 0.015 (32%) > HT 0.030 (29%), estos resultados demuestran que el monolito HT 0.060 presenta una mayor estabilidad al disminuir solo 3% (57% -> 54%) entre el primer y segundo ciclo a la misma temperatura de 300°C. Como se puede apreciar en la **Fig. 14**

(b), un tercer ciclo fue realizado para comprobar la estabilidad obteniendo una conversión de 51% a 300°C, una disminución de 6% en contraste con el primer ciclo. La estabilidad y la conversión obtenidas pueden ser atribuidas a la cristalinidad de las fases presentes en el monolito y a la presencia de mayores vacancias de oxígeno disponibles para la reacción como resultado de efecto sinérgico entre el Ce y Mn y su estructura única de núcleo-coraza¹¹⁸. Así mismo de acuerdo con Zhang et al., el efecto sinérgico hace que el oxígeno estructural se regenere más rápido y que en consecuencia la generación de vacancias de oxígeno sea igual de rápido¹¹⁹, y por ende, la caída en el rendimiento de los monolitos HT 0.060 sea menor en comparación con los otros monolitos.



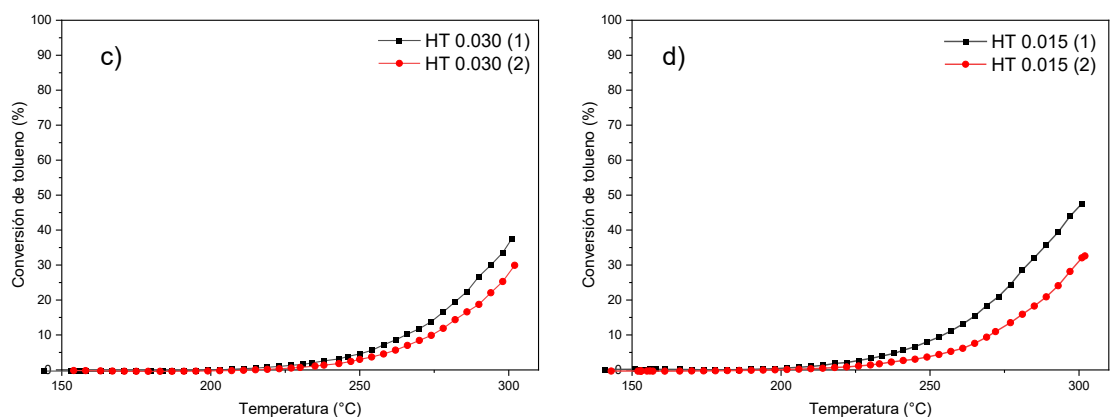


Fig. 14 a) Conversión de tolueno en función de la temperatura, 2do ciclo, b) 1, 2 y 3er ciclo de los monolitos HT 0.060, c) 1 y 2do ciclo de los monolitos HT 0.030 y d) 1 y 2do ciclo de los monolitos HT 0.015.

En contraste los rendimientos de conversión del tolueno para los catalizadores HT 0.015 y HT 0.030 presentan una disminución más notable observadas en la **Fig. 14** (c) y (d) respectivamente, para la reacción con monolitos HT 0.030 disminuye del ciclo 1 al 2 en un 8%, mientras que para la reacción con monolitos HT 0.015 disminuye un 15% del ciclo 1 al 2, ambas estando debajo del 40% de conversión después del 2 ciclo, lo que implica pobre estabilidad que puede ser atribuida a una baja resistencia a la sinterización y por la poca concentración de vacancias de oxígeno disponible en la superficie interna de los monolitos debido a la falta de interacción sinérgica del Ce y Mn.

En la **Fig. 15**, se presenta una comparación el valor de WHSV en la reacción de oxidación del tolueno, recordemos que el WHSV representa la relación entre el flujo del compuesto y la cantidad de catalizador utilizado, las gráficas anteriores presentadas se trabajaron utilizando un WHSV de 7,160 mL/g_{cat}h, en esta ocasión se probaron utilizando 5,370 mL/g_{cat}h, 7,160 mL/g_{cat}h y 7,160 mL/g_{cat}h sin cerio (que vendría siendo el monolito sin la

capa de cerio, el soporte), adicionalmente se realizó una reacción como referencia utilizando 0.1 g de catalizador de platino soportado en alúmina correspondiente al WHSV de 61,200 mL/g_{cat}h. La máxima conversión de tolueno a 186°C fue obtenida por el WHSV de 61,200 mL/g_{cat}h correspondiente al platino, un resultado esperado de acuerdo con el reportado en la literatura⁵⁰, además se sabe que los metales nobles tienen la mayor eficiencia catalítica a menores temperaturas⁶⁸. En la gráfica **Fig. 15** se observa que los monolitos de manganeso sin cerio alcanzan a una conversión máxima de 25% a 300°C, en contraste, las demás pruebas de monolitos de manganeso con la coraza de CeOx tienen conversiones mayores al 50%, presentando el siguiente orden platino (100%) > WHSV=5,370 mL/g_{cat}h (67%) > WHSV=7,160 mL/g_{cat}h (57%) > WHSV=7,160 mL/g_{cat}h (soporte, 25%).

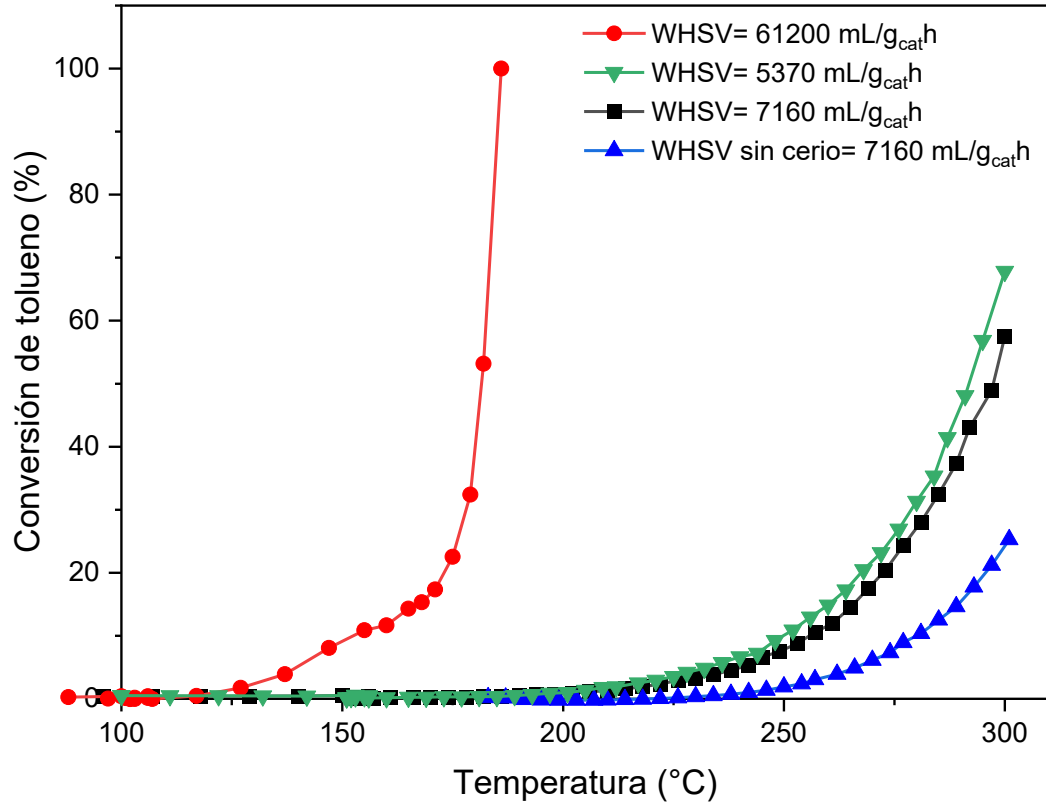


Fig. 15 Conversión de tolueno con diferentes valores de WHSV.

Este incremento observado en el valor de la conversión se le puede atribuir que al utilizar una mayor cantidad de catalizador en la reacción, incrementa la conversión del tolueno, relacionado principalmente a una mayor cantidad vacancias de oxígeno disponibles que puedan participar en la reacción de oxidación del tolueno, así mismo es importante resaltar el comportamiento positivo del efecto sinérgico que existe entre el manganeso del monolito y la coraza de cerio, en comparación con el monolito sin la capa de cerio, el cual tuvo un pobre rendimiento al intentar mitigar el tolueno.

Adicionalmente se realizó una prueba (Fig. 16) comparando el WHSV=5370 mL/g_{cat}h contra un valor similar WHSV=5370 mL/g_{cat}h agregando una pequeña cantidad de SiC a

esta última prueba con el objetivo de influir en el patrón de flujo, esperando que esta capa de SiC mejoré el contacto del contaminante con los monolitos. Observando el resultado obtenido al usar SiC se obtuvo una mejora en la conversión del tolueno pasando de 67 a 88%, un valor considerablemente atractivo en comparación con las otras pruebas realizadas. Por lo que esta modificación agregando SiC e incrementar la cantidad monolitos utilizados influye de manera positiva en la reacción estudiada.

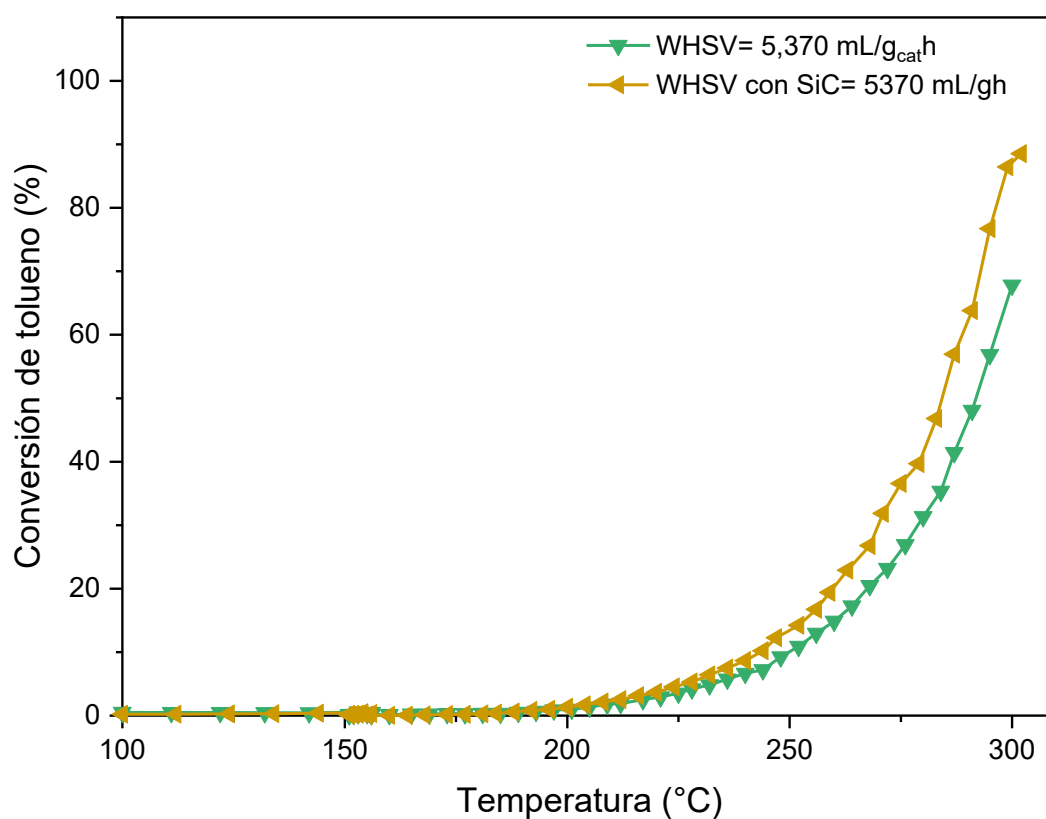


Fig. 16 Comparación entre a una reacción con $WHSV=5370 \text{ mL/g}_{cat}h$ y otra con el mismo $WHSV=5370 \text{ mL/g}_{cat}h$ agregando una capa de SiC.

5.2 Resultados obtenidos de los monolitos desarrollados por medio de la metodología 2

Con el objetivo de incrementar el rendimiento de los monolitos sin la necesidad de utilizar SiC o una mayor cantidad de estos durante la reacción, se decidió modificar el proceso de fabricación. Esta nueva metodología de fabricación consta de 4 pasos posteriores a la impresión de los monolitos, el primero es una síntesis hidrotermal utilizando un precursor de manganeso, el segundo es un tratamiento térmico convencional, el tercero, una impregnación convencional utilizando una solución de cerio y, por último, un tratamiento térmico convencional.

5.2.1 Resultados obtenidos mediante la implementación de un tratamiento hidrotermal para el núcleo de MnO_x-

El objetivo de este primer paso es implementar una estrategia para mejorar el porcentaje en masa de MnO_x sobre la superficie de los monolitos, se decidió utilizar una síntesis hidrotermal, como se observa en la **Fig. 17**, el cual consta de una autoclave que contiene la solución de manganeso, se utilizó como precursor el permanganato de potasio (KMnO₄) con una concentración de 0.060M, se colocan los monolitos dentro de la autoclave con la solución, se ajusta el pH inicial superior a 10, se coloca dentro de un horno por 7 horas a 180°C.

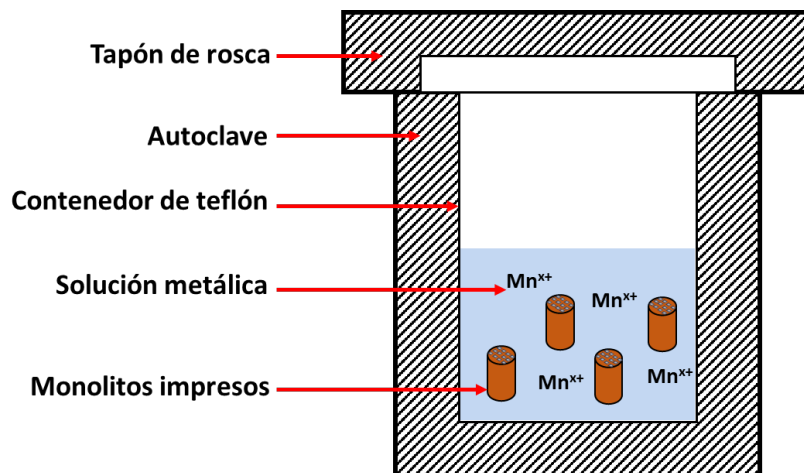


Fig. 17 Representación del sistema para la síntesis hidrotermal con el precursor de manganeso

En la **Fig. 18** se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos de los monolitos después de salir del proceso hidrotermal (HK) y un posterior tratamiento térmico a 320°C (TK). La mayoría de las señales detectadas son atribuidas a fase tetragonal del Mn_3O_4 (PDF 00-024-0734) formado por la reducción de MnO_4^- y una ligera señal de $MnOOH$ (PDF 00-024-0713), posterior al tratamiento térmico la señal de $MnOOH$ se ve reducida, y un aumento en la cristalinidad de la fase Mn_3O_4 es observado. Resultados similares fueron obtenidos por Du et al. y Ashoka et al. mientras proponían y evaluaban nuevas síntesis más amigables con el ambiente para la formación de la fase Mn_3O_4 a partir de la reducción del $KMnO_4$ ^{120,121}.

