



**Efecto de la sustitución parcial de cobre en el catalizador tipo espinela  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  para la  
reacción de oxidación catalítica de hollín**

Andrés Felipe Caballero Medina

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniero de Materiales

Asesores

Laura Cristina Urán Castaño, Doctora en Ciencias Químicas

Carlos Eduardo Ostos Ortiz, Doctor en Química

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería  
Ingeniería de Materiales  
Medellín, Antioquia, Colombia  
2024

Cita	A.F. Caballero Medina [1]
<b>Referencia</b>	[1] A.F. Caballero Medina, “Efecto de la sustitución parcial de cobre en el catalizador tipo espinela $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ para la reacción de oxidación catalítica de hollín”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2024
<b>Estilo IEEE (2020)</b>	



Grupo de Investigación Catalizadores y adsorbentes (CATALAD)



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

**Rector:** John Jairo Arboleda Céspedes.

**Decano/Director:** Julio Cesar Saldarriaga Molina.

**Jefe departamento:** Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

## **Dedicatoria**

Este trabajo está dedicado con especial gratitud a mis padres, Carmen Rosa Medina Salinas y Walther Caballero, así como a mis hermanos, Diego Alejandro Caballero Medina y Walter Stiven Caballero Medina. Quienes me han acompañado de forma incondicional en este proceso lleno de aprendizajes y desafíos. Agradezco profundamente su aliento en los momentos difíciles, sus sabios consejos y la alegría con la que celebran mis logros. Son ustedes mi mayor fuente de inspiración y motivación, y espero que se sientan orgullosos de lo que hemos logrado juntos.

## **Agradecimientos**

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que me han brindado su apoyo incondicional a lo largo de este proceso.

A mi asesora, Laura Cristina Urán Castaño, quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su dedicación, paciencia y valiosos consejos durante todo este trayecto. Su compromiso y disposición para responder a cada una de mis inquietudes fue de gran importancia.

A mi asesor Carlos Eduardo Ostos Ortiz, por su orientación y disposición para compartir sus conocimientos y experiencias conmigo.

Al proyecto (111580863354) FABRICACIÓN DE FILTROS CATALÍTICOS HÍBRIDOS TIPO 3DOM PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES financiado por Minciencias, por la financiación recibida para la ejecución del proyecto.

Finalmente, quiero expresar mis agradecimientos al grupo de investigación Catalizadores y Adsorbentes de la Universidad de Antioquia, así como sus integrantes por brindarme su apoyo y permitirme llevar a cabo mi proyecto de investigación. Agradezco su acogida y colaboración durante esta etapa.

## I. CONTENIDO

RESUMEN	8
ABSTRACT	9
I. INTRODUCCIÓN	10
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
III. OBJETIVOS	14
A. Objetivo general	14
B. Objetivos específicos	14
IV. MARCO TEÓRICO	15
A. Material particulado (PM)	15
B. Hollín	15
1) Procesos de formación del hollín:	16
C. Sistemas para el tratamiento de emisiones.	16
1) Catalizador de oxidación diésel (DOC):	16
2) Filtro de partículas diésel (DPF):	17
D. Catalizador y reacción catalítica	18
E. Catalizadores basados en metales de transición	19
1) Hidrotalcitas:	19
2) Perovskitas:	19
3) Espinelas	20
V. METODOLOGÍA	22
A. Revisión bibliográfica.	22
B. Síntesis de espinela $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{Mn}_x\text{O}$ , $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ y $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ por el método Sol-Gel.	22
C. Determinación de las propiedades fisicoquímicas, microestructurales y superficiales de los materiales sintetizados.	23
1) Difracción de rayos x (DRX):	23
2) Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX):	23
3) Reducción a temperatura programada en $\text{H}_2$ ( $\text{H}_2$ -TPR):	24
4) Desorción a temperatura programada en $\text{O}_2$ ( $\text{O}_2$ -TPD):	24
D. Actividad catalítica.	25
VI. RESULTADOS Y ANALISIS	26
A. Estructura cristalina y propiedades superficiales	26
B. Propiedades redox	29
C. Actividad catalítica para la oxidación de hollín.	32
VII. CONCLUSIONES	36
VIII. REFERENCIAS	37

## LISTA DE TABLAS.

<b>Tabla I.</b> RESULTADOS EDS DE LAS MUESTRAS CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS EN % ATÓMICO.....	29
<b>Tabla II.</b> RESULTADOS CÁLCULO TAMAÑO DE PARTÍCULA CATALIZADORES .....	29
<b>Tabla III.</b> RESUMEN PROPIEDADES REDOX, CONSUMO DE H <sub>2</sub> Y ÁREA DE PERFILES O <sub>2</sub> -TPD.....	32
<b>Tabla IV.</b> ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.....	34
<b>Tabla V.</b> RESUMEN ACTIVIDAD CATALÍTICA CATALIZADOR Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PRUEBA DE RECICLOS. ....	35

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Sistemas de control de emisiones diésel (a) Catalizador de oxidación diésel (DOC) y (b) filtro de partículas diésel[44].....	17
<b>Figura 2.</b> Esquema síntesis de espinelas 1Co:2Mn para la oxidación catalítica de hollín. ....	23
<b>Figura 3.</b> Ilustración diámetro de Martin. ....	24
<b>Figura 4.</b> (a) Patrón de difracción catalizadores $Cu_xCo_{1-x}Mn_2O_4$ ( $x= 0.1, 0.3$ y $0.5$ ) y (b) variación del pico de mayor intensidad. ${}^1CoMn_2O_4$ , ${}^2Cu_{0.1}Co_{0.9}Mn_2O_4$ , ${}^3Cu_{0.3}Co_{0.7}Mn_2O_4$ , ${}^4Cu_{0.5}Co_{0.5}Mn_2O_4$ . ....	27
<b>Figura 5</b> (a) Imágenes SEM catalizadores $Cu_{0.1}Co_{0.9}Mn_2O_4$ con un a aumento de (a) 4000X y (b) 15000. ....	27
<b>Figura 6.</b> (a) Imágenes SEM y (b) Mapeo EDS del catalizador $Cu_{0.3}Co_{0.7}Mn_2O_4$ . ....	28
<b>Figura 7</b> (a) Imágenes SEM catalizador $Cu_{0.5}Co_{0.5}Mn_2O_4$ con un a aumento de (a) 4000X y (b) 15000. ....	28
<b>Figura 8.</b> (a) Perfiles $H_2$ -TPR y (b) $O_2$ -TPD en un rango de temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ de los catalizadores $CoMn_2O_4$ y $Cu_xCo_{1-x}Mn_2O_4$ ( $x= 0.1, 0.3$ y $0.5$ ). ....	30
<b>Figura 9.</b> Porcentaje de conversión de hollín en $CO_2$ en función de la temperatura para catalizadores de óxidos mixtos basados en Co-Mn.....	33
<b>Figura 10.</b> a) Valores de $T_{10}$ , $T_{50}$ y $T_{90}$ , y $S_{CO_2}$ para el catalizador $Cu_{0.5}Co_{0.5}Mn_2O_4$ durante pruebas de estabilidad. b) Grafica de correlación valores $T_{50}$ y consumo de $H_2$ (mmol/g catalizador) .....	35

## SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

<b>CDPF</b>	Filtros catalíticos de partículas diésel
<b>D<sub>M</sub></b>	Diámetro de Martin
<b>D<sub>p</sub></b>	Diámetro aerodinámico
<b>DPF</b>	Filtros de partículas diésel
<b>DRX</b>	Difracción de rayos x
<b>H<sub>2</sub>-TPR</b>	Reducción a temperatura programada
<b>HAP</b>	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
<b>HC</b>	Hidrocarburos
<b>O<sub>2</sub>-TPD</b>	Desorción a temperatura programada
<b>O<sub>(ads)</sub></b>	Oxígeno adsorbido
<b>O<sub>v</sub></b>	Vacantes de oxígeno.
<b>OMS</b>	Organización mundial de la salud
<b>PM</b>	Material particulado
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	Material particulado de tamaño inferior a 2,5μ
<b>SCR</b>	Reducción catalítica selectiva
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>SOF</b>	Materia orgánica soluble
<b>VOC</b>	Compuestos orgánicos volátiles
<b>UdeA</b>	Universidad de Antioquia

---

## RESUMEN

En este trabajo, se sinterizaron catalizadores  $\text{Cu}_x\text{Co}_{x-1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  del tipo espinela, para  $x=0.1$ ,  $0.3$  y  $0.5$ , mediante el método Sol-Gel. Las muestras obtenidas se caracterizaron a partir de las técnicas XRD, SEM,  $\text{H}_2$ -TPR y  $\text{O}_2$ -TPD. Los resultados sugirieron una efectiva sustitución del Cu en la estructura del óxido mixto  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , lo que promueve la disponibilidad y reactividad de especies de oxígeno, así como la capacidad redox de las especies Mn/Co, las cuales desempeñan un papel importante en la catálisis de oxidación de hollín. Los resultados de la actividad catalítica mostraron que los catalizadores obtenidos aumentaron la cinética de reacción hacia la combustión catalítica de hollín, siendo el catalizador  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  el que exhibió la mejor actividad con un  $T_{50}$  de  $410\text{ }^\circ\text{C}$  y una selectividad a  $\text{CO}_2$  del 89%.

***Palabras clave*** —Oxidación de hollín, catalizador tipo espinela, sitios reducibles,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  sustituido con cobre, actividad catalítica.

---

**ABSTRACT**

In this work  $\text{Cu}_x\text{Co}_{x-1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  catalysts of the spinel type, for  $x=0.1, 0.3$  and  $0.5$ , were sintered by the Sol-Gel method. The obtained samples were characterized by XRD, SEM,  $\text{H}_2$ -TPR and  $\text{O}_2$ -TPD techniques. The results suggest an effective substitution of Cu in the  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  mixed oxide structure, which promotes the availability and reactivity of oxygen species, as well as the redox capacity of Mn/Co species, which play an important role in soot oxidation catalysis. The catalytic activity results showed that the obtained catalysts increased the reaction kinetics towards catalytic soot combustion, being the  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  catalyst the one that exhibited the best activity with a  $T_{50}$  of  $410^\circ\text{C}$  and a selectivity to  $\text{CO}_2$  of 89%.

***Keywords* — Soot oxidation, spinel-type catalyst, reducible sites, copper-substituted  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , catalytic activity.**

## I. INTRODUCCIÓN

La preocupación global por la calidad del aire y sus efectos adversos en la salud humana ha impulsado la búsqueda de soluciones eficientes para reducir las emisiones de contaminantes atmosféricos. Los motores diésel son utilizados ampliamente en industrias de cargas pesadas como la agrícola y el transporte de materias primas, debido a su eficiencia térmica y rendimiento. Sin embargo, presenta una problemática relacionada con la generación de gases contaminantes y material particulado (PM) tras el proceso de combustión [1], [2], [3].

Los vehículos automotores diésel son la principal fuente de PM emitido a la atmósfera, contribuyendo entre un 25 y 75 % del total de emisiones antropogénicas de PM<sub>10</sub> en centros urbanos [4], [5]. Los gases de escape de los motores diésel están constituidos en un 99% por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), vapor de agua y nitrógeno (N<sub>2</sub>); y un 1% restante de subproductos entre los que se encuentran óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO), material particulado (PM), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), etc [4].

El hollín se define como una serie de agregados de carbono amorfo sólido fino y ultrafino que se genera como subproducto de la combustión incompleta en motores diésel y biodiésel [6]. El tamaño de dichas partículas posibilita la interacción con compuestos orgánicos volátiles (VOC) y con órganos claves del sistema tanto respiratorio como cardiovascular, provocando una serie de problemas de salud como cardiopatías, neumopatías, asma y cáncer especialmente de pulmón [1], [3], [7].

En la actualidad son varios los estudios y procesos para la eliminación de hollín, entre estos se encuentran procesos de optimización de combustión, calidad del combustible y purificación de los gases [3]. Donde, las tecnologías de purificación de gases mediante filtros de partículas diésel recubiertos con catalizadores (CDPF) han surgido como una estrategia prometedora para la transformación del hollín, reduciendo así su impacto en el medio ambiente y en la salud.

