

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física
Posgrado en Nanotecnología

Tesis

Liberación de nanopartículas al medio ambiente y envejecimiento de convertidores catalíticos de tres vías

Que para obtener el grado de:
Doctor en Nanotecnología

Presenta:

M.C. Sofía Elena Navarro Espinoza

Teniendo como Directora a:

Dra. Diana María Meza Figueroa

Como Codirector a:

Dr. Martín Rafael Pedroza Montero

Hermosillo, Sonora

Abril del 2022

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

VOTOS APROBATORIOS

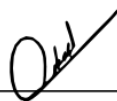
DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS

Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Doctorado: **“Liberación de nanopartículas al medio ambiente y envejecimiento de convertidores catalíticos de tres vías”**, presentada por:

M.C. SOFÍA ELENA NAVARRO ESPINOZA

La han revisado y cada uno de los integrantes da su VOTO APROBATORIO ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Doctorado en Nanotecnología:



DRA. DIANA MARÍA MEZA FIGUEROA



DR. ARNULFO CASTELLANOS MORENO



DR. ROSENDO LÓPEZ DELGADO



DR. FRANCISCO ABRAHAM PAZ MORENO



DR. ROBERTO GUZMÁN ZAMUDIO (EXTERNO)

DEDICATORIA

Dedico esta tesis con cariño ...

A mi mamá y mi papá,

A mi hermana,

A mi abuelita Lourdes,

A mi esposo Alberto,

A mi hermosa hija, mi Emily.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a la Universidad de Sonora y al Posgrado en Nanotecnología, por concederme la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado. Así mismo, se reconoce al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), que a través de su programa de becas nacionales financió mis estudios. Igualmente, se reconoce que mediante el proyecto de investigación en ciencia básica: “Destino ambiental de metales y minerales asociados a tráfico vehicular en polvos urbanos de Hermosillo y la Ciudad de México y su posible conexión con estrés oxidativo” bajo la responsabilidad técnica de la Dra. Diana Meza, fueron cubiertos los gastos concernientes a esta investigación.

Agradezco especialmente a mi directora de tesis, la Dra. Diana Meza por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto doctoral, sus consejos y apoyo durante mi formación. Reconozco a mi codirector de tesis el Dr. Martín Pedroza, por sus valiosas enseñanzas y su paciencia. Gracias por guiarme desde mis comienzos dentro del ámbito de investigación y ciencia. A mi comité evaluador: Dr. Roberto Guzmán, Dr. Arnulfo Castellanos, Dr. Francisco Paz, Dr. Rosendo López, Dr. Ricardo Mijangos, Dr. Agustín Gómez, por sus acertadas correcciones y cuestionamientos que sembraron en mi la curiosidad para investigar más a fondo sobre este tema.

Agradezco a la Dra. Belém González por las excelentes imágenes de microscopía de barrido electrónico. Al Dr. Efrén Pérez y al M.C. Deneb Duarte por su apoyo con el corte de los catalizadores. Al Dr. Francisco Paz por su apoyo para la pulverización de las muestras. Al ing. Joel Zepeda por su ayuda en la calibración de los colectores. Al M.C. Abraham Mendoza por su contribución con los análisis de difracción de rayos X. Al Dr. Alberto Duarte y la Dra. Hilda Esparza por los análisis de microscopía de transmisión electrónica. Al Dr. Rodolfo Ruiz por su apoyo con los análisis de fotoluminiscencia. A la Dra. Mónica Acosta por su apoyo con Microscopía Raman. A la Dra. Osiris Álvarez Bajo por sus análisis estadísticos y al Dr. Nain Pedroza por el soporte informático. Agradezco también al Laboratorio de Cristalografía y Geoquímica (Geología, UNISON) al Laboratorio Nacional de Nanotecnología (CIMAV) y al laboratorio de Biofísica Médica (DIFUS, UNISON) por las facilidades otorgadas para la realización de los experimentos.

Agradezco principalmente a mi esposo Alberto por brindarme toda su comprensión, amor y apoyo incondicional. A mi hija Emily, por ser mi motivación y un rayito de luz que ilumina mi vida. Agradezco infinitamente a mis padres Evelin y Douglas y a mi hermana Melissa, ya que sin ellos nada de esto sería posible, por apoyarme siempre y ayudarme a cumplir cada una de mis metas. A mis suegros Norma y Mariano, por el cariño que me transmiten y sus atenciones. A mi abuelita Lourdes, por haberme hecho tan feliz.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
ABREVIATURAS	iv
LISTA DE ARTÍCULOS DERIVADOS DE ESTA TESIS	v
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
RESUMEN GRÁFICO	viii
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.1.1 Avances en la detección de nanopartículas asociadas a tráfico vehicular	3
1.1.2 Generalidades de los catalizadores de tres vías.....	5
1.1.3 Implicación de la exposición a nanopartículas de ZrO ₂ -CeO ₂ en la salud	7
1.1.4 Estado actual de las regulaciones para el control de las emisiones de material particulado.....	10
1.1.5 Técnicas de caracterización de nanopartículas	11
1.1.6 Técnicas para la determinación de la composición química.....	22
1.2 Hipótesis	25
1.3 Objetivos.....	25
1.3.1 Principal.....	25
1.3.2 Particulares	25
II. MATERIALES Y MÉTODOS	26
2.1 Colecta y preparación de muestras.....	26
2.1.1 Convertidores catalíticos de tres vías	26

2.1.2 Polvo de tubo de escape	28
2.1.3 Material particulado atmosférico	29
2.2 Determinación de la composición química	30
2.3 Caracterización mineralógica y estructural	31
2.4 Tamaño de partícula y desgaste de catalizadores de tres vías	32
2.5 Análisis estadístico y procesamiento de espectros.....	32
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
3.1 Composición química y mineral de convertidores catalíticos.....	34
3.2 Estado de desgaste y tamaño de partícula de convertidores catalíticos	46
3.3 Identificación de CeO ₂ y ZrO ₂ en muestras ambientales.....	52
IV. CONCLUSIONES	56
REFERENCIAS.....	59
ANEXO I. ARTÍCULOS DERIVADOS DE ESTA TESIS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de un monolito cerámico. Cada celdilla tiene una medida aproximada de un mm, mientras que grosor de la capa refractaria es de ~ 60 μm	7
Figura 2. Esquema ilustrativo de un microscopio electrónico de transmisión	13
Figura 3. Esquema ilustrativo de un microscopio electrónico de barrido.....	15
Figura 4. Esquema ilustrativo y principio básico de la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.....	16
Figura 5. Esquema ilustrativo de espectrómetro Raman. En esta modalidad el láser es conducido a la muestra a partir de una fibra óptica conectada desde la fuente hasta el microscopio.....	18
Figura 6. Esquema ilustrativo de un difractograma de rayos X. El valor de 2θ corresponde a la suma del ángulo entre las direcciones del haz recibido y el haz emitido	20
Figura 7. Esquema ilustrativo de Espectrofluorímetro.	21
Figura 8. Esquema ilustrativo de un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente.....	23
Figura 9. Esquema ilustrativo de un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente.....	24
Figura 10. Esquema del muestreo del monolito a lo largo del eje longitudinal. Las etiquetas de los cuatro cortes de los TWC se asignaron desde la parte delantera (FM1 y FM2) hasta la parte trasera (RM1 y RM2). La dirección del flujo de gas procedente del motor se indica con una flecha (de rojo a azul)	27

Figura 11. Concentraciones de elementos mayores (wt%, eje vertical) y trazas (ppm, eje vertical) de las muestras estudiadas. Las barras verdes, azules y rojas representan a las muestras de los catalizadores nuevo, moderada y extremadamente usado, respectivamente.....	35
Figura 12. Análisis de componentes principales (PCA) de la composición química y de los TWC estudiados. El plano principal indica las asociaciones químicas entre las submuestras obtenidas en cada TWC (etiquetas azules). Los ángulos formados por las líneas indican la correlación entre elementos (etiquetas rojas). Las elipses (línea discontinua) señalan a los elementos químicos asociados a cada muestra	37
Figura 13. Identificación de los modos vibracionales Raman de las muestras a) A-TWC; b) B-TWC y c) C-TWC. Los modos E_g en 149, 465 y 617 cm^{-1} corresponden los estiramientos de Zr-O, Ce-o y $V\ddot{o}$, respectivamente.	40
Figura 14. Difractogramas obtenidos de las muestras a) A-TWC, b) B-TWC y c) C-TWC. La cordierita (etiquetas rojas) está presente en todos los monolitos cerámicos, y el cambio de fase a mulita (etiquetas moradas) sólo se observa en el catalizador muy usado	41
Figura 15. Resultados del análisis de fotoluminiscencia obtenidos las submuestras A-FM1 (arriba) y A-RM2 (abajo). A la izquierda se muestran los espectros de excitación (línea roja) y emisión (línea negra). A la derecha se encuentran los gráficos de contorno	43
Figura 16. Resultados del análisis de fotoluminiscencia obtenidos las submuestras B-FM1 (arriba) y B-RM2 (abajo)	44
Figura 17. Resultados del análisis de fotoluminiscencia obtenidos las submuestras C-FM1 (arriba) y C-RM2 (abajo) del catalizador extremadamente usado	45
Figura 18. Resultados del análisis de fotoluminiscencia obtenidos para la muestra de tubo de escape.....	46
Figura 19. Imágenes SEM a diferentes aumentos de a) A-TWC nuevo, b) B-TWC, c) C-TWC. La línea roja discontinua separa el monolito interno y la capa catalítica externa. La pérdida de la capa catalítica externa es proporcional al uso.....	47
Figura 20. Imágenes SEM y análisis EDS de la parte superficial (recubrimiento de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$) de las muestras a) A-TWC, b) B-TWC, c) C-TWC	48
Figura 21. Imágenes TEM y distribución del tamaño de los análisis de las partículas del A-TWC, B-TWC y C-TWC. Las áreas delimitadas corresponden al diámetro medio de las partículas medido.....	50

Figura 22. Imagen SEM-EDS de muestras del tubo de escape. Las zonas de color blanco brillante están compuestas por elementos con un número atómico mayor a los del resto, por lo que es común encontrar PGEs en estas áreas51

Figura 23. Espectros Raman de a) catalizador nuevo (muestra A-TWC descrita previamente), b) muestra de polvo urbano y c) muestra de material particulado53

Figura 24. Perfiles de difracción de rayos x de a) catalizador nuevo (muestra A-TWC descrita previamente), b) y c) muestras de polvo urbano54

ABREVIATURAS

NP: Nanopartícula

PM: Material particulado

PM₁₀: Partículas menores a 10 μm

PM_{2.5}: Partículas menores a 2.5 μm

PM₁: Partículas menores a 1 μm

PM_{0.1}: Partículas menores a 0.1 μm

TWC: Catalizador de tres vías

PGEs: Elementos del grupo del platino

FM: Monolito frontal

RM: Monolito trasero

ICP-AES: Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

ICP-MS: Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente

CCD: Dispositivo de carga acoplada

XRD: Difracción de rayos X

PL: Espectroscopía de fotoluminiscencia

SEM: Microscopía electrónica de barrido

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

OMS: Organización mundial de la salud

SE: Electrones secundarios

LD: Limite de detección

IP: Intensidad del pico (Raman)

Vö: Vacantes de oxígeno

OR: Maduración de Ostwald (sinterización)

PMC: Migración-coalescencia de partículas (sinterización)

LISTA DE ARTÍCULOS DERIVADOS DE ESTA TESIS

1. Navarro-Espinoza, S., Meza-Figueroa, D., Roberto Guzmán, R., Duarte-Moller, A., Esparza-Ponce, H., Paz-Moreno, F., González-Grijalva, B., Álvarez-Bajo O., Schiavo, B., Soto-Puebla, D., Pedroza-Montero, M. (2021). Release of nanoparticles in the environment and catalytic converters ageing. *Nanomaterials*, 11, 3406. <https://doi.org/10.3390/nano11123406>
2. Meza-Figueroa, D., Pedroza-Montero, M., Barboza-Flores, M., Navarro-Espinoza, S., Ruiz-Torres, R., Robles-Morúa, A., Francisco Romero, Benedetto Schiavo, Belem González-Grijalva, Mónica Acosta-Elías, Mendoza-Córdova, A. (2021). Identification of refractory zirconia from catalytic converters in dust: An emerging pollutant in urban environments. *Science of the Total Environment*, 760, 143384. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143384>
3. Diana Meza-Figueroa, D., Mónica Jacinto-Maldonado, M., Pedroza-Montero, M., Lesbarreres, D., Robles-Morúa A., Navarro-Espinoza S., González-Grijalva B., Pérez-Segura, E., Silva-Campa, E., Angulo-Molina, A., Paredes-León, R. Mites as a potential path for Ce-Ti exposure of amphibians. *In review*.

RESUMEN

El catalizador de tres vías (TWC) es un dispositivo utilizado para reducir las emisiones gaseosas tóxicas de los vehículos con motor de gasolina. El TWC está conformado por un monolito cerámico de cordierita recubierto con una capa de nanopartículas (NPs) de Al_2O_3 , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ y sobre esta última, otra capa de elementos del grupo de platino (PGEs). Bajo condiciones de funcionamiento estándar, los TWC son sometidos a estrés térmico, mecánico y químico lo que genera la emisión de NPs con PGEs. Sin embargo, aún no se ha abordado el estudio de la emisión de los otros componentes como la capa refractaria de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ y el propio monolito. Por lo tanto, en esta tesis se desarrolló una investigación para incluir los componentes mencionados analizando las muestras provenientes de TWCs (uno nuevo y dos usados), polvo de tubo de escape y material particulado. Para tal efecto, las muestras se caracterizaron mediante las técnicas de i) Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inducidamente Acoplado (ICP-AES), ii) Espectroscopía Masas con Plasma Inducidamente Acoplado (ICP-MS), iii) Microscopía Raman, iv) Difracción de Rayos X (XRD), v) Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL), vi) Microscopía de Barrido Electrónico acoplado con Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS) y vii) Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM). Los resultados mostraron el envenenamiento químico relacionado con el tiempo uso, así como la disminución y, en consecuencia, la emisión ambiental de elementos del recubrimiento (Zr, Ba y Hf). También se presenta evidencia de la separación de fases CeO_2 - ZrO_2 de la solución sólida de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, causando la sinterización. Se observó el crecimiento del tamaño de la estructura policristalina de 86.13 ± 16.58 nm a 225.35 ± 69.51 nm. El SEM-EDS reveló la formación de microfracturas y el desprendimiento del recubrimiento del TWC. En conjunto, los fenómenos de degradación de los TWC generaron la emisión de micro y NPs las cuales fueron detectadas en muestras del tubo de escape y del ambiente. Los espectros de excitación y emisión PL indicaron una fuente común con el TWC de las partículas del tubo de escape. Lo anterior coincidió con SEM-EDS, ya que se detectaron partículas con elementos característicos del TWC (PGEs, Ce, Zr). Finalmente, mediante microscopía Raman se descubrieron partículas con compuestos de Zr y Ce en material particulado. La emisión de micro y nanocristales refractarios a la atmósfera representa un problema de salud pública emergente que subraya la importancia de realizar cambios en la legislación ambiental en referencia a fuentes de tráfico.

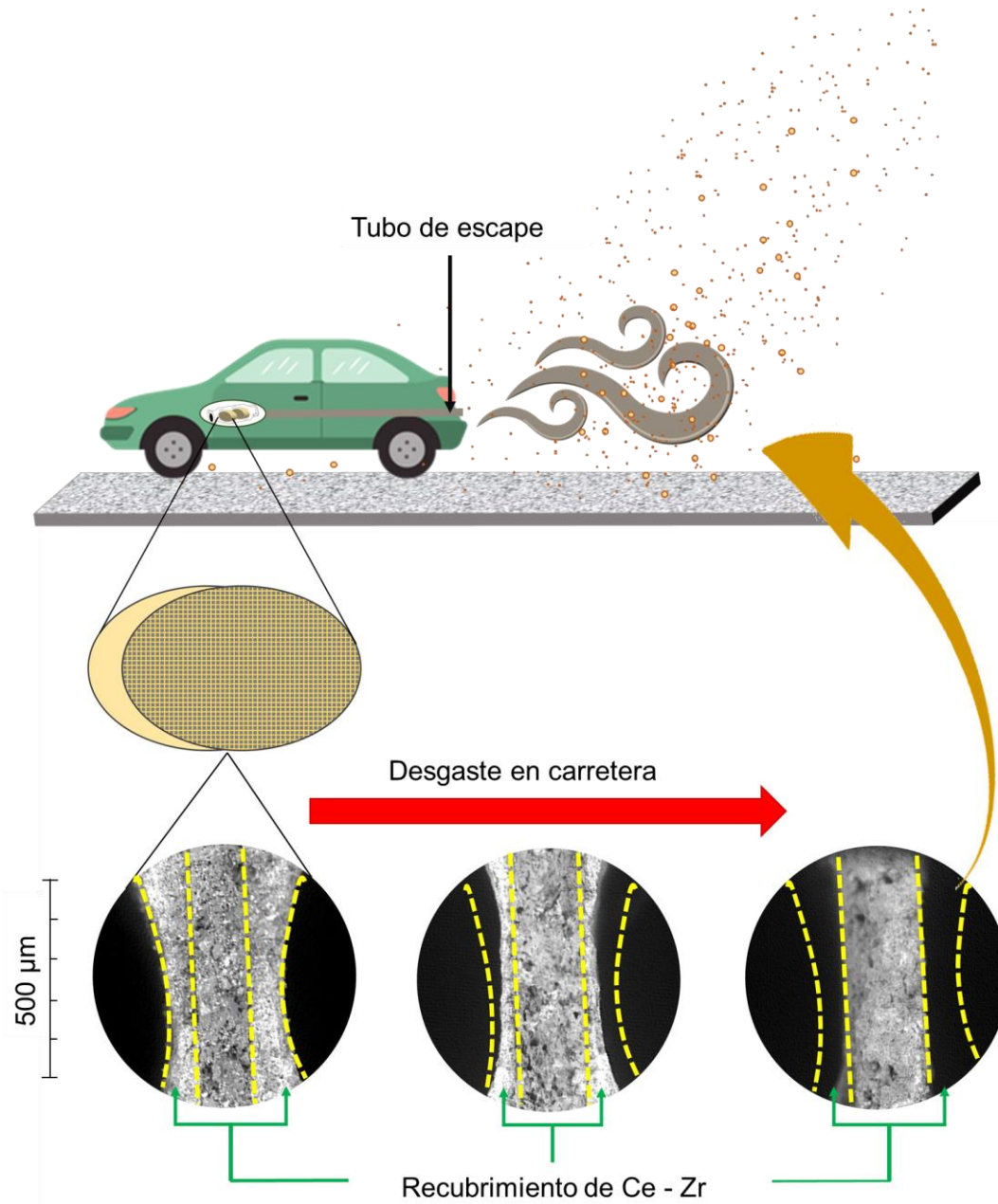
Palabras clave: Convertidor catalítico, sinterización, nanopartículas de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.

ABSTRACT

The three-way catalyst (TWC) is a device used to reduce toxic gaseous emissions from fuel engine vehicles. The TWC consists of a cordierite ceramic monolith coated with Al_2O_3 , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nanoparticles (NPs) and a layer of Platinum Group Elements (PGEs) on top of it. Under standard operating conditions, TWCs are subjected to thermal, mechanical, and chemical stress, which leads to the emission of NPs with PGEs. However, the emission study from the other components, such as the refractory $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ layer and the monolith, has not yet been addressed. Therefore, this thesis developed an investigation to include the mentioned components by analyzing samples from TWCs (one new and two used), exhaust pipe dust, and particulate matter. For this purpose, the samples were characterized by i) Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), ii) Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS), iii) Raman Microscopy, iv) X-Ray Diffraction (XRD), v) Photoluminescence Spectroscopy, (vi) Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDS) and (vii) Transmission Electron Microscopy (TEM). The results showed the chemical poisoning related to ageing and the decrease and, consequently, the environmental emission of elements from the coating (Zr, Ba and Hf). Evidence of CeO_2 - ZrO_2 phase separation from the $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution, causing sintering, is also presented. Growth of the size of the polycrystalline structure from 86.13 ± 16.58 nm to 225.35 ± 69.51 nm was observed. SEM revealed the formation of microfractures and detachment of the TWC coating. Overall, the TWCs degradation phenomena generated the emission of micro and NPs, which were detected in the exhaust and environmental samples. Excitation and PL emission spectra indicated a common source with the TWC of the tailpipe particles. This fact agreed with SEM-EDS, as particles with characteristic TWC elements (PGEs, Ce, Zr) were detected. Finally, Raman microscopy revealed particles with Zr and Ce compounds in particulate material. The emission of refractory micro- and nanocrystals into the atmosphere represents an emerging public health problem that underlines the importance of making changes in environmental legislation regarding traffic sources.

Keywords: Catalytic converter, sintering, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nanoparticles.

RESUMEN GRÁFICO



I. INTRODUCCIÓN

Las emisiones de tráfico vehicular constituyen una fuente importante de contaminantes atmosféricos en entornos urbanos. Los automóviles contribuyen a la contaminación del ambiente a través de la emisión de (i) gases de escape procedentes de la combustión de la gasolina en el motor y (ii) material particulado (PM del inglés *particulate matter*) generado por el desgaste de las piezas del vehículo (Charron et al., 2019). En cuanto al PM, la necesidad de normas y sistemas de control estandarizados condujo a la definición de clases, en base a su diámetro aerodinámico. Por lo que se ha categorizado como: partículas gruesas ($PM_{10} < 10 \mu\text{m}$), partículas finas ($PM_{2.5} < 2.5 \mu\text{m}$), partículas muy finas ($PM_1 < 1 \mu\text{m}$) y partículas ultrafinas ($PM_{0.1} < 0.1 \mu\text{m}$) (Thorpe et al., 2008). Actualmente, se han implementado regulaciones globales de emisiones para reducir los gases tóxicos, PM_{10} y $PM_{2.5}$ producidos por vehículos (WHO, 2006). Las partículas finas y ultrafinas no están reguladas a nivel mundial, por lo que pueden considerarse contaminantes emergentes. Una de las estrategias para reducir el impacto medioambiental del tráfico, es la incorporación de un catalizador de tres vías (TWC por sus siglas en inglés *Three Way Catalyst*) en los vehículos con motor de gasolina. Este dispositivo disminuye las emisiones de gases tóxicos de escape, favoreciendo la conversión de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos no quemados (HC) y óxidos de nitrógeno (NO_x) en vapor de agua, dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno molecular (N_2), respectivamente (Dey et al., 2020).

Los catalizadores para motores de gasolina están compuestos por un monolito cerámico de cordierita recubierto con una capa de dióxido de cerio y circonio nanoestructurado (Palacios et al., 2000). Además del recubrimiento refractario, hay una fina capa de nanopartículas (NPs) con elementos del grupo de los platinoides (PGEs por sus siglas en inglés *Platinum Group Elements*) (Aruguete et al., 2020; Wang et al., 2012). A pesar de los beneficios ambientales atribuidos al TWC, algunos estudios informan de la liberación de NPs con PGEs al medio ambiente (Aruguete et al., 2019; Ash et al., 2014; Morton-Bermea et al., 2015). También se ha informado de la concentración de Ce y Zr en el polvo de las carreteras, sin embargo, estos se centran en el contenido en masa y no identifican al compuesto cristalino (Asheim et al., 2019; Djingova et al., 2003; Kariper et al., 2019; Li et al., 2019; Morera-Gómez et al., 2020; Teran et al., 2020). Por otro lado, hay una falta de conocimiento del mecanismo de liberación de estos compuestos, así como de las transformaciones del TWC. A la fecha, se han propuesto algunos estudios y metodologías experimentales para comprender el proceso del envejecimiento de un TWC y su pérdida de eficiencia en la conversión de gases (Andersson et al., 2007; Giuliano et al., 2020; Granados et al., 2006; Ramanathan et al., 2014; Ruetten et al., 2010; Sabatini et al., 2016). No obstante, todos estos trabajos fueron desarrollados bajo condiciones controladas en laboratorio, por lo que aún se desconoce el efecto de la degradación de los TWCs en condiciones reales de operación y la consecuente liberación de nanocontaminantes al medio ambiente. Para dilucidar esta interrogante, este trabajo de tesis se orienta a la identificación de los procesos fisicoquímicos que promueven el desgaste de catalizadores de tres vías y se evalúa su efecto en la liberación de NPs insolubles y refractarias.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Avances en la detección de nanopartículas asociadas a tráfico vehicular

La contaminación del aire urbano asociado a tráfico vehicular consiste en componentes gaseosos y PM (Glencross et al., 2020). En la actualidad se han realizado importantes mejoras tecnológicas para minimizar la cantidad de gases tóxicos expulsados (Winkler et al., 2018). No obstante, no se han implementado acciones para reducir la contribución de PM generado por el desgaste de las autopartes. En consecuencia, las nano y micropartículas emitidas, generalmente contribuyen más que los gases de escape en la contaminación de aire de las ciudades (Amato et al., 2014). De tal manera que, la emisión de PM relacionada con el tráfico está creciendo de manera descontrolada, causando fuertes preocupaciones de salud y ambientales (Ahmed et al., 2018). A nivel mundial, se ha estimado que el PM conduce a más de 3.3 millones de muertes prematuras y pérdidas económicas significativas al año (Lelieveld et al., 2015). Estudios recientes indican que el efecto tóxico de la fracción $PM_{0.1}$ (NPs) es mayor que el de las partículas más grandes (Hoek et al., 2013; Pieters et al., 2015; Zimmermann, 2011). Aún más, la contribución relativa de NPs en el ambiente está destinada a aumentar en el futuro, lo que plantea la necesidad de investigación y políticas ambientales. Previamente se señaló que la distribución del tamaño de PM en bordes de carreteras suele estar dominada por NPs (Hietikko et al., 2018; Rönkkö et al., 2017). Algunos autores determinaron la prevalencia de partículas de menor tamaño en función de la distancia en carreteras muy transitadas (Al-Dabbous et al., 2015; Barone et al., 2008; Virtanen et al., 2006). En un estudio cerca de la carretera, las partículas predominantes fueron las de diámetro medio de 14.3 nm, pero a mayor distancia, la contribución relativa de las partículas de este tamaño disminuyó. A 90 m de la carretera, la prevalencia de partículas estuvo

dominada por un diámetro de 35.9 nm (Barone et al., 2008). La mayor cantidad de NPs de menor diámetro en función de la distancia a la carretera también se observó en mediciones de laboratorio móvil (Pirjola et al., 2006). Lo anterior puede explicarse por la emisión directa de NPs por la abrasión del desgaste de las piezas de los automóviles (Boulter, 2005; Pant et al., 2013; Thorpe et al., 2008).

Algunos estudios confirmaron que cantidades significativas de Cd, Cu, Pb, Zn (Adamiec et al., 2016; Kupiainen et al., 2003; Thorpe et al., 2008) y compuestos orgánicos (Pant et al., 2013) en el polvo están asociadas al desgaste de los neumáticos. La masa media de un neumático de coche nuevo es de aproximadamente 12 kg, y durante su vida útil pierde hasta 1.5 kg (Gunawardana et al., 2012; Hjortenkrans et al., 2007). El sistema de frenos está relacionado con la emisión de NPs con Cu, Sb, Ba, Al, Si, S, Ti, Zn, Ni, Cr, Pb y Cd (Adachi et al., 2004; Puisney et al., 2018) y otros compuestos específicos como sulfato de bario, fibras de carbono y grafito (Pant et al., 2013). El mayor desgaste se produce durante la aceleración, el frenado y las curvas (Adamiec et al., 2016). La abrasión del asfalto y la pintura amarilla genera cantidades significativas de Ni, As y Cr en el polvo de la carretera (Meza-Figueroa et al., 2018). Además de las fuentes directas relacionadas con el tráfico, existe $PM_{0.1}$ producido por la resuspensión de material ya depositado en la superficie de la carretera como resultado de la turbulencia generada por el vehículo y la acción del viento (Harrison et al., 2021; Meza-Figueroa et al., 2016). La resuspensión del polvo de la carretera puede ser un contribuyente importante de $PM_{0.1}$, especialmente en climas secos (Gallego-Hernández et al., 2020; Meza-Figueroa et al., 2016). Mientras que las condiciones climáticas lluviosas reducen las concentraciones de NPs en el aire al borde de la carretera (Ntziachristos et al., 2007). En los últimos años, varias investigaciones han aportado información sobre la emisión de partículas por el desgaste de los neumáticos (Baensch-Baltruschat et al., 2020; Wagner

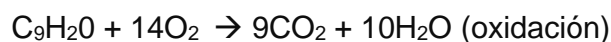
et al., 2018), el sistema de frenos (Grigoratos et al., 2015) y la superficie de calles, carreteras y pinturas de tráfico (Diana Meza-Figueroa et al., 2018; Pant et al., 2013). Pero a la fecha, no hay estudios que detallen el aporte de partículas ultrafinas al PM, emitidas por el desgaste de las capas internas de un TWC.

1.1.2 Generalidades de los catalizadores de tres vías

Los primeros convertidores catalíticos (introducidos en 1975) se conocían como catalizadores de dos vías, ya que reducían las emisiones de CO y los HC en presencia de Pt y Pd. La reducción de los NO_x se abordó inicialmente de forma no catalítica mediante un sistema mecánico denominado recirculación de los gases de escape (Acres et al., 1972). Sin embargo, en 1980 la introducción del Rh proporcionó al catalizador la capacidad de reducir el NO_x dando lugar al llamado TWC (Shelef et al., 1994). La dispersión de los platinoides sobre la superficie de un sustrato de óxido de cerio aumentó el rendimiento del TWC, debido a la gran capacidad de almacenamiento-descarga de oxígeno que presenta el CeO₂. Cada molécula libre de O₂ crea un espacio en este óxido y produce dos cationes Ce³⁺ (Ce^{4f}) distribuyendo electrones a dos cationes Ce⁴⁺ (Ce^{4f⁰}) (Dey et al., 2020). Pero el CeO₂ puro demostró una pobre termoestabilidad y tendencia a la sinterización a altas temperaturas perdiendo sus características cruciales de almacenamiento y liberación de oxígeno (Reddy et al., 2005). En consecuencia, la actividad de investigación en los años 90 se centró en la mejora de su estabilidad. Entre los diferentes sistemas estudiados, el ZrO₂ resultó ser el estabilizador térmico más eficaz de CeO₂, especialmente cuando forman un óxido mixto (Kašpar et al., 1999). También se investigó la estabilidad térmica de la solución sólida de Ce_xZr_{1-x}O₂ sobre un sustrato de Al₂O₃, con el objetivo de aumentar la superficie de exposición. En ese sentido, se demostró que una mayor proporción de ZrO₂ evita que el CeO₂ reaccione

con la cubierta de Al_2O_3 , impidiendo la desactivación del par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ debido a la formación de CeAlO_3 (Yao et al., 1997).

Actualmente, el TWC contiene una capa activa (recubrimiento) hecha de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y platinoídes sobre una estructura de cordierita ($2\text{MgO-2Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$) en forma de panal, como se muestra en la figura 1 (Heck et al., 2001; Palacios et al., 2000). La cordierita sintética, presenta una baja expansión térmica y se considera resistente al agrietamiento o a los choques térmicos durante los cambios rápidos de temperatura. El punto de fusión de este material es de $1470\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que las reacciones del catalizador se producen a una temperatura de entre 300 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Camerucci et al., 2001). Esto representaría una alta estabilidad y resistencia tanto del monolito interno como del recubrimiento. Los gases tóxicos a muy altas temperaturas provenientes del motor pasan a través de los canales del TWC e interactúan con la capa activa del recubrimiento, de este modo se llevan a cabo reacciones químicas redox aceleradas (Rinkovec, 2019). El TWC promueve la oxidación simultánea de monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos no quemados (HC) y la reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x) a partir de las siguientes reacciones químicas:



De esta forma, las emisiones de gases tóxicos se reducen hasta un 95%. Sin embargo, la eficiencia de conversión de un TWC disminuye debido a las condiciones de estrés químicas, térmicas y mecánicas que afectan la capa catalítica activa (Li et al., 2019). Se ha documentado que estos procesos de degradación favorecen el desprendimiento de NPs con PGEs, que son emitidas al medio ambiente (Birke et al., 2018; Ladonin, 2018).

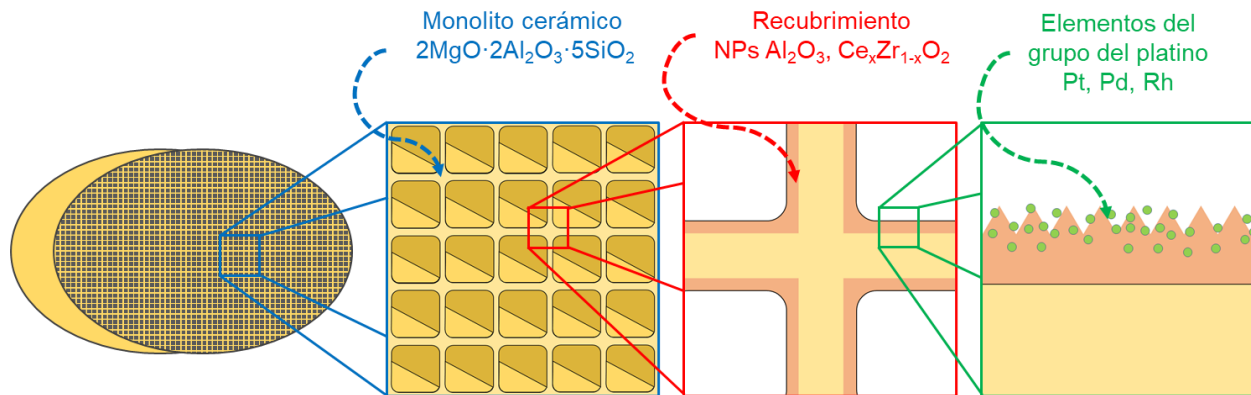


Figura 1. Estructura de un monolito cerámico. Cada celdilla tiene una medida aproximada de un mm, mientras que grosor de la capa refractoria es de $\sim 60 \mu\text{m}$.

1.1.3 Implicación de la exposición a nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ en la salud

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el 80% de las enfermedades humanas están relacionadas con factores ambientales (Pruss-Ustun et al., 2006). A pesar de los múltiples beneficios que ofrecen las NPs en la sociedad moderna, algunos estudios indican que la exposición a ellas puede generar efectos adversos a la salud (Chavan et al., 2020; Gupta et al., 2018; Jeevanandam et al., 2018). Un escenario de contaminación emergente es el uso de productos basados en nanomateriales y su posterior liberación (Li et al., 2016). Las NPs pueden desempeñar un papel importante en la afectación de la salud humana por varias razones: (i) penetran más eficazmente las barreras biológicas de los seres vivos; (ii) ingresan más fácilmente en ambientes interiores; (iii) permanecen suspendidas en la atmósfera durante más tiempo que las partículas gruesas; (iv) son transportadas por largas distancias; (v) tienden a portar concentraciones más altas de los compuestos tóxicos; y (vi) tienen un área de superficie más grande por unidad de masa en comparación con las partículas más grandes (Pope III et al., 2006; Squizzato et al., 2016). La amplia aplicación de nanoproductos provoca su acumulación ambiental y la exposición humana a las NPs a

través de la inhalación, la exposición oral, o el contacto con la piel (Dudefoi et al., 2017; Vance et al., 2015). Como se mencionó anteriormente, entre las aplicaciones de nanotecnología a escala de ingeniería, las NPs de Zr y Ce se utilizan en la fabricación de TWCs. Algunos autores han señalado los posibles efectos de la exposición a estas NPs. Por ejemplo, Di virgilio *et al.* (2014) realizaron un estudio para determinar la citotoxicidad y genotoxicidad de esferas de sílice recubiertas con ZrO₂ cristalina. Los resultados indicaron la reducción de la viabilidad de las células y daño al ADN detectado por ensayo cometa (Di Virgilio et al., 2014). A partir de otro ensayo *in vitro* se demostró la citotoxicidad de NPs de ZrO₂ en las líneas celulares neuronales PC12 y N2a (Asadpour et al., 2016). Asimismo, se observó daño celular por altas concentraciones de NPs de ZrO₂ en las células pre-osteoblásticas 3T3-E1 (Ye et al., 2018). Adicionalmente, las células de fibroblastos de mamíferos L929 presentaron efectos genotóxicos y apoptóticos debido a la exposición NPs de ZrO₂ (Atalay et al., 2018). También fue documentada la toxicidad del polvo de ZrO₂ en células epiteliales bronquiales humanas, al inducir la generación de moléculas responsables del estrés oxidativo y procesos inflamatorios (Helmig et al., 2014). En todos los casos, la inducción de estrés oxidativo desempeñó un papel clave en la citotoxicidad afectando la viabilidad celular y generando apoptosis (Asadpour et al., 2016; Ye et al., 2018). El estrés oxidativo es el resultado del desequilibrio entre el sistema de defensa antioxidante y la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), que se ha reconocido como perjudicial debido al daño a las membranas celulares y al ADN (Yang et al., 2019). Adicionalmente, estudios *in vivo* demostraron que las NPs de ZrO₂ podían cruzar múltiples barreras biológicas y acumularse en algunos órganos. Por ejemplo, se evaluó la biodistribución de ZrO₂, 24 horas después de administrarlo por vía intravenosa en ratones, resultando en un orden de acumulación hígado > bazo > corazón > cerebro > pulmón > riñón (Yang et al., 2019).

Además, la exposición por administración oral a través del agua que bebían ratonas embarazadas provocó la acumulación en la placenta materna y los cerebros fetales de los ratones (Wang et al., 2021). Específicamente, durante el embarazo, la inflamación y el estrés oxidativo inducen perturbaciones que han demostrado tener consecuencias perjudiciales y duraderas para el desarrollo fetal (Wells et al., 2005). En cuanto a la exposición por inhalación, las enfermedades pulmonares causadas de la exposición laboral se producen principalmente en las industrias minera y cerámica (Kurt et al., 2018; Maxim et al., 2018; Utell et al., 2018). Debido a la baja biosolubilidad de las NPs de ZrO_2 , los macrófagos alveolares se destruyen, liberando enzimas y ROS. Esto conduce a la formación de citoquinas inflamatorias y fibróticas, causando daños en el tejido pulmonar (Scalia Carneiro et al., 2020). Un ejemplo de este proceso es la fibrosis pulmonar asociada a la exposición laboral al ZrO_2 (Bartter et al., 1991).

Con respecto a las NPs de CeO_2 , se realizaron ensayos *in vitro* en varias líneas celulares (como células epiteliales de pulmón y macrófagos) y la mayoría de los informes revelaron que las NPs fueron internalizadas en las células (Horie et al., 2011; Hussain et al., 2012; Ma et al., 2012; Yokel et al., 2009). También, se ha demostrado que pueden ejercer un efecto prooxidante al generar ROS, responsables de los daños celulares que pueden conducir potencialmente a la muerte celular, y también al inducir cambios en el estado redox intracelular (Pešić et al., 2015). En ese sentido, se propuso que la toxicidad de las NPs de CeO_2 se relaciona con la inducción de estrés oxidativo (Fang et al., 2010; Lin et al., 2006). Por ejemplo, se investigó la citotoxicidad y el estrés oxidativo causado por las nanopartículas de CeO_2 en células epiteliales bronquiales humanas cultivadas (Beas-2B). Se observó el aumento en ROS, la disminución en GSH y la inducción de genes relacionados con el estrés oxidativo y la apoptosis (Eom et al., 2009). También, se demostró el daño al ADN inducido

en espermatozoides humanos y de rata tras la exposición a bajas concentraciones de CeO_2 , similares a las liberadas por la combustión en un motor diésel. En este caso, la exposición *in vitro* a la concentración indujo estrés oxidativo en los espermatozoides tras la interacción con la membrana plasmática (Cotena et al., 2020; Cotena et al., 2021). Un estudio *in vivo* en ratas reportó inflamación pulmonar y fibrosis, así como la bioacumulación de CeO_2 después de la exposición (Ma et al., 2011). El CeO_2 induce neumoconiosis tras la exposición laboral y se acumula en los alvéolos humanos y el tejido intersticial pulmonar durante décadas después de la exposición (Cassee et al., 2011). Los efectos en la salud asociados a la exposición a NPs con Zr y Ce citados previamente, remarcan la importancia de estudiar su posible emisión de los TWCs. La información derivada será útil para la implementación de regulaciones con el propósito de prevenir la contaminación por NPs asociadas tráfico vehicular. Esto es relevante porque a pesar de que actualmente PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ se encuentran en la normatividad, aún no existen directrices enfocadas en el control y disminución de las nanopartículas.

1.1.4 Estado actual de las regulaciones para el control de las emisiones de material particulado

El PM es reconocido como uno de los principales factores de riesgo de efectos adversos para la salud y muertes prematuras en todo el mundo. Por lo que, en las últimas décadas, se implementaron directrices para reducir sus niveles en el ambiente. Para efectos de protección de la salud de la población más vulnerable se establecen dos valores límite, tanto para las concentraciones ambientales de las PM_{10} como de las $\text{PM}_{2.5}$. La organización mundial de la salud estipula que la concentración de PM_{10} no supere el promedio de $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 horas o $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de media anual (WHO, 2006). En el caso de $\text{PM}_{2.5}$ indica la media

de 24 horas de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y la media anual de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2006). En México, la NOM-025-SSA1-2014 establece los valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas en el aire ambiente. Para PM_{10} se establecen límites promedio $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para 24 horas y $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como límite anual (DOF, 2014). En cuanto a $\text{PM}_{2.5}$ se establecen límites promedio de $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 horas, y $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, como límite promedio anual (DOF, 2014). A pesar de los esfuerzos realizados en la implementación de dichas normas y los avances tecnológicos, el PM aún representa un problema de calidad del aire en todo el mundo, especialmente en áreas urbanas (Martínez et al., 2021). Esto se debe a la alta incidencia de PM generado por el tráfico vehicular, que actualmente se estima que contribuye hasta con un 90% de las emisiones totales de PM_{10} y 85% de las emisiones de $\text{PM}_{2.5}$ (Piscitello et al., 2021). Más aún, las emisiones de PM_1 y $\text{PM}_{0.1}$ no se abordan en la regulación. Esto es debido a que las técnicas de análisis de las fracciones más finas siguen siendo un tema complejo (Piscitello et al., 2021). Los resultados de los estudios de caracterización están fuertemente influenciados por el tipo de investigación realizada, el método de muestreo y detección, así como las condiciones viales, de tráfico y climáticas locales (Piscitello et al., 2021). La falta de protocolos estandarizados resulta en la imposibilidad de establecer regulaciones internacionales para limitar la concentración de PM_1 y $\text{PM}_{0.1}$. No obstante, la introducción de métodos de caracterización avanzados, que son capaces de explorar el rango de nanómetros, permite extender la investigación también a la fracción más pequeña de las emisiones.

