



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

REDUCCION DE NO_x EN AMBIENTE OXIDANTE VIA
CO E HIDROCARBUROS SOBRE CATALIZADORES
SOL-GEL Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

ISRAEL CUELLAR CARPIO

ASESORES: DR. SALVADOR CASTILLO CERVANTES
Q. VICTORIA ORALIA HERNANDEZ PALACIOS

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2005

m344972



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
 SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
 EXAMENES PROFESIONALES

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
 P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Reducción de NOx en ambiente oxidante vía CO e hidrocarburos sobre catalizadores Sol-Gel Pd/ Ce_xZr_{1-x}O₂

que presenta el pasante: Israel Cuéllar Carpio

con número de cuenta: 9854282-6 para obtener el título de Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 17 de Marzo de 2005

PRESIDENTE Q. Rafael García Barrera

VOCAL Q. Victoria Hernández Palacios

SECRETARIO Dr. José Luis Arias Téllez

PRIMER SUPLENTE MC. Ofelia Vega Vázquez

SEGUNDO SUPLENTE Q. Mercedes Montemayor García

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Que por su voluntad y gran amor me permite vivir y recibir los conocimientos necesarios que me han permitido llegar hasta este punto importante de mi vida rodeado de los seres que más amo.

A MIS PADRES

Por su amor y gran esfuerzo que han hecho durante estos años, por el cual pude acceder hasta este nivel de educación; y por nunca rendirse en la inculcación de valores. Continúen educándome por favor. Los amo.

A GABRIELA MORALES SILVA

Por darme aliento durante todos estos años y ayudarme en todo lo posible para alcanzar mis objetivos. Por ser tú misma. Te Amo, T.E.E.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Por sus profesores que por amor a la universidad brindan una excelente educación y porque con orgullo siempre seré Universitario.

A MI ASESOR: DR. SALVADOR CASTILLO CERVANTES

Por su confianza y por ser una gran persona, siempre accesible; y por haberme brindado la oportunidad de realizar este trabajo bajo su dirección aportando siempre sus valiosos conocimientos.

A LA DRA. FLORENCIA MARINA MORÁN PINEDA

Que por sus amplios conocimientos, disposición e intervención siempre fue importante en el desarrollo de esta tesis.

AL TECNICO RUFINO VELÁZQUEZ LARA Y A LA M.C. ALMA
LILIA VÁZQUEZ DÍAZ

Gracias por que sin su ayuda el desarrollo experimental de esta tesis hubiera sido muy difícil y por que con su experiencia y conocimientos siempre podía contar con ustedes.

A MI ASESORA: Q. VICTORIA ORALIA HERNÁNDEZ
PALACIOS

Por su confianza en este trabajo, sus valiosas observaciones y su ayuda en todo lo posible para realizarlo.

AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

Que me brindó todos los recursos materiales y humanos, en el laboratorio de fisicoquímica de gases para realizar esta tesis y porque por su compromiso con México ofrece estas y algunas otras facilidades para realizar muy buenos proyectos de investigación.

Y a todas aquellas personas que han hecho posible este trabajo, GRACIAS

DEDICATORIAS

A MIS PADRES:

Enrique Cuéllar Paredes e Imelda Carpio Covarrubias

Con todo mi amor, porque nunca terminaré de agradecerles todo lo que han hecho por mi, ustedes han sido el instrumento que Dios ha puesto para que llegue a este nivel.

A GABY:

Con todo mi amor, sabes que eres la persona con la que quiero compartir mi vida, y todos aquellos planes que tenemos para el futuro solo Dios y nuestro esfuerzo nos permitirán alcanzarlos.

A MIS HERMANOS:

Luis Enrique y Eduardo

Con amor, por sus recomendaciones y alientos, por los buenos y malos ejemplos que pueden hacer de mi una mejor persona, pero sobre todo porque a pesar de todo seguimos juntos.

A MIS FAMILIARES:

Con mucho cariño y respeto porque han formado parte importante de mi vida: A mis abuelos Vicente y Guadalupe, a aquella que nunca conocí, Eulalia, pero que me dejó conocer a la mujer mas valiosa, mi madre. A mis Tíos y Tías principalmente a Nery, Eva, Maria, Alicia, Miguel, Martha, Jorge, Luis. A todos mis primos sobre todo aquellos con los que he compartido grandes alegrías y buena parte de mi vida: Miguel, Carlos, Jorge, Daniel, Ricardo, Cesar, Oscar, Ernesto, Damian. A la familia Silva: Guillermina, por la confianza brindada y sus buenos deseos, a Luis Gerardo y Aidan.

A MIS AMIGOS:

Con mucho cariño por su apoyo y amistad incondicional y con los que he pasado grandes momentos: Cesar (el Jerry), Miguel (Vilchis), Eduardo (Disk), Marco (Rocky), Mario (Mayito), Gustavo (Rex), Ricardo (Big). Y a mis compañeros de universidad: Rodolfo, Rubén, Ivan, David, Raúl, Adrian, Paco, Mauro, Erick, y a todos mis compañeros del Laboratorio de Fisicoquímica de Gases especialmente a Noé y Javier.

ÍNDICE	PAG.
RESUMEN	1
OBJETIVOS	3
INTRODUCCIÓN	4
1. GENERALIDADES	
1.1 Oxidos de Nitrógeno (NO _x)	7
1.1.1 Origen de los NO _x	9
1.1.2 Efectos de los NO _x Sobre la Salud y el Medio Ambiente	12
1.1.3 Métodos de Control de NO _x provenientes de Sistemas de Combustión	13
1.2 Otros Contaminantes Atmosféricos	18
1.3 Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental	20
1.4 El Método Sol-Gel en la Preparación de Catalizadores	24
1.5 Propiedades del Soporte CeO ₂ -ZrO ₂	27
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Síntesis de los Catalizadores Pd/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ por el Método Sol-Gel	36
2.1.1 Síntesis de los Catalizadores Pd/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (80%-20%)	36
2.1.2 Síntesis de los Catalizadores Pd/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (90%-10%)	37
2.2 Caracterización de los Catalizadores Pd/Ce _x Zr _{1-x} O ₂	39
2.2.1 Fisorción de Nitrógeno	39
2.2.1.1 Resultados	44
2.2.2 Difracción de Rayos X	50
2.2.2.1 Resultados	51
2.2.3 Termogravimetría (TG)	53
2.2.3.1 Resultados	54
2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	57
2.2.4.1 Resultados	57

3. EVALUACIÓN CATALÍTICA	
3.1 Evaluación de la Actividad Catalítica de los Catalizadores Pd/Ce _x Zr _{1-x} O ₂	63
3.2 Metodología de Análisis de los Productos de Reacción	65
3.2.1 Resultados	68
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	
4.1 Textura	74
4.2 Morfología	75
4.3 Termogravimetría	76
4.4 Microscopía Electrónica de Barrido	77
4.5 Actividad Catalítica	77
5. CONCLUSIONES	80
6. BIBLIOGRAFÍA	82

RESUMEN

En los últimos años las regulaciones con respecto a las emisiones de contaminantes del aire provenientes de sistemas de combustión se han vuelto más estrictas, en especial las relativas a emisiones de escape en las grandes ciudades. En este contexto, los procesos catalíticos han sido una opción eficiente para controlar este tipo de emisiones. Actualmente uno de los retos en catálisis ambiental se ha enfocado en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos, más eficientes y resistentes, llamados “la nueva generación de catalizadores ambientales”, capaces de mantener un máximo de vida útil en la reducción al mínimo de los niveles de emisiones de contaminantes atmosféricos. Hasta ahora, los convertidores catalíticos del tipo de tres vías (TWC) constituyen la solución más eficiente para reducir emisiones contaminantes de vehículos con motores de combustión interna, debido a que actúan simultáneamente en la oxidación de monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC's) y en la reducción de óxidos de nitrógeno (principalmente NO). Sin embargo, el control total de los óxidos de nitrógeno (NOx) mediante los convertidores convencionales no se ha alcanzado, principalmente por la presencia de exceso de oxígeno en las emisiones de escape, lo que mantiene vigente proyectos de desarrollo de nuevos catalizadores que sean capaces de reducir los NOx bajo tales condiciones.

Como una alternativa de materiales catalíticos para dispositivos de control de NO (por ser éste el óxido de nitrógeno más abundante y precursor de otros óxidos de nitrógeno) en las emisiones de escape en ambiente oxidante, en este trabajo de investigación se prepararon catalizadores de Pd/CeO₂-ZrO₂ en medio ácido (pH 3) y básico (pH 9), con diferentes cantidades de ZrO₂ (10% y 20%) por el método Sol-Gel, el cual ofrece grandes ventajas en el control de las propiedades físicas y químicas finales de los catalizadores, las cuales les confieren propiedades especiales en su actividad catalítica.

En el diseño de los catalizadores se analizaron sus propiedades de textura y morfológicas por diferentes técnicas de caracterización y éstas se relacionaron con su actividad catalítica evaluada en las reacciones de reducción de NO vía CO y propileno en presencia

de oxígeno. Los resultados obtenidos muestran que todos los catalizadores presentan actividad catalítica en la reducción de NO vía CO en ambiente oxidante, sobre todo el de Pd/Ce-Zr-10A, que tiene menor temperatura de arranque de reacción. En la reducción de NO vía propileno, los catalizadores no presentaron valores significativos de conversión de NO, pero se destaca la gran capacidad oxidante de éstos, al oxidar el propileno a baja temperatura, con mejores resultados en el catalizador Pd/Ce-Zr-20A.

De acuerdo a los resultados obtenidos con los catalizadores Sol-Gel sintetizados en este trabajo, se puede decir que dos características son las principales de destacar; la primera es que se obtienen catalizadores capaces de reducir el NO en ambiente oxidante en más de un 50%. Asimismo, se obtienen catalizadores con una capacidad de oxidar hidrocarburos a baja temperatura, como fue el caso del propileno utilizado en este trabajo. Ambas características de actividad mostradas por los catalizadores Sol-Gel, los convierte en una alternativa para su uso en convertidores catalíticos, ya que pueden ayudar a resolver dos de los principales problemas que actualmente se tienen en el control de emisiones de escape, como son; el reducir los NOx en ambiente oxidante y controlar las emisiones de hidrocarburos en lo que se denomina "arranque en frío" o "cold-start".

Finalmente queda la opción abierta para continuar con el desarrollo de este tipo de catalizadores con la finalidad de optimizar sus propiedades catalíticas en las dos condiciones de operación citadas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar, caracterizar y evaluar soportes binarios del tipo $Ce_xZr_{1-x}O_2$ en conjunto con un metal activo (Pd) por el método Sol-Gel, para la reducción catalítica de NOx vía CO e hidrocarburos.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar y caracterizar catalizadores Sol-Gel CeO_2-ZrO_2 con Pd como metal activo.
- Evaluar los catalizadores Sol-Gel desarrollados en la reducción catalítica de óxido nítrico (NO) empleando como agentes reductores al CO y el propileno.
- Analizar el efecto de textura y morfología de los catalizadores Sol-Gel desarrollados con respecto a su actividad catalítica.
- Analizar el efecto de la proporción Ce/Zr como óxido binario con respecto a sus características de textura, morfología y actividad catalítica.
- Identificar las alternativas de uso de los catalizadores desarrollados para su potencial aplicación como catalizadores ambientales.

INTRODUCCIÓN

En las grandes zonas metropolitanas de todo el mundo la evolución de los problemas de contaminación ambiental debido al crecimiento demográfico, concentraciones industriales, incremento de parques vehiculares, elevado consumo de combustibles y patrones inadecuados de tránsito urbano, han originado que en materia de legislación ambiental se implanten normas contra la contaminación cada vez más estrictas, sobre todo en materia de calidad del aire.

La calidad del aire depende en general del volumen de contaminantes emitidos, del comportamiento fisicoquímico de éstos y de la dinámica meteorológica que determina su dispersión y transformación en la atmósfera. Los contaminantes más frecuentes que son despedidos directamente a la atmósfera son el monóxido de carbono (CO), el dióxido de azufre (SO₂), los hidrocarburos (HC's), los óxidos de nitrógeno (NOx) y las partículas suspendidas; el ozono (O₃), el dióxido de nitrógeno, el dióxido de carbono y algunos hidrocarburos mayores son del tipo de contaminantes secundarios producidos en la atmósfera por reacciones de los gases de emisión directa [1, 2, 3].

El inventario de emisiones 1998 de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) [4] ha clasificado a las fuentes de emisión de los contaminantes mencionados como: fuentes móviles (vehículos y sistemas de transporte), fuentes puntuales (establecimientos industriales), fuentes de área (hogares y establecimientos comerciales y de servicio) y por la vegetación y los suelos. El mismo inventario informa que en 1998 se emitieron cerca de 2.5 millones de toneladas de contaminantes.

Tabla 1. Inventario de emisiones porcentual por contaminante 1998.

Sector	(%)				
	PM ₁₀	SO ₂	CO	NOx	HC
Fuentes puntuales	16	55	0.5	13	5
Fuentes de área	8	24	1.5	5	52
Vegetación y suelos	40	N/A	N/A	2	3
Fuentes móviles	36	21	98	80	40
Total	100	100	100	100	100

N/A. No Aplica, PM₁₀ : Partículas Menores a 10 micras

Por lo anterior, es necesario proteger la salud humana, la flora y la fauna de los efectos nocivos causados por la contaminación atmosférica. Se requiere reducir los niveles de contaminación del aire que prevalecen en la actualidad y la prevención es el principal instrumento para lograrlo. Sin embargo debemos considerar que las nuevas opciones de reducción de contaminantes del aire se basan en su viabilidad técnica y económica, la disponibilidad de recursos para su financiamiento y el consenso social necesario para su instrumentación [5].

Los sistemas catalíticos siguen siendo hoy en día los más utilizados y estudiados en lo que se refiere al control de contaminantes atmosféricos. Para el control de emisiones de NO_x en fuentes móviles, el dispositivo catalítico que más se utiliza es el convertidor catalítico, en especial el tipo de Tres-vías (Three-Way Catalysts, TWC), en sus versiones de tercera y cuarta generación [6]. Los catalizadores de Tres-vías tienen tres propósitos: oxidación simultánea de CO e HC's y reducción de NO_x [7].

Un soporte catalítico tiene como función mejorar la eficacia del catalizador y los principales desarrollos realizados en los sistemas catalíticos de estas dos últimas versiones del TWC son precisamente dirigidos hacia los soportes catalíticos en especial en su estabilización a alta temperatura de operación para eliminar el ocultamiento y/o desprendimiento de la fase metálica (efecto de sinterización); también se busca mejorar su manejo de oxígeno. Una manera de lograr lo anterior es mediante el uso de óxidos binarios [8, 9]. El óxido binario que más se ha utilizado en este tipo de convertidores es el de alúmina-ceria (Al₂O₃-CeO₂), sin embargo dadas las características de la ingeniería motriz de vanguardia en lo relacionado con los sistemas de control de la relación aire/combustible donde generalmente se opera con mezclas "pobres" (ricas en oxígeno) y el principal agente reductor es el monóxido de carbono (CO), no se ha logrado alcanzar una alta eficiencia en el control de NO_x con este tipo de soportes.

El óxido de cerio (CeO₂) posee propiedades únicas de óxido-reducción y de capacidad de almacenamiento de oxígeno (Oxygen Storage Capacity, OSC) pero raramente se usa puro debido a su baja estabilidad térmica [10], mientras que el óxido de zirconio (ZrO₂) se ha utilizado como soporte de metales como Cu/ZrO₂, Rh/ZrO₂ presentando importantes

propiedades catalíticas para la remoción de NO, favoreciendo la reducción de NOx a N₂ y la oxidación del CO a CO₂ [11, 12], por lo que el estudio del óxido binario CeO₂-ZrO₂ será importante en futuras investigaciones, y en particular en este trabajo, por su uso potencial como soporte de un catalizador.

En el desarrollo de soportes catalíticos y en especial en los del tipo de óxidos binarios, el método de preparación es muy importante para las características finales de textura y morfología que se pretendan obtener ya que estas características influyen en la dispersión y estabilización de la fase metálica en el soporte y por lo tanto en su actividad catalítica. Al respecto, la ruta Sol-Gel ha sido reconocida como un procedimiento interesante para la preparación de catalizadores puesto que da productos con alta pureza, homogeneidad, propiedades bien controladas y permite procesos a baja temperatura [10, 13, 14]. Por otra parte en el caso concreto de las reacciones de reducción de NO vía CO [15] y NO vía hidrocarburos [16, 17] el método Sol-Gel ha tenido resultados favorables.

La elección del metal es otra característica importante para mejorar la actividad catalítica, generalmente se incluye el uso de Rh, Pt y/o Pd como metales activos. Tradicionalmente, el Rh ha sido usado para controlar las emisiones de NOx [18]. Aunque algunos estudios muestran que el Rh y el Pt soportados en titania (TiO₂) y alúmina (Al₂O₃) preparados por el método Sol-Gel son más activos para la reducción de NO vía CO que los respectivos soportes preparados comercialmente [15], el uso del Pd como metal activo en los TWC's recientemente ha recibido atención considerable como resultado de su notable actividad para las reacciones de oxidación, la disponibilidad de combustibles más limpios, su gran disponibilidad en la naturaleza comparado con el alto costo y escasez de Rh [19, 20].

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de CeO₂-ZrO₂ con impregnación de paladio (Pd) por el método Sol-Gel. La preparación de los sistemas se llevó a cabo a pH 3 y pH 9 y el contenido de ZrO₂ (porcentaje en peso) se varió en 10% y 20% con el objeto de estudiar su efecto tanto en su actividad catalítica como en sus propiedades morfológicas y de textura. Para determinar su actividad catalítica en la reducción de NOx los catalizadores preparados se evaluaron en las reacciones de reducción de NO vía CO y NO vía propileno en presencia de O₂.

1. GENERALIDADES

1.1 ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO_x)

El nitrógeno molecular (N₂) constituye el 78.03% del volumen del aire. Es un gas "inerte" y actúa como agente diluyente del oxígeno en los procesos de combustión y respiración. Sin embargo, a muy altas temperaturas, el nitrógeno puede ser oxidado por efecto del oxígeno.