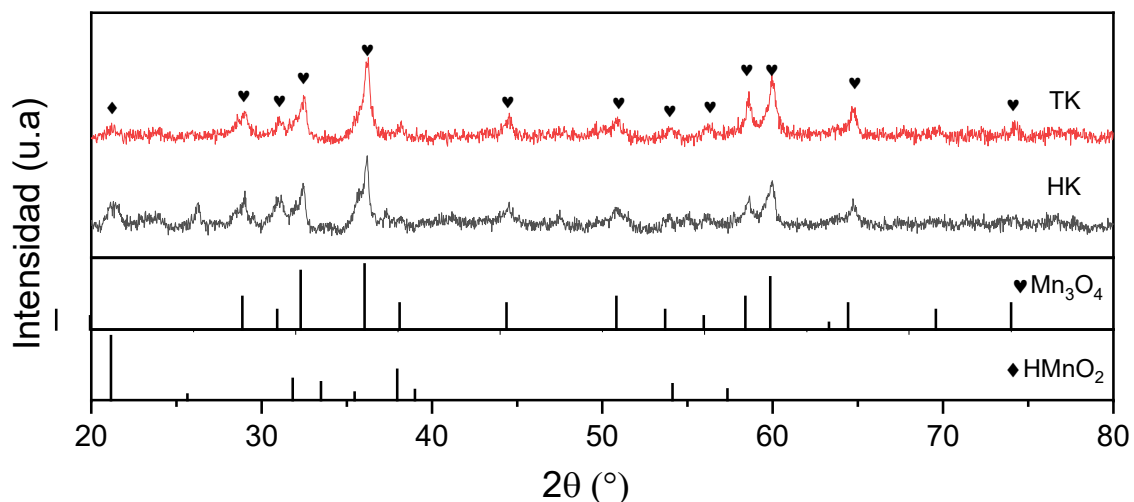


Fig. 18 Patrón de DRX de los monolitos después de la reacción de hidrotermal con KMnO_4 A 180°C por 7 horas y un tratamiento térmico a 320°C .

La morfología obtenida de la fase Mn_3O_4 fue observada por SEM acoplado a un análisis elemental (**Fig. 19**), a partir de estas imágenes podemos afirmar que se formaron nano alambres de Mn_3O_4 distribuidos sobre la superficie del monolito, en la siguiente figura se presentan las morfologías captadas a diferentes magnificaciones de monolitos obtenidos después de la reacción hidrotermal con KMnO_4 , en ambos casos el porcentaje de manganeso incremento del 1.2% que se tenía previamente en los monolitos con la metodología 1, a hasta un 22%, cabe aclarar que todavía no se ha formado la capa de CeO_x , lo que puede influenciar en este porcentaje, sin embargo, el haber obtenido esta morfología y esta cantidad de MnO_x sobre la superficie del monolito, podría significar una mejoría en las propiedades catalíticas del monolito final con la estructura núcleo-coraza. Morfologías similares fueron observadas por Lee et al. y Qui et al. al usar como precursor KMnO_4 en un sistema hidrotermal a condiciones de temperatura superiores a los 120°C y tiempos de reacción mayor a las 4 horas, en el caso de Lee et al., fueron

capaces de desarrollar esta morfología sobre la superficie de hojas de grafeno durante la reacción^{122,123}.

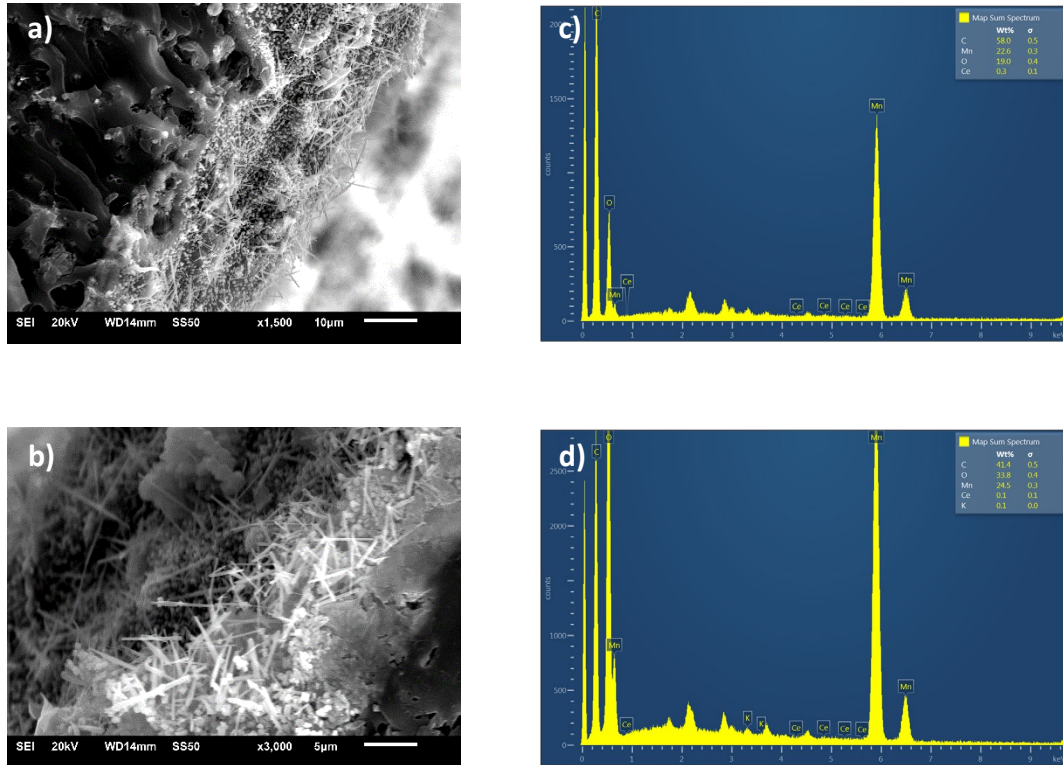


Fig. 19 a) Imagen SEM con magnificación a 1500x de Mn₃O₄, b) magnificación a 3000x, c-d) porcentaje en masa de las figuras adyacentes.

En la **Fig. 20** se muestran imágenes similares de la superficie del monolito después de haber pasado por el proceso hidrotérmal y el tratamiento térmico a 320°C. Como se puede observar en ambas imágenes, cada una a diferente magnificación se mantiene la morfología de alambres de la fase Mn₃O₄ a lo largo de toda la superficie con una ligera disminución del porcentaje de masa del manganeso a 20% acorde a los resultados del EDS. Como se mencionó con anterioridad, esta morfología de nanoalambres supondría

una característica positiva estrechamente relacionada al rendimiento catalítico de los monolitos durante la reacción de oxidación.

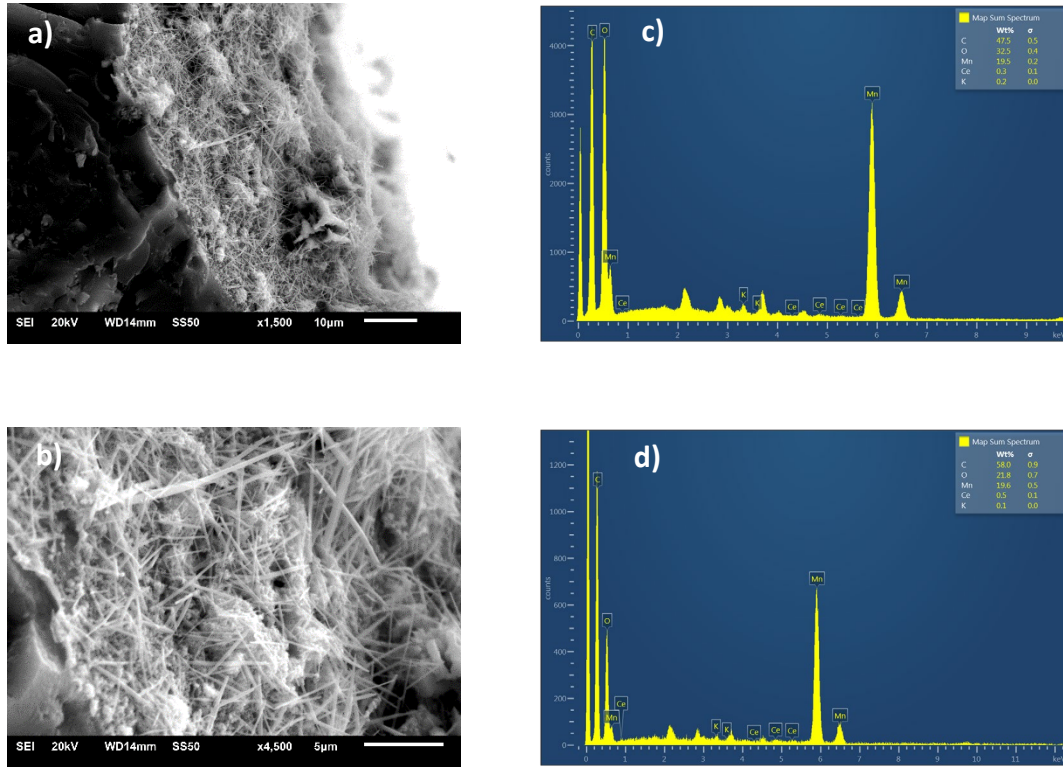


Fig. 20 Imagen SEM con magnificación a 1500x de Mn₃O₄, b) magnificación a 4500x, c-d) porcentaje en masa de las figuras adyacentes.

5.2.2 Impregnación de CeO_x sobre MnO_x obtenido mediante tratamiento hidrotérmal

La siguiente etapa es la formación de la capa de cerio sobre los monolitos procedentes del paso anterior, como primera estrategia se decidió utilizar otra síntesis hidrotérmal con una solución de cerio, se mantuvieron las mismas condiciones de tiempo (18 horas), temperatura (180°C) y el mejor valor de concentración de la solución de cerio (0.06M). Sin embargo, como se puede observar en la Fig. 21, debido a las condiciones generadas

dentro de la autoclave, gran parte de los nanoalambres que se habían formado en el paso anterior se perdieron, por lo que teníamos una estructura en los monolitos con la nueva metodología muy similar a los monolitos a la metodología 1.

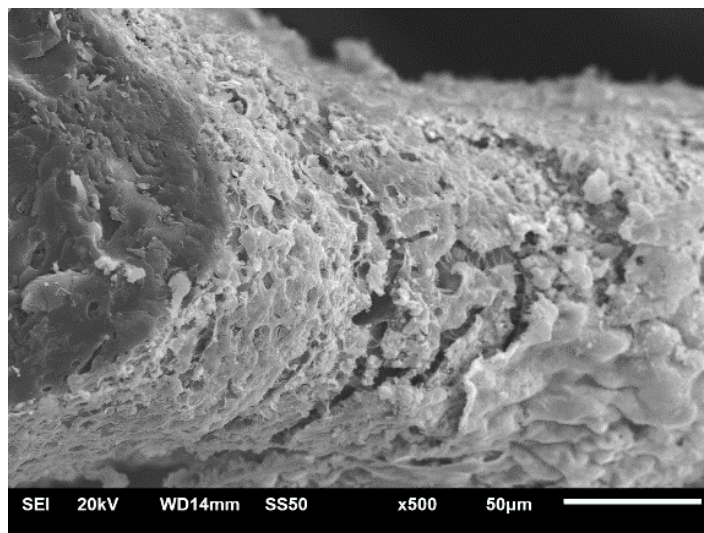


Fig. 21 Imagen de un monolito después de la reacción hidrotermal con la solución de cerio.

Por tal motivo, para mantener los nanoalambres de Mn_3O_4 sobre el monolito, se decidió utilizar una impregnación convencional con una solución de cerio como se representa en la **Fig. 22**, probando dos concentraciones diferentes, a 0.06M y 0.045M, a temperatura ambiente, un pH dentro del rango de 8-8.5 y con agitación constante durante 3 horas, por último, un tratamiento térmico con la misma rampa de calentamiento que en los pasos anteriores.

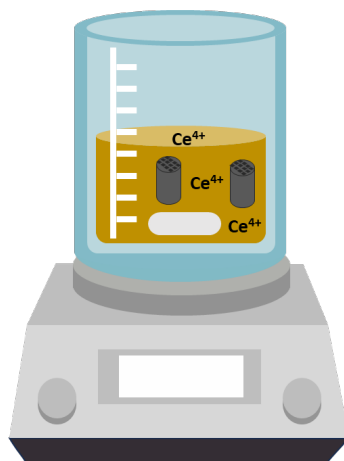


Fig. 22 Esquema de la impregnación convencional

En la **Fig. 23**, se presenta una comparación del patrón de DRX de las muestras resultantes de la impregnación a 0.045 (IMP 0.045) y 0.06M (IMP 0.060) ya tratadas térmicamente y los monolitos que fueron sometidos a la reacción hidrotérmica de cerio (HT 0.045 y HT 0.06), en las 4 muestras se identifican 5 señales a 28.4 , 32.9 , 47.2 , 56.1 y 76.3 atribuidas a la fase cúbica de CeO_2 (PDF 01-080-5548), adicionalmente, se detectaron 2 señales en 2θ a 27.5 y 54.6° atribuidas a la fase cúbica de Ce_2O_3 (PDF 01-082-5921) en los monolitos sometidos al proceso hidrotérmico. Finalmente se identifican señales en 2θ a 32.3 y 36.0° correspondiente a la fase tetragonal del Mn_3O_4 (PDF 00-024-0734) en la muestra HT 0.060, para la muestra HT 0.045 y IMP 0.045 se identifican señales adicionales de la fase Mn_3O_{4n} en 2θ a 59.84° , 63.1° y 64.65° , que para ambos casos desaparecen cuando incrementamos la concentración de 0.045 a 0.06M.

Se observa una clara diferencia en la cristalinidad entre ambos procesos de formación de la coraza del cerio, debido a la naturaleza del método utilizado, durante la reacción

hidrotermal ocurre un una reacción de cristalización de CeO_x sobre la superficie externa de los monolitos, mientras que en la impregnación convencional se depositan los cristales de CeO_x mediante el contacto físico continuo de la solución con la superficie de los monolitos sin la necesidad de que ocurra una reacción ^{124,125}.