En los últimos años han sido muchos los avances en la fabricación e investigación de materiales catalíticos para la oxidación de hollín. Catalizadores basados en metales nobles como el Pt, Au y la Ag han demostrado alta actividad catalítica y eficiencia de oxidación [8], [9], [10], [11]; no obstante, su alto costo limita su producción y aplicación a nivel industrial. También, se ha explorado el uso de catalizadores basados en metales de tierras raras principalmente de Ce y La, con una alta estabilidad y baja toxicidad [12], [13], [14]; y catalizadores basados en metales de

transición con buenas propiedades redox y de bajo costo como el Mn, Fe, Cu, Co, etc [15], [16], [17], [18], [19].

Los óxidos de Co y Mn se encuentran entre los óxidos metálicos más prometedores para la oxidación de VOC, CO y hollín debido a la alta presencia de especies de oxígeno en la superficie. Las propiedades catalíticas de los óxidos de Mn se atribuyen a la capacidad del Mn para formar estructuras sólidas amorfas que promueven las reacciones de oxidación, y su capacidad de almacenamiento de oxígeno dentro de la red cristalina[20], [21]. Por otro lado, la actividad catalítica de espinelas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la oxidación de CO se atribuye a la fuerza débil del enlace Co-O, que facilita la interacción entre el oxígeno de la red con el reactivo [20], [22], [23], [24].

En este contexto, los catalizadores basados en óxidos mixtos de Cobalto-Manganeso (Co-Mn) del tipo espinela han atraído la atención debido a su actividad catalítica y estabilidad [20]. La sinergia entre el Co y Mn en los óxidos mixtos de espinela puede mejorar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores en comparación con los materiales individuales. Además, su composición y propiedades pueden ser mejoradas mediante la modificación de la relación Co-Mn y la adición de dopantes u otros metales, lo que permite ajustar las propiedades catalíticas para maximizar la eficiencia de la oxidación del hollín.

Así, en este trabajo, se reporta la síntesis de óxidos mixtos del tipo espinela  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (para  $x= 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ) mediante el método Sol-Gel. Los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas (SEM,  $\text{H}_2$ -TPR,  $\text{O}_2$ -TPD, XRD) y se evaluó el efecto de la sustitución del cobre en la oxidación catalítica de hollín, como alternativa de mitigación de contaminantes atmosféricos de gran importancia a nivel mundial.

## II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años, la contaminación atmosférica ha sido uno de los principales temas en las agendas políticas y gubernamentales debido a los impactos que genera en la salud humana [25]. El aumento de las emisiones contaminantes a la atmósfera se asocia principalmente al crecimiento de la actividad industrial y comercial del país, que a su vez es impulsada por el incremento de la población. Esto ha provocado un deterioro progresivo en la calidad del aire de muchas ciudades y regiones del país. De acuerdo con un comunicado realizado por la organización mundial de la salud (OMS), se estima que cerca de 7 millones de personas mueren cada año por la exposición a material particulado contenido en el aire [26].

Estudios de la degradación ambiental en Colombia, ejecutados por el Departamento Nacional de Desarrollo, encontraron que para el 2015 la mala calidad del aire provocó más de 8 mil muertes anuales, con costos de aproximadamente 12,2 billones de pesos. Concretamente en el Valle de Aburrá, se identificó que cerca del 12% de las muertes locales están relacionadas con la contaminación del aire por  $PM_{2.5}$  (partículas de tamaño inferior a  $2.5\mu m$ ) [27], [28].

Según los inventarios de emisiones de los centros urbanos del país, el PM es emitido principalmente por la combustión ineficiente de combustibles fósiles (diésel) por el sector transporte y sector industrial. Se estima que aproximadamente el 80% de las partículas  $PM_{2.5}$  emitidas en las ciudades son generadas por las fuentes móviles y el 20% restante es aportado por fuentes fijas[29].

El Ministerio de Ambiente mediante la resolución 2254 de 2017 estableció los niveles máximos permisibles para el  $PM_{2.5}$  en  $50 \mu g/m^3$  en 24h [29]. Para el 2018, en la mayoría de las regiones donde se monitoreó la calidad del aire superaron el umbral máximo permisible de  $PM_{2.5}$  en 1.5 veces el límite recomendado por la OMS y el Ministerio de Ambiente, siendo Bogotá y el área metropolitana del Valle de Aburrá los centros urbanos con las concentraciones más altas. De acuerdo con el análisis al sector automotriz del país, cerca del 25% de las emisiones de  $PM_{2.5}$  son emitidas por aproximadamente el 1,3 % de vehículos [29].

La emisión de contaminantes por fuentes móviles se debe principalmente a procesos de combustión ineficientes, los contaminantes emitidos son  $SO_2$ ,  $NO_x$ , VOC y PM, siendo el hollín el componente principal de este último [6], [30], [31]. El hollín es un material carbonoso amorfo con un tamaño aproximado de  $2.5 \mu m$  de diámetro. Debido a su tamaño y naturaleza tóxica, este

---

provoca una serie de riesgos, como lluvias ácidas, problemas respiratorios y cardiovasculares, etc.[6], [32].

La eliminación de hollín se lleva a cabo mediante filtros de partículas diésel; sin embargo, estos presentan problemas debido a la acumulación de material. Adicionalmente, cuando estos no cuentan con sistemas catalíticos, la reacción incontrolada producida por la oxidación de hollín termina dañando los filtros. En las últimas décadas han sido muchos los avances en la fabricación y síntesis de materiales catalíticos, entre ellos, destacan los materiales basados en metales nobles gracias a sus excelentes propiedades redox [8], [9], [10], [11]; no obstante, su alto costo limita su producción y aplicación a nivel industrial. Como alternativa a estos catalizadores muchos estudios se enfocan en la síntesis de catalizadores basados en óxidos de metales de transición como el Mn, Cu, Cr, Fe y Co, debido a sus estados de valencia variables. Los óxidos de Co-Mn del tipo espinela son candidatos prometedores para la oxidación catalítica de hollín por su menor costo, relativa abundancia de recursos y actividad catalítica. Dicha actividad es comparable con la de los metales nobles, gracias a la alta cantidad de especies activas de oxígeno, beneficiosas para la oxidación de hollín.

Sin embargo, la espinela Co-Mn presenta una serie de problemas, tales como, una baja resistencia al H<sub>2</sub>O, un margen de temperatura estrecho para la reacción y un rendimiento catalítico limitado. En este sentido, el dopaje con otros metales de transición pareciera ser una alternativa para mejorar la actividad catalítica de esta espinela, ya que la incorporación de un tercer átomo a la estructura espinela favorece la presencia de especies de oxígeno activas y defectos estructurales, como vacantes de oxígeno (O<sub>v</sub>). Estas facilitan la transferencia y movilidad de carga entre iones metálicos del catalizador y generan imperfecciones en la red al modificar el enlace químico, mejorando así las propiedades redox de la espinela Co-Mn [17], [19].

En ese orden de ideas, el cobre (Cu) se ha reportado como un metal de transición interesante como dopante de la espinela Co-Mn, gracias a sus excelentes propiedades redox. Adicionalmente, la similitud entre los radios iónicos de los cationes Cu<sup>2+</sup> y Co<sup>2+</sup> lo hace atractivo para la modificación de los catalizadores basados en Co [17], [33]. Teniendo en cuenta lo anterior, este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de la espinela CoMn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> dopadas con Cu para la oxidación de hollín.

---

### III. OBJETIVOS

#### A. *Objetivo general*

Evaluar el efecto de la incorporación de cobre en catalizadores tipo espinela de  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  para la reacción de oxidación catalítica de hollín.

#### B. *Objetivos específicos*

- Obtener óxidos mixtos del tipo espinela  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con  $x = (0, 0.1, 0.3, 0.5)$ , mediante el método Sol-Gel.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas, microestructurales y superficiales de los materiales sintetizados.
- Evaluar el desempeño catalítico de los óxidos mixtos sintetizados en la oxidación catalítica de hollín.

---

## IV. MARCO TEÓRICO

### A. *Material particulado (PM)*

El PM también conocido como aerosol atmosférico, puede definirse como la suspensión de partículas finas solidas o liquidas, con una gran variedad de fuentes antropogénicas y naturales, cuya presencia se asocia a emisiones directas o formación secundaria a partir de especies precursoras gaseosas[34]. Las partículas naturales surgen de la erosión del suelo, el transporte de sal marina, incendios forestales, erupciones volcánicas y emisiones de materiales biológicos. Por el contrario, las partículas de origen antropogénico provienen de acciones humanas, que incluyen el tráfico vehicular, la combustión, los procesos industriales. Normalmente se clasifican por su diámetro aerodinámico ( $D_p$ ) en  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ . Las partículas una vez en el aire pueden alterar su composición y tamaño por procesos de evaporación, condensación, aglomeración y reacciones químicas con otras partículas [35].

Dentro de los compuestos de PM, el carbono (orgánico e inorgánico) tienen gran relevancia, ya que comprende gran parte del PM. El black carbon resulta de la combustión incompleta de los motores a gas o diésel, centrales eléctricas de carbón y otras fuentes que usan combustibles fósiles. Involucra una amplia variedad de sustancias o materiales carbonosos, que van desde residuos vegetales parcialmente quemados hasta una mezcla compleja de hollín, SOF, sulfatos, cenizas, etc. altamente grafitizado [36], [37].

### B. *Hollín*

Las partículas de hollín son una mezcla de formas cristalinas y amorfas de carbono que se entrelazan con hidrocarburos policíclicos y de cadena larga, formando agregados con tamaños de  $2.5\mu\text{m}$  de diámetro[32], [38]. El análisis elemental del hollín muestra al C como el elemento principal, con trazas de O, S, H y especies metálicas[4], [39]. Su estructura interna esta principalmente compuesta por laminillas ordenadas de grafeno que coexisten con parte del carbono elemental (CE) esférico que actúa como componente de nucleación[40]. Estas partículas con tamaño de 2 a 3 nm están compuestas principalmente de carbono  $sp^2$ , y las especies moleculares

involucradas en la reacción entre el gas y la superficie de la partícula conducen al aumento de carbono  $sp^3$  en las partículas [39], [40].

1) *Procesos de formación del hollín:*

El proceso de formación de hollín implica una serie de procesos químicos y físicos, que generalmente se dividen en 2 etapas:

- La etapa de formación de hollín por la generación de radicales en reacción gaseosa y la nucleación del hollín.
- La etapa de crecimiento del hollín, que implica principalmente el crecimiento superficial por la aglomeración y la oxidación del hollín.

La primera etapa se da por una serie de colisiones entre moléculas de C activas que conducen a la producción de cadenas de carbono altamente insaturadas, que pueden reaccionar con Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) para formar radicales de HAP[41]. Posteriormente, se da la nucleación del hollín por la acumulación y cristalización de los radicales HAP, así como la formación de láminas de carbono. A continuación, estas partículas reaccionan con especies gaseosas de hidrocarburos (HC) y HAP por medio de procesos de condensación, simultáneamente las partículas de hollín chocan entre sí formando agregados de estructuras ramificadas. Tras estos dos últimos procesos se da un aumento significativo del diámetro de la partícula[42], [43].

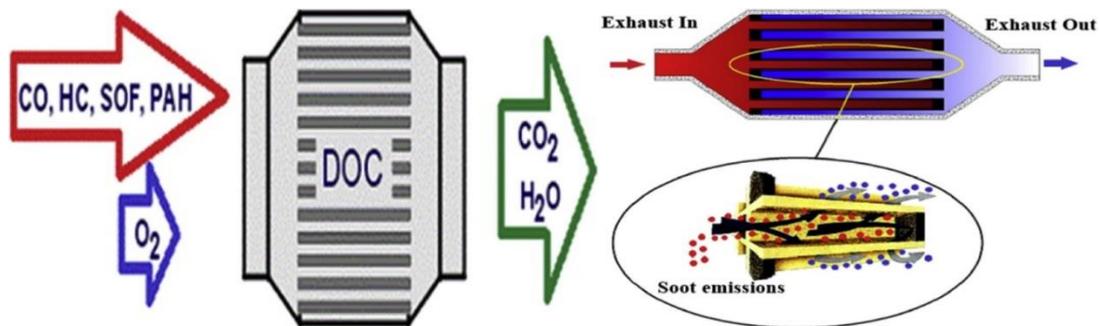
C. *Sistemas para el tratamiento de emisiones.*

La reducción de emisiones de hollín depende principalmente de la calidad del combustible, la renovación del sector automotriz, ajustes del proceso de combustión y sistemas de control para los gases de escape.