1.1.5 Técnicas de caracterización de nanopartículas

Las nanopartículas son aquellas que poseen, como mínimo, una dimensión externa que mide 1-100 nm. Algunos de los principales parámetros estudiados en la caracterización de

nanomateriales son el tamaño, la forma, la estructura cristalina y la composición química (Kumar et al., 2017). A continuación, se describen algunas técnicas utilizadas para su caracterización.

1.1.5.1. Microscopía Electrónica de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se utiliza para producir imágenes de una muestra “iluminándola” con un haz de electrones en un alto vacío (Fultz et al., 2012). El principio de funcionamiento de un TEM se basa en utilizar electrones en lugar de un haz luz visible (Slayter et al., 1992). La longitud de onda con la que se mueve un electrón es inversamente proporcional a su velocidad (Egerton, 2005). Por lo tanto, si los electrones son acelerados a altas velocidades se obtienen longitudes de onda muy cortas (Slayter et al., 1992). Las ventajas de usar electrones para generar imágenes se fundamentan en la gran resolución espacial que puede obtenerse. La resolución espacial es la distancia más pequeña que puede distinguirse en una imagen y es directamente proporcional a la longitud de onda de la radiación en uso (Williams et al., 1996). Por lo que TEM es considerada la mejor técnica para la caracterización de tamaño y forma de nanomateriales (Asadi Asadabad et al., 2015). Un TEM utiliza electrones acelerados a gran velocidad mediante altos voltajes de aceleración. El cañón electrónico produce el haz que es acelerado mediante una diferencia de potencial (normalmente 80-400 kV) (Reimer, 2013). Estos son conducidos hacia la muestra mediante las lentes electromagnéticas (figura 2). Cuando los electrones impactan contra la muestra, algunos de ellos consiguen atravesarla y otros son dispersados (Bozzola et al., 1999). Los electrones que pueden pasar al otro lado de la muestra son capturados por una pantalla fluorescente dando lugar así a una imagen (Buseck, 1992). La formación de imágenes en el TEM ocurre en dos etapas. La primera etapa es la dispersión

de un haz de electrones incidente por una muestra. Esta radiación dispersa pasa a través de una lente objetivo, que la enfoca para formar la imagen primaria. La segunda etapa usa la imagen primaria obtenida y la amplía usando unas lentes adicionales (Buseck, 1992). El tipo más común de imagen generada usando un TEM es una imagen de campo claro. La cual es generada en función de que algunas áreas de la muestra dispersan o absorben electrones y, por lo tanto, aparecen oscuras; mientras que otras transmiten electrones apareciendo más brillantes (Reimer, 2013).

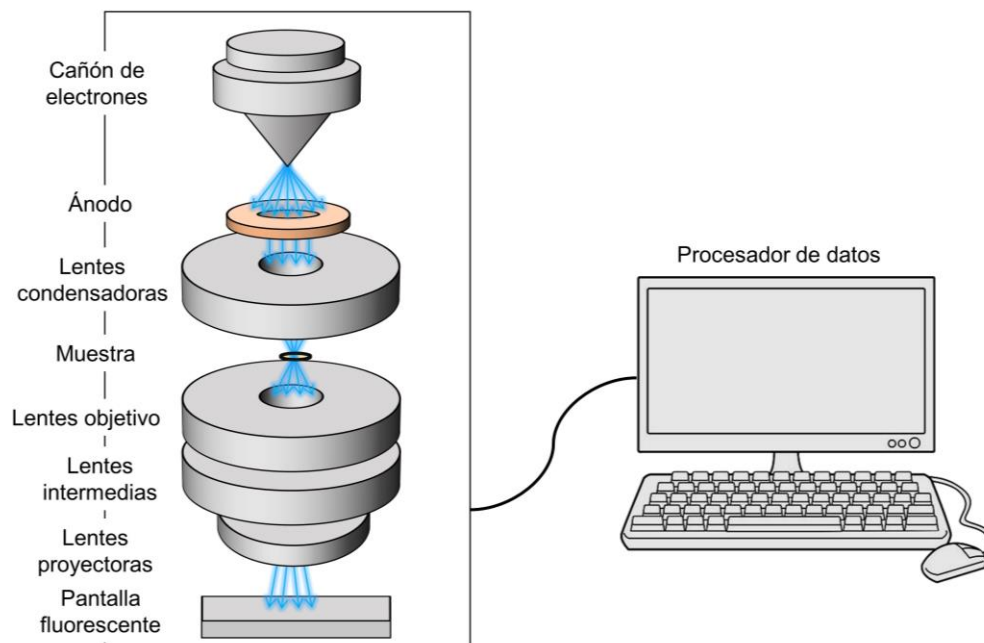


Figura 2. Esquema ilustrativo de un microscopio electrónico de transmisión.

1.1.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica es empleada para revelar los detalles de la forma y la superficie de las partículas (Akhtar et al., 2018). La imagen SEM es el resultado de que el haz de electrones que ilumina la muestra un punto a la vez en un patrón de exploración rectangular. Cuando el haz de

electrones golpea una muestra, interactúa con los átomos generando una serie de resultados. Las interacciones electrón-materia se pueden dividir en dos clases: dispersión elástica y dispersión inelástica (Chen et al., 2015). En la dispersión elástica, la trayectoria del electrón dentro del espécimen cambia, pero su energía y velocidad cinéticas permanecen constantes. El resultado es la generación de electrones retrodispersados. En la dispersión inelástica la trayectoria del electrón incidente solo está ligeramente perturbada, pero la energía se pierde a través de la transferencia de energía a la muestra (Nixon, 1971). El resultado es la generación de: 1. calor; 2. luz visible; 3. radiación continua (bremsstrahlung); 4. radiación característica de rayos X y 5. Electrones secundarios (expulsión de electrones de la capa externa) (Vernon-Parry, 2000). El volumen involucrado en la producción de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X, presenta forma de lágrima o semicírculo dentro de la muestra. Esta forma se denomina volumen de interacción y su profundidad y diámetro dependen del kV y de la densidad de la muestra (Chen et al., 2015). La configuración de un equipo SEM consiste en una columna ubicándose en la parte superior una fuente de electrones. Los electrones que se emiten del filamento se aceleran en un rango de energía típicamente 1 – 40 kV. Posteriormente, los electrones llegan a una serie de lentes y aberturas electromagnéticas para reducir el diámetro de la fuente de electrones y colocar un pequeño haz de electrones enfocado sobre la muestra (Zhou et al., 2006). Una vez que el haz de electrones alcanza e interactúa con la muestra, se pueden detectar varias señales diferentes. Las imágenes de microscopio electrónico de barrido de rutina generalmente utilizan electrones secundarios (SE) para obtener imágenes de la superficie (Chen et al., 2015). Los electrones secundarios son colectados mediante una rejilla sesgada positivamente en la parte frontal del detector que se coloca a un lado de la muestra (Akhtar et al., 2018). La configuración típica de un SEM se presenta en la figura 3.

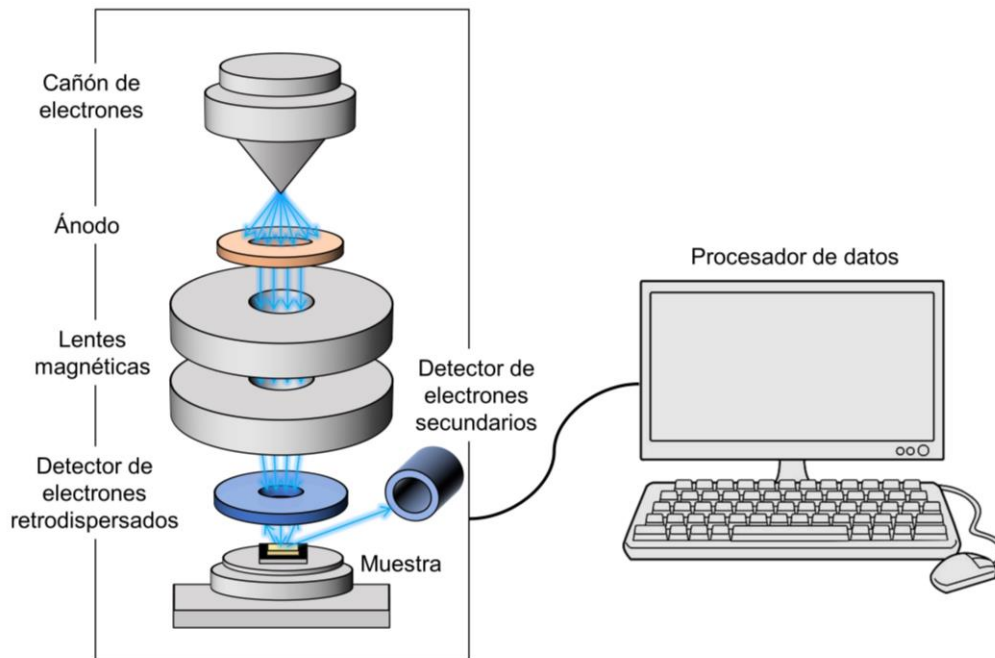


Figura 3. Esquema ilustrativo de un microscopio electrónico de barrido.

1.1.5.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X

El EDS es un análisis semicuantitativo, que se aplica para ayudar a identificar las composiciones elementales de los minerales con un límite de detección de 0.1 wt% (Hodoroaba, 2020). Un haz de electrones se enfoca en la muestra en un SEM o un TEM (Egerton, 2005). Los electrones del haz primario penetran en la muestra e interactúan con sus átomos. Los rayos X característicos son producidos por esta interacción y la medición de su energía permite identificar los elementos que componen la muestra (Allen et al., 2012). La producción de rayos X característicos es un proceso de dos etapas: ionización seguida de relajación. En primer lugar, un electrón del haz primario elimina un electrón de una de las capas internas del átomo para ionizarlo (Mishra et al., 2017). Posteriormente, el átomo recupera la estabilidad cuando un electrón de una capa externa llena la vacante de la capa interna (Shindo et al., 2002). Esta relajación del ion va acompañada de la emisión del

excedente de energía en forma de un fotón de rayos X con una energía bien definida, dada por la diferencia entre las energías de ionización de los electrones involucrados en la transición (Hodoroaba, 2020). Los rayos X son detectados mediante la dispersión de energía que muestra la señal como un espectro, o histograma, de intensidad (número de rayos X o tasa de conteo de rayos X) versus energía (figura 4).

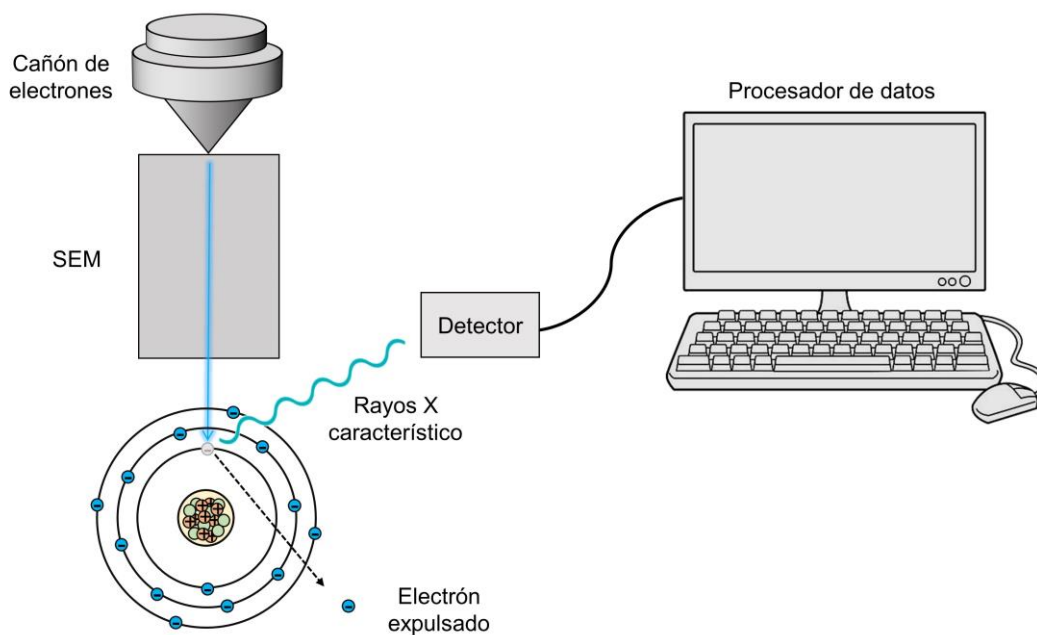


Figura 4. Esquema ilustrativo y principio básico de la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

1.1.5.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman proporciona información sobre la composición mineralógica (Moreira et al., 2008). Esta técnica consiste en irradiar la muestra con una fuente de radiación monocromática visible o infrarroja. La interacción del vector de campo eléctrico con la

muestra induce oscilaciones periódicas en los electrones; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. (Jones et al., 2019). Esto conduce a nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten la radiación en todas las direcciones (la luz dispersada) (Bass et al., 2009). La dispersión de la luz puede ser elástica (Rayleigh) o inelástica (Raman). La dispersión Rayleigh consiste en fotones con la misma longitud de onda que el láser incidente y es eliminada por el filtro Notch (figura 5). La dispersión Raman consiste en emisiones de baja frecuencia llamada difusión de Stokes y emisiones de frecuencia más alta denominadas difusión anti-stokes (Jones et al., 2019). En el primer caso, la energía de una parte de los fotones dispersados disminuye debido a la transferencia de energía a la muestra en forma vibracional; mientras que la difusión anti-stokes ocurre por la ganancia de energía del láser incidente (Long, 2002). La luz dispersada inelásticamente por la muestra se recibe por el mismo cabezal óptico y mediante la fibra óptica de conducción es guiada hasta el monocromador. Dentro de este dispositivo la luz llega a un espejo colimador, cuya función es transformar los haces que convergen a él en rayos paralelos. A continuación, la luz proveniente del espejo colimador, llega a un rejilla que produce su descomposición en las longitudes de onda que la conforman (Zhu et al., 2014). Las luces de cada longitud de onda emergen de la rejilla con un ángulo diferente y son orientadas mediante un espejo de enfoque a la salida del monocromador. Posteriormente, los fotones dispersados inelásticamente son enviados al detector CCD que se encarga de la conversión de una señal luminosa en una señal eléctrica (Zhu et al., 2014). Con esta información se genera un espectro Raman. Como los picos stokes son apreciablemente más intensos que los anti-stokes, solo se utilizan estos últimos en los espectros (Jones et al., 2019).

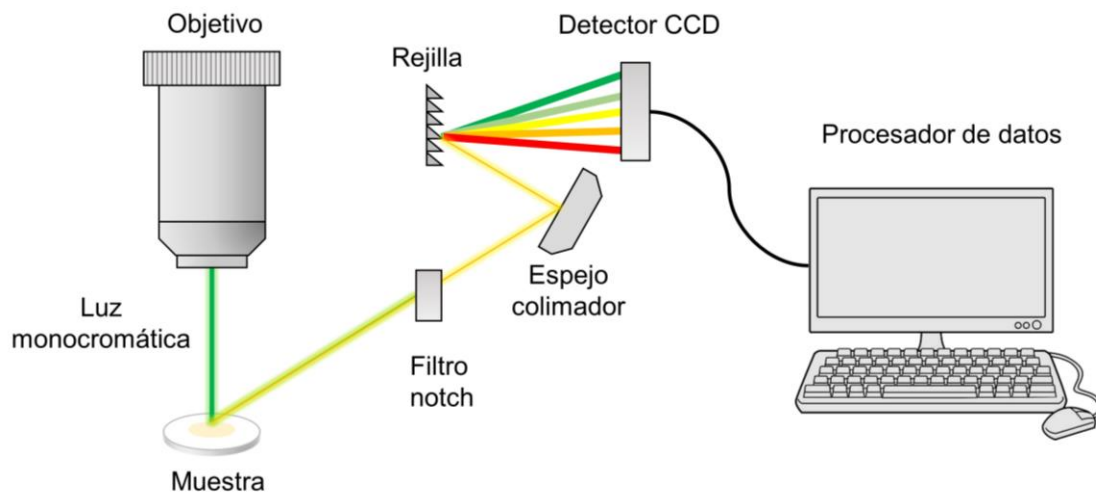


Figura 5. Esquema ilustrativo de espectrómetro Raman. En esta modalidad el láser es conducido a la muestra a partir de una fibra óptica conectada desde la fuente hasta el microscopio.

1.1.5.5. Difracción de Rayos X

Es un método de análisis estructural, que permite identificar a los materiales por su estructura cristalina (Stanjek et al., 2004). La técnica de XRD consiste fundamentalmente en el estudio de la repetición regular de planos de átomos que forman un cristal. La posición de un átomo dentro de la celda unidad se describe normalmente usando un sistema de coordenadas. La simetría traslacional de una estructura cristalina se define mediante la red de Bravais (existen 14 redes de Bravais diferentes). Además de la simetría traslacional existen elementos de simetría. Estos elementos pueden ser i) centro de inversión, ii) plano de reflexión, iii) ejes de rotación de orden 2, 3, 4 y 6 iv) ejes de rotación-inversión de orden 3, 4 y 6. Los elementos de simetría pueden coexistir en una estructura cristalina dando lugar a lo que se conoce como grupo puntual de simetría (existen 32 grupos puntuales de simetría). Cuando se combinan los 32 grupos puntuales de simetría con los elementos de simetría traslacional y

las 14 redes de Bravais se obtienen los 230 grupos espaciales de simetría posibles. Estos grupos determinan los tipos y posiciones de los elementos de simetría para una estructura cristalina. Los puntos de red que muestran la simetría traslacional de una estructura están conectados mediante los planos de red. Cada plano se etiqueta usando los índices de Miller y se designa convencionalmente h , k , y l se escriben entre paréntesis (h,k,l) y son enteros: positivos, negativos o cero. Cuando los rayos X entran en contacto con una red cristalina, cada átomo golpeado por el haz produce patrones de interferencia (Kittel et al., 1996). Muchos de estos patrones interferirán entre sí y se cancelarán. Sin embargo, a la distancia y ángulo correctos, estos patrones pueden estar en fase y causar interferencia constructiva. Este fenómeno se conoce como difracción y ocurre cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) (Kittel et al., 1996). En donde d es el espacio entre los planos de red, θ es el ángulo de incidencia, n es cualquier número entero y λ es la longitud de onda del haz de incidencia. Un difractómetro de rayos X tiene un arreglo entre la fuente de rayos X, la muestra y el detector que se conoce como geometría Bragg-Brentano, la cual está construida en torno a un goniómetro de radio fijo (figura 6). Los rayos X incidentes son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarlos y dirigidos hacia la muestra. Las mediciones XRD se realizan típicamente sobre materiales cristalinos pulverizados con el objetivo de obtener un número muy elevado de partículas que se disponen en un portamuestras (Askeland et al., 2003). Cada cristalito puede difractar los rayos X si está en la orientación adecuada respecto del haz de rayos X. Los rayos X se utilizan para producir el patrón de difracción porque su longitud de onda λ es típicamente del mismo orden de magnitud (1–10 nm) que el espacio d entre planos en el cristal. A medida que se someten a difracción después de golpear la muestra cristalina multiplanar, son recolectados por un detector (Stanjek et al., 2004).

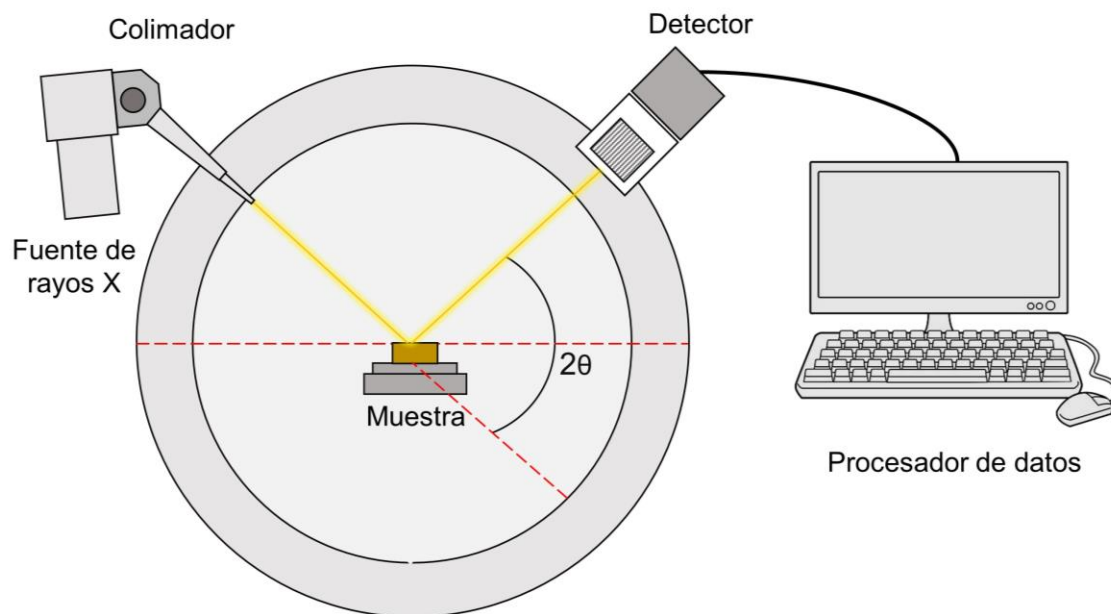


Figura 6. Esquema ilustrativo de un difractograma de rayos X. En una gráfica de difracción de rayos X, el ángulo 2θ corresponde al ángulo entre las direcciones del haz recibido y el haz emitido.

1.1.5.6. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

Es una técnica que permite identificar a los materiales a partir de la intensidad y el contenido espectral de la fotoluminiscencia. Se conoce como luminiscencia al proceso mediante el cual un electrón en un estado excitado emite un fotón al decaer (Gaft et al., 2015). Específicamente la fotoluminiscencia es generada mediante la excitación con fotones, los cuales son absorbidos y se imparte el exceso de energía hacia el material en un proceso llamado “foto-excitación” (Shinde et al., 2012). En PL un haz de luz de alta energía excita a un electrón en la banda de valencia hacia la banda de conducción, decayendo a manera de relajación no radiativa hasta un centro de recombinación o estados trampa dentro de la banda prohibida (Di Bartolo et al., 2016). Después de un periodo de tiempo los electrones

comienzan a acumularse y decaen radiativamente (Perkowitz, 2012). Para que se lleve a cabo este proceso, es necesario que la energía de excitación sea resonante con la energía de la banda prohibida entre el estado base y el excitado (Di Bartolo et al., 2016). Para realizar el análisis, una fuente de radiación genera fotones. El haz de luz es filtrado por un monocromador de excitación que permite una sola longitud de onda de luz llegue a la muestra. La radiación resultante de la interacción radiación-materia es filtrada por un monocromador de emisión que alimenta la señal a un detector fotomultiplicador (figura 7). El espectrómetro de emisión se ubica a 90° de la fuente de radiación para evitar que fotones de la fuente sean detectados (Gaft et al., 2015).

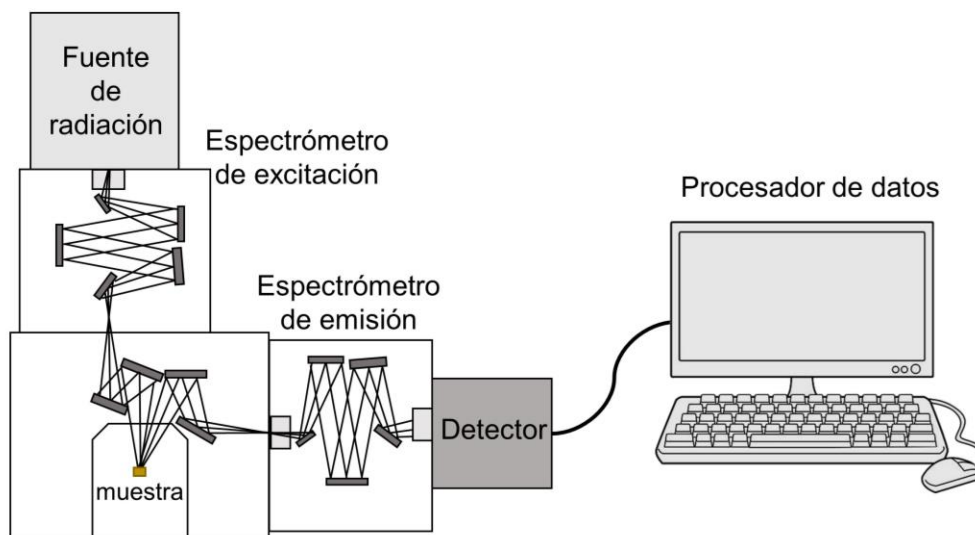


Figura 7. Esquema ilustrativo de Espectrofluorímetro.

1.1.6 Técnicas para la determinación de la composición química

1.1.6.1 Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente

Se utiliza para la identificación y cuantificación de elementos químicos. Esta técnica emplea una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para excitar electrones en los átomos, los cuales al regresar a su estado basal emiten luz, siendo ésta proporcional a su concentración (Pramanik et al., 2019). Antes de realizar el análisis, la muestra se somete a un tratamiento de digestión para favorecer la disolución de todos sus componentes (van de Wiel, 2003). El primer paso del análisis es la formación de un aerosol con la muestra en solución mediante un nebulizador (figura 8). Posteriormente, en la cámara de pulverización, las gotas más grandes son separadas y drenadas, mientras que las más pequeñas se llevan a la antorcha de plasma (Todolí et al., 2006). La antorcha está conformada por tres tubos concéntricos de cuarzo. La parte superior de la antorcha está rodeada por una bobina de inducción de radiofrecuencia que genera un intenso campo electromagnético. El gas argón transporta la muestra a través de la antorcha y se enciende con una chispa eléctrica generada por una bobina Tesla (Moore, 2012). Cuando los iones y átomos se encuentran a través de esta región, interactúan con el campo electromagnético y fluyen en un patrón simétrico de rotación. Luego se genera un plasma estable a alta temperatura de aproximadamente 7000 K como resultado de las colisiones inelásticas creadas entre los átomos de argón neutros y las partículas cargadas (Moore, 2012). Posteriormente, con su retorno a un estado electrónico basal, los átomos emiten la radiación característica (Pramanik et al., 2019). La luz emitida pasa por un monocromador que aísla la longitud de onda específica para el análisis deseado. Un fotodetector mide la potencia radiante de la radiación seleccionada, que entonces es amplificada y enviada a un dispositivo de lectura (Moore, 2012).

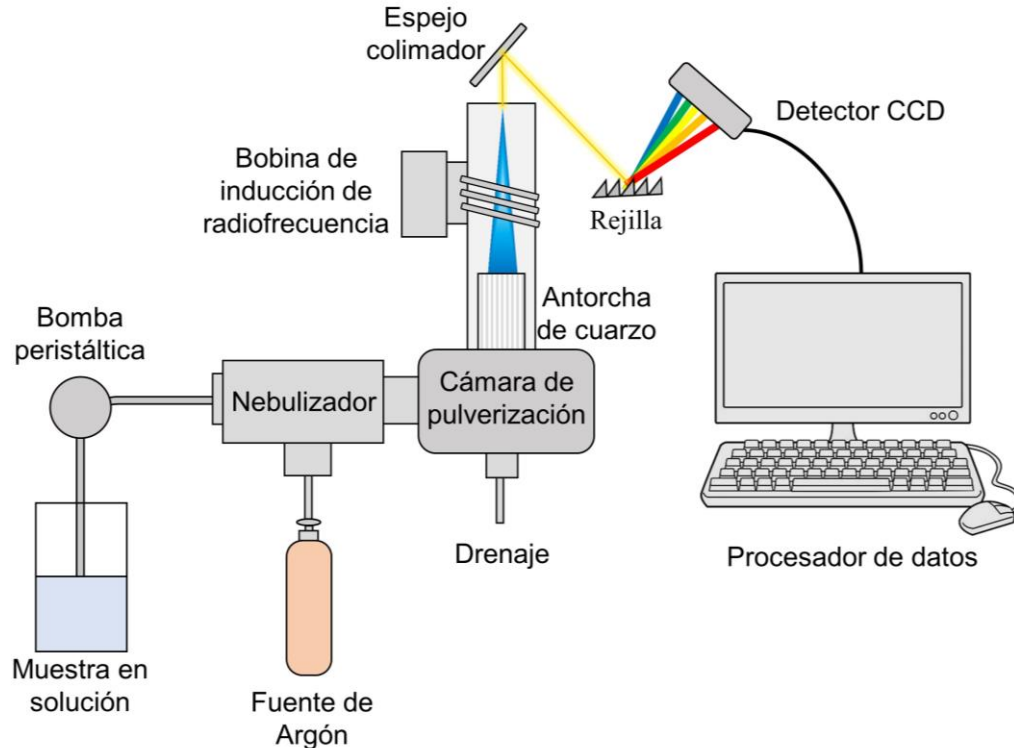


Figura 8. Esquema ilustrativo de un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente.

1.1.6.2. Espectroscopia de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente

Mediante esta técnica es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza (Beauchemin, 2008). En ICP-MS generalmente se recomienda un contenido total de sólidos disueltos en la muestra de 2 g/L para reducir el potencial de bloqueo del nebulizador (Meermann et al., 2018). Las muestras líquidas (previamente digeridas) se nebulizan primero en el sistema de introducción de muestras, creando un aerosol fino que posteriormente se transfiere al plasma de argón (Thomas, 2003). El plasma de alta temperatura atomiza y ioniza la muestra, generando iones que luego se extraen a través de la región de la interfaz (Thomas, 2003). Hasta este punto las técnicas ICP-AES e ICP-MS son relativamente similares. Sin embargo, es importante

mencionar que mediante ICP-AES se obtienen las concentraciones elementales a partir de la detección de los fotones emitidos. En cambio, ICP-MS otorga información mediante el análisis de los iones positivos de la muestra generados por la energía del plasma (Vanhaecke et al., 2012). En ese sentido, en un ICP-MS, la antorcha de plasma se utiliza para generar iones con carga positiva y no fotones. Una vez que los iones se producen, se dirigen al espectrómetro de masas a través de la región de interfaz, que se mantiene a un vacío de 1-2 Torr con una bomba mecánica (Thomas, 2003). Posteriormente, el plasma pasa por un conjunto de lentes electrostáticas llamados óptica iónica, que enfoca y guía el haz de iones hacia el analizador de masas de cuadrupolo (figura 9). Un cuadrupolo es esencialmente un filtro de masas, que separa los iones en función de su relación masa-carga, posteriormente estos iones separados se miden en el detector y la información se transfiere a un procesador de datos (Meermann et al., 2018).

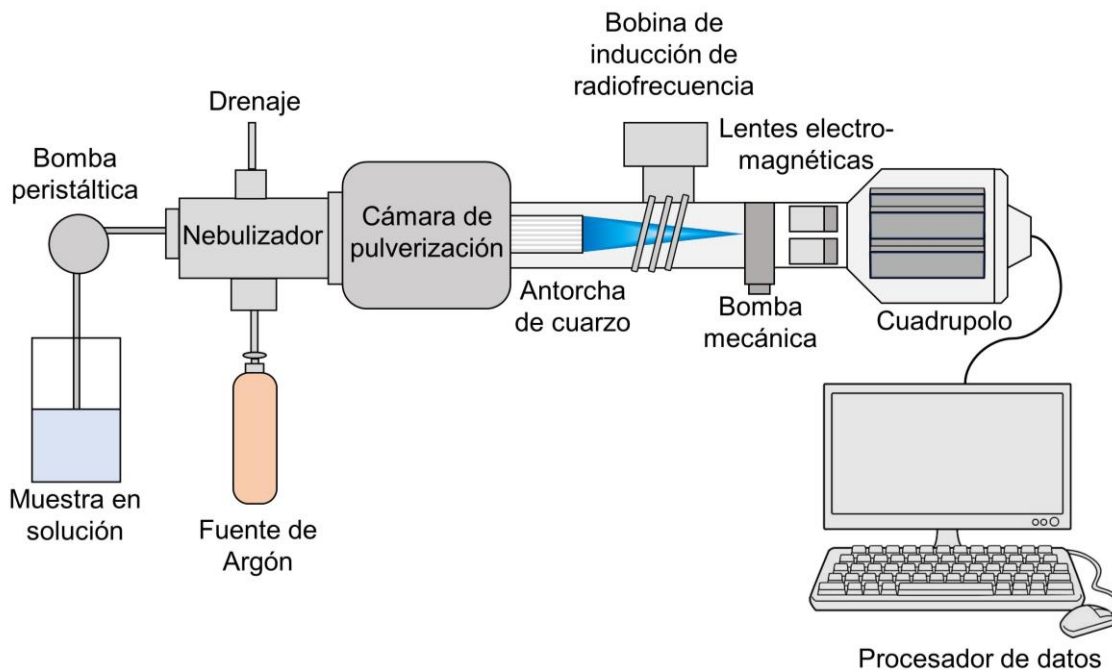


Figura 9. Esquema ilustrativo de un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente.

1.2 Hipótesis

Los convertidores catalíticos de tres vías son fabricados con materiales insolubles. Bajo condiciones de operación estándar estos dispositivos se someten a estrés químico, térmico y mecánico que produce paulatinamente su degradación. Se genera un envenenamiento químico debido a la incorporación de aditivos (K, S, Ca, Pb) de la gasolina. Las altas temperaturas y el sobreuso más allá de su vida útil separan las fases (ZrO_2 y CeO_2) de la solución cristalina $Ce_xZr_{1-x}O_2$ y promueven la sinterización de las nanopartículas que conforman la capa catalítica. Estas nanopartículas refractarias e insolubles se desprenden y se incorporan directamente al ambiente.

1.3 Objetivos

1.3.1 Principal

Caracterizar fisicoquímicamente nanopartículas en catalizadores (nuevos y usados) y matrices ambientales.

1.3.2 Particulares

1. Caracterizar las nanopartículas de catalizadores y determinar los procesos que conllevan a su desgaste.
2. Identificar la presencia de nano- y micropartículas derivadas de los catalizadores en polvo del tubo de escape.
3. Determinar las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas en material particulado en una zona con alta incidencia de tráfico.
4. Utilizar la técnicas de espectroscopía de fotoluminiscencia para la identificación de nanopartículas asociadas al catalizador.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Colecta y preparación de muestras

2.1.1 Convertidores catalíticos de tres vías

En este estudio se muestrearon y analizaron tres TWC (dos usados y uno nuevo) con el objetivo de determinar la evolución de su desgaste físico. Los TWCs usados fueron obtenidos de yunques de automóviles de dos ciudades con diferentes regulaciones en cuanto a tráfico vehicular. Un TWC fue obtenido de la Ciudad de México, que cuenta con el Programa Integral de Reducción de Emisiones Contaminantes (PIREC). Este programa permite a los vehículos más antiguos reducir sus emisiones contaminantes con la instalación gratuita de convertidores catalíticos, como parte del PROYECTO: Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-167-SEMARNAT-2016 (*límites máximos permisibles de emisión de contaminantes para los vehículos automotores que circulan en las entidades federativas Ciudad de México, Hidalgo, Estado de México, Morelos, Puebla y Tlaxcala; los métodos de prueba para la evaluación de dichos límites y las especificaciones de tecnologías de información y hologramas*) (DOF, 2016). El segundo TWC usado se obtuvo de un vehículo que circulaba en Hermosillo, Sonora, que carece de programas de verificación y control en cuanto al uso de catalizadores. En ese sentido, la mayoría de los conductores nunca reemplaza el TWC promoviendo el desgaste continuo. Los tres TWC estudiados presentan una estructura y un funcionamiento

equivalentes con dos monolitos cerámicos conectados al sistema de ventilación positiva del cárter en automóviles sedan de 4 cilindros con sistema de inyección de combustible.

Cada TWC presenta un monolito delantero (FM; del inglés Front Monolith) y un monolito trasero (RM del inglés Rear Monolith). FM recibe los gases tóxicos y estos son expulsados por la RM. Para estudiar estos catalizadores se cortaron los dos monolitos en trozos denominados FM1, FM2, RM1 y RM2. La figura 10 muestra la posición relativa a la dirección del flujo de gas y las claves asignadas para cada submuestra.

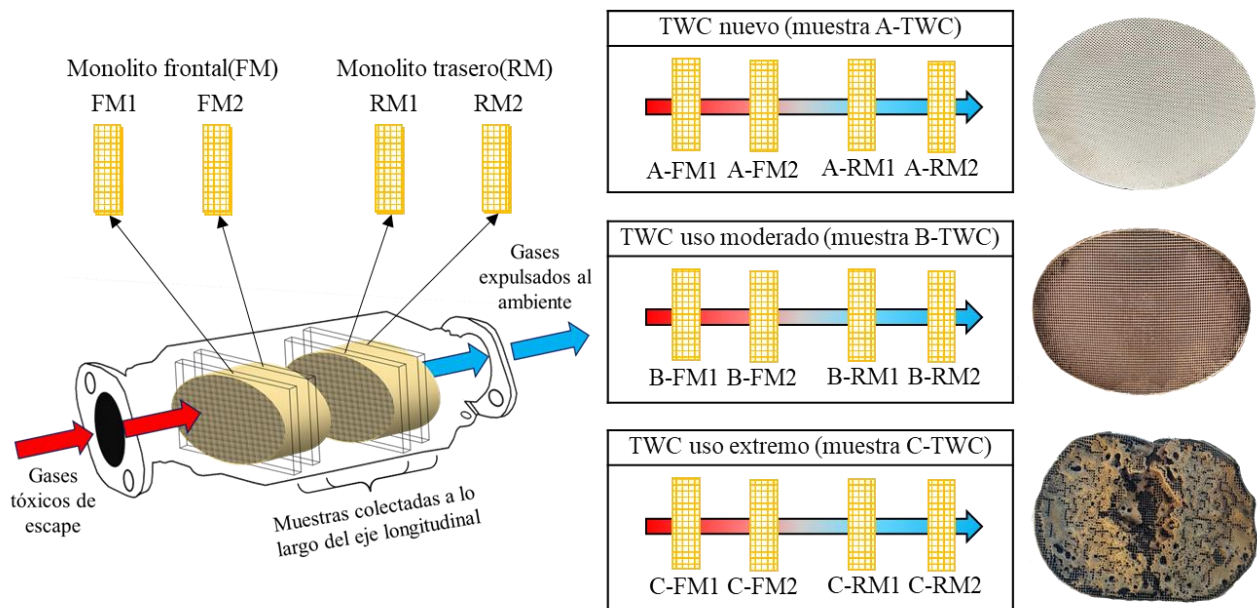


Figura 10. Esquema del muestreo del monolito a lo largo del eje longitudinal. Las etiquetas de los cuatro cortes de los TWC se asignaron desde la parte delantera (FM1 y FM2) hasta la parte trasera (RM1 y RM2). La dirección del flujo de gas procedente del motor se indica con una flecha (de rojo a azul).

Posteriormente, las submuestras se prepararon para su análisis fisicoquímico. Se cortaron cuidadosamente piezas de 0.3 x 0.3 x 0.2 mm perpendiculares a la estructura en forma de

panal del monolito cerámico, que se observaron mediante Espectroscopía de Barrido Electrónico acoplado con Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS). Una porción del TWC total (monolito + recubrimiento) se pulverizó en un molino de bolas Retsch (Bioblock) modelo S100. Se colocaron ~ 20 - 25 g de muestra en un recipiente de ágata de alta pureza (SiO_2) con 250 ml de capacidad y 12 bolas de \varnothing 2 cm. La muestra en polvo se realizó en dos ciclos de 6 minutos a 500 rpm. Al final del segundo ciclo, el tamaño de partícula obtenido fue $\leq 45 \mu\text{m}$. Este tamaño proporciona una mayor superficie de exposición a las soluciones ácidas, lo que permite una digestión más eficiente de la muestra para su análisis por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) y Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Las muestras pulverizadas también se analizaron por difracción de rayos X (XRD) y fotoluminiscencia (PL). Por último, se obtuvieron submuestras del recubrimiento tras raspar cuidadosamente la superficie del monolito con una aguja de acero inoxidable. Posteriormente se analizó mediante Microscopía Raman y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

2.1.2 Polvo de tubo de escape

Se estudiaron muestras de polvo de tubo de escape considerando que, si el catalizador se desintegra, las partículas deben pasar a través de este tubo antes de incorporarse al medio ambiente. El polvo se colectó directamente de un tubo de escape con una brocha de 0.5 cm de ancho y se colocó en bolsas herméticas etiquetadas. El material se obtuvo de un vehículo equipado con un convertidor catalítico con características similares a los estudiados. Posteriormente, la muestra se colocó sobre una calcomanía de carbono para ser analizada por SEM-EDS. Para el análisis de fotoluminiscencia se situó sobre el portamuestras de este equipo.

2.1.3 Material particulado atmosférico

El muestreo se llevó a cabo con un colector de partículas de bajo volumen marca FRMomi colocado a nivel peatonal. El colector fue equipado con un “size selective jet” (este aditamento permite muestrear particulado atmosférico de un tamaño específico) para obtener partículas menores a una micra. El equipo se calibró *in situ* conectando el calibrador (BGI TetraCal) al colector. Para esto se colocó un adaptador al porta filtro y se conectó con una manguera plástica transparente. Ulteriormente en la pantalla del calibrador fue proporcionada la velocidad de flujo y datos de las condiciones ambientales. Los filtros fueron acondicionados y pesados antes y después del muestreo. Para esto se utilizó un desecador de laboratorio fabricado en acrílico con 3 paneles e higrómetro integrado y una balanza analítica CPA-225D, Sartorius con una sensibilidad de 0.01 mg. Para fines de calidad se tomaron filtros blanco de viaje y de campo. Los filtros utilizados para coleccionar PM y los filtros blanco fueron almacenados individualmente en placas de Petri y cuidadosamente selladas con papel Parafilm y etiquetadas con cinta de papel. La manipulación de los filtros se realizó con pinzas cubiertas de teflón en todo momento.