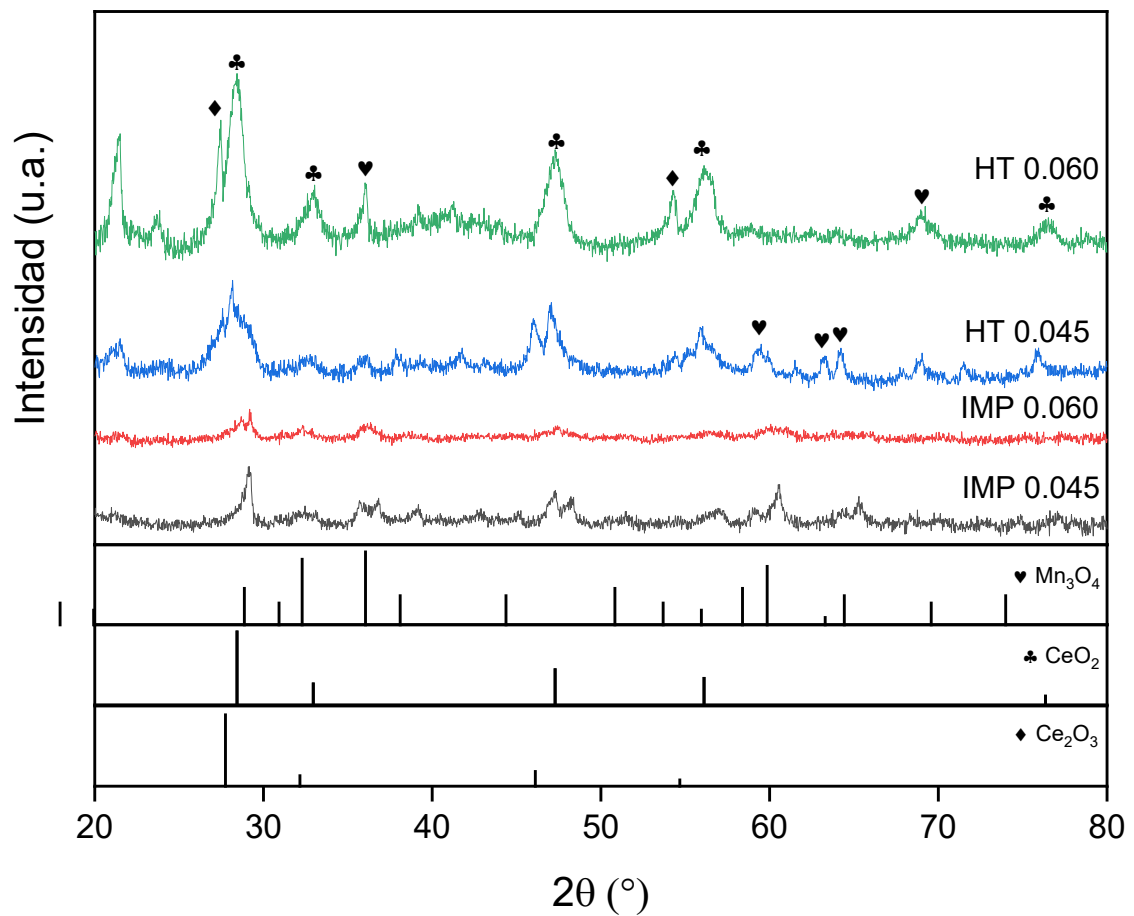


Fig. 23 Comparación en los patrones de DRX de monolitos sometidos a una reacción hidrotermal de cerio y monolitos sometidos a una impregnación sencilla en una solución de cerio 0.045M y 0.06M.

En la **Tabla 6**, se muestran los tamaños de cristal calculados a partir de la ecuación de Scherrer y el parámetro estructural de cada muestra. La disminución en el valor del

parámetro estructural se debe a la posible sustitución de especies de Ce^{n+} por especies de Mn^{n+} . Lo cual es consistente con los resultados en los que una parte de las especies de manganeso entran la estructura de la red del CeO_2 y generan una contracción de la celda unitaria^{126,127}. Para el caso del HT 0.045 en donde el parámetro estructural se incrementa, es posible que las especies de Mn^{n+} se presenten como defectos intersticiales provocando un agrandamiento de la celda unitaria. Este agrandamiento de la celda también pudiera deberse a diferencias entre radios atómicos de las especies de Ce^{3+} y Ce^{4+} .

Tabla 6 Tamaño de cristal y parámetro estructural referente a la fase cristalina CeO2

Catalizador	Tamaño (nm)	Parámetro estructural (Å)
CeO2 (80-5548)	-	5.43
HT 0.045	14.05	5.48
HT 0.060	8.84	5.42
IMP 0.045	27.71	5.38
IMP 0.060	45.65	5.39

En la **Fig. 24** se presentan las imágenes obtenidas mediante SEM de los monolitos y su respectivo análisis elemental. De color amarillo se representa el elemento del cerio, el cual recubre toda la superficie del monolito, resultado que está en concordancia con los patrones obtenidos del DRX, en el que las señales observadas con mayor intensidad corresponden a la fase cúbica CeO_2 , adicionalmente, podemos observar en los incisos (c-d) y (g-h) de la **Fig. 24** imágenes con mayor magnificación una capa de CeO_x sobre los nanoalambres de Mn_3O_4 formados previamente en el paso anterior, lo cual nos brinda

un indicio bastante acertado de la formación de una estructura tipo-núcleo coraza (MnOx@CeOx) en los monolitos que se extiende a lo largo de toda la superficie expuesta.

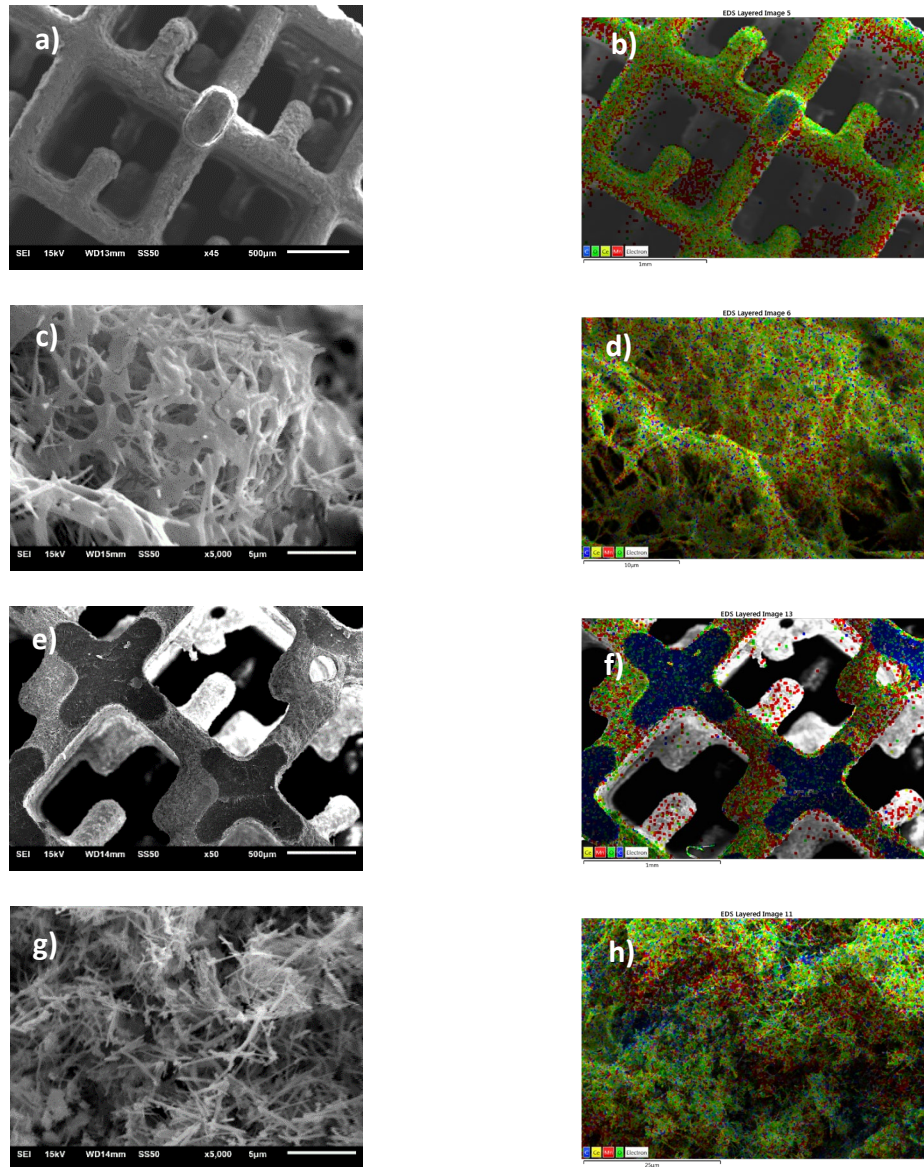


Fig. 24 Imágenes SEM y EDS de los monolitos después de la impregnación convencional y tratamiento térmico, a-d) 0.045M y e-h) 0.060M.

En la **Fig. 25** se muestran los resultados de la espectroscopia de Raman de los monolitos preparados mediante una impregnación convencional y la reacción hidrotérmal a 0.045M y 0.060M. En esta Fig. se observa una señal cerca de los 460 cm^{-1} correspondientes al modo F_{2g} fluorita, otra señal más débil cerca de los 600 cm^{-1} , que representa el modo de defecto inducido (modo D)¹¹³ que solo se alcanza a detectar en el monolito sometido a la reacción hidrotérmal con una solución de 0.060 M de cerio, y una última señal a 630 cm^{-1} , que corresponde al modo de vibracional simétrico de estiramiento del enlace Mn-O. Sin embargo, las señales de Raman a 465 cm^{-1} presentan un cambio descendiente en el valor de la longitud de Raman para tres de los cuatro monolitos, que está estrechamente relacionado con la presencia de las vacancias de oxígeno y con la difusión de los iones del manganeso a la estructura del CeO_2 durante el tratamiento térmico debido al contacto cercano de las especies de cerio y manganeso. El cual es consistente con los resultados de DRX en el que existe una contracción de la celda unitaria^{114,128}.

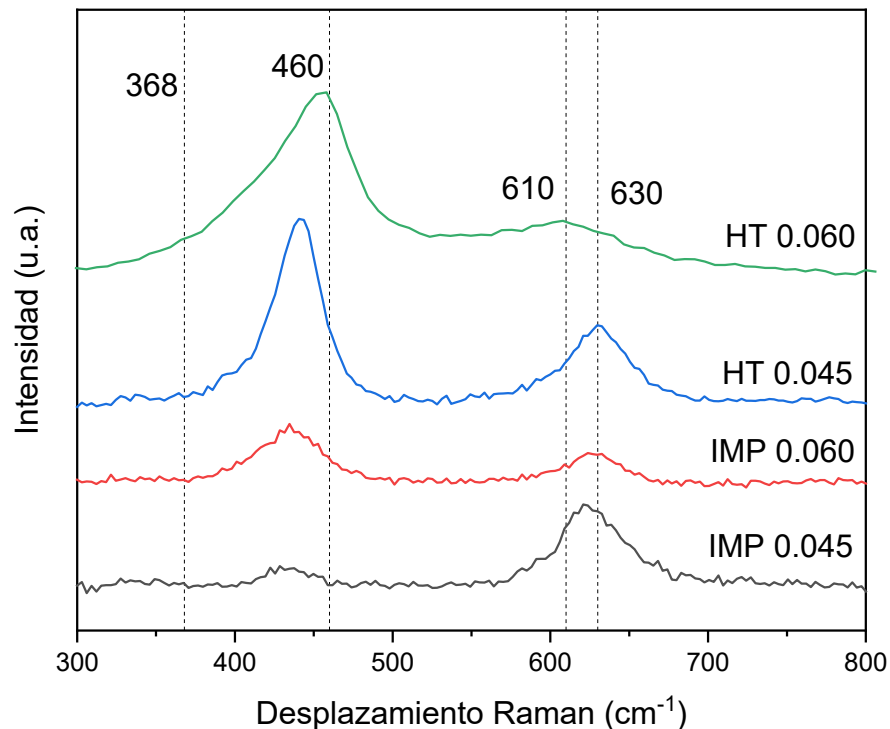
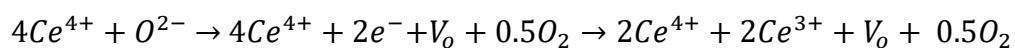


Fig. 25 Patrones de espectroscopia Raman de monolitos impregnados a 0.045M y 0.06M y monolitos sometidos a la reacción hidrotermal a 0.045M y 0.060M.