1) *Catalizador de oxidación diésel (DOC):*

Los sistemas de control de emisiones con tecnologías de catalizador de oxidación diésel (DOC) son dispositivos postratamientos utilizados para reducir las emisiones de CO, HC y orgánicos solubles (**Figura 1.a**). Este sistema consta de una estructura monolítica metálica o cerámica, una capa de lavado (mezcla de óxidos compuestos por alúmina ( $Al_2O_3$ ), óxido de cerio ( $CeO_2$ ) y óxido de circonio ( $ZrO_2$ )) y componentes catalíticos activos como Pt, Pd o Rh[44], [45].

Los DOC se utilizan generalmente en combinación con la reducción catalítica selectiva para la reducción del NO<sub>x</sub> presente en los gases de escape, así como la oxidación de CO y HC en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Una de las principales desventajas de este sistema está relacionada con el uso de catalizadores basados en metales nobles, ya que estos son propensos al envenenamiento por la presencia de SO<sub>2</sub> en los gases de escape, lo que disminuye la eficiencia del sistema de control. Otra desventaja es que este sistema no cuenta con la capacidad para eliminar la fracción de hollín presente en el PM.



**Figura 1.** Sistemas de control de emisiones diésel (a) Catalizador de oxidación diésel (DOC) y (b) filtro de partículas diésel[44].

## 2) Filtro de partículas diésel (DPF):

Los DPF generalmente son estructuras cilíndricas extruidas de material poroso (cordierita(2MgO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub>)) con una gran cantidad de canales paralelos que le otorgan su estructura de panal[45]. El control de las emisiones de hollín es mediante el proceso de filtración física en la cual el hollín se deposita en el sustrato hasta saturarlo (**Figura 1.b**), a medida que el filtro se satura con hollín, se forma una capa que facilita la filtración mejorando la eficiencia del sistema[4], [46]. Sin embargo, en condiciones normales de trabajo, la temperatura de combustión del hollín es mucho más alta que la temperatura sistema de escape, por lo cual es fácil acumular una gran cantidad de PM. Una saturación excesiva del filtro crea una obstrucción al flujo de gas provocando un aumento en el consumo de combustible y la reducción de la eficiencia del motor[45]. Para facilitar la regeneración del filtro en los motores es necesario aumentar la temperatura de los gases de escape o disminuir la temperatura de oxidación del hollín mediante un catalizador.

a) *Regeneración activa:*

La regeneración activa consiste en la exposición del DPF a fuentes de calor externas, como quemadores de combustible o calentadores eléctricos que elevan la temperatura de entrada del filtro a 550 °C o más[45], por lo cual la eliminación del hollín se da por procesos de combustión controlada con O.

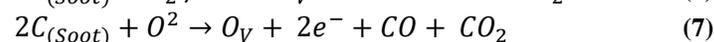
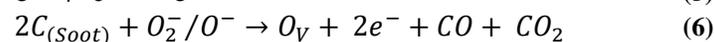
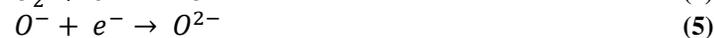
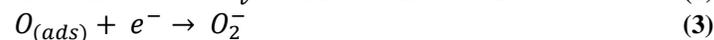
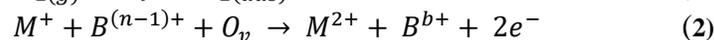
b) *Regeneración pasiva:*

La regeneración pasiva se logra principalmente agregando un catalizador al combustible o por medio de sistemas CDPF. En el caso del CDPF la combustión de PM tiene lugar a la temperatura de los gases de escape mediante oxidación catalítica promovida por el catalizador depositado. En principio, el catalizador se puede utilizar para lograr la oxidación del hollín a 250-500°C.

D. *Catalizador y reacción catalítica*

Un catalizador es un material capaz de cambiar la velocidad o cinética de una reacción química, por lo general este solo participa en la reacción pero no se consume. Existen dos tipos de catalizadores, los homogéneo y heterogéneos, donde el primero se encuentra en la misma fase que los reactivos de la reacción, mientras que el heterogéneo presenta una fase diferente [47].

La oxidación catalítica es la degradación de moléculas mediante oxidación, en la cual la presencia de un catalizador cambia la velocidad de reacción, proporcionando una reacción a temperaturas más bajas. La oxidación catalítica del hollín es una reacción heterogénea de Gas-Sólido-Sólido, por lo cual el rendimiento del catalizador depende principalmente de la eficiencia de contacto y la actividad redox, que es el caso de óxidos mixtos. Las reacciones que tiene lugar en estos materiales se representan por medio de ciclos de óxido-reducción, conocidos como ciclos redox. Zhang F y otros propusieron una serie de ecuaciones que describen este proceso [48]:



Como se evidencia en las ecuaciones, este proceso necesita de una serie de reacciones y especies presentes en la superficie del material. En primer lugar, las vacancias de oxígeno ( $O_v$ ) adsorben el oxígeno de la atmósfera ( $O_{2(gas)}$ ) y se transforma en oxígeno adsorbido ( $O_{(ads)}$ ) (**Ec. (1)**). Los iones metálicos vecinos a las  $O_v$  proporcionan electrones ( $e^-$ ) y se oxidan (**Ec. (2)**); posterior a esto, el  $O_{(ads)}$  logra transformarse en  $O_2^-$ ,  $O^-$  e incluso en  $O^{2-}$  con ayuda de  $e^-$  (**Ec. 3-5**). Inmediatamente, las especies de O migran lejos de los sitios activos y reaccionan con el hollín para formar CO y  $CO_2$  (**E. 6 y 7**). Las  $O_v$  se regeneran con las especies de O liberadas de la superficie del catalizador, acompañado de la liberación de  $e^-$  que reducen los metales.

### *E. Catalizadores basados en metales de transición*

En las últimas décadas han sido muchos los avances en la fabricación y síntesis de materiales catalíticos, entre ellos, destacan los materiales basados en metales nobles gracias a sus excelentes propiedades redox[8], [9], [10], sin embargo, su alto costo y problemas de envenenamiento por azufre y cloro, han impulsado un sinnúmero de investigaciones en la síntesis y caracterización de catalizadores basados en metales de transición.

#### *1) Hidrotalcitas:*

Las hidrotalcitas son una clase de arcillas aniónicas y básicas de doble capa [49], se han utilizado en soportes y precursores de catalizadores basados en metales de transición, debido a su alta cantidad de grupos hidroxilo, acidez y basicidad superficial, así como su alta área superficial y capacidad de acomodar iones metálicos divalentes y trivalentes en su superficie. Por ejemplo, óxidos mixtos de Cu/Mn/Mg/Al obtenidos a partir de la descomposición térmica de hidrotalcitas han demostrado ser catalizadores prometedores para la oxidación de tolueno, etanol y butanol [50]. A pesar de ello, los altos costos de producción y condiciones experimentales estrictas han limitado su aplicabilidad a nivel industrial.

#### *2) Perovskitas:*

Los óxidos complejos de tipo perovskita son una serie de catalizadores con fórmula general  $ABO_3$ , donde A suele ser un ion metálico alcalinotérreo o de tierras raras (La, Ce, Ca, etc.) y B un

ion metálico de transición (Co, Cu, Mn, Fe, etc.). El sitio A actúa como estabilizante de la estructura, las propiedades catalíticas de este material suelen controlarse mediante la sustitución parcial de los cationes del sitio A por metales de baja valencia cambiando el estado de oxidación del catión B hacia valores más alto [13], promoviendo el aumentando de defectos cristalinos y la formación de  $O_v$ . Por ejemplo, la sustitución parcial del  $La^{3+}$  por  $Sr^{2+}$  mejoraron la capacidad de intercambio de O, aumentando su actividad catalítica [51]. A pesar de ello la actividad catalítica de las perovskitas se limita por su baja área superficial.

### 3) *Espinelas*

Los catalizadores basados en óxidos del tipo espinela son candidatos prometedores para la oxidación catalítica de hollín por su amplia disponibilidad, bajo costo, fácil síntesis y alta estabilidad termodinámica. Con una formulación general  $AB_2O_4$  cuya estructura permite la coexistencia de sitios tetraédricos y octaédricos en los cuales se pueden acomodar diferentes iones metálicos con una amplia gama de estados de valencia [44]. Dentro de esta familia, los óxidos de Co y Mn han demostrado ser las fases activas de mejor desempeño.

Las espinelas de Co son una de las más activas en la oxidación de VOC's y se caracterizan por su alta movilidad de oxígeno debido sus estados de oxidación y la baja energía del enlace Co-O [17], [24], [33]. Por otra parte, la actividad catalítica de los óxidos de Mn es principalmente atribuida a la coexistencia de estados de valencia que le permiten actuar como agente reductor u oxidante [52]. Los sistemas basados en óxidos mixtos de Co-Mn son considerados como catalizadores eficientes en la oxidación de VOC's. La mezcla de estos dos óxidos proporciona mayor actividad debido a los efectos cooperativos entre los elementos, los cambios en las propiedades redox y estructurales de los materiales [17], [53].

El dopaje con otro metal en los sitios A de la espinela puede distorsionar la estructura de la espinela y aumentar las vacantes de oxígeno, lo que hace de esta técnica una forma eficaz de mejorar la actividad catalítica de las espinelas en reacciones de oxidación. [17], [19], [52]. Zhao M. y otros, desarrollaron catalizadores  $M_xCo_{3-x}O_4$  3DOM (M= Zn y Ni) para la oxidación de hollín asistido por  $NO_x$ , donde el dopaje con el Ni ( $NiCo_2O_4$  3DOM) mostró un  $T_{50}$  (Temperatura a la que se realiza el 50% de conversión de hollín a  $CO_2$ ) menor ( $T_{50} = 379$  °C) que el  $Co_3O_4$  ( $T_{50} = 412$  °C), esta alta actividad catalítica fue asociada a la distorsión provocada por el Ni en la estructura del  $Co_3O_4$ , incrementado la densidad de  $O_v$  y movilidad de oxígeno en la red [54]. Qin Y. y otros

---

evaluaron el efecto del dopaje con Cu en la espinela Co-Mn en la reducción de NO por CO a baja temperatura, el catalizador  $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$  exhibió un rendimiento catalítico superior, alcanzando el 100% de conversión de NO y 80% de selectividad de  $\text{N}_2$  a 250 °C. Los análisis revelaron que este rendimiento está asociado a la capacidad del catalizador para promover la transferencia de electrones, así como la generación de  $\text{O}_v$  en su superficie. Esto es explicado por la sustitución de Co por Cu en los sitios tetraédrico [17]. Liu et al. estudió el rendimiento de catalizadores de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  dopados con Ag en la oxidación de hollín, sus resultados demostraron que el dopaje con Ag puede mejorar de manera significativa la actividad catalítica de la espinela  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  en la oxidación de hollín[10]. Xu K. y otros evaluaron el efecto del dopaje con Sm/Ce/La en la espinela  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  en la oxidación de hollín. El catalizador  $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_2\text{O}_4$  posee la mejor actividad catalítica, con un  $T_{50}$  de 477°C. Los resultados revelaron que tras el dopaje se reduce la cristalinidad y el área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) aumenta, también evidenciaron un incremento en las cantidades de  $\text{Co}^{3+}$  y de especies de oxígeno superficialmente activas de los catalizadores [52].

---

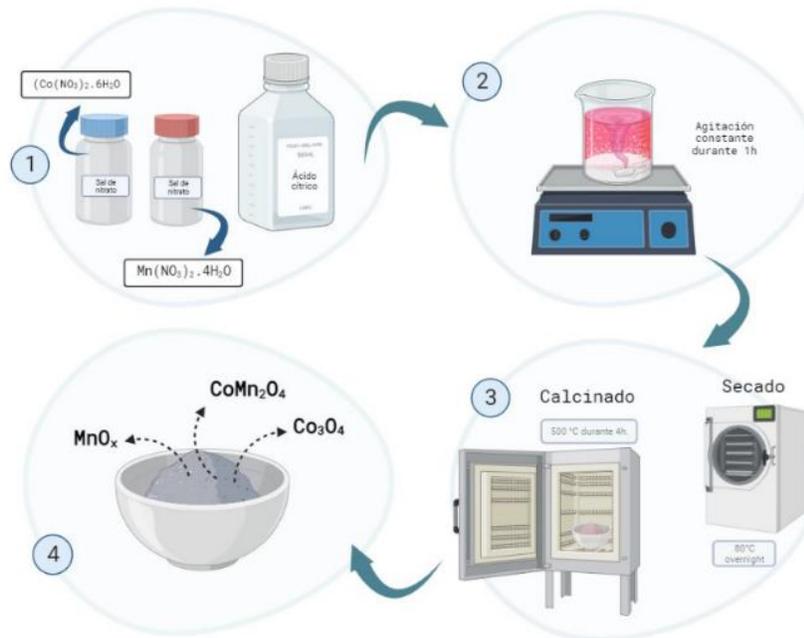
## V. METODOLOGÍA

### A. *Revisión bibliográfica.*

En esta etapa del trabajo, se llevó a cabo una exhaustiva revisión centrada en la síntesis y caracterización de catalizadores basados en óxidos mixtos de metales de transición para la oxidación catalítica de hollín. Se realizó una búsqueda en bases de datos especializadas, específicamente se enfocó áreas de la ciencia de los materiales, química y catálisis.