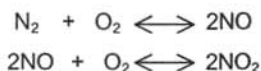
Los óxidos de nitrógeno (NO_x) representan a una familia muy interesante e importante de siete compuestos que contaminan el aire [21].

Tabla 2. Óxidos de Nitrógeno (NO_x).

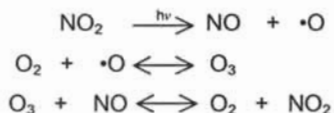
Fórmula	Nombre	Estado de Oxidación del Nitrógeno	Propiedades
N ₂ O	Óxido nitroso	1	Gas incoloro soluble en agua
NO	Óxido nítrico	2	Gas incoloro ligeramente soluble en agua
N ₂ O ₂	Dióxido de dinitrógeno		
N ₂ O ₃	Trióxido de dinitrógeno	3	Sólido negro, soluble en agua, se descompone en agua
NO ₂	Dióxido de nitrógeno	4	Gas café rojizo, muy soluble en agua, se descompone en agua.
N ₂ O ₄	Tetraóxido de dinitrógeno		
N ₂ O ₅	Pentaóxido de dinitrógeno	5	Sólido blanco, muy soluble en agua, se descompone en agua

Fuente: EPA 456/F-00-002,1999.

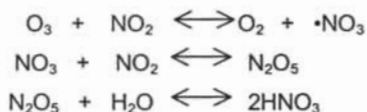
El N₂O, el NO y el NO₂ son los óxidos de nitrógeno más abundantes en el aire. El mecanismo más conocido para la formación de NO_x es el propuesto por Zeldovich [22], resumidamente el mecanismo propone la oxidación del nitrógeno (N₂) a óxido nítrico (NO) y de éste a su vez a dióxido de nitrógeno (NO₂) por efecto del oxígeno. Este mecanismo puede esquematizarse por medio de las siguientes reacciones:



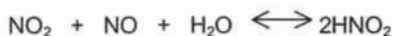
De estos dos óxidos, el más nocivo es el NO_2 , ya que su presencia cataliza, a baja temperatura, la formación de moléculas de ozono (O_3) altamente reactivas y oxidantes. Además, el NO_2 es también responsable del color café-rojizo del smog de las zonas urbanas. El dióxido de nitrógeno es fácilmente atacado por la radiación ultravioleta, $h\nu$, transformándose a óxido nítrico (NO) y oxígeno atómico (radical libre), $\cdot\text{O}$, proceso que resulta clave en la formación de smog. Los radicales libres de oxígeno así producidos, colisionan con las moléculas de O_2 para originar ozono. A su vez el ozono formado puede reaccionar con más NO para producir de nuevo NO_2 según las siguientes reacciones, cerrando con esto el ciclo primario de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera [23]:



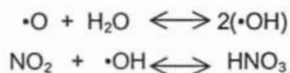
En una reacción lateral, el NO_2 , funciona también como precursor del ácido nítrico (HNO_3) de la lluvia ácida. En ausencia de luz, la siguiente serie de reacciones parece estar involucrada en la formación de HNO_3 , a través de reacciones que ocurren en fase gaseosa:



Aunque en presencia de luz (durante el día) el NO_2 es descompuesto por fotólisis o por reacción con el NO, de acuerdo con



Así, la reacción fotolítica de producción de HNO_3 en fase gaseosa, que ocurre mediada por la reacción de ataque de átomos de $\cdot\text{O}$ al agua, es [23]:



El óxido nitroso (N_2O) es producido abundantemente por fuentes biogénicas tales como plantas y levaduras. Es levemente reactivo y puede ser usado como analgésico. También es un "Gas de Invernadero" que, como el dióxido de carbono (CO_2), absorbe la radiación infrarroja de longitud de onda larga para retener el calor que irradia la Tierra, contribuyendo al calentamiento global. El N_2O es conocido como una sustancia agotadora de nitrógeno que reacciona con el O_3 tanto en la troposfera como en la estratosfera, a cualquier temperatura y genera a la vez oxígeno molecular y NO o dos moléculas de NO unidas como su dímero, el dióxido de dinitrógeno (N_2O_2). Además, tiene un largo periodo de vida, estimado entre 100 y 150 años.

El trióxido de di nitrógeno (N_2O_3) y el tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4), un dímero del NO_2 , existen en concentraciones muy bajas tanto en la atmósfera como en el gas de chimenea cuya presencia y efectos son ignorados con frecuencia. El pentaóxido de dinitrógeno (N_2O_5) es la forma más altamente ionizada de óxido de nitrógeno. Es generado en el aire en concentraciones muy bajas a menos que sea emitido intencionalmente por algún proceso (como una productora de ácido nítrico) ya que es altamente reactivo y forma ácido nítrico (HNO_3) cuando se descompone en agua [21].

1.1.1 ORIGEN DE LOS NO_x

La combustión completa de un hidrocarburo debería proporcionar dióxido de carbono (CO_2) y agua como los principales productos de esta reacción. Sin embargo, la combustión incompleta y la presencia de impurezas en la mayoría de los combustibles origina la emisión de contaminantes tales como hidrocarburos no quemados (HC's), aldehídos, monóxido de carbono (CO), SO_x (SO_2 y SO_3) y los ya mencionados NO_x [24].

Con relación a los óxidos de nitrógeno, las principales fuentes de contaminación son las fuentes móviles. El promedio de concentración de emisión del óxido nítrico es de 600-1200 ppm, dependiendo de las condiciones de la máquina de combustión, si es de diesel o gasolina, y de las condiciones de manejo. Otros giros identificados de emisión de NO_x que requieren mayor atención son la generación de energía eléctrica (con el 40% de las

emisiones de fuentes estacionarias), la combustión habitacional y la combustión comercial.

En todo el proceso de combustión hay tres posibilidades para la formación de NOx [21, 25]. Estos son:

1. *NOx Térmicos*: La cantidad formada de estos NOx está determinada por la temperatura de combustión y por las concentraciones molares de nitrógeno y oxígeno contenidos en el aire, en la zona de combustión. Concentraciones bajas de NOx térmicos se obtendrán a temperaturas de combustión por debajo de 1300 °C (2370 °F).
2. *NOx Combustibles*: Los combustibles que contienen nitrógeno (como el carbón) crean este tipo de NOx por la oxidación del nitrógeno ya ionizado presente en el combustible.
3. *NOx Inmediatos*: Estos se forman a partir del nitrógeno molecular del aire que se combina con un combustible en mezclas donde el combustible se encuentra en mayor proporción que el oxígeno. Como en la formación de NOx combustibles, este nitrógeno se oxida junto con el combustible para formar NOx.

En términos generales, las velocidades relativas de estos mecanismos de formación siguen el siguiente esquema:

NOx Térmicos < NOx Combustibles < NOx Inmediatos

Para las reacciones de combustión en general, la emisión de NOx depende, además de otros factores, del valor estequiométrico de la relación aire/combustible (A/C) o air-fuel ratio en inglés (AFR).

Esta relación se obtiene a partir de la mezcla de combustible y aire que entra en la cámara de combustión, para conocerla se estima la cantidad teórica de aire requerida

para quemar completamente el combustible, es decir, el cociente entre la masa de aire y la masa de combustible existente en la mezcla [26]:

$$\text{Relación (A/C)} = \frac{\text{masa de aire}}{\text{masa de combustible}}$$

En las gasolinas comerciales utilizadas en los automóviles, el valor para el cuál la reacción de combustión es teóricamente completa, donde sólo existan emisiones de CO₂ y H₂O, se sitúa entre 14 y 15 para la relación A/C, ésta es conocida como la relación estequiométrica. Sin embargo, en condiciones reales ésta relación no es estequiométrica, puede ser mayor o menor. Si la masa de aire es menor que el valor estequiométrico, entonces la mezcla es rica en combustible. En caso contrario, si la masa de aire es mayor al valor estequiométrico la mezcla se denomina pobre (rica en oxígeno).

A/C actual < A/C estequiométrico, la mezcla es rica en combustible

A/C actual > A/C estequiométrico, la mezcla es pobre (rica en oxígeno)

Es más común emplear al cociente de equivalencia, ϕ , para referirse a mezclas ricas o pobres de combustibles, este cociente se define como [27]:

$$\phi = \frac{(A/C) \text{ estequiométrico}}{(A/C) \text{ actual}}$$

si $\phi < 1$, mezcla pobre en combustible

si $\phi > 1$, mezcla rica en combustible

Las desviaciones en la relación estequiométrica de la relación A/C guiará a la emisión de HC's, NOx, SOx y CO como productos de una combustión incompleta.

1.1.2 EFECTOS DE LOS NO_x SOBRE LA SALUD Y EL MEDIO AMBIENTE

El NO y NO₂ constituyen un peligro potencial para la salud humana. El NO no es tan dañino por sí solo, no es irritante a la concentración que se encuentra en la atmósfera y aunque puede producir la misma interrupción en la absorción del oxígeno por la sangre que el monóxido de carbono, al ser solo ligeramente soluble en agua no presenta amenaza real alguna excepto a infantes e individuos muy sensibles, sin embargo, al oxidarse y convertirse en NO₂ si representa un riesgo mayor. Se estima que el NO₂ es 4 veces más tóxico que el NO.

El NO₂ que se acumula en el cuerpo humano constituye un riesgo para las vías respiratorias ya que se ha comprobado que puede alterar la capacidad de respuesta de las células en el proceso inflamatorio, como sucede con las células polimorfonucleares, macrófagos alveolares y los linfocitos siendo más frecuente en casos de bronquitis crónica. La mayor parte de la información disponible en cuanto a pruebas con concentraciones reducidas, procede de estudios de laboratorio con personas voluntarias, y con animales cuando se trata de concentraciones elevadas. El aumento de las dosis desemboca en una secuencia de efectos: problemas de percepción olfativa, irritación de pulmones, disminución de la resistencia a infecciones respiratorias como la influenza, dolores respiratorios agudos, bronquitis y neumonía, edema pulmonar (acumulación de fluido) y, finalmente, la muerte [28].

En la cuestión ambiental ya se ha hablado de los NO_x como precursores de ozono y de la lluvia ácida. La deposición ácida de los sulfatos (SO₄⁻²) y nitratos (NO₃⁻), a partir de los compuestos acidificantes suspendidos en el aire, a través de la lluvia, la nieve, la niebla, y/o transferencia de gases o partículas, causa un daño cuya gravedad dependerá de la sensibilidad del receptor (flora, fauna, suelos, aguas superficiales, mantos freáticos, materiales, edificios y monumentos, etc.).

Otro de los problemas que pueden presentar los NO_x es el de enriquecimiento de nutrientes (eutroficación) en cuerpos de agua cuando la disponibilidad de nitratos o fosfatos se vuelve demasiado grande. La alteración de la relación de nitrógeno a fósforo,

silicio, hierro y otros nutrientes puede inducir cambios en el fitoplancton, producir brotes algáceos tóxicos o nocivos de color café o rojos (llamados "marea roja") o estimular otro crecimiento vegetal que a la par producirán una sombra causando la muerte de otras plantas en el agua, lo que agota el contenido de oxígeno en la misma (hipoxia). Tal eutroficación puede volver inhabitables los estratos de agua del fondo tanto para animales marinos como para las plantas acuáticas. Los lagos interiores también son afectados de esta manera.

Finalmente, el ácido nítrico, al igual que el ácido sulfuroso y el ácido sulfúrico, puede reaccionar con el amoníaco del aire para formar cristales sólidos que son mucho menores de 2.5 micras ($PM_{2.5}$) y servir de sitios de formación de núcleos para el crecimiento de estas partículas [21].

1.1.3 MÉTODOS DE CONTROL DE NO_x PROVENIENTES DE SISTEMAS DE COMBUSTIÓN

La tecnología de reducción y control de NO_x de fuentes de combustión es un asunto relativamente complejo. El control de las emisiones debe relacionarse con los factores que inciden en su formación, como son los tipos de combustible (medidas de pre-combustión) y sistemas de combustión (medidas primarias). Por otro lado, muchos de los métodos de control son aplicados una vez que los NO_x han sido formados en el proceso de combustión, estos métodos de descomposición de NO_x son conocidos como medidas secundarias [25, 29].

MEDIDAS DE PRECOMBUSTIÓN

Las tecnologías de precombustión son aquellas orientadas a mejorar la calidad de los combustibles utilizados, por lo que se considera actúan como medida de prevención de la contaminación desde el origen.

En este tipo de tecnologías se incluyen:

1. Sustitución del combustible. Cambiar el combustible por uno de menor contenido de nitrógeno.
2. Mejora de la calidad de los combustibles. Procesos de desnitrificación previa del combustible. Esto puede lograrse mediante procesos físicos, biológicos o químicos.

MEDIDAS PRIMARIAS

Existe una amplia gama de medidas primarias orientadas a la reducción de emisiones de NOx basadas en la actuación sobre los principales parámetros de formación de NO durante un proceso de combustión. Estas medidas tienen por objeto reducir:

- La temperatura efectiva de combustión
- Las cantidades de oxígeno disponible en las zonas críticas de combustión
- El tiempo de residencia en la zona de alta temperatura

Algunas de las principales medidas aplicadas son:

1. Disminución del exceso de aire en la combustión. Con esto se reduce la formación de NOx térmicos
2. Recirculación de los gases de combustión. Los gases de combustión se recirculan para diluir la cantidad de oxígeno necesaria para la combustión y al mismo tiempo reducen el suministro de energía (en la temperatura de precalentamiento del aire).
3. Aire en etapas (escalonamiento del aire). Se basa en la creación de dos zonas de combustión divididas: una primaria, con carencia de oxígeno y otra secundaria con exceso de oxígeno para asegurar una combustión completa.
4. Utilización de quemadores de bajo NOx. Están basados en modificaciones en la inyección de aire combustible con el objetivo de disminuir la concentración de oxígeno y reducir la temperatura de la flama.

5. Recombustión. Su objetivo es reducir químicamente los NOx formados en la primera combustión del nitrógeno. La recombustión lleva consigo una inyección de combustible en la segunda zona de combustión sub-estequiométrica (por debajo de la relación estequiométrica ideal) para reducir los NOx de la primera zona.

Desafortunadamente, la reducción de NOx alcanzada por estas medidas no sobrepasa más del 50-60 %, de manera que no se cumplen las estrictas legislaciones existentes. En este caso, cuando las técnicas empleadas para evitar la formación de los NOx no son suficientemente eficaces, es necesario adoptar "medidas secundarias", que se basan en la retención de los NOx o en su transformación en compuestos o elementos menos dañinos.

MEDIDAS SECUNDARIAS

Estas medidas se basan en el tratamiento de los gases de combustión para la transformación de los NOx en sustancias inocuas. En una primera clasificación de estos métodos se podrían diferenciar los procesos por vía húmeda y vía seca (Figura 1), aunque a pesar de que los primeros presentan la ventaja de eliminación simultánea de SO₂ no han sido utilizados a escala industrial. Por otra parte los procesos por vía seca como la adsorción, radiación y de reducción no catalítica tampoco son muy utilizados a nivel industrial por sus altos costos de operación o por que aún se encuentran en la etapa de desarrollo [30].



Figura 1. Medidas Secundarias de control de NOx de gases de combustión.

La Reducción no Catalítica Selectiva, NSCR por sus siglas en inglés, y la Reducción Catalítica Selectiva, SCR, son tecnologías de control basadas en la reducción química de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno molecular (N_2). La diferencia primordial entre las dos tecnologías es que la SCR utiliza un catalizador para aumentar la eficiencia de remoción de NOx, lo que permite que el proceso ocurra a bajas temperaturas. Estas tecnologías pueden usarse separadamente o en combinación con otras tecnologías de control de NOx tanto para fuentes fijas de emisión de NOx como móviles.

Hoy en día el proceso más utilizado y desarrollado en fuentes fijas es el de SCR, porque permite eliminar eficaz, selectiva y económicamente los NOx presentes en efluentes industriales tanto de centrales térmicas como de fábricas de ácido nítrico. El proceso SCR está basado en la reducción de NOx por medio de un agente reductor como el amoníaco (NH_3) o urea, en presencia de exceso de oxígeno y un catalizador apropiado [31].

En lo que se refiere a aplicaciones en emisiones de escapes un proceso catalítico que ha venido desarrollándose y utilizándose ampliamente es la Reducción Catalítica no Selectiva (NSCR), sobre todo en el desarrollo de convertidores catalíticos del tipo de tres-vías para vehículos automotores (Three-Way Catalyst, TWC). El TWC tiene la capacidad de disminuir los compuestos dañinos como son algunos hidrocarburos, CO y NO_x simultáneamente, su mayor eficiencia la logra manteniendo la relación aire/combustible cerca de la relación estequiométrica mediante el sensor de oxígeno. El sistema catalítico del TWC tiene la capacidad de almacenar oxígeno durante condiciones netamente oxidantes y de liberarlo bajo condiciones netamente reductoras, ésta es llamada su Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (OSC, Oxygen Storage Capacity) [32-34]

El término "selectivo" se usa cuando el agente reductor utilizado en el proceso reacciona preferentemente con los óxidos de nitrógeno en lugar de hacerlo con el oxígeno presente en los gases de escape. La NSCR no requiere la inyección de un reductor porque utiliza los hidrocarburos sin quemar, el CO o incluso H₂, presentes en las emisiones de escape de una combustión incompleta, como agentes reductores. En este sistema tanto los NO_x como el oxígeno contenido en los gases (agentes oxidantes) se hacen reaccionar con el CO y el resto de hidrocarburos no quemados para formar N₂, CO₂ y vapor de agua.

La eficiencia de cada uno de los agentes reductores dependerá de las concentraciones en las que se encuentren éstos y el oxígeno en las condiciones de reacción, pero principalmente del sistema catalítico que se use, por lo que uno de los retos actuales en la reducción catalítica de NO_x consiste en desarrollar nuevos sistemas catalíticos denominados la nueva generación de catalizadores ambientales que sean capaces de mantener su eficiencia en condiciones netamente oxidantes y a altas temperaturas como las que se alcanzan en un motor de combustión interna (>700 °C); además, los soportes deben presentar una alta eficiencia de arranque de reacción (light-off), que es la temperatura a la cual se logra la conversión de al menos el 50% de NO_x a N₂, esto debido a que en una situación real como el encendido en frío de un automóvil (Cold Start), el catalizador aún no se ha calentado hasta su adecuada temperatura de operación por lo que una significativa cantidad de las emisiones de contaminantes se libera durante este periodo [35].