Las especies superficiales del catalizador pueden afectar significativamente el rendimiento durante las reacciones de catálisis heterogénea (sólido – gas). Es por este motivo que la técnica de espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS) fue utilizada con la finalidad de evaluar las diferentes especies, particularmente de Mn y Ce existentes en la superficie de los catalizadores identificados como HT 0.045 e IMP 0.045, debido a cuestiones de disponibilidad de equipo, tiempo y gasto económico, se decidió realizar el análisis solo a estas dos muestras, antes y después de la reacción, los espectros de los elementos se muestran en la **Fig. 26**. El espectro del XPS del Ce 3d muestra dos principales energías del fotón, Ce 3d_{3/2} etiquetado como *u* y Ce 3d_{5/2} etiquetado como *v*. Al momento de realizar la deconvolución del espectro se logra observar la identificación

de 8 picos, a 882.7(v), 885.4(v₁), 889.2(v₂), 898.6(v₃), 901.3(u), 903.3(u₁), 907.5(u₂) y 916.9(u₃). Las señales v₁ y u₁ son resultado de la presencia Ce³⁺, el resto de las señales son atribuidas al Ce⁴⁺¹¹⁹. Estos resultados confirman la coexistencia del Ce³⁺ y Ce⁴⁺ en la superficie de los catalizadores MnOx@CeOx, estos resultados concuerdan con la presencia de la fase Ce₂O₃ detectada en DRX. Similarmente una vez que aparece el Ce³⁺ para mantener un balance en la carga electrostática se generan las vacancias de la manera siguiente:



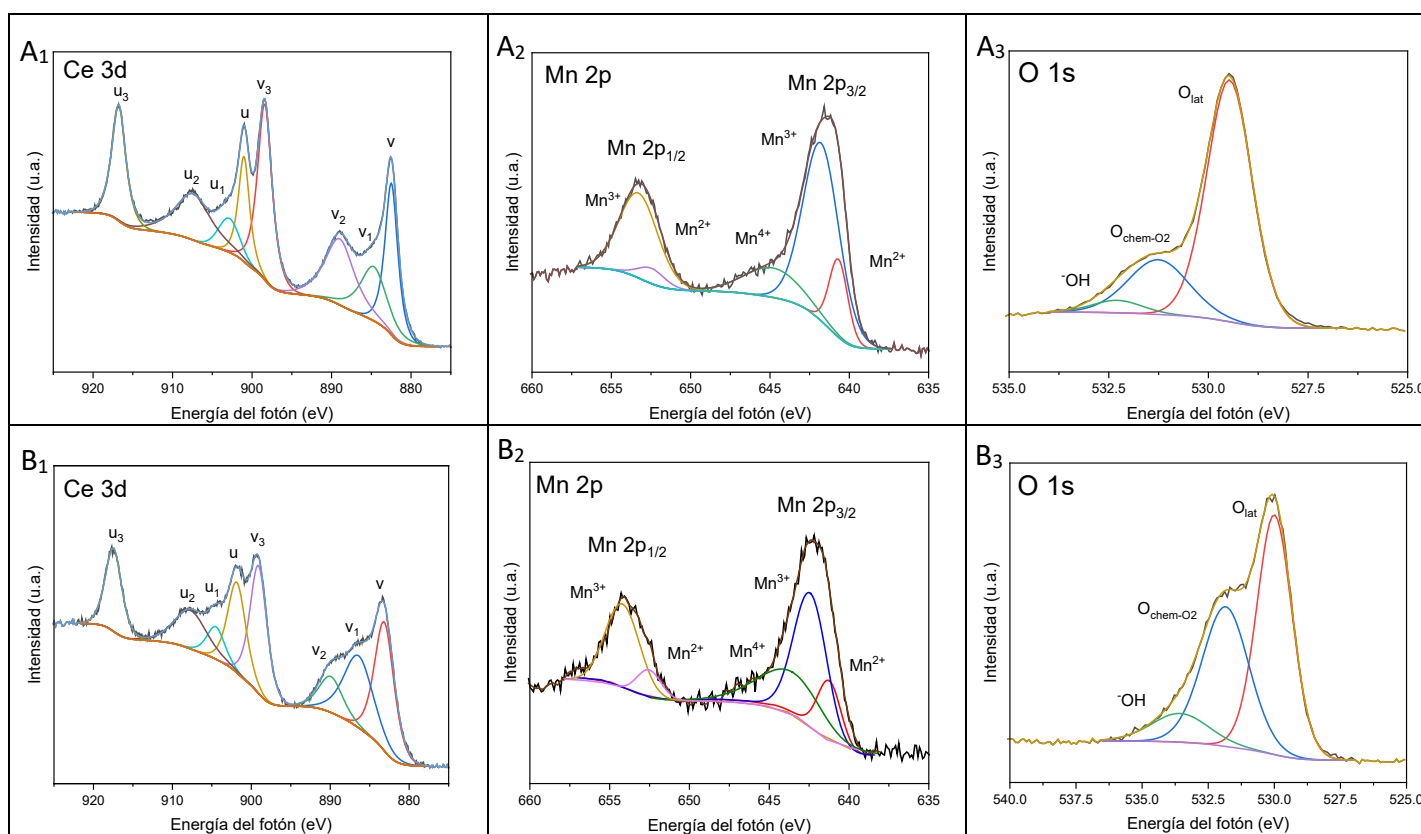
Donde *V_o* representa las vacancias de oxígeno, lo que implica que al incrementar los valores de la relación Ce³⁺/Ce⁴⁺ sugiere una mayor concentración de vacancias de oxígeno. Como se observa en la **Tabla 7**, entre los monolitos HT 0.045 A e IMP 0.045 A (antes de la reacción) HT 0.045 tiene una mayor relación Ce³⁺/Ce⁴⁺. Sin embargo, en ambas muestras, el valor de esta relación se incrementó para las muestras identificadas como después de la reacción, lo que sugiere una reducción del Ce⁴⁺ durante la reacción de oxidación del tolueno como se esperaba. Un comportamiento similar fue observado por Zou et al., que trabajaron con un composito CuO/CeO₂ en la oxidación de CO, posiblemente debido a la interacción del Ce⁴⁺ con las especies de Mn durante los procesos redox que se presentan en la interfase MnOx@CeOx mientras se lleva a cabo la reacción de oxidación¹²⁹.

Tabla 7 Relación superficial molar de diferentes elementos a partir del XPS

Catalizador	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	O _{ads} /O _{lat}
HT 0.045 A*	0.19	3.76	0.36
HT 0.045 D**	0.28	4.20	0.97
IMP 0.045 A*	0.15	2.15	0.59
IMP 0.045 D**	0.18	2.14	0.82

*A, monolitos antes de la reacción

**D, monolitos después de la reacción



C₁

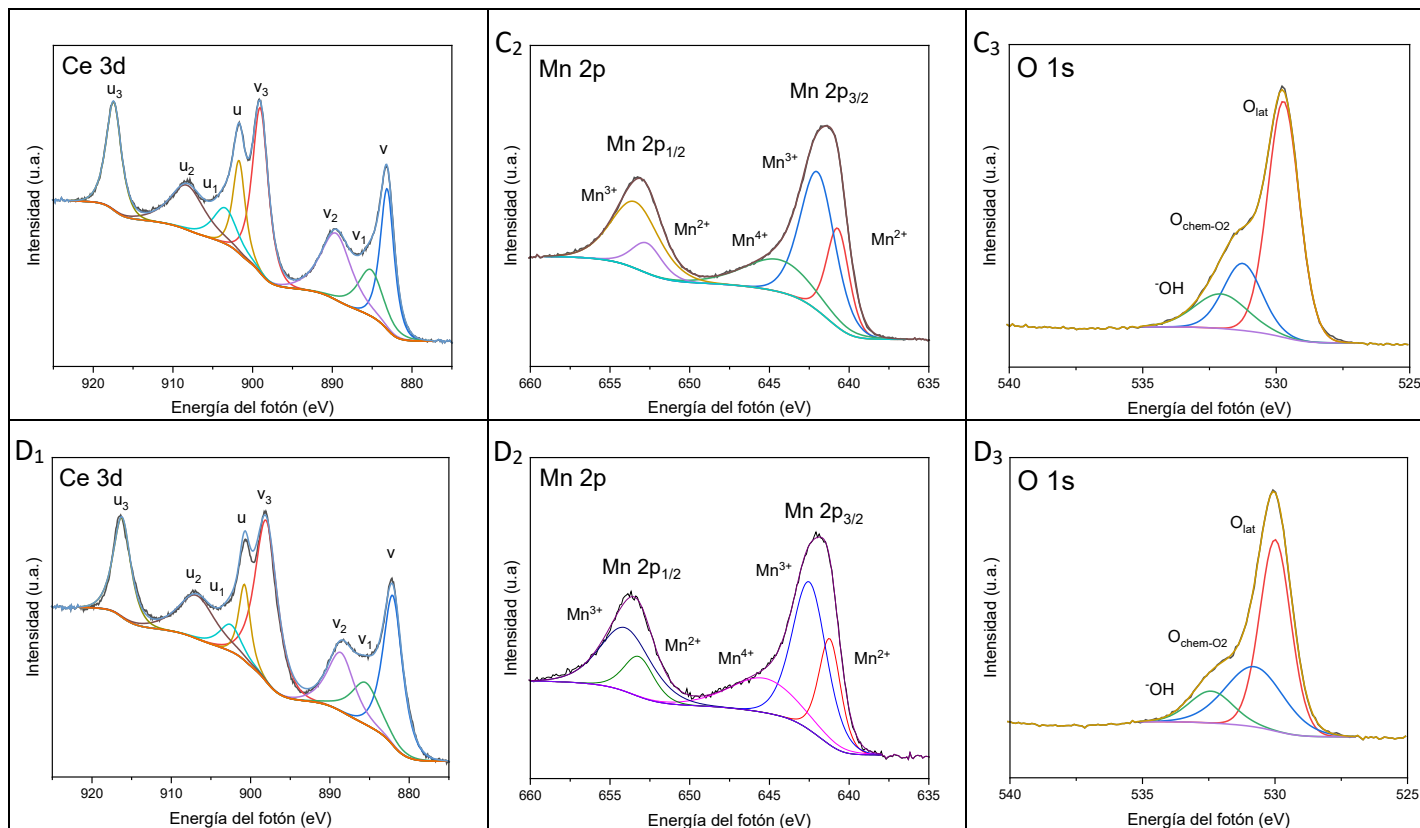


Fig. 26 Espectros de los catalizadores (1) Ce 3d, (2) Mn 2p, (3) O 1s. (A) HT 0.045 A, (B) HT 0.045 D, (C) IMP 0.045 A y (D) IMP 0.045 D.

Los espectros de XPS Mn2p (**Fig. 26**) pueden ser separados en dos señales principales, la Mn 2p_{1/2} y la Mn 2p_{3/2}, patrón que presentan todas las muestras¹³⁰. Estas dos señales se observan claramente en 653.29 eV para Mn 2p_{1/2} y en 641.78 eV para Mn 2p_{3/2}, la diferencia de energía entre estas dos es de aproximadamente de 11.5 eV, lo que coincide con trabajos anteriores relacionados a Mn₃O₄^{131,132} y que está en concordancia con la fase principal de Mn obtenida en los resultados de DRX. Se realizó una deconvolución del espectro característico Mn 2p_{3/2}, que permitió identificar 3 señales a 640.86 eV, 642.08 eV y 644.84 eV asignados a Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺ respectivamente¹³³. La aparición de la

especie Mn^{4+} puede deberse a una oxidación de la superficie de las muestras. Cuanto mayor sea el valor de la relación Mn^{3+}/Mn^{4+} a menudo implica una cantidad mayor de vacancias oxígeno¹¹⁹.

Es importante destacar en la **Fig. 27**, el ΔMn 3S de las muestras sigue el siguiente orden $IMP\ 0.045\ A\ (5.7) > HT\ 0.045\ A\ (5.6) > IMP\ 0.045\ D\ (5.4) > HT\ 0.045\ D\ (5.3)$. Cuanto mayor sea el valor de la separación de las señales de Mn 3s, más especies Mn^{3+} existirán sobre la superficie, lo que concuerda con la relación de Mn^{3+}/Mn^{4+} , que en todas las muestras es superior a 1, demostrando así la dominancia de la especie Mn^{3+} sobre los catalizadores lo cual concuerda con la identificación de la fase cristalina Mn_3O_4 identificada por la técnica de DRX. Adicionalmente la existencia de esta especie de manganeso puede conducir a generar propiedades redox superiores y un mejor rendimiento catalítico, tal como se observará en los resultados experimentales.

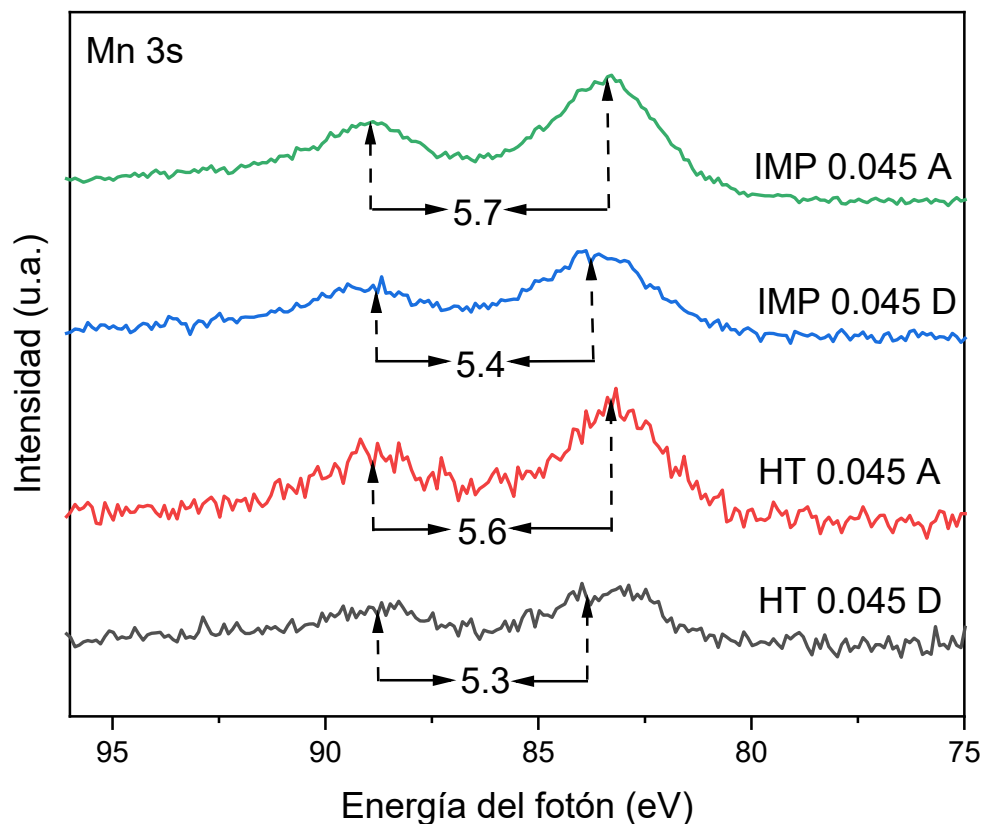


Fig. 27 Espectro Mn 3s de XPS

Adicionalmente, para cada muestra analizada para O 1s y posterior a la deconvolución, tres especies de oxígeno fueron observadas aproximadamente a 529.8 eV, 531.2 eV y 532.6 eV, mostrados en la **Fig 26**. La señal cerca de 529.8 eV corresponde al oxígeno estructural (O_{lat}), y las otras dos señales entre 530-532 eV son asignadas a especies de oxígeno químicas o físicamente adsorbidas superficialmente (O_{ads}), como grupos hidroxilos ($^{\cdot}OH$), H_2O , $C=O$ y $C-O$ ^{118,119}. La relación entre el O_{ads} y el O_{lat} representa indirectamente la presencia de las vacancias de oxígeno y por lo tanto una mayor cantidad de sitios reactivos, por lo que entre mayor sea el valor de O_{ads}/O_{lat} podría sugerir un mayor rendimiento catalítico, como se demostrará en la sección siguiente.