### B. *Síntesis de espinela $Co_3O_4$ , $Mn_xO$ , $CoMn_2O_4$ y $Cu_xCo_{1-x}Mn_2O_4$ por el método Sol-Gel.*

El óxido mixto  $CoMn_2O_4$  fue preparado por el método Sol-Gel. Cantidades estequiométricas de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma-Adrich 99.3%),  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (Sigma-Adrich 99%),  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (Sigma-Adrich 99.5%) y ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) (Sigma-Adrich 99.5%) fueron disueltos en 10 mL de agua desionizada y agitados durante 2h a temperatura ambiente (Relación molar  $C_6H_8O_7$  / Metales=0.003). La solución fue secada por 24 h a 100 °C y calcinados a 500 °C durante 4h (**Figura 2**). Las muestras sustituidas con Cu ( $Cu_xCo_{1-x}Mn_2O_4$  para x= 0.1, 0.3 y 0.5) fueron preparadas según su relación estequiométrica correspondiente y bajo las mismas condiciones del óxido mixto  $CoMn_2O_4$ .



**Figura 2.** Esquema síntesis de espinelas 1Co:2Mn para la oxidación catalítica de hollín.

C. *Determinación de las propiedades fisicoquímicas, microestructurales y superficiales de los materiales sintetizados.*

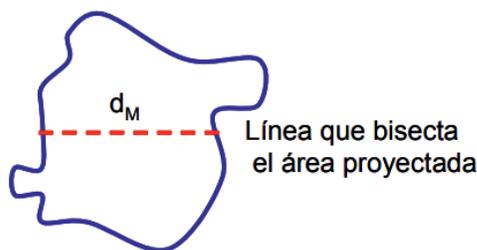
1) *Difracción de rayos x (XRD):*

La estructura cristalina de los catalizadores fue observada por XRD. Este análisis se llevó a cabo en las instalaciones de la Universidad de Antioquia utilizando el equipo XPert PAnalytical Empyrean Serie II, con una fuente de Cu ( $\lambda$ : 1,5441 Å) a 45 Kv y 40 mA usando la metodología de reflexión estándar con un paso de 0.05 y 50 s por paso.

2) *Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX):*

Con el microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-6490 LV 0.3 kV-30Kv se visualizó la morfología superficial de los catalizadores. El equipo ubicado en las instalaciones de la SIU-UdeA, tiene acoplado un espectroscopio de rayos X de dispersión de energía (EDX) que permitió analizar la composición elemental de los óxidos metálicos. Las muestras se puntaron con cinta de grafito y se secaron a condiciones ambientales, y posteriormente se recubrieron con una fina capa de oro (Au) mediante pulverización catódica (equipo DENTON VACUUM Desk IV).

Se determinó el diámetro de Martin ( $d_M$ ) mediante el software Imagen J. Este diámetro es muy utilizado en microscopía y representa la longitud de la línea que divide por la mitad el área proyectada (**Figura 3**). Se seleccionaron las imágenes SEM con un aumento de 1000x para cada uno de los catalizadores, y se midió el  $d_M$  tanto en la dirección vertical como en la horizontal. Es importante mencionar que, dependiendo de la dirección en la que se trace la línea de bisección de área, se obtienen diferentes diámetros, los cuales fueron posteriormente promediados [55].



**Figura 3.** Ilustración diámetro de Martin.

### 3) Reducción a temperatura programada en $H_2$ ( $H_2$ -TPR):

Las propiedades redox se analizaron mediante experimentos de reducción a temperatura programada de hidrógeno ( $H_2$ -TPR). Se llevó a cabo en el equipo Micromeritics Chemi Sorb 2027 acoplado a un espectrómetro de masas MKS Cirrus 2 con detectores de Faraday haciendo seguimiento a los gases de salida ( $m/z = 2$  y  $18$ ). Las muestras de 50 mg ( $<250 \mu m$ ) fueron previamente pretratadas desde temperatura ambiente hasta  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en un flujo de  $30 \text{ mL/min}$  durante 1h ( $5\% \text{ O}_2/\text{He}$ ), seguido de una purga con He a temperatura ambiente para eliminar oxígenos absorbidos en la superficie. Posteriormente, el catalizador fue calentado desde temperatura ambiente hasta  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , en un flujo de  $30 \text{ mL/min}$  ( $10\% \text{ v de H}_2/\text{Ar}$ ).

### 4) Desorción a temperatura programada en $O_2$ ( $O_2$ -TPD):

Los perfiles  $O_2$ -TPD fueron realizados en el equipo Micromeritics Chemi Sorb 2027 acoplado a un espectrómetro de masas MKS Cirrus 2 con detectores de Faraday haciendo seguimiento a los gases de salida ( $m/z = 32$ ). Las muestras de 50 mg ( $<250 \mu m$ ) fueron previamente pretratadas en un flujo de  $30 \text{ mL/min}$  ( $5\% \text{ v/v O}_2/\text{He}$ ) desde temperatura ambiente hasta  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , conservando esta última durante 1h. Luego, se realizó una purga con He para remover el exceso de  $O_2$ . Finalmente, la

muestra es calentada desde temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un flujo de 30mL/min (He).

#### D. *Actividad catalítica.*

La eficiencia catalítica de los sólidos sintetizados se evaluó en un dispositivo basado en la oxidación a temperatura programada (TPO), la reacción se montó en un horno vertical de abertura axial y un reactor (tubo de cuarzo ( $\Phi = 4$  mm)) con un lecho fijo que contenía una mezcla de 10 mg de hollín (Printex U) y 100 mg de catalizador (relación hollín: catalizador 1:10). Dicha mezcla se realizó en un mortero de ágata por 5min, con el fin de simular condiciones de tight contact. La mezcla fue diluida en 330 mg de sílice y depositada en el lecho fijo.

A través de la muestra, fluye un gas compuesto por un 5% v/v de O<sub>2</sub>/He en un flujo de 100 mL/min (GSHV= 60000 mL/g\*h). Durante el proceso, se aumentó gradualmente la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. El control de la temperatura se realizó con una termocupla tipo K de un 1/16" de diámetro, la cual se introdujo axialmente desde la parte superior del tubo de cuarzo hasta la superficie del lecho. Los productos de la reacción fueron monitoreados a la salida con un espectrómetro de masas MKS Cirrus 2 con detectores de Faraday haciendo seguimiento de las señales m/z = 4, 12, 18, 28, 32 y 44. La conversión de hollín y la selectividad de CO<sub>2</sub> se determinaron de acuerdo con las ecuaciones 8 y 9, respectivamente:

$$\text{Conversión de hollín (\%)} = \frac{A_T}{A_{TOT}} \times 100\% \quad (8)$$

$$S_{CO_2} = \frac{A_{CO_2}}{A_{TOT}} \times 100\% \quad (9)$$

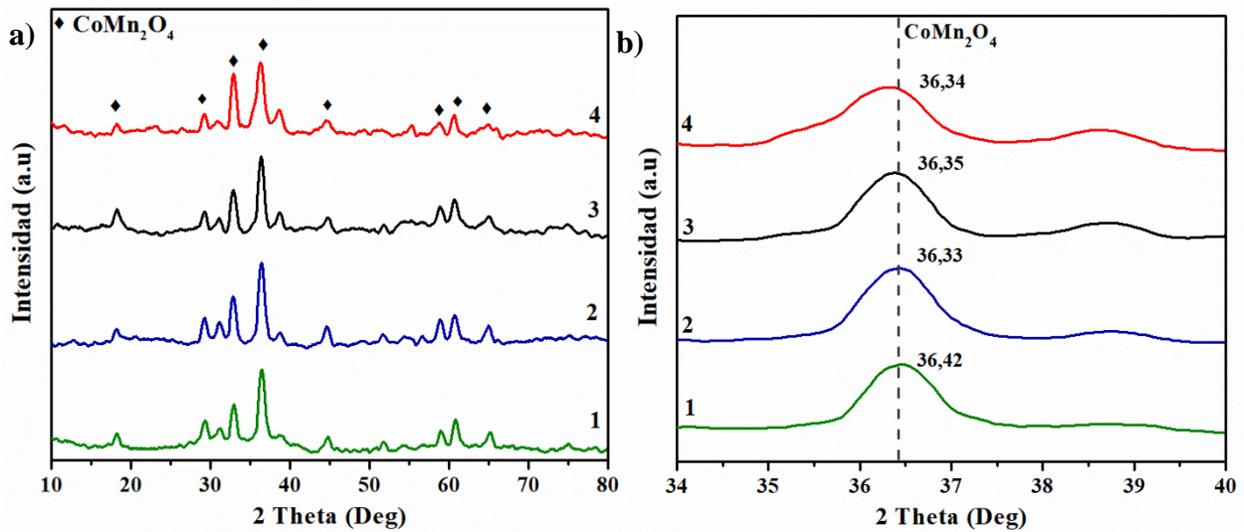
Donde; A<sub>T</sub> corresponde al área integrada de CO<sub>2</sub> y CO hasta una temperatura determinada, A<sub>TOT</sub> es el área total integrada de CO<sub>2</sub> y CO, y A<sub>CO<sub>2</sub></sub> corresponde al área total de CO<sub>2</sub>. Las temperaturas a las que se oxidó el 10%, 50% y 90% de hollín (denotados como T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> y T<sub>90</sub>, respectivamente) se consideraran como uno de los indicadores de la actividad catalítica de los materiales.

## VI. RESULTADOS Y ANALISIS

### A. *Análisis de fases cristalinas y propiedades superficiales*

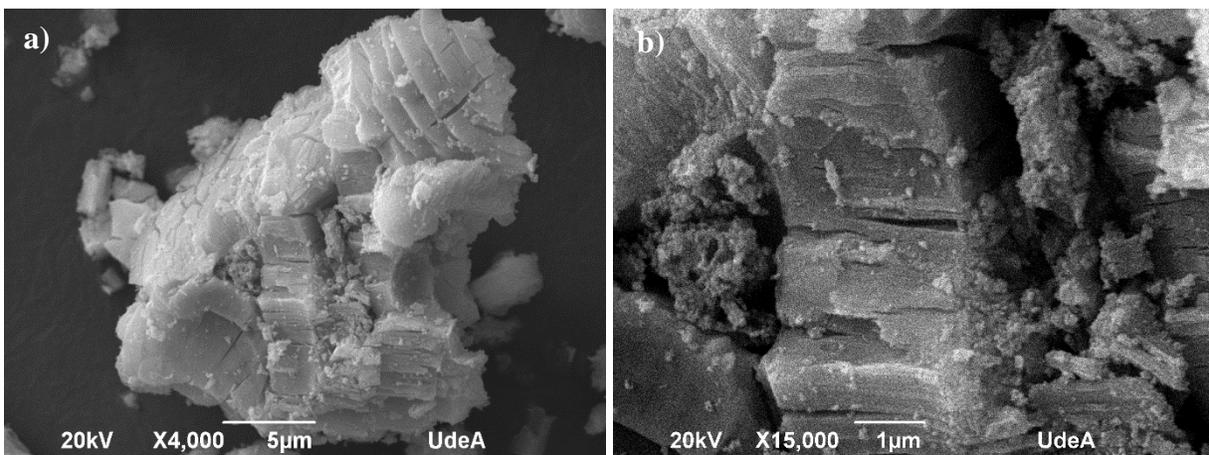
La **Figura 4.(a)** muestra los patrones de difracción de los catalizadores  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ). Estos patrones presentaron picos de difracción en  $2\Theta$  de  $18.1^\circ, 29.2^\circ, 30.9^\circ, 33.1^\circ, 36.3^\circ, 38.7^\circ, 44.5^\circ, 50.7^\circ, 52.2^\circ, 54.1^\circ, 55.8^\circ, 58.4^\circ, 60.7^\circ, 64.9^\circ$  y  $74.6^\circ$ , asignados a los planos cristalinos (101), (112), (200), (103), (211), (004), (220), (204), (105), (312), (303), (321), (224), (400) y (413) de la espinela  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  con estructura tetragonal, grupo espacial  $I41/amd$  (JCDPS No. 77-0471). Los resultados demuestran la obtención de la fase tipo espinela del tipo  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sin la evidencia de fases secundarias del tipo  $\text{MnO}_x$  o  $\text{CuO}$ , aun a las bajas temperaturas de calcinación.