La toma de muestra de PM se realizó de una de las calles de la Universidad de Sonora. Para fines comparativos también se coleccionó una muestra en una zona control, con muy baja incidencia de tráfico. Una vez obtenidos los filtros se extrajeron las micro y nanopartículas. Se realizó el método de extracción publicado por Gallego-Hernández *et al.* (2020). Cada placa Petri se abrió para sacar el filtro e inmediatamente el anillo de PFA fue separado con una cuchilla limpia y estéril. De esta manera, el cada filtro se colocó en un vial de vidrio con 3 ml de agua ultrapura. Las partículas se extrajeron mediante sonicación, en un Branson

Ultrasonic M2800 durante 20 minutos. Posteriormente, la muestra se colocó en un sustrato de CaF_2 dentro de un desecador para evaporar el agua y se analizó por microscopía Raman.

2.2 Determinación de la composición química

La concentración elemental de los TWC pulverizados (monolito interno + capa catalítica externa) fue obtenida por el laboratorio comercial certificado ALS Chemex (Vancouver, Canadá). Para digerir las muestras, se añadió una porción pulverizada (0.100 g) a un fundente de metaborato/tetraborato de litio, se mezcló bien y se fundió en un horno a 1025°C . El fundido resultante se disolvió en una mezcla de ácidos nítrico, clorhídrico y fluorhídrico. Esta solución se analizó mediante ICP-AES (elementos mayores) e ICP-MS (elementos traza). Debido al contenido potencialmente elevado de Ce y Zr, se siguieron diferentes métodos de digestión y medición para estos dos elementos. En ese sentido, 0.4 g de cada muestra se disolvieron con ácido nítrico concentrado durante media hora. Después de enfriar, se añadió ácido clorhídrico para producir agua regia, y la mezcla se digirió durante 1.5 horas más. La solución resultante se diluyó hasta 100 ml con agua desionizada y se analizó por ICP-AES. Para el control de calidad se utilizaron blancos certificados y materiales estándar. La precisión (%) se calculó tras analizar los materiales estándar: AMIS0304, AMISO461, AMISO571, BCS-512 y OREAS-101b. La precisión obtenida para todas las muestras estuvo en el rango del 92% al 106%. El límite de detección (LD) de los elementos principales fue del 0.01% (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , BaO , P_2O_5 , K_2O , CaO , Na_2O , MnO , Fe_2O_3) y del 0.002% para el Cr_2O_3 . El LD de los elementos traza fue de 0.01 ppm (Cs); 0.05 ppm (U, Th); 0.1 ppm (Ce, Ga, Hf, Nb, Sr, Ta,); 0.2 ppm (Rb); 1 ppm (Sn y W); 2 ppm (Zr); 5 ppm (V).

2.3 Caracterización mineralógica y estructural

La composición mineralógica y química de la capa catalítica externa de las muestras se estudió con un microscopio Raman (Witec, alpha300 RA, Ulm, Alemania). Las muestras del recubrimiento del TWC, polvo urbano y PM se colocaron sustratos de fluoruro de calcio (CaF_2 , 13 mm \varnothing \times 1,0 mm, Crystan Ltd., Reino Unido) con una gota de agua desionizada (18,2 Ω -cm, Milli-Q, Millipore, EE. UU.), y se secaron en un desecador durante 3 horas. Se utilizó una fuente de excitación láser Nd: YAG de frecuencia duplicada de 532 nm enfocada a través de un objetivo de 50X. Se consiguió una resolución espectral de 3 cm^{-1} para este montaje experimental utilizando una rejilla de 600 gr/mm que dispersaba la luz Raman. Las mediciones se realizaron con un tiempo de acumulación de 10 s. La estructura cristalina de las muestras pulverizadas de los TWCs (monolito interno + capa catalítica externa) y polvo urbano se determinaron mediante un sistema de XRD con el equipo Druker D8 Advance. Las condiciones de operación fueron 40 kV/35 mA con una fuente de radiación de $\text{Cu } \lambda$ ($\text{K}\alpha_1$) = 1,5406 Å a temperatura ambiente. El rango de 2θ fue de 10° - 70° , con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ en un tiempo por paso de 2s. Se utilizó el software Diffrac-plus EVA, apoyado por la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD), para la interpretación del barrido y la identificación de los minerales.

El análisis PL de los TWCs y de polvo de tubo de escape se llevó a cabo en un Espectrofluorímetro Horiba Fluorolog®-3 equipado con una lámpara de Xenón. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron desde 200 nm a 800 nm con una rejilla de 5 nm en pasos de 1 nm con un tiempo de integración de 0.1 segundos.

2.4 Tamaño de partícula y desgaste de catalizadores de tres vías

Los TWCs se observaron mediante SEM-EDS para evaluar la posible degradación física y las microfracturas. En este sentido, se analizaron piezas cortadas transversalmente y el polvo del tubo de escape con un equipo PhenomProX (Thermo Fisher Scientific, MA, EE. UU.). Las muestras se colocaron en una pegatina de carbono en el soporte portamuestras del SEM. Se identificaron los elementos químicos característicos mediante análisis EDS (espectrómetro de dispersión de energía de rayos X Quantax 200, Bruker, GmbH, Berlín, Alemania). El tamaño y la morfología de las partículas del recubrimiento se analizaron con un TEM (HITACHI 7700, Tokio, Japón) con un voltaje de aceleración de 100 kV. Se colocaron 50 mg del polvo de la capa externa en viales de 2 ml llenos de isopropanol. A continuación, las muestras se sometieron a ultrasonidos durante 10 minutos y se depositó una gota en rejillas de cobre de 300 mallas.

2.5 Análisis estadístico y procesamiento de espectros

El análisis estadístico se realizó con XLSTAT 2020.5.1. (Nueva York, EE. UU.). Se aplicó el análisis de componentes principales (PCA) para identificar las principales diferencias químicas entre los TWC estudiados. Este método permite reducir la dimensionalidad del conjunto de datos con una pérdida mínima de información. La idoneidad del conjunto de datos se evaluó mediante la medida Kaise-Meyer-Olkin (KMO) y la prueba de esfericidad de Bartlett. El valor de KMO fue > 0.62 . Los factores se identificaron por la magnitud de las cargas factoriales: un valor $> 0,7$ implica una relación fuerte, como informaron previamente Vlasov et al. (2021).

Los datos brutos se procesaron en OriginPro 2017 (OriginLab, Northampton, Estados Unidos) utilizando el método Savitzky-Golay con una ventana de 20 puntos. A continuación, se restó la línea de base con mínimos cuadrados asimétricos y se normalizó. Para localizar los picos Raman y XRD, se ajustaron utilizando una deconvolución gaussiana.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Composición química y mineral de convertidores catalíticos

Se realizó un análisis de la composición química de los catalizadores (monolito interno + recubrimiento). Los promedios de las concentraciones elementales, obtenidos de las cuatro submuestras se presentan en la figura 11. Los resultados señalan valores de Zr, Hf, BaO y LOI con una tendencia decreciente desde el catalizador nuevo hasta el extremadamente usado. En específico, la disminución de Zr, Hf y BaO puede ser un indicador del desprendimiento del recubrimiento. BaO es comúnmente un estabilizador que ayuda a mantener el área superficial de Al_2O_3 ; su pérdida en el dispositivo envejecido puede contribuir al colapso del área superficial y a una mayor sinterización de los óxidos de cerio (Kolli et al., 2006). Conjuntamente, SiO_2 y MgO (componentes de la cordierita en el monolito interno) aumentan con el grado de uso. Estos compuestos se concentran tras la liberación parcial del recubrimiento. Sin embargo, en el C-TWC se observa una disminución significativa de Al_2O_3 . Alúmina es también un componente importante del recubrimiento, y la pérdida total de este último impacta en el contenido de la masa. Por otra parte, los resultados de la pérdida de peso por ignición (LOI) reflejan el contenido de volátiles en los catalizadores. Durante el funcionamiento regular, el TWC alcanza altas temperaturas (900 - 1100 °C), liberando los componentes volátiles. Como resultado, LOI es mayor en el A-TWC que en el C-TWC, lo que sugiere la disminución de los óxidos hidratados (OH) debido al uso. La liberación de compuestos volátiles puede promover las transformaciones de fases minerales en el monolito, pero es necesario realizar más estudios para explorar este efecto.

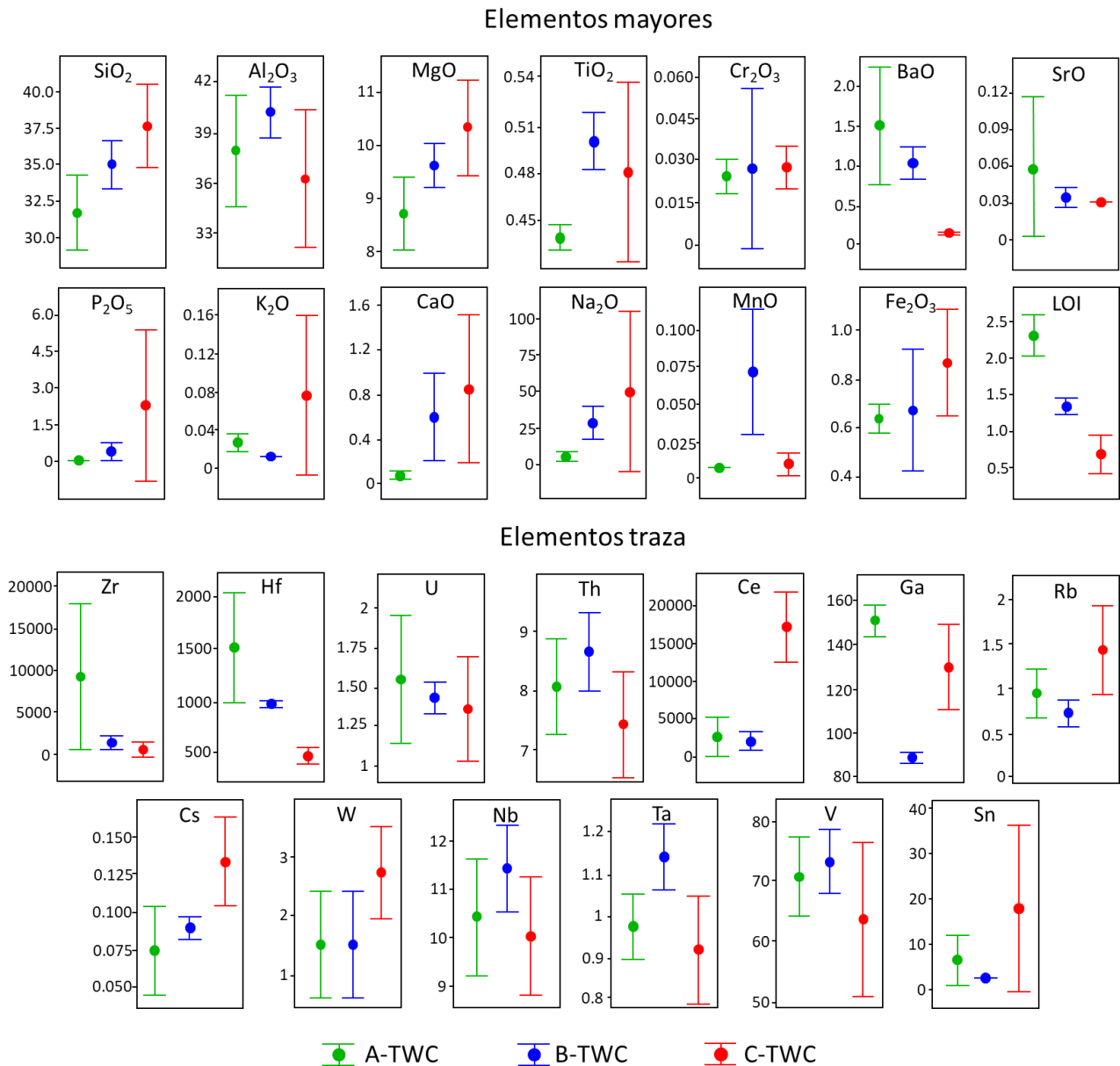


Figura 11. Concentraciones de elementos mayores (wt%, eje vertical) y trazas (ppm, eje vertical) de las muestras estudiadas. Las barras verdes, azules y rojas representan a las muestras de los catalizadores nuevo, moderada y extremadamente usado, respectivamente. Para el cálculo de los intervalos se utilizaron los IC del 95% para la media y las desviaciones estándar individuales.

El contenido de Ce también decrece en el dispositivo de uso moderado (B-TWC), pero en la muestra C-TWC su concentración se incrementa. Este se explica con la separación de las fases ZrO_2 y CeO_2 . Grau-Crespo *et al.* (2011) determinaron a partir de un modelo computacional que la separación de fases de la solución sólida de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ podría ocurrir en los TWC debido a las altas temperaturas (Grau-Crespo *et al.*, 2012). El ZrO_2 se escapa de la solución sólida mientras que el CeO_2 se mantiene en el TWC conformando un compuesto con Al_2O_3 (Grau-Crespo *et al.*, 2012; Meza-Figueroa *et al.*, 2021). La presencia de Zr^{+4} mejora la estabilidad térmica e inhibe la reacción del CeO_2 con el sustrato de alúmina (Kašpar *et al.*, 1999). Así, cuando el ZrO_2 se separa, el Ce queda atrapado en el TWC formando $Al_xCe_{1-x}O_2$ (muestra C-TWC) (Kašpar *et al.*, 1999).

Se realizó un análisis multivariado aplicando componentes principales (PCA) para identificar y diferenciar las firmas químicas de los tres TWC estudiados. En la figura 12 se observa que el primer componente principal (PC1) define el 46.41% de la varianza total y separa al catalizador nuevo (A-TWC) y al extremadamente usado (C-TWC). La correlación más fuerte de Zr, Hf y LOI en el TWC nuevo refleja un estado de los compuestos refractarios del recubrimiento sin modificar. Por otro lado, la contaminación química de catalizadores incorpora elementos en los aditivos del aceite y la gasolina que se depositan en la superficie de los TWCs. Los elementos contaminantes típicos son moléculas que contienen Ca, K, P, Mn, Pb y Zn (Neyestanaki *et al.*, 2004). La figura 12 muestra el C-TWC con una firma química compleja definida principalmente por elementos contaminantes. La acumulación de sustancias químicas en la superficie del TWC es una de las principales razones para su desactivación (Christou *et al.*, 2012; Larese *et al.*, 2003). Según Christou *et al.* (2012), la acumulación de estos contaminantes en el monolito provoca una pérdida significativa de su superficie (50-67%) (Christou *et al.*, 2012). Además, el cambio químico da lugar a nuevas

fases sólidas en el catalizador, provocando el colapso de la estructura y la obstrucción de los poros (Christou et al., 2012).

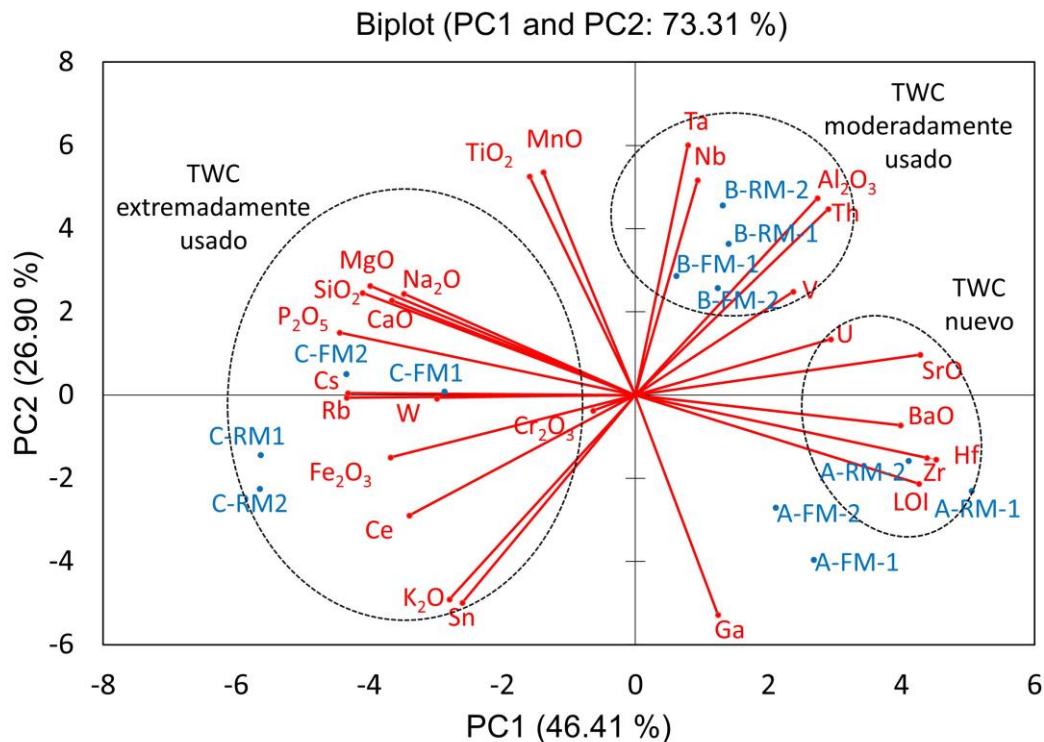


Figura 12. Análisis de componentes principales (PCA) de la composición química y de los TWC estudiados. El plano principal indica las asociaciones químicas entre las submuestras obtenidas en cada TWC (etiquetas azules). Los ángulos formados por las líneas indican la correlación entre elementos (etiquetas rojas). Las elipses (línea discontinua) señalan a los elementos químicos asociados a cada muestra.

Los espectros Raman del recubrimiento de los tres TWCs se encuentran en la figura 13. La muestra A-TWC presenta un perfil característico de Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ (Figura 13a). El pico en 465 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento simétrico de la unidad vibratoria Ce - O (Kosacki et al., 2002). Los picos a 145, 255 y 314 cm⁻¹ se asignan a los modos vibracionales E_g, A_{1g} y B_{1g} resultantes de la división de F_{2g} (del CeO₂ cúbico) (Kuhn et al., 2013). La división del pico a 465 cm⁻¹ se

debe a la distorsión de los cristales cúbicos de CeO_2 a una estructura tetragonal por el dopaje con altas concentraciones de Zr (> 20 mol% de Zr) (Bolon et al., 2011; Kuhn et al., 2013). En particular, la distorsión de esta red cristalina produce vacantes de oxígeno (Vö) que son de vital importancia para el proceso de catálisis (pico a 617 cm^{-1}) (Kosacki et al., 2002). Por lo tanto, la intensidad de este pico (IP) puede considerarse como un marcador para evaluar las propiedades catalíticas del material, ya que la pérdida de estas vacantes reduce significativamente su eficiencia (Trovarelli et al., 1997). En este estudio, el A-TWC presenta la mayor cantidad de Vö (considerando que el IP es proporcional a la concentración). En este sentido, este marcador disminuyó en el B-TWC y en el C-TWC, indicando una reducción en el número de Vö (figura 13b y 13c). En particular, la muestra C-FM1 muestra un pico correspondiente al soporte de cordierita en 1001 cm^{-1} , atribuido a las vibraciones de los sitios tetraédricos T21-T23 interconectados por el oxígeno (Kaindl et al., 2011). Se detectaron estos picos de cordierita en una submuestra tomada de la superficie debido a la pérdida del recubrimiento y la consiguiente exposición del monolito interno. Las submuestras C-FM2, C-RM1 y C-RM2 tienen picos a 960 y 1040 cm^{-1} , asociados al estiramiento Si-O de la estructura del mineral mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (Bost et al., 2016; McMillan et al., 1982; Rüscher, 1996). La transformación de cordierita-mulita se describió previamente para condiciones controladas y se determinó que para temperaturas alrededor de 1460°C la cordierita se transforma en mulita más una fase vítrea de mulita y circonio (Zhang et al., 2019). Sin embargo, la temperatura alcanzada en los catalizadores utilizados fue de alrededor de 900°C (González-Velasco et al., 2000). Esta transformación de fase podría verse favorecida por los OH que disminuyen el punto de fusión de la cordierita. Los compuestos volátiles y los elementos contaminantes incorporados en las gasolinas podrían generar la fusión parcial y la transformación de fase del mineral en el C-TWC. La mulita es la única fase estable en el

sistema alúmina-sílice a presión atmosférica (Duval et al., 2008). Adicionalmente, las submuestras C-FM2 y C-RM1 presentaron un aspecto fundido e incluso una distorsión en la estructura de panal. Este cambio implica el inicio de un proceso de transformación de fase parcial en estas secciones del monolito cerámico, tal y como han observado otros autores en condiciones controladas de laboratorio (Zhang et al., 2019).

Los perfiles de difracción de rayos X de los tres TWC se presentan en la figura 14. El patrón de difracción para el A-TWC muestra los picos característicos de la cordierita en 18.0° , 18.97° , 21.66° , 21.72° , 26.44° , 28.46° , 29.42° , 33.76° , y 38.50° , correspondientes a los planos (310), (002), (112), (022), (222), (511), (421), (512), y (004) respectivamente (figura 14a). También se observaron los picos de $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$, asociados a los planos (101), (200), y (002), (220), en el catalizador nuevo. Del mismo modo, los picos de cordierita y $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ se observan tanto en el B-TWC como en el C-TWC. Además, los TWC usados muestran picos de ZrO_2 cúbico (58.06°), ZrO_2 monoclinico (44.13° , 57.1° y 58.79°) y CeO_2 (33.08° y 56.34°) (Figuras 14b y 14c), lo que apoya la hipótesis de la separación de las fases ZrO_2 y CeO_2 (Grau-Crespo et al., 2012). La cristalinidad de las muestras A-TWC, B-TWC y C-TWC es del 51.52%, 41.49% y 32.53%, respectivamente. La disminución de la cristalinidad con respecto al grado de uso, está dominada por la transformación de cordierita a mulita (Zhang et al., 2019). En particular, las submuestras C-FM2 y C-RM1 muestran picos del mineral mulita a 33.34° , 35.21° , 40.84° , 42.72° , 43.09° , 48.41° , 57.59° , 58.54° , 60.81° , coincidiendo con la composición mineralógica observada por espectroscopia Raman en la figura 12.

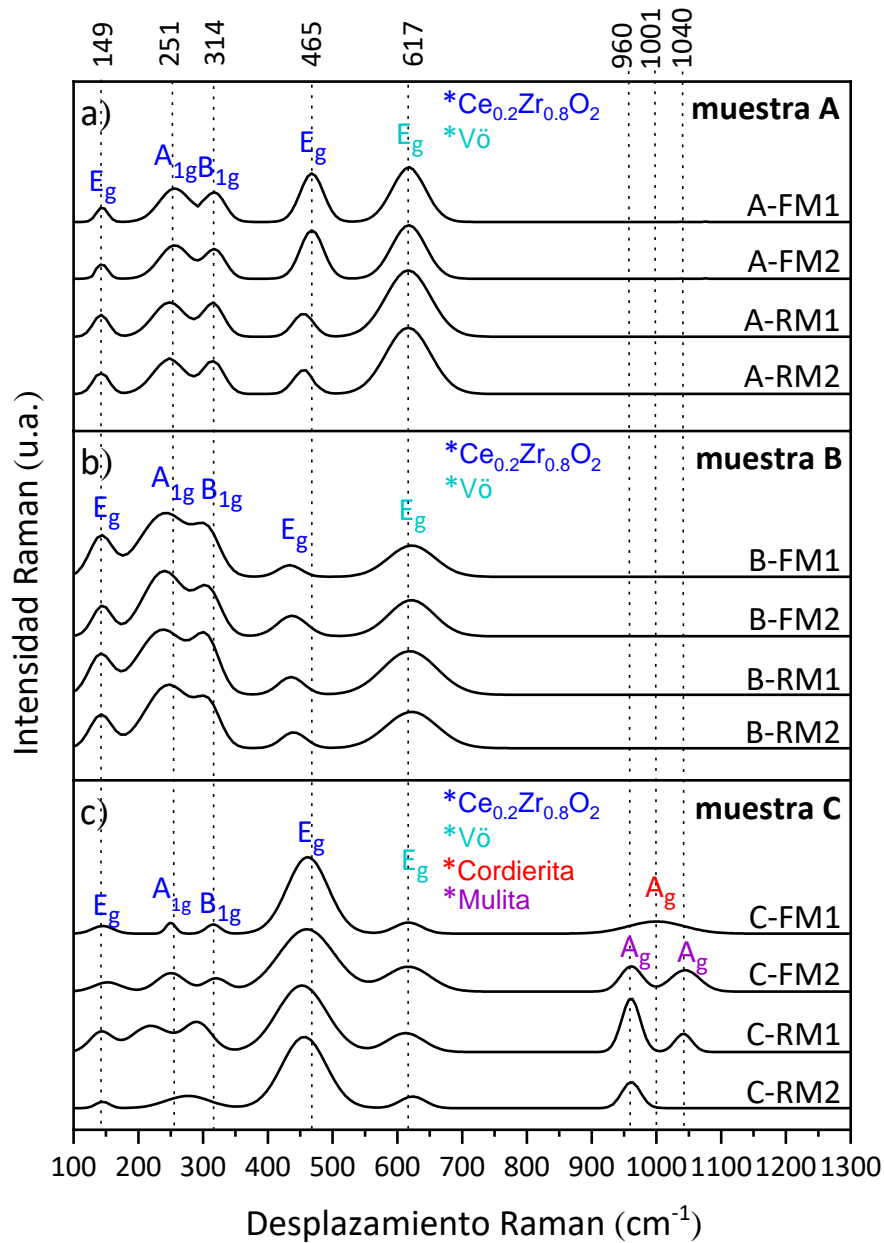


Figura 13. Identificación de los modos vibracionales Raman de las muestras a) A-TWC; b) B-TWC y c) C-TWC. Los modos E_g en 149, 465 y 617 cm⁻¹ corresponden los estiramientos de Zr-O, Ce-O y Vö, respectivamente.

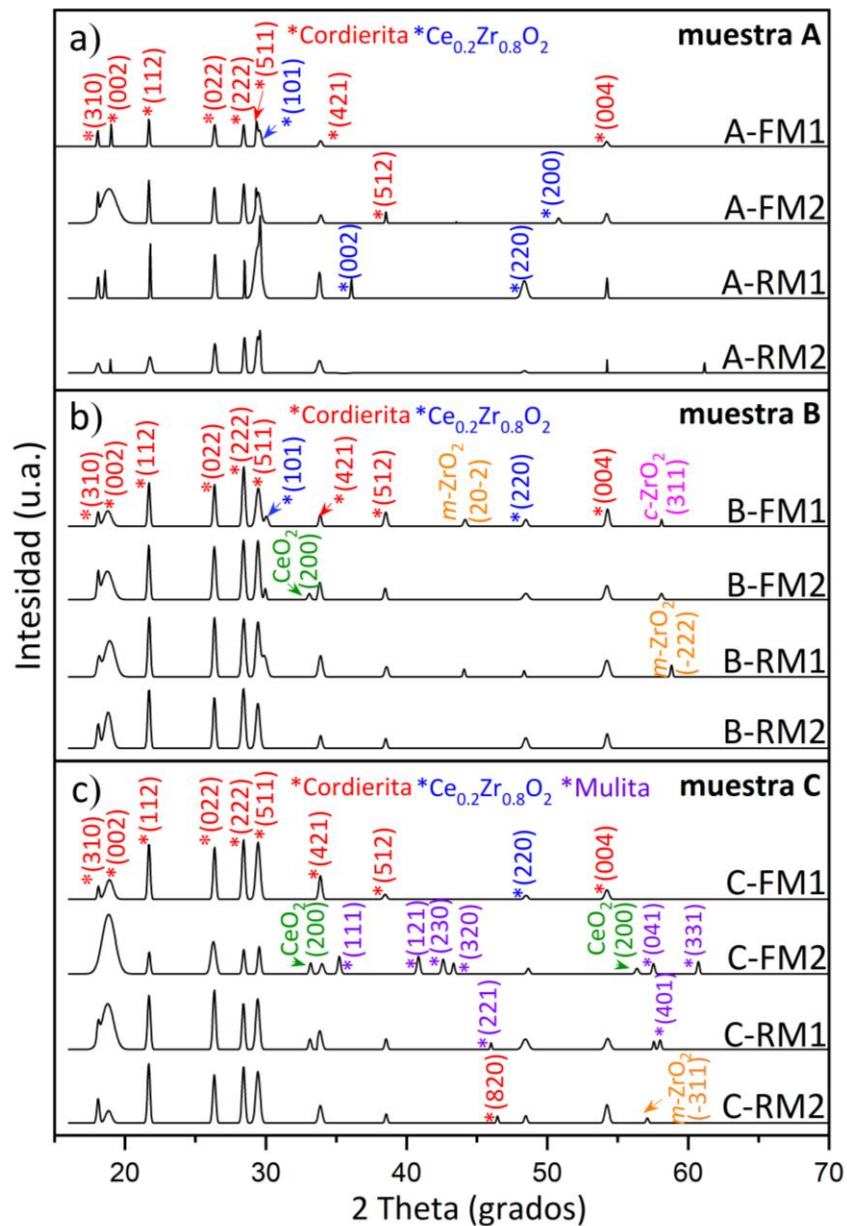


Figura 14. Difractogramas obtenidos de las muestras a) A-TWC, b) B-TWC y c) C-TWC. La cordierita (etiquetas rojas) está presente en todos los monolitos cerámicos, y el cambio de fase a mulita (etiquetas moradas) sólo se observa en el catalizador muy usado.

A continuación, se describen los resultados obtenidos del análisis por fotoluminiscencia. En todas las muestras, los espectros de emisión se caracterizan por una banda de emisión en

el rango de $\sim 400\text{-}550$ nm. Las muestras correspondientes al catalizador nuevo (figura 15) y el moderadamente usado (figura 16) presentan máximos de intensidad en 440 nm y 437 nm, respectivamente (emisión azul, ~ 2.8 eV). Este pico de emisión fue observado previamente para la solución sólida de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ y se atribuye a la transición electrónica mediada por los defectos en la banda de valencia (Zhang et al., 2007). La emisión PL de las nanopartículas $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ a 440 nm indica que el cerio se encuentra en estado de oxidación Ce^{+4} . Al introducir el Ce^{+4} en el ZrO_2 , la emisión del PL muestra un desplazamiento hacia el azul en comparación con el Ce^{+3} (Manjunatha et al., 2018). También se presenta la emisión a 662 nm (emisión roja, ~ 1.8 eV) cuando la muestra es excitada con una longitud de onda de 256 nm. El espectro de emisión del catalizador extremadamente usado exhibe picos de emisión a 417 nm y 436 nm (figura 17). El fenómeno de que los espectros PL tengan dos picos se ha observado en nanopartículas de CeO_2 (Marabelli et al., 1987). El pico a 417 nm (2.9 eV) coincide en energía con la banda 4f hasta de valencia del CeO_2 que es de aproximadamente 3.0-3.38 eV (Yu et al., 2004). Por lo tanto, la emisión a 417 nm podría asumirse como la transición de la banda 4f del cerio a la banda 2p del oxígeno (banda de valencia) en el CeO_2 (Zhang et al., 2007). Por otro lado, el pico alrededor de 436 nm (2.84 eV) es generado por los defectos que incluyen vacantes de oxígeno en el cristal con niveles de energía electrónica por debajo de la banda 4f (Marabelli et al., 1987). Además, aparece otro pico de emisión a 467 nm relacionado con defectos (como dislocaciones) observado en nanopartículas de CeO_2 dopadas con Pr (Bharathi et al., 2018). La evidencia de los dos picos de CeO_2 en el catalizador C-TWC es debido a la pérdida de Zr, la cual es casi total en la submuestra C-RM2. La figura 18 ilustra los espectros de excitación y emisión de una muestra de polvo colectada del tubo de escape de un automóvil. El vehículo estaba equipado con un convertidor catalítico del mismo tipo que los estudiados en este trabajo. Los espectros

obtenidos para el tubo de escape son muy similares a los de catalizadores. Las bandas máximas de excitación y emisión se sitúan a 368 y 434 nm, respectivamente, mostrando un origen común del compuesto y los mismos centros o defectos luminiscentes responsables de los espectros de excitación y emisión. Por lo que se sugiere a los catalizadores como la fuente de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ en el tubo de escape. En ese sentido, en las siguientes secciones se describen los resultados pertinentes para comprobar el desgaste y posterior liberación de estas partículas refractarias al ambiente.

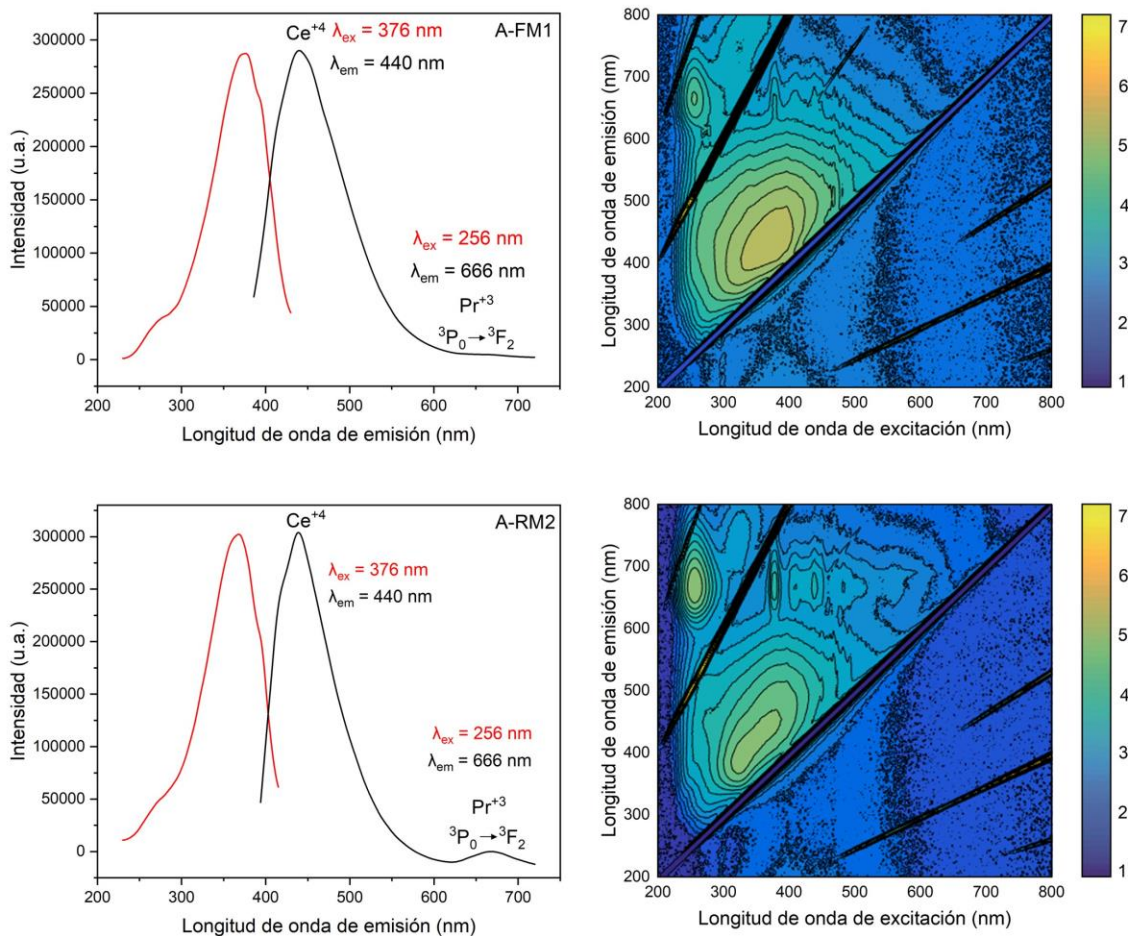


Figura 15. Resultados del análisis de fotoluminiscencia obtenidos las submuestras A-FM1 (arriba) y A-RM2 (abajo). A la izquierda se muestran los espectros de excitación (línea roja) y emisión (línea negra). A la derecha se encuentran los gráficos de contorno.

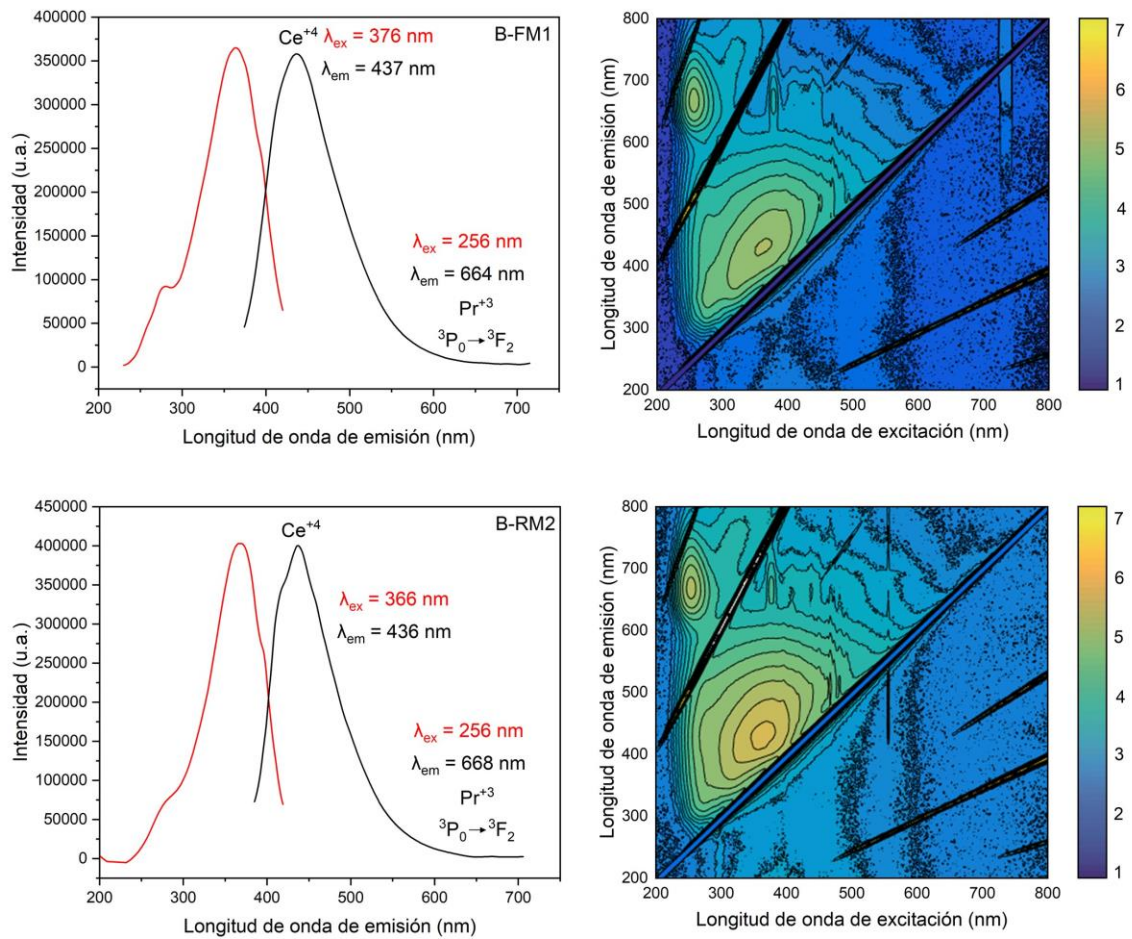


Figura 16. Resultados del análisis de fotoluminiscencia obtenidos las submuestras B-FM1 (arriba) y B-RM2 (abajo).

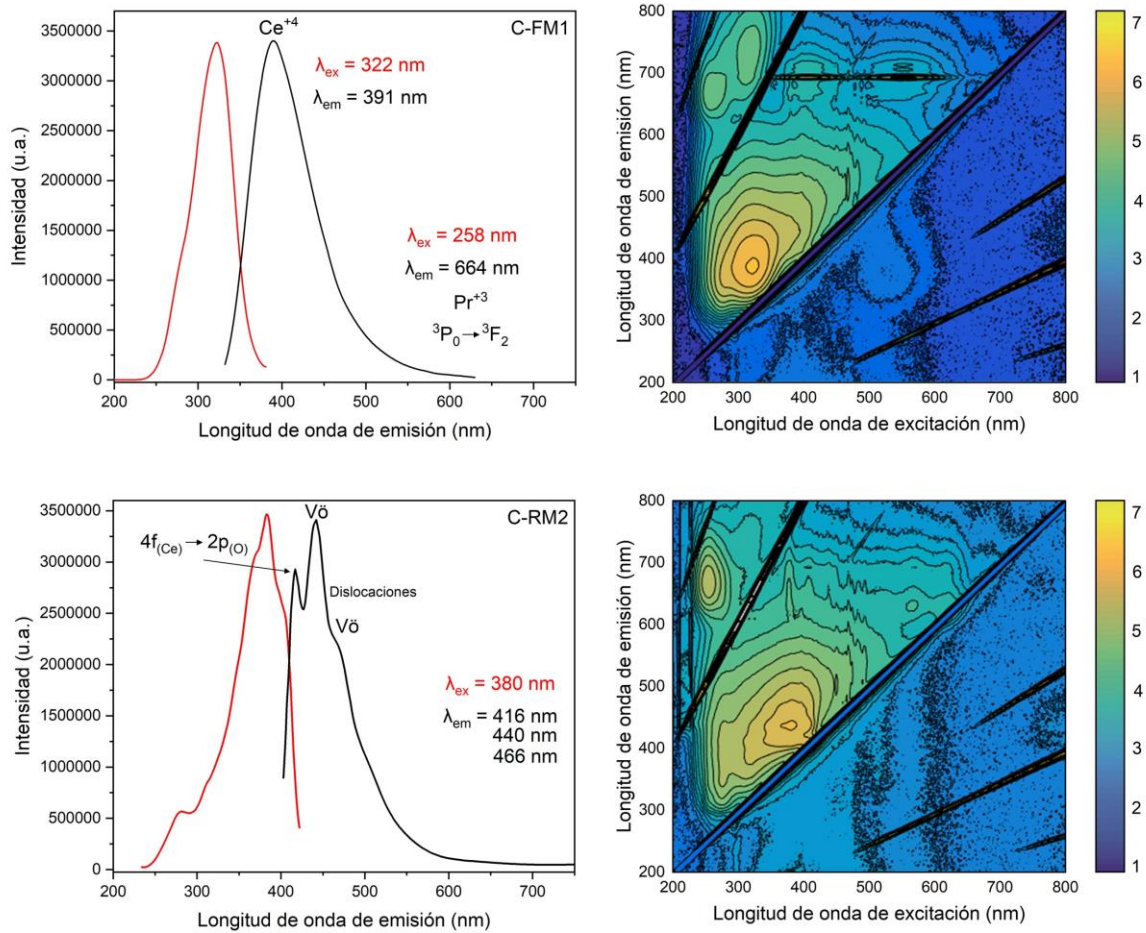


Figura 17. Resultados del análisis de fotoluminiscencia obtenidos las submuestras C-FM1 (arriba) y C-RM2 (abajo) del catalizador extremadamente usado.