5.2.3 Evaluación catalítica

El rendimiento catalítico de los monolitos desarrollados en el presente trabajo durante la reacción de oxidación de tolueno fue evaluado en un sistema de flujo continuo desde temperatura ambiente hasta 300°C. Los resultados se muestran en la **Fig. 28**. El monolito que presentó los menores porcentajes de conversión es el identificado como Monolith (sin CeO_x) el cual se caracteriza porque únicamente se le realizó un tratamiento térmico, y el cual alcanza una conversión del 25% atribuido al manganeso que se incluyó en la resina antes de la impresión con un porcentaje en peso del 1%. Los monolitos que presentaron un ligero incremento en actividad catalítica fueron aquellos sometidos a un tratamiento hidrotermal en una solución de cerio a 0.060 M acompañada de un tratamiento térmico adicional y que permitió la impregnación de CeO_x. Como se observa en la **Fig. 28** estos monolitos identificados como f) presentaron una mayor actividad catalítica que el monolito solo identificado como g). Este comportamiento se atribuye a las propiedades intrínsecas del cerio, y como se ha demostrado en varias ocasiones, el cerio tiene la capacidad de oxidar contaminantes atmosféricos sin la necesidad de tener compuestos que promuevan sus propiedades^{65,69,106}. Por otro lado, la muestra identificada como e) es el comportamiento de monolitos impresos sometidos a la reacción hidrotermal con el precursor KMnO₄ que permita la impregnación de MnO_x acompañada de un tratamiento térmico, estos monolitos, a pesar de no haber agregado una concentración de CeO_x, alcanzaron un sorprendente valor de 54% de conversión, mayor por 4 unidades que los monolitos sometidos a un tratamiento hidrotermal de

cerio 0.045M (Fig. 28c) con manganeso incorporado en la resina. Debido a lo anterior es posible sugerir que se obtuvo un alcance mayor debido a la morfología obtenida de nanoalambres mediante el hidrotérmal KMnO_4 observada en los resultados de SEM previamente discutidos, lo que podría generar una mayor área superficial, sin embargo falta realizar esta prueba a todas las muestras para comprobar esta suposición, por el contrario los monolitos HT 0.045 tuvieron un comportamiento inicial mucho mejor que los monolitos MnOx y ligeramente mejor que los monolitos HT 0.060 durante el transcurso de la reacción, pero que sin embargo cercano a los 300°C los monolitos HT 0.060 logran superar el grado de conversión alcanzado por los monolitos HT 0.045.

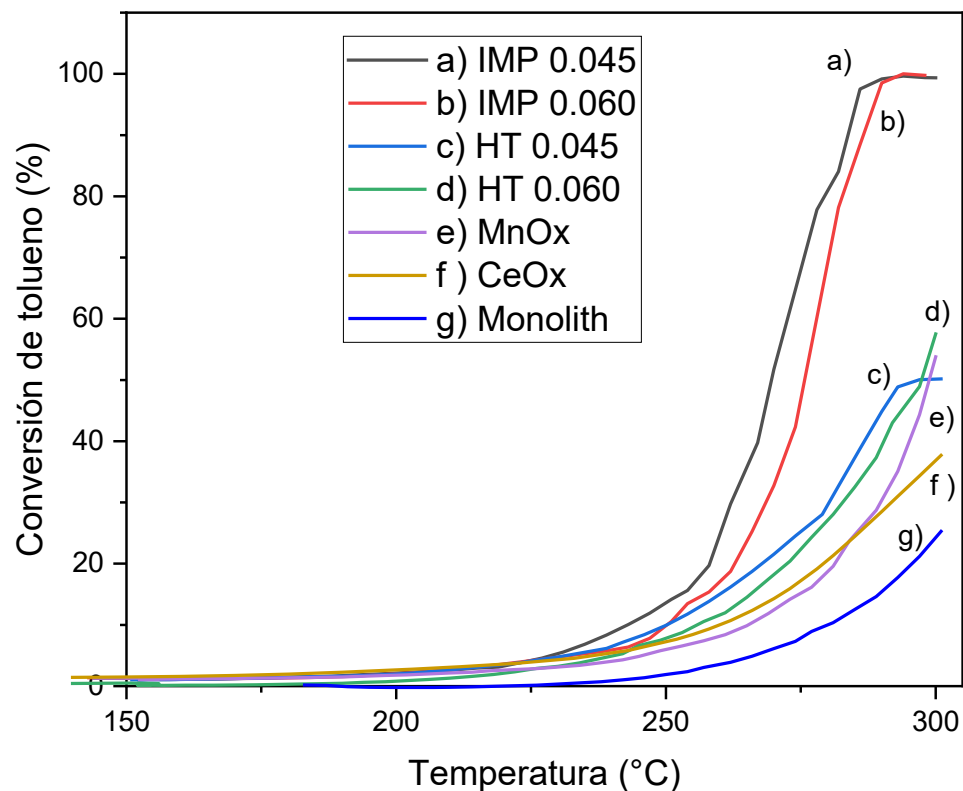


Fig. 28 Comparación del rendimiento catalítico de los monolitos fabricados y sometidos a diferentes métodos de preparación y concentraciones de cerio.

Para los incisos a) y b) que representan el comportamiento de los monolitos sometidos a la reacción hidrotérmal de KMnO_4 y a la impregnación convencional con la solución de cerio 0.045M y 0.06M (IMP 0.045 e IMP 0.060), ambos siendo superiores contra sus contrapartes HT 0.045 y HT 0.060, y obviamente contra los monolitos CeOx y MnOx. El incremento significativo de la actividad catalítica puede ser atribuido justamente a la interacción entre las especies de manganeso y cerio, lo que promueve la generación de más especies de oxígeno reactivas, fundamentales para la oxidación del tolueno, demostrado con los resultados del XPS, en el que los monolitos IMP 0.045 mostraron una relación mayor de $O_{\text{ads}}/O_{\text{lat}}$ de 0.59 contra el 0.36 obtenido por los monolitos HT 0.045, adicionalmente el porcentaje de manganeso en la superficie en los monolitos IMP XXX incremento más de 20 veces en contraste con los monolitos HT XXX, que permite una mayor área de contacto entre las especies de manganeso y cerio y por ende una interacción mayor, lo que da paso a formación de estructura núcleo-coraza, aprovechando las ventajas de la interacción entre estos dos compuestos.

Aunque ambos comportamientos catalíticos de los monolitos IMP 0.045 e IMP 0.060 alcanzan el 100% de conversión de tolueno, los monolitos IMP 0.045 convierten a menor temperatura, en la **Tabla 8** se presenta una comparativa de las $T_{90\%}$ y $T_{50\%}$. La diferencia entre ambas es de aproximadamente 3-7 grados, lo que representa un ahorro energético y económico el no tener que adquirir esa gradiente de energía, además una disminución en el consumo de recursos para la fabricación de los monolitos con estructura núcleo

IMP 0.045, por lo que en términos de rendimiento catalítico y cuidado ambiental los monolitos IMP 0.045 resultan ser la mejor opción.

Tabla 8 Comparativa entre las temperaturas de conversión.

Catalizador	T90%	T50%
IMP 0.045	283	270
IMP 0.060	286	277

Se continuó estudiando el comportamiento catalítico de los monolitos IMP 0.045, en este caso se probaron consecutivamente 3 en ciclos de reacción, para observar si se mantenía el mismo rendimiento o si existe una disminución. En la **Fig. 29** se presentan los monolitos IMP 0.045 sometidos a 3 ciclos de reacción con tolueno, en el que se logra observar una disminución conforme pasa cada ciclo, entre el primero y el segundo se genera una caída en el rendimiento de 5%, entre el segundo y tercer ciclo la caída es del 5%, por lo que entre el primer ciclo y el tercer ciclo el rendimiento cae un 10%, adicionalmente se observa que conforme pasa cada ciclo se requiere suministrar más energía para alcanzar la máxima conversión posible, esto puede deberse a una posible sinterización del MnOx Y CeOx, lo que disminuiría el área superficial y por ende una disminución en las vacancias de oxígeno disponibles para que ocurra la reacción.

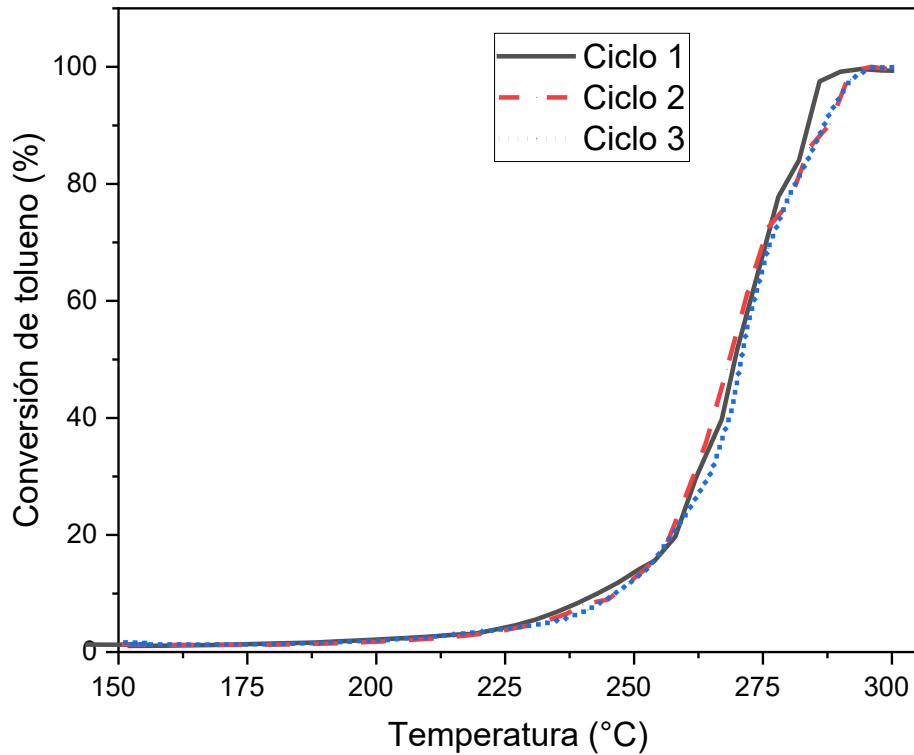


Fig. 29 Comportamiento catalítico después de 3 ciclos de reacción.

Se realizaron pruebas variando la cantidad de monolitos IMP 0.045 en la reacción del tolueno, los resultados se observan en la **Fig. 30**, estas variaciones se representan calculando la velocidad espacial del peso por horas, mejor conocido en inglés por *weight hourly space velocity* (WHSV), esta información se calcula utilizando la ecuación 3.

Ecuación 3

$$WHSV = \frac{\text{Flujo másico}}{\text{Masa de catalizador}}$$

El WHSV como se observa en la ecuación relaciona el flujo másico del contaminante, en este caso el flujo másico del tolueno con la cantidad de catalizador utilizado en la reacción. Durante nuestras pruebas el flujo del tolueno se fijó como constante, y se cambió la cantidad de monolitos utilizados, obteniendo los valores de WHSV mostrados

en la **Fig. 30** para cada prueba realizada. Al disminuir la cantidad de monolitos utilizados obtenemos un valor de WHSV de $10,740 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, al incrementar los monolitos utilizados pasamos a un valor de $7,160 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e incrementar aún más la cantidad de monolitos utilizados, obtenemos un valor de $5,360 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

A partir de la gráfica podemos concluir que disminuir la cantidad de monolitos para la reacción requerirá de una mayor temperatura para alcanzar el 100% de conversión, significaría un suministro mayor de energía para controlar la emisión de este contaminante. Utilizar una mayor cantidad de monolitos genera una disminución de la temperatura a la cual se puede alcanzar el 100% e incrementar más la cantidad, no causa mucha diferencia en el rendimiento, por lo que se podría considerar que se estaría desperdiciando recursos, si con menos obtenemos unos resultados similares. Esta diferencia se puede explicar primeramente que, al tener menos masa de catalizador, existen menos sitios o vacancias disponibles para la reacción, en consecuencia, observamos ese aumento de temperatura para el $\text{WHSV} = 10,470 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, por el contrario, una excesiva cantidad de catalizador causa que muchos de los sitios o vacancias no se estén aprovechando, en dado caso se estarían desperdiciando recursos. Por lo que es importante identificar la cantidad adecuada de monolitos para obtener el menor suministro de energía, sin desaprovechar los recursos invertidos en la fabricación de los catalizadores.

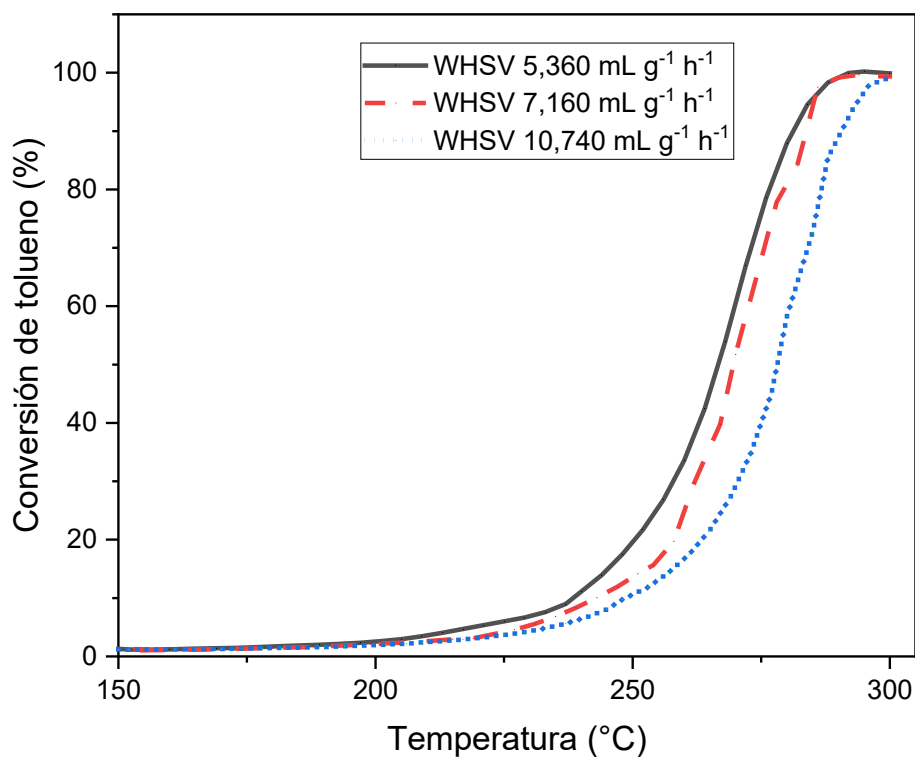


Fig. 30 Variación del WHSV en la reacción catalítica del tolueno utilizando la muestra identificada como IMP 0.045 M.