1.2 OTROS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

En las secciones anteriores se habló de los óxidos de nitrógeno como los principales contaminantes atmosféricos por ser del tipo de contaminantes primarios, precursores de ozono (O_3), lluvia ácida y partículas menores a 10 y 2.5 micras (PM_{10} y $PM_{2.5}$). A continuación se describen algunas consideraciones sobre los contaminantes de mayor interés en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) denominados "criterio" por su abundancia y potencial daño a la salud [30].

OZONO (O_3)

Oxidante fotoquímico más abundante en las zonas urbanas, del tipo de contaminante secundario procedente de la reacción entre hidrocarburos reactivos, óxidos de nitrógeno y la intensidad de radiación solar. Resultados de numerosos estudios indican que la exposición al ozono puede ocasionar inflamación pulmonar, depresión del sistema inmunológico frente a infecciones pulmonares, cambios agudos en la función, estructura y metabolismo pulmonar, y efectos sistémicos en órganos específicos distantes al pulmón, como por ejemplo el hígado. El riesgo que representa depende del nivel de concentración del contaminante en el ambiente y del tiempo de exposición del individuo, con una mayor susceptibilidad en niños, ancianos y neumópatas crónicos.

MONÓXIDO DE CARBONO (CO)

Gas venenoso, incoloro e inodoro producido por la combustión incompleta de combustibles de carbono, algunos procesos naturales e incendios naturales. El efecto dañino potencial principal de este contaminante lo constituye su afinidad para combinarse con la hemoglobina dando lugar a una elevada formación de carboxihemoglobina (COHb) que disminuye la cantidad de oxihemoglobina y por ende la entrega de oxígeno a los tejidos.

El riesgo de la exposición al CO varía desde el efecto de pequeñas cantidades atmosféricas en individuos que padecen deficiencias circulatorias hasta una intoxicación aguda por inhalación de grandes cantidades del contaminante en espacios cerrados y/o en un lapso de tiempo corto. La exposición a bajos niveles puede tener efectos nocivos en personas que fuman, ingieren bebidas alcohólicas, toman medicamentos o que viven en altitudes elevadas [36].

DIÓXIDO DE AZÚFRE (SO₂)

Contaminante producido durante el proceso de combustión de los combustibles con contenido de azufre. Las emisiones de este contaminante provienen principalmente de la industria. Los óxidos de azufre son solubles en agua y al hidratarse dan lugar a la formación de ácidos sumamente agresivos, éstos se hidratan con la humedad de las mucosas conjuntival y respiratoria y constituyen un riesgo para la salud al producir irritación e inflamación aguda o crónica y suelen absorberse en las partículas suspendidas (PST), lo que da lugar a un riesgo superior, puesto que su acción conjunta es sinérgica. La realización de una actividad moderada a exposiciones de 0.4 a 0.5 ppm o mayores, implica un riesgo importante para la salud de la persona; puede que sea necesario no sólo detener su actividad, sino recibir atención médica.

La combinación del SO₂ con las PST en condiciones favorables para su acumulación y oxidación ha sido responsable del incremento de la morbilidad y la mortalidad en enfermos crónicos del corazón y vías respiratorias.

PARTÍCULAS MENORES A 10 y 2.5 MICRAS (PM₁₀ y PM_{2.5})

Las partículas pueden tener un origen natural o bien formarse por reacciones fotoquímicas en la atmósfera. Estas últimas pueden estar constituidas por sulfatos y nitratos (y sus ácidos correspondientes), o por carbón orgánico.

La exposición a las partículas suspendidas puede causar reducción en las funciones pulmonares, lo cual contribuye a aumentar la frecuencia de las enfermedades

respiratorias. En concentraciones muy elevadas, ciertas partículas (como el asbesto) pueden provocar cáncer de pulmón y muerte prematura.

En específico, las partículas pueden tener cualquiera de los siguientes efectos:

- Consecuencias tóxicas debido a sus inherentes características físicas, químicas o ambas.
- Interferir con uno o más mecanismos del aparato respiratorio.
- Actuar como vehículo de una sustancia tóxica absorbida o adherida a su superficie.

Las partículas en conjunción con el dióxido de azufre provocan respiración agitada, disminución del volumen de las vías respiratorias, dificultad para respirar e irritación en las vías respiratorias, de leve a severa. Adicionalmente, las partículas muestran efectos sobre la visibilidad, sobre todo las menores a 2.5 micras, dado que interfieren con la luz visible. La disminución de la visibilidad se debe a la dispersión y absorción de la luz por los aerosoles o partículas.

1.3 NORMAS OFICIALES MEXICANAS EN MATERIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL

Las Normas Oficiales Mexicanas para la protección del ambiente derivan de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), la cual es reglamentaria de las disposiciones de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos que se refieren a la preservación y restauración del equilibrio ecológico, así como a la protección al ambiente, en todo el territorio nacional y las zonas en las que la nación ejerce su soberanía y jurisdicción.

En la presente sección sólo se mencionarán las NOM's que indican los valores límite de exposición de los principales contaminantes del aire (Tabla 3) y aquellas que regulan las

emisiones por fuentes fijas y vehiculares (Tabla 4 y 5), sin embargo, es importante señalar que existen un importante número de normas que regulan la forma de monitoreo ambiental, otras que regulan la calidad de combustibles, el control de residuos peligrosos, la contaminación del agua, la conservación de recursos naturales, el ordenamiento ecológico e impacto ambiental y las emisiones de ruido.

En materia de calidad del aire, en nuestro país se miden y se norman los siguientes contaminantes atmosféricos: dióxido de azufre (SO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃), partículas suspendidas totales (PST), partículas menores a 10 micras de diámetro (PM₁₀) y plomo (Pb). Para cada uno de estos contaminantes se cuenta con un estándar o norma de calidad del aire. Las normas de calidad del aire establecen las concentraciones máximas permisibles de contaminantes en el ambiente y tienen por objeto propiciar el desarrollo sustentable y garantizar el derecho de toda persona a vivir en un medio ambiente adecuado para su desarrollo, salud y bienestar.

Tabla 3. Valores normados para los contaminantes del aire en México.

Contaminante	Valores Límite			Normas Oficiales Mexicanas
	Exposición Aguda		Exposición Grave	
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	Para protección de la salud de la población susceptible	
Ozono (O ₃)	0.11 ppm (1 h)	1 vez cada 3 años	-	NOM-020-SSAI-1993
Monóxido de Carbono (CO)	11 ppm (8 h)	1 vez al año	-	NOM-021-SSAI-1993
Dióxido de Azufre (SO ₂)	0.13 ppm (24 h)	1 vez al año	0.03 ppm (media aritmética anual)	NOM-022-SSAI-1993
Dióxido de Nitrógeno (NO ₂)	0.21 ppm (1 h)	1 vez al año	-	NOM-023-SSAI-1993
Partículas Suspendidas Totales (PST)	260 µg/m ³ (24 h)	1 vez al año	75 µg/m ³ (media aritmética anual)	NOM-024-SSAI-1993
Partículas menores a 10µm (PM ₁₀)	150 µg/m ³ (24 h)	1 vez al año	50 µg/m ³ (media aritmética anual)	NOM-025-SSAI-1993
Plomo (Pb)	-	-	75 µg/m ³ (promedio aritmético en 3 meses)	NOM-026-SSAI-1993

Fuente: Diario Oficial de la Federación del 23 de Diciembre de 1994.

Tabla 4. NOM de emisión vehiculares.

NOM	Regula
NOM-041-SEMARNAT-1999	Vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible (gases)
NOM-042-SEMARNAT-1999	Vehículos automotores nuevos en planta con peso bruto vehicular que no exceda lo 3856 Kg.
NOM-047-SEMARNAT-1993	Que establece las características del equipo y el procedimiento de medición para la verificación de los niveles de emisión de contaminantes, provenientes de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina, gas licuado, petróleo, gas natural u otros combustibles alternos.
NOM-044-SEMARNAT-1993	Motores nuevos que usan diesel, con peso bruto vehicular mayor a 3867 Kg.
NOM-045-SEMARNAT-1996	Vehículos automotores en circulación que usan diesel como combustible
NOM-048-SEMARNAT-1993	Motocicletas en circulación que utilizan gasolina o mezcla de gasolina-aceite como combustible
NOM-049-SEMARNAT-1993	Motocicletas en circulación que usan gasolina o mezcla de gasolina-aceite como combustible
NOM-050-SEMARNAT-1993	Vehículos automotores en circulación que usan gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles
NOM-076-SEMARNAT-1995	Emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno provenientes del escape, así como de hidrocarburos volátiles provenientes del sistema de combustible, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y otros combustibles alternos y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores con peso bruto vehicular mayor de 3857 Kg. nuevos en planta
NOM-077-SEMARNAT-1995	Procedimiento de medición para la verificación de los niveles de emisión de la opacidad del humo proveniente del escape de los vehículos automotores en circulación que usan diesel como combustible

Fuente: NOM Ecológicas, SEMARNAT.

La LGEEPA establece que SEMARNAT debe ejecutar programas de reducción de emisiones contaminantes a la atmósfera provenientes de las fuentes de jurisdicción federal. Así mismo, la Ley indica que corresponde a las autoridades locales elaborar programas para mejorar la calidad del aire en las entidades y someterlos a consideración de la SEMARNAT para su aprobación, así como instrumentar programas de verificación de las emisiones vehiculares.

En México al igual que en otros países, se han desarrollado índices de contaminación que son entendidos más fácilmente. En nuestro país se usa el Índice Metropolitano de la

Calidad del Aire (IMECA), según el cual la concentración que señala la Norma de Calidad del Aire para cada contaminante le corresponde a 100 puntos IMECA [3].

Tabla 5. NOM de emisión en fuentes fijas.

NOM	Regulan
NOM-039-SEMARNAT-1993	Plantas productoras de ácido sulfúrico (SO ₂ y SO ₃)
NOM-040-SEMARNAT-1993	Fabricación de cemento (emisiones fugitivas)
NOM-043-SEMARNAT-1993	Partículas sólidas provenientes de fuentes fijas
NOM-046-SEMARNAT-1993	Procesos de producción de ácido dodecibencensulfónico en fuentes fijas
NOM-051-SEMARNAT-1993	Gasóleo industrial que se consume por fuentes fijas en la ZMCM
NOM-075-SEMARNAT-1995	Compuestos orgánicos Volátiles (COV's) provenientes del proceso de separadores agua-aceite de las refinerías de petróleo
NOM-085-SEMARNAT-1994	Fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, PST, dióxidos de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de dióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión
NOM-086-SEMARNAT-1994	Contaminación atmosférica, especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.
NOM-092-SEMARNAT-1995	Instalación de sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y de autoconsumo en el Valle de México
NOM-093-SEMARNAT-1995	Sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y autoconsumo (Método de prueba)
NOM-097-SEMARNAT-1995	Material particulado y NOx en los procesos de fabricación de vidrio en el país
NOM-105-SEMARNAT-1996	Que establece los niveles máximos permisibles de emisiones a la atmósfera de partículas sólidas totales y compuestos de azufre reducido total provenientes de los procesos de recuperación de químicos de las plantas de fabricación de celulosa
NOM-121-SEMARNAT-1997	Que establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de COV's provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones
NOM-123-SEMARNAT-1998	Que establece el contenido máximo permisible de COV's, en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos.

Fuente: NOM Ecológicas, SEMARNAT.

1.4 EL MÉTODO SOL-GEL EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores utilizados para la protección del ambiente difieren de los que se usan en la producción de químicos y en la refinación debido a que frecuentemente deben operar bajo condiciones de reacción mucho más extremas, como por ejemplo, bajas o altas temperaturas, presencia de desactivadores del catalizador no removibles, bajos espacios de velocidades, concentraciones ultra-bajas, etc.; y algunas veces deben ser capaces de operar eficientemente con un rango de diferentes alimentaciones o en la presencia de cambios rápidos en la composición de alimentación de gases [37]. Éstos retos han estimulado la búsqueda no solo de catalizadores activos o selectivos, sino también de nuevos materiales catalíticos que tengan:

- Características especiales de estabilidad, por ejemplo, resistencia a tratamientos hidrotérmicos, resistencia mecánica, y a la presencia de ambientes corrosivos
- Una gran área superficial, volumen y distribución de poro, y
- Un comportamiento multifuncional, por ejemplo, que combinen la separación y reacción, o que actúen durante un ciclo secuencial en una parte como adsorbentes y en otra como catalizadores.

A este respecto, el método Sol-Gel ofrece la posibilidad de crear estructuras ultra-homogéneas a nivel molecular y ha sido ampliamente usado en la síntesis de cerámicos, vidrios y catalizadores [11].

En comparación con las técnicas tradicionales de preparación de catalizadores, la técnica Sol-Gel ofrece muchas ventajas, entre ellas, la obtención de materiales muy puros y homogéneos con alta estabilidad térmica y resistencia a la desactivación; control sobre las propiedades de textura y composición como el área superficial y porosidad (volumen y diámetro de poro), también permiten una alta dispersión del metal activo y es un método de preparación a bajas temperaturas.

Estudios recientes muestran que los soportes usados en los sistemas catalíticos influyen de manera significativa en la vida útil del catalizador puesto que retardan o evitan la pérdida de actividad [15].

El proceso Sol-Gel consiste básicamente en la formación de redes inorgánicas que se obtienen por medio de una reacción química, en general implica la transición de un sistema de un líquido "sol" (de una suspensión coloidal de partículas sólidas) a una fase sólida "gel" [30].

Existen dos procesos Sol-Gel importantes, uno es el método coloidal, el cual consiste en la desestabilización de un sol; y el otro es el de la formación del sol mediante alcóxidos, que consiste en la hidrólisis de un alcóxido y la polimerización de compuestos organometálicos disueltos en un alcohol y en una cantidad limitada de agua. El proceso que nos ocupa en este trabajo es el de formación mediante alcóxidos, por lo que nos limitaremos a hablar solo de él. Este método consiste en dos etapas:

1. Etapa de gelación
2. Etapa de pos-gelación

En la etapa de Gelación, el precursor, generalmente un alcóxido, se sujeta a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización para formar una suspensión coloidal, el "sol", posteriormente los productos se condensan para formar un gel [38].

El alcohol utilizado está muy lejos de ser un medio inerte ya que juega un papel muy importante en el proceso químico. El proceso comienza con la disolución del alcóxido en alcohol para lo cual puede haber dos casos:

- Alcóxidos disueltos en sus alcoholes precursores, y
- Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferente grupo orgánico.

En ambos casos el alcohol puede interactuar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales por la complejación del alcóxido con moléculas del alcohol. El uso de alcoholes

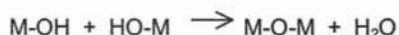
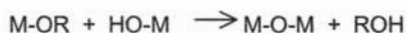
con diferente grupo orgánico puede guiar hacia una reacción de alcoholisis, en la cual hay un intercambio de alcohol. Esta reacción es de gran utilidad en un proceso de síntesis de un óxido específico y puede representarse de la siguiente forma:



La hidrólisis es la principal reacción que produce la transformación del alcóxido (M-OR) a un óxido. Esta etapa gobernará la naturaleza, estructura y morfología de los productos finales. La facilidad que tiene el alcóxido metálico para reaccionar con el agua es la propiedad química de mayor interés en el proceso Sol-Gel, por lo que la concentración del agua será determinante. Las reacciones se pueden esquematizar de la siguiente manera:



Una vez ocurrida la hidrólisis la reacción de condensación guiará la formación de hidróxidos u óxidos hidratados



Estas reacciones de polimerización y condensación ocurren casi de forma simultánea por lo que es imposible describir el proceso por separado.

Utilizando cantidades estequiométricas de agua se puede controlar el grado de hidrólisis y la reacción, bajo estas condiciones, llevará a la obtención de productos consistentes en especies intermedias entre alcóxidos monoméricos u oligoméricos y óxidos macromoleculares.

Por otra parte, los precursores usados en el método Sol-Gel no son únicamente alcóxidos. También pueden ser utilizadas sales orgánicas o inorgánicas para introducir óxidos en sistemas multicomponentes.

Durante el desarrollo de esta etapa se pueden manipular algunas variables importantes que afectarán tanto en las propiedades de textura como en la actividad catalítica del soporte desarrollado. Las variables son: (a) Concentración de agua, (b) Tiempo y Temperatura de reacción, (c) Tipo de alcohol, (d) Tipo de alcóxido, y (e) pH del medio de reacción (pH neutro, básico o ácido).

En la etapa de pos-gelación, se busca eliminar el agua, disolvente y residuos orgánicos en el producto y es la que ayuda a definir la estructura del sólido por medio de tratamientos térmicos que involucran el secado y la calcinación del producto.

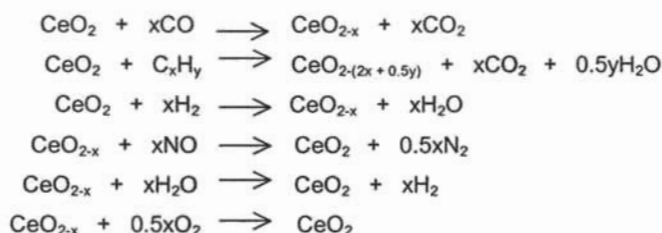
Por medio del secado, se logra formar un gel de mayor resistencia por contracción de la red, y con la calcinación el gel se transformará en un sólido poroso con características texturales y morfológicas bien definidas, así, la temperatura a la que se lleve a cabo cada tratamiento térmico es muy importante y debe estar bien controlada y definida.