En la **Figura 4.b** se aprecia el ensanchamiento del pico principal (211) con el aumento de la concentración de Cu sustituido en la estructura, como consecuencia de la de la distorsión de la estructura cristalina que se hace evidente en la apertura del desdoblamiento del plano (211) en (211) y (202), que no se observa en la muestra pristine debido a la resolución del equipo. Lo anterior es de gran interés porque si se comparan los radios iónicos del  $\text{Co}^{2+}$  (NC=4, HS) y  $\text{Cu}^{2+}$  (NC=4) en la estructura, 58 y 57 pm respectivamente, no debería haber un compromiso del tamaño de los radios. Entonces debe haber una afectación en la apertura del campo cristalino de la espinela de manganeso, la cual presenta una distorsión tipo Jahn-Teller por los octaedros  $\text{MnO}_6$ . Una posibilidad es que se esté favoreciendo una espinela mixta con la presencia del cobre en los sitios octaédricos (sitios B). Para constatar este hecho se debe recurrir a técnicas espectroscópicas Raman y un análisis estructural tipo Rietveld, además de un análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X, fuera del alcance de este trabajo.



**Figura 4.** (a) Patrón de difracción catalizadores  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ) y (b) variación del pico de mayor intensidad.  $^1\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $^2\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $^3\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $^4\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

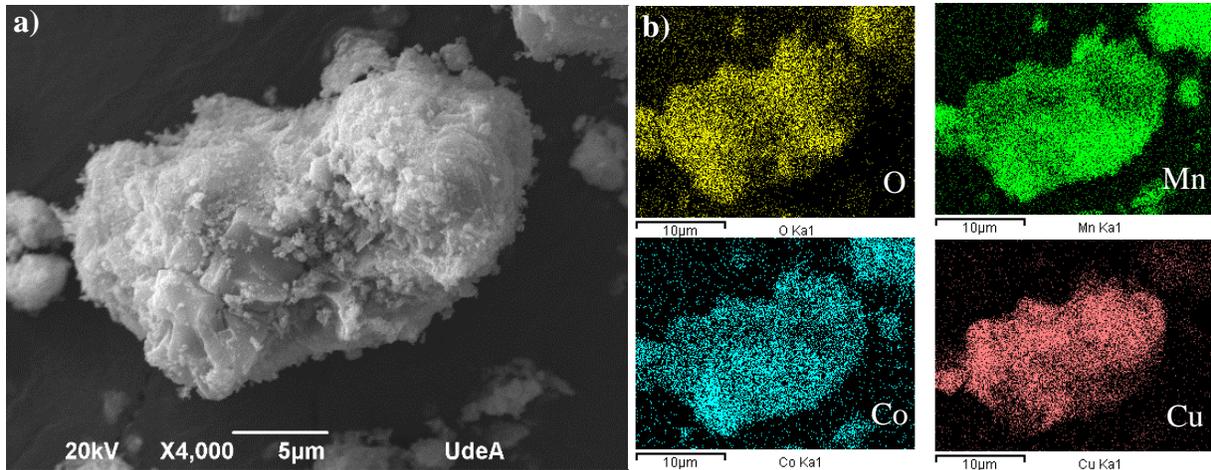
La morfología de los catalizadores  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ) se analizó mediante imágenes SEM. La **Figura 5** **Figura 5(a)** y **(b)** muestran las micrografías del catalizador  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con aumentos de 4000X y 15000X, respectivamente. Donde se observaron morfologías irregulares con un crecimiento laminar y distribución uniforme (**Figura 5.b**).



**Figura 5** (a) Imágenes SEM catalizadores  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con un a aumento de (a) 4000X y (b) 15000.

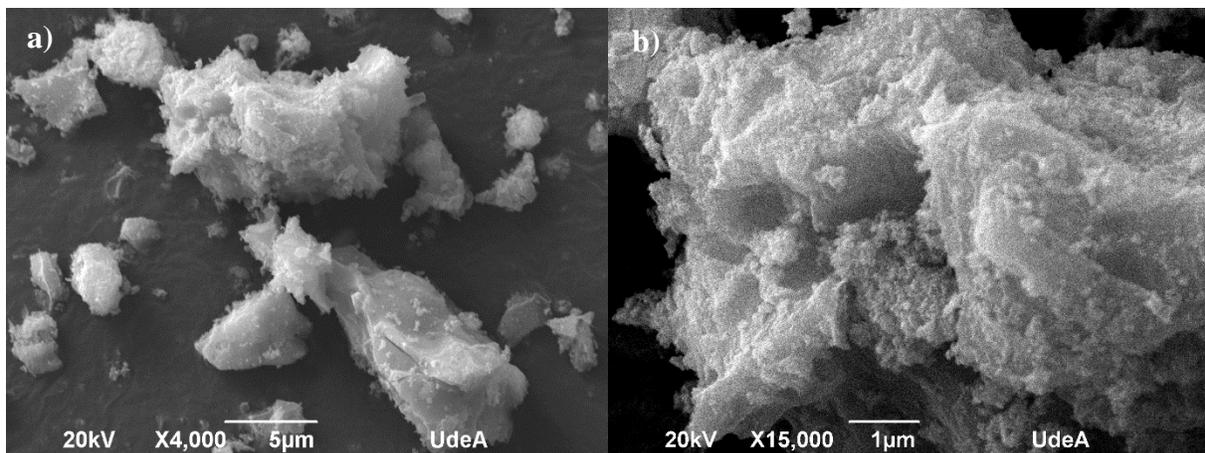
Las imágenes SEM de la **Figura 6** **Figura 6(a)** correspondiente al catalizador  $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$  muestran una morfología irregular con distribución uniforme, con una aglomeración de partículas del óxido en los bordes de las partículas de mayor tamaño. El mapeo

elemental de los catalizadores  $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$  que se muestra en la **Figura 6(b)**, evidenciando una distribución uniforme de todos los elementos.



**Figura 6.** (a) Imágenes SEM y (b) Mapeo EDS del catalizador  $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

En la **Figura 7.a y b** se observan las imágenes SEM del catalizador  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con aumentos de 4000X y 15000X, respectivamente; se presentó una morfología irregular alargada. Además, se observa material aglomerado con estructura granular compuesta de partículas finas con borde definido, situado en la superficie y bordes de las partículas de mayor tamaño (**Figura 7Figura 7.b**).



**Figura 7** (a) Imágenes SEM catalizador  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con un aumento de (a) 4000X y (b) 15000.

La detección elemental para los compuestos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ) confirmó la presencia Cu, Mn y Co, así como O en la superficie. Además, se corrobora la descomposición

completa de las sales precursoras durante el tratamiento de calcinación del material, dado que no se observó la presencia de N en la superficie. Esto indica una síntesis exitosa de todos los productos. Según la **Tabla I**, un incremento en el porcentaje atómico del Cu sugiere una disminución del porcentaje atómico de Co. Por tanto, se puede inferir que una parte del Co ha sido sustituida por Cu.

**Tabla I.**

RESULTADOS EDS DE LAS MUESTRAS CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS EN % ATÓMICO.

% Atómico	Catalizadores		
	$\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$
<b>Cu</b>	2.9	3.08	3.82
<b>Co</b>	14.36	11.36	9.72
<b>Mn</b>	40.69	35.91	29.79
<b>O</b>	42.86	49.38	56.68

El diámetro de Martín (dM) de las partículas de los catalizadores se determinó mediante el software ImageJ. Los resultados se muestran en la Tabla II. De acuerdo con estos resultados, el catalizador  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  presentó el menor diámetro promedio. La reducción del tamaño de partícula puede favorecer el contacto entre el hollín y el catalizador, y a su vez promueve la reacción de combustión en estado sólido [56], [57].

**Tabla II.**

RESULTADOS CÁLCULO TAMAÑO DE PARTÍCULA CATALIZADORES

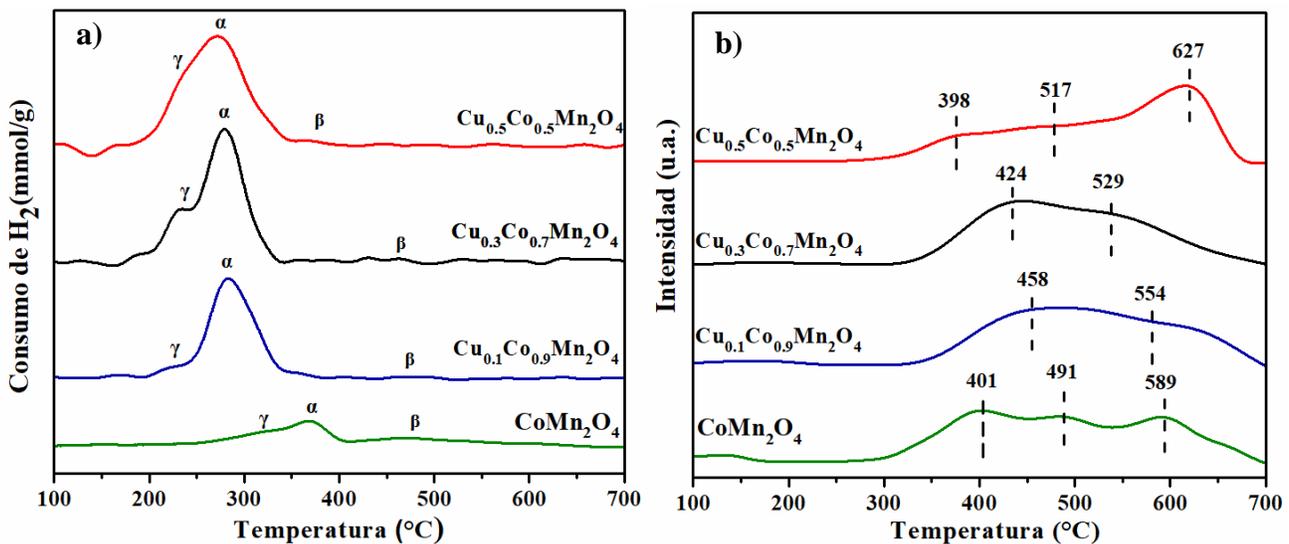
Catalizadores	Diámetro máximo ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro promedio ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$	35.837	6.550	15.999
$\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$	35.318	16.084	22.846
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	16.205	6.565	11.223

### B. *Propiedades redox*

La reducibilidad de un catalizador está fuertemente relacionada con su actividad catalítica. La **Figura 8(a)** ilustra los perfiles de  $\text{H}_2$ -TPR para los catalizadores del tipo espinela  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ). En todos los casos se logró la identificación de tres eventos de reducción nombrados como  $\gamma$  (220-326°C),  $\alpha$  (279-369°C) y  $\beta$  (391-488°C) (**Tabla III**). Investigaciones previas han verificado la presencia de picos de reducción en 250-350 °C del CuO

correspondiente a la transformación de especies de  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$  [58]. Dos picos en el rango de 300 – 405 °C para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , están atribuidos a los eventos de reducción de  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ . En el caso del  $\text{MnO}_x$ , los picos en 280-350 °C y 350-430 °C pueden ser asignados a la reducción de las especies  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ , respectivamente [59], [60], [61]. Con base a esto, en el catalizador  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  el pico  $\gamma$  puede ser atribuido a la reducción de  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ , mientras que los picos  $\alpha$  y  $\beta$  podrían estar designados a la reducción de  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$  y  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  [8], [62].