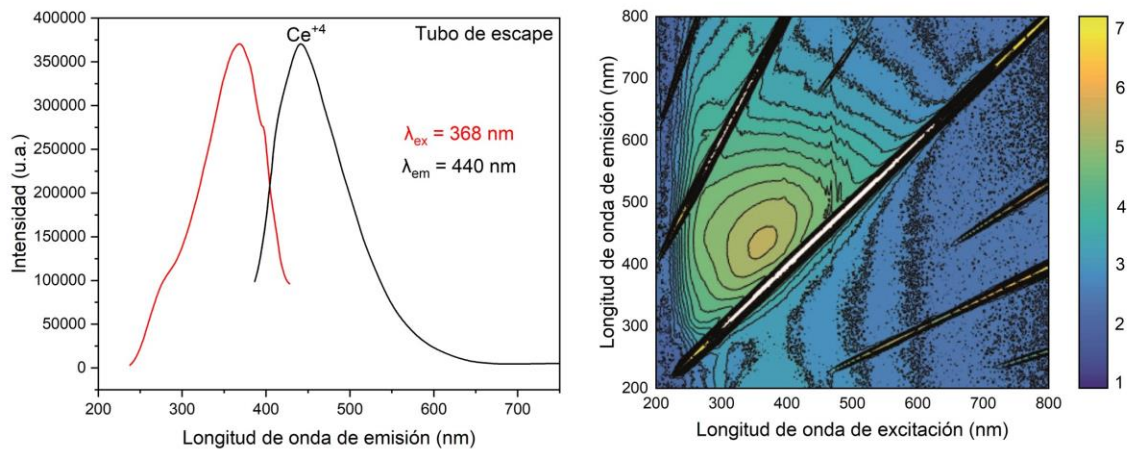


Figura 18. Resultados del análisis de fotoluminiscencia obtenidos para la muestra de tubo de escape.

3.2 Estado de desgaste y tamaño de partícula de convertidores catalíticos

En la figura 19 se presentan los resultados obtenidos mediante SEM. Para la muestra A-TWC se observa una celda monolítica en sección transversal en la que se distingue la estructura interna de cordierita y el recubrimiento (figura 19a). En el caso de las muestras B-TWC y C-TWC, las imágenes SEM exponen el desgaste de los catalizadores. El B-TWC presenta una capa catalítica ligeramente desgastada en las zonas centrales de las celdas (Figura 19b). La pérdida del recubrimiento es evidente en el C-TWC, y los residuos de esta capa son visibles solo en las intersecciones de las celdas (Figura 19c). La falta del recubrimiento representa dos problemas críticos. El primero es que no se produce la conversión de gases tóxicos producidos en el motor (CO, NO e hidrocarburos); el segundo es que todo este material refractario probablemente se expulsó al medio ambiente. Trabajos anteriores han informado de la presencia de elementos del grupo del platino relacionados con fuentes de tráfico en el polvo de carreteras (Birke et al., 2018; Hooda et al., 2007; Ladonin, 2018; Morton-Bermea et al., 2015), el polvo atmosférico (Bocca et al., 2006; Garza-

Galindo et al., 2018; Rinkovec, 2019) y el tubo de escape (Moldovan et al., 2002; Omrani et al., 2020; Palacios et al., 2000). Adicionalmente los estudios en SEM de los TWC usados revelaron que el soporte cerámico presenta microfracturas. Las fracturas del material refractario pueden amplificar la degradación y la liberación de partículas (Wu et al., 2013). Se observaron fracturas en el B-TWC con desplazamientos de $5.19 \pm 2.17 \mu\text{m}$, mientras que no estaban presentes en el A-TWC. Según Wu y Zhang (2013), las microfracturas comienzan en los defectos preexistentes dentro del monolito y luego se propagan (Wu et al., 2013). Las superficies de las micro y macrofracturas se interconectan, provocando el desprendimiento del material activo. En el C-TWC, observamos la ruptura irregular como evidencia del desprendimiento del material superficial.

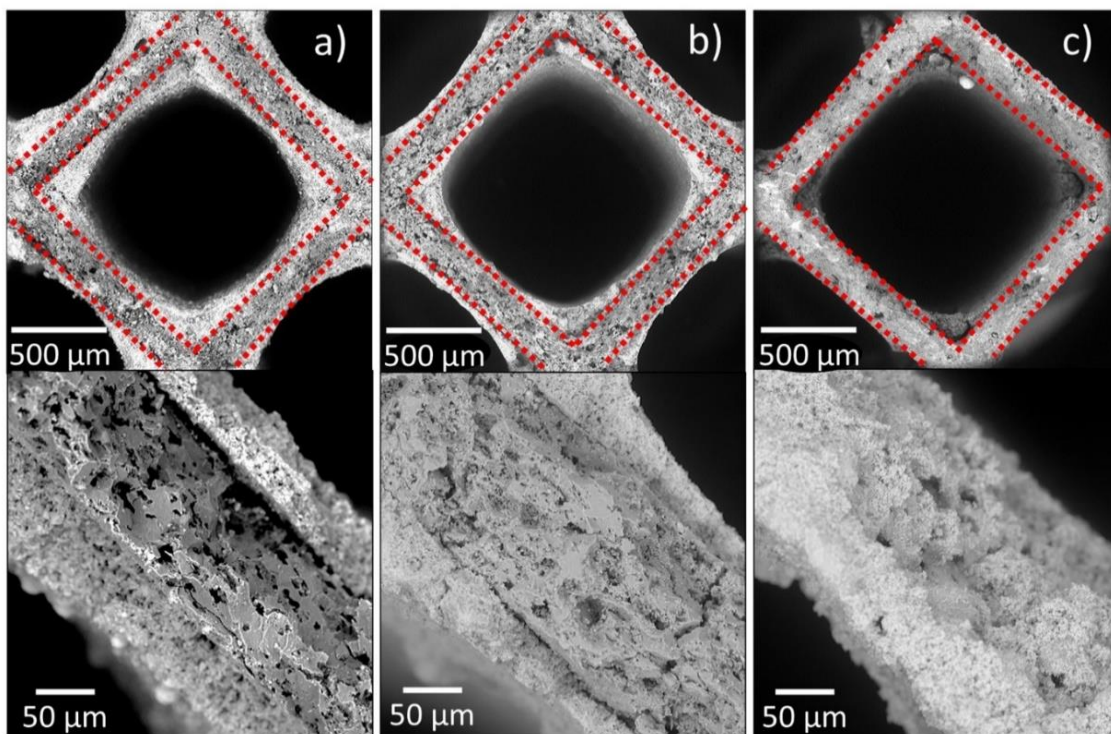


Figura 19. Imágenes SEM a diferentes aumentos de a) A-TWC nuevo, b) B-TWC, c) C-TWC. La línea roja discontinua separa el monolito interno y la capa catalítica externa. La pérdida de la capa catalítica externa es proporcional al uso.

El análisis EDS obtenido de la superficie de los catalizadores señala que la muestra A-TWC contiene cristales formados por O, Zr, Al, Ce y Si (figura 20a). Las partículas del B-TWC están compuestas por Zr, O, Ce, Y, Al, Ca y Rb (figura 20b), mientras que el C-TWC da O, Ca, Zn, Fe, P, Al, Si y Ce (figura 20c). Estos resultados coinciden con el análisis químico realizado mediante ICP-MS e ICP-AES y apoyan la correlación de contaminación debido al uso. Además, es evidente una importante heterogeneidad en el tamaño de las partículas ya que C-TWC incluye fragmentos de hasta 10 μm .

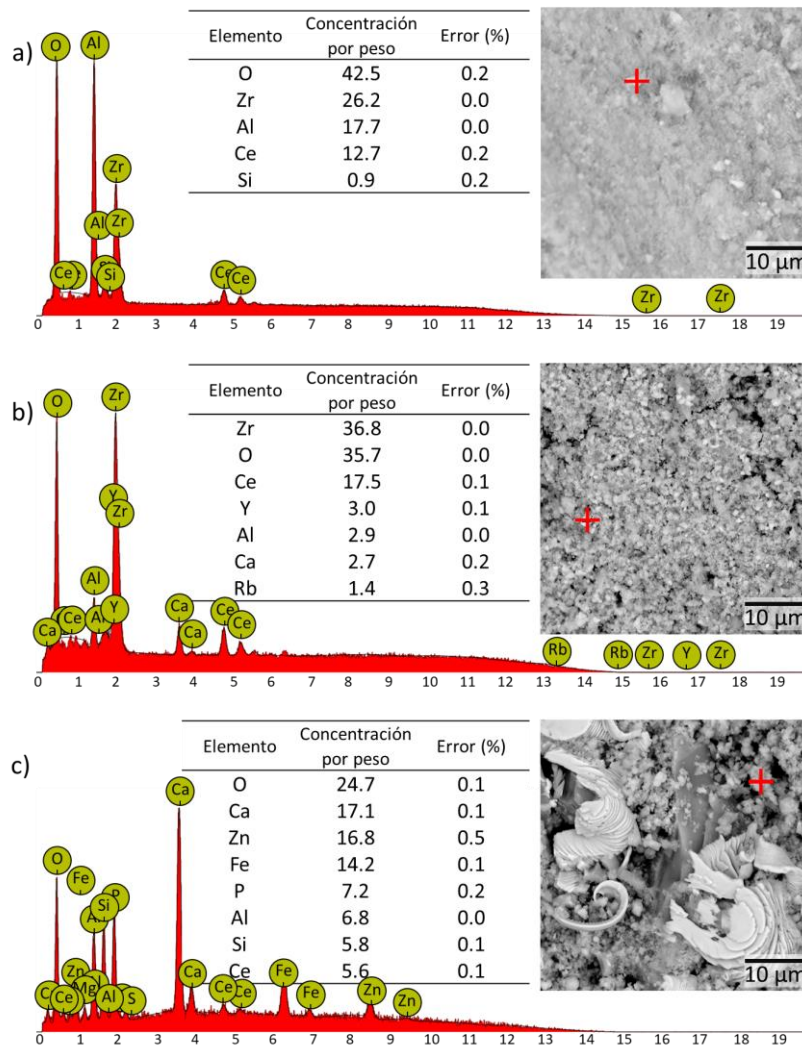


Figura 20. Imágenes SEM y análisis EDS de la parte superficial (recubrimiento de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$) de las muestras a) A-TWC, b) B-TWC, c) C-TWC.

Las mediciones del tamaño de las partículas realizadas por TEM se encuentran en la figura 21. La muestra A-TWC, que no fue expuesta a altas temperaturas, presenta un diámetro medio de 86.13 ± 16.58 nm. En comparación, las partículas de los catalizadores B-TWC y C-TWC muestran tamaños medios de 147.63 ± 35.65 nm y 225.35 ± 69.51 nm, respectivamente. De manera general, las propiedades catalíticas de los compuestos de cerio dependen de varios factores, entre ellos el tamaño de las partículas. Un tamaño menor de las partículas de un catalizador da lugar a un aumento del área superficial, generando así más sitios reactivos (Reddy et al., 2005). Principalmente, las partículas de menos de 100 nm se vuelven nanofásicas. De este modo, la densidad de defectos aumenta, ya que casi el 50% de los átomos se encuentran en el núcleo de los defectos, generando muchos sitios activos para la catálisis gas-sólido. Además, la difusividad asociada a un tamaño nanométrico promueve una rápida cinética de activación del catalizador y de las reacciones (Reddy et al., 2005). En este estudio, los catalizadores usados presentan un tamaño de diámetro superior a 100 nm causado por la sinterización. En este caso, pueden darse dos mecanismos para la sinterización de las NPs en el TWC: la maduración de Ostwald (OR) y la migración-coalescencia de partículas (PMC) (Hansen et al., 2013). El primero implica la migración de especies moleculares móviles o átomos. La segunda consiste en la movilidad de las partículas en la superficie del soporte seguida de la coalescencia que conduce al crecimiento de las NPs (Hansen et al., 2013). En este trabajo, en primer lugar, observamos el crecimiento de cristales impulsado principalmente por OR en el TWC usado a partir de un TWC nuevo. Posteriormente, se produjo el aumento de tamaño (posiblemente asociado al PMC) de las NPs sinterizadas, reduciendo la adhesión y promoviendo el desprendimiento del recubrimiento (Giuliano et al., 2020). De este modo, la pérdida de la capa catalítica

(compuesta principalmente por $Zr_{0.8}Ce_{0.2}O_2$) en un catalizador extremadamente usado está estrechamente relacionada con el proceso de sinterización.

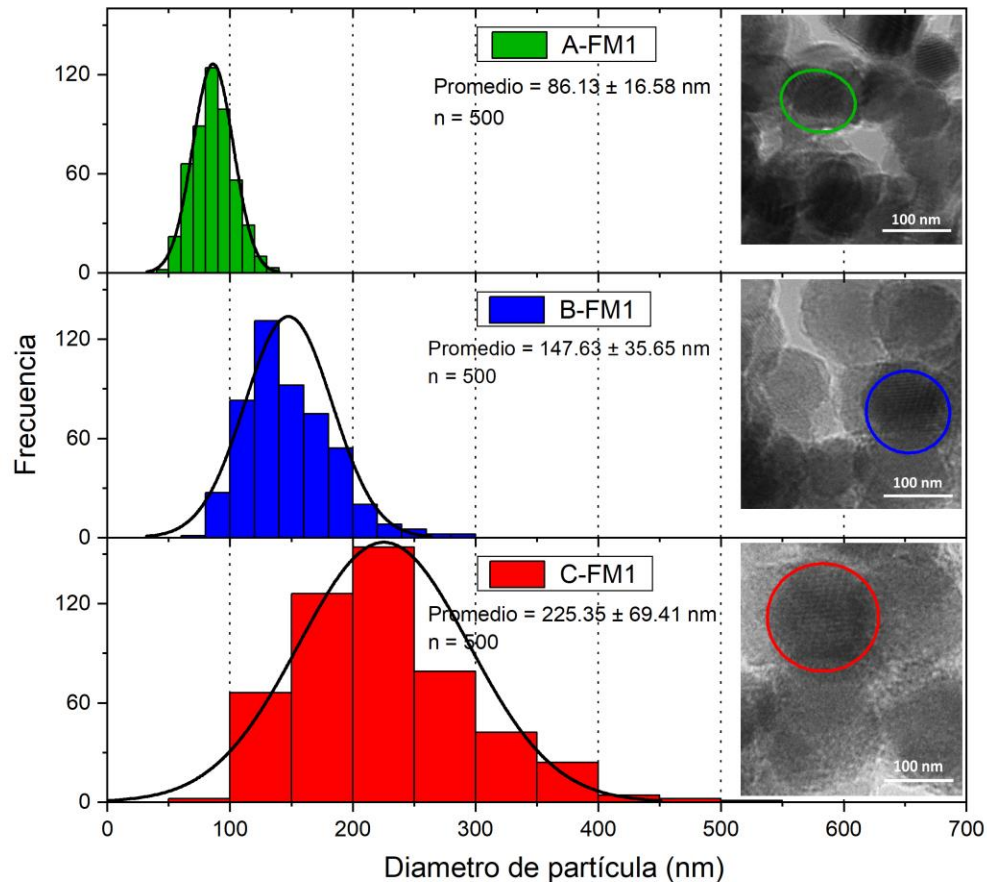


Figura 21. Imágenes TEM y distribución del tamaño de los análisis de las partículas del A-TWC, B-TWC y C-TWC. Las áreas delimitadas corresponden al diámetro medio de las partículas medido.

Con el fin de evaluar la contribución del material liberado del TWC, se colectó y analizó una muestra del tubo de escape. Los resultados por SEM-EDS muestran algunos aglomerados y partículas menores de 1 μm de tamaño redondeado y de color blanco brillante. El análisis EDS señala que estas partículas contienen Pd, O, Fe, Al, Si, Zr (Figura 22). Todos estos elementos son representativos del TWC y confirman un origen común observado

previamente por fotoluminiscencia. La presencia de componentes del catalizador en la muestra del tubo de escape indica que estos compuestos refractarios viajan por este medio impulsados por los gases que terminan en el ambiente

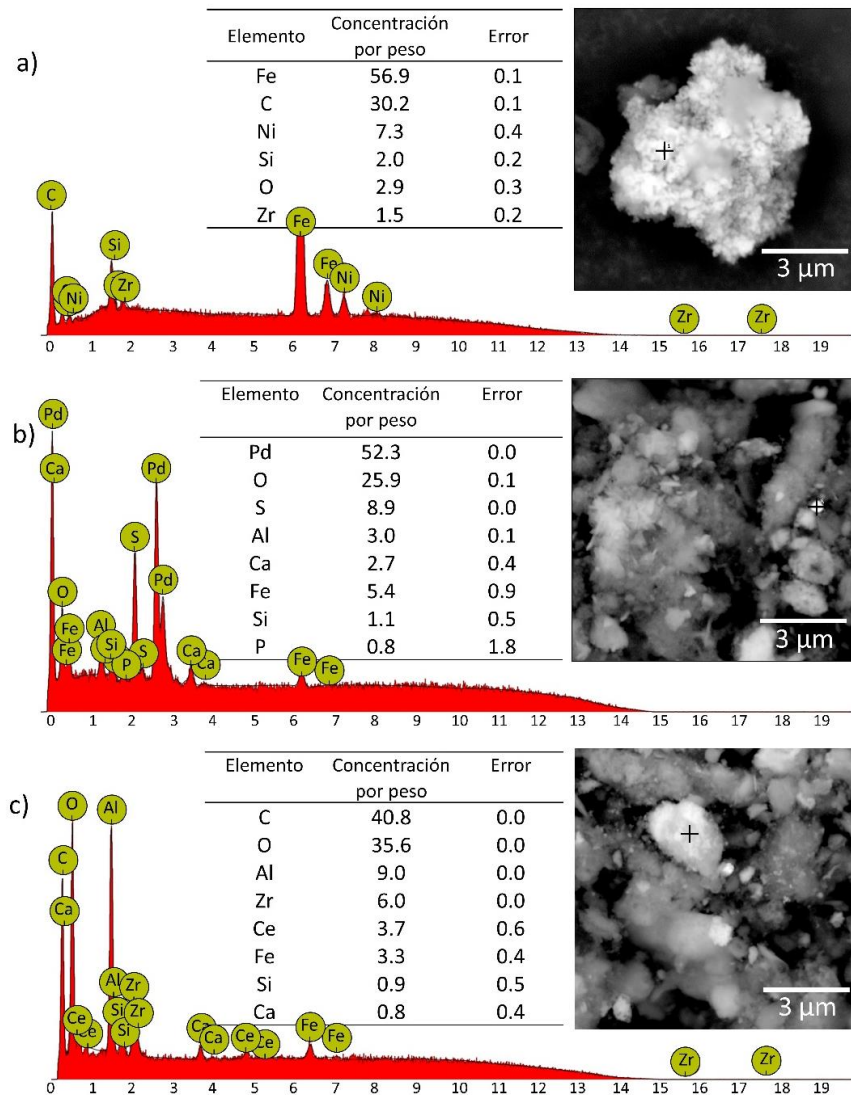


Figura 22. Imagen SEM-EDS de muestras del tubo de escape. Las zonas de color blanco brillante están compuestas por elementos con un número atómico mayor a los del resto, por lo que es común encontrar PGEs en estas áreas.

3.3 Identificación de CeO₂ y ZrO₂ en muestras ambientales

Se realizó un análisis Raman para la identificación de los componentes del catalizador en material particulado. En la figura 23 se comparan los espectros Raman obtenidos para muestras de un catalizador nuevo, polvo urbano y material particulado. El pico en la posición 460 cm⁻¹ refleja el contenido de CeO₂ en las muestra de polvo urbano (Meza-Figueroa et al., 2021). En esta misma muestra, el pico centrado en la posición 155 cm⁻¹ indica la presencia de ZrO₂ cúbica (figura 23b) (Meza-Figueroa et al., 2021). Los cristales de ZrO₂ pueden encontrarse en tres fases estructurales dependiendo de la temperatura. La fase monoclinica es estable a temperatura ambiente, la tetragonal es estable en el rango de 1152 - 2377 °C, y la cúbica es estable desde una temperatura de 2370°C hasta ~2680°C (Bocanegra-Bernal et al., 2002). En condiciones termodinámicas específicas, la fases de altas temperaturas pueden estabilizarse a temperatura ambiente con la adición de cationes como Ca²⁺, Y³⁺, Sc³⁺, Sm³⁺ y Ce⁴⁺ (Fujimori et al., 1998; Gazzoli et al., 2007; Ghosh et al., 2006; Lange et al., 2010; Vinodkumar et al., 2015). La muestra de material particulado presenta picos centrados en las posiciones 140 y 640 cm⁻¹, que revelan la presencia de ZrO₂ tetragonal (figura 23c). Es importante señalar, que los picos más intensos corresponden a ZrO₂, indicando mayor concentración de este compuesto. En este trabajo se demostró que con la separación en fases de la solución sólida de Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂, Ce es retenido en el TWC mientras que Zr es liberado. Por lo tanto, se encuentran concentraciones mayores de ZrO₂ comparado con CeO₂ en las muestras obtenidas del ambiente (Meza-Figueroa et al., 2021). Ambas matrices ambientales también contienen las fases minerales del cuarzo y la albita (Dean et al., 1982; McKeown, 2005). La muestra de material particulado, obtenida de un punto control solamente presenta picos de estos dos minerales (cuarzo y albita) que son generalmente de un origen geogénico.

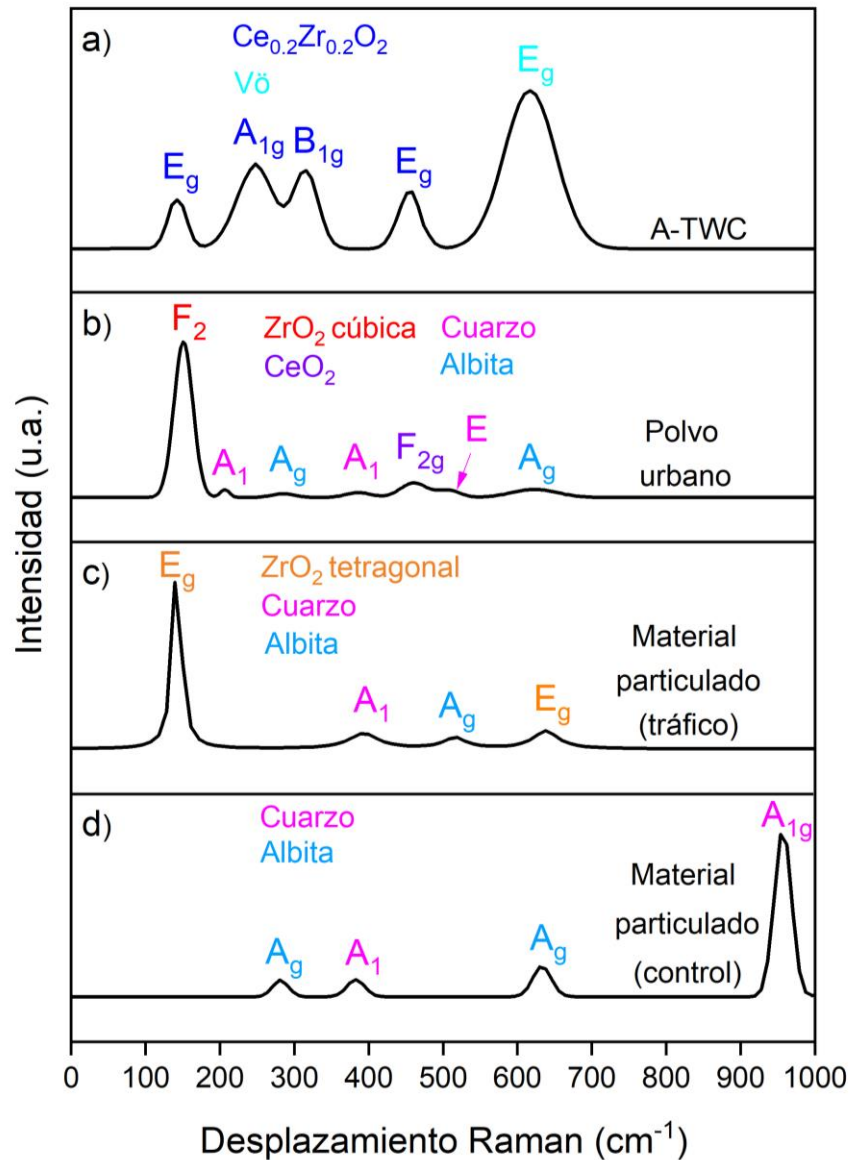


Figura 23. Espectros Raman de a) Catalizador nuevo (muestra A-TWC), b) Muestra de polvo urbano, c) muestra de material particulado de zona con tráfico y d) material particulado de zona control.

La figura 24 presenta la caracterización estructural por XRD de muestras de suelo obtenidas por Meza-Figueroa *et al.* (2021). El perfil de la muestra pulverizada de un catalizador (A-

TWC) se muestra en la figura 24a. Las dos muestras ambientales presentan las posiciones 2θ correspondientes a $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$. Adicionalmente, presentan picos asociados a CeO_2 y ZrO_2 figuras 24b y 24c. Esto confirma la presencia de una solución sólida, pero también las fases separadas de CeO_2 y ZrO_2 . Las muestras ambientales también contienen las fases minerales del cuarzo y la albita. No se observan carbonatos, materia orgánica u óxidos debido al tratamiento aplicado previamente a las muestras para eliminarlos (Meza-Figueroa et al., 2021).

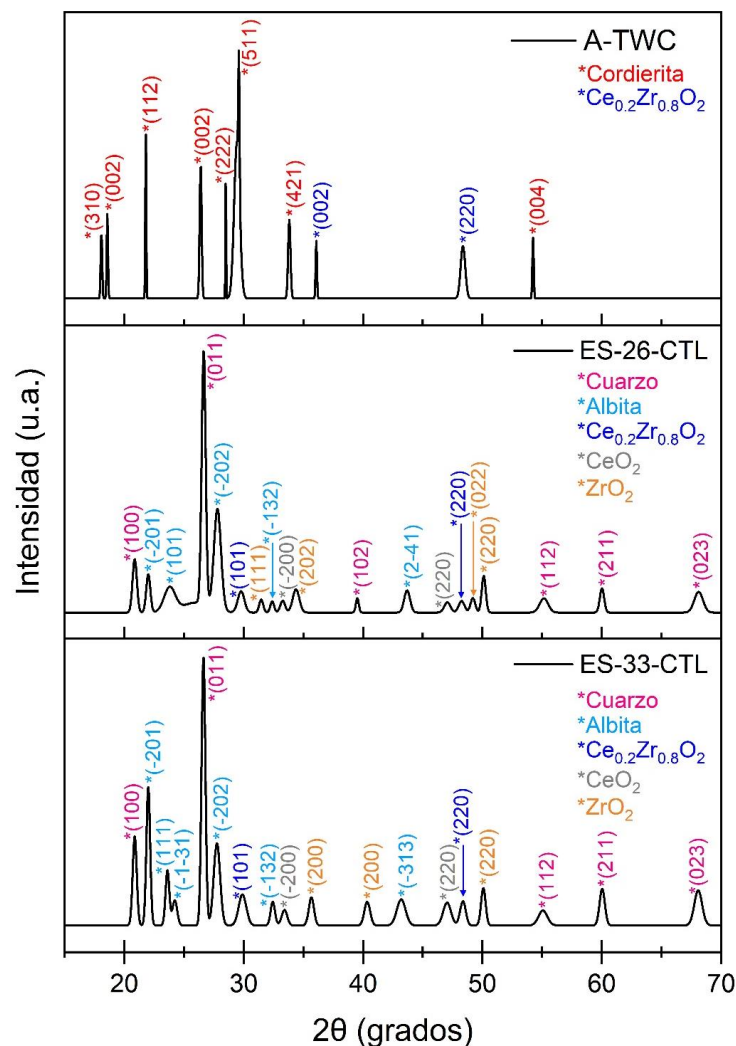


Figura 24. Perfiles de difracción de rayos X de a) Catalizador nuevo (muestra A-TWC descrita previamente), b) y c) Muestras de polvo urbano. Modificado de Meza-Figueroa et al., (2021).

La concentración de Zr y Ce se reportó previamente; sin embargo, la fuente del elemento se asume comúnmente como geogénica (Apeageyi et al., 2011; Morera-Gómez et al., 2020; Rani et al., 2019). La distribución del Zr o Ce en el medio ambiente puede estar poco estudiada debido a la conocida insolubilidad de sus compuestos, por lo que se consideran de baja toxicidad. Sin embargo, algunos estudios señalan que los compuestos que no se disuelven o degradan fácilmente persisten en los sistemas biológicos y provocan una serie de efectos negativos a largo plazo (Brunner et al., 2006). Los efectos negativos en la salud de ZrO_2 y CeO_2 podría relacionarse con sus propiedades refractarias e insolubles si se presenta en el medio ambiente en tamaños de partículas inhalables. Las partículas menores de 2.5 μm pueden alcanzar la parte más profunda de los pulmones. Como se mencionó antes, se ha señalado la formación de vesículas como un mecanismo en donde los macrófagos alveolares excluyen a los intrusos tóxicos cuando son inhalados (fagocitosis) (Brunner et al., 2006). Las NPs de muy baja biosolubilidad como ZrO_2 y CeO_2 , pueden destruir a estas células liberando enzimas y ROS. Esto genera citoquinas inflamatorias y fibróticas, causando daños en el tejido (Scalia Carneiro et al., 2020). Por lo que las partículas liberadas de los catalizadores podrían representar un peligro potencial para la salud humana en zonas urbanas.

IV. CONCLUSIONES

Este estudio se detallan los mecanismos fisicoquímicos que generan la emisión de compuestos de Zr y Ce desde el TWCs. En este sentido, se investigaron tres convertidores catalíticos con diferentes grados de uso (1. Nuevo, 2. Moderadamente usado, 3 Extremadamente usado).

- i. El análisis químico realizado por ICP-MS e ICP-AES mostró la disminución de la concentración de elementos del recubrimiento refractario (Zr, Hf, Ba) desde el catalizador nuevo hasta el extremadamente usado. Esto sugiere el desprendimiento de la capa catalítica externa del TWC. En consecuencia, compuestos del monolito interno (SiO_2 y MgO) se enriquecieron (presentando tendencia de aumento) con el tiempo de uso.
- ii. Las concentraciones elementales también mostraron el envenenamiento químico principalmente por los elementos Ca, Na, P y K. El TWC extremadamente usado presentó una mayor correlación con estos elementos tras realizar un PCA.
- iii. Mediante XRD se comprobó la separación de fases en CeO_2 y ZrO_2 de la solución sólida $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$. Aunado a esto se observó una mayor liberación de los compuestos, que presenta una tendencia de concentración decreciente con respecto al uso. Mientras una gran parte de Ce es retenida en el TWC formando $\text{Al}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$.
- iv. El análisis PL de los TWC detectó la emisión característica de nanopartículas $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ en las muestras de los TWCs nuevo y moderadamente usado. Para el caso del

TWC extremadamente usado el espectro dominante fue el de CeO_2 . Esto implicó la separación de fases CeO_2 y ZrO_2 , donde preferentemente prevaleció un proceso de la emisión de partículas que contienen Zr.

- v. El envejecimiento de la capa catalítica de los TWC provocó microfrazas y un desprendimiento irregular. Esto fue confirmado en las imágenes de SEM del catalizador extremadamente usado.
- vi. El estudio TEM reveló el crecimiento por sinterización (OR y PMC) de las nanopartículas del recubrimiento (desde 86.13 ± 16.58 nm hasta 225.35 ± 69.51 nm).
- vii. Para envejecimientos extremos (largos tiempos de uso) del TWC no solo las capas externas se degradan, si no que existe una transformación de fase del monolito interno de cordierita a mulita.

Todos los procesos fisicoquímicos antes descritos transforman a los TWC en una fuente potencial de micro y nanopartículas en la atmosfera. En este trabajo tales partículas se detectaron como compuestos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ en muestras de polvo de tubo de escape y en material particulado atmosférico.

- i. Los espectros PL obtenidos para el polvo tubo de escape fueron similares a los del TWC nuevo, mostrando un origen común del compuesto y los mismos centros o defectos luminiscentes responsables de los espectros de excitación y emisión. Por lo que se confirma a los catalizadores como la fuente de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ desde el tubo de escape.
- ii. Las imágenes SEM de polvo del tubo de escape mostraron aglomerados y partículas menores de $1 \mu\text{m}$ de tamaño. El análisis EDS señaló que estas

- partículas contenían elementos representativos del TWC (Pd, Al, Si, Zr) confirmando su origen común.
- iii. La técnica de microscopía Raman permitió identificar ZrO_2 cubica y CeO_2 en suelo urbano y ZrO_2 tetragonal en material particulado atmosférico. En ambos casos, la intensidad de los picos de ZrO_2 fue mayor. La relación de la intensidad de los picos ZrO_2 - Ce indicó una mayor contribución de Zr al ambiente.

Es importante destacar que el uso concurrente de estas técnicas proporcionó una metodología conveniente para la caracterización de materiales en tamaño nanométrico. Tales como la presentes en cantidades mínimas en el ambiente. Por otro lado, todas las partículas identificadas se encontraron en la fracción respirable, indicando un peligro potencial para la salud humana debido a que alcanzan la parte más interna del pulmón. Aún más, el efecto a largo plazo de la exposición crónica no ocupacional a estos compuestos se desconoce y merece una investigación a fondo. Finalmente, este estudio puso de manifiesto la importancia en la implementación de una norma reguladora del uso de los TWC para efectos ambientales mínimos. Así pues, lo anterior redundaría no sólo en la conversión adecuada de gases tóxicos, sino en la disminución significativa de la emisión de nanopartículas dañinas por estos dispositivos.

Se recomienda realizar más estudios que ayuden a comprender el comportamiento de estos nanomateriales una vez liberados en el ambiente. La tasa de acumulación y contribución en porcentaje de estos dispositivos al material particulado. Así como el efecto asociado a la exposición de estas NPs en diversas líneas celulares para analizar sus mecanismos de acción toxicológica.

REFERENCIAS

- Acres, G. J., & Cooper, B. J. (1972). Automobile emission control systems. *Platinum Metals Review*, 16(3), 74-86.
- Adachi, K., & Tainosho, Y. (2004). Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment international*, 30(8), 1009-1017.
- Adamiec, E., Jarosz-Krzemińska, E., & Wieszała, R. (2016). Heavy metals from non-exhaust vehicle emissions in urban and motorway road dusts. *Environmental monitoring and assessment*, 188(6), 1-11.
- Ahmed, C. M. S., Jiang, H., Chen, J. Y., & Lin, Y.-H. (2018). Traffic-related particulate matter and cardiometabolic syndrome: a review. *Atmosphere*, 9(9), 336.
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. In *Handbook of materials characterization*. 113-145. Springer.
- Al-Dabbous, A. N., & Kumar, P. (2015). Source apportionment of airborne nanoparticles in a Middle Eastern city using positive matrix factorization. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(4), 802-812.
- Allen, L. J., D'Alfonso, A. J., Freitag, B., & Klenov, D. O. (2012). Chemical mapping at atomic resolution using energy-dispersive x-ray spectroscopy. *MRS bulletin*, 37(1), 47-52.
- Amato, F., Cassee, F. R., Denier van der Gon, H. A. C., Gehrig, R., Gustafsson, M., Hafner, W., Harrison, R. M., Jozwicka, M., Kelly, F. J., Moreno, T., Prevot, A. S. H., Schaap, M., Sunyer, J., & Querol, X. (2014). Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 31-36.
- Andersson, J., Antonsson, M., Eurenus, L., Olsson, E., & Skoglundh, M. (2007). Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle-and synthetic aging correlations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(1-2), 71-81.
- Apeageyi, E., Bank, M. S., & Spengler, J. D. (2011). Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. *Atmospheric Environment*, 45(13), 2310-2323.
- Aruguete, D. M., Murayama, M., Blakney, T., & Winkler, C. (2019). Enhanced release of palladium and platinum from catalytic converter materials exposed to ammonia and chloride bearing solutions. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 21(1), 133-144.
- Aruguete, D. M., Wallace, A., Blakney, T., Kerr, R., Gerber, G., & Ferko, J. (2020). Palladium release from catalytic converter materials induced by road de-icer components chloride and ferrocyanide. *Chemosphere*, 245, 125578.
- Asadi Asadabad, M., & Jafari Eskandari, M. (2015). Transmission Electron Microscopy as Best Technique for Characterization in Nanotechnology. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45(3), 323-326.
- Asadpour, E., Sadeghnia, H. R., Ghorbani, A., Sedaghat, M., & Boroushaki, M. T. (2016). Oxidative stress-mediated cytotoxicity of zirconia nanoparticles on PC12 and N2a cells. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(1), 14.
- Ash, P. W., Boyd, D. A., Hyde, T. I., Keating, J. L., Randlshofer, G., Rothenbacher, K., Sankar, G., Schauer, J. J., Shafer, M. M., & Toner, B. M. (2014). Local structure and speciation of platinum in fresh and road-aged North American sourced vehicle emissions catalysts: an X-ray absorption spectroscopic study. *Environmental science & technology*, 48(7), 3658-3665.
- Asheim, J., Vike-Jonas, K., Gonzalez, S. V., Lierhagen, S., Venkatraman, V., Veivåg, I.-L. S., Snilsberg, B., Flaten, T. P., & Asimakopoulos, A. G. (2019). Benzotriazoles, benzothiazoles and trace elements

- in an urban road setting in Trondheim, Norway: Re-visiting the chemical markers of traffic pollution. *Science of the Total Environment*, 649, 703-711.
- Askeland, D. R., Phulé, P. P., Wright, W. J., & Bhattacharya, D. (2003). The science and engineering of materials. ISBN-10: 0495296023.
- Atalay, H., Çelik, A., & Ayaz, F. (2018). Investigation of genotoxic and apoptotic effects of zirconium oxide nanoparticles (20 nm) on L929 mouse fibroblast cell line. *Chemico-Biological Interactions*, 296, 98-104.
- Baensch-Baltruschat, B., Kocher, B., Stock, F., & Reifferscheid, G. (2020). Tyre and road wear particles (TRWP)-A review of generation, properties, emissions, human health risk, ecotoxicity, and fate in the environment. *Science of the Total Environment*, 733, 137823.
- Barone, T. L., & Zhu, Y. (2008). The morphology of ultrafine particles on and near major freeways. *Atmospheric Environment*, 42(28), 6749-6758.
- Bartter, T., Irwin, R. S., Abraham, J. L., Dascal, A., Nash, G., Himmelstein, J. S., & Jederlinic, P. J. (1991). Zirconium compound-induced pulmonary fibrosis. *Arch Intern Med*, 151(6), 1197-1201.
- Bass, M., DeCusatis, C., Enoch, J. M., Lakshminarayanan, V., Li, G., MacDonald, C., Mahajan, V. N., & Van Stryland, E. (2009). *Handbook of Optics, Third Edition Volume IV: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics (set)*. McGraw-Hill Education.
- Beauchemin, D. (2008). Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 80(12), 4455-4486.
- Bharathi, R. N., & Sankar, S. (2018). Structural, optical and magnetic properties of Pr doped CeO₂ nanoparticles synthesized by citrate–nitrate auto combustion method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(8), 6679-6691.
- Birke, M., Rauch, U., Stummeyer, J., Lorenz, H., & Keilert, B. (2018). A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013. *Journal of Geochemical Exploration*, 187, 72-96.
- Bocanegra-Bernal, M., & De La Torre, S. D. (2002). Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. *Journal of materials science*, 37(23), 4947-4971.
- Bocca, B., Caimi, S., Smichowski, P., Gomez, D., & Caroli, S. (2006). Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina. *Science of the Total Environment*, 358(1-3), 255-264.
- Bolon, A. M., Gentleman, M. M., & Clarke, D. R. (2011). Raman Spectroscopic Observations of Ferroelastic Switching in Ceria-Stabilized Zirconia. *J A Ceramic Soc*, 94(12), 4478-4482.
- Bost, N., Duraipandian, S., Guimbretière, G., & Poirier, J. (2016). Raman spectra of synthetic and natural mullite. *Vibrational Spectroscopy*, 82, 50-52.
- Boulter, P. (2005). *A review of emission factors and models for road vehicle non-exhaust particulate matter*. Transport Research Laboratory.
- Bozzola, J. J., & Russell, L. D. (1999). *Electron microscopy: principles and techniques for biologists*. Jones & Bartlett Learning.
- Brunner, T. J., Wick, P., Manser, P., Spohn, P., Grass, R. N., Limbach, L. K., Bruinink, A., & Stark, W. J. (2006). In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility. *Environmental Science & Technology*, 40(14), 4374-4381.
- Buseck, P. R. (1992). Principles of transmission electron microscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 27(1), 1-36.
- Camerucci, M., Urretavizcaya, G., Castro, M., & Cavalieri, A. (2001). Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(16), 2917-2923.
- Cassee, F. R., Van Balen, E. C., Singh, C., Green, D., Muijser, H., Weinstein, J., & Dreher, K. (2011). Exposure, health and ecological effects review of engineered nanoscale cerium and cerium oxide associated with its use as a fuel additive. *Critical reviews in toxicology*, 41(3), 213-229.