1.5 PROPIEDADES DEL SOPORTE CeO_2 - ZrO_2

En los últimos años los soportes para los catalizadores de tres-vías más utilizados han sido los óxidos metálicos porque permiten optimizar las propiedades catalíticas de la fase activa tanto en selectividad como en velocidad de reacción. La ceria u óxido de cerio (CeO_2) o los materiales que contienen ceria han sido utilizados ampliamente en procesos catalíticos como la destilación catalítica fluida (FCC), remoción de SO_x , deshidrogenación de etilbenceno o remoción de compuestos orgánicos de aguas de desecho, además, también es utilizado en aplicaciones tales como pulido de vidrio, absorbentes ultravioleta, celdas de combustible y cerámica, sin embargo debido a sus propiedades únicas de óxido-reducción y a su superficie ácido-base, la mayor utilización del óxido de cerio es en los catalizadores de tres-vías.

La capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) debido a la habilidad del cerio a cambiar entre los estados de oxidación Ce^{4+} y Ce^{3+} es una de las propiedades clave del

óxido de cerio. Según las siguientes reacciones, la ceria almacena oxígeno del O₂ y NO durante condiciones de exceso de oxígeno y lo libera durante condiciones con deficiencia de oxígeno para la remoción de CO e hidrocarburos sin sufrir un cambio estructural, para poder mantener las condiciones estequiométricas que es donde se da la actividad catalítica más alta [39]:



La habilidad del óxido de cerio para llevar a cabo las reacciones anteriores deriva de su capacidad de almacenamiento de oxígeno, determinada por el siguiente equilibrio:



Para mejorar la OSC se puede poner al óxido de cerio en contacto con un metal noble como el rodio (Rh), platino (Pt) y paladio (Pd) el cual puede ayudar a la transferencia de oxígeno de la cavidad del soporte y de la fase gaseosa de los reactantes hacia su superficie, promover la reducción en la superficie y cavidad del soporte con reactividad mejorada hacia CO y NO, y por el alto grado de interacción entre el soporte y el metal se logra un mejoramiento en la dispersión metálica.

El mayor inconveniente de usar ceria como único componente del catalizador está relacionado con su baja estabilidad térmica y su baja temperatura de actividad. La pérdida de la actividad catalítica del óxido de cerio a altas temperaturas se debe al sinterizado de las partículas de ceria lo cual reduce la interacción del óxido con el metal soportado y no permite al cerio operar entre sus estados de oxidación. Otra causa es el sinterizado del metal noble. Por lo que se ha hecho necesario buscar nuevos materiales catalíticos con alta resistencia térmica. En los últimos años la investigación sobre este tipo de materiales

ha sido muy extensa e incluye el uso del óxido de cerio dopado con tierras raras tales como La_2O_3 y Ga_2O_3 [40] o con otro óxido de metal de transición. El soporte más estudiado y utilizado en los catalizadores de tres-vías ha sido el soporte binario alúmina-ceria ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$) sin embargo no se ha logrado alcanzar una alta eficiencia en el control de NO_x con este tipo de soportes.

Recientemente se ha encontrado que la adición de óxido de zirconio (ZrO_2) a la ceria mejora sus propiedades redox y por lo tanto la capacidad de almacenamiento de oxígeno, la reducción de Ce^{4+} , la estabilidad térmica, las propiedades texturales e incluso la actividad catalítica a bajas temperaturas por lo que la investigación de soluciones sólidas del soporte binario $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, o en una nomenclatura mas formal $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, para aplicaciones en los catalizadores de tres-vías ha ido en aumento [10,12, 14, 34, 40].

El óxido de cerio pertenece a un grupo que presenta un arreglo estructural similar a la fluorita (CaF_2), es decir, una estructura cristalina cúbica. La incorporación de ZrO_2 dentro de la red del óxido de cerio favorece la creación de defectos estructurales por la sustitución parcial de Ce^{4+} con Zr^{4+} lo cual acelera la difusión de oxígeno en las cavidades del soporte. Una de las dificultades en la preparación de estos soportes binarios es la gran variedad de estructuras cristalinas que pueden existir dependiendo del método de preparación y de la proporción en que se encuentre cada óxido. Hasta ahora se han identificado cinco diferentes fases para este soporte binario: una monoclinica, tres fases tetragonales y una cúbica. Por debajo de un 20% en peso de CeO_2 la fase monoclinica es favorecida, mientras que con más de un 70% una solución sólida con simetría cúbica o tetragonal se forma según el método de síntesis y el tratamiento térmico al que el producto es sometido. Se ha encontrado que la fase que mejor favorece la difusión de oxígeno y por lo tanto la actividad catalítica es la fase cúbica [40-42]. En lo que respecta a la preparación de este soporte por medio del método Sol-Gel, Liotta et al. [43] han estudiado diferentes composiciones de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ encontrando que el mejor desempeño de este soporte se obtiene cuando x esta cercano a 0.6-0.5, lo que corresponde a una fase pseudo-cúbica, sin embargo esta fase no es termodinámicamente tan estable a temperatura ambiente cuando el radio atómico Ce:Zr es cercano a 1, por lo que el reto es reducir los cristales hasta obtener materiales nanoestructurados.

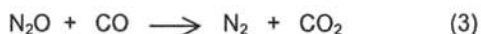
La elección del metal activo soportado en este óxido binario es también una característica importante que influye en la actividad catalítica. El sinterizado de las partículas metálicas y el envenenamiento del catalizador (metal activo) por algunos productos de reacción en la reducción catalítica o simplemente por alguno de los componentes de los combustibles (como Pb o SOx) puede provocar la desactivación del catalizador. En los últimos años, el Pt, Rh y Pd han sido los metales nobles más estudiados y utilizados en este tipo de soportes por su buena estabilidad térmica, su más baja tendencia (comparado con otros metales como Ni, Cu, Mn, Ir, Cr) a reaccionar con el soporte y su habilidad de trabajar sobre emisiones que contienen arriba de 1000 ppm de azufre sin ser fácilmente envenenados [44].

El rodio se convirtió en el elemento catalítico por elección para la reducción de NOx ya que favorece la reacción de reducción de NO a N₂ mientras que el platino y el paladio catalizan mejor la combustión de los hidrocarburos no quemados y del CO a CO₂ y en menor medida la reducción de NO a N₂ comparados con el rodio. Sin embargo, estos dos últimos metales no habían sido tan estudiados, sino hasta los últimos años, debido a su mayor susceptibilidad al envenenamiento por plomo, pero gracias al mejoramiento de la calidad de los combustibles y a la sustitución de algunos de sus componentes, el interés por el Pt y sobre todo por el Pd se ha incrementado. Otros aspectos por lo cual se ha buscado la sustitución del rodio son sus altos costos y su poca disponibilidad y en este ámbito el paladio ofrece la mejor solución al estar más disponible y ser, de los tres metales, el menos costoso, además, el paladio ha demostrado poseer una gran actividad para las reacciones de oxidación como la activación del CO a más bajas temperaturas que otros metales [20, 21, 44, 45].

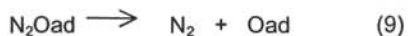
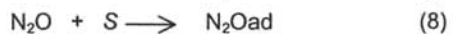
Finalmente la necesidad de estudiar este tipo de soportes en las reacciones específicas de reducción de NO vía propileno y NO vía CO en ambiente oxidante radican, en primer instancia, en que las condiciones necesarias para estas reacciones están presentes de forma permanente e involuntaria en cualquier emisión de gases de combustión, recordemos que el monóxido de carbono, el oxígeno, el óxido nítrico y el propileno son algunos de los gases que se encuentran en gran cantidad en estas emisiones. En segundo, se indicó antes que el paladio guía más fácilmente a la reacción de eliminación

de hidrocarburos y monóxido de carbono que hacia la reducción de NOx, sin embargo, es posible que por medio de la formación de ciertos intermediarios y por las propiedades intrínsecas de almacenamiento de oxígeno de este tipo de óxidos en los que el paladio es soportado, la reacción pueda favorecer la reducción de NOx. Cabe mencionar que los mecanismos involucrados en este tipo de reacciones aún no están bien definidos y siguen siendo materia de estudio, sobre todo con respecto a la reducción con hidrocarburos, por lo que los mecanismos propuestos en los estudios realizados en los últimos años, se plantean de manera muy general, además, los intermediarios formados, la velocidad con la que se forman y reaccionan dependen del tipo de agente reductor empleado, de la naturaleza del metal, y de las condiciones estequiométricas de la reacción.

En materia de la reacción vía CO el mecanismo general propuesto por Cho, et al. y Taylor [46 – 47] en la reacción NO + CO es:



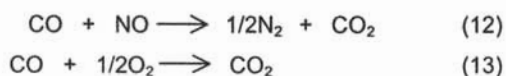
Cuando la reacción se lleva a cabo sobre una superficie catalítica los siguientes pasos pueden ser considerados:



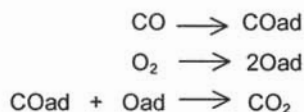
Nota: el término ad se refiere al compuesto adsorbido sobre la superficie del metal y S a los sitios de superficie.

Las reacciones 4,8 y 11 necesitan ocurrir 2 veces por cada vez que las reacciones 9 y 10 ocurren [48].

Cuando la reducción de NO vía CO se lleva a cabo bajo condiciones oxidantes (en presencia de O₂) se presenta un problema en el que el CO puede actuar como agente reductor o bien oxidarse a CO₂ lo que obviamente no favorecería la reducción de NOx según el siguiente esquema:



por lo que la relación estequiométrica en la que se encuentre cada componente influirá en la manera en que el agente reductor, CO, actuará. Según Engel, T. [49] la oxidación catalítica de CO sobre metales nobles ocurre a través de un sistema de monocapas en el que moléculas de oxígeno y de CO adsorbidas se encuentran móviles sobre la superficie del metal.



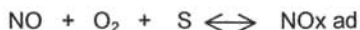
Con respecto a la reducción de NOx vía hidrocarburos en presencia de O₂ se encontró que los metales nobles (metales del grupo del platino, PGM's) pueden catalizar la reducción de NOx a bajas temperaturas (por debajo de 300 °C). Los mecanismos no han sido completamente entendidos pero recientes estudios demuestran que tanto el mecanismo de reacción como la velocidad del paso determinante en la reducción de NO sobre un catalizador dado, depende de la naturaleza del agente reductor (alcano, alqueno, alcohol), su peso molecular, el tipo de soporte-metal usado y su método de preparación [50-52]

Muchos investigadores reconocen que las dos principales funciones del oxígeno son la oxidación de NO y la de actuar como agente reductor para formar diferentes

intermediarios. Dos mecanismos principales han sido propuestos por Burch y sus colaboradores [51] en la reducción de NO vía hidrocarburos, donde:

1. El N_2 es producto de la disociación del NO vía un mecanismo redox. Para que esta disociación ocurra el NO se debe adsorber en sitios que no estén completamente oxidados ni encapsulados por carbono. El hidrocarburo previene la oxidación de los sitios metálicos mientras que el oxígeno remueve los depósitos de carbono de la superficie. Este tipo de mecanismo redox es observado principalmente en agentes reductores del tipo de los alquenos, donde la interacción de los dobles enlaces carbono-carbono (C=C) con la superficie contribuye a la reducción de los sitios metálicos y la remoción del carbono.
2. El N_2 se origina mediante la reacción del intermediario NO_2 en forma gaseosa o adsorbida y un hidrocarburo el cual puede o no estar parcialmente oxidado. Burch sugiere que solo al usar agentes reductores del tipo de los alcanos este mecanismo se presenta porque la ausencia de dobles enlaces C=C facilita la formación de especies superficiales oxigenadas que llevan a la oxidación de NO a NO_2 .

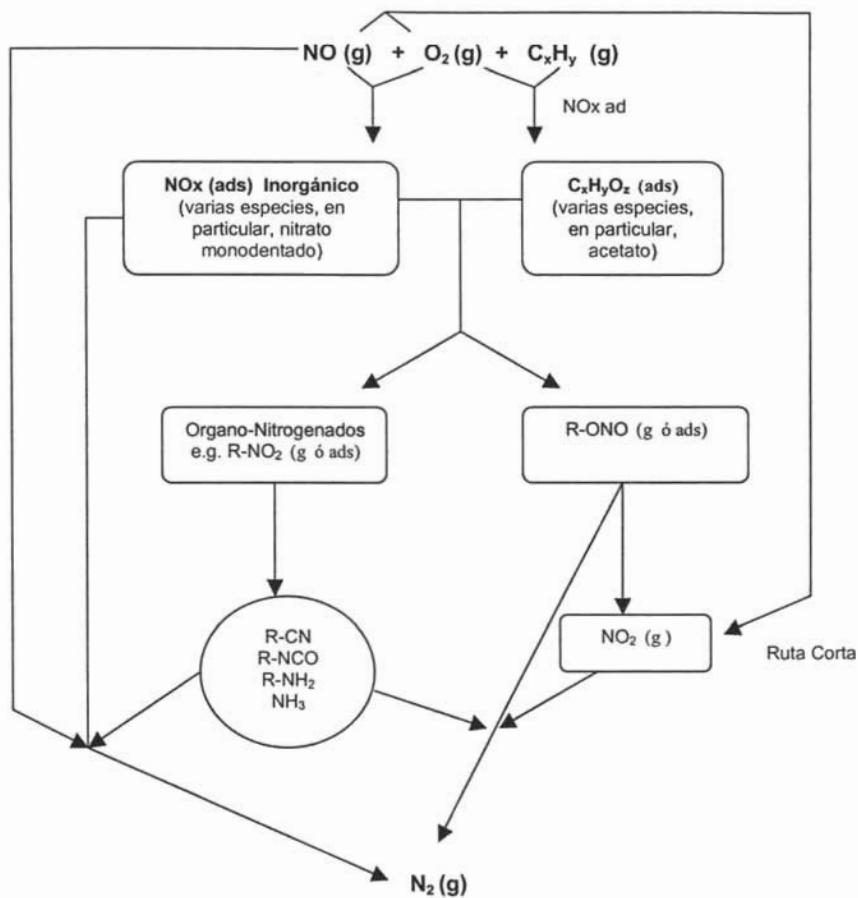
Para comprender mejor como es que cualquiera de estos mecanismos puede llevarse a cabo es necesario estudiar el mecanismo de reacción sobre óxidos siguiendo de manera separada el camino del NO y del agente reductor. Siguiendo el camino del NO tenemos que en presencia de oxígeno, se forman fuertes enlaces de nitritos y nitratos en las superficies de los catalizadores (no así en ausencia de oxígeno donde la adsorción es más débil). Así el primer paso de la reacción puede ser representado por el siguiente equilibrio en la superficie S:



Estas especies formadas posteriormente se convierten a N_2 en presencia del agente reductor de aquí que muchos investigadores identifiquen a las especies de nitratos como los reales intermediarios en el proceso de reducción sobre óxidos.

Acerca del camino que sigue el agente reductor (el hidrocarburo) tenemos que muchos investigadores han propuesto un mecanismo inicial similar al caso del NO. El primer paso es la formación de fuertes enlaces de especies oxidadas las cuales reaccionan mucho más rápido y eficientemente que el propio hidrocarburo.

En un estudio para la reducción de NO vía C_3H_6 sobre SnO_2/Al_2O_3 [53] se encontró que el SnO promueve la formación de acetaldehído a partir de propeno, vía acroleína, para formar posteriormente acetatos. Se cree que estas especies de acetatos u otras de hidrocarburos oxidados adsorbidos reaccionan con los nitratos de la superficie (y posiblemente con algún NOx en la fase gaseosa) para dar especies órgano-nitrogenadas, la naturaleza exacta de estas especies es aún incierta. La formación de estas especies son probablemente el paso determinante en la velocidad de reacción. Finalmente por medio de un mecanismo aun no muy bien comprendido muchos autores concluyen que el acoplamiento de átomos de nitrógeno para formar N_2 se da por las reacciones entre las formas oxidadas (NO (g), nitratos y nitritos) y reducidas (NH_3 , -NCO) de nitrógeno, las cuales son intermediarios en los mecanismos arriba descritos. Esto entonces da una indicación de qué tan complejo es el mecanismo puesto que el NO reaccionará a través de una serie de caminos paralelos y consecutivos para formar numerosos intermediarios. Un esquema simplificado de una reacción global se muestra a continuación.



Fuente: Burch et al. 2002.

Figura 2. Esquema general de reacción de la reducción catalítica de NO con hidrocarburos.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la primera sección de este capítulo se presenta la metodología que se siguió para la preparación de los catalizadores Sol-Gel de Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂ con diferente proporción de Ce/Zr.

2.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂ POR EL MÉTODO SOL-GEL

La preparación de los soportes de CeO₂-ZrO₂ se hizo con un contenido de circonia (ZrO₂) de 10% y 20% en peso y en diferente medio de reacción, ácido y básico, utilizando ácido clorhídrico e hidróxido de amonio, según el medio deseado, para alcanzar un pH de 3 y 9 respectivamente. Posteriormente se hizo la impregnación de los soportes con un contenido de 1% en peso de metal.

2.1.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂ (80%-20%)

La síntesis del soporte CeO₂-ZrO₂ pH 3 (con 80% de ceria y 20% de circonia) se realizó de la siguiente manera: en un reactor de vidrio de tres bocas, diseñado para la síntesis de los catalizadores (Figura 3), se colocaron 80 mL de etanol y la cantidad necesaria de nitrato de cerio (III) hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O (99% Aldrich)) para obtener un contenido de ceria (CeO₂) de 80%. Una vez disuelto se llevó hasta reflujo a una temperatura de 70 °C y con agitación constante. Alcanzado el reflujo se ajustó el medio de reacción a un pH 3 con HCl. Inmediatamente se adicionó por goteo una mezcla que contiene 45 mL de 1-butanol y la cantidad necesaria de butóxido de zirconio (IV) (Zr[O(CH₂)₃CH₃]₄ (80% en peso, solución en 1-butanol, Aldrich)) para obtener un contenido de circonia de 20%. Por último se agregaron 6 mL de agua bidestilada y se mantuvo en reflujo y agitación constante hasta la formación del gel. En la etapa de pos-gelación se destapa el reactor y se deja secar, por evaporación de los disolventes, a 70 °C durante 12 h para obtener el producto.