De acuerdo con lo anterior, en las muestras sustituidas con Cu el pico  $\gamma$  se atribuye a la reducción de especies de Cu ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ ) [33], [62]. Con la adición de Cu, todos los picos se desplazaron a menores temperaturas, indicando que la sustitución con Cu promovió la reactividad de las especies de oxígeno y la capacidad redox de las especies Mn/Co. La posición del pico de reducción indica la reducibilidad de los catalizadores. Las temperaturas  $\alpha$  y  $\beta$  de los procesos de reducción se dieron en el siguiente orden:  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 < \text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4 < \text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4 < \text{CoMn}_2\text{O}_4$ .



**Figura 8.** (a) Perfiles  $\text{H}_2$ -TPR y (b)  $\text{O}_2$ -TPD en un rango de temperatura de 100 °C a 700°C de los catalizadores  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ).

Realizando un análisis cuantitativo de los picos de reducción en los perfiles  $\text{H}_2$ -TPR, se obtiene la cantidad de  $\text{H}_2$  consumido en mmol/g de catalizador utilizado. Como se presenta en la **Tabla III**, el aumento en el consumo de  $\text{H}_2$  se dio en el siguiente orden:  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  (9.11mmol/g) <  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (14.19mmol/g) <  $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (17.99mmol/g) <  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (19.11mmol/g). Aunque el sólido  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  tuvo una menor temperatura de reducción para

el pico  $\gamma$  (220 °C), fue el de menor consumo de  $H_2$  entre las muestras dopadas. Por otro lado, el sólido  $Cu_{0.5}Co_{0.5}Mn_2O_4$  mostró el mayor consumo de  $H_2$  entre las muestras analizadas con el pico  $\gamma$  a 227 °C. Teniendo en cuenta estos resultados se espera que el sólido  $Cu_{0.5}Co_{0.5}Mn_2O_4$  presente la mejor actividad catalítica respecto a los otros materiales.

Con el fin de estudiar la capacidad de los catalizadores en la activación de oxígenos en la superficie, se evaluó la adsorción y desorción de  $O_2$  mediante una prueba de  $O_2$ -TPD. Los resultados para los catalizadores  $CoMn_2O_4$  y  $Cu_xCo_{1-x}Mn_2O_4$  ( $x= 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ), y el resumen de los eventos asociados a la desorción de  $O_2$  a temperaturas máximas y áreas de los picos de desorción de  $O_2$  se muestran en la **Figura 8(b)** y **Tabla III**, respectivamente. En la **Figura 8.b** se observan los perfiles de  $O_2$ -TPD para los catalizadores sintetizados, con picos muy definidos, visibles entre el intervalo de 350 a 700 °C. Según la literatura los picos de desorción de oxígeno para las especies de oxígeno- $\alpha$  ( $O_2^-$  y  $O^-$ ) se da a temperaturas menores a 500°C, mientras que las especies de oxígeno- $\beta$  ( $O^{2-}$ ) generan picos a temperaturas mayores a 550 °C [48], [63]. Dada la temperatura de oxidación no catalítica del hollín se da principalmente por encima de los 500°C, se espera que estas especies de oxígeno quimisorbidas en la superficie de los catalizadores, también conocidas como oxígenos de tipo  $\alpha$ , sean los principales agentes activos para la oxidación de hollín. Normalmente, estas especies de oxígeno se generan por la adsorción de  $O_2$  en sitios conocidos como vacancias de oxígeno ( $O_v$ ) ubicados en la superficie de los materiales.

Según el perfil de la muestra  $CoMn_2O_4$ , se observan 3 picos definidos. Los dos primeros picos, se presentan en el rango de 350-500 °C y son atribuidos a aquellas especies de oxígeno menos negativas  $O_2^-$  y  $O^-$ . El tercer pico a los 589 °C está asociado a los oxígenos de la red ( $O^{2-}$ ) [52], [62], [64], [65]. Sin embargo, la intensidad de estos picos era débil como consecuencia de una baja capacidad de desorción de oxígenos en la superficie. Tras el dopaje con Cu cuando  $x=0.1$  y  $0.3$ , los picos asociados al segundo y tercer evento se desplazaron hacia menores temperaturas (entre 420 y 555 °C); simultáneamente, la intensidad de los picos aumento notablemente, lo que indica el aumento en la disponibilidad de oxígenos activos en la superficie en comparación con el material  $CoMn_2O_4$  [52], [65]. Al examinar los perfiles de desorción de oxígeno, se observa que los eventos de desorción del catalizador  $Cu_{0.5}Co_{0.5}Mn_2O_4$  se presentan a temperaturas menores comparados con el sólido  $CoMn_2O_4$ , pero mayores que los sólidos  $Cu_{0.1}Co_{0.9}Mn_2O_4$  y  $Cu_{0.3}Co_{0.7}Mn_2O_4$ .

Además, los catalizadores  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  exhiben un pico de desorción por encima de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando una mayor movilidad del oxígeno reticular. Esta movilidad mejora la capacidad de intercambio entre el oxígeno de la red y el oxígeno de la fase gaseosa para estos materiales. La formación de las vacantes de oxígeno en la estructura de la espinela es uno de los factores que determinan la movilidad del oxígeno a alta temperatura [62].

Como se presenta en la **Tabla III**, las áreas de los picos por debajo de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , que representan la desorción de las especies de oxígeno tipo  $\alpha$  y que son de mayor interés para la reacción catalítica, tomaron el siguiente orden decreciente:  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4 > \text{CoMn}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Tras el dopaje con Cu, el área de los picos aumentó significativamente. Esto se debe a la alta capacidad donadora de electrones del Cu en comparación con el Co [17], [62], lo que resultó en una mayor capacidad para activar y disociar el  $\text{O}_2$  para los catalizadores  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$  en comparación con  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .

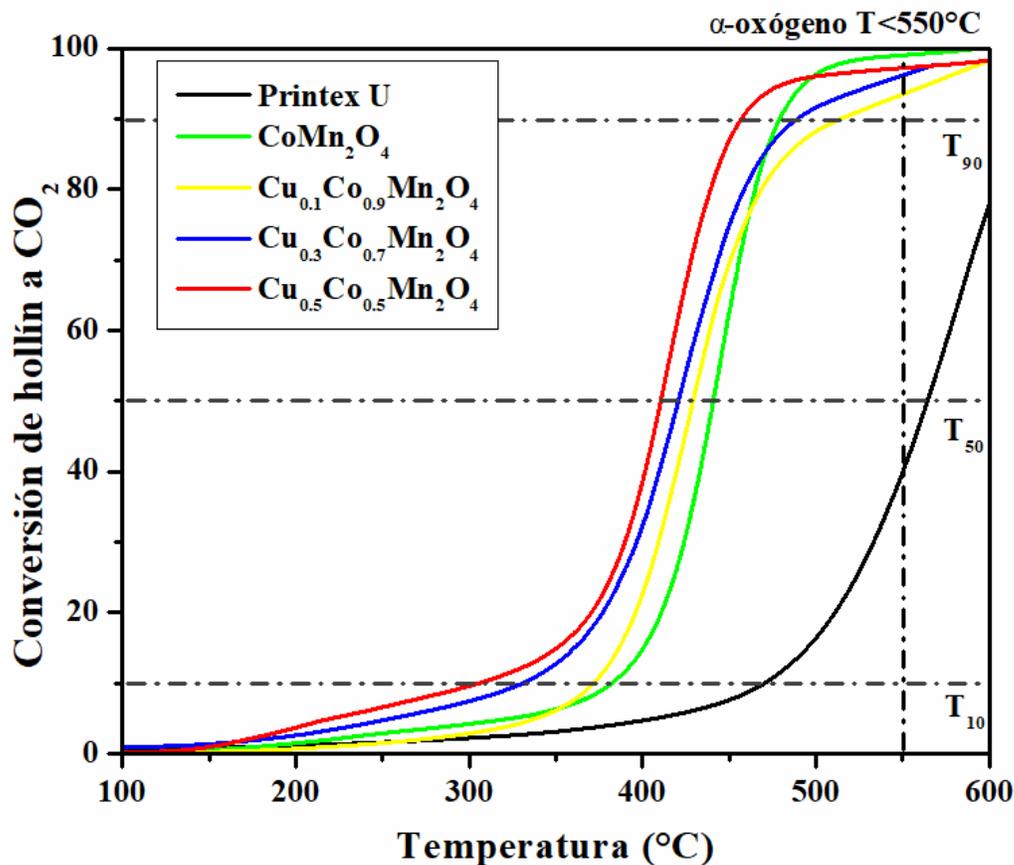
**Tabla III.**  
RESUMEN PROPIEDADES REDOX, CONSUMO DE  $\text{H}_2$  Y ÁREA DE PERFILES  $\text{O}_2$ -TPD.

Catalizador	$\text{H}_2$ -TPR			Consumo de $\text{H}_2$ (mmol/g)	$\text{O}_2$ -TPD					
	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )				Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )			Área de los picos		
	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$		1	2	3	1	2	3
$\text{CoMn}_2\text{O}_4$	326	369	488	9.11	401	490	589	3.21	1.70	2.81
$\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$	220	287	473	14.19	--	458	584	--	4.63	3.79
$\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$	229	280	461	17.99	--	424	529	--	3.00	5.25
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	227	279	391	19.11	398	457	617	6.23	9.65	7.73

### C. Actividad catalítica para la oxidación de hollín.

La actividad catalítica de los catalizadores  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x= 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ) para la oxidación de hollín fueron estudiadas en un dispositivo similar al TPO a un GSHV=  $60000\text{ mL/g}\cdot\text{h}$  en atmósfera de  $5\% \text{ O}_2/\text{He}$  y son expuestos en la **Figura 9**; Error! No se encuentra el origen de la referencia.. Todos los experimentos de oxidación se llevaron a cabo utilizando hollín sintético (Printex U). Cuya oxidación no catalítica se utilizó como referencia. Los resultados de oxidación (ver **Figura 9**) revelan una mejora significativa en todos los indicadores de conversión de hollín ( $T_{10}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{90}$ : Temperaturas a las cuales se da la conversión de hollín a  $\text{CO}_2$  en un 10%, 50% y 90

%, respectivamente) cuando se emplearon catalizadores en comparación con la oxidación no catalítica. Los valores de  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{90}$  de las espinelas dopadas con Cu disminuyó con el aumento de la concentración de Cu, siendo  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  el material con mejor actividad ( $T_{50}=410^\circ\text{C}$ ), disminuyendo la temperatura de oxidación ( $T_{50}$ ) en 31 y  $154^\circ\text{C}$ , respecto al  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  y el evento no catalítico, respectivamente (**Tabla IV**). Adicionalmente, se observó como la selectividad hacia el  $\text{CO}_2$  fue superior al 80% en todos los materiales y aumentó de la siguiente forma: combustión no catalítica >  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  >  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$  >  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  >  $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (**Tabla IV**). Considerando los resultados de caracterización para el sólido  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , los cuales exhibieron bajas temperaturas de reducción, junto con su alto consumo de  $\text{H}_2$  (19.11mmol/g), indican las mejores propiedades redox dentro de los materiales sintetizados. Adicionalmente, su capacidad de desorción de oxígeno sugiere la presencia de mayores sitios activos (O- $\alpha$ ). Se concluye que estas dos características son altamente influyentes en los procesos de oxidación catalítica de hollín.



**Figura 9.** Conversión de hollín a CO<sub>2</sub> en función de la temperatura para catalizadores de óxidos mixtos Cu<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x= 0.1, 0.3 y 0.5)

La reducibilidad y la activación de especies de oxígeno en la superficie de un catalizador está fuertemente relacionada con su actividad catalítica. La cuantificación de sitios reducibles reveló un aumento en el consumo de H<sub>2</sub> con la adición de Cu. Según el contenido de Cu, el consumo de H<sub>2</sub> se dio en este orden: (CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(9.11mmol/g) < Cu<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(14.19mmol/g) < Cu<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(17.99mmol/g) < Cu<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (19.11mmol/g), comportamiento similar al de la actividad catalítica (T<sub>50</sub>). En la **Figura 10.b** se evidencia que efectivamente hubo una relación directa entre las propiedades reducibles (medida como consumo de H<sub>2</sub>), y la actividad catalítica (medida en T<sub>50</sub>), con una correlación del 89,86 %. Esta relación sugiere que a medida que aumenta el contenido de especies reducibles en la estructura, mayor es la cantidad de sitios activos(O-α) disponibles como puntos reactivos para oxidación catalítica de hollín a bajas temperaturas. Esta información se corrobora con los resultados O<sub>2</sub>-TPD, donde se evidenció una disminución en las temperaturas de desorción de oxígeno y un aumento en el área de los picos (Especie de O<sub>2</sub><sup>-</sup> y O<sup>-</sup>) tras el dopaje con Cu.