- Charron, A., Polo-Rehn, L., Besombes, J.-L., Golly, B., Buisson, C., Chanut, H., Marchand, N., Guillaud, G., & Jaffrezo, J.-L. (2019). Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(7), 5187-5207.
- Chavan, S., Sarangdhar, V., & Nadanathangam, V. (2020). Toxicological effects of TiO₂ nanoparticles on plant growth promoting soil bacteria. *Emerging Contaminants*, 6, 87-92.
- Chen, L., Xu, J., & Chen, J. (2015). Applications of scanning electron microscopy in earth sciences. *Science China Earth Sciences*, 58(10), 1768-1778.
- Christou, S. Y., García-Rodríguez, S., Fierro, J. L. G., & Efstathiou, A. M. (2012). Deactivation of Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ model three-way catalyst by P, Ca and Zn deposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112, 233-245.
- Cotena, M., Auffan, M., Robert, S., Tassistro, V., Resseguier, N., Rose, J., & Perrin, J. (2020). CeO₂ nanomaterials from diesel engine exhaust induce DNA damage and oxidative stress in human and rat sperm in vitro. *Nanomaterials*, 10(12), 2327.
- Cotena, M., Auffan, M., Tassistro, V., Resseguier, N., Rose, J., & Perrin, J. (2021). In vitro co-exposure to CeO₂ nanomaterials from diesel engine exhaust and benzo (a) pyrene induces additive DNA damage in sperm and cumulus cells but not in oocytes. *Nanomaterials*, 11(2), 478.
- Dean, K. J., Sherman, W. F., & Wilkinson, G. R. (1982). Temperature and pressure dependence of the Raman active modes of vibration of α -quartz. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 38(10), 1105-1108.
- Dey, S., & Dhal, G. C. (2020). Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 6-24.
- Dey, S., & Mehta, N. (2020). Automobile pollution control using catalysis. *Resources, Environment and Sustainability*, 100006.
- Di Bartolo, B., & Collins, J. (2016). Principles of Photoluminescence. In *Handbook of Luminescent Semiconductor Materials* (pp. 13-32). CRC Press.
- Di Virgilio, A. L., Arnal, P. M., & Maisuls, I. (2014). Biocompatibility of core@shell particles: Cytotoxicity and genotoxicity in human osteosarcoma cells of colloidal silica spheres coated with crystalline or amorphous zirconia. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 770, 85-94.
- Djingova, R., Kovacheva, P., Wagner, G., & Markert, B. (2003). Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Science of the Total Environment*, 308(1-3), 235-246.
- DOF (2014). NORMA Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014, Salud ambiental. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Salud.
- DOF (2016). PROY-NOM-167-SEMARNAT-2016. *Límites máximos permisibles de emisión de contaminantes para los vehículos automotores que circulan en las entidades federativas Ciudad de México, Hidalgo, Estado de México, Morelos, Puebla y Tlaxcala; los métodos de prueba para la evaluación de dichos límites y las especificaciones de tecnologías de información y hologramas.*
- Dudefoi, W., Moniz, K., Allen-Vercoe, E., Ropers, M.-H., & Walker, V. K. (2017). Impact of food grade and nano-TiO₂ particles on a human intestinal community. *Food and Chemical Toxicology*, 106, 242-249.
- Duval, D. J., Risbud, S. H., & Shackelford, J. F. (2008). Mullite. In *Ceramic and Glass Materials* (pp. 27-39). Springer.
- Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy* (Vol. 56). Springer.
- Eom, H.-J., & Choi, J. (2009). Oxidative stress of CeO₂ nanoparticles via p38-Nrf-2 signaling pathway in human bronchial epithelial cell, Beas-2B. *Toxicology Letters*, 187(2), 77-83.

- Fang, X., Yu, R., Li, B., Somasundaran, P., & Chandran, K. (2010). Stresses exerted by ZnO, CeO₂ and anatase TiO₂ nanoparticles on the *Nitrosomonas europaea*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2), 329-334.
- Fujimori, H., Yashima, M., Kakihana, M., & Yoshimura, M. (1998). Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(11), 2885-2893.
- Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media.
- Gaft, M., Reisfeld, R., & Panczer, G. (2015). *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer.
- Gallego-Hernández, A. L., Meza-Figueroa, D., Tanori, J., Acosta-Elías, M., González-Grijalva, B., Maldonado-Escalante, J. F., Rochín-Wong, S., Soto-Puebla, D., Navarro-Espinoza, S., Ochoa-Contreras, R., & Pedroza-Montero, M. (2020). Identification of inhalable rutile and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) nanoparticles in the atmospheric dust. *Environmental Pollution*, 260, 114006.
- Garza-Galindo, R., Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Ordoñez-Godínez, S. L., Amador-Muñoz, O., Beramendi-Orosco, L., Retama-Hernández, A., Miranda, J., & Rosas-Pérez, I. (2018). Platinum concentration in PM_{2.5} in the Mexico City Metropolitan Area: relationship to meteorological conditions. *Hum Ecol Risk Assess: An Int J*, 26, 1-11.
- Gazzoli, D., Mattei, G., & Valigi, M. (2007). Raman and X-ray investigations of the incorporation of Ca²⁺ and Cd²⁺ in the ZrO₂ structure. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 38(7), 824-831.
- Ghosh, A., Suri, A., Pandey, M., Thomas, S., Mohan, T. R., & Rao, B. (2006). Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study. *Materials Letters*, 60(9-10), 1170-1173.
- Giuliano, M., Ricchiardi, G., Damin, A., Sgroi, M., Nicol, G., & Parussa, F. (2020). Thermal ageing effects in a commercial three-way catalyst: physical characterization of washcoat and active metal evolution. *International Journal AutoTechnology*, 21(2), 329-337.
- Glencross, D. A., Ho, T.-R., Camiña, N., Hawrylowicz, C. M., & Pfeffer, P. E. (2020). Air pollution and its effects on the immune system. *Free Radical Biology and Medicine*, 151, 56-68.
- González-Velasco, J. R., Botas, J. A., Ferret, R., González-Marcos, M. P., Marc, J.-L., & Gutiérrez-Ortiz, M. A. (2000). Thermal aging of Pd/Pt/Rh automotive catalysts under a cycled oxidizing–reducing environment. *Catalysis Today*, 59(3-4), 395-402.
- Granados, M. L., Galisteo, F. C., Mariscal, R., Alifanti, M., Gurbani, A., Fierro, J., & Fernández-Ruiz, R. (2006). Modification of a three-way catalyst washcoat by aging: A study along the longitudinal axis. *Applied surface science*, 252(24), 8442-8450.
- Grau-Crespo, R., de Leeuw, N. H., Hamad, S., & Waghmare, U. V. (2012). Phase separation and surface segregation in ceria–zirconia solid solutions. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 467(2131), 1925-1938.
- Grigoratos, T., & Martini, G. (2015). Brake wear particle emissions: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4), 2491-2504.
- Gunawardana, C., Goonetilleke, A., Egodawatta, P., Dawes, L., & Kokot, S. (2012). Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition. *Chemosphere*, 87(2), 163-170.
- Gupta, R., & Xie, H. (2018). Nanoparticles in daily life: applications, toxicity and regulations. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 37(3).
- Hansen, T. W., DeLaRiva, A. T., Challa, S. R., & Datye, A. K. (2013). Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or Ostwald ripening? *Accounts of chemical research*, 46(8), 1720-1730.
- Harrison, R. M., Allan, J., Carruthers, D., Heal, M. R., Lewis, A. C., Marner, B., Murrells, T., & Williams, A. (2021). Non-exhaust vehicle emissions of particulate matter and VOC from road traffic: A review. *Atmospheric Environment*, 262, 118592.

- Heck, R. M., & Farrauto, R. J. (2001). Automobile exhaust catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 221(1-2), 443-457.
- Helmig, S., Dopp, E., Wenzel, S., Walter, D., & Schneider, J. (2014). Induction of altered mRNA expression profiles caused by fibrous and granular dust. *Molecular medicine reports*, 9(1), 217-228.
- Hietikko, R., Kuuluvainen, H., Harrison, R. M., Portin, H., Timonen, H., Niemi, J. V., & Rönkkö, T. (2018). Diurnal variation of nanocluster aerosol concentrations and emission factors in a street canyon. *Atmospheric Environment*, 189, 98-106.
- Hjortenkrans, D. S., Bergbäck, B. G., & Häggerud, A. V. (2007). Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental science & technology*, 41(15), 5224-5230.
- Hodoroaba, V.-D. (2020). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In *Characterization of Nanoparticles* (pp. 397-417). Elsevier.
- Hoek, G., Krishnan, R. M., Beelen, R., Peters, A., Ostro, B., Brunekreef, B., & Kaufman, J. D. (2013). Long-term air pollution exposure and cardio-respiratory mortality: a review. *Environmental health*, 12(1), 1-16.
- Hooda, P. S., Miller, A., & Edwards, A. C. (2007). The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Science of the Total Environment*, 384(1-3), 384-392.
- Horie, M., Nishio, K., Kato, H., Fujita, K., Endoh, S., Nakamura, A., Miyauchi, A., Kinugasa, S., Yamamoto, K., & Niki, E. (2011). Cellular responses induced by cerium oxide nanoparticles: induction of intracellular calcium level and oxidative stress on culture cells. *The Journal of Biochemistry*, 150(4), 461-471.
- Hussain, S., Al-Nsour, F., Rice, A. B., Marshburn, J., Ji, Z., Zink, J. I., Yingling, B., Walker, N. J., & Garantziotis, S. (2012). Cerium dioxide nanoparticles do not modulate the lipopolysaccharide-induced inflammatory response in human monocytes. *International journal of nanomedicine*, 7, 1387.
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1), 1050-1074.
- Jones, R. R., Hooper, D. C., Zhang, L., Wolverson, D., & Valev, V. K. (2019). Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. *Nanoscale Research Letters*, 14(1), 231.
- Kaindl, R., Tobbens, D. M., & Haefeker, U. (2011). Quantum-mechanical calculations of the Raman spectra of Mg- and Fe-cordierite. *American Mineralogist*, 96(10), 1568-1574.
- Kariper, İ. A., Üstündağ, İ., Deniz, K., Mülazımoğlu, İ. E., Erdoğan, M. S., & Kadıoğlu, Y. K. (2019). Elemental monitoring of street dusts in Konya in Turkey. *Microchemical Journal*, 148, 338-345.
- Kašpar, J., Fornasiero, P., & Graziani, M. (1999). Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*, 50(2), 285-298.
- Kittel, C., McEuen, P., & McEuen, P. (1996). *Introduction to solid state physics* (Vol. 8). Wiley New York.
- Kolli, T., Lassi, U., Rahkamaa-Tolonen, K., Kinnunen, T., & Keiski, R. L. (2006). The effect of barium on the catalytic behaviour of fresh and aged Pd-Ba-OSC/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 298, 65-72.
- Kosacki, I., Suzuki, T., Anderson, H. U., & Colomban, P. (2002). Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films. *Solid State Ion*, 149(1-2), 99-115.
- Kuhn, M., Bishop, S. R., Rupp, J. L. M., & Tuller, H. L. (2013). Structural characterization and oxygen nonstoichiometry of ceria-zirconia (Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ}) solid solutions. *Acta Mater*, 61(11), 4277-4288.
- Kumar, A., & Dixit, C. K. (2017). 3 - Methods for characterization of nanoparticles. In S. Nimesh, R. Chandra, & N. Gupta (Eds.), *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids* (pp. 43-58). Woodhead Publishing.
- Kupiainen, K., Tervahattu, H., & Räisänen, M. (2003). Experimental studies about the impact of traction sand on urban road dust composition. *Science of the Total Environment*, 308(1-3), 175-184.

- Kurt, O. K., Ergun, D., & Basaran, N. (2018). Can the ceramic industry be a new and hazardous sector for work-related asthma? *Respiratory medicine*, 137, 176-180.
- Ladonin, D. V. (2018). Platinum-group elements in soils and street dust of the Southeastern administrative District of Moscow. *Eurasian Soil Science*, 51(3), 268-276.
- Lange, S., Sildos, I., Hartmanova, M., Kiisk, V., Lomonova, E., & Kirm, M. (2010). Optical investigation of Sm doped ZrO₂. *Journal of Physics: Conference Series*.
- Larese, C., Galisteo, F. C., Granados, M. L., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., Furió, M., & Ruiz, R. F. (2003). Deactivation of real three way catalysts by CePO₄ formation. *App Catal B: Environ*, 40(4), 305-317.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., & Pozzer, A. (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*, 525(7569), 367-371.
- Li, N., Georas, S., Alexis, N., Fritz, P., Xia, T., Williams, M. A., Horner, E., & Nel, A. (2016). A work group report on ultrafine particles (American Academy of Allergy, Asthma & Immunology): Why ambient ultrafine and engineered nanoparticles should receive special attention for possible adverse health outcomes in human subjects. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 138(2), 386-396.
- Li, X., Liu, B., Zhang, Y., Wang, J., Ullah, H., Zhou, M., Peng, L., He, A., Zhang, X., & Yan, X. (2019). Spatial distributions, sources, potential risks of multi-trace metal/metalloids in street dusts from barbican downtown embracing by Xian ancient city wall (NW, China). *International journal of environmental research and public health*, 16(16), 2992.
- Lin, W., Huang, Y.-w., Zhou, X.-D., & Ma, Y. (2006). Toxicity of cerium oxide nanoparticles in human lung cancer cells. *International journal of toxicology*, 25(6), 451-457.
- Long, D. A. (2002). Classical Theory of Rayleigh and Raman Scattering. In *The Raman Effect*, 31-48.
- Ma, J. Y., Mercer, R. R., Barger, M., Schwegler-Berry, D., Scabilloni, J., Ma, J. K., & Castranova, V. (2012). Induction of pulmonary fibrosis by cerium oxide nanoparticles. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 262(3), 255-264.
- Ma, J. Y., Zhao, H., Mercer, R. R., Barger, M., Rao, M., Meighan, T., Schwegler-Berry, D., Castranova, V., & Ma, J. K. (2011). Cerium oxide nanoparticle-induced pulmonary inflammation and alveolar macrophage functional change in rats. *Nanotoxicology*, 5(3), 312-325.
- Manjunatha, S., & Dharmaprakash, M. (2018). Thermal stability, optical and Photoluminescence properties of spherical CexZr1-xO2 (x= 0.05) crystalline blue-emitting nanophosphors synthesized by microwave method. *Materials Research Express*, 5(3), 035043.
- Marabelli, F., & Wachter, P. (1987). Covalent insulator CeO₂: Optical reflectivity measurements. *Physical Review B: Condensed Matter*, 36(2), 1238-1243.
- Martínez, G., Merinero, M., Pérez-Aranda, M., Pérez-Soriano, E. M., Ortiz, T., Villamor, E., Begines, B., & Alcludia, A. (2021). Environmental Impact of Nanoparticles' Application as an Emerging Technology: A Review. *Materials*, 14(1), 166.
- Maxim, L. D., & Utell, M. J. (2018). Review of refractory ceramic fiber (RCF) toxicity, epidemiology and occupational exposure. *Inhalation toxicology*, 30(2), 49-71.
- McKeown, D. A. (2005). Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: From 25 C through the melting temperature. *American Mineralogist*, 90(10), 1506-1517.
- McMillan, P., & Piriou, B. (1982). The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 53(3), 279-298.
- Meermann, B., & Nischwitz, V. (2018). ICP-MS for the analysis at the nanoscale—a tutorial review. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 33(9), 1432-1468.
- Meza-Figueroa, D., González-Grijalva, B., Del Río-Salas, R., Coimbra, R., Ochoa-Landin, L., & Moreno-Rodríguez, V. (2016). Traffic signatures in suspended dust at pedestrian levels in semiarid zones: Implications for human exposure. *Atmospheric Environment*, 138, 4-14.
- Meza-Figueroa, D., González-Grijalva, B., Romero, F., Ruiz, J., Pedroza-Montero, M., Rivero, C. I.-D., Acosta-Elías, M., Ochoa-Landin, L., & Navarro-Espinoza, S. (2018). Source apportionment and environmental fate of lead chromates in atmospheric dust in arid environments. *Science of the Total Environment*, 630, 1596-1607.

- Meza-Figueroa, D., Gonzalez-Grijalva, B., Romero, F., Ruiz, J., Pedroza-Montero, M., Rivero, C. I., Acosta-Elias, M., Ochoa-Landin, L., & Navarro-Espinoza, S. (2018). Source apportionment and environmental fate of lead chromates in atmospheric dust in arid environments. *Sci Total Environ*, 630, 1596-1607.
- Meza-Figueroa, D., Pedroza-Montero, M., Barboza-Flores, M., Navarro-Espinoza, S., Ruiz-Torres, R., Robles-Morúa, A., Romero, F., Schiavo, B., González-Grijalva, B., & Acosta-Elias, M. (2021). Identification of refractory zirconia from catalytic converters in dust: An emerging pollutant in urban environments. *Sci Total Environ*, 760, 143384.
- Mishra, R. K., Zachariah, A. K., & Thomas, S. (2017). Energy-dispersive X-ray spectroscopy techniques for nanomaterial. In *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization* (pp. 383-405). Elsevier.
- Moldovan, M., Palacios, M. A., Gomez, M. M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F., Bocca, B., Schramel, P., Zischka, M., Pettersson, C., Wass, U., Luna, M., J.C., S., Bocca, B., & J., S. (2002). Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic. *Sci Total Environ*, 296, 199-208.
- Moore, G. L. (2012). *Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Elsevier.
- Moreira, L. M., Silveira Jr, L., Santos, F. V., Lyon, J. P., Rocha, R., Zângaro, R. A., Villaverde, A. B., & Pacheco, M. T. T. (2008). Raman spectroscopy: A powerful technique for biochemical analysis and diagnosis. *Spectroscopy*, 22, 1-19.
- Morera-Gómez, Y., Alonso-Hernández, C. M., Santamaría, J. M., Elustondo, D., Lasheras, E., & Widory, D. (2020). Levels, spatial distribution, risk assessment, and sources of environmental contamination vectored by road dust in Cienfuegos (Cuba) revealed by chemical and C and N stable isotope compositions. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(2), 2184-2196.
- Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., Ordóñez-Godínez, S., Beramendi-Orosco, L. E., Vega-Rodríguez, J., & Amador-Muñoz, O. (2015). Increase of the environmental Pt concentration in the metropolitan area of Mexico city associated to the use of automobile catalytic converters. In *Platinum metals in the environment* (pp. 257-264). Springer.
- Neyestanaki, A. K., Klingstedt, F., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2004). Deactivation of postcombustion catalysts, a review. *Fuel*, 83(4-5), 395-408.
- Nixon, W. (1971). The general principles of scanning electron microscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, 261(837), 45-50.
- Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M. D., & Sioutas, C. (2007). Particle Concentration and Characteristics near a Major Freeway with Heavy-Duty Diesel Traffic. *Environmental science & technology*, 41(7), 2223-2230.
- Omrani, M., Goriaux, M., Liu, Y., Martinet, S., Jean-Soro, L., & Ruban, V. (2020). Platinum group elements study in automobile catalysts and exhaust gas samples. *Environ Pollut*, 257, 113477.
- Palacios, M. A., Gómez, M. M., Moldovan, M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Laserna, J., Lucena, P., Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F., Bocca, B., Schramel, P., Lustig, S., Zischka, M., Wass, U., Stenbom, B., Luna, M., Saenz, J. C., Santamaría, J., & Torrens, J. M. (2000). Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Sci Total Environ*, 257(1), 1-15.
- Pant, P., & Harrison, R. M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment*, 77, 78-97.
- Perkowitz, S. (2012). *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. Elsevier.
- Pešić, M., Podolski-Renić, A., Stojković, S., Matović, B., Zmejkoski, D., Kojić, V., Bogdanović, G., Pavićević, A., Mojović, M., & Savić, A. (2015). Anti-cancer effects of cerium oxide nanoparticles and its intracellular redox activity. *Chemico-Biological Interactions*, 232, 85-93.
- Pieters, N., Koppen, G., Van Poppel, M., De Prins, S., Cox, B., Dons, E., Nelen, V., Panis, L. I., Plusquin, M., & Schoeters, G. (2015). Blood pressure and same-day exposure to air pollution at school: associations with nano-sized to coarse PM in children. *Environmental health perspectives*, 123(7), 737-742.

- Pirjola, L., Paasonen, P., Pfeiffer, D., Hussein, T., Hämeri, K., Koskentalo, T., Virtanen, A., Rönkkö, T., Keskinen, J., & Pakkanen, T. (2006). Dispersion of particles and trace gases nearby a city highway: mobile laboratory measurements in Finland. *Atmospheric Environment*, 40(5), 867-879.
- Piscitello, A., Bianco, C., Casasso, A., & Sethi, R. (2021). Non-exhaust traffic emissions: Sources, characterization, and mitigation measures. *Science of the Total Environment*, 766, 144440.
- Pope III, C. A., & Dockery, D. W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the air & waste management association*, 56(6), 709-742.
- Pramanik, S., & Das, P. (2019). Metal-based nanomaterials and their polymer nanocomposites. In *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*. Elsevier. 91-121.
- Pruss-Ustun, A., Corvalán, C. F., & Organization, W. H. (2006). *Preventing disease through healthy environments: towards an estimate of the environmental burden of disease*. World Health Organization.
- Puisney, C., Oikonomou, E. K., Nowak, S., Chevillot, A., Casale, S., Baeza-Squiban, A., & Berret, J.-F. (2018). Brake wear (nano)particle characterization and toxicity on airway epithelial cells in vitro. *Environmental Science: Nano*, 5(4), 1036-1044.
- Ramanathan, K., & Oh, S. H. (2014). Modeling and analysis of rapid catalyst aging cycles. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(2), 350-361.
- Rani, N., Sastry, B. S., & Dey, K. (2019). Assessment of metal contamination and the associated human health risk from dustfall deposition: a study in a mid-sized town in India. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(22), 23173-23191.
- Reddy, B. M., & Khan, A. (2005). Nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides: Influence of Supporting Oxide on Thermal Stability and Oxygen Storage Properties of Ceria. *Catalysis Surveys from Asia*, 9(3), 155-171.
- Reimer, L. (2013). *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis* (Vol. 36). Springer.
- Rinkovec, J. (2019). Platinum, palladium, and rhodium in airborne particulate matter. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 70(4), 224-231.
- Rönkkö, T., Kuuluvainen, H., Karjalainen, P., Keskinen, J., Hillamo, R., Niemi, J. V., Pirjola, L., Timonen, H. J., Saarikoski, S., Saukko, E., Järvinen, A., Silvennoinen, H., Rostedt, A., Olin, M., Yli-Ojanperä, J., Nousiainen, P., Kousa, A., & Dal Maso, M. (2017). Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(29), 7549-7554.
- Ruetten, O., Pischinger, S., Küpper, C., Weinowski, R., Gian, D., Ignatov, D., Betton, W., & Bahn, M. (2010). *Catalyst aging method for future emissions standard requirements* (0148-7191).
- Rüscher, C. H. (1996). Phonon spectra of 2: 1 mullite in infrared and Raman experiments. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23(1), 50-55.
- Sabatini, S., Kil, I., Hamilton, T., Wuttke, J., Del Rio, L., Smith, M., Filipi, Z., Hoffman, M. A., & Onori, S. (2016). *Characterization of aging effect on three-way catalyst oxygen storage dynamics* (0148-7191).
- Scalia Carneiro, A. P., Algranti, E., Chérot-Kornobis, N., Silva Bezerra, F., Tibirica Bon, A. M., Felicidade Tomaz Braz, N., Soares Souza, D. M., de Paula Costa, G., Bussacos, M. A., & de Paula Alves Bezerra, O. M. (2020). Inflammatory and oxidative stress biomarkers induced by silica exposure in crystal craftsmen. *American journal of industrial medicine*, 63(4), 337-347.
- Shelef, M., & Graham, G. (1994). Why rhodium in automotive three-way catalysts? *Catalysis Reviews*, 36(3), 433-457.
- Shinde, K. N., Dhoble, S., Swart, H., & Park, K. (2012). Basic mechanisms of photoluminescence. In *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting* (pp. 41-59). Springer.
- Shindo, D., & Oikawa, T. (2002). Energy dispersive x-ray spectroscopy. In *Analytical electron microscopy for materials science* (pp. 81-102). Springer.
- Slyter, E. M., & Slyter, H. S. (1992). *Light and electron microscopy*. Cambridge University Press.

- Squizzato, S., Masiol, M., Agostini, C., Visin, F., Formenton, G., Harrison, R. M., & Rampazzo, G. (2016). Factors, origin and sources affecting PM₁ concentrations and composition at an urban background site. *Atmospheric Research*, *180*, 262-273.
- Stanjek, H., & Häusler, W. (2004). Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine interactions*, *154*(1), 107-119.
- Teran, K., Žibret, G., & Fanetti, M. (2020). Impact of urbanization and steel mill emissions on elemental composition of street dust and corresponding particle characterization. *Journal of hazardous materials*, *384*, 120963.
- Thomas, R. (2003). *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*. CRC press.
- Thorpe, A., & Harrison, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the Total Environment*, *400*(1-3), 270-282.
- Todolí, J. L., & Mermet, J. M. (2006). Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *61*(3), 239-283.
- Trovarelli, A., de Leitenburg, C., & Dolcetti, G. (1997). Design better cerium-based oxidation catalysts. *Chemtech*, *27*(6).
- Utell, M. J., & Maxim, L. D. (2018). Refractory ceramic fibers: Fiber characteristics, potential health effects and clinical observations. *Toxicology and Applied Pharmacology*, *361*, 113-117.
- van de Wiel, H. J. (2003). Determination of elements by ICP-AES and ICP-MS. *National Institute of Public Health and the Environment (RIVM). Bilthoven, The Netherlands*, 1-19.
- Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella Jr, M. F., Rejeski, D., & Hull, M. S. (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Bellstein journal of nanotechnology*, *6*(1), 1769-1780.
- Vanhaecke, F., & Degryse, P. (2012). *Isotopic analysis: fundamentals and applications using ICP-MS*. John Wiley & Sons.
- Vernon-Parry, K. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, *13*(4), 40-44.
- Vinodkumar, T., D NAGA, D., Maloth, S., & Reddy, B. M. (2015). Tuning the structural and catalytic properties of ceria by doping with Zr⁴⁺, La³⁺ and Eu³⁺ cations. *Journal of Chemical Sciences*, *127*(7), 1145-1153.
- Virtanen, A., Rönkkö, T., Kannosto, J., Ristimäki, J., Mäkelä, J., Keskinen, J., Pakkanen, T., Hillamo, R., Pirjola, L., & Hämeri, K. (2006). Winter and summer time size distributions and densities of traffic-related aerosol particles at a busy highway in Helsinki. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *6*(9), 2411-2421.
- Wagner, S., Hüffer, T., Klöckner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., & Reemtsma, T. (2018). Tire wear particles in the aquatic environment-a review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. *Water research*, *139*, 83-100.
- Wang, Y., & Li, X. (2012). Health risk of platinum group elements from automobile catalysts. *Procedia Engineering*, *45*, 1004-1009.
- Wang, Z., Zhang, C., Huang, F., Liu, X., Wang, Z., & Yan, B. (2021). Breakthrough of ZrO₂ nanoparticles into fetal brains depends on developmental stage of maternal placental barrier and fetal blood-brain-barrier. *Journal of hazardous materials*, *402*, 123563.
- Wells, P. G., Bhuller, Y., Chen, C. S., Jeng, W., Kasapinovic, S., Kennedy, J. C., Kim, P. M., Laposa, R. R., McCallum, G. P., Nicol, C. J., Parman, T., Wiley, M. J., & Wong, A. W. (2005). Molecular and biochemical mechanisms in teratogenesis involving reactive oxygen species. *Toxicology and Applied Pharmacology*, *207*(2, Supplement), 354-366.
- WHO. (2006). *Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide*. World Health Organization.
- Williams, D. B., & Carter, C. B. (1996). The transmission electron microscope. In *Transmission electron microscopy*, Springer, 3-17.
- Winkler, S., Anderson, J., Garza, L., Ruona, W., Vogt, R., & Wallington, T. (2018). Vehicle criteria pollutant (pm, no x, co, hcs) emissions: how low should we go? *npj Climate and Atmospheric Science*, *1*(1), 1-5.

- Wu, D., & Zhang, H. (2013). Mechanical Stability of Monolithic Catalysts: Scattering of Washcoat Adhesion and Failure Mechanism of Active Material. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(41), 14713-14721.
- Yang, Y., Bao, H., Chai, Q., Wang, Z., Sun, Z., Fu, C., Liu, Z., Liu, Z., Meng, X., & Liu, T. (2019). Toxicity, biodistribution and oxidative damage caused by zirconia nanoparticles after intravenous injection. *International journal of nanomedicine*, 14, 5175-5186.
- Yao, M., Baird, R., Kunz, F., & Hoost, T. (1997). An XRD and TEM investigation of the structure of alumina-supported ceria-zirconia. *Journal of Catalysis*, 166(1), 67-74.
- Ye, M., & Shi, B. (2018). Zirconia Nanoparticles-Induced Toxic Effects in Osteoblast-Like 3T3-E1 Cells. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 353-353.
- Yokel, R. A., Florence, R. L., Unrine, J. M., Tseng, M. T., Graham, U. M., Wu, P., Grulke, E. A., Sultana, R., Hardas, S. S., & Butterfield, D. A. (2009). Biodistribution and oxidative stress effects of a systemically-introduced commercial ceria engineered nanomaterial. *Nanotoxicology*, 3(3), 234-248.
- Yu, S.-H., Cölfen, H., & Fischer, A. (2004). High quality CeO₂ nanocrystals stabilized by a double hydrophilic block copolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 243(1-3), 49-52.
- Zhang, H., Wu, G., & Chen, X. (2007). Thermal stability and photoluminescence of Zr_{1-x}Ce_xO₂ (0 ≤ x ≤ 1) nanoparticles synthesized in a non-aqueous process. *Materials chemistry and physics*, 101(2-3), 415-422.
- Zhang, W., Li, S., Bao, H., Zhao, H., & Ding, Y. (2019). Study on the reaction process and mechanism of the system of cordierite with zirconia. *Ceramics International*, 45(4), 5066-5071.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In *Scanning microscopy for nanotechnology* (pp. 1-40). Springer.
- Zhu, X., Xu, T., Lin, Q., & Duan, Y. (2014). Technical Development of Raman Spectroscopy: From Instrumental to Advanced Combined Technologies. *Applied Spectroscopy Reviews*, 49(1), 64-82.
- Zimmermann, R. (2011). Ambient aerosols and human health: working towards a combined analytical and toxicological approach. In (Vol. 401, pp. 3041-3044): Springer.

ANEXO I. ARTÍCULOS DERIVADOS DE ESTA TESIS



Article

Release of Nanoparticles in the Environment and Catalytic Converters Ageing

Sofía Navarro-Espinoza ¹, Diana Meza-Figueroa ^{2,*} , Roberto Guzmán ³, Alberto Duarte-Moller ⁴, Hilda Esparza-Ponce ⁵ , Francisco Paz-Moreno ², Belem González-Grijalva ², Osiris Álvarez-Bajo ^{6,7}, Benedetto Schiavo ⁸, Diego Soto-Puebla ⁶ and Martín Pedroza-Montero ^{6,*}

- ¹ Departamento de Física, Posgrado en Nanotecnología, Universidad de Sonora, Hermosillo 83000, Sonora, Mexico; sofia.navarro@unison.mx
- ² Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Hermosillo 83000, Sonora, Mexico; francisco.paz@unison.mx (F.P.-M.); belem.gonzalez@unison.mx (B.G.-G.)
- ³ Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA; guzmanr@arizona.edu
- ⁴ Facultad de Ingeniería Civil, Mecánica e Industrial, Universidad de La Salle Bajío, León 37150, Guanajuato, Mexico; jduarte@delasalle.edu.mx
- ⁵ Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Complejo Industrial, Chihuahua 31136, Chihuahua, Mexico; hilda.esparza@cimav.edu.mx
- ⁶ Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Hermosillo 83000, Sonora, Mexico; osiris.alvarez@unison.mx (O.Á.-B.); diego.soto@unison.mx (D.S.-P.)
- ⁷ Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, Ciudad de México 03940, Mexico, Mexico
- ⁸ Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04150, Mexico, Mexico; benedetto@atmosfera.unam.mx
- * Correspondence: diana.meza@unison.mx (D.M.-F.); martin.pedroza@unison.mx (M.P.-M.)



Citation: Navarro-Espinoza, S.; Meza-Figueroa, D.; Guzmán, R.; Duarte-Moller, A.; Esparza-Ponce, H.; Paz-Moreno, F.; González-Grijalva, B.; Álvarez-Bajo, O.; Schiavo, B.; Soto-Puebla, D.; et al. Release of Nanoparticles in the Environment and Catalytic Converters Ageing. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 3406. <https://doi.org/10.3390/nano11123406>

Academic Editors: Laura Canesi and Baizeng Fang

Received: 13 November 2021
Accepted: 8 December 2021
Published: 16 December 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: A Three-Way Catalyst (TWC) contains a cordierite ceramic monolith coated with a layer of Al_2O_3 , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ and platinum mixture. Under standard operation, the platinum concentration decreases, exposing the remaining washcoat structure. After that particle release stage, the sintering process follows where the crystalline $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solution is broken and begins to separate into ZrO_2 and CeO_2 phases. ZrO_2 is released to the environment as micro and nanoparticles, while a small amount of CeO_2 generates a new $\text{Al}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ composite. The main effect of Ce capture is the growth in the size of the polycrystal structure from 86.13 ± 16.58 nm to 225.35 ± 69.51 nm. Moreover, a transformation of cordierite to mullite was identified by XRD analysis. Raman spectra showed that the oxygen vacancies (V_{O}) concentration decreased as $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ phases separation occurred. The SEM-EDS revealed the incorporation of new spurious elements and microfractures favouring the detachment of the TWC support structure. The release of ultrafine particles is a consequence of catalytic devices overusing. The emission of refractory micro to nanocrystals to the atmosphere may represent an emerging public health issue underlining the importance of implementing strict worldwide regulations on regular TWCs replacement.

Keywords: vehicle catalyst; washcoat loss; sintering nanoparticles; non-exhaust emissions; refractory nanoparticles

1. Introduction

Automotive emissions constitute a significant source of air pollutants in urban environments [1]. Cars contribute to air pollution through (i) exhaust emissions from the combustion of gasoline in the engine (toxic gases); and (ii) non-exhaust emissions released from the wear of vehicle parts (particulate matter, PM) [2]. The PM is separated in PM_{10} ($<10 \mu\text{m}$), $\text{PM}_{2.5}$ ($<2.5 \mu\text{m}$) and $\text{PM}_{0.1}$ (<100 nm) according to its aerodynamic diameter. Currently, global emissions regulations have been implemented to reduce toxic gases, PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ from vehicles. For reducing traffic's environmental impact, most gasoline

engine vehicles incorporate a Three-Way Catalyst (TWC). This device converts automotive exhaust emissions by promoting the oxidation of carbon monoxide (CO) and unburned hydrocarbons (HC), as well as the reduction of nitrogen oxides (NO_x) [3]. The first catalytic converters (introduced in 1975) were known as a two-way catalysts since they reduced CO and HC by oxidation reactions in the presence of Pt and Pd. Initially, NO_x reduction was processed by a mechanical system called exhaust gas recirculation. However, in 1980 the introduction of Rh featured the catalytic converter with the ability to reduce NO_x [4]. The dispersion of platinum over the surface of a cerium-oxide substrate increased the performance of TWC. The specific selection of cerium was due to its vast oxygen storage and discharge capacity. Each free O₂ molecule creates a space in this oxide and produces two Ce³⁺ (Ce^{4f}) cations by distributing electrons to two Ce⁴⁺ cations (Ce^{4f⁰}) [5]. But the pure CeO₂ demonstrated poor thermostability and clustering at high temperatures losing its crucial oxygen storage and release characteristics [6]. One approach to overcoming these disadvantages was introducing ZrO₂ and Al₂O₃ as thermal stabiliser agents [7]. Currently, TWC contains an active layer (washcoat) made of Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ and platinum on a honeycomb cordierite structure (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) [8]. The synthetic cordierite (α-C) exhibits a low thermal expansion and is resistant to cracking or thermal shocks during rapid temperature transients. The melting point of α-C is 1470 °C, while the catalyst reactions occur at an operating temperature between 300 and 1000 °C [9]. The overcomes from chemical, thermal and mechanical stress conditions degrade the active catalytic washcoat [10].

Despite the environmental benefits attributed to the TWC, some studies report the release of Pt, Pd and Rh to the environment from this device [11,12]. Moreover, the vehicle's exhaust system is considered the primary source of those pollutants in urban areas [13], including CeO₂-ZrO₂ micro and nanoparticles (NPs) [14]. However, neither the mechanism of particle release nor the indicators related to transformations within TWC have been addressed. Different methods have been proposed to elucidate and get experimental insights on how a TWC ages [15–23]. Nevertheless, these works do not test the TWC under actual conditions of use.

In this study, we physiochemically characterised two road-aged TWCs and compared them versus a new catalyst to (i) determine the chemical variability associated with the use, (ii) know the mineralogy related to thermodynamic changes, (iii) identify the wear condition and particle size at different points along the longitudinal axis of the catalyst and, (iv) analyse an exhaust pipe sample to examine the presence of materials associated with the TWC. The obtained experimental data are the basis for understanding the degradation and phase transformation processes of the washcoat and ceramic structures that impact catalytic devices' performance.

To our best knowledge, this research would be the first work to provide insights about the processes and their effects generated on TWC with normal use conditions considering the physical wear and the subsequent environmental release of refractory particles.

2. Materials and Methods

We studied samples from three TWCs of sedan-type commercial automobiles. Samples were taken from A: brand-new (Nissan, Versa 2019), B: moderately used (Dodge, Atos 2014) and C: highly used TWC (Honda, Accord 2009). The mileages for B and C catalytic devices were 74,500 and 125,000 mi, respectively. The used B-TWC was circulating in Mexico City. In this city, vehicle emission regulations require the drivers to substitute the catalytic converter when the efficiency of toxic gas conversion is insufficient to comply with PROY-NOM-167-SEMARNAT-2016 guidelines [24]. On the other hand, the used C-TWC corresponds to a car circulating in Hermosillo without TWC replacement regulations.

TWCs features two ceramic monoliths: the front (FM) and the rear (RM) parts [3]. The FM directly receives the toxic gases from the engine, starting the gas conversions. The gases then flow to a second stage in the RM before being expelled to the atmosphere. For the physicochemical characterisation and analysis, four laminar sections were cut and labelled

as FM1, FM2, RM1 and RM2, as depicted in Figure 1. From these blocks, sub-samples consisting of $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm were carefully cut perpendicular to the honeycomb structure of the ceramic monolith. A portion of the total TWC (monolith + washcoat) was pulverised in a ball mill Retsch (Bioblock) model S100. We placed ~ 20 – 25 g of sample in a high purity agate (SiO_2) container with 250 mL capacity and 12 balls of $\text{\O} 2$ cm. The powder sample was accomplished in two cycles of 6 min at 500 rpm. At the end of the second cycle, the particle size obtained was ≤ 45 μm . This size gives a larger surface area for exposure to acid solutions, which allows for the more efficient digestion of the sample for analysis. We had sub-samples of the washcoat after scraping the monolith surface with a stainless-steel needle. Additionally, we collected dust from the highly used TWC (most deteriorated) car exhaust pipe with a brush. In the last case, the sample amount was insufficient for performing ICP-AES and X-ray diffraction or Raman spectroscopy due to the intrinsic fluorescence. All the samples were stored in sealed bags.

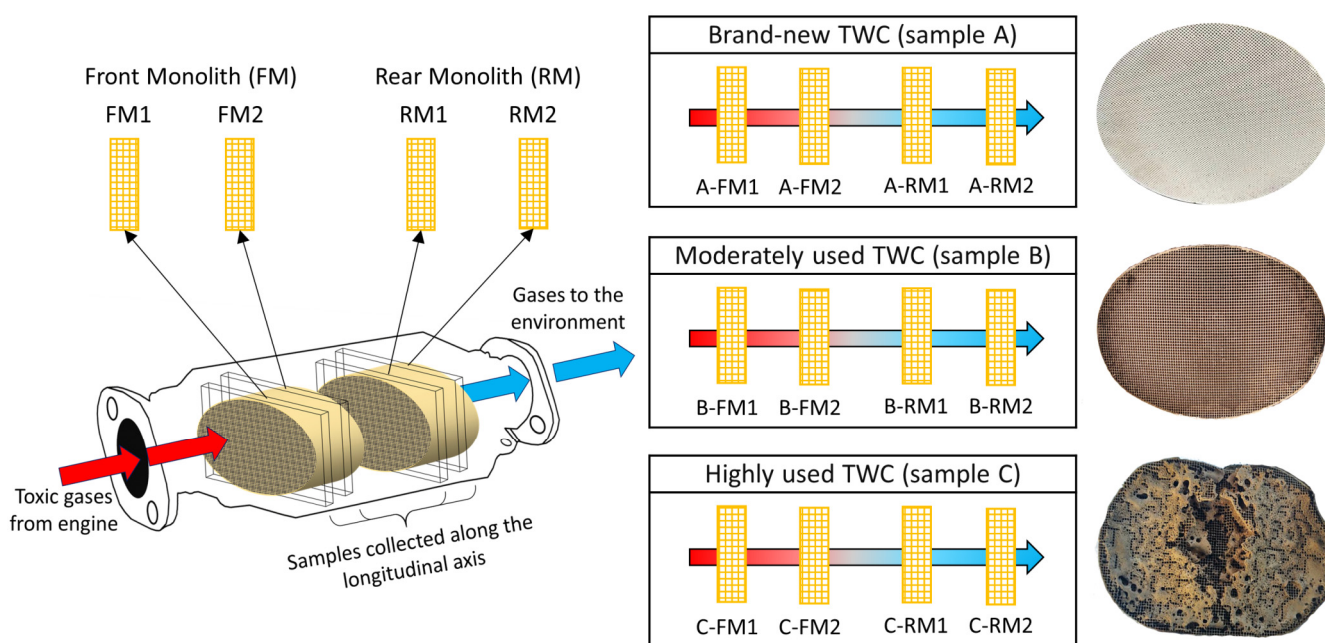


Figure 1. Scheme of the monolith sampling along the longitudinal axis. Labels for the four slices of TWCs were assigned from the front (FM1 and FM2) to the rear (RM1 and RM2). The gas flow direction coming from the engine is indicated with an arrow (red to blue).