La impregnación del soporte con Pd se hizo con cloruro de paladio (PdCl₂, (Aldrich)) pesando la cantidad necesaria de la sal para obtener un porcentaje en peso de paladio de 1% con respecto al soporte, se aplicó vacío y calentamiento a 70 °C para eliminar agua y posteriormente se calcinó en una mufla a 500 °C durante 4¹/₂ h.

Para la preparación del soporte CeO₂-ZrO₂ pH 9 (con 80% de ceria y 20% de circonia) se ajustó el pH con hidróxido de amonio (NH₄OH) hasta pH 9 y se siguió el mismo procedimiento.

2.1. 2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂ (90%-10%)

La síntesis del soporte CeO₂-ZrO₂ (con 90% de ceria y 10% de circonia) a pH 3 se realizó de la siguiente manera: en un reactor de vidrio de tres bocas, diseñado para la síntesis de los catalizadores (Figura 3), se colocaron 90 mL de etanol y la cantidad necesaria de nitrato de cerio (III) hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O (99% Aldrich)) para obtener un contenido de ceria (CeO₂) de 90%. Una vez disuelto se llevó hasta reflujo a una temperatura de 70 °C y con agitación constante. Alcanzado el reflujo se ajustó el medio de reacción a un pH 3 con HCl. Inmediatamente se adicionó por goteo una mezcla que contiene 22 mL de 1-butanol y la cantidad necesaria de butóxido de zirconio (IV) (Zr[O(CH₂)₃CH₃]₄ (80% en peso, solución en 1-butanol, Aldrich)) para obtener un contenido de circonia de 10%. Por último se agregaron 3 mL agua bidestilada y se mantuvo en reflujo y agitación constante hasta la formación del gel. En la etapa de pos-gelación se destapa el reactor y se deja secar, por evaporación de los disolventes, a 70 °C durante 12 h para obtener el producto.

La impregnación del soporte con Pd se hizo con cloruro de paladio (PdCl₂, (Aldrich)) pesando la cantidad necesaria de la sal para obtener un porcentaje en peso de paladio de 1% con respecto al soporte, se aplicó vacío y calentamiento a 70 °C para eliminar agua y posteriormente se calcinó en una mufla a 500 °C durante 4¹/₂ h.

Para la preparación del soporte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ pH 9 (con 90% de ceria y 10% de circonia) se ajustó el pH con hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta pH 9 y se siguió el mismo procedimiento.

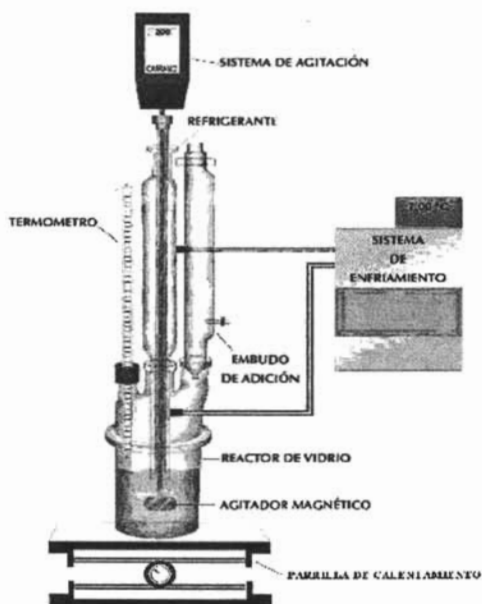


Figura 3. Esquema del montaje del sistema para la síntesis de los catalizadores.

Para referirse a los catalizadores desarrollados de manera más simple éstos se etiquetaron con la siguiente nomenclatura:

Tabla 6. Nomenclatura de identificación de los catalizadores desarrollados.

Nomenclatura de identificación	Observaciones
Pd/Ce-Zr-20A	Contiene 20% en peso de ZrO_2 , pH 3
Pd/Ce-Zr-20B	Contiene 20% en peso de ZrO_2 , pH 9
Pd/Ce-Zr-10A	Contiene 10% en peso de ZrO_2 , pH 3
Pd/Ce-Zr-10B	Contiene 10% en peso de ZrO_2 , pH 9

En esta sección se presentan las diferentes técnicas que se utilizaron para la caracterización de los catalizadores preparados y los resultados obtenidos.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂

Las técnicas de caracterización dan información de las propiedades del catalizador como la textura, la dispersión y diámetro de poro, la dispersión metálica y el tamaño de partícula así como su morfología. Estas características son importantes debido a que pueden ser relacionadas con el método de síntesis y la actividad catalítica.

Para determinar las características físicas de los catalizadores sintetizados y relacionarlas con el método de preparación y su actividad catalítica fue necesario utilizar distintas técnicas de caracterización.

2.2.1 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Mediante esta técnica se obtiene información de la estructura porosa del catalizador y de su área específica. La técnica se basa en la impregnación de un sólido con una sustancia líquida o gaseosa que no reacciona con el catalizador. La técnica más utilizada es el método BET (método ideado por Brunauer, Emmett y Teller) basado en un modelo de adsorción en multicapas de un gas (adsorbato) en la superficie del catalizador (adsorbente).

La adsorción física de gases en materiales porosos se lleva a cabo sobre toda la superficie disponible de los mismos, estableciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las no adsorbidas. El área ocupada por el gas en el material poroso (en la superficie y en las paredes del poro) por unidad de masa del adsorbente es el área específica.

El propósito del método BET es presentar isotermas de adsorción de gases para relacionarlas con el área específica, la dispersión y diámetro de poro. Así, cuando un sólido altamente disperso se expone a una corriente de gas o vapor a una presión y

temperatura definidas, el sólido comienza a adsorber el gas, la formación de ligaduras son del tipo de Van Der Waals y ocurren no solo entre la superficie del sólido y las moléculas del gas, sino también entre las mismas moléculas del fluido, dando origen a un número infinito de capas de moléculas adsorbidas a medida que aumenta la presión parcial del adsorbato hasta su valor máximo (P_0), la cual es la presión de vapor saturante a la temperatura impuesta. La adsorción se manifiesta por la caída de presión del gas con la cual la cantidad de gas adsorbido puede calcularse por medio de las leyes del estado gaseoso, si los volúmenes del sólido y del recipiente donde el sólido está contenido son conocidos.

La cantidad adsorbida por gramo de sólido (V_a) depende de la presión del gas en el equilibrio P , de la temperatura T y también de la naturaleza del gas y del sólido. Para un gas y un sólido mantenidos a una temperatura fija, la isoterma de adsorción tendrá la forma general siguiente:

$$V_a = f(P)_{T, \text{gas}, \text{sólido.}}$$

Las isotermas de adsorción se obtienen graficando el volumen adsorbido (V_a) en función de la presión relativa (P/P_0). La Figura 4 muestra los 6 diferentes tipos de isotermas [54-55].

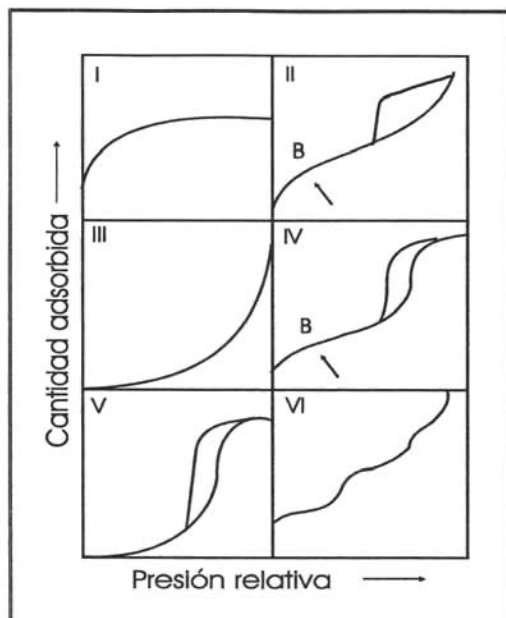


Figura 4. Representación esquemática para diferentes tipos de isothermas de adsorción.

Isoterma Tipo I ó Tipo Langmuir. Corresponde a sólidos microporosos de diámetro inferior a 25 Å. La parte horizontal corresponde aproximadamente a la formación de una capa monomolecular (monocapa) de gas adsorbido.

Isotermas Tipo II y IV. Con su ciclo de histéresis, se asocia con la condensación capilar en mesoporos, el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. La parte inicial de la isoterma Tipo IV se atribuye a la adsorción en multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma Tipo II, presentan un diámetro de poro superficial de 200 Å.

Isoterma Tipo III. Inicialmente presenta muy poca adsorción, sin embargo una mayor adsorción puede incrementarse muy fácilmente, atribuyéndose a la existencia de fuertes interacciones adsorbato-adsorbato. Presentan un diámetro de poro de tipo mesoporoso.

Isoterma Tipo V. Ésta isoterma se deriva del Tipo III, es poco frecuente. Puede presentarse en sólidos de cualquier porosidad, con la particularidad de que las moléculas del adsorbato interactúan con mayor fuerza entre sí que con la superficie del adsorbente.

Isoterma Tipo VI. La mejor o peor definición de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa ahora la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas.

La histéresis está formada por el trazo de la curva de adsorción y desorción juntas. Aparece en la zona de multicapa de las isothermas de fisisorción y se asocia generalmente con la condensación capilar en estructuras mesoporosas. Los ciclos de histéresis pueden presentar una variedad de formas (Figura 5).

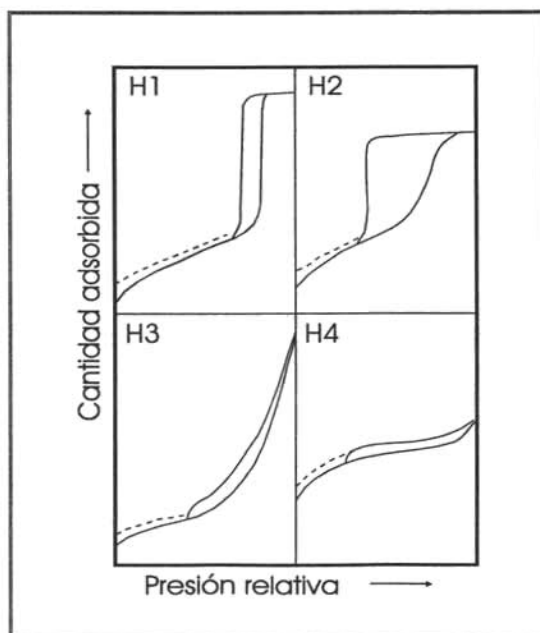


Figura 5. Representación esquemática de los diferentes tipos de ciclos de histéresis.

Histéresis Tipo H1. Las dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas. Se asocia habitualmente con materiales de porosidad homogénea.

Histéresis Tipo H2. Un rasgo común a muchos ciclos de histéresis es que la zona pendiente de la rama de desorción, que conduce al punto interior de cierre del ciclo, se presenta a una presión relativa casi independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, pero que depende principalmente de la naturaleza del adsorbato. En ella la distribución de tamaños y formas de poro no están bien definidas, es especialmente difícil de interpretar, dando lugar a poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (poros en cuello de botella).

Histéresis Tipo H3. Ésta no presenta una adsorción límite a P/P_0 alta. Se encuentra en agregados (un conjunto de partículas adheridas menos estrechamente) de partículas en forma de placa.

Histéresis Tipo 4. Se asocia frecuentemente con poros estrechos en forma de láminas o placas, pero en éste caso, el carácter Tipo I de la isoterma indica existencia de microporos.

La clasificación de los diferentes tipos de materiales porosos se observa en la siguiente tabla.

Tabla 7. Clasificación de poros según su tamaño.

Tipo de poro	Tamaño Å
Microporos	0-25
Mesoporos	25-500
Macroporos	Mas de 500

La determinación del área específica, el volumen y diámetro de poro en los catalizadores de Pd calcinados a 500 °C sintetizados en este trabajo se realizó mediante la fisisorción

de nitrógeno en un aparato Micrometrics ASAP-2405. el área específica fue determinada por el método BET mediante las isothermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2.1.1 RESULTADOS

Tabla 8. Resultados de Área específica, diámetro y volumen de poro de los catalizadores Sol-Gel Pd/CeO₂-ZrO₂ (Método BET)

Catalizador Sol-Gel	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro promedio (cm ³ /g)	Diámetro de poro promedio (Å)
Pd/Ce-Zr-20A	90.07	0.204	90.7
Pd/Ce-Zr-20B	51.93	0.161	124.4
Pd/Ce-Zr-10A	82.3	0.145	70.7
Pd/Ce-Zr-10B	66.7	0.128	76.9

Los catalizadores Sol-Gel con áreas más grandes son los preparados en medio ácido (90.07 m²/g y 82.3 m²/g) siendo el de concentración de ZrO₂ (20%) el que presenta la mejor área. En general los catalizadores en medio ácido presentan mejores características de textura, con respecto a los de medio básico (pH 9), al tener mayor área específica, mayor volumen de poro y menor diámetro de poro (Tabla 8).

Por otra parte, los valores de diámetro de poro promedio indican que se obtuvieron materiales del tipo mesoporosos al encajar perfectamente en el intervalo de 25 – 500 Å (ver Tabla 7). Las Figuras 6 y 7 muestran la distribución del tamaño de poro para los catalizadores a pH 3 y pH 9 con lo que se puede confirmar la obtención de materiales mesoporosos al presentar todas unas mayores distribuciones de tamaño de poro en el intervalo comprendido para mesoporosos.

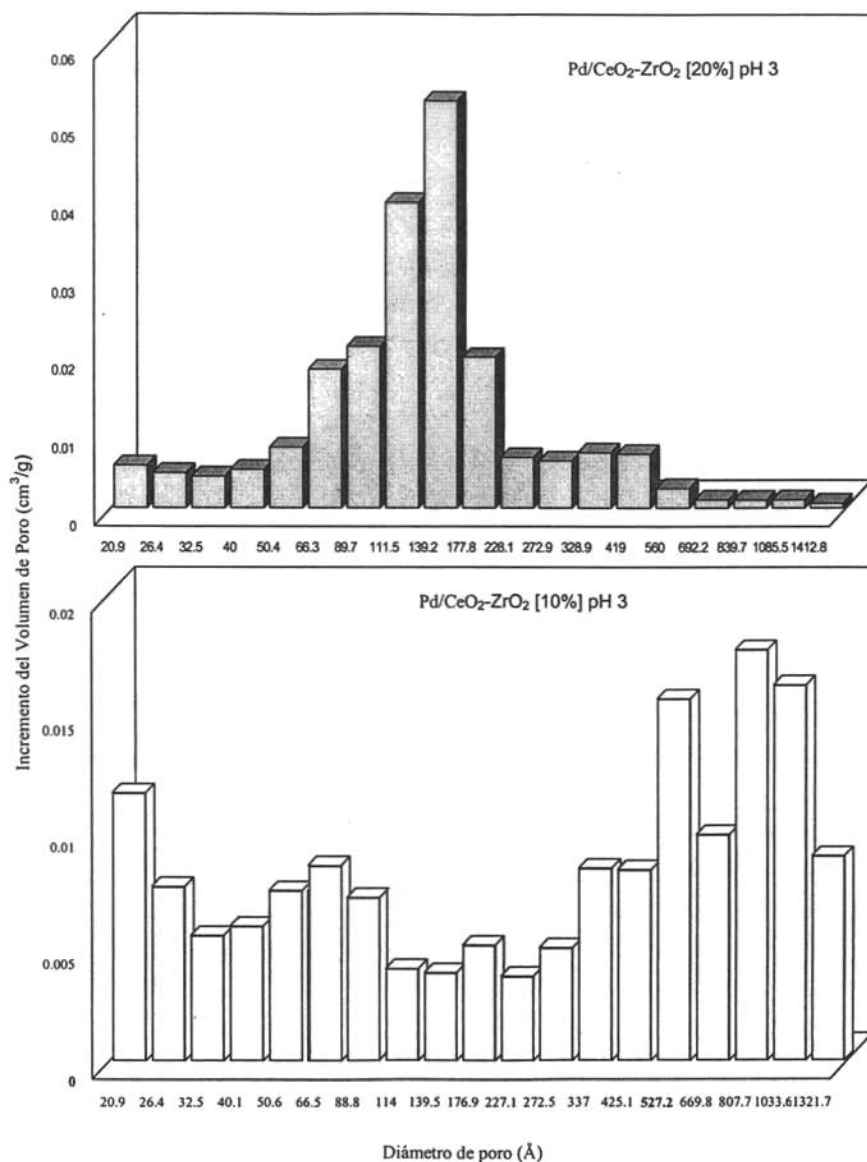


Figura 6. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores Pd/CeO₂-ZrO₂ pH 3

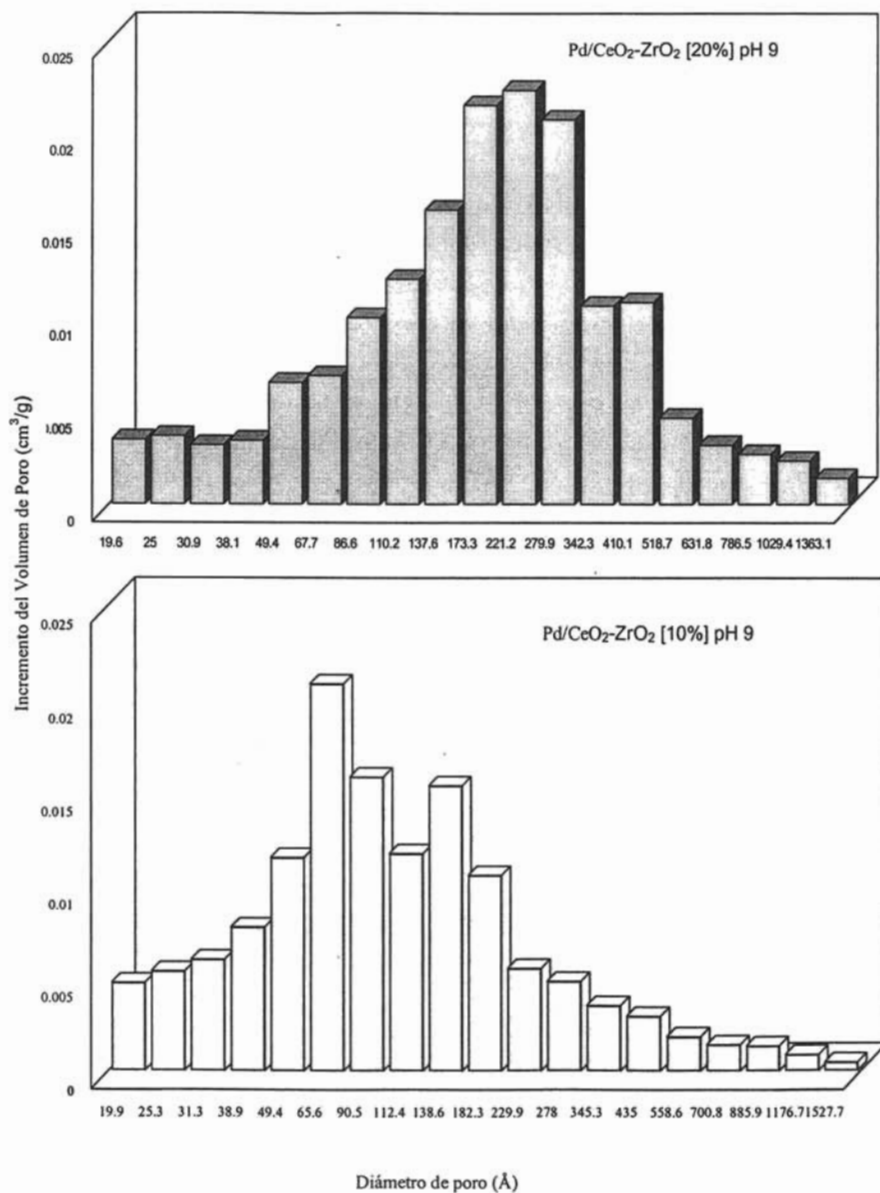


Figura 7. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores Pd/CeO₂-ZrO₂ pH 9

Las Figuras 8 y 9 muestran las isothermas de adsorción obtenidas por el método BET de los catalizadores Sol-Gel sintetizados. Los catalizadores en medio básico y el de medio ácido con contenido de circonia de 20% presentan isothermas del tipo V lo que indica, según la descripción en la sección anterior, fuertes interacciones entre las moléculas del adsorbato.