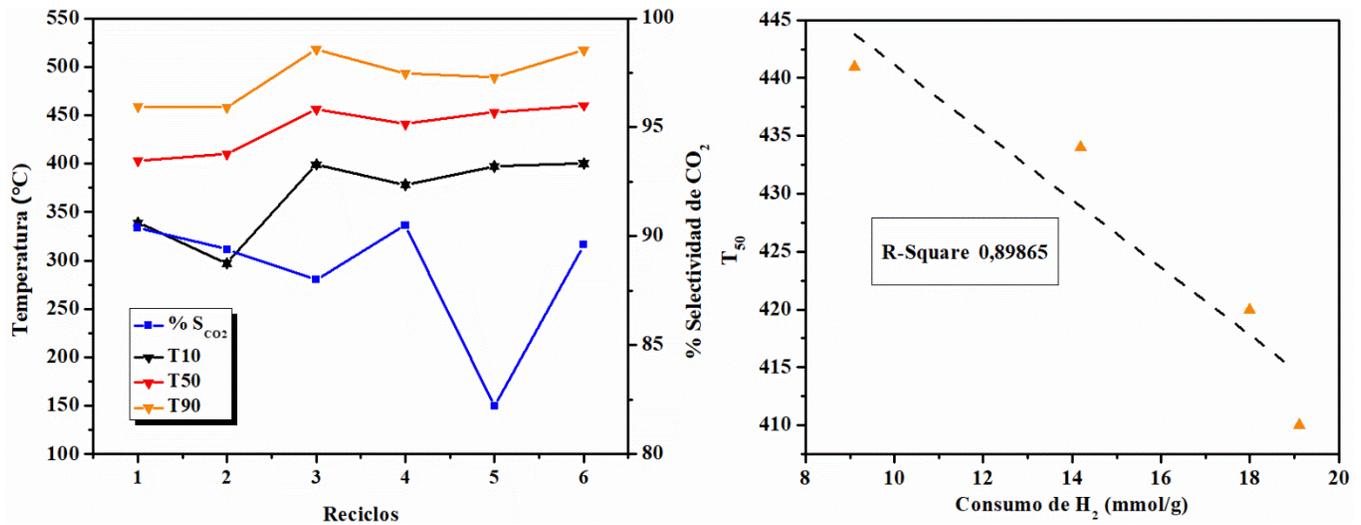
**Tabla IV.**

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.

Catalizador	Actividad catalítica			
	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	S <sub>CO2</sub> (%)
CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	382	441	479	92.31
Cu <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	375	434	559	90.59
Cu <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	330	420	489	93.16
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	298	410	458	89,04
No catalítico	470	564	620	70.81

La **Figura 10.a** ilustra los resultados para la estabilidad del catalizador durante las pruebas llamadas reciclos ( pruebas consecutivas de oxidación catalítica de hollín sin hacer cambio de catalizador). Se compara el valor de T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> y T<sub>90</sub>, así como el % S<sub>CO2</sub> para el catalizador que mejor actividad catalítica presentó dentro del grupo de materiales dopados con Cu; es decir el sólido Cu<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El catalizador Cu<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> muestra una excelente estabilidad térmica; en el

segundo y tercer ciclo se evidencia una caída del 1,97 y 11,6 % en la actividad catalítica ( $T_{50}$ ) respectivamente, este comportamiento fue similar para el  $T_{90}$ . Después del tercer ciclo, la actividad catalítica del sólido mejora respecto al tercer ciclo en  $14^{\circ}\text{C}$  ( $T_{50}= 441^{\circ}\text{C}$ ), presentando una variación del 4,1% al finalizar el ensayo. Respecto a la selectividad del catalizador, no se observó un cambio drástico en esta característica (ver el valor promedio y desviación estándar de la **Tabla V**), a pesar de que durante el quinto ciclo se una disminución en selectividad del 8.2%.



**Figura 10. a)** Valores de  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{90}$ , y  $S_{CO_2}$  para el catalizador  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  durante pruebas de estabilidad. **b)** Grafica de correlación valores  $T_{50}$  y consumo de  $\text{H}_2$ (mmol/g catalizador)

**Tabla V.**

RESUMEN ACTIVIDAD CATALÍTICA CATALIZADOR  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  PRUEBA DE RECICLOS.

Ciclo	Prueba reciclos			
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)	$S_{CO_2}$ (%)
<b>1</b>	339	403	459	90,40
<b>2</b>	297	410	458	89,40
<b>3</b>	399	456	518	88,00
<b>4</b>	378	441	493	90,50
<b>5</b>	397	453	489	82,20
<b>6</b>	400	460	517	89,60
<b>Promedio</b>	368,33	437,17	489,00	88,35
<b>Desviación estándar</b>	41,97	24,69	26,47	3,14



---

## VII. CONCLUSIONES

Se sintetizaron con éxito los catalizadores  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ) por el método Sol-Gel y probó su actividad catalítica para la oxidación de hollín. Las pruebas de actividad catalítica evidenciaron que la sustitución parcial con Cu en el sitio A de las espinelas  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  mejoró su actividad, donde el sólido  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  obtuvo los mejores resultados, con un  $T_{50}=410^\circ\text{C}$  y selectividad a  $\text{CO}_2$  del 89%.

Los resultados de  $\text{O}_2$ -TPD y  $\text{H}_2$ -TPR indicaron que la sustitución con Cu promovió las propiedades redox de los materiales, además de la reactividad y adsorción de especies de  $\text{O}-\alpha$  ( $\text{O}_2^-$  y  $\text{O}^-$ ), acelerando la cinética de la reacción. El catalizador  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  presentó el mayor número de especies de  $\text{O}-\alpha$  y la mejor actividad catalítica. Del mismo modo, se evidenció una mayor capacidad redox de las especies Mn/Co tras el dopaje con Cu contribuyendo sinérgicamente en la mejora del rendimiento catalítico.

Este estudio evidencia que la sustitución con Cu podría ser una estrategia eficaz para promover la oxidación catalítica de hollín, siendo este estudio una guía para futuras investigaciones en el desarrollo de materiales catalíticos.

## VIII. REFERENCIAS

- [1] C. Zhang *et al.*, “Research progress on preparation of 3DOM-based oxide catalysts and their catalytic performances for the combustion of diesel soot particles,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 319. Elsevier B.V., Dec. 15, 2022. doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121946.
- [2] B. Frank, M. E. Schuster, R. Schlögl, and D. S. Su, “Emission of Highly Activated Soot Particulate—The Other Side of the Coin with Modern Diesel Engines,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 10, pp. 2673–2677, Mar. 2013, doi: 10.1002/ANIE.201206093.
- [3] J. D. Martínez-Ángel, “Movilidad motorizada, impacto ambiental, alternativas y perspectivas futuras: consideraciones para el Área Metropolitana del Valle de Aburrá,” *Revista de Salud Pública*, vol. 20, no. 1, pp. 126–131, Jan. 2018, doi: 10.15446/RSAP.V20N1.57038.
- [4] J. E. *et al.*, “Soot formation mechanism of modern automobile engines and methods of reducing soot emissions: A review,” *Fuel Processing Technology*, vol. 235, p. 107373, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.FUPROC.2022.107373.
- [5] N. Y. Rojas, “Revisión de las emisiones de material particulado por la combustión de diesel y biodiesel,” *Revista de Ingeniería*, no. 20, pp. 58–68, 2004, Accessed: Mar. 08, 2024. [Online]. Available: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0121-49932004000200007&lng=en&nrm=iso&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-49932004000200007&lng=en&nrm=iso&tlng=es)
- [6] S. Ganiger, S. S. Patil, H. P. Dasari, R. Priyanka, and S. Kollimarla, “Printex-U soot oxidation kinetic behaviour over Alumina and Quartz,” *Chem Eng Sci*, vol. 247, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ces.2021.117016.
- [7] World Health Organization (WHO)., “Ambient (outdoor) air quality and health pollution.” Accessed: Sep. 24, 2023. [Online]. Available: [https://www.who.int/en/news-room/factsheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/en/news-room/factsheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- [8] Z. Han *et al.*, “AuPd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/3DOM MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Highly active catalysts for methane combustion,” *Catal Today*, vol. 376, pp. 134–143, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.06.068.
- [9] B. Jin, Y. Wei, Z. Zhao, J. Liu, G. Jiang, and A. Duan, “Effects of Au-Ce strong interactions on catalytic activity of Au/CeO<sub>2</sub>/3DOM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for soot combustion under loose contact conditions,” *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, no. 6, pp. 923–933, Jun. 2016, doi: 10.1016/S1872-2067(15)61094-4.
- [10] H. Liu, X. Dai, K. Wang, Z. Yan, and L. Qian, “Highly efficient catalysts of Mn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel oxide for soot combustion,” *Catal Commun*, vol. 101, pp. 134–137, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.catcom.2017.08.007.
- [11] Y. Wei *et al.*, “SO<sub>2</sub>tolerant catalytic removal of soot particles over 3d ordered macroporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>supported binary Pt-Co oxide catalysts,” *Environ Sci Technol*, vol. 54, no. 11, pp. 6947–6956, Jun. 2020, doi: 10.1021/acs.est.0c00752.
- [12] P. Yao, Y. Huang, Y. Jiao, H. Xu, J. Wang, and Y. Chen, “Soot oxidation over Pt-loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts under gasoline exhaust conditions: Soot-catalyst contact efficiency and Pt chemical state,” *Fuel*, vol. 334, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2022.126782.
- [13] X. Guo *et al.*, “Evaluation of three-dimensionally ordered macroporous LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites and their performance for catalytic oxidation of methane,” *Mater Today Commun*, vol. 32, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103905.

- [14] V. Alcalde-Santiago, E. Bailón-García, A. Davó-Quñonero, D. Lozano-Castelló, and A. Bueno-López, “Three-dimensionally ordered macroporous PrOx: An improved alternative to ceria catalysts for soot combustion,” *Appl Catal B*, vol. 248, pp. 567–572, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.049.
- [15] G. Chai *et al.*, “Spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxides-support synergistic effect on catalytic oxidation of toluene,” *Appl Catal A Gen*, vol. 614, p. 118044, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.APCATA.2021.118044.
- [16] M. H. Castaño, R. Molina, and S. Moreno, “Cooperative effect of the Co–Mn mixed oxides for the catalytic oxidation of VOCs: Influence of the synthesis method,” *Appl Catal A Gen*, vol. 492, pp. 48–59, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.APCATA.2014.12.009.
- [17] Y. Qin, S. Fan, J. Gao, M. O. Tadé, S. Liu, and X. Li, “Effect of Cu-Doped Co-Mn Spinel for Boosting Low-Temperature NO Reduction by CO: Exploring the Structural Properties, Performance, and Mechanisms,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 15, no. 9, pp. 11885–11894, Mar. 2023, doi: 10.1021/acsami.2c23120.
- [18] S. A. Hosseini, D. Salari, A. Niaei, F. Deganello, G. Pantaleo, and P. Hojati, “Chemical-physical properties of spinel CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-powders and catalytic activity in the 2-propanol and toluene combustion: Effect of the preparation method,” *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, vol. 46, no. 3, pp. 291–297, Feb. 2011, doi: 10.1080/10934529.2011.539093.
- [19] Z. Liu *et al.*, “Fe-Doped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Spinel Nanoparticles with Highly Exposed Feoct-O-Mntet Sites for Efficient Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with Ammonia at Low Temperatures,” *ACS Catal*, vol. 10, no. 12, pp. 6803–6809, Jun. 2020, doi: 10.1021/ACSCATAL.0C01284/SUPPL\_FILE/CS0C01284\_SI\_001.PDF.
- [20] W. Zhang, M. Li, X. Wang, X. Zhang, X. Niu, and Y. Zhu, “Boosting catalytic toluene combustion over Mn doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts: Improved mobility of surface oxygen due to formation of Mn-O-Co bonds,” *Appl Surf Sci*, vol. 590, no. March, p. 153140, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153140.
- [21] V. Torregrosa-Rivero, V. Albaladejo-Fuentes, M. S. Sánchez-Adsuar, and M. J. Illán-Gómez, “Copper doped BaMnO<sub>3</sub> perovskite catalysts for NO oxidation and NO<sub>2</sub>-assisted diesel soot removal,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 56, pp. 35228–35238, 2017, doi: 10.1039/c7ra04980c.
- [22] S. H. Kadhim *et al.*, “Synthesis, characterization and catalytic activity of NiO-CoO-MgO nano-composite catalyst,” *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 675–683, 2019, doi: 10.22146/ijc.38119.
- [23] Z. Fattah, M. Rezaei, A. Biabani-Ravandi, A. Irankhah, and H. R. Arandiyani, “Synthesis, characterization and application of Co–MgO mixed oxides in oxidation of carbon monoxide,” *Chem Eng Commun*, vol. 203, no. 2, pp. 200–209, 2016, doi: 10.1080/00986445.2014.983269.
- [24] M. R. S. A. Janjua, “Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nano Aggregates by Co-precipitation Method and its Catalytic and Fuel Additive Applications,” *Open Chem*, vol. 17, no. 1, pp. 865–873, Jan. 2019, doi: 10.1515/chem-2019-0100.
- [25] R. Fuller *et al.*, “Pollution and health: a progress update,” *Lancet Planet Health*, vol. 6, no. 6, pp. e535–e547, Jun. 2022, doi: 10.1016/S2542-5196(22)00090-0.
- [26] Organización Mundial de la Salud, “Nueve de cada diez personas de todo el mundo respiran aire contaminado Sin embargo, cada vez hay más países que toman medidas,” Comunicado de prensa. Accessed: Sep. 23, 2023. [Online]. Available:

- <https://www.who.int/es/news/item/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>
- [27] D. Aguiar-Gil, L. M. Gómez-Peláez, T. Álvarez-Jaramillo, M. A. Correa-Ochoa, and J. C. Saldarriaga-Molina, "Evaluating the impact of PM<sub>2.5</sub> atmospheric pollution on population mortality in an urbanized valley in the American tropics," *Atmos Environ*, vol. 224, p. 117343, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.ATMOSENV.2020.117343.
- [28] L. F. Mejía, "Presentación Calidad del Aire 15\_02\_2018," Bogotá D.C., Feb. 2018. Accessed: Sep. 23, 2023. [Online]. Available: [https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Prensa/Presentaci%C3%B3n%20Calidad%20del%20Aire%2015\\_02\\_2018.pdf](https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Prensa/Presentaci%C3%B3n%20Calidad%20del%20Aire%2015_02_2018.pdf)
- [29] D. De, A. Ambientales, and S. Y. Urbana, "MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE Estrategia Nacional de Calidad del Aire".
- [30] S. Zhang, X. Zhu, C. Zheng, D. Hu, J. Zhang, and X. Gao, "Study on catalytic soot oxidation over spinel type ACo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Co, Ni, Cu, Zn) catalysts," *Aerosol Air Qual Res*, vol. 17, no. 9, pp. 2317–2327, Sep. 2017, doi: 10.4209/aaqr.2016.12.0564.
- [31] R. Niessner, "The many faces of soot: Characterization of soot nanoparticles produced by engines," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53, no. 46, pp. 12366–12379, Nov. 2014, doi: 10.1002/anie.201402812.
- [32] E. Sartoretti *et al.*, "In situ Raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based catalysts," *Scientific Reports 2019 9:1*, vol. 9, no. 1, pp. 1–14, Mar. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-39105-5.
- [33] H. Liang, H. Zhao, Y. Ren, H. Wang, and Z. Qu, "Cu-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel on cordierite monolithic for catalytic oxidation of VOCs," *Chemical Physics Impact*, vol. 5, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.chphi.2022.100115.
- [34] M. A. Correa-Ochoa, R. Bedoya, L. M. Gómez, D. Aguiar, C. A. Palacio-Tobón, and H. A. Colorado, "A Review on the Characterization and Measurement of the Carbonaceous Fraction of Particulate Matter," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 15, no. 11. MDPI, Jun. 01, 2023. doi: 10.3390/su15118717.
- [35] M. A. Correa-Ochoa, J. Rojas, L. M. Gómez, D. Aguiar, C. A. Palacio-Tobón, and H. A. Colorado, "Systematic Search Using the Proknow-C Method for the Characterization of Atmospheric Particulate Matter Using the Materials Science Techniques XRD, FTIR, XRF, and Raman Spectroscopy," *Sustainability 2023, Vol. 15, Page 8504*, vol. 15, no. 11, p. 8504, May 2023, doi: 10.3390/SU15118504.
- [36] C. M. Long, M. A. Nascarella, and P. A. Valberg, "Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions," *Environmental Pollution*, vol. 181, pp. 271–286, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2013.06.009.
- [37] B. S. Haynes and H. G. Wagner, "Soot formation," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 7, no. 4, pp. 229–273, Jan. 1981, doi: 10.1016/0360-1285(81)90001-0.
- [38] H. Richter and J. B. Howard, "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 26, no. 4–6, pp. 565–608, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0360-1285(00)00009-5.
- [39] M. A. Ghadikolaie, K. F. Yung, C. S. Cheung, and P. C. Lau, "Chemical properties and composition of PM emitted from a diesel engine fueled with ternary fuel (diesel-biodiesel-ethanol) in blended and fumigation modes," *Fuel*, vol. 251, pp. 368–382, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.FUEL.2019.04.007.

- 
- [40] A. Liati, D. Schreiber, P. Dimopoulos Eggenschwiler, Y. Arroyo Rojas Dasilva, and A. C. Spiteri, "Electron microscopic characterization of soot particulate matter emitted by modern direct injection gasoline engines," *Combust Flame*, vol. 166, pp. 307–315, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.COMBUSTFLAME.2016.01.031.
- [41] L. Liu, H. Xu, Q. Zhu, H. Ren, and X. Li, "Soot formation of n-decane pyrolysis: A mechanistic view from ReaxFF molecular dynamics simulation," *Chem Phys Lett*, vol. 760, p. 137983, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.CPLETT.2020.137983.
- [42] A. Khosousi and S. B. Dworkin, "Soot surface reactivity during surface growth and oxidation in laminar diffusion flames," *Combust Flame*, vol. 162, no. 12, pp. 4523–4532, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.COMBUSTFLAME.2015.09.005.
- [43] D. Chen, Z. Zainuddin, E. Yapp, J. Akroyd, S. Mosbach, and M. Kraft, "A fully coupled simulation of PAH and soot growth with a population balance model," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, no. 1, pp. 1827–1835, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.PROCI.2012.06.089.
- [44] Neha, R. Prasad, and S. Vir Singh, "Catalytic abatement of CO, HCs and soot emissions over spinel-based catalysts from diesel engines: An overview," *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 2, p. 103627, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.JECE.2019.103627.
- [45] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, and Z. Huang, "Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines," *J Environ Manage*, vol. 154, pp. 225–258, May 2015, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2015.02.027.
- [46] J. Fang *et al.*, "The effect of operating parameters on regeneration characteristics and particulate emission characteristics of diesel particulate filters," *Appl Therm Eng*, vol. 148, pp. 860–867, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.APPLTHERMALENG.2018.11.066.
- [47] L. Feng, X. Sun, S. Yao, C. Liu, W. Xing, and J. Zhang, "Electrocatalysts and Catalyst Layers for Oxygen Reduction Reaction," *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, pp. 67–132, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00003-3.
- [48] F. Zhang *et al.*, "Activity and Stability of Cu-Based Spinel-Type Complex Oxides for Diesel Soot Combustion," *ChemistrySelect*, vol. 6, no. 48, pp. 14019–14026, Dec. 2021, doi: 10.1002/SLCT.202102899.
- [49] A.-M. O. Mohamed, M. El Gamal, S. M. Hameedi, and E. K. Paleologos, "Carbonation of brine waste," *Sustainable Utilization of Carbon Dioxide in Waste Management*, pp. 495–528, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-12-823418-1.00010-X.
- [50] D. A. Aguilera, A. Perez, R. Molina, and S. Moreno, "Cu–Mn and Co–Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs," *Appl Catal B*, vol. 104, no. 1–2, pp. 144–150, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.APCATB.2011.02.019.
- [51] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J. P. Deloume, and P. Vernoux, "La(1-x)SrxCo1-yFeyO3 perovskites prepared by sol-gel method: Characterization and relationships with catalytic properties for total oxidation of toluene," *Appl Catal B*, vol. 88, no. 3–4, pp. 438–447, May 2009, doi: 10.1016/J.APCATB.2008.10.022.
- [52] K. Xu, Y. Zhang, W. Shan, and H. He, "Promotional Effects of Sm/Ce/La Doping on Soot Oxidation 3 over MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Catalysts."
- [53] M. H. Castaño, R. Molina, and S. Moreno, "Cooperative effect of the Co–Mn mixed oxides for the catalytic oxidation of VOCs: Influence of the synthesis method," *Appl Catal A Gen*, vol. 492, pp. 48–59, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.APCATA.2014.12.009.

- [54] B. Jin *et al.*, “Roles of cobalt and cerium species in three-dimensionally ordered macroporous  $\text{CoCe}_1\text{-xO}_8$  catalysts for the catalytic oxidation of diesel soot,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 532, pp. 579–587, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.08.018.
- [55] N. V. le Sénéchal *et al.*, “CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE NÍQUEL OXIRREDUZIDO E TITÂNIO HDH PARA USO EM MANUFATURA ADITIVA VIA DEPOSIÇÃO POR ENERGIA DIRECIONADA (DED),” pp. 2459–2472, Sep. 2023, doi: 10.5151/2594-5327-39878.
- [56] G. Zou, M. Chen, and W. Shangguan, “Promotion effects of  $\text{LaCoO}_3$  formation on the catalytic performance of Co–La oxides for soot combustion in air,” *Catal Commun*, vol. 51, pp. 68–71, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.CATCOM.2014.03.028.
- [57] C. Díaz, L. Urán, and A. Santamaria, “Preparation method effect of  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  perovskite on catalytic soot oxidation,” *Fuel*, vol. 295, p. 120605, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.120605.
- [58] S. Ding, C. Zhu, H. Hojo, and H. Einaga, “Insights into the effect of cobalt substitution into copper-manganese oxides on enhanced benzene oxidation activity,” *Appl Catal B*, vol. 323, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122099.
- [59] H. Zhao, Z. Qu, and H. Sun, “Rational design of spinel  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  with Co-enriched surface as high-activity catalysts for  $\text{NH}_3$ -SCO reaction,” *Appl Surf Sci*, vol. 529, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147044.
- [60] X. Jiang, W. Xu, S. Lai, and X. Chen, “Integral structured Co-Mn composite oxides grown on interconnected Ni foam for catalytic toluene oxidation,” *RSC Adv*, vol. 9, no. 12, pp. 6533–6541, 2019, doi: 10.1039/c8ra10102g.
- [61] M. Qiu, S. Zhan, H. Yu, D. Zhu, and S. Wang, “Facile preparation of ordered mesoporous  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  for low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$ ,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 6, pp. 2568–2577, Feb. 2015, doi: 10.1039/c4nr06451h.
- [62] X. Wang, Z. Lan, K. Zhang, J. Chen, L. Jiang, and R. Wang, “Structure-Activity Relationships of  $\text{AMn}_2\text{O}_4$  (A = Cu and Co) Spinel in Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}_x$ : Experimental and Theoretical Study,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 6, pp. 3339–3349, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b10446.
- [63] C. Zhou *et al.*, “Soot Combustion over Cu–Co Spinel Catalysts: The Intrinsic Effects of Precursors on Catalytic Activity,” *Int J Environ Res Public Health*, vol. 19, no. 22, Nov. 2022, doi: 10.3390/ijerph192214737.
- [64] M. Zhao *et al.*, “Roles of Surface-Active Oxygen Species on 3DOM Cobalt-Based Spinel Catalysts  $\text{MxCo}_3\text{-xO}_4$  (M = Zn and Ni) for  $\text{NO}_x$ -Assisted Soot Oxidation,” *ACS Catal*, vol. 9, no. 8, pp. 7548–7567, Aug. 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b01995.
- [65] C. Dong, Z. Qu, Y. Qin, Q. Fu, H. Sun, and X. Duan, “Revealing the Highly Catalytic Performance of Spinel  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  for Toluene Oxidation: Involvement and Replenishment of Oxygen Species Using in Situ Designed-TP Techniques,” *ACS Catal*, vol. 9, no. 8, pp. 6698–6710, Aug. 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b01324.