2.1. Chemical and Mineralogical Composition

The bulk elemental concentration of the total pulverised TWCs was obtained by the certified commercial laboratory ALS Chemex Laboratories (Vancouver, BC, Canada). A powdered sample (0.100 g) was added to a lithium metaborate/lithium tetraborate flux, mixed well, and fused in a furnace at 1025 $^{\circ}\text{C}$. The resulting melt was then dissolved in an acid mixture containing nitric, hydrochloric and hydrofluoric acids. This solution was analysed by ICP-AES (major elements) and ICP-MS (trace elements). Due to the potentially high content of Ce and Zr, we followed different digestion and measurement methods: 0.4 g of each sample was dissolved with concentrated nitric acid for half an hour to measure the Ce and Zr concentrations. After cooling, hydrochloric acid was added to produce aqua regia, and the mixture was then digested for an additional 1.5 h. The resulting solution was diluted to 100 mL with deionised water and then analysed by ICP-AES. Certified blanks and standard materials were used for quality control. Precision (%) was calculated after analysing the standard materials: AMISO304, AMISO461, AMISO571, BCS-512 and OREAS-101b. The accuracy obtained for all samples was in the range of 92% to 106%. The LOD of major elements was 0.01% (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , BaO , P_2O_5 , SrO_2 , K_2O , CaO , Na_2O , MnO , Fe_2O_3) and 0.002% for Cr_2O_3 . The LOD of trace elements were 0.01 ppm

(Cs); 0.05 ppm (U and Th); 0.1 ppm (Ce, Ga, Hf, Nb and Ta); 0.2 ppm (Rb); 1 ppm (Sn and W); 2 ppm (Zr); 5 ppm (V). The percent loss on ignition (LOI) was calculated from the difference in a sample weight (1.0 g) when the sample is placed in an oven at 1000 °C for one hour and cooled.

The mineralogical and chemical composition of TWC samples were studied with a Raman microscope (Witec, alpha300 RA, Ulm, Germany). Washcoat samples were placed on a calcium fluoride substrate (CaF_2 , 13 mm \varnothing \times 1.0 mm, Crystan Ltd., Poole, UK) with a drop of deionised water (18.2 Ω ·cm, Milli-Q, Millipore, Burlington, MA, USA), and dried in a desiccator for 3 h. We used a frequency-doubled Nd: YAG laser excitation of 532 nm focused through a 50 \times objective. A spectral resolution of 3 cm^{-1} was achieved for this experimental setup using a 600 gr/mm grating scattered the Raman light. The measurements were taken with a 10 s accumulation time. The crystal structure of pulverised samples (monolith + washcoat) was determined using an XRD system with Bruker D8 Advance equipment. The operating conditions were 40 kV/35 mA with a Cu radiation source λ ($K\alpha 1$) = 1.5406 at room temperature. The range of 2θ was 10–70°, with a step size of 0.02° in a time per step of 2 s. The software Diffrac-plus EVA, supported by the International Centre for Diffraction Data (ICDD) database, was used for scan interpretation and minerals identification.

2.2. Physical Wear and Particle Size

We used SEM-EDS to evaluate possible physical degradation and microfractures of the TWC. In this sense, we analysed the small pieces and exhaust pipe dust with a PhenomProX desktop SEM (Thermo Fisher Scientific, MA, USA). The samples were placed on a carbon sticker in the SEM pin holder. We identified the characteristic chemical elements by EDS analysis (Quantax 200 X-ray energy dispersive spectrometer, Bruker, GmbH, Berlin, Germany). The size and morphology of the washcoat particles were analysed with a transmission electron microscope (HITACHI 7700, Tokyo, Japan) operating at 100 kV. About 50 mg of the washcoat dust were placed in 2 mL vials filled with isopropanol. The samples were then subjected to ultrasound for 10 min, and a drop was deposited on 300 mesh copper grids for the TEM analysis.

2.3. Data and Statistical Analysis

Statistical analysis was performed with XLSTAT 2020.5.1. (New York, NY, USA). We applied the principal component analysis (PCA) to identify the main chemical differences among the studied TWCs. This method allows the reduction of dataset dimensionality with minimal loss of information by transforming a large set of variables into a smaller one (components). As a result, the technique better interprets chemical data and samples. PCA can determine the relationship between metals and extract several independent factors with similar geochemical patterns. The suitability of the dataset was assessed by the Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) measure and Bartlett's test of sphericity. The KMO value was >0.62 . Factors were identified by the magnitude of factor loadings: A value >0.7 implies a strong relationship, as previously reported by Vlasov et al. 2021 [25].

The raw data were processed in OriginPro 2017 (OriginLab, Northampton, MA, USA) using the Savitzky-Golay method with a 20-point window. The baseline was then subtracted with asymmetric least squares and normalised. Finally, the spectra were fitted using a gaussian deconvolution to locate the Raman and XRD peaks.

3. Results

3.1. Chemical and Mineralogical Composition

The bulk composition of the monolith and refractory washcoat of the TWC is presented in Figure 2. Zr, Hf, SrO, BaO and LOI values show a decreasing trend from the new to the most used catalyst. Therefore, the diminution of Zr may be a marker for the detachment of the washcoat. Barium oxide is commonly a stabiliser to help maintain the surface area of γ - Al_2O_3 ; its loss in the aged device may also contribute to the collapse of the surface

area and further sintering of Ce-oxides [26]. We report the total TWC composition because the LOI is relevant data since it reflects the content of volatiles in the new and used TWC. The TWC reaches high temperatures (900–1100 °C) during regular operation, releasing the volatile components. As a result, LOI is more significant in the A-TWC than in the C-TWC, suggesting the decrease of hydrated oxides (HO). The release of volatile elements may promote mineral phase transformations in the monolith, but we recommend further studies to explore this effect.

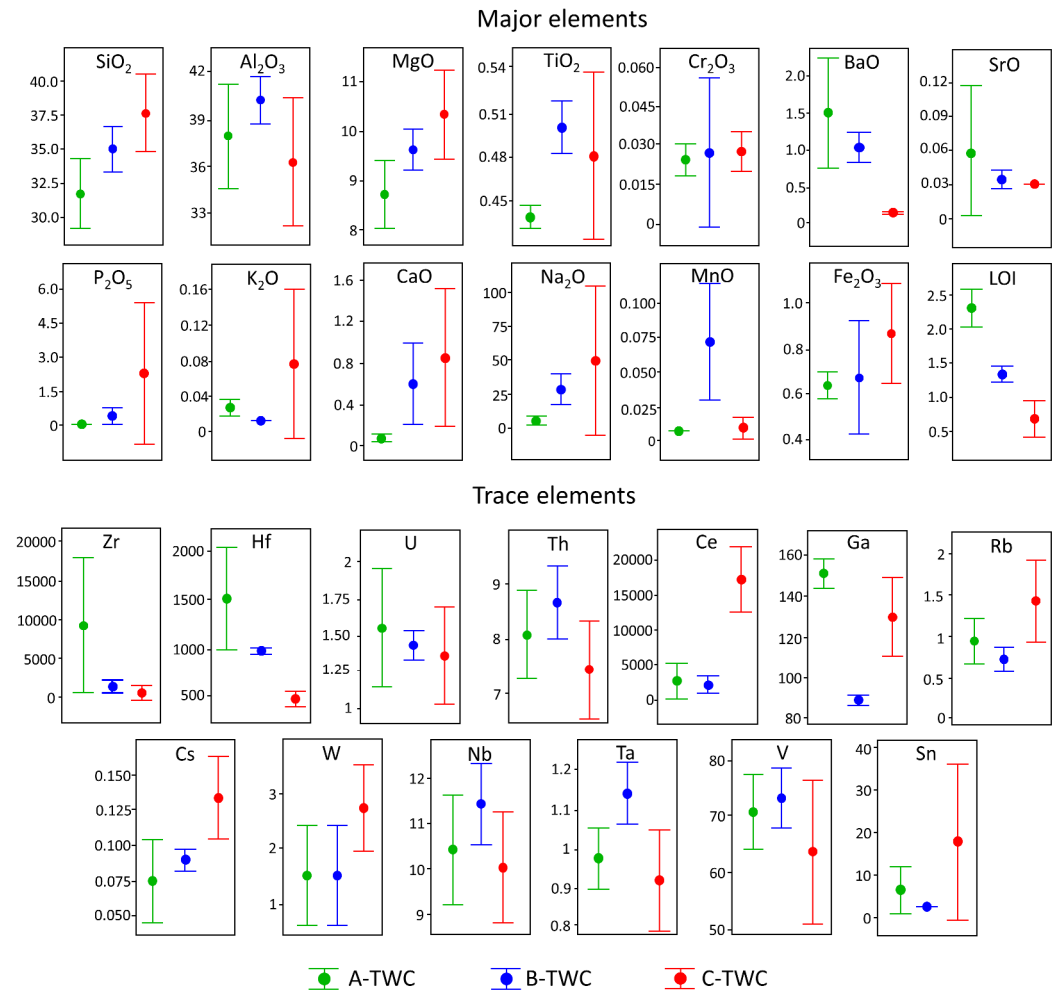


Figure 2. Boxplot of the major (wt%, vertical axis) and trace elements concentrations (ppm, vertical axis) of the studied samples. 95% CI for the mean, individual standard deviations were used to calculate the intervals.

Ce content also diminishes in the moderately used device, but in sample C-TWC, its concentration increases compared to B-TWC. This fact is related to the separation of ZrO₂ and CeO₂ phases. The ZrO₂ escapes from the Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solution while CeO₂ keeps trapped in the Al₂O₃ layer [14,27]. The addition of ZrO₂ improves thermal stability and inhibits the reaction of CeO₂ with the alumina substrate [7]. Thus, the ZrO₂ separates as nano- and microparticles [14], while the Ce is retained in the TWC, forming an Al_xCe_{1-x}O₂ composite (sample C-TWC) [7]. This information explains why Zr is found in higher amounts in environmental samples when compared to Ce abundance in the same samples [14]. In addition, SiO₂, Al₂O₃ and MgO (cordierite components) increase in the B-TWC sample. These compounds are concentrated after the partial release of the washcoat. However, a significant decrease of Al₂O₃ is then observed in the C-TWC. Al₂O₃ is also a central component of the washcoat, and the total Al₂O₃ loss impacts the bulk content, as is depicted in Figure 2.

PCA splits the geochemical signatures of the three studied TWC (Figure 3). Within the obtained data set of the concentrations of metals, the first two principal components explain 73.31% of the variability. The first principal component (PC1) defined 46.41% of the total variance, dominated by Ba-Hf-Zr-Sr-LOI Ce-Cs-Rb-V-SiO₂-Fe₂O₃-CaO-MgO-Na₂O-P₂O₅, thus separating the brand new from the highly used catalytic converters, respectively. PC1 represents the geochemical signature of the refractory washcoat and monolith. The strongest correlative relationship of Zr, Hf and loss of ignition (LOI) in the brand new TWC reflects the unmodified refractory washcoat. The chemical ageing incorporates elements in oil additives deposited on the TWC. Typical poisons contain Ca, K, P, Mn, Pb and Zn [19]. Figure 3 shows highly used TWC with a complex geochemical signature defined by the contaminating elements. The accumulation of poisoning chemicals on the catalyst surface is one of the main reasons for its deactivation [28,29]. The C-TWC is the most deteriorated of the studied samples. The robust association with multiple trace elements indicates device poisoning and loss of the refractory washcoat after prolonged use.

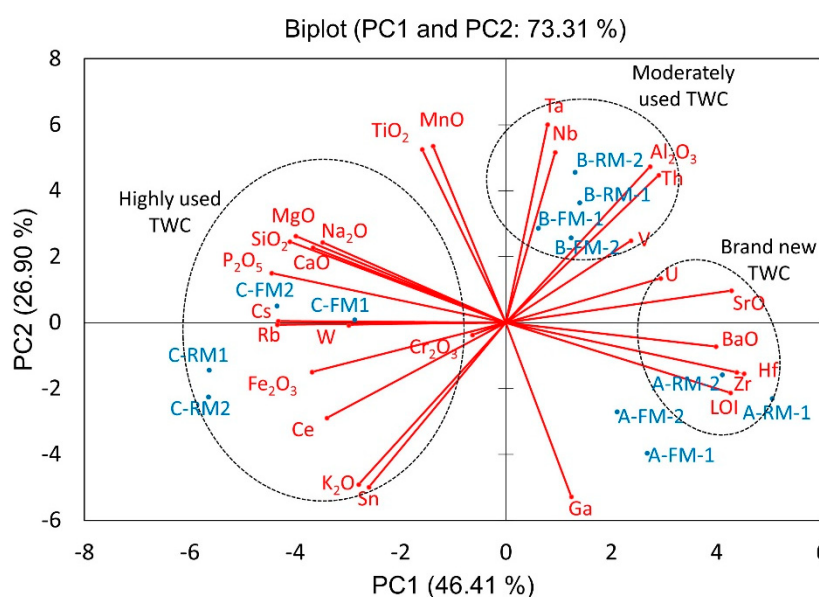


Figure 3. Principal component analysis (PCA) loadings of chemical composition and the studied TWCs. Enclosed ellipses correspond to chemical elements associated with each sample.

The second principal component (PC2) explains 26.90% of the total variance, represented by Ga-Nb-Sn-Ta-Th-Al₂O₃-K₂O-TiO₂-MnO. The chemistry of moderately used TWC is described by PC2. The main changes in Al₂O₃ and Th contents are potentially attributed to phase changes in the ceramic monolith and the partial loss of the refractory washcoat. According to Christou et al. (2012) [28], the accumulation of these contaminants on the monolith results in a significant loss in its surface area (50–67%) and pore volume (40–69%). Additionally, the chemical change leads to new solid phases in the catalyst, causing the structure to collapse and clog the pores [28]. The contribution of the third principal component (PC3) is 8.4%, and it is dominated by U-W, possibly related to brand differences. The fourth principal component (PC4) is attributed to Cr₂O₃ with 6.87% of cumulative variance.

The Raman spectra of the washcoat exhibited a characteristic Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ spectrum (Figure 4a). The peak at 465 cm⁻¹ is attributed to the symmetric stretching mode of the vibratory unit Ce-O [30]. Peaks at 145, 255 and 314 cm⁻¹ are assigned to the E_g, A_{1g} and B_{1g} vibrational modes resulting from the division of F_{2g} (from cubic CeO₂) [31]. The peak splitting at 465 cm⁻¹ is due to the distortion of cubic CeO₂ crystals to a tetragonal structure by doping with high concentrations of Zr (>20 mol% Zr) [31,32]. Notably, the distortion of this crystal lattice produces oxygen vacancies (V_o) that are of vital importance for the catalysis process (peak at 617 cm⁻¹) [30]. Therefore, the intensity of this peak (IPK) is

another marker for evaluating the catalytic properties of the material since the loss of these vacancies significantly reduces its efficiency [33]. In this work, the A-TWC has the highest amount of Vö, considering that the IPK is proportional to the concentration. In this sense, this marker decreased in the B-TWC and C-TWC, indicating a reduction in the number of Vö (Figure 4b,c). Particularly, sample C-FM1 shows a peak corresponding to the cordierite support at 1001 cm^{-1} and ascribed to the vibrations of the tetrahedral sites T_{21} - T_{23} interconnected by oxygen [34]. We detected cordierite peaks in a subsample taken from the surface because of the removal of the washcoat and the consequent exposure of the internal monolith. C-FM2, C-RM1 and C-RM2 subsamples have peaks at 960 and 1040 cm^{-1} , possibly associated with Si-O stretching of the mullite structure ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [35–37]. The transformation of cordierite into mullite has been previously described in high-temperature systems. Zhang et al. (2019) studied the thermodynamic reaction in the cordierite-zirconia system when exposed to temperatures from 1150 to 1460 °C . They determined that for temperatures around 1460 °C the cordierite transforms into mullite and the glass phase of mullite and zirconia [38]. However, in our samples, the temperature reached in the used catalysts was around 1000 °C [17]. This phase transformation could be favoured by HO that lowers the melting point of cordierite. Volatile compounds and poisoning elements could generate partial fusion and the mineral phase transformation in heavily used TWC. Remarkably, these subsamples (C-FM2 and C-RM1) were melted and even distorted the honeycomb cells. This change implies the beginning of a partial phase transformation process in these sections of the ceramic monolith, as has been observed by other authors under laboratory-controlled conditions. Mullite is the only stable phase in the alumina-silica system at atmospheric pressure [39]; its structure consists of distorted chains with Al-O octahedra at the corners and centre of each unit cell. Al-O and Si-O corner-sharing tetrahedra cross-link the chains [39].

The X-ray diffraction profiles (XRD) of the three TWCs are presented in Figure 5. The diffraction pattern for the A-TWC shows characteristic cordierite peaks at 18.0° , 18.97° , 21.66° , 21.72° , 26.44° , 28.46° , 29.42° , 33.76° and 38.50° , corresponding to the planes (310), (002), (112), (022), (222), (511), (421), (512), (004) (Figure 5a). The peaks of $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$, associated with the planes (101), (200) and (002), (220), were observed in the new TWC. In the same way, the cordierite and $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ peaks are observed in both the B-TWC and C-TWC. Besides, the used TWC show peaks of cubic ZrO_2 (58.06°), monoclinic ZrO_2 (44.13° , 57.1° and 58.79°) and CeO_2 (33.08° and 56.34°) (Figure 5b,c), which supports the separation of ZrO_2 and CeO_2 phases [27].

The crystallinity of samples A-TWC, B-TWC and C-TWC is 51.52%, 41.49% and 32.53%, respectively. This decrease is dominated by the transformation from cordierite to mullite [38]. In particular, subsamples C-FM2 and C-RM1 show mineral mullite peaks at 33.34° , 35.21° , 40.84° , 42.72° , 43.09° , 48.41° , 57.59° , 58.54° , 60.81° , in agreement with the mineralogical composition observed by Raman spectroscopy in Figure 4.

3.2. Wear Degradation and Particle Size

SEM images show the wear degradation of the used TWCs. Figure 6a shows a cross-sectional monolith-cell of the A-TWC, where the internal cordierite structure and the washcoat can be distinguished. B-TWC displays a lightly worn catalytic layer in the cells' central areas (Figure 6b). Washcoat loss is evident in C-TWC, and residuals of this layer are visible only at the cells' intersections (Figure 6c). The lack of the washcoat represents two critical problems. The first is that the conversion of toxic gases does not occur, and the second is that all this material could be released into the environment. Previous works have reported the presence of platinum group elements related to traffic sources in soil/road dust [40–43], atmospheric dust [44–46], and the exhaust pipe [47–49]. More recently, the incorporation of ZrO_2 and CeO_2 compounds from the catalyst in environmental matrices [14] has been studied. The fracturing of refractory material may amplify the degradation and particle release [50]. SEM studies of used TWCs revealed that the ceramic support presented microfractures. Fractures were observed in B-TWC with displacements

of $5.19 \pm 2.17 \mu\text{m}$, while they were not present in the A-TWC. According to Wu and Zhang, microfractures start at pre-existing defects within the monolith and then propagate to form visible macrocracks. The surfaces of the microcracks and large macrocracks are interconnected, resulting in the active material's peel off [50]. In C-TWC, we observed irregular breakdown and loss of the surface.

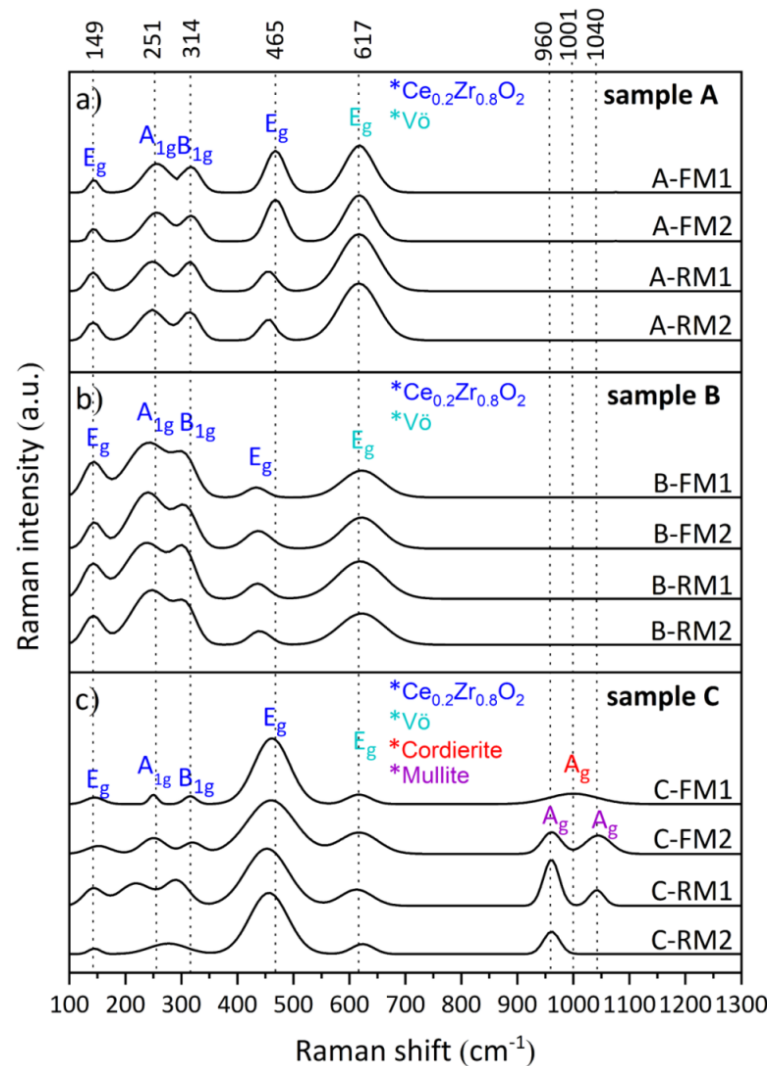


Figure 4. Identification of vibrational Raman modes associated with mineral phases in (a) new; used (b) B-TWC and (c) C-TWC. E_g modes at 149, 456 and 617 cm^{-1} correspond to oxygen stretching of Zr–O, Ce–O and $\text{V}\ddot{\text{o}}$, respectively.

The EDS analysis of the external catalytic layer shows that sample A-TWC contains microcrystals made up of O, Zr, Al, Ce and Si (Figure 7a). Particles of the B-TWC are composed of Zr, O, Ce, Y, Al, Ca and Rb (Figure 7b), while C-TWC gives O, Ca, Zn, Fe, P, Al, Si and Ce (Figure 7c). These results support the chemical poisoning observed in the chemical analysis. Moreover, significant heterogeneity in the size of the C-TWC particles is evident, including fragments up to 10 μm .

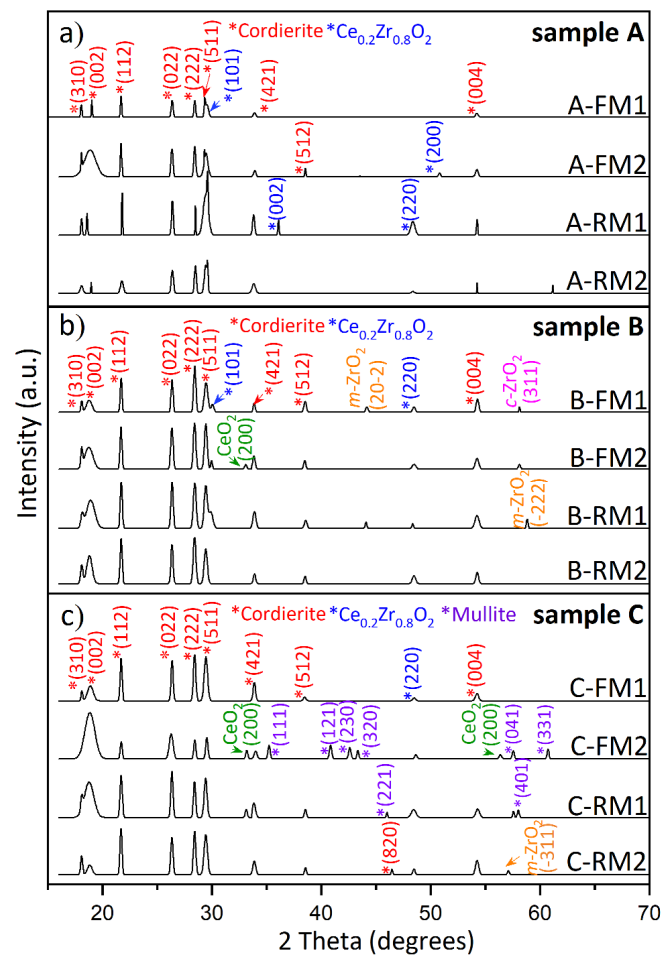


Figure 5. XRD diffractogram for (a) new; used (b) B-TWC and (c) C-TWC. Cordierite (red labels) is present in all ceramic monoliths, and phase change to mullite (purple labels) is only observed in the highly used catalyst.

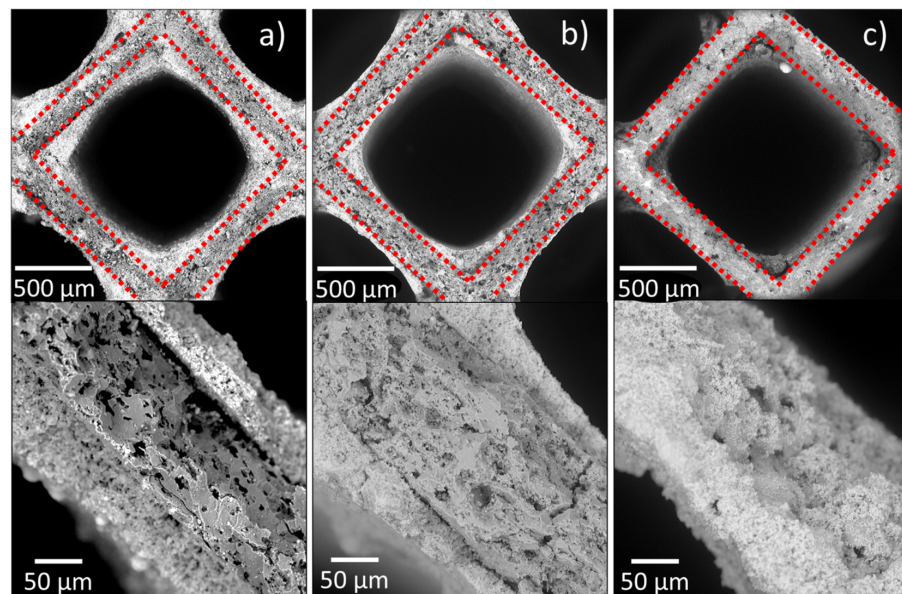


Figure 6. SEM images at different magnifications from (a) brand-new TWC, (b) moderately used TWC, (c) highly used TWC. Red dashed line separates the internal monolith and the external catalytic layer. The loss of the outer catalytic layer is proportional to the use.

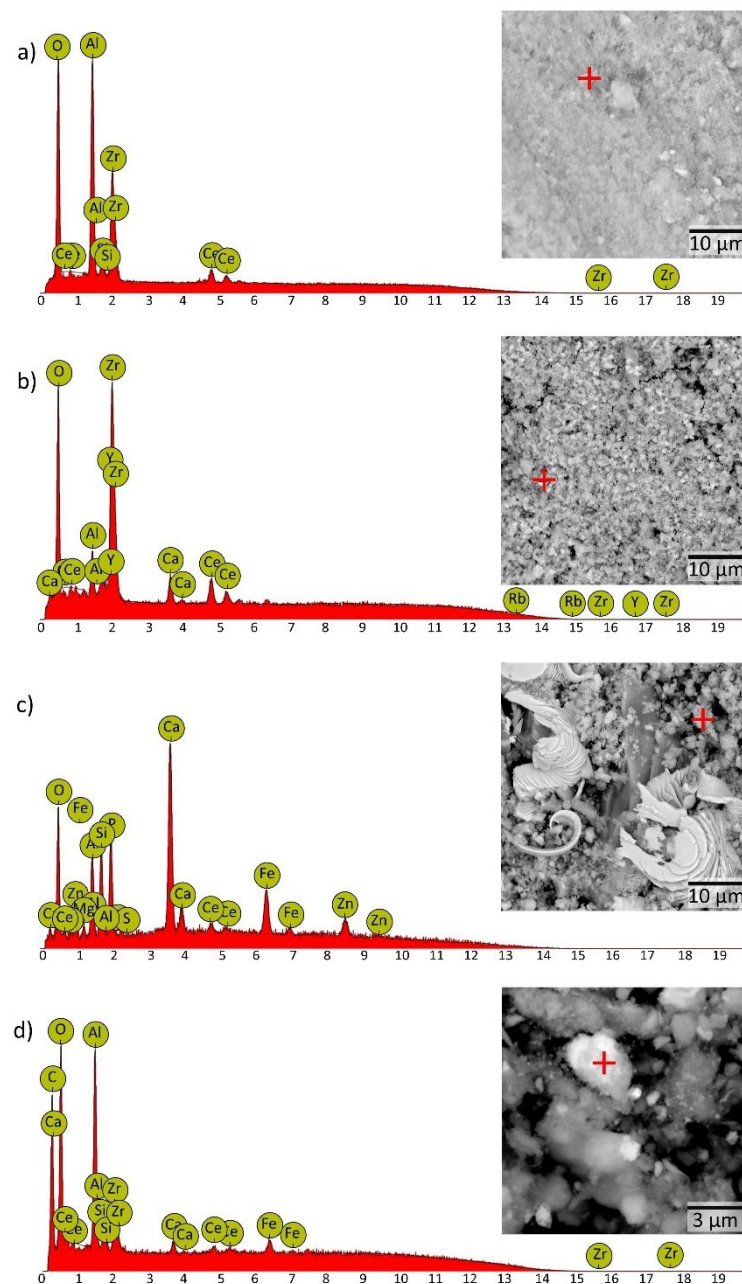


Figure 7. SEM image and EDS analysis for element identification from (a) brand-new TWC, (b) moderately used TWC, (c) highly used TWC and (d) pipe exhaust sample.

Particle size measurements made by TEM are in Figure 8. Sample A-TWC, which was not exposed to high temperatures, presents an average 86.13 ± 16.58 nm diameter. In comparison, the particles of the catalysts B-TWC and C-TWC show average sizes of 147.63 ± 35.65 nm and 225.35 ± 69.51 nm, respectively. The catalytic properties of ceria compounds depend on several factors, including particle size. Reducing the particle size of a catalyst results in increased surface area and a change in its morphology, thus generating more reactive edge sites [6]. Chiefly, particles below 100 nm become nanophasic. In this manner, the density of defects increases since almost 50% of the atoms are located in the core of defects, generating many active sites for gas-solid catalysis. Moreover, diffusivity across the boundaries of the nanometer-sized interface promotes rapid kinetics of catalyst activation and reactions [6]. In our study, the used TWC presents a diameter size higher than 100 nm caused by sintering. Here, two mechanisms for the sintering of NPs may occur in the TWC: Ostwald ripening (OR) and Particle migration-coalescence (PMC) [51]. The

first one involves the migration of mobile molecular species or atoms, driven by differences in free energy and local concentrations of atoms at the surface. The second one consists of the mobility of particles on the support surface followed by coalescence that leads to the growth of NPs [51]. In this work, first, we observed crystal growth mainly driven by OR in used TWC from a brand new TWC. Then, the enlarged size (possibly associated with PMC) of sintered NPs took place, reducing the adhesion and promoting the washcoat detachment from the cordierite monolith [16]. In this manner, the loss of the catalytic layer (composed mainly of $Zr_{0.8}Ce_{0.2}O_2$) in a highly used catalyst is closely related to the sintering process.

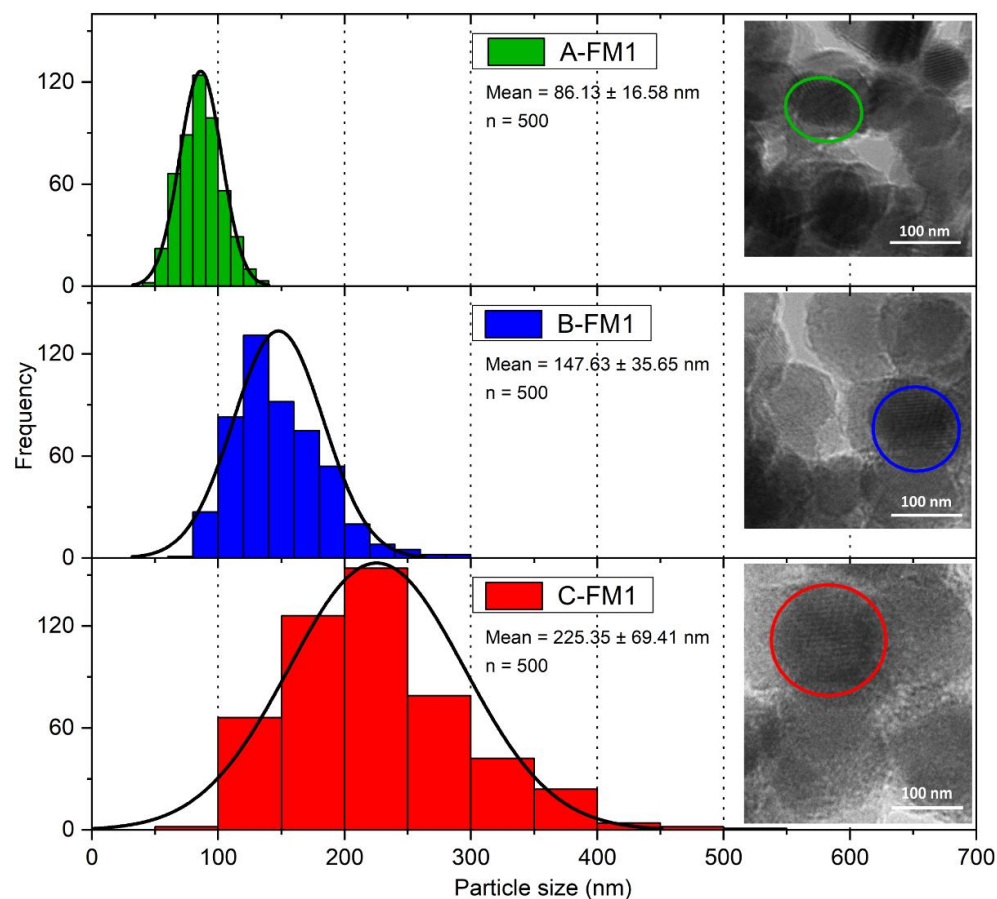


Figure 8. TEM images and size distribution of particles analysis from brand-new TWC, moderately used TWC, and highly used TWC. The enclosed areas correspond to the average measured particle diameter. Variation in size increases as particle grows.

Lastly, we collected and analysed an exhaust pipe sample to assess the release material's contribution from TWC. The results by SEM-EDS show some agglomerates and particles smaller than $1\ \mu\text{m}$ in rounded size and a bright white, indicating that it is composed of elements with a higher atomic number. EDS analysis shows that these particles contain Al, Zr, Ce and Si (Figure 7d). All these elements are representative of TWC. The presence of catalyst components in the exhaust pipe sample indicates that these refractory compounds travel through this medium propelled by gases ending in the environment. Remarkably, our group has already reported ZrO_2 - CeO_2 compounds in complex environmental samples as micro and NPs [14]. Besides, NPs size distribution showed a predominant size range from 2 nm to 650 nm in particulate matter with variable composition from a high traffic area [52]. Inorganic agents of a refractory nature can cause respiratory diseases due to their accumulation in the lungs [53,54]. It has been reported that exposure to traffic pollution (including NPs) is related to neurodevelopmental and neurodegenerative diseases [55]. Regarding plants, NPs in dust can result in stomata clogging. Particles smaller than the diameter of stomata apertures (10 – $50\ \mu\text{m}$) directly enter the sub-stomatal cavity and reach

the spongy parenchyma of the leaf tissue. This mechanism leads to a decrease in biomass in urban environments [56]. The above suggests that NPs coming from TWC may have significant health and ecological repercussions.

3.3. Limitations of the Study

The experimental results reported herein should be considered in light of the following limitations. First, the studied TWC are from different brands and have minor differences in metallic enclosures and exhaust pipes. However, all TWC have equivalent structure and functioning with two ceramic monoliths connected to positive crankcase ventilation system in 4-cylinder sedan automobiles with fuel injection system. Second, the gasoline contained various additives to boost the performance and clean the engine cycle. However, they have different formulations, mainly including P, K, Ca, Na and traces of Mn. Third, due to deterioration and loss of material in the used TWC, the amount of sample was not enough to perform a chemical analysis of platinumoids. The number of samples was not enough for a complete description of PCA. Finally, just one study of each subdivision of TWC was conducted because of budget restrictions, reaching four points for the entire piece. Nevertheless, we considered it good enough for acquiring at least a qualitative experimental insight into the sintering process with ageing.

4. Conclusions

This article investigated three similar TWCs (one new and two used) with different degrees of wear. Physicochemical analysis showed chemical poisoning, micro-cracks and sintering of washcoat NPs. These processes are responsible for the wear and detachment of the catalytic washcoat. At an advanced stage of damage (highly used TWC), degradation of the internal monolith and chemical transformation of cordierite to mullite occur. Under these conditions, TWCs become a potential source of non-exhaust micro and NPs released into the atmosphere. Because they are in the respirable fraction ($PM_{10} < 10 \mu m$), the size of these refractory materials implies a health risk. In short, TWCs represent a crucial factor in environmental pollution after being continuously subjected to chemical, mechanical and thermal stress. The subsequent mechanism of NPs' release generated by chemical reactions in the washcoat is not fully understood; however, the provided experimental insights will complement this picture. Future improvements to TWC components may be benefited from this knowledge. Besides, current atmospheric particulate matter regulations do not address PM_{10} . This study shows that the emission of such particles is related to catalyst deterioration which in turn depends on local regulatory policy.