El catalizador Pd/Ce-Zr-20A presenta un ciclo de histéresis tipo H2 correspondiente a materiales con poros en forma de cuello de botella. El catalizador Pd/Ce-Zr-20B tiene una histéresis tipo H1 lo que sugiere porosidad homogénea. El catalizador Pd/Ce-Zr-10B presenta una histéresis tipo H4 relacionado a poros estrechos. Finalmente el carácter Tipo III de la isoterma del catalizador Pd/Ce-Zr-10A y su histéresis H3 revelan la presencia de agregados donde, al igual que en los catalizadores anteriores, las interacciones adsorbato-adsorbato son más fuertes que con la superficie del adsorbente.

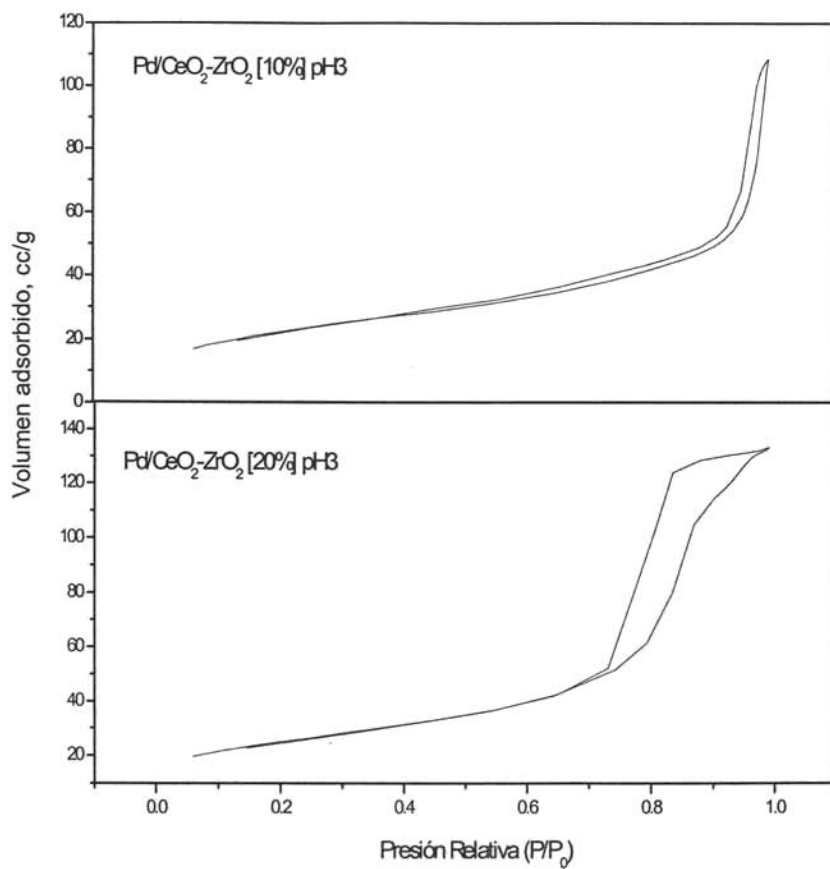


Figura 8. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores Pd/CeO₂-ZrO₂ pH 3

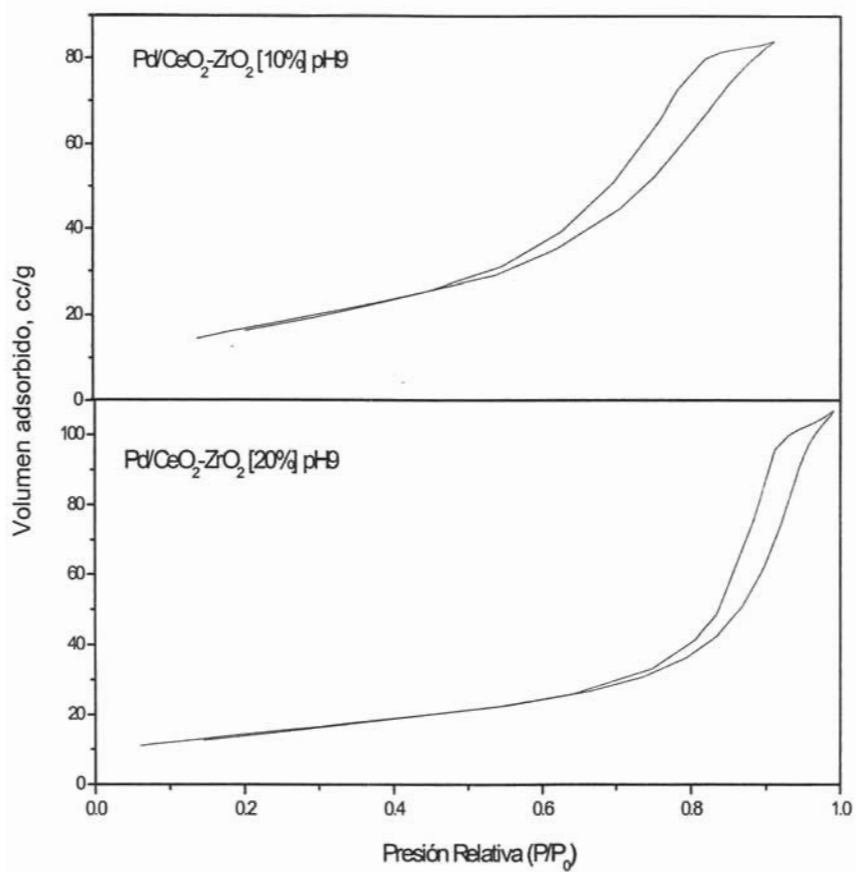


Figura 9. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores Pd/CeO₂-ZrO₂ pH 9

2.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas. Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal.

El patrón de difracción de rayos X de un material (difractograma) se debe al arreglo atómico de la muestra, por lo que cada compuesto químico presenta un difractograma único y distinto, es decir, cada difractograma es la huella digital de un compuesto, lo que permitirá su identificación tanto en estado puro o como componente de una mezcla.

La interpretación de los patrones de difracción permite identificar las fases cristalográficas de los compuestos, el tamaño de cristal y la proporción de las fases presentes en la muestra y con ello la proporción relativa de los compuestos que constituyen una mezcla, por lo que esta técnica puede ser utilizada tanto para análisis cualitativo como cuantitativo.

La identificación de un compuesto se logra mediante la comparación de la lista de distancias reticulares (d_i) obtenidas con las tarjetas clasificadas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.) que es un archivo que contiene 16000 patrones de difracción de Rayos X clasificados y ordenados [30, 56].

Los análisis de difracción de rayos X de los catalizadores de Pd calcinados a 500 °C se llevaron a cabo con un equipo SIEMENS 500, tubo de ánodo de cobre y un software integrado, DIFRACT/AT, con el cual se identificaron los componentes de cada catalizador.

2.2.2.1 RESULTADOS

Los patrones de difracción de los catalizadores calcinados a 500 °C se muestran en las Figuras 10-13. Todos los catalizadores presentaron diagramas de difracción similares con alta cristalinidad y con una misma estructura. El buen grado de cristalinidad del óxido mixto ceria-zirconia se ve reflejado por la alta intensidad de los picos y su forma aguda. En cuanto a la estructura, los patrones de difracción muestran las reflexiones típicas correspondientes a la estructura cúbica del tipo fluorita de la ceria (CeO_2) lo que sugiere que los catalizadores Sol-Gel $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ cristalizaron en una estructura cúbica y que el Ce y Zr están muy homogéneamente distribuidos.

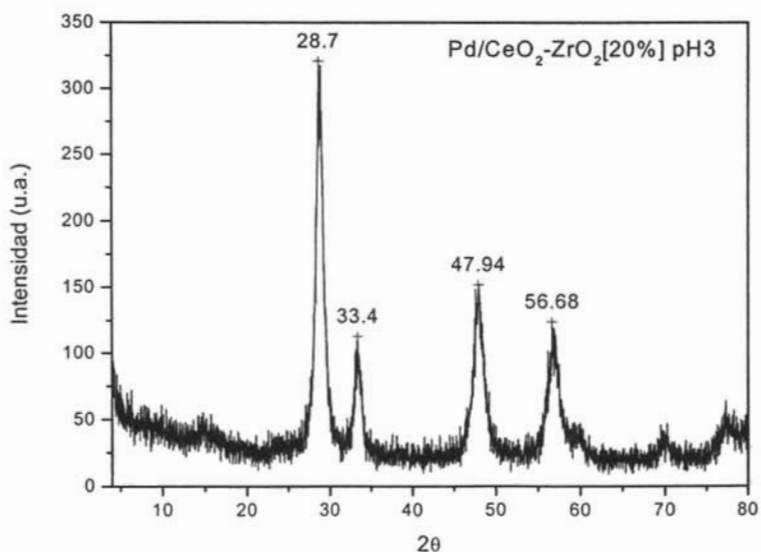


Figura 10. Patrón de Difracción de Rayos-X del catalizador Sol-Gel Pd/Ce-Zr-20A calcinado a 500 °C.

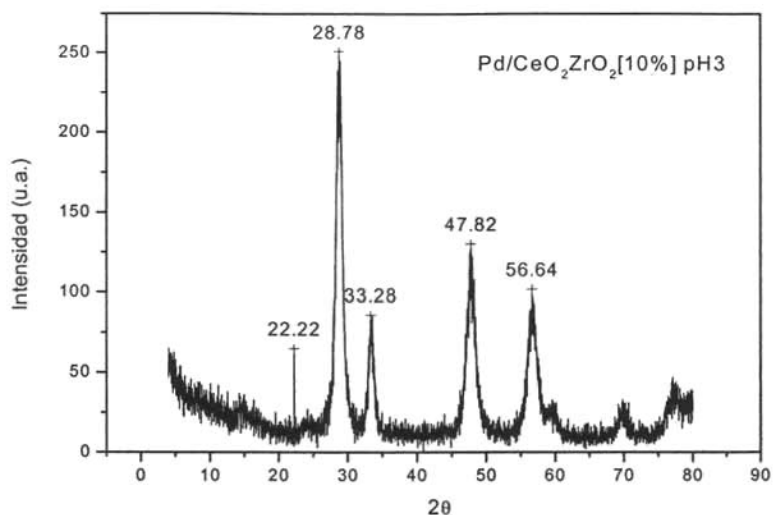


Figura 11. Patrón de Difracción de Rayos-X del catalizador Sol-Gel Pd/Ce-Zr-10A calcinado a 500 °C.

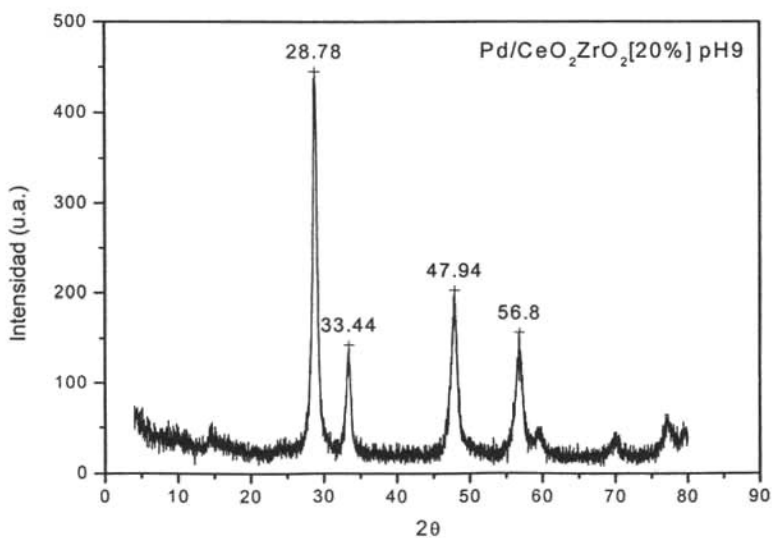


Figura 12. Patrón de Difracción de Rayos-X del catalizador Sol-Gel Pd/Ce-Zr-20B calcinado a 500 °C.

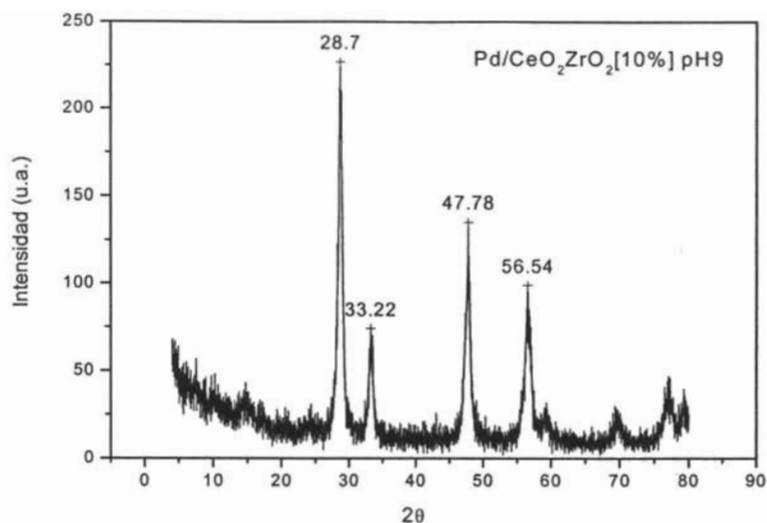


Figura 13. Patrón de Difracción de Rayos-X del catalizador Sol-Gel Pd/Ce-Zr-10B calcinado a 500 °C.

2.2.3 TERMOGRAVIMETRÍA (TG)

Se distinguen más de una docena de técnicas de análisis térmicos las cuales difieren de las propiedades medidas y de los programas de temperatura a los que son sometidos. En estos tipos de análisis se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura [30, 56].

La termogravimetría proporciona una medición cuantitativa del cambio de peso de una muestra asociado a transiciones térmicamente inducidas. Las curvas termogravimétricas o termogramas son características de un compuesto o material dado debido a la secuencia de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura. Los cambios de peso resultan de la formación y del

rompimiento de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas, con lo que se puede conocer la estabilidad térmica del material.

Los análisis de termogravimetría (TG) fueron realizados en un equipo STA 409 PC LUXX de NETZSCH. Muestras frescas de los soportes sintetizados se colocaron en un porta muestra de alúmina y se realizó un barrido de temperatura iniciando en 20 °C y hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min en una atmósfera de nitrógeno seco (20 mL/min.) utilizando alúmina como material de referencia.

2.2.3.1 RESULTADOS

Tabla 9. Resultados de pérdida de peso total de los catalizadores Sol-Gel Pd/CeO₂-ZrO₂

Catalizador	Pérdida de peso total (%)
Pd/Ce-Zr-20A	52.0
Pd/Ce-Zr-20B	56.95
Pd/Ce-Zr-10A	42.25
Pd/Ce-Zr-10B	59.8

Los perfiles de temperatura de los catalizadores Sol-Gel Pd/CeO₂-ZrO₂ presentados en las Figuras 14-17 muestran la pérdida de peso con respecto a la temperatura. De manera general se puede ver que los catalizadores exhiben 3 pérdidas de masa importantes. Las primeras pérdidas que están en el intervalo de los 40 °C a los 150 °C se pueden relacionar con la desorción de agua. La segunda pérdida importante se encuentra en el intervalo de los 180 °C a los 250 °C, que corresponde a la formación de dióxido de carbono (CO₂) producto de una polimerización incompleta en la reacción de síntesis y a material orgánico. Los catalizadores preparados en medio básico son los que presentan la mayor proporción de pérdida en este intervalo (Figuras 16-17) y de igual manera son los que tienen mayor pérdida total (Tabla 9). Finalmente se observa otra pérdida después de los 250 °C relacionada de nuevo con material orgánico sin polimerizar procedente de los alcoholes precursores.