Otra prueba realizada hacia los monolitos consistió en someterlos a un cambio en la concentración en la atmósfera de oxígeno pasando de una atmósfera que consistía en 20% de O_2 en N_2 al 3% O_2 en N_2 , resultados que se pueden observar en la **Fig. 31**. Podemos observar que al disminuir la presión parcial se requiere de un suministro mayor de energía para la conversión total del tolueno. A pesar de alcanzar los 300°C no se alcanzó la conversión del 100% utilizando una concentración de 3%, esto puede deberse a las condiciones no estequiométricas dentro del reactor.

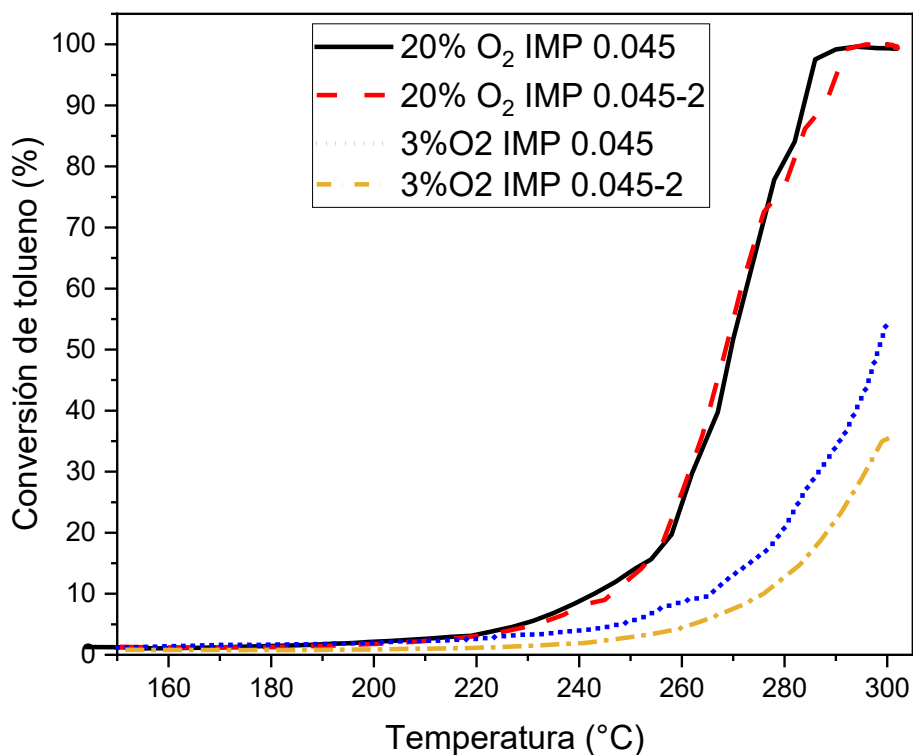


Fig. 31 Reacción de tolueno a diferentes presiones parciales

Para estimar la energía de activación y el factor pre exponencial aparente de los monolitos con mejor actividad catalítica (IMP 0.045), se llevó a cabo el cálculo de la ecuación de Arrhenius, sin embargo, primeramente, es necesario realizar pruebas bajo condiciones isotérmicas, con el objetivo de determinar con más precisión las temperaturas correspondientes al grado de conversión de tolueno al 90%, 75% y 50%, lo que da como resultado la gráfica mostrada en la **Fig. 32** y, los datos obtenidos por medio de los cálculos de dicha Fig. se muestran en la **Tabla 9**.

Tabla 9 Rendimiento catalítico y análisis cinético para la oxidación del tolueno y comparativa contra la literatura

Catalizador	T ₅₀ (°C)	T ₇₅ (°C)	T ₉₀ (°C)	Ea (kJ mol ⁻¹)	Ln A	Ref.
IMP 0.045	270	277	286	91.08	9.29	Este trabajo
MnOx/LaMnO ₃	244	-	253	80.9		88
OMCo ₃ O ₄ @SiO ₂ -M	276	-	324	96.4		100
Co ₃ O ₄ -Al	313	-	322	158		134
2%Pd/h-Al@4CMO	122	-	215	83.7		135
Ag-Ce-BTC-C	210	-	226	63.11		89
1Mn4Ce	237	-	263	120		136

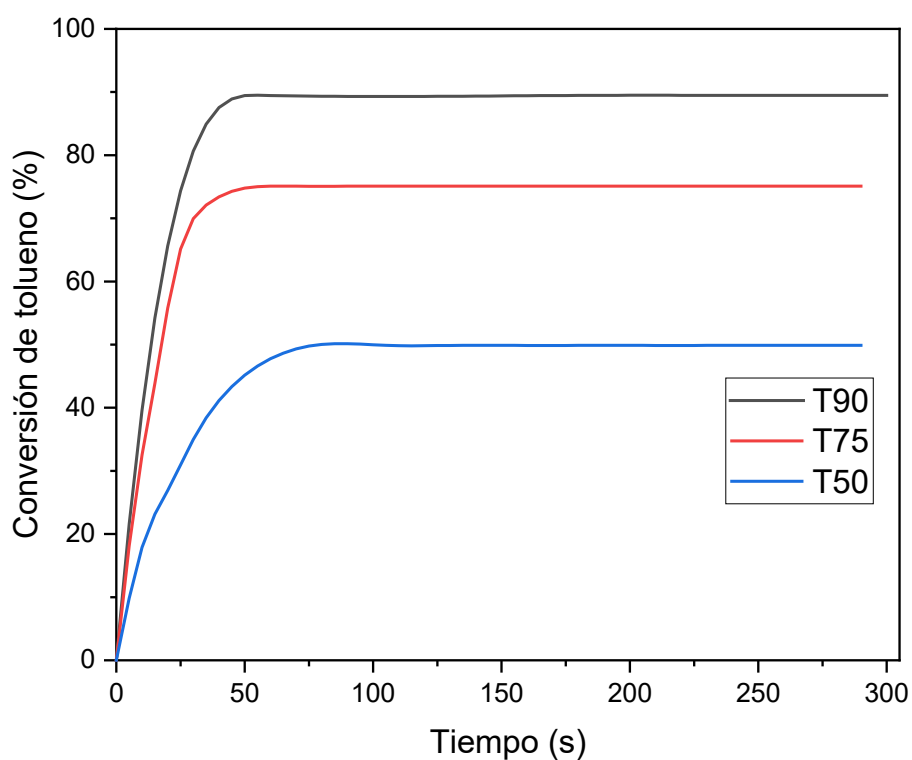


Fig. 32 Isotermas de la reacción de tolueno utilizando los monolitos IMP 0.045 M.

A partir de estos datos obtenidos, se utiliza la ecuación 4 para calcular la tasa de reacción, r (mol g⁻¹ s⁻¹).

Ecuación 4
$$r = X * V / W$$

Donde r es la tasa de reacción ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$), V es el flujo molar del tolueno (mol s^{-1}) y W es la masa del catalizador (g).

Para el cálculo de la energía de activación aparente, se basó en la ecuación 5 de Arrhenius.

Ecuación 5
$$\ln(r) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A)$$

Donde R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura de reacción obtenida a partir de las pruebas isotérmicas (K), y A es factor pre exponencial aparente. La energía de activación aparente, E_a , puede ser inferida a partir de la pendiente de la gráfica linear $\ln(r)$ vs $1000/RT$, mostrada en la **Fig. 33**.

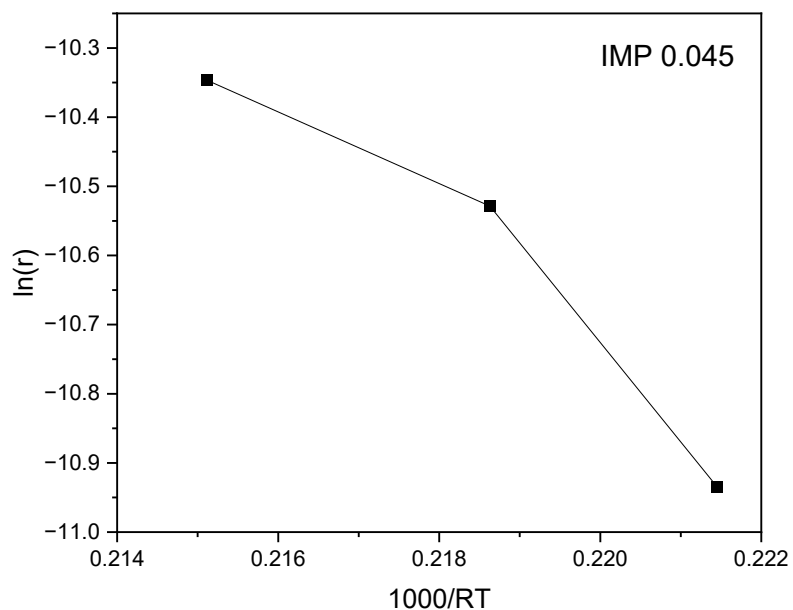


Fig. 33 Gráfica de Arrhenius $\ln(r)$ vs $1000/RT$ para la oxidación de tolueno

La energía de activación aparente se muestra en la **Tabla 9**, obteniendo un valor de 91.08 kJ mol⁻¹, en comparación con lo reportado en la literatura, se encuentra dentro de un rango aceptable, pero que, sin embargo, es indicativo que existen más áreas de oportunidades de mejorar en el catalizador. Como reporta H. Sun, et al⁸⁵., en el que desarrollo un catalizador MnOx-CeOx derivado de estructuras metal orgánicas, variando las condiciones de preparación del catalizador observó que podía obtener catalizadores con una energía de activación mínima aparente de 82.9 kJ mol⁻¹ hasta catalizadores con una energía de activación aparente de 158.9 kJ mol⁻¹.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.

Utilizando la impresión en 3D como tecnología innovadora para la producción de catalizadores monolíticos capaces de mitigar la emisión de contaminantes atmosféricos perjudiciales para la calidad de vida, se desarrollaron y probaron diferentes condiciones para el desarrollo de estos catalizadores aprovechando las ventajas que trae consigo esta tecnología, como la libertad de elegir el diseño del catalizador, la rapidez de producción, un consumo mínimo de materia prima y generación de residuos, lo que permite ser una metodología amigable con el medio ambiente a la par que se trabaja por el cuidado de la calidad del aire.

Por tal motivo, el desarrollo de estos catalizadores monolíticos utilizando los óxidos de manganeso y cerio, materiales reconocidos por ser abundantes en la corteza terrestre y por poseer propiedades físicas y químicas amigables con el medio ambiente, aplicados en una estructura única tipo núcleo-coraza, permitieron obtener resultados prometedores para la conversión de compuestos orgánicos volátiles a CO₂, como el tolueno, molécula modelo utilizado en el presente trabajo.

Las propiedades de estos catalizadores monolíticos desarrollados mediante la impresión en 3D, fueron caracterizadas mediante técnicas específicas (DRX, EDS, Raman, XPS, MBE). Los resultados de estos análisis permitieron demostrar y explicar la relación entre las propiedades del catalizador y su rendimiento en las pruebas catalíticas. A partir de los análisis de DRX y EDS comprobamos la fase principal de manganeso y cerio presentes

en los catalizadores (Mn_3O_4 y CeO_2) y el porcentaje presente de cada una de las especies. Mediante SEM logramos observar la morfología obtenida al final de la metodología de producción, en las imágenes obtenidas se observó la formación de nano alambres de Mn_3O_4 recubiertos por una capa de CeO_2 con una estructura del tipo núcleo-coraza a lo largo de toda la superficie interna de los canales del monolito.

Los resultados de la espectroscopia de Raman y XPS, permitieron identificar la importancia de los defectos estructurales, en particular el rol de las vacancias de oxígeno en el rendimiento de los catalizadores en la reacción de oxidación, ya que permitieron primeramente mediante Raman demostrar que las vacancias de oxígeno están presentes sobre la superficie en las muestras claramente identificadas debido al desfase de posición que existe en las señales, y que posteriormente se lograron confirmar por las especies identificadas mediante la técnica de XPS.

El rendimiento catalítico de los monolitos desarrollados se evidenció mediante el monitoreo de la evolución de la concentración de CO_2 durante las pruebas catalíticas. Todos los catalizadores presentaron una alta selectividad favoreciendo la conversión del tolueno hacia CO_2 , un contaminante menos nocivo para los seres vivos y que puede ser controlado mediante un inventario adecuado de arborización. Por otro lado, se logró incrementar la conversión de los monolitos hacia CO_2 desde 67% hasta $\approx 100\%$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ realizando modificaciones a la metodología de preparación. La presencia de la capa de cerio formada mediante un proceso hidrotermal mejoró el rendimiento catalítico de los monolitos aportando una concentración relativa de vacancias de oxígeno, las cuales

juegan un papel importante durante las reacciones de oxidación, en contraste con el soporte carente de la capa de cerio, el cual alcanzó una conversión de 25%, esto puede deberse a la estructura núcleo-coraza y el efecto sinérgico entre MnO_x y CeO_x. Adicionalmente, se logró evidenciar el efecto del WHSV concluyendo que una velocidad espacial adecuada puede contribuir a un incremento en la actividad de los catalizadores.

Finalmente, el presente trabajo confirmó el desarrollo de los monolitos impresos en 3D con estructura superficial del tipo MnO_x@CeO_x. Estos monolitos presentaron propiedades superficiales interesantes para reacciones de oxidación catalítica identificadas mediante diferentes técnicas de caracterización. Estos monolitos presentaron actividad catalítica competitiva con la literatura existente logrando valores de $T_{90} = 286\text{ °C}$ y $E_a = 91.08\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para los monolitos que presentaron mejor actividad catalítica durante la reacción de oxidación de tolueno, presentando además resultados de estabilidad y reproducibilidad competitivas con la literatura e incluso actividad catalítica aceptable en atmósferas de 3% O₂.

CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES

Las siguientes son recomendaciones servirán a futuras investigaciones en la misma línea de proyecto, ya que servirán para mejorar en el desarrollo de la metodología propuesta o del producto desarrollo

- Incrementar la carga de manganeso en la formulación de la resina que se utiliza para imprimir mediante la utilización de surfactantes, u algún otro agente que permita una dispersión y estabilización más adecuada.
- Optimizar las condiciones de temperatura, tiempo y concentración en los procesos hidrotermales.
- Utilizar simulaciones de fluido con el fin de optimizar el diseño del monolito para tener un mejor contacto de los contaminantes con los sitios activos.
- Probar los monolitos a diferentes concentraciones de tolueno, y también utilizar otros contaminantes.
- Estudiar el efecto de la presencia del vapor de agua en el rendimiento de los catalizadores.
- Optar por utilizar tinta cerámica para la impresión de los monolitos, en vez de tinta/resina orgánica, lo que podría permitir mayor estabilidad térmica y durabilidad de los catalizadores

PRODUCTOS OBTENIDOS



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Damian Mendoza Aguirre

in the
31st International Materials Research Congress
held in Cancun, Mexico
from August 13th to 18th, 2023


Dr. Jesús González Hernández
SMMater President



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH SOCIETY
CONGRESS 2023





August 2023

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Damian Mendoza Aguirre, Santiago Suárez-Vázquez, Arquímedes Cruz López, Odiluzán Vázquez Cuchillo* presented the contribution: **3D PRINTING MONOLITHS WITH CORE-SHELL STRUCTURE FOR TOLUENE OXIDATION** as Oral modality, in the *D1. 2D and 3D Printing of Functional Materials and Their Applications* Symposium at the 31st International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

Sincerely,

Jesús González Hernández
President





EDUCACIÓN
GABINETE DE IGUALDAD
PARA TODAS LAS PERSONAS

ESCUELA PRIMARIA LEONA VICARIO
C.C.T. 19DPR0268Z
PRIV. PLUTARCO ELÍAS CALLES No. 4511
COL. NIÑO ARTILLERO C.P. 64280
ZONA 05 REGIÓN 11



EL GOBIERNO DEL
NUEVO
NUEVO LEÓN

Monterrey, N.L., a 20 de junio de 2023.

A QUIEN CORRESPONDA.

Presente.-

El que suscribe, director de este plantel educativo, informa y **HACE CONSTAR QUE:**

DAMIAN MENDOZA AGUIRRE, como estudiante de posgrado, participó en la Actividad de apropiación social de la ciencia en la Educación Básica, llevada a cabo en esta institución, cumpliendo satisfactoriamente con sus objetivos, principalmente, el de concientizar a la población escolar acerca las problemáticas ambientales y motivar su interés en la ciencia y la tecnología.

En nombre propio y de la comunidad escolar, agradezco a usted y a la UANL por su presencia y destacada colaboración.



r11-jefatura@hotmail.com

Caudillos y Libertadores S/N Fracc. Simón Bolívar, 64270 Monterrey, Nuevo León. | Tel. (81)20205590 y 20205396



La Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León,
a través de la Subdirección de Estudios de Posgrado e Investigación

otorga al presente

RECONOCIMIENTO

al

ING. DAMIÁN MENDOZA AGUIRRE

Por haber participado como staff, durante el ciclo de conferencias alusivo al **Día Internacional de la Madre Tierra 2023**. Evento organizado por el Cuerpo Académico Consolidado "Geoingeniería Ambiental, UANL-CA-335" y celebrado en el Auditorio de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil, como parte de los festejos del 90 Aniversario de la UANL y de la FIC.

"Alere Flammam Veritatis"
Ciudad Universitaria, 20 de abril de 2023


DR. RICARDO GONZÁLEZ ALCORTA
Director


DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación


DR. ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ
Líder del CA "Geoingeniería Ambiental
(UANL-CA-335)

REFERENCIAS

1. Read, C. & Parton, K. A. The impact of the 1952 London smog event and its relevance for current wood-smoke abatement strategies in Australia. *Journal of the Air and Waste Management Association* vol. 69 1049–1058 Preprint at <https://doi.org/10.1080/10962247.2019.1623936> (2019).
2. Elizabeth T. Jacobs, J. L. B. and M. B. A. The Donora Smog Revisited: 70 Years After the Event That Inspired the Clean Air Act. *Am J Public Health* (2017) doi:10.2105/AJPH.
3. World Health Organization. Air pollution. https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1 (2022).
4. Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A. & Bezirtzoglou, E. Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. *Frontiers in Public Health* vol. 8 Preprint at <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014> (2020).
5. Zhang, Q. *et al.* Transboundary health impacts of transported global air pollution and international trade. *Nature* **543**, 705–709 (2017).
6. Organización Mundial de la Salud. Contaminación del aire ambiente (exterior). [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (2021).
7. Environmental Protection Agency. Air Quality - National Summary. <https://www.epa.gov/air-trends/air-quality-national-summary> (2020).

8. Liang, D. *et al.* Urban Air Pollution May Enhance COVID-19 Case-Fatality and Mortality Rates in the United States. *The Innovation* **1**, (2020).
9. Good, C. *et al.* *Global Public Health and the Air Pollution and Development in Africa: Impacts on Health, the Economy, and Human Capital. Articles Lancet Planet Health* vol. 5 www.thelancet.com/ (2021).
10. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Sistema Nacional de Información Ambiental y Recursos Naturales. <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/cap5.html> (2021).
11. Peniche-Camps, S. & Cortez-Huerta, M. La costumbre al envenenamiento: El caso de los contaminantes atmosféricos de la ciudad de Guadalajara, México. *Revista de Ciencias Ambientales* **54**, 1–19 (2020).
12. Trejo-González, A. G. *et al.* Quantifying health impacts and economic costs of PM 2.5 exposure in Mexican cities of the National Urban System. *Int J Public Health* **64**, 561–572 (2019).
13. Instituto de Medición y Evaluación de la Salud. México. <https://www.healthdata.org/Mexico> (2019).
14. Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal. *Calidad Del Aire En La de México: 25 Años de Monitoreo Atmosférico 1986-2011; Informe 2011.* (2011).
15. Cerón, R. M. *et al.* Association between Short-Term Exposure to Criteria Air Pollutants and Daily Mortality in Mexico City: A Time Series Study. *Atmosphere (Basel)* **14**, 955 (2023).

16. Breton, R. M. C. *et al.* Short-term associations between morbidity and air pollution in metropolitan area of Monterrey, Mexico. *Atmosphere (Basel)* **12**, (2021).
17. Wilson, W. E. & Suh, H. H. Fine Particles and Coarse Particles: Concentration Relationships Relevant to Epidemiologic Studies. *J Air Waste Manage Assoc* **47**, 1238–1249 (1997).
18. World Health Organization. *Indoor Air Quality : Organic Pollutants ; Report on a WHO Meeting, Berlin (West), 23-27 August 1987.* (World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, 1989).
19. World Health Organization. *List of Classifications by Cancer Sites with Sufficient or Limited Evidence in Humans, IARC Monographs Volumes 1-133 a Cancer Site Carcinogenic Agents with Sufficient Evidence in Humans.* (2023).
20. Ji, Y. *et al.* Reassessing the atmospheric oxidation mechanism of toluene. *Proc Natl Acad Sci U S A* **114**, 8169–8174 (2017).
21. Zhang, X. *et al.* A new classification approach to enhance future VOCs emission policies: Taking solvent-consuming industry as an example. *Environmental Pollution* **268**, (2021).
22. Zhang, R. *et al.* Formation of Urban Fine Particulate Matter. *Chemical Reviews* vol. 115 3803–3855 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00067> (2015).
23. Fortner, E. C. *et al.* Measurements of Volatile Organic Compounds Using Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry during the MILAGRO 2006 Campaign. *Atmos. Chem. Phys* **9**, 467–481 (2009).

24. Jookjantra, P., Thepanondh, S., Keawboonchu, J., Kultan, V. & Laowagul, W. Formation potential and source contribution of secondary organic aerosol from volatile organic compounds. *J Environ Qual* **51**, 1016–1034 (2022).
25. ATSDR. *Public Health Statement for Toluene*. www.atsdr.cdc.gov/ (2015).
26. SEMARNAT. Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes. <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/retc/retc/index.php?opcion=1&anio=2020¶m=00> (2022).
27. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-C> (2021).
28. Occupational Safety and Health Administration. Toluene. <https://www.osha.gov/toluene/occupational-exposure-limits> (2022).
29. Environmental Protection Agency. Toluene Results - AEGL Program. <https://www.epa.gov/aegl/toluene-results-aegl-program> (2014).
30. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. Toluene. <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.003.297> (2021).
31. Secretaría de Gobierno. Diario Oficial de la Federación. http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4740795&fecha=15/09/1994 (1994).
32. Dhamodharan, K., Varma, V. S., Veluchamy, C., Pugazhendhi, A. & Rajendran, K. Emission of volatile organic compounds from composting: A review on assessment, treatment and

- perspectives. *Science of the Total Environment* vol. 695 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133725> (2019).
33. Kamal, M. S., Razzak, S. A. & Hossain, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. *Atmospheric Environment* vol. 140 117–134 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031> (2016).
34. Grootendorst, E. J., Verbeek, Y. & Ponec, V. The Role of the Mars and Van Krevelen Mechanism in the Selective Oxidation of Nitrosobenzene and the Deoxygenation of Nitrobenzene on Oxidic Catalysts. *J Catal* **157**, 706–712 (1995).
35. Gul, J. Z. *et al.* 3D printing for soft robotics—a review. *Science and Technology of Advanced Materials* vol. 19 243–262 Preprint at <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1431862> (2018).
36. Huang, J., Qin, Q. & Wang, J. A review of stereolithography: Processes and systems. *Processes* vol. 8 Preprint at <https://doi.org/10.3390/PR8091138> (2020).
37. Hermia, J. & Vigneron, S. Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction. *Catal Today* **17**, 349–358 (1993).
38. A. Barresi, A. & Baldi, G. Deep Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures: Reciprocal Inhibition Effects and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **33**, 2964–2974 (2002).
39. Chung, W. C., Mei, D. H., Tu, X. & Chang, M. B. Removal of VOCs from gas streams via plasma and catalysis. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* vol. 61 270–331 Preprint at <https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1541814> (2019).

40. Guo, Y. *et al.* Enhanced catalytic benzene oxidation over a novel waste-derived Ag/eggshell catalyst. *J Mater Chem A Mater* **7**, 8832–8844 (2019).
41. He, C. *et al.* Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. *Chemical Reviews* vol. 119 4471–4568 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408> (2019).
42. Behar, S. *et al.* Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu–Mn spinels prepared via an alginate route. *Appl Catal A Gen* **504**, 203–210 (2015).
43. Zasada, F. *et al.* Reactive Oxygen Species on the (100) Facet of Cobalt Spinel Nanocatalyst and their Relevance in $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ Isotopic Exchange, deN_2O , and deCH_4 Processes—A Theoretical and Experimental Account. *ACS Catal* **5**, 6879–6892 (2015).
44. Kumar, K. V., Porkodi, K. & Rocha, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catal Commun* **9**, 82–84 (2008).
45. Li, X. *et al.* A highly dispersed Pt/copper modified-MnO₂ catalyst for the complete oxidation of volatile organic compounds: The effect of oxygen species on the catalytic mechanism. *Green Energy & Environment* (2021) doi:<https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.07.004>.
46. Sup Song, K., Klvana, D. & Kirchnerova, J. Kinetics of propane combustion over La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₃ perovskite. *Appl Catal A Gen* **213**, 113–121 (2001).

47. Ordóñez, S., Bello, L., Sastre, H., Rosal, R. & Díez, F. v. Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst. *Appl Catal B* **38**, 139–149 (2002).
48. Vannice, M. A. An analysis of the Mars–van Krevelen rate expression. *Catal Today* **123**, 18–22 (2007).
49. Gélin, P. & Primet, M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Appl Catal B* **39**, 1–37 (2002).
50. Peng, R. *et al.* Shape effect of Pt/CeO₂ catalysts on the catalytic oxidation of toluene. *Chemical Engineering Journal* **306**, 1234–1246 (2016).
51. Joung, H.-J. *et al.* Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported platinum nanoparticles. *Appl Surf Sci* **290**, 267–273 (2014).
52. Chen, C. *et al.* Importance of platinum particle size for complete oxidation of toluene over Pt/ZSM-5 catalysts. *Chemical Communications* **51**, 5936–5938 (2015).
53. Galvita, V. v., Filez, M., Poelman, H., Bliznuk, V. & Marin, G. B. The role of different types of CuO in CuO-CeO₂/Al₂O₃ for total oxidation. *Catal Letters* **144**, 32–43 (2014).
54. Lin, L.-Y., Wang, C. & Bai, H. A comparative investigation on the low-temperature catalytic oxidation of acetone over porous aluminosilicate-supported cerium oxides. *Chemical Engineering Journal* **264**, 835–844 (2015).

55. Zhong, J. *et al.* Toluene oxidation over Co³⁺-rich spinel Co₃O₄: Evaluation of chemical and by-product species identified by in situ DRIFTS combined with PTR-TOF-MS. *J Hazard Mater* **386**, 121957 (2020).
56. Wang, X. *et al.* Geometrical-Site-Dependent Catalytic Activity of Ordered Mesoporous Co-Based Spinel for Benzene Oxidation: In Situ DRIFTS Study Coupled with Raman and XAFS Spectroscopy. *ACS Catal* **7**, 1626–1636 (2017).
57. Boycheva, S. *et al.* Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation. *J Hazard Mater* **361**, 374–382 (2019).
58. Chen, M. *et al.* The catalytic combustion of VOCs over copper catalysts supported on cerium-modified and zirconium-pillared montmorillonite. *Catal Commun* **10**, 838–841 (2009).
59. Einaga, H., Yamamoto, S., Maeda, N. & Teraoka, Y. Structural analysis of manganese oxides supported on SiO₂ for benzene oxidation with ozone. *Catal Today* **242**, 287–293 (2015).
60. Wang, H., Chen, H., Wang, Y. & Lyu, Y. K. Performance and mechanism comparison of manganese oxides at different valence states for catalytic oxidation of NO. *Chemical Engineering Journal* **361**, 1161–1172 (2019).
61. Sihaib, Z. *et al.* Manganese oxide-based catalysts for toluene oxidation. *Appl Catal B* **209**, 689–700 (2017).
62. Guo, H. *et al.* Catalytic Removal of Benzene at Mild Temperature over Manganese Oxide Catalysts. *Catalysis Surveys from Asia* **23**, 199–209 (2019).

63. Tang, W. *et al.* Oxalate route for promoting activity of manganese oxide catalysts in total VOCs' oxidation: Effect of calcination temperature and preparation method. *J Mater Chem A Mater* **2**, 2544–2554 (2014).
64. Ginting, E., Peterson, E. W. & Zhou, J. Scanning tunneling microscopy studies of Mn-doped CeO_x(111) interfaces. *Appl Catal B* **197**, 337–342 (2016).
65. Shan, Y., Liu, Y., Li, Y. & Yang, W. A review on application of cerium-based oxides in gaseous pollutant purification. *Separation and Purification Technology* vol. 250 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117181> (2020).
66. Lucentini, I., Serrano, I., Soler, L., Divins, N. J. & Llorca, J. Ammonia decomposition over 3D-printed CeO₂ structures loaded with Ni. *Appl Catal A Gen* **591**, (2020).
67. Kamal, M. S., Razzak, S. A. & Hossain, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. *Atmospheric Environment* vol. 140 117–134 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031> (2016).
68. Mo, S. *et al.* Unraveling the decisive role of surface CeO₂ nanoparticles in the Pt-CeO₂/MnO₂ hetero-catalysts for boosting toluene oxidation: Synergistic effect of surface decorated and intrinsic O-vacancies. *Chemical Engineering Journal* **418**, (2021).
69. Wang, L., Li, Y., Liu, J., Tian, Z. & Jing, Y. Regulation of oxygen vacancies in cobalt-cerium oxide catalyst for boosting decontamination of VOCs by catalytic oxidation. *Sep Purif Technol* **277**, (2021).
70. Feng, N. *et al.* Facile fabrication of trepang-like CeO₂@MnO₂ nanocomposite with high catalytic activity for soot removal. *Appl Surf Sci* **515**, (2020).