Author Contributions: Conceptualisation, D.M.-F. and M.P.-M.; data curation, S.N.-E. and O.Á.-B.; formal analysis, S.N.-E., D.M.-F. and M.P.-M.; funding acquisition, D.M.-F. and M.P.-M.; investigation, S.N.-E. and D.M.-F.; methodology, S.N.-E., H.E.-P., F.P.-M., B.G.-G. and M.P.-M.; project administration, D.M.-F.; resources, D.M.-F., A.D.-M. and M.P.-M.; software, O.Á.-B.; supervision, D.M.-F. and M.P.-M.; validation, S.N.-E.; writing—original draft, S.N.-E., D.M.-F. and M.P.-M.; writing—review and editing, R.G., B.S. and D.S.-P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was funded by National Council for Science and Technology in Mexico (CONACyT) Grant A1-S-29697. Results of this paper are part of a PhD dissertation by S. Navarro-Espinoza with D. Meza-Figueroa and M. Pedroza-Montero as advisors. Benedetto Schiavo was funded by a post-doctoral (supervised by Prof. Meza-Figueroa) and Sofía Navarro-Espinoza by a doctoral scholarship from CONACyT.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The authors thank the Nanotechnology National Nanotechnology Laboratory and R. Ochoa Gamboa, C. Leyva Porras, Deneb Duarte, and Abraham Mendoza, for their technical assistance.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Rönkkö, T.; Kuuluvainen, H.; Karjalainen, P.; Keskinen, J.; Hillamo, R.; Niemi, J.V.; Pirjola, L.; Timonen, H.J.; Saarikoski, S.; Saukko, E.; et al. Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 7549–7554. [CrossRef]
2. Charron, A.; Polo-Rehn, L.; Besombes, J.-L.; Golly, B.; Buisson, C.; Chanut, H.; Marchand, N.; Guillaud, G.; Jaffrezo, J.-L. Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions. *Atmos. Chem. Phys.* **2019**, *19*, 5187–5207. [CrossRef]
3. Dey, S.; Mehta, N.S. Automobile pollution control using catalysis. *Res. Environ. Sustain.* **2020**, *2*, 100006. [CrossRef]
4. Acres, G.J.K.; Cooper, B.J. Automobile emission control systems. *Platinum Metals Rev.* **1972**, *16*, 74–86.
5. Dey, S.; Dhal, G.C. Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2020**, *3*, 6–24. [CrossRef]
6. Reddy, B.M.; Khan, A. Nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ mixed oxides: Influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria. *Catal. Surv. Asia* **2005**, *9*, 155–171. [CrossRef]
7. Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. *Catal. Today* **1999**, *50*, 285–298. [CrossRef]
8. Heck, R.M.; Farrauto, R.J. Automobile exhaust catalysts. *App. Catal. A Gen.* **2001**, *221*, 443–457. [CrossRef]
9. Kritsanaviparkporn, E.; Baena-Moreno, F.M.; Reina, T.R. Catalytic converters for vehicle exhaust: Fundamental aspects and technology overview for newcomers to the field. *Chemistry* **2021**, *3*, 630–646. [CrossRef]
10. Li, X.; Liu, B.; Zhang, Y.; Wang, J.; Ullah, H.; Zhou, M.; Peng, L.; He, A.; Zhang, X.; Yan, X. Spatial distributions, sources, potential risks of multi-trace metal/metalloids in street dusts from barbian downtown embracing by Xi'an ancient city wall (NW, China). *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2019**, *16*, 2992. [CrossRef]
11. Ash, P.W.; Boyd, D.A.; Hyde, T.I.; Keating, J.L.; Randlshofer, G.; Rothenbacher, K.; Sankar, G.; Schauer, J.J.; Shafer, M.M.; Toner, B.M. Local structure and speciation of platinum in fresh and road-aged North American sourced vehicle emissions catalysts: An X-ray absorption spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 3658–3665. [CrossRef]
12. Aruguete, D.M.; Murayama, M.; Blakney, T.; Winkler, C. Enhanced release of palladium and platinum from catalytic converter materials exposed to ammonia and chloride bearing solutions. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2019**, *21*, 133–144. [CrossRef]
13. Jurkin, D.; Zgorelec, Z.; Rinkovec, J. Concentrations of Pt, Pd and Rh in soil and vegetation: A review. *J. Central Eur. Agric.* **2019**, *20*, 686–699. [CrossRef]
14. Meza-Figueroa, D.; Pedroza-Montero, M.; Barboza-Flores, M.; Navarro-Espinoza, S.; Ruiz-Torres, R.; Robles-Morúa, A.; Romero, F.; Schiavo, B.; González-Grijalva, B.; Acosta-Elias, M. Identification of refractory zirconia from catalytic converters in dust: An emerging pollutant in urban environments. *Sci. Total Environ.* **2021**, *760*, 143384. [CrossRef]
15. Andersson, J.; Antonsson, M.; Eurenus, L.; Olsson, E.; Skoglundh, M. Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle- and synthetic aging correlations. *App. Catal. B Environ.* **2007**, *72*, 71–81. [CrossRef]
16. Giuliano, M.; Ricchiardi, G.; Damin, A.; Sgroi, M.; Nicol, G.; Parussa, F. Thermal ageing effects in a commercial three-way catalyst: Physical characterization of washcoat and active metal evolution. *Int. J. Automot. Technol.* **2020**, *21*, 329–337. [CrossRef]
17. González-Velasco, J.R.; Botas, J.A.; Ferret, R.; González-Marcos, M.P.; Marc, J.-L.; Gutiérrez-Ortiz, M.A. Thermal aging of Pd/Pt/Rh automotive catalysts under a cycled oxidizing-reducing environment. *Catal. Today* **2000**, *59*, 395–402. [CrossRef]
18. López-Granados, M.; Cabello-Galisteo, F.; Mariscal, R.; Alifanti, M.; Gurbani, A.; Fierro, J.L.G.; Fernández-Ruiz, R. Modification of a three-way catalyst washcoat by aging: A study along the longitudinal axis. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 8442–8450. [CrossRef]
19. Neyestanaki, A.K.; Klingstedt, F.; Salmi, T.; Murzin, D.Y. Deactivation of postcombustion catalysts, a review. *Fuel* **2004**, *83*, 395–408. [CrossRef]
20. Ramanathan, K.; Oh, S.H. Modeling and analysis of rapid catalyst aging cycles. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92*, 350–361. [CrossRef]
21. Ruetten, O.; Pischinger, S.; Küpper, C.; Weinowski, R.; Gian, D.; Ignatov, D.; Betton, W.; Bahn, M. Catalyst aging method for future emissions standard requirements. *SAE Int.* **2010**, *2010*, 1–14. [CrossRef]
22. Sabatini, S.; Kil, I.; Hamilton, T.; Wuttke, J.; Rio, L.; Smith, M.; Filipi, Z.; Hoffman, M.; Onori, S. *Characterization of Aging Effect on Three-Way Catalyst Oxygen Storage Dynamics*; SAE Technical Paper No. 2016-01-0971; SAE International: Warrendale, PA, USA, 2016. [CrossRef]
23. Winkler, A.; Ferri, D.; Hauert, R. Influence of aging effects on the conversion efficiency of automotive exhaust gas catalysts. *Catal. Today* **2010**, *155*, 140–146. [CrossRef]
24. Diario Oficial de la Federación (México). PROY-NOM-167-SEMARNAT-2017: Límites máximos permisibles de emisión de contaminantes para los vehículos automotores que circulan en las entidades federativas Ciudad de México, Hidalgo, Estado de México, Morelos, Puebla y Tlaxcala. In *Los Métodos de Prueba Para la Evaluación de Dichos Límites y las Especificaciones de Tecnologías de Información y Hologramas*; 05-09-2017. Available online: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5496105&fecha=05/09/2017 (accessed on 9 December 2021).
25. Vlasov, D.; Kosheleva, N.; Kasimov, N. Spatial distribution and sources of potentially toxic elements in road dust and its PM₁₀ fraction of Moscow megacity. *Sci. Total Environ.* **2021**, *761*, 143267. [CrossRef]
26. Kolli, T.; Lassi, U.; Rahkamaa-Tolonen, K.; Kinnunen, T.; Keiski, R.L. The effect of barium on the catalytic behaviour of fresh and aged Pd-Ba-OSC/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *298*, 65–72. [CrossRef]

27. Grau-Crespo, R.; de Leeuw, N.H.; Hamad, S.; Waghmare, U.V. Phase separation and surface segregation in ceria–zirconia solid solutions. *Proc. R. Soc. A* **2012**, *467*, 1925–1938. [[CrossRef](#)]
28. Christou, S.Y.; García-Rodríguez, S.; Fierro, J.L.G.; Efstathiou, A.M. Deactivation of Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ model three-way catalyst by P, Ca and Zn deposition. *App. Catal. B Environ.* **2012**, *111–112*, 233–245. [[CrossRef](#)]
29. Larese, C.; Galisteo, F.C.; Granados, M.L.; Mariscal, R.; Fierro, J.L.G.; Furió, M.; Ruiz, R.F. Deactivation of real three way catalysts by CePO₄ formation. *App. Catal. B Environ.* **2003**, *40*, 305–317. [[CrossRef](#)]
30. Kosacki, I.; Suzuki, T.; Anderson, H.U.; Colomban, P. Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films. *Solid State Ion.* **2002**, *149*, 99–115. [[CrossRef](#)]
31. Kuhn, M.; Bishop, S.R.; Rupp, J.L.M.; Tuller, H.L. Structural characterization and oxygen nonstoichiometry of ceria-zirconia (Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ}) solid solutions. *Acta Mater.* **2013**, *61*, 4277–4288. [[CrossRef](#)]
32. Bolon, A.M.; Gentleman, M.M.; Clarke, D.R. Raman spectroscopic observations of ferroelastic ewitching in ceria-stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 4478–4482. [[CrossRef](#)]
33. Trovarelli, A.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G. Design better cerium-based oxidation catalysts. *Chemtech* **1997**, *27*. Available online: www.osti.gov/biblio/514757 (accessed on 8 December 2021).
34. Kaindl, R.; Tobbens, D.M.; Haefeker, U. Quantum-mechanical calculations of the Raman spectra of Mg- and Fe-cordierite. *Ame. Mineral.* **2011**, *96*, 1568–1574. [[CrossRef](#)]
35. Bost, N.; Duraipandian, S.; Guimbretière, G.; Poirier, J. Raman spectra of synthetic and natural mullite. *Vib. Spectros.* **2016**, *82*, 50–52. [[CrossRef](#)]
36. McMillan, P.; Piriou, B. The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. *J. Non-Crys. Sol.* **1982**, *53*, 279–298. [[CrossRef](#)]
37. Rüscher, C.H. Phonon spectra of 2:1 mullite in infrared and Raman experiments. *Phys. Chem. Miner.* **1996**, *23*, 50–55. [[CrossRef](#)]
38. Zhang, W.; Li, S.; Bao, H.; Zhao, H.; Ding, Y. Study on the reaction process and mechanism of the system of cordierite with zirconia. *Ceram. Inter.* **2019**, *45*, 5066–5071. [[CrossRef](#)]
39. Duval, D.J.; Risbud, S.H.; Shackelford, J.F. Mullite. In *Ceramic and Glass Materials*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2008; pp. 27–39.
40. Birke, M.; Rauch, U.; Stummeyer, J.; Lorenz, H.; Keilert, B. A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013. *J. Geochem. Explor.* **2018**, *187*, 72–96. [[CrossRef](#)]
41. Hooda, P.S.; Miller, A.; Edwards, A.C. The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Sci. Total Environ.* **2007**, *384*, 384–392. [[CrossRef](#)]
42. Ladonin, D.V. Platinum-Group Elements in soils and street dust of the Southeastern Administrative District of Moscow. *Eurasian Soil Sci.* **2018**, *51*, 268–276. [[CrossRef](#)]
43. Morton-Bermea, O.; Hernández-Álvarez, E.; Ordóñez-Godínez, S.; Beramendi-Orosco, L.E.; Vega-Rodríguez, J.; Amador-Muñoz, O. Increase of the environmental Pt concentration in the metropolitan area of Mexico city associated to the use of automobile catalytic converters. In *Platinum Metals in the Environment*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2015; pp. 257–264.
44. Bocca, B.; Caimi, S.; Smichowski, P.; Gomez, D.; Caroli, S. Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina. *Sci. Total Environ.* **2006**, *358*, 255–264. [[CrossRef](#)]
45. Garza-Galindo, R.; Morton-Bermea, O.; Hernández-Álvarez, E.; Ordoñez-Godínez, S.L.; Amador-Muñoz, O.; Beramendi-Orosco, L.; Retama-Hernández, A.; Miranda, J.; Rosas-Pérez, I. Platinum concentration in PM_{2.5} in the Mexico City Metropolitan Area: Relationship to meteorological conditions. *Hum. Ecol. Risk Assess. Int. J.* **2018**, *26*, 1164–1174. [[CrossRef](#)]
46. Rinkovec, J. Platinum, palladium, and rhodium in airborne particulate matter. *Arch. Ind. Hyg. Toxicol.* **2019**, *70*, 224–231. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Moldovan, M.; Palacios, M.A.; Gomez, M.M.; Morrison, G.; Rauch, S.; McLeod, C.; Ma, R.; Caroli, S.; Alimonti, A.; Petrucci, F.; et al. Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic. *Sci. Total Environ.* **2002**, *296*, 199–208. [[CrossRef](#)]
48. Omrani, M.; Goriaux, M.; Liu, Y.; Martinet, S.; Jean-Soro, L.; Ruban, V. Platinum group elements study in automobile catalysts and exhaust gas samples. *Environ. Pollut.* **2020**, *257*, 113477. [[CrossRef](#)]
49. Palacios, M.A.; Gómez, M.M.; Moldovan, M.; Morrison, G.; Rauch, S.; McLeod, C.; Ma, R.; Laserna, J.; Lucena, P.; Caroli, S.; et al. Platinum-group elements: Quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Sci. Total Environ.* **2000**, *257*, 1–15. [[CrossRef](#)]
50. Wu, D.; Zhang, H. Mechanical stability of monolithic catalysts: Zcattering of washcoat adhesion and failure mechanism of active material. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 14713–14721. [[CrossRef](#)]
51. Hansen, T.W.; De La Riva, A.T.; Challa, S.R.; Datye, A.K. Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or ostwald ripening? *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1720–1730. [[CrossRef](#)]
52. Gallego-Hernandez, A.L.; Meza-Figueroa, D.; Tanori, J.; Acosta-Elias, M.; Gonzalez-Grijalva, B.; Maldonado-Escalante, J.F.; Rochin-Wong, S.; Soto-Puebla, D.; Navarro-Espinoza, S.; Ochoa-Contreras, R.; et al. Identification of inhalable rutile and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) nanoparticles in the atmospheric dust. *Environ. Pollut.* **2020**, *260*, 114006. [[CrossRef](#)]
53. Kurt, O.K.; Ergun, D.; Basaran, N. Can the ceramic industry be a new and hazardous sector for work-related asthma? *Respir. Med.* **2018**, *137*, 176–180. [[CrossRef](#)]

-
54. Maxim, L.D.; Utell, M.J. Review of refractory ceramic fiber (RCF) toxicity, epidemiology and occupational exposure. *Inhal. Toxicol.* **2018**, *30*, 49–71. [[CrossRef](#)]
 55. Costa, L.G.; Cole, T.B.; Coburn, J.; Chang, Y.C.; Dao, K.; Roque, P.J. Neurotoxicity of traffic-related air pollution. *Neurotoxicology* **2017**, *59*, 133–139. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
 56. Sett, R. Responses in plants exposed to dust pollution. *Hortic. Int. J.* **2017**, *1*, 53–56. [[CrossRef](#)]



Identification of refractory zirconia from catalytic converters in dust: An emerging pollutant in urban environments



Diana Meza-Figueroa^{a,1}, Martín Pedroza-Montero^{b,*}, Marcelino Barboza-Flores^{b,1}, Sofia Navarro-Espinoza^c, Rodolfo Ruiz-Torres^c, Agustín Robles-Morúa^d, Francisco Romero^e, Benedetto Schiavo^a, Belem González-Grijalva^a, Mónica Acosta-Elias^b, Abraham Mendoza-Córdova^a

^a Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Rosales y Encinas, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico

^b Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Rosales y Encinas, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico

^c Departamento de Física, Posgrado en Nanotecnología, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico

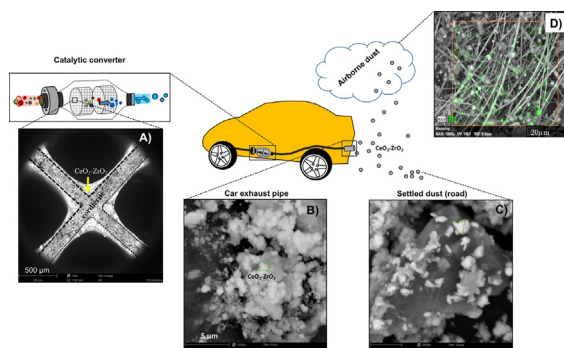
^d Departamento de Recursos Naturales, Instituto Tecnológico de Sonora, Cd. Obregón, Sonora 85370, Mexico

^e Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, Mexico

HIGHLIGHTS

- Inhalable zirconia crystals are emitted by aged catalytic converters.
- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ phase separation occurs after sintering.
- Raman, PL, and TSL allowed the identification of minute zirconia in dust.
- Inhalable refractory zirconia is identified as micro to nanocrystals.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 July 2020

Received in revised form 17 October 2020

Accepted 22 October 2020

Available online 5 November 2020

Editor: Filip M.G. Tack

Keywords:

Inhalable particles
Refractory microcrystals
Vehicle emissions
Catalytic converters
 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ washcoat

ABSTRACT

Using catalytic converters is one of the most effective methods to control vehicle emissions. A washcoat of cerium oxide-zirconia ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) has been used to enhance the performance of the catalytic converter device. To date, the prevalence of this material in the environment has not been assessed. In this study, we present evidence of the existence of inhalable zirconia in urban dust. Samples of the washcoat, exhaust pipe, topsoil, and road dust were analyzed by X-ray fluorescence, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, photoluminescence (PL) spectroscopy, and thermally stimulated luminescence (TSL). The results showed a $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ phase separation after sintering. This causes the emission of ZrO_2 , CeO_2 , and CeZrO_x particles smaller than $1\ \mu\text{m}$, which can likely reach the alveolar macrophages in the lungs. The Ce-Zr content in road dust exceeds geogenic levels, and a significant correlation of 0.87 ($p < 0.05$) reflects a common anthropic source. Chronic exposure to such refractory particles may result in the development of non-occupational respiratory diseases. The inhalable crystalline compounds emitted by vehicles are a significant environmental health hazard, revealing the need for further investigation and assessment of zirconia levels generated by automobiles in urban areas worldwide.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author at: Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Rosales y Encinas, Hermosillo, Sonora 83000, Mexico
E-mail address: martin.pedroza@unison.mx (M. Pedroza-Montero).

¹ D. Meza-Figueroa, M. Pedroza-Montero, and M. Barboza-Flores contributed equally to this work and share the first authorship.

1. Introduction

In urban environments, three-way catalytic converters (TWCCs) represent a potential source of refractory particles. Since their introduction in 1974, catalytic converters in cars have been a determinant factor in eliminating the addition of lead to gasoline and reducing atmospheric pollution in urban areas. A TWCC for petrol engines is composed of a substrate or ceramic monolith with a honeycomb-type structure, which is made of cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). The monolithic surface is coated with a layer of cerium oxide (CeO_2) and zirconium oxide (ZrO_2 or zirconia) to enhance the oxygen storage capacity in the catalytic converters (Palacios et al. 2000). In addition to the CeO_2 – ZrO_2 refractory washcoat, there is a thin layer of active substances made of metallic nanoparticles of platinum, palladium, and/or rhodium (Arughe et al., 2020; Wang and Li 2012). Despite the benefits of catalytic converters, it has been widely documented that their abrasion and wear result in the emission of platinum group (Abdou et al. 2016; Aruguete et al., 2019; Aruguete et al., 2019; Clement et al. 2015) and rare earth elements (Wiseman et al., 2016) into the environment. Reports on Ce–Zr contents in road dust focus on the bulk content but do not identify the crystalline compound (Asheim et al. 2019; Djingova et al. 2003; Kariper et al. 2019; Li et al. 2019; Morera-Gómez et al. 2020; Teran et al. 2020). The characterization of refractory zirconia particles in environmental samples is challenging due to the modified physicochemical properties needed to form the CeO_2 – ZrO_2 washcoat of the catalytic converter. Powder-X-ray diffraction (XRD) is currently the most commonly used technique to identify crystalline compounds, but the effectiveness of this method is limited when the compound of interest occurs in small quantities. Raman spectroscopy, on the other hand, is an effective technique for analyzing the crystal structure of fine particles in composite materials. The characterization of environmental samples is difficult because of their complex chemical composition originating from different sources. To overcome this, we used photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) spectroscopy. The spectra obtained by these two techniques provide an opportunity to determine the characteristic luminescence or optical signature of complex materials, their composition, emission centers, and structural defects. In this study, we applied a high-sensitivity method to investigate localized charge trapping levels or defect traps associated with thermally stimulated luminescence (TSL) (Bos 2017). TSL has been used to date geological materials such as sediments, and examine the presence of impurities and crystalline defects in rocks (McKeever 1988). The refractory phases emitted by catalytic converters are incorporated into urban dust in trace quantities, in particular zirconia crystals, and therefore identifying them requires the application of the techniques described above.

Determining the prevalence of refractory particles emitted by TWCC in the environment is relevant to public health. Lung diseases caused by inorganic agents as a result of occupational exposure occur mainly in the mining and ceramics industries (Kurt et al. 2018; Maxim and Utell 2018; Utell and Maxim 2018). Mesothelioma and silicosis are well-documented diseases, and are triggered by the chronic inhalation of asbestos and silica dust, respectively. Such respiratory diseases are of concern because they have limited therapeutic prospects. Due to the low bio-solubility of these particles, the alveolar macrophages are destroyed, releasing enzymes and oxidizing radicals. This leads to the further release of inflammatory and fibrotic cytokines, causing lung tissue damage (Scalia-Carneiro et al. 2020). An example of this process is pulmonary fibrosis associated with occupational exposure to zirconium oxide (Bartter et al. 1991). The indirect toxicity of ZrO_2 dust in human bronchial epithelial cells, by inducing pathway molecules responsible for oxidative stress and inflammatory processes, was also documented by Helmig et al. (2014).

The objectives of this study are: (i) to attempt to detect zirconia present in used catalytic converters, pipe exhausts, and environmental dust samples; (ii) to characterize the crystalline structure, morphology,

and size of the zirconia crystals in urban dust; and (iii) to identify the source and spatial distribution of Zr in dust in a municipal setting.

2. Materials and methods

2.1. Site description

Hermosillo is a city located in the Sonoran Desert, northwest Mexico (Fig. 1A). The climate is desertic with an annual mean temperature of 24.9 °C, and a maximum of 49.5 °C during summer (July–August, Navarro-Estupiñan et al. 2018). Hermosillo has a population of 884,273 (INEGI, 2015) with a growth rate of 3% per year, which is higher than the annual state and national averages (Lara-Valencia et al. 2012). The city has an impervious cover of 60%—higher than cities in arid climates in the United States, such as Las Vegas, Nevada (40%), and Phoenix, Arizona (45%), as reported by Myint et al. (2015). Previous studies on air quality in Hermosillo have shown high levels of suspended particulate matter (Meza-Figueroa et al. 2016, 2020) and a higher incidence of respiratory disease (Mendoza-Mendoza et al. 2001; Ortega-Rosas et al. 2019). Additionally, Ballesteros-Vásquez et al. (2019) documented a higher risk of Type 2 diabetes and cardiovascular disease in children, likely due to air pollution in Hermosillo. Despite the obvious challenges with air pollution related to traffic, the city lacks a vehicular emission control program, and as a result, vehicles circulate without verifying the effective operation of catalytic converters.

2.2. Sampling, sample preparation, total Ce—Zr analysis

Road dust ($n = 125$) was collected in high- and low-traffic areas (Fig. 1B). The local geochemical background was obtained from topsoil samples ($n = 7$) from peri-urban sites, non-impacted by traffic. Road dust samples were collected within an area of 2 m² using a polyethylene brush, tray, and bags according to the procedures explained in the United States Environmental Protection Agency (US EPA) AP-42 (Compilation of Air Emissions Factors) Appendix C.1 (Procedures for sampling surface/bulk dust loading) (USEPA 2003). Soil samples were collected up to a depth of 5 cm after scraping the surface. Topsoil and road dust samples were placed in plastic bags, labeled, dried overnight at 35 °C and further sieved through #635 mesh. The sieved particles were smaller than 20 μm aerodynamic diameter, are likely suspended by wind, and also contained smaller grain size particles that can be breathed in (King-Se et al. 2010).

Samples corresponding to the refractory cover or washcoat of the ceramic substrate were obtained by opening a used catalytic converter (Supplementary Material S1A). The ceramic monolith showed different levels of damage; the external part closer to the exit of combustion gases in the direction of the pipe exhaust contained visible amounts of loose material from the washcoat (Supplementary Material S1B and C). Dust samples were directly obtained from the deteriorated cover of the monolith, and were collected by lightly scraping the substrate with a stainless needle to obtain a 0.1 mg sample. These samples were not pulverized and were not subjected to further treatment. Car exhaust pipe dust was obtained by gently sweeping the material with a small brush, and the sample was stored in a sterilized vial.

The total Zr content of the sieved particles that were < 20 μm, obtained from 125 road dust samples, was determined using a portable X-ray fluorescence (PXRF) Niton FXL analyzer by ThermoScientific Inc. (MA, USA). PXRF analyses were performed according to the procedures described in US EPA Method 6200.

2.3. Quality control

Three measures were implemented to ensure quality control and precision of PXRF measurements. First, we used a certified analytical blank of silicon dioxide to look for potential equipment noise, and values for Zr and Ce in the blank were found to be below detection

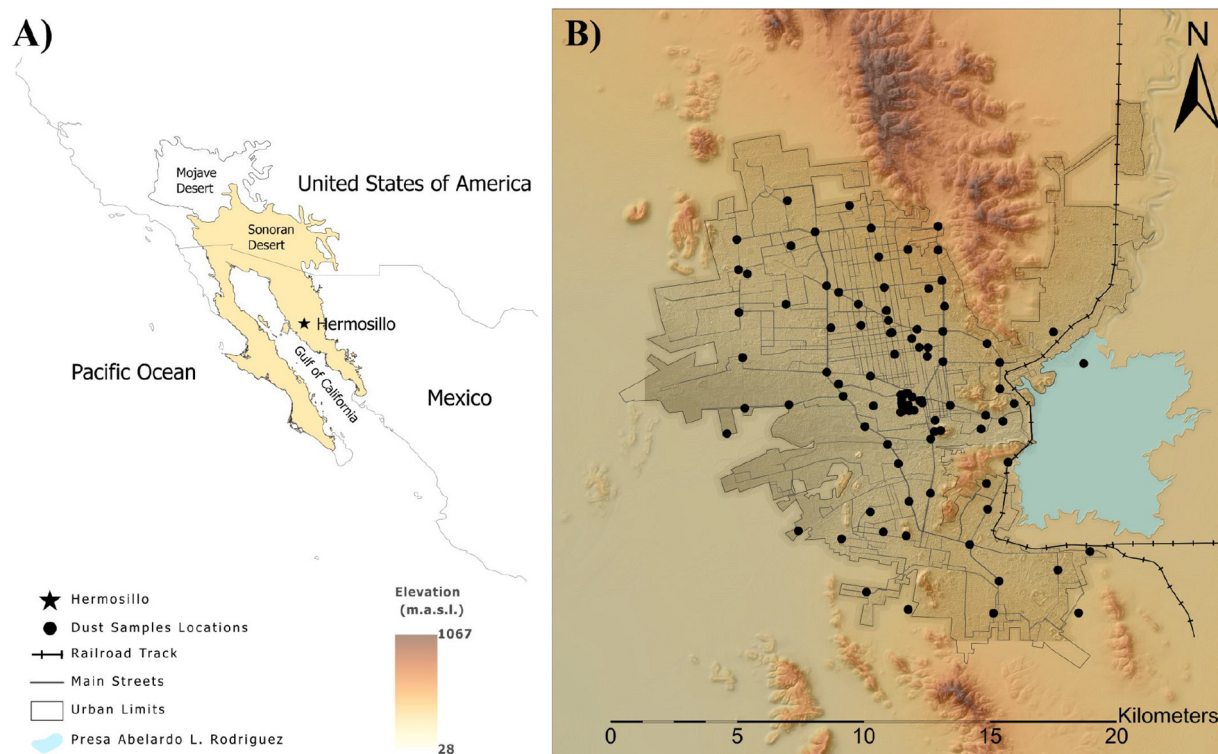


Fig. 1. A) Study site is located within the Sonoran Desert; and B) location of sampling points and prominent features in Hermosillo, Mexico.

limits. Second, the accuracy (%) and precision (relative standard deviation %) were obtained after analysis of the National Institute of Standards and Technology's Standard Reference Materials (SRMs) 2709 and 2710a. Each standard material was measured seven times at 60 s using the TestAll mode. The average value for each analyzed element was compared to the values contained in the standards. Certified Zr values contained in the standards are: $160 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (SRM 2709) and $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (SRM 2710a). We obtained an average Zr value of $144 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $230 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for SRM 2709 and SRM 2710a, respectively. These results represent an accuracy level of 90% to 116%. According to US EPA Method 6200, acceptable accuracy should be within the range of 80% to 120%. The PXRF detection limit for Zr was $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Third, as the Ce content analyzed by PXRF was below the detection limit, we sent road dust ($n = 19$) and topsoil ($n = 7$) samples for Ce–Zr analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) at the ALS-CHEMEX laboratory in Toronto, Canada. The obtained results for Zr agreed within a 97% confidence level with our results obtained by PXRF.

2.4. Zirconia identification and particle size

Untreated samples were studied using scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM–EDS). Particle size, morphology, and semi-quantitative analyses of catalytic converter-derived compounds in the dust were obtained using a scanning electron microscope (Thermo Fisher Scientific Phenom ProX desktop, MA, USA), and a cubic zirconia solid standard (ASTIMEX MINM25-53 Serial 1A) was used to check the Raman and SEM instrument performance.

Samples were treated for mineral identification by PL and Raman spectroscopy and TSL. The treatment, to eliminate carbonates and hydrated mineral phases that may cause interference, consists of a partial digestion of road dust samples with aqua regia at 40°C for 5 h. After acid evaporation, the samples were dried in a furnace at 400°C for 3 h. Zirconia was identified using four different techniques—XRD, PL spectroscopy, Raman spectroscopy, and TSL at the University of Sonora. Mineralogy assessment was conducted using powder-XRD (Bruker D8

Advance) equipment with a Cu-radiation source (40 kV/35 mA). Samples from Astimex Standards, dust material from the refractory cover of the ceramic monolith from a used TWCC, and road dust were analyzed by Micro Raman spectroscopy. The Raman spectra of the samples were acquired using a Raman confocal microspectrometer (Witec, alpha300 RA, Ulm, Germany) using a frequency-doubled Nd:YAG laser excitation of 532 nm (CW), and focused through a $100\times$ objective with a numerical aperture of 0.9. The spot size and power of the laser on the surface were $1 \mu\text{m}$ and 10 mW, respectively. A 600 groove/mm diffraction grating allowed a spectral resolution of 3 cm^{-1} . The environmental samples were prepared by resuspension in pure water, and then they were placed on a calcium fluoride substrate (CaF_2 , $13 \text{ mm } \varnothing \times 1.0 \text{ mm}$, Crystan Ltd., UK) slide for 2 h drying at room temperature in a desiccator. Raman analysis was performed in at least 3 points of the sample to calculate the average spectrum. All the measurements were carried out with 10 s accumulation time to obtain a better signal-to-noise ratio. The silicon band at 520 cm^{-1} was used to calibrate the Raman confocal microspectrometer, and the built-in software WITec Suite FIVE removed the background and processed the Raman peaks.

The identification of zirconia in the dust and the refractory cover from the catalytic converter was conducted using PL spectroscopy and TSL. Dust samples (0.0534 g for 2ES-33 and 0.0537 g for ES-26) were weighed to form pellet shapes at 500 Psi for 30 min. Irradiation was performed with a $\text{Ri}\text{s}\text{o}^{\text{90}}\text{Sr-}^{\text{90}}\text{Y}$ source (dose rate 0.085 Gy/s). TSL readouts were performed with a $\text{Ri}\text{s}\text{o}^{\text{TSL/OSL-DA-20}}$ reader. The samples were exposed to β radiation in the dose ranges of 0.08 to 20.25 Gy and 24.3 to 1555.26 Gy. The TSL curves of the non-sensitized samples showed wide band shapes with main components peaking at around 95°C and 145°C .

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the CeO_2 – ZrO_2 washcoat of a catalytic converter

Nanostructured CeO_2 has been used for oxygen storage in TWCCs for years (Djuricic and Pickering 2002). Because of the high temperatures

reached during catalyst operation, crystal growth occurs, causing a reduction in the specific surface area of nanostructured CeO_2 , with a subsequent decline in the operating life of the catalytic converter. This process of recrystallization is known as sintering. In the past decade, ZrO_2 has been incorporated into CeO_2 to form a solid solution (washcoat) to improve the performance of the device by increasing the resistance of CeO_2 to sintering (Grau-Crespo et al. 2011). The semi-quantitative assessment of the SEM-EDS used on a sample of the loose CeO_2 - ZrO_2 washcoat of the honeycomb monolith from the TWCC is shown in Supplementary Material S1. CeO_2 - ZrO_2 appears as nano- to microparticles clustered in agglomerates less than $1 \mu\text{m}$. The presence of microcrystals is evidence of the sintering process in the used catalytic converter. Zr mostly occurs with Y and Ce. The presence of Al, Si, and O could be related to the presence of a cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) monolith or substrate. Grau-Crespo et al. (2011) reported that phase separation of Ce-Zr solid solution can occur in TWCCs due to high temperatures. In this study, we found that the intensity signal of Ce is lower than that of Zr, possibly because of the thermodynamically metastable solid solution forming the washcoat. The presence of loose microcrystalline agglomerates of Zr-enriched particles is relevant because of their potential emission through the vehicle pipe exhaust into the environment.

Fig. 2 shows the identification of cubic zirconia by Raman spectroscopy. The sample from the pipe exhaust was not analyzed because of severe disturbance by fluorescence, possibly due to the widespread presence of Fe-oxides (Supplementary Material S2). The Raman spectra of the ZrO_2 crystal exhibited three structural phases: monoclinic (m, space group C_{2h}^5) stable at room temperature, tetragonal (t, space group D_{4h}^{19}), and cubic (c, space group O_h^F) formed at high temperatures in the ranges of 1152 to 2377 °C and 2377 to 2827 °C, respectively. Under specific thermodynamic conditions, the cubic fluorite structure can be achieved, and it is stable at room temperature with the addition of cations with different valences and radii sizes, such as Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Sm^{3+} , and Ce^{4+} (Fujimori et al. 1998; Gazzoli et al. 2007; Ghosh et al. 2006; Lange et al. 2010; Vinodkumar et al. 2015). Fig. 2 shows the Raman signal from Astimex for ZrO_2 , the TWCC, and the environmental urban dust samples. Fig. 2A shows the Astimex reference crystal with dominant peaks related to cubic zirconia at 153 cm^{-1} , 578 cm^{-1} , and 617 cm^{-1} , plus an additional narrow band centered at 98 cm^{-1} from monoclinic zirconia, and a peak at 257 cm^{-1} from tetragonal zirconia. The main peaks located at 153 cm^{-1} (originating from $A_{1g} + 4E_g$) and 617 cm^{-1} (due to the F_{2g} symmetry species) are distinctive for this material. All these peaks are in strong agreement with previously reported characterizations of ZrO_2 (Basahel et al. 2015; Cai et al. 1995). The F_{2g} zone-center optical mode in ZrO_2 is very sensitive to doping. The introduction of strange ions alters the crystalline field and breaks the crystal symmetry, producing disorder-induced contributions of Brillouin zone points that are different from the ordered crystal (Cai et al. 1995). The preparation of the Astimex crystal integrates traces of different ions. The detailed chemical analysis of the Astimex crystal using SEM and EDS is presented in Supplementary Material S3. In our study, when Zr^{4+} ions replace Ce^{3+} ions, oxygen vacancies disturb the former oxygen sublattice. This change is demonstrated in Fig. 2B, where the F_{2g} of ZrO_2 (O—Zr—O stretching at 625 cm^{-1}) slightly broadens and displaces to higher Raman shifts, indicating an increase in the crystal disorder. In addition, the presence of the CeZrO_x crystalline solution is indicated by the peaks at 240 cm^{-1} and 439 cm^{-1} , and may be ascribed to the B_{1g} and E_g modes. These vibrational modes are the F_{2g} split of CeO_2 crystals (O—Ce—O stretching at 465 cm^{-1}) with large (>20% mol) Zr doping concentrations (Filtschew et al. 2016; Kuhn et al. 2013; Li et al. 2009). The presence of cordierite and ceramic monolith support in the TWCC accounted for two prominent peaks located at 240 cm^{-1} and 310 cm^{-1} . Both peaks were superimposed with CeZrO_x and CeO_2 peaks, revealing partial integration with the cordierite ceramic. Furthermore, the monoclinic and cubic zirconia phases persisted, but the increasing broadband centered at 617 cm^{-1} disclosed an oxygen

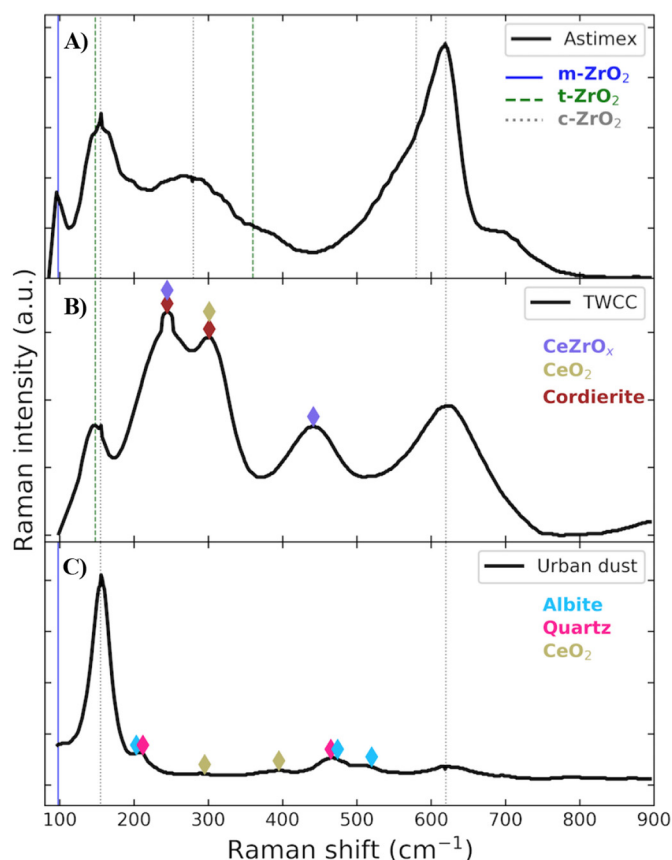


Fig. 2. Raman spectra for (A) cubic zirconia from standard ASTIMEX; (B) refractory washcoat of a three-way catalytic converter, and (C) urban dust (sample 2ES-33).

vacancy structure (Kovacevic et al. 2014). Fig. 2C indicates the environmental dust sample and the results from the natural composition of the expelled material from the TWCC and the existing road dust. In this sample, the ZrO_2 and CeO_2 crystals are present but are fully disconnected in terms of the location of peaks. This finding implies that a separation of crystal phases occurred, resulting in very small amounts of CeZrO_x . The conditions needed to divide the metastable CeZrO_x into rich CeO_2 and rich ZrO_2 crystals are very close to the operation parameters of TWCCs in modern cars, where temperatures can reach up to 1100 °C. This process was demonstrated by Grau-Crespo et al. (2011), using computational simulation to explain the rearrangement of the cations in the CeZrO_x matrix, and their later separation into ceria and zirconia. In addition, the characteristic Raman peaks of albite and quartz indicate environmental influences on the road dust samples. Resuspension of the fine particles of the TWCC refractory material could lead to both accumulation and enhancement of the cubic zirconia in the inhalable air.

Supplementary Material S4 depicts the TSL glow curve of the CeO_2 - ZrO_2 catalytic converter monolith after room temperature β -ray irradiation at low and high doses in the range of 0.80 to 1638.40 Gy, in order to illustrate the characteristics of the CeO_2 - ZrO_2 TSL glow curve shape. It is evident that the TSL peak intensities increase as the radiation dose increases. The TSL glow structure is composed of two distinct regions in the 50–150 and 150–300 °C temperature ranges, with main peaks around 105 and 205 °C, respectively. It is important to mention that the TSL glow curve of the sol-gel synthesized CeO_2 - ZrO_2 system has previously been measured after exposure to UV and gamma radiation (Rubio-Rosas et al. 2007). A TSL broad glow curve in the 30–250 °C range, with a high-intensity peak at 150 °C was found in the sol-gel synthesized CeO_2 - ZrO_2 system exposed to gamma radiation. Irradiation with UV light produced a TSL glow curve composed of two peaks around

65 and 140 °C. The TSL curve shapes and intensities obtained after UV and gamma irradiation were found to depend on ceria concentration.

Therefore, we can infer that the TSL glow curve structure in the 50–150 °C first region shown in Supplementary Material S4 corresponds to the CeO₂–ZrO₂ catalytic converter. The second region around 150–300 °C may be attributed to the TSL glow structure of cordierite (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), as cordierite of meteorite origin shows a characteristic TSL peak around 200 °C (Sears and Mills 1974). The fabrication of catalytic converters utilizes a ceramic cordierite substrate with a CeO₂–ZrO₂ refractory cover. Consequently, the TSL glow curve illustrated in Supplementary Material S4 indicates the presence of ceria/zirconia (low-temperature TSL peaks) and cordierite (high-temperature TSL peaks) components, obtained through the dust extracted from the catalytic converter monolith (Sample CM).

Excitation and PL spectroscopy may provide additional evidence of the presence of the CeO₂–ZrO₂ system of the examined catalytic converter. Fig. 3A shows the excitation and PL spectra of the cordierite/CeO₂–ZrO₂ sample, depicting a broad 225–500 nm (maximum at 368 nm) excitation band and a 300–700 nm (maximum at 440 nm) emission band. Fig. 3B displays a contour excitation–emission plot for a complete overview (Sample CM). Analogous excitation and emission

spectra were obtained for a CeO₂–ZrO₂ refractory cover dust sample (Sample CM –1), extracted from the catalytic converter shown in Fig. 3C and D.

Fig. 3E and F illustrate the excitation and emission spectra of a dust sample collected from an automobile exhaust pipe (Sample EC). The automobile was equipped with a catalytic converter of the same type and brand used to obtain the spectra illustrated in Fig. 3A and B. The spectra depicted in Fig. 3E and F are very similar to the spectra indicated in Fig. 3A and B. The maximum excitation and emission bands are located at 368 and 434 nm, respectively, showing a common compound origin and the same luminescent centers or defects responsible for the observed excitation and emission spectra. Zr-enriched particles were found as nano- to micro-agglomerates in the dust extracted from the exhaust pipe, as indicated by the SEM and EDS data illustrated in Fig. 4. However, Ce traces were not detected, thus confirming the phase separation of the CeO₂–ZrO₂ solid solution after the operation of the catalytic converter, as previously identified by Raman spectroscopy. In this way, zirconia (ZrO₂) and Ce-compounds are emitted to the environment as separate species materials.

The excitation and emission spectra described previously coincide with those obtained from the combustion-synthesized CeZrO₂

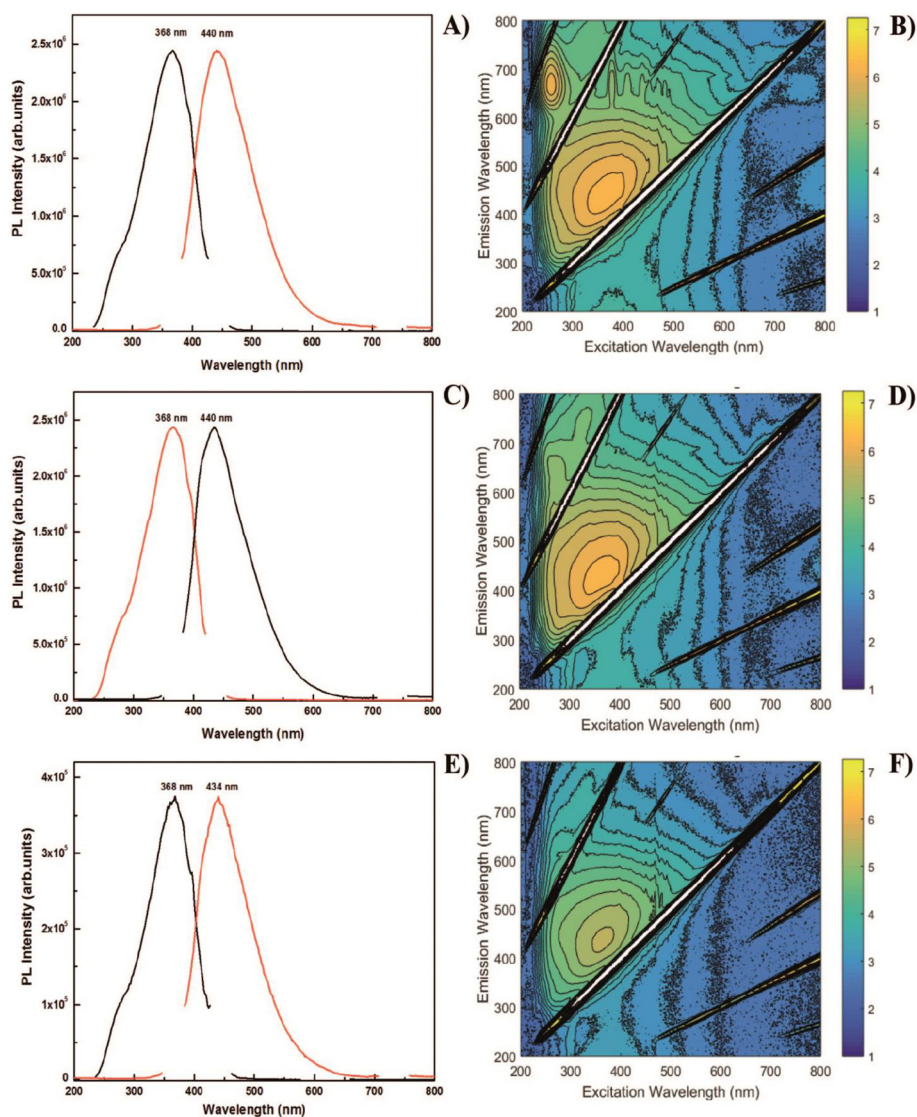


Fig. 3. Excitation and emission spectra and contour plots for cordierite/ZrO₂–CeO₂ samples: A) extracted from automobile converter and B) contour plot; C) extracted from the refractory cover of automobile converter and D) contour plot; E) extracted from automobile exhaust pipe and F) contour plot. (See text for detailed information).