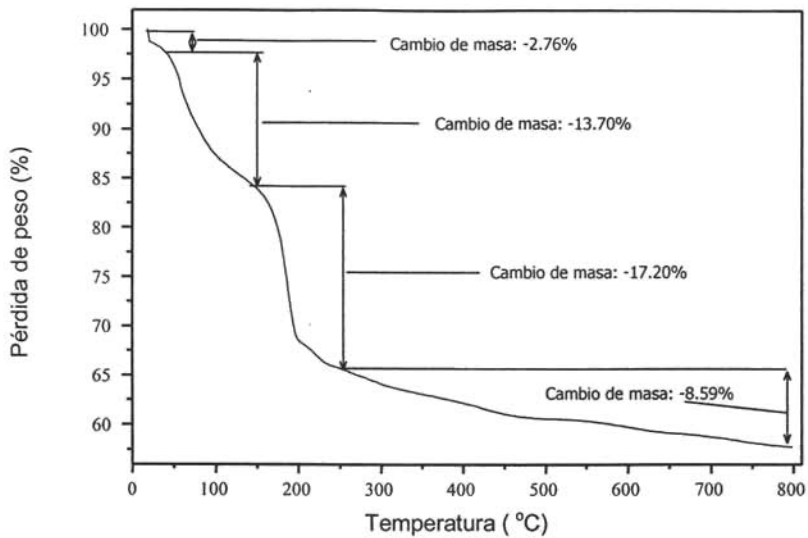


Figura 14. Perfil de temperatura del catalizador Sol-Gel Pd/Ce-Zr-10A

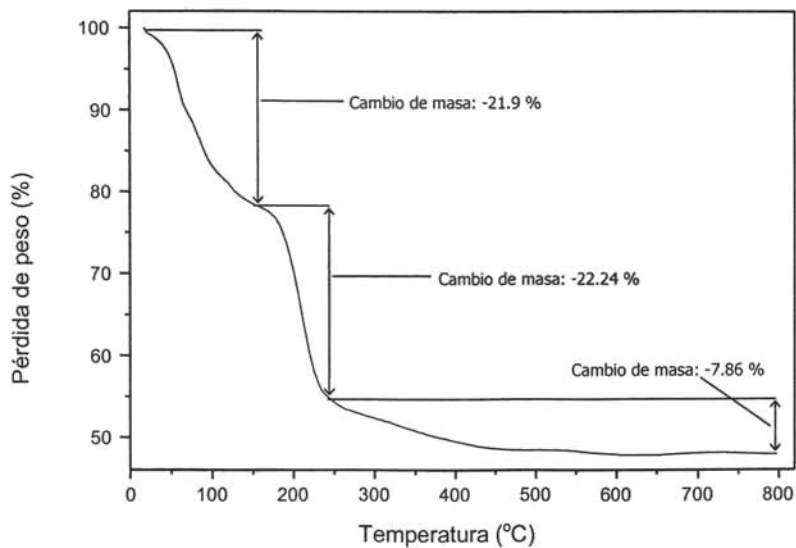


Figura 15. Perfil de temperatura del catalizador Sol-Gel Pd/Ce-Zr-20A

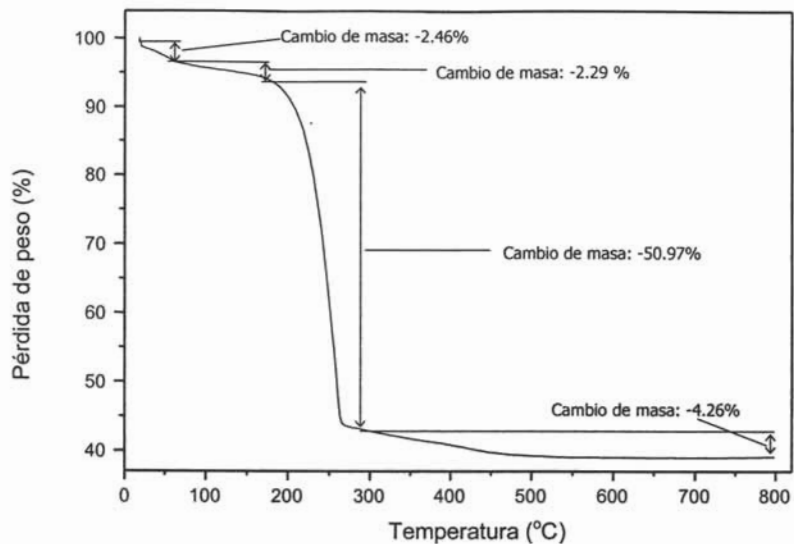


Figura 16. Perfil de temperatura del catalizador Sol-Gel Pd/Ce-Zr-10B

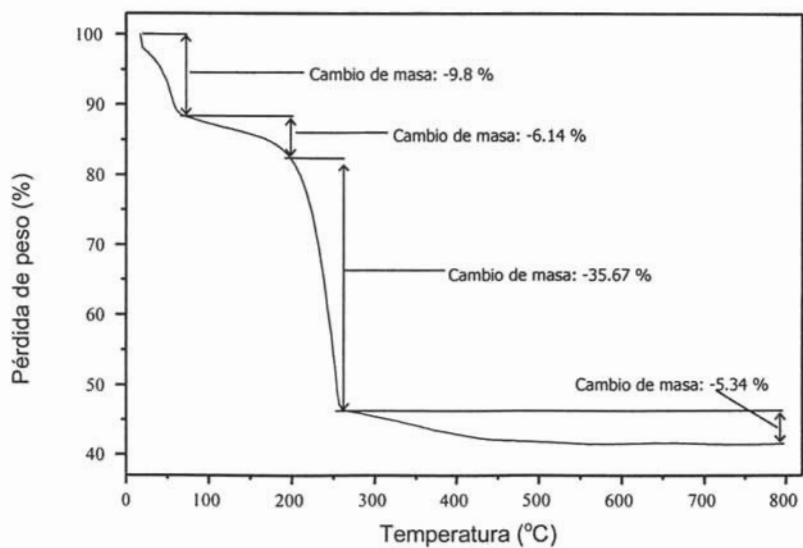


Figura 17. Perfil de temperatura del catalizador Sol-Gel Pd/Ce-Zr-20B

2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con este microscopio, sino que puede colocarse en él con muy pocos preparativos. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el MET, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100,000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los MET o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

2.2.4.1 RESULTADOS

Los análisis en el microscopio electrónico de barrido (MEB) se realizaron en un equipo JEOL 35CF, haciendo análisis globales y puntuales de los catalizadores a diferente ampliación (300x y 1000x). En las micrografías realizadas por MEB a los catalizadores Pd/CeO₂-ZrO₂, dos efectos principales sobre su morfología fueron identificados, el efecto de pH y el de concentración del dopante (Zr).

Los catalizadores Pd/CeO₂-ZrO₂ ácidos (pH 3), con mayor concentración de Zr (20%), con aumento de 300x, en el análisis global presentan una distribución de partículas más homogéneo que el básico, pero con cierta irregularidad en forma y tamaño de partículas (Figura 18). Cuando se disminuye la concentración de Zr (10%) se nota una mayor regularidad en forma y tamaño de las partículas, lo que supone una mayor integración del

óxido binario (Figura 19). Cuando en el análisis se incrementa la definición del microscopio (1000x), en el análisis puntual de las partículas, en el catalizador de menor concentración de Zr, se nota mayor uniformidad, que las de mayor concentración, confirmándose el argumento anterior de mayor homogeneidad en los catalizadores con menor concentración de dopante (Figuras 20 Y 21).

En el caso de los catalizadores Pd/CeO₂-ZrO₂ básicos (pH 9), con mayor concentración de Zr (20%), en el análisis global presentan una distribución de partículas menos homogénea y con más irregularidades en forma y tamaño, comparadas con los catalizadores ácidos (Figura 22). Asimismo, como ocurre con los catalizadores ácidos a menor concentración de Zr, en los básicos las partículas son más uniformes, pero en este caso con aristas más pronunciadas (Figura 23). En el análisis a mayor ampliación (1000x), se aprecia con mayor claridad la irregularidad de las partículas a diferente concentración de Zr, siendo más regulares y definidas las de menor concentración (Figuras 24 y 25). Dadas las características en general que muestran los catalizadores Pd/CeO₂-ZrO₂ en los análisis de MEB, se puede decir que se trata de materiales mesoporosos con diferente homogeneidad, tamaño y forma de partículas, por lo que se refiere al paladio, debido a su baja concentración (1%) y probablemente gran distribución no se aprecia en las micrografías de ninguno de los catalizadores.

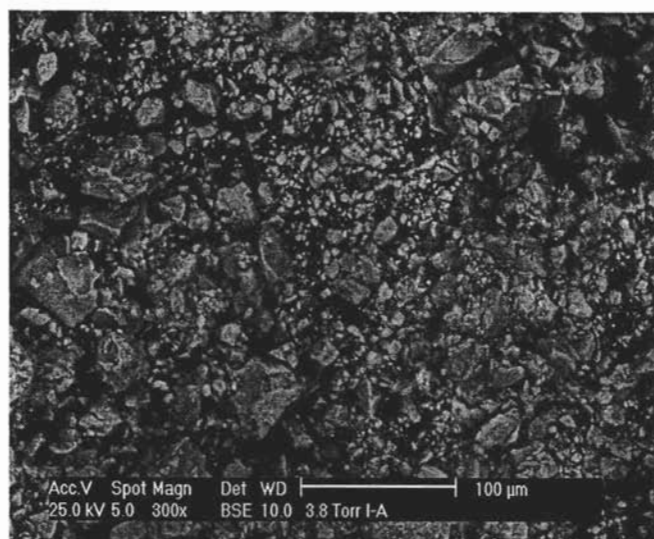


Figura 18. Micrografía MEB del catalizador Pd/Ce-Zr-20A (300x)

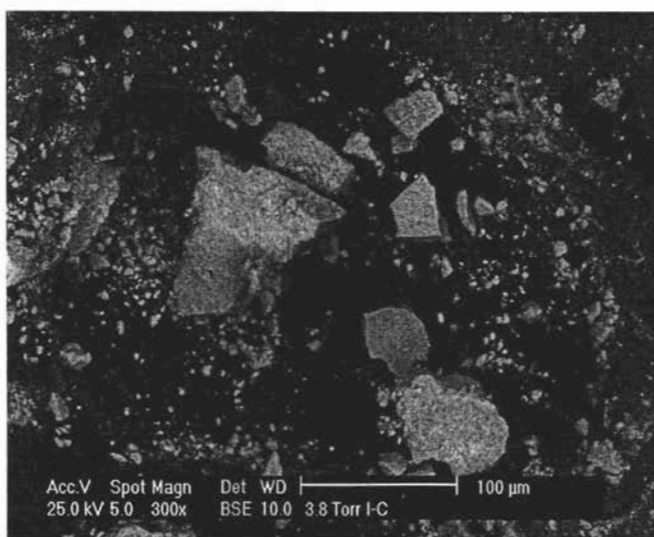


Figura 19. Micrografía MEB del catalizador Pd/Ce-Zr-10A (300x)

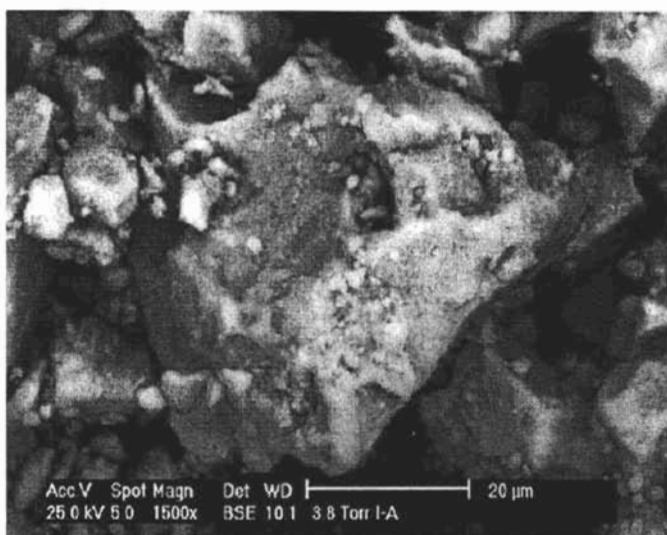


Figura 20. Micrografía MEB del catalizador Pd/Ce-Zr-20A (1500x)

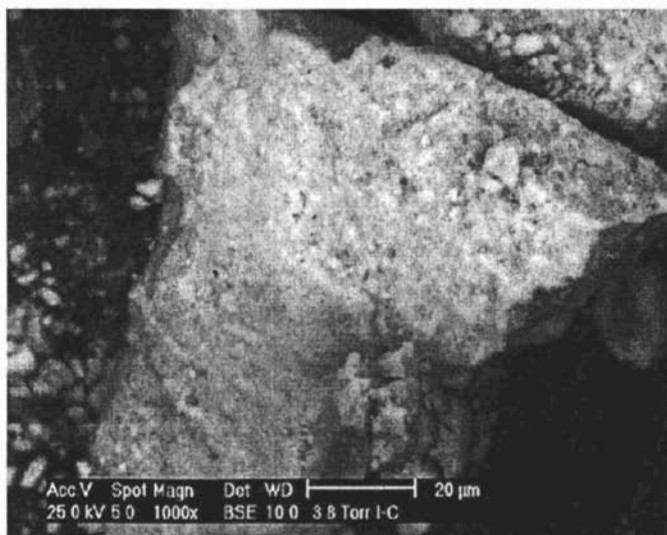


Figura 21. Micrografía MEB del catalizador Pd/Ce-Zr-10A (1000x)

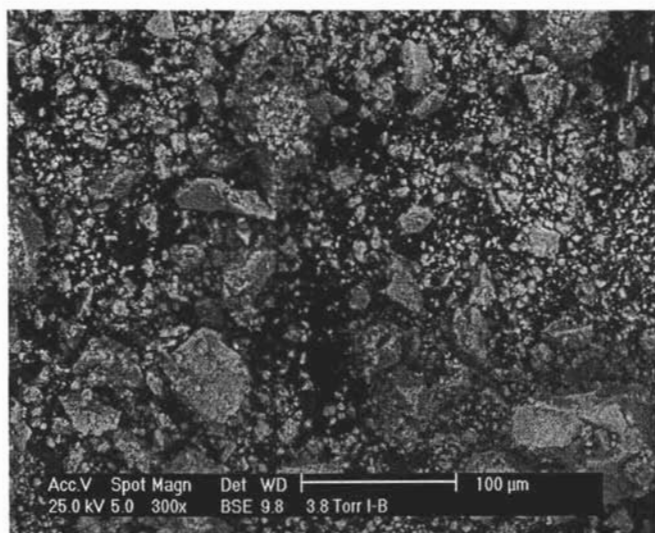


Figura 22. Micrografía MEB del catalizador Pd/Ce-Zr-20B (300x)

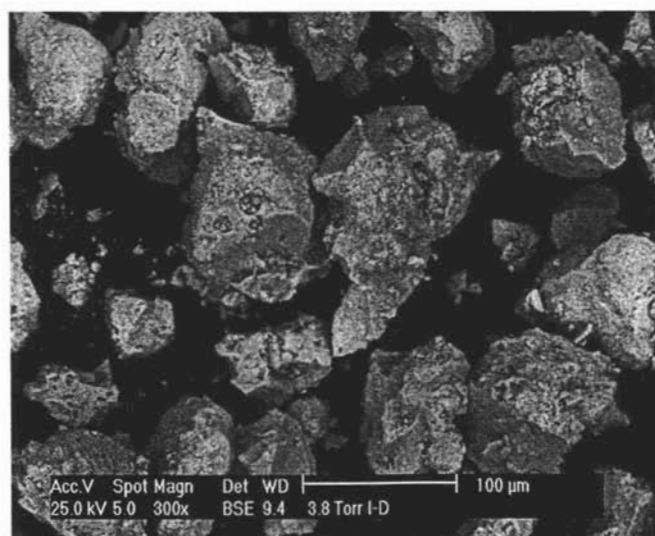


Figura 23. Micrografía MEB del catalizador Pd/Ce-Zr-10B (300x)

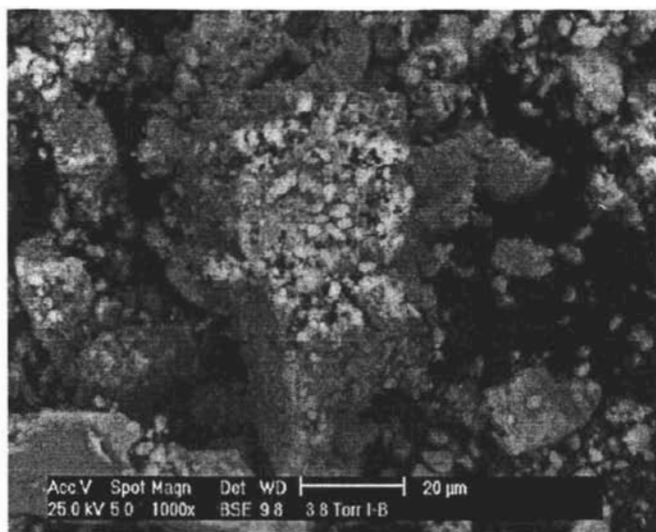


Figura 24. Micrografía MEB del catalizador Pd/Ce-Zr-20B (1000x)

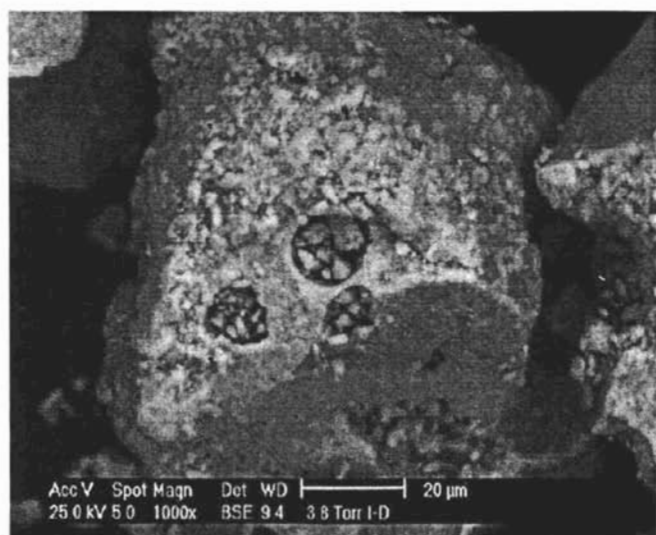


Figura 25. Micrografía MEB del catalizador Pd/Ce-Zr-10B (1000x)

3. EVALUACIÓN CATALÍTICA

3.1 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂

En todos los desarrollos de catalizadores la “actividad” es el parámetro clave para el diseño, selección y optimización de éstos. La actividad catalítica con fines prácticos se emplea generalmente en la investigación de catalizadores candidatos para alguna reacción, en la optimización de parámetros de preparación, en la determinación de parámetros de proceso y en estudios de desactivación.

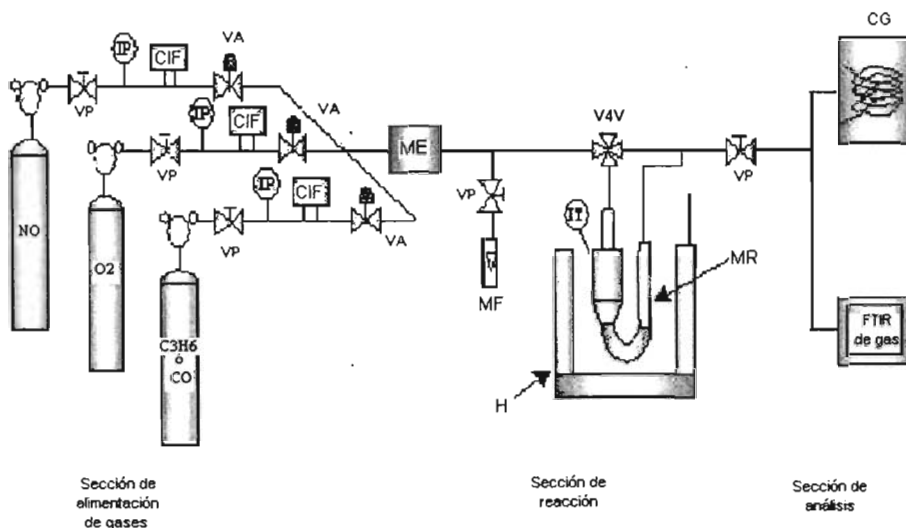
En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores preparados por medio de la reacción de reducción de NO. En una primera evaluación se utilizó CO como agente reductor, posteriormente, otra evaluación consistió en utilizar propileno como agente reductor. Para completar la simulación de las condiciones de reacción presentes en las emisiones de un proceso de combustión interna las evaluaciones se llevaron a cabo en ambiente oxidante y a diferente temperatura.

La evaluación de la actividad catalítica se efectuó en un sistema de micro reacción (Figura 26) usando una muestra de 100 mg de catalizador. El catalizador fue sometido a un pre-tratamiento para su activación que consistió en hacerle pasar un flujo de hidrógeno durante 2 h a una temperatura de 400 °C. La muestra se colocó después en un micro reactor de cuarzo de 6 mm de diámetro, con un bulbo interior de 1.3 cm provisto de una placa porosa que sirve como lecho para el catalizador.

La sección de alimentación de la micro planta dispone de un control de temperatura y alimentación de gases automatizada. Para la mezcla de gases de reacción se utilizaron gases de alta pureza. En la reacción de reducción NO vía CO los gases utilizados fueron los siguientes: monóxido de carbono (1500 ppm, PRAXAIR), óxido nítrico (493 ppm, PRAXAIR) y oxígeno al 2%, la relación de alimentación de los gases al micro reactor fue CO:NO (3:1), en un flujo total de 44 mL/min. En la reacción de reducción de NO vía

propileno los gases utilizados fueron los siguientes: propileno (515 ppm, PRAXAIR), óxido nítrico (493 ppm, PRAXAIR) y oxígeno al 2%, la relación de alimentación de los gases al micro reactor fue $C_3H_6:NO$ (1:1), en un flujo total de 44 mL/min.

Las evaluaciones se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura que va desde la temperatura ambiente (20 °C) hasta los 400 °C y en algunos casos hasta 500 °C. La corriente de los gases provenientes del micro reactor pasó a una sección de análisis. El análisis de los productos gaseosos se realizó por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y por cromatografía de gases.



- | | |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| P = Válvula de paso | IT = Indicador de temperatura |
| VA = Válvula automática | ME = Mezclador |
| V4V = Válvula de 4 vías | MF = Medidor de flujo |
| CIF = Control indicador de flujo | MR = Micro-reactor |
| IP = Indicador de presión | H = Horno eléctrico |
| CG = Cromatógrafo de gases | |
| FT-IR = Equipo de espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier | |

Figura 26. Micro planta para la evaluación de la actividad catalítica.

3.2 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Los análisis de los productos de las reacciones de reducción de NO vía CO y propileno se realizaron en los siguientes equipos:

Espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) marca Nicolet modelo 8220 que cuenta con una celda de longitud 11.76 cm, un software Nicolet versión 1.0 y un ploter HPGLA para la salida de información.

Cromatógrafo de gases marca HP modelo 5890 Serie II, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), y dos columnas en serie, ambas de 30 m x 0.53 mm, una empacada con zeolita de malla molecular de 5Å y la otra con poliestireno-divinilbenceno. Este cromatógrafo cuenta con una estación de trabajo para el tratamiento de datos.

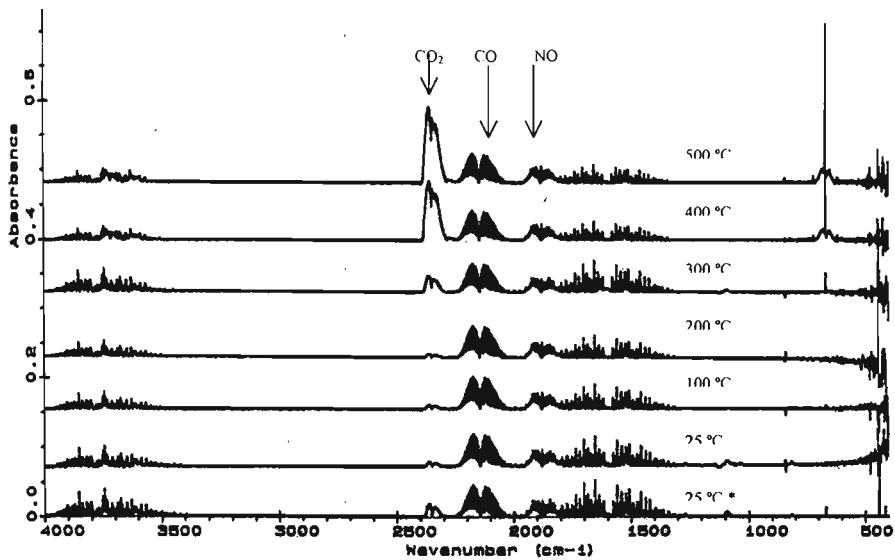
El patrón de análisis para la identificación de las especies de los reactivos y productos se reporta en la tabla 10, tanto para espectroscopía infrarroja (FTIR) como para cromatografía de gases (CG). En las Figuras 27 y 28 se reportan los espectros de IR y en las Figuras 29 y 30 los cromatogramas característicos para los distintos métodos de evaluación.

Tabla 10. Bandas y tiempos de retención característicos de los productos y reactivos.

Compuesto	Técnica de análisis		Banda de vibración	Tiempo de retención
NO	FTIR		1904 cm^{-1}	
NO ₂	FTIR		2235 cm^{-1}	
N ₂ O	FTIR		1615 cm^{-1}	
CO	FTIR	CG	2175 cm^{-1}	9.6 min
CO ₂	FTIR	CG	2361 cm^{-1}	2.7 min
C ₃ H ₆	FTIR	CG	3000 cm^{-1}	8.4 min
O ₂		CG		5.7 min*, 8.4 min**

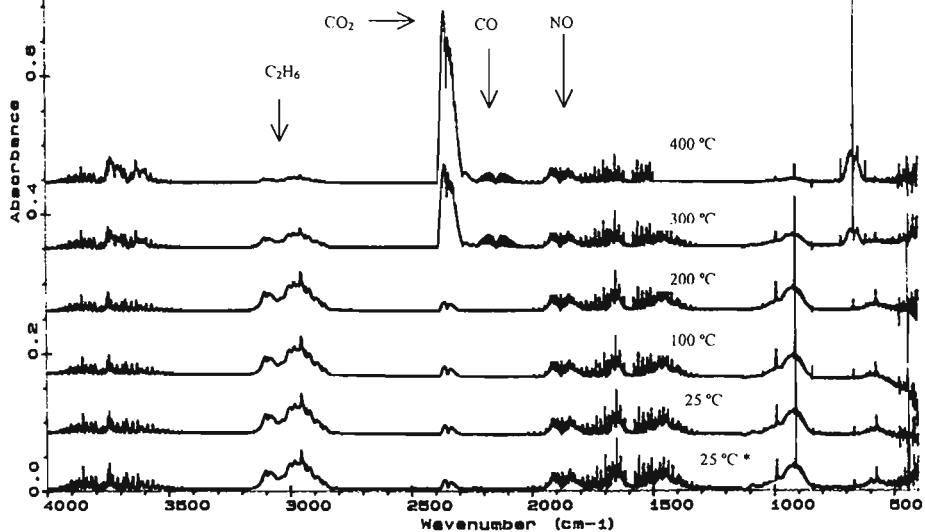
* Tiempo de retención en la reacción de reducción NO vía CO

** Tiempo de retención en la reacción de reducción NO vía propileno



* Flujo sin pasar por el reactor

Figura 27. Espectro de infrarrojo de los reactivos y productos de la reducción NO via CO.



* Flujo sin pasar por el reactor

Figura 28. Espectro de infrarrojo de los reactivos y productos de la reducción NO via propileno.

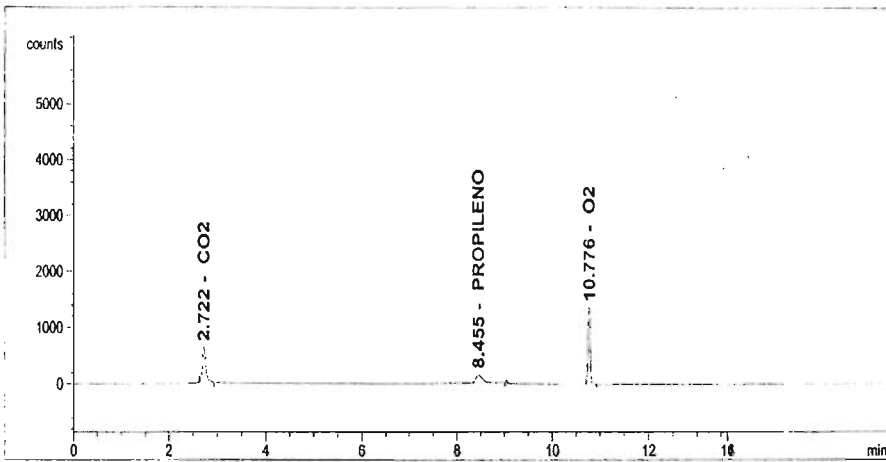


Figura 29. Cromatograma característico de los productos de la reacción NO vía CO en presencia de oxígeno.

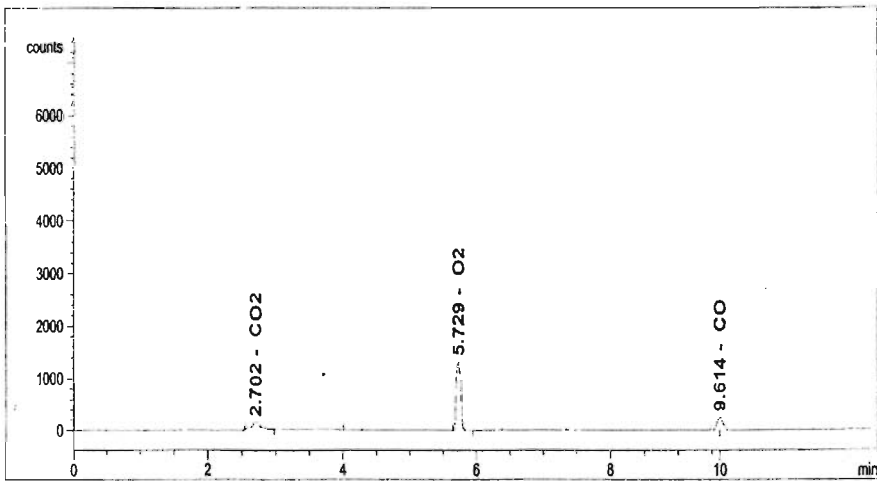


Figura 30. Cromatograma característico de los productos de la reacción NO vía propileno en presencia de oxígeno

El grado de conversión de NO (NO_{conv}) se define mediante la relación de la concentración en partes por millón (ppm) de NO transformadas y la concentración del NO alimentado. La conversión se calcula a régimen estable, mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{NO}_{\text{conv}} = \frac{[\text{NO}]_A - [\text{NO}]_S}{[\text{NO}]_A} \times 100$$

donde: A= Alimentado

S= Salida del reactor

3.2.1 RESULTADOS

Los catalizadores Sol-Gel sintetizados presentaron actividad catalítica diferente en función del pH y la concentración del dopante. Asimismo, la evaluación catalítica por medio de las reacciones de reducción de NO en ambiente oxidante, con CO por un lado y propileno por otro, mostró que la capacidad de reducción de NO varía en gran medida según el tipo de agente reductor que se utilice, siendo el CO la reacción alternativa preferente para este fin debido a que la utilización de propileno no condujo a una reducción de NO significativa por lo que el tratamiento de los datos para esta reacción fue omitido.

Las Figuras 31 y 32 presentan el grado de conversión de NO para los catalizadores ácidos (pH 3). En ellas se puede observar que, hasta la temperatura a la cual se llevó a cabo la evaluación catalítica (400 °C), la máxima conversión de NO alcanzada estuvo alrededor de 55%. Aquí el efecto de la concentración del dopante no es representativo por lo menos hasta los 300 °C donde el catalizador con menor concentración de Zr [10%] presenta poco más del doble de conversión que el de mayor concentración [20%] sin embargo, como se mencionó anteriormente, a los 400 °C la conversión de NO de ambos fue similar.

Las Figuras 33 y 34 corresponden a los catalizadores básicos (pH 9). La conversión de NO exhibida en ellos fue menor que en los catalizadores ácidos, reportando 37% de conversión para el catalizador de menor concentración de Zr [10%] y 42% para el de

mayor. En contraste con los catalizadores ácidos, una mayor concentración del dopante favorece a la conversión de NO sobre todo a los 300 °C donde en comparación con el de [10%] de Zr la conversión es 4 veces mayor. Sin embargo a los 400 °C la variación de conversión no es mucha entre ambos, aunque se conserva la tendencia de mayor conversión para el catalizador de mayor concentración de Zr [20%].

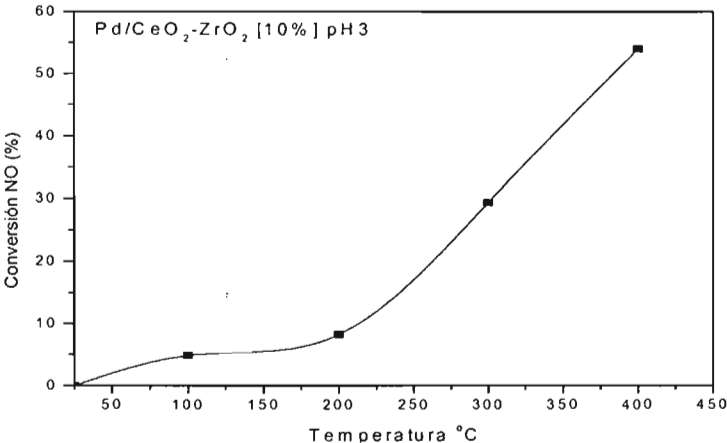


Figura 31. Porcentaje de conversión de NO para el catalizador Pd/Ce-Zr-10A

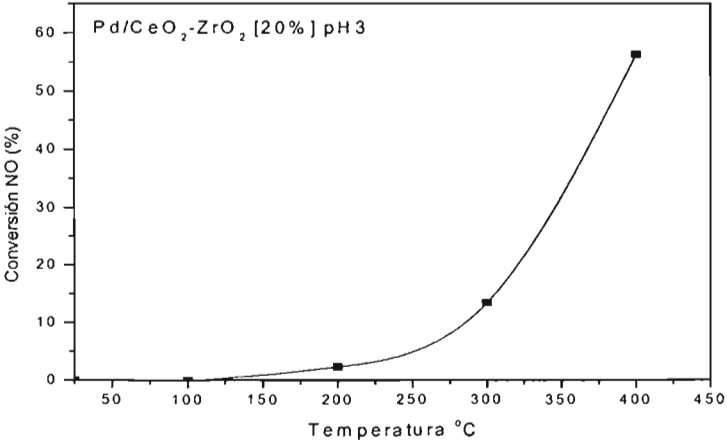


Figura 32. Porcentaje de conversión de NO para el catalizador Pd/Ce-Zr-20A

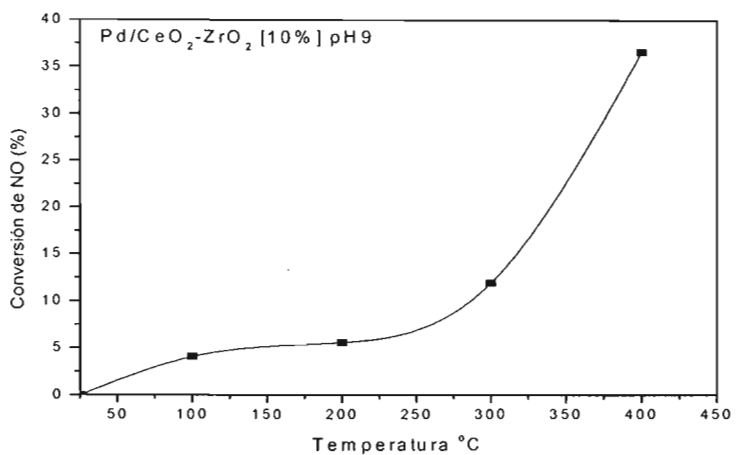