71. Gan, L. *et al.* Core-shell-like structured α -MnO₂@CeO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO: Promoted activity and SO₂ tolerance. *Chemical Engineering Journal* **391**, (2020).
72. Li, L., Jing, F., Yan, J., Jing, J. & Chu, W. Highly effective self-propagating synthesis of CeO₂-doped MnO₂ catalysts for toluene catalytic combustion. *Catal Today* **297**, 167–172 (2017).
73. Li, P. *et al.* Ce–Ti Amorphous Oxides for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃: Confirmation of Ce–O–Ti Active Sites. *Environ Sci Technol* **46**, 9600–9605 (2012).
74. Peng, Y., Li, K. & Li, J. Identification of the active sites on CeO₂–WO₃ catalysts for SCR of NO_x with NH₃: An in situ IR and Raman spectroscopy study. *Appl Catal B* **140–141**, 483–492 (2013).
75. Galvita, V. v., Filez, M., Poelman, H., Bliznuk, V. & Marin, G. B. The role of different types of CuO in CuO-CeO₂/Al₂O₃ for total oxidation. *Catal Letters* **144**, 32–43 (2014).
76. Zhu, Y., Wang, Q., Lan, L., Chen, S. & Zhang, J. Effect of surface manganese oxide species on soot catalytic combustion of Ce-Mn-O catalyst. *Journal of Rare Earths* (2021) doi:10.1016/j.jre.2021.08.017.
77. Du, J. *et al.* Low-temperature abatement of toluene over Mn-Ce oxides catalysts synthesized by a modified hydrothermal approach. *Appl Surf Sci* **433**, 1025–1035 (2018).
78. Parashar, M., Shukla, V. K. & Singh, R. Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science:*

Materials in Electronics vol. 31 3729–3749 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8> (2020).

79. Bokov, D. *et al.* Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering* vol. 2021 Preprint at <https://doi.org/10.1155/2021/5102014> (2021).
80. Bajaj, N. S. & Joshi, R. A. Energy materials: synthesis and characterization techniques. *Energy Materials: Fundamentals to Applications* 61–82 (2021) doi:10.1016/B978-0-12-823710-6.00019-4.
81. Kafle, B. P. Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* 147–198 (2020) doi:10.1016/B978-0-12-814866-2.00006-3.
82. Gan, Y. X., Jayatissa, A. H., Yu, Z., Chen, X. & Li, M. Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials* vol. 2020 Preprint at <https://doi.org/10.1155/2020/8917013> (2020).
83. Bedia, J., Rosas, J. M., Rodríguez-Mirasol, J. & Cordero, T. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation. *Appl Catal B* **94**, 8–18 (2010).
84. Zhang, X. *et al.* The promoting effect of H₂O on rod-like MnCeO_x derived from MOFs for toluene oxidation: A combined experimental and theoretical investigation. *Appl Catal B* **297**, (2021).

85. Sun, H. *et al.* MnO_x-CeO₂ catalyst derived from metal-organic frameworks for toluene oxidation. *Catalysis Today* vol. 355 580–586 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.062> (2020).
86. Bao, L. *et al.* Anionic defects engineering of Co₃O₄ catalyst for toluene oxidation. *Fuel* **314**, (2022).
87. Dong, C. *et al.* Revealing the Highly Catalytic Performance of Spinel CoMn₂O₄ for Toluene Oxidation: Involvement and Replenishment of Oxygen Species Using in Situ Designed-TP Techniques. *ACS Catal* **9**, 6698–6710 (2019).
88. Li, B. *et al.* Enhanced low-temperature activity of LaMnO₃ for toluene oxidation: The effect of treatment with an acidic KMnO₄. *Chemical Engineering Journal* **366**, 92–99 (2019).
89. Wang, Y. *et al.* MOF-derived CeO₂ supported Ag catalysts for toluene oxidation: The effect of synthesis method. *Molecular Catalysis* **515**, (2021).
90. Zhang, B. *et al.* Outstanding Stability and Enhanced Catalytic Activity for Toluene Oxidation by Si–O–Mn Interaction over MnO_x/SiO₂. *Ind Eng Chem Res* **61**, 1044–1055 (2022).
91. Esquivel-Castro, T. A., Ibarra-Alonso, M. C., Oliva, J. & Martínez-Luévanos, A. Porous aerogel and core/shell nanoparticles for controlled drug delivery: A review. *Materials Science and Engineering C* vol. 96 915–940 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.067> (2019).

92. Fei, X. *et al.* A convenient synthesis of core-shell Co₃O₄@ZSM-5 catalysts for the total oxidation of dichloromethane (CH₂Cl₂). *Chemical Engineering Journal* **387**, (2020).
93. Zou, X., Rui, Z. & Ji, H. Core-Shell NiO@PdO Nanoparticles Supported on Alumina as an Advanced Catalyst for Methane Oxidation. *ACS Catal* **7**, 1615–1625 (2017).
94. Deng, Y., Tang, W., Li, W. & Chen, Y. MnO₂-nanowire@NiO-nanosheet core-shell hybrid nanostructure derived interfacial Effect for promoting catalytic oxidation activity. *Catal Today* **308**, 58–63 (2018).
95. Parra-Cabrera, C., Achille, C., Kuhn, S. & Ameloot, R. 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: Structured catalysts, mixers and reactors. *Chemical Society Reviews* vol. 47 209–230 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c7cs00631d> (2018).
96. Govender, S. & Friedrich, H. B. Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation. *Catalysts* vol. 7 Preprint at <https://doi.org/10.3390/catal7020062> (2017).
97. Mueller, I., Brinkmann, U. & Kenig, E. Y. Modeling of transport phenomena in two-phase film-flow systems: Application to monolith reactors. *Chem Eng Commun* **198**, 629–651 (2011).
98. Agueniou, F. *et al.* 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**, (2021).
99. Li, Y. *et al.* 3D-printed monolithic catalyst of Mn-Ce-Fe/attapulгите for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia at low temperature. *J Environ Chem Eng* **9**, (2021).

100. Yao, J. *et al.* Rational Design and Construction of Monolithic Ordered Mesoporous Co₃O₄@SiO₂Catalyst by a Novel 3D Printed Technology for Catalytic Oxidation of Toluene. *ACS Appl Mater Interfaces* (2022) doi:10.1021/acsami.2c03850.
101. Xi, Y., Dong, F., Ji, Z., Tang, Z. & Zhang, J. Design order macro-meso porous structure monolithic Co₃O₄/SiO₂ catalyst via a novel 3D printing for the highly efficient catalytic combustion of toluene. *J Clean Prod* **379**, (2022).
102. Ramírez-Lomán, J. F. *et al.* Effect of the surface composition of MnOX-CeOX 3D-printed monolithic catalysts toward total oxidation of toluene. *Molecular Catalysis* **549**, (2023).
103. Ramos, J. C., Villanueva Luna, A. E. & Ortiz Lima, C. M. Espectroscopia Raman y sus aplicaciones. *Optica Pura y Aplicada* **46**, 83–95 (2013).
104. Stevie, F. A. & Donley, C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **38**, (2020).
105. Zhang, S. *et al.* Novel Core-Shell (ε-MnO₂/CeO₂)@CeO₂Composite Catalyst with a Synergistic Effect for Efficient Formaldehyde Oxidation. *ACS Appl Mater Interfaces* **12**, 40285–40295 (2020).
106. Verma, R., Samdarshi, S. K., Bojja, S., Paul, S. & Choudhury, B. A novel thermophotocatalyst of mixed-phase cerium oxide (CeO₂/Ce₂O₃) homocomposite nanostructure: Role of interface and oxygen vacancies. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **141**, 414–422 (2015).
107. Liu, L., Shi, J. & Wang, R. Facile construction of Mn₂O₃@CeO₂ core@shell cubes with enhanced catalytic activity toward CO oxidation. *J Solid State Chem* **269**, 419–427 (2019).

108. Wang, H. *et al.* Hollow Multishelled Structure of Heterogeneous $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-x}$ Nanocomposite for CO Catalytic Oxidation. *Adv Funct Mater* **29**, (2019).
109. Abbasi, Z., Haghghi, M., Fatehifar, E. & Saedy, S. Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalysts for total oxidation of VOCs. *J Hazard Mater* **186**, 1445–1454 (2011).
110. Singh, P. & Hegde, M. S. Controlled synthesis of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M=Zr, Y, Ti, Pr and Fe) solid solutions by the hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity. *J Solid State Chem* **181**, 3248–3256 (2008).
111. Ye, J., Cheng, D. G., Chen, F. & Zhan, X. Controlled Synthesis of Sintering-Resistant Pd@CeO₂ Core-Shell Nanotube Catalysts for CO Oxidation. *Ind Eng Chem Res* **58**, 21972–21982 (2019).
112. Brumovský, M. *et al.* Core-shell Fe/Fe₃O₄ nanoparticles with controlled shell thickness for enhanced trichloroethylene removal. *ACS Appl Mater Interfaces* **12**, 35424–35434 (2020).
113. Yang, M. *et al.* Roles of oxygen vacancies of CeO₂ and Mn-doped CeO₂ with the same morphology in benzene catalytic oxidation. *Molecules* **26**, (2021).
114. Schilling, C., Hofmann, A., Hess, C. & Ganduglia-Pirovano, M. V. Raman Spectra of Polycrystalline CeO₂: A Density Functional Theory Study. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 20834–20849 (2017).
115. Lin, X. *et al.* Evolution of oxygen vacancies in MnO_x-CeO₂ mixed oxides for soot oxidation. *Appl Catal B* **223**, 91–102 (2018).

116. Hattori, T., Kobayashi, K. & Ozawa, M. Size effect of Raman scattering on CeO₂ nanocrystal by hydrothermal method. in *Japanese Journal of Applied Physics* vol. 56 (Japan Society of Applied Physics, 2017).
117. Guo, M., Lu, J., Wu, Y., Wang, Y. & Luo, M. UV and visible Raman studies of oxygen vacancies in rare-earth-doped ceria. *Langmuir* **27**, 3872–3877 (2011).
118. Luo, Y. *et al.* MnO₂ nanoparticles encapsulated in spheres of Ce-Mn solid solution: Efficient catalyst and good water tolerance for low-temperature toluene oxidation. *Appl Surf Sci* **504**, (2020).
119. Zhang, S. *et al.* Novel Core-Shell (ε-MnO₂/CeO₂)@CeO₂ Composite Catalyst with a Synergistic Effect for Efficient Formaldehyde Oxidation. *ACS Appl Mater Interfaces* **12**, 40285–40295 (2020).
120. Ashoka, S., Nagaraju, G. & Chandrappa, G. T. Reduction of KMnO₄ to Mn₃O₄ via hydrothermal process. *Mater Lett* **64**, 2538–2540 (2010).
121. Du, J. *et al.* Hausmannite Mn₃O₄ nanorods: Synthesis, characterization and magnetic properties. *Nanotechnology* **17**, 4923–4928 (2006).
122. Lee, J. W., Hall, A. S., Kim, J. D. & Mallouk, T. E. A facile and template-free hydrothermal synthesis of Mn₃O₄ nanorods on graphene sheets for supercapacitor electrodes with long cycle stability. *Chemistry of Materials* **24**, 1158–1164 (2012).
123. Qiu, G. *et al.* Hydrothermal synthesis of manganese oxide nanomaterials and their catalytic and electrochemical properties. *Chemistry of Materials* **23**, 3892–3901 (2011).

124. Sun, J., Zhang, L., Ge, C., Tang, C. & Dong, L. Comparative study on the catalytic CO oxidation properties of CuO/CeO₂ catalysts prepared by solid state and wet impregnation. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* **35**, 1347–1358 (2014).
125. Yang, G. & Park, S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials* vol. 12 Preprint at <https://doi.org/10.3390/ma12071177> (2019).
126. Spassova, I., Tsontcheva, T., Velichkova, N., Khristova, M. & Nihtianova, D. Catalytic reduction of NO with decomposed methanol on alumina-supported Mn-Ce catalysts. *J Colloid Interface Sci* **374**, 267–277 (2012).
127. Lin, X. *et al.* Evolution of oxygen vacancies in MnO_x-CeO₂ mixed oxides for soot oxidation. *Appl Catal B* **223**, 91–102 (2018).
128. Zhang, J., Cao, Y., Wang, C. A. & Ran, R. Design and Preparation of MnO₂/CeO₂-MnO₂ Double-Shelled Binary Oxide Hollow Spheres and Their Application in CO Oxidation. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 8670–8677 (2016).
129. Zou, H., Dong, X. & Lin, W. Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO₂ catalysts. *Appl Surf Sci* **253**, 2893–2898 (2006).
130. Anil, C. & Madras, G. Kinetics of CO oxidation over Cu doped Mn₃O₄. *J Mol Catal A Chem* **424**, 106–114 (2016).
131. Gao, F., Qin, S., Zang, Y., Gu, J. & Qu, J. *Highly Efficient Formation of Mn₃O₄-Graphene Oxide Hybrid Aerogels for Use as the Cathode Material of High Performance Lithium Ion Batteries.*

132. Tian, Z. Y., Tchoua Ngamou, P. H., Vannier, V., Kohse-Höinghaus, K. & Bahlawane, N. Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides. *Appl Catal B* **117–118**, 125–134 (2012).
133. Pereira, J. D. A. *et al.* Tuning the morphology of manganese oxide nanostructures for obtaining both high gravimetric and volumetric capacitance. *Mater Adv* **1**, 2433–2442 (2020).
134. Zhao, S., Hu, F. & Li, J. Hierarchical core-shell Al₂O₃@Pd-CoAlO microspheres for low-temperature toluene combustion. *ACS Catal* **6**, 3433–3441 (2016).
135. He, J. *et al.* Catalytic oxidation of VOCs over 3D@2D Pd/CoMn₂O₄ nanosheets supported on hollow Al₂O₃ microspheres. *J Colloid Interface Sci* **613**, 155–167 (2022).
136. Zhang, X. *et al.* The promoting effect of H₂O on rod-like MnCeOx derived from MOFs for toluene oxidation: A combined experimental and theoretical investigation. *Appl Catal B* **297**, (2021).