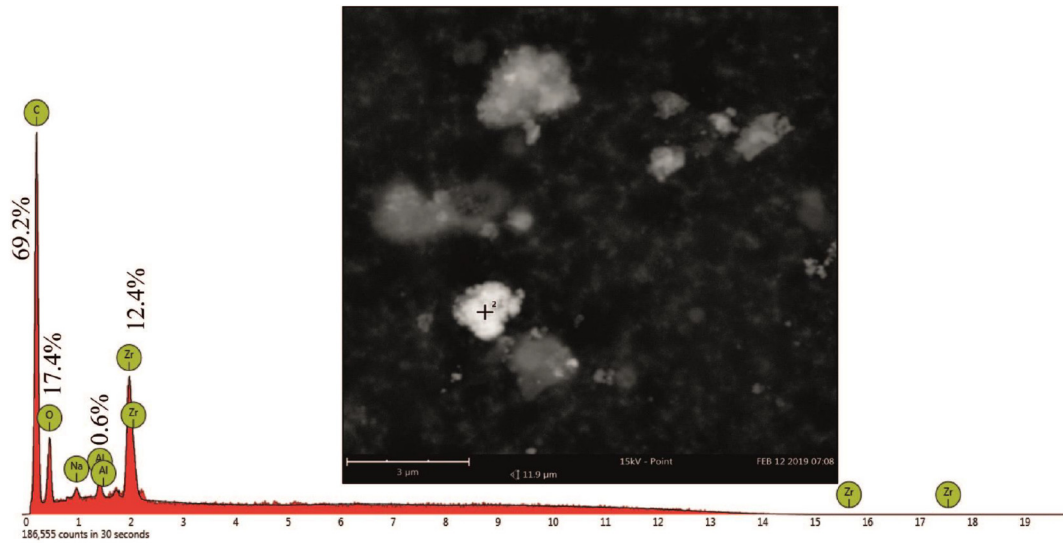


Fig. 4. SEM image and EDS analysis of agglomerated particles related to car pipe exhaust dust.

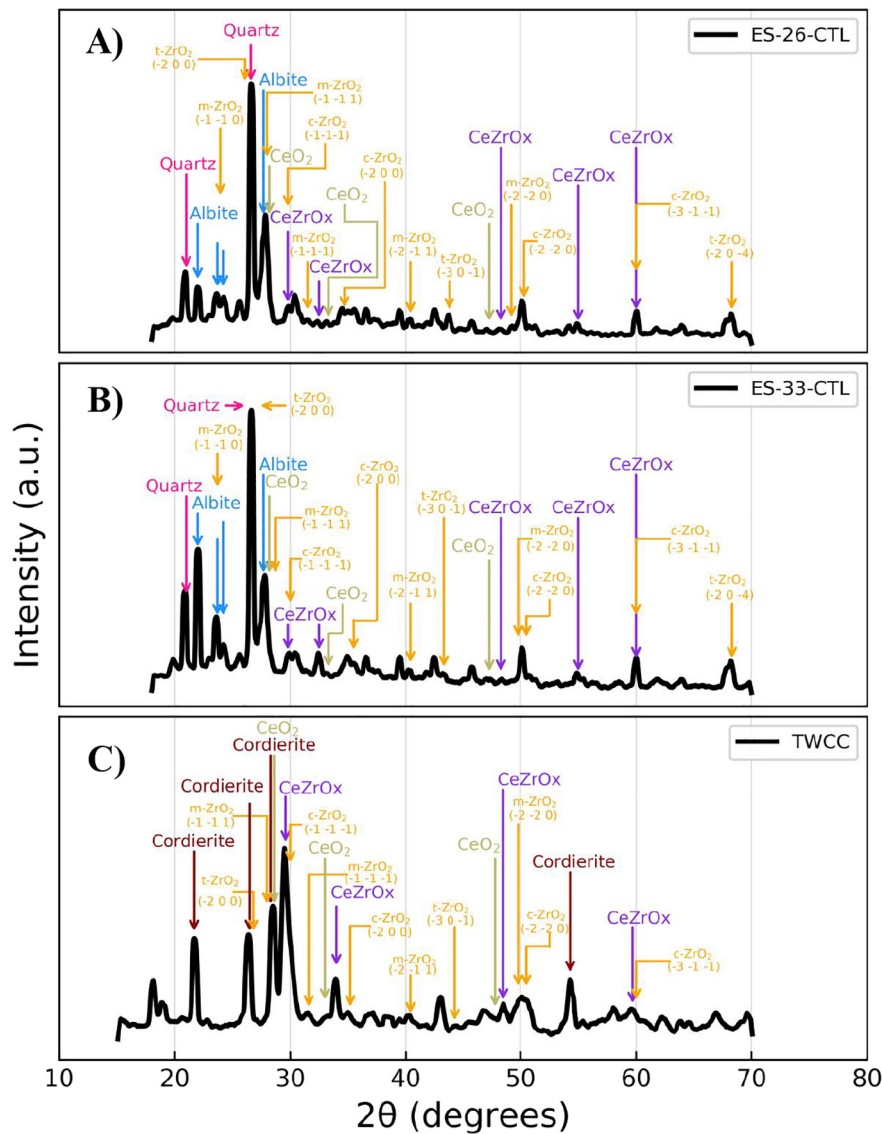


Fig. 5. XRD patterns for minerals in dust samples A) ES-26, B) ES-33, and C) TWCC. Different colors indicate different crystals. The ZrO_2 polymorphic forms, with orange legends, have been designated as m-, t-, and c- for monoclinic, tetragonal, and cubic phases, respectively.

phosphor that displays a broad excitation band peaked at 396 nm, and an emission band centered at 447 nm, with emission intensities increasing with cerium concentration (Tiwari et al. 2016). The Ce ions play the role of activators in various host matrices including sulfates, phosphates, borates, and crystalline oxides, giving rise to intense luminescence at different emission wavelengths, depending on the host and concentration of the doping elements (Cooke et al. 2006; Yan et al. 2005). The excitation band may be due to the charge transfer of electrons from the 2p orbital of O²⁻ to the 4f orbital of Ce ions. The emission band is attributed to the electron transition from the 5d lowest energy level of Ce ions to the ²F_{5/2} to ²F_{7/2} manifolds split by spin-orbit coupling (Tiwari et al. 2016).

The investigated cordierite/CeO₂-ZrO₂ system acts as a rather complex 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂-ZrO₂ host, in which the Ce ions participate as radiative luminescent centers. The crystal field of the host affects the emission wavelength and intensity by inducing splitting of the d-orbitals, producing emission from more than one energy level, as depicted in Fig. 3. The slight differences in the spectral responses related to the ZrO₂:Ce³⁺ phosphor may be due to the crystal field strength caused by the cordierite/CeO₂-ZrO₂ system compared to the synthetic CeO₂-ZrO₂ system (Tiwari et al. 2016).

The thermoluminescence emission of the cordierite/CeO₂-ZrO₂ was triggered by thermal stimulation of a previously irradiated specimen by beta-Ray radiation. The radiation exposure creates electron hole pairs, which travel into the conduction band (electrons) or valence band (holes), eventually being trapped by existing localized trapping levels inside the band gap of the irradiated sample. Some of the trapping levels are inherently present in the material, such as lattice defects, oxygen vacancies, Zr vacancies, or interstitials caused by doping components. It is known that the visible emission from ZrO₂ is related to localized defect levels within the energy band gap (Ahemen et al. 2020). These defects are capable of trapping charge carriers (electrons and holes) produced after beta irradiation, causing filled or partially localized trapping levels inside the ZrO₂ band gap (5.87 eV) (Ahemen and Dejene 2018). The Ce³⁺ doping enhances the formation of defects, increasing the number of trapped charge carriers and consequently giving rise to the TSL emission after heating of the sample through a radiative recombination of the de-trapped charge carriers with Ce³⁺-related or Zr defects. It is important to note that TSL is a very sensitive technique; it may detect trapping centers or defect densities at levels of 10⁷ cm⁻³, compared to optical absorption spectroscopy or electron paramagnetic

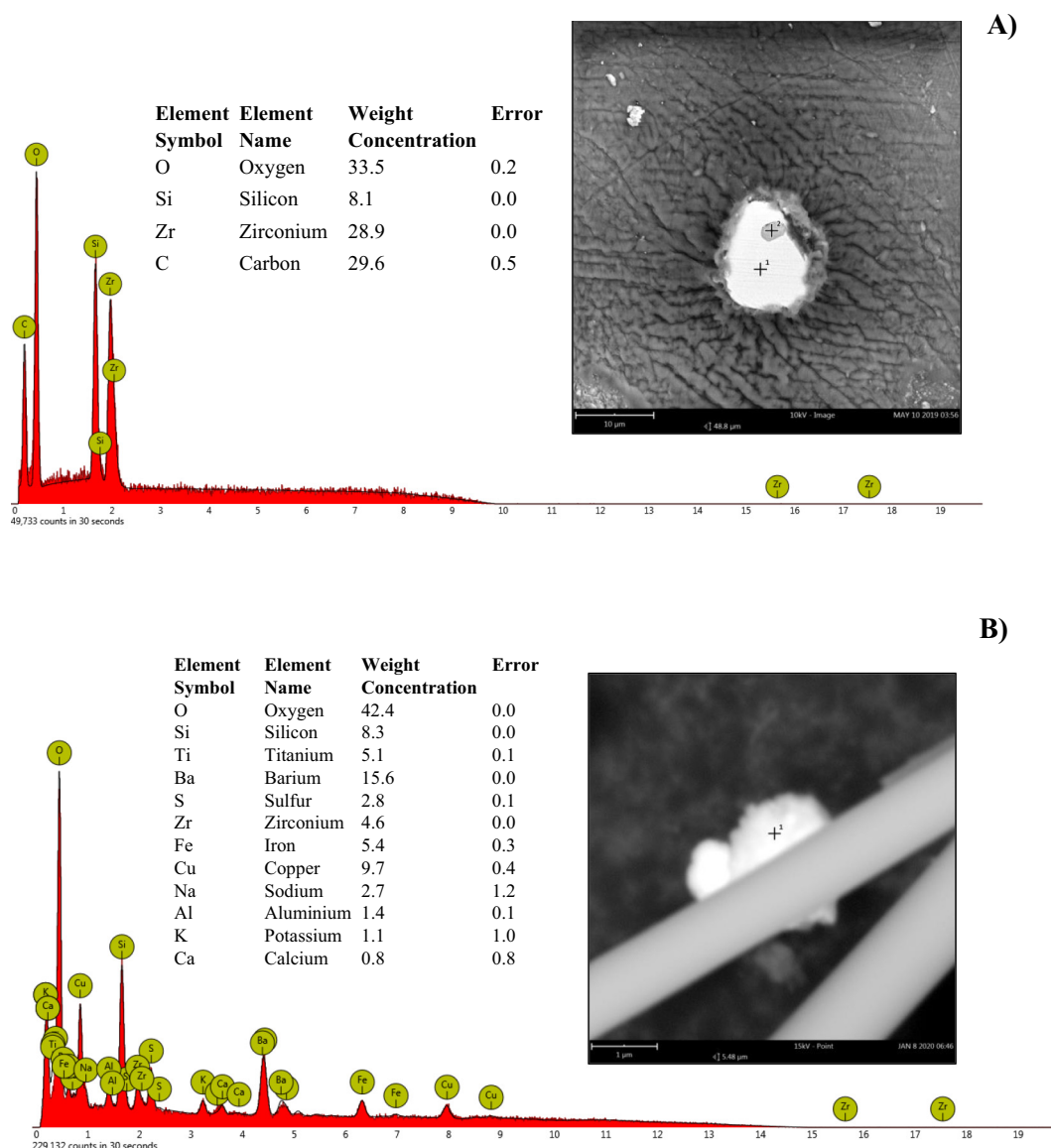


Fig. 6. SEM image and EDS analysis of (A) particles related to urban dust and (B) agglomerated particles in suspended dust.

resonance techniques, which require defect densities higher than 10^{12} cm^{-3} (Bos 2017).

3.2. Source apportionment of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ in urban dust

The XRD structural characterization indexed with the respective principal crystallographic planes is shown in Fig. 5. Dust collected from urban surfaces is shown in Fig. 5A and B (Samples ES-26 and 2ES-33). Because of the treatment applied to the samples to remove carbonates, organic matter, and oxides, the major detected mineral phases are quartz and albite (COD 9012600 and COD 9009663). The XRD pattern of dust extracted from the used TWCC (Fig. 5C) shows the presence of cordierite (COD 9005801), CeZrO_x (COD 1540416), and CeO_2 (COD 4343161), and this is in agreement with the Raman, TSL, and SEM-EDS results. This confirms the presence of a solid solution of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, but also the separated phases of CeO_2 and ZrO_2 . Reported patterns for monoclinic, cubic, and tetragonal zirconia (COD 2300296, COD 9009051, and COD 2101234) are included as references. In the three samples, the presence of ZrO_2 is accounted for mostly in tetragonal polymorphs for urban dust, and cubic polymorphs for the TWCC sample. Both tetragonal and cubic polymorphs with characteristic crystallographic planes (-200) and $(-1-1-1)$, respectively. The CeO_2 and ZrO_2 crystals are well integrated with the internal structure of TWCCs made of cordierite, as shown in Fig. 5C. The crystalline solution of CeZrO_x promotes the formation of amorphous domains, which are also detected in broad bands in the Raman spectra. It may reduce the crystallinity but help to reach a thermodynamically stable system (Reddy et al. 2005). The effect of this sintering process reduces the crystallinity index even for nanoparticles. The crystallinity index was computed for samples using XRD, and the TWCC was in the range of 72% to 87%. Furthermore, the size of crystals obtained from XRD data for ZrO_2 , CeO_2 , and CeZrO_x was approximately 10–30 nm, with CeZrO_x being the largest crystal in this group. The evolution of nano-sintering inside TWCCs along with the mineralogical transformations induced by normal operation and later incorporation into environmental dust are complex and is beyond the scope of this characterization. Further research on this is needed. SEM-EDS analysis of the dust samples (Fig. 5A and B) shows the presence of microcrystalline Zr materials with and without Ce. Agglomerates also contain elements commonly used as geochemical tracers for vehicular emissions (Ba, S, Fe, Cu) as well as elements characteristic of mineral dust, most likely of natural origin (Si, Al, K, Ca) and possibly related to quartz and aluminum silicates such as plagioclase-albite (Fig. 6A and B).

The high sensitivity of the PL spectroscopy and TSL techniques allowed us to trace minute amounts of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ integrated with road dust randomly around the city of Hermosillo, presumably originating from automobile catalytic converters wearing off, increasing the presence of environmental $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Fig. 7A and B depict the TSL glow curves of two dust samples, ES-26 and 2ES-33, as a function of β -irradiation dose. The irradiation dose exposure varied from an extremely low dose of Gy (0.08 Gy) to 1555.26 Gy, and the TSL intensity evidently improved as the dose increased. The TSL glow curve of the road dust sample shown in Fig. 7 resembles the TSL glow curve of the cordierite/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ sample extracted from a catalytic converter monolith presented before, except for an additional glow peak component around 150 °C, which may be due to the presence of environmental materials, as suggested by the EDS elemental composition findings shown in Fig. 6A and B.

3.3. Zr distribution in dust

Zr bulk content in urban dust has been reported in several studies; however, the origin of the element is commonly assumed to be geogenic (Apeageyi et al. 2011; Morera-Gómez et al. 2020; Rani et al. 2019), with a few studies attributing Zr to industrial sources (Mathur et al. 2016) and few references to traffic sources (Asheim et al. 2019;

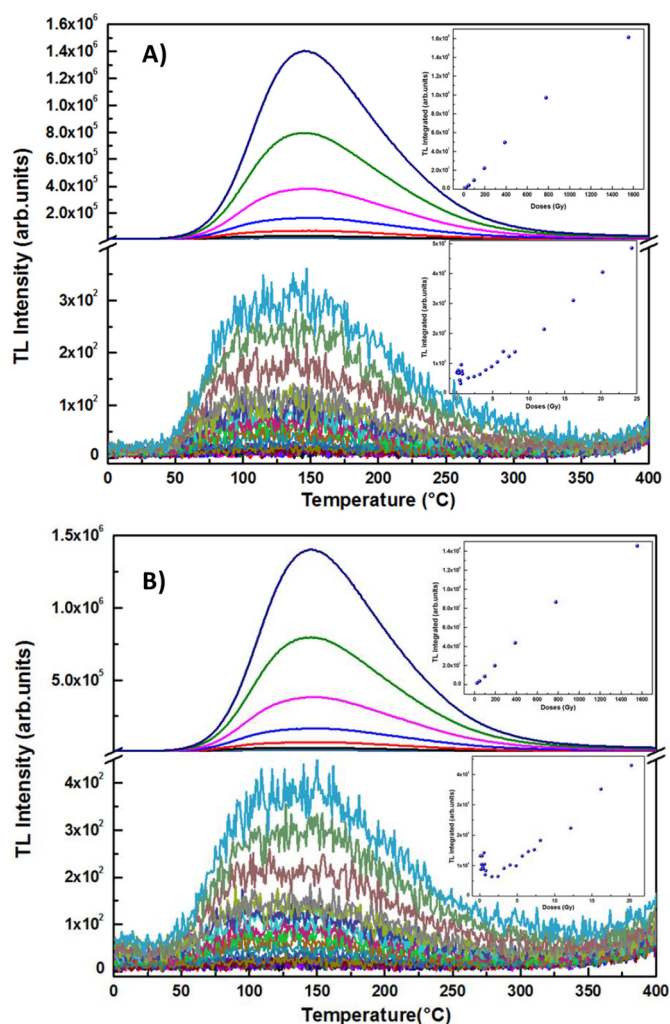


Fig. 7. (A) TSL glow curve of ES-26 road dust sample after β -irradiation from 0.08–20.25 Gy (upper curve) and from 24.3–1555.26 Gy (lower curve), (B) TSL glow curves of 2ES-33 road dust sample after β -irradiation from 0.08–24.3 Gy (upper curve) and 24.3–1555.26 Gy (lower curve). The inset displays the integrated TSL versus irradiation dose exposure.

Kariper et al. 2019; Lyubomirova et al. 2011). Zr distribution in the environment may be understudied because of the known insolubility of Zr compounds, thereby considered as a non-hazardous metal in the environment. However, the toxicity of Zr compounds could be related to its refractory properties if it occurs in the environment as an inhalable particle size. Particles smaller than $2.5 \mu\text{m}$ can reach the deepest part of the lungs, causing the generation of reactive oxygen species (ROS) by the alveolar macrophage and subsequent tissue damage. In this study, Zr particles derived from the TWCC showed sizes smaller than $1 \mu\text{m}$. We used the bulk Zr content in road dust to compare with research conducted at other sites. Supplementary Material S5 shows a summary of Zr and Ce concentrations in road dust reported worldwide, with most studies performed in Asia. Data vary, and there is no apparent connection with the population size of the city. Road dust collected in Cienfuegos, Cuba (Morera-Gómez et al. 2020) showed a Zr-enrichment factor below 0.5, thus representing a typical crustal origin. Kariper et al. (2019) conducted a study on sweeper dust samples in Konya, Turkey. Their results showed that harmful metals were restricted to highways within an industrial zone. Data from several cities in Slovenia showed no enrichment in Zr and Ce when compared to the local geochemical background (Teran et al. 2020). Apeageyi et al. (2011) found Zr in road dust from higher traffic areas and functional

busy roads. Asheim et al. (2019) sampled a heavily trafficked road in the sub-Arctic region of Norway (daily average passing vehicles of 30,000). Zr and Ce contents increased from non-studded to studded tire season. The highest reported values correspond to this study, exceeding the geochemical background obtained from uncontaminated local soils (Supplementary Material S5). Hermosillo lacks a vehicular emissions verification program. Currently, most vehicle owners never change the catalytic converter, and the continuous abrasion can promote the emission of the washcoat materials. The dispersion of Zr and Ce levels in urban dust reported in Supplementary Material S5 could be related to the absence of air quality guidelines. In many countries, urban areas that do not meet federal air quality standards for pollutants require vehicle emission testing. The elimination of leaded fuels and catalytic converters are the most efficient methods to improve air quality. Aged catalysts may release a large amount of exhaust gases and platinum group elements (PGEs). In this way, if a vehicle does not pass the testing, the TWCC must be replaced. Because the TWCC processes all exhaust leaving the engine, if an aged device is not replaced, the washcoat could be emitted into the environment in the form of refractory ZrO_2 (zirconia) and CeO_2 particles.

The spatial distribution of the total Zr content in road dust is shown in Fig. 8A. The highest values seem to be spatially related to main roads; however, values exceeding the local soil geochemical background are evenly distributed within the urban area due to dust dispersion. Fig. 8B shows the distribution of Ce—Zr in road dust and local soils. Road dust, showed a significant positive correlation of 0.87 ($p < 0.05$) for Ce—Zr, indicating a possible common source. Locally, no industrial activity is emitting Zr or Ce; thus, the most likely source is catalytic converter non-exhaust emissions. Fig. 8C shows that several cities exhibit Zr and Ce contents in urban dust that exceed geogenic values. Urban sites with values close to geogenic are variable in size, which may be due to public policies enforcing vehicle exhaust emission testing programs.

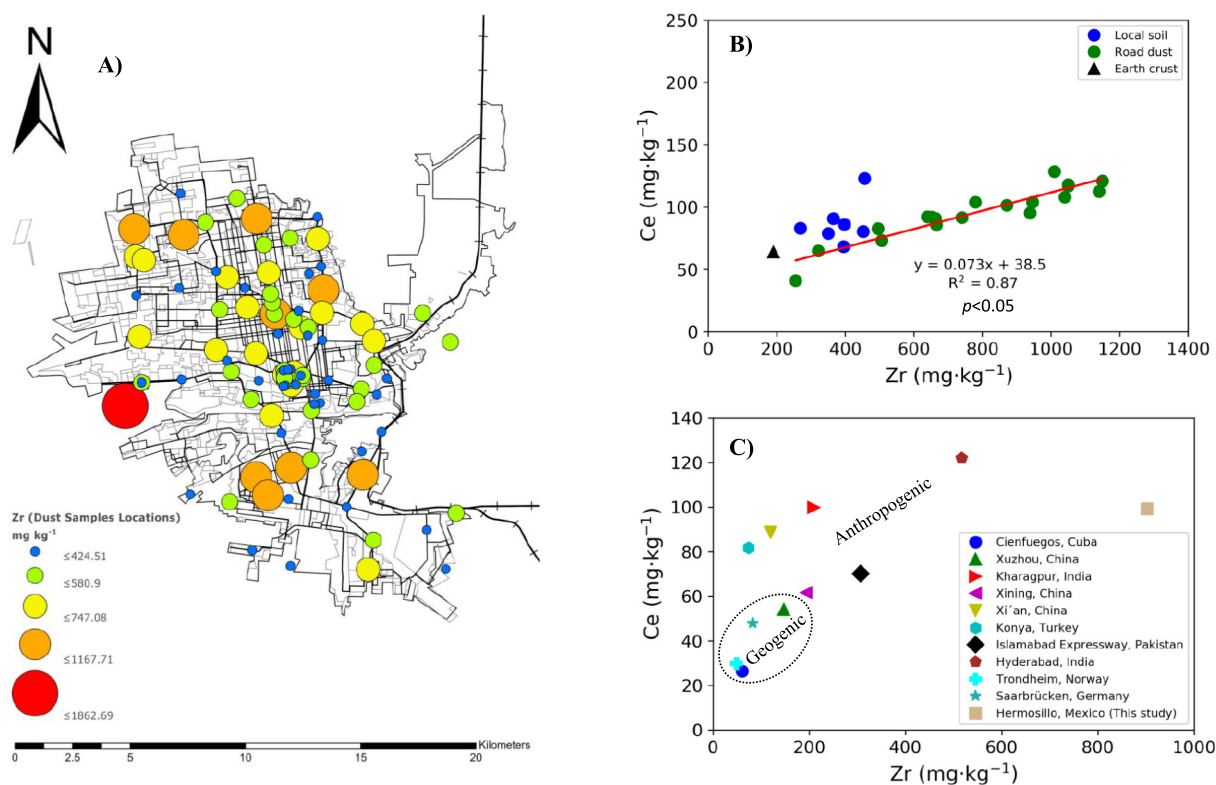


Fig. 8. (A) Spatial distribution of Zr in road dust; solid lines are high-traffic roads. (B) Zr—Ce contents in local soils (geochemical background), road dust, and Upper Continental Crust (Earth crust) values are shown for comparison; (C) Zr—Ce total content in road dust reported in several cities worldwide. The dashed circle represents the average values reported for the upper continental crust.

4. Conclusions

This study provides new insights into the release and environmental prevalence of zirconia emitted by vehicular traffic. The presence of CeO_2 — ZrO_2 compounds in complex environmental samples was identified using PL spectroscopy, TSL, Raman spectroscopy, XRD, and SEM—EDS, thus revealing the potential of combined techniques for the identification of crystalline materials present in the environment in small particle sizes and minute quantities. The high sensitivity of the PL/TSL techniques facilitated the identification of the presence of CeO_2 — ZrO_2 in a catalytic converter monolith, the refractory cover or washcoat of the ceramic substrate, and collected road dust. This was possible by measuring the characteristic PL excitation and emission spectra and the low-temperature TSL peaks (50–150 °C), which are considered typical of polycrystalline monoclinic zirconia phosphors (Ahemen and Dejene 2018). However, further investigation is required to fully understand the nature of the trapping and radiative recombination mechanisms of the thermoluminescence phenomenon in the cordierite/ CeO_2 — ZrO_2 catalytic converter system. The results demonstrate that urban traffic could be an important source of refractory particulate matter from non-exhaust emissions by catalytic converters, in particular zirconia. Vehicle emissions testing policies are important not only to control exhaust emissions affecting air quality, but also because they could prevent the emission of the TWCC refractory washcoat. The long-term effects of zirconia after chronic non-occupational exposure are unknown, and thorough investigation of this is needed. Further studies are recommended because inhalable zirconia crystals could be an emerging class of pollutant found around roadways.

Funding

National Council for Science and Technology in Mexico (CONACyT) Grant A1-S-29697 to Diana Meza-Figueroa. Results of this paper are

part of a PhD dissertation by S. Navarro-Espinoza with D. Meza-Figueroa and M. Pedroza-Montero as advisors. Benedetto Schiavo was funded by a post-doctoral (supervised by Prof. Meza-Figueroa) and Sofia Navarro-Espinoza by a doctoral scholarship (Advisors Prof. Meza-Figueroa and Prof. Pedroza-Montero) from CONACYT.

CRediT authorship contribution statement

Diana Meza-Figueroa: Conceptualization, Funding acquisition, Resources, Methodology, Writing - original draft, Supervision. **Martín Pedroza-Montero:** Conceptualization, Resources, Methodology, Writing - original draft, Supervision. **Marcelino Barboza-Flores:** Conceptualization, Resources, Methodology, Writing - original draft, Supervision. **Sofía Navarro-Espinoza:** Investigation, Formal analysis, Data curation. **Rodolfo Ruiz-Torres:** Investigation, Formal analysis, Data curation. **Agustín Robles-Morúa:** Conceptualization, Resources, Software, Writing - review & editing. **Francisco Romero:** Conceptualization, Writing - review & editing. **Benedetto Schiavo:** Software, Validation, Formal analysis, Data curation. **Belem González-Grijalva:** Validation, Investigation, Resources. **Mónica Acosta-Elias:** Validation, Investigation, Resources. **Abraham Mendoza-Córdova:** Validation, Investigation, Resources.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge Carlos Ibañez, Lilian Hernández, and Roberto Ochoa for the sampling contribution. Authors thank Efraín Vizuete for his contribution in GIS.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143384>.

References

- Abdou, M., Schäfer, J., Cobelo-García, A., Neira, P., Petit, J.C.J., Auger, D., Chiffolleau, J.-F., Blanc, G., 2016. Past and present platinum contamination of a major European fluvial-estuarine system: insights from river sediments and estuarine oysters. *Mar. Chem.* 185, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.01.006>.
- Ahemen, I., Dejene, F.B., 2018. The role of traps in the blue-green emission of $ZrO_2: Ce^{3+}, Tb^{3+}$ co-doped phosphors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29, 2140–2150. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8126-5>.
- Ahemen, I., Kroon, R.E., Sha'Ato, R., Dejene, F.B., 2020. Unusual blue and red luminescence properties of $BaO-ZrO_2$ nanocrystals. *Mater. Res. Express.* 7, 026202. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab5ddc>.
- Apeayei, E., Bank, M.S., Spengler, J.D., 2011. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. *Atmos. Environ.* 45, 2310–2323. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11-015>.
- Arughete, D.M., Wallace, A., Blakney, T., Kerr, R., Gerber, G., Ferko, J., 2020. Palladium release from catalytic converter materials induced by road de-icer components chloride and ferrocyanide. *Chemosphere* 245, 125578. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125578>.
- Aruguet, D.M., Murayama, M., Blakney, T., Winkler, C., 2019. Enhanced release of palladium and platinum from catalytic converter materials exposed to ammonia and chloride bearing solutions. *Environ Sci Process Impacts* 21, 133–144. <https://doi.org/10.1039/c8em00370j>.
- Asheim, J., Vike-Jonas, K., Gonzalez, S.V., Lierhagen, S., Venkatraman, V., Veivåg, I.-L.S., Snilsberg, B., Flaten, T.P., Asimakopoulos, A.G., 2019. Benzotriazoles, benzothiazoles and trace elements in an urban road setting in Trondheim, Norway: re-visiting the chemical markers of traffic pollution. *Sci. Total Environ.* 649, 703–711. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.299>.
- Ballesteros-Vásquez, M.N., García-Gómez, S., Artalejo-Ochoa, E., Vargas-Tequida, B., Ponce-Martínez, J.A., Robles-Sardín, A.E., Grijalva-Haro, M.I., 2019. Biomarker disorder of cardiovascular and type 2 diabetes in preschoolers in Northwest Mexico: an exploratory study. *Acta Pediátrica de México* 40, 1–10.

- Bartter, T., Irwin, R.S., Abraham, J.L., Dascal, A., Nash, G., Himmelstein, J.S., Jederlinic, P.J., 1991. Zirconium compound-induced pulmonary fibrosis. *Arch. Inter. Med.* 151, 1197–1201. <https://doi.org/10.1001/archinte.1991.0040060117020>.
- Basahel, S.N., Ali, T.T., Mokhtar, M., Narasimharao, K., 2015. Influence of crystal structure of nanosized ZrO_2 on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Res. Lett.* 10, 73. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0780-z>.
- Bos, A.J.J., 2017. Thermoluminescence as a research tool to investigate luminescence mechanisms. *Mater. Res. Express.* 10, 1357. <https://doi.org/10.1039/ma10121357>.
- Cai, J., Raptis, C., Raptis, Y.S., Anastassakis, E., 1995. Temperature dependence of Raman scattering in stabilized cubic zirconia. *Phys. Rev. B Condens. Matter* 51, 201–209. <https://doi.org/10.1103/physrevb.51.201>.
- Clement, N., Muresan, B., Hedde, M., Francois, D., 2015. Assessment of palladium footprint from road traffic in two highway environments. *Environ. Sci. Pollut. R.* 22, 20019–20031. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5241-9>.
- Cooke, D.W., Lee, J.-K., Bennett, B.L., Groves, J.R., Jacobsohn, L.G., McKigney, E.A., Muenchausen, R.E., Nastasi, M., Sickafus, K.E., Tang, M., 2006. Luminescent properties and reduced dimensional behavior of hydrothermally prepared $Y_2SiO_5:Ce$ nanophosphors. *Appl. Phys. Lett.* 88, 103108. <https://doi.org/10.1063/1.2183737>.
- Djingova, R., Kovacheva, P., Wagner, G., Markert, B., 2003. Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Sci. Total Environ.* 308, 235–246. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00677-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00677-0).
- Djuricic, B., Pickering, S., 2002. Preparation and properties of nanostructured ceria-zirconia powders. *Key Eng. Mater.* 206, 33–36. www.scientific.net/KEM.206-213.33.
- Filtschew, A., Hofmann, K., Hess, C., 2016. Ceria and its defect structure: new insights from a combined spectroscopic approach. *J. Phys. Chem. C* 120, 6694–6703. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00959>.
- Fujimori, H., Yashima, M., Kakihana, M., Yoshimura, M., 1998. Structural changes of Scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering. *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 2885–2893. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02710.x>.
- Gazzoli, D., Mattei, G., Valigi, M., 2007. Raman and X-ray investigations of the incorporation of Ca^{2+} and Cd^{2+} in the ZrO_2 structure. *J. Raman Spectrosc.* 38, 824–831. <https://doi.org/10.1002/jrs.1708>.
- Ghosh, A., Suri, A.K., Pandey, M., Thomas, S., Mohan, T.R.R., Rao, B.T., 2006. Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study. *Mater. Lett.* 60, 1170–1173. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.102>.
- Grau-Crespo, R., de Leeuw, N.H., Hamad, S., Waghmare, U.V., 2011. Phase separation and surface segregation in ceria-zirconia solid solutions. *P. Roy. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 467, 1925–1938. <https://doi.org/10.1098/rspa.2010.0512>.
- Helmig, S., Dopp, E., Wenzel, S., Walter, D., Schneider, J., 2014. Induction of altered mRNA expression profiles caused by fibrous and granular dust. *Mol. Med. Rep.* 9, 217–228. <https://doi.org/10.3892/mmr.2013.1765>.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, México), 2015c. *Principales resultados de la encuesta Intercensal 2015*: Sonora. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, México.
- Kariper, İ.A., Üstündağ, İ., Deniz, K., Mülazımoğlu, İ.E., Erdoğan, M.S., Kadioğlu, Y.K., 2019. Elemental monitoring of street dusts in Konya in Turkey. *Microchem. J.* 148, 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.084>.
- King-Se, C.M., Inthavong, K., Tu, J., 2010. Inhalability of micron particles through the nose and mouth. *Inhal. Toxicol.* 22, 287–300. <https://doi.org/10.3109/08958370903295204>.
- Kovacevic, M., Espinosa, R.B., Lefferts, L., Mojet, B.L., 2014. Calcination effects on $CeZrO_x$ geometry and styrene production from ethylbenzene. *Appl. Catal. A Gen.* 469, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.010>.
- Kuhn, M., Bishop, S.R., Rupp, J.L.M., Tuller, H.L., 2013. Structural characterization and oxygen nonstoichiometry of ceria-zirconia ($Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$) solid solutions. *Acta Mater.* 61, 4277–4288. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.001>.
- Kurt, O.K., Ergun, D., Basaran, N., 2018. Can the ceramic industry be a new and hazardous sector for work-related asthma? *Respir. Med.* 137, 176–180. <https://doi.org/10.1016/j.rmed.2018.03.012>.
- Lange, S., Sildos, I., Hartmanova, M., Kiisk, V., Lomonova, E.E., Kirm, M., 2010. Optical investigation of Sm doped ZrO_2 . Paper Presented at the J. Phys. Conf. Ser. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/249/1/012007>.
- Lara-Valencia, F., Álvarez-Hernández, G., Harlow, S.D., Denman, C., García-Pérez, H., 2012. Neighborhood socio-environmental vulnerability and infant mortality in Hermosillo, Sonora. *Salud Publica Mex.* 54, 367–374. <https://doi.org/10.1590/s0036-36342012000400006>.
- Li, C., Gu, X., Wang, Y., Wang, Y., Liu, X., Lu, G., 2009. Synthesis and characterization of mesostructured ceria-zirconia solid solution. *J. Rare Earth.* 27, 211–215. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60221-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60221-5).
- Li, X., Liu, B., Zhang, Y., Wang, J., Ullah, H., Zhou, M., Peng, L., He, A., Zhang, X., Yan, X., 2019. Spatial distributions, sources, potential risks of multi-trace metal/metalloids in street dusts from barbican downtown embracing by Xi'an Ancient City Wall (NW, China). *Int. J. Env. Res. Pub. He.* 16, 2992. <https://doi.org/10.3390/ijerph16162992>.
- Lyubomirova, V., Djingova, R., van Elteren, J.T., 2011. Fractionation of traffic-emitted Ce, La and Zr in road dusts. *J. Environ. Monitor.* 13, 1823–1830. <https://doi.org/10.1039/c1em10187k>.
- Mathur, R., Balaram, V., Satyanarayanan, M., Sawant, S.S., 2016. Assessment of heavy metal contamination of road dusts from industrial areas of Hyderabad, India. *Environ. Monit. Assess.* 188, 514. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5496-8>.
- Maxim, L.D., Utell, M.J., 2018. Review of refractory ceramic fiber (RCF) toxicity, epidemiology and occupational exposure. *Inhal. Toxicol.* 30, 49–71. <https://doi.org/10.1080/08958378.2018.1448019>.
- McKeever, S.W.S., 1988. *Thermoluminescence of Solids*. vol. 3. Cambridge University Press, Cambridge, UK (ISBN 0521368111).

- Mendoza-Mendoza, A., Romero-Cancio, J.A., Peña-Rios, H.D., Vargas, M.H., 2001. The prevalence of asthma in schoolchildren from the Mexican City of Hermosillo, Sonora. *Gac. Med. Mex.* 137, 397–402.
- Meza-Figueroa, D., González-Grijalva, B., Del Río-Salas, R., Coimbra, R., Ochoa-Landin, L., Moreno-Rodríguez, V., 2016. Traffic signatures in suspended dust at pedestrian levels in semiarid zones: implications for human exposure. *Atmos. Environ.* 138, 4–14. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.005>.
- Meza-Figueroa, D., Barboza-Flores, M., Romero, F.M., Acosta-Elias, M., Hernández-Mendiola, E., Maldonado-Escalante, F., Pérez-Segura, E., González-Grijalva, B., Meza-Montenegro, M., García-Rico, L., 2020. Metal bioaccessibility, particle size distribution and polydispersity of playground dust in synthetic lysosomal fluids. *Sci. Total Environ.*, 136481 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136481>.
- Moreira-Gómez, Y., Alonso-Hernández, C.M., Santamaría, J.M., Elustondo, D., Lasheras, E., Widory, D., 2020. Levels, spatial distribution, risk assessment, and sources of environmental contamination vectored by road dust in Cienfuegos (Cuba) revealed by chemical and C and N stable isotope compositions. *Environ. Sci. Pollut. R.* 27, 2184–2196. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06783-7>.
- Myint, S.W., Zheng, B., Talen, E., Fan, C., Kaplan, S., Middel, A., Smith, M., Huang, H.-P., Brazel, A., 2015. Does the spatial arrangement of urban landscape matter? Examples of urban warming and cooling in Phoenix and Las Vegas. *Ecosyst. Health Sustain.* 1, 1–15. <https://doi.org/10.1890/EHS14-0028.1>.
- Navarro-Estupiñan, J., Robles-Morua, A., Vivoni, E.R., Zepeda, J.E., Montoya, J.A., Verduzco, V.S., 2018. Observed trends and future projections of extreme heat events in Sonora, Mexico. *Int. J. Climatol.* 38, 5168–5181. <https://doi.org/10.1002/joc.5719>.
- Ortega-Rosas, C.I., Calderón-Ezquerro, M.C., Gutiérrez-Ruacho, O.G., 2019. Fungal spores and pollen are correlated with meteorological variables: effects in human health at Hermosillo, Sonora, Mexico. *Int. J. Environ. Health Res.*, 1–19 <https://doi.org/10.1080/09603123.2019.1625031>.
- Palacios, M.A., Gomez, M.M., Moldovan, M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Laserna, J., Lucena, P., Caroli, S., 2000. Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Sci. Total Environ.* 257, 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00464-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00464-2).
- Rani, N., Sastry, B.S., Dey, K., 2019. Assessment of metal contamination and the associated human health risk from dustfall deposition: a study in a mid-sized town in India. *Environ. Sci. Pollut. R.* 26, 23173–23191. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05539-7>.
- Reddy, B.M., Khan, A., Lakshmanan, P., Aouine, M., Loridant, S., Volta, J.C., 2005. Structural characterization of nanosized CeO₂–SiO₂, CeO₂–TiO₂, and CeO₂–ZrO₂ catalysts by XRD, Raman, and HREM techniques. *J. Phys. Chem. B* 109, 3355–3363. <https://doi.org/10.1021/jp045193h>.
- Rubio-Rosas, E., Mendoza-Anaya, D., Salazar-Morales, M.G., Salas, P., Martínez, P.R.G., Rodríguez-Lugo, V., 2007. Thermoluminescent behavior of ZrO₂–CeO₂ system exposed to UV and gamma radiation. *Mater. Manuf. Process.* 22, 301–304. <https://doi.org/10.1080/10426910701190188>.
- Scalia-Carneiro, A.P., Algranti, E., Chérot-Kornobis, N., Silva Bezerra, F., Tibiriça Bon, A.M., Felicidade Tomaz Braz, N., Soares Souza, D.M., de Paula Costa, G., Bussacos, M.A., de Paula Alves Bezerra, O.M., 2020. Inflammatory and oxidative stress biomarkers induced by silica exposure in crystal craftsmen. *Am. J. Ind. Med.* 63, 337–347. <https://doi.org/10.1002/ajim.23088>.
- Sears, D.W., Mills, A.A., 1974. Thermoluminescence studies of the Allende meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 22, 391–396. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(74\)90149-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(74)90149-6).
- Teran, K., Žibret, G., Fanetti, M., 2020. Impact of urbanization and steel mill emissions on elemental composition of street dust and corresponding particle characterization. *J. Hazard. Mater.* 384, 120963. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120963>.
- Tiwari, N., Dubey, V., Dewangan, J., Jain, N., 2016. Near UV-blue emission from cerium doped zirconium dioxide phosphor for display and sensing applications. *J. Disp. Technol.* 12, 933–937. <https://doi.org/10.1109/JDT.2016.2544881>.
- USEPA, 2003. Document AP-42 Compilation of Air Emissions Factors. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, Appendix C.1: Procedures for Sampling Surface/Bulk Dust Loading. Consulted in May 13, 2020.
- Utell, M.J., Maxim, L.D., 2018. Refractory ceramic fibers: Fiber characteristics, potential health effects and clinical observations. *Toxicol. Appl. Pharm.* 361, 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2018.06.011>.
- Vinodkumar, T., Naga Durgasri, D., Maloth, S., Reddy, B.M., 2015. Tuning the structural and catalytic properties of ceria by doping with Zr⁴⁺, La³⁺ and Eu³⁺ cations. *J. Chem. Sci.* 127, 1145–1153. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0891-1>.
- Wang, Y., Li, X., 2012. Health risk of platinum group elements from automobile catalysts. *Procedia Eng* 45, 1004–1009. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.273>.
- Wiseman, C.L.S., Pour, Z.H., Zereini, F., 2016. Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. *Chemosphere* 145, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.056>.
- Yan, C., Zhao, G., Hang, Y., Zhang, L., Xu, J., 2005. Comparison of cerium-doped Lu₂Si₂O₇ and Lu₂SiO₅ scintillators. *J. Cryst. Growth* 281, 411–415. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.038>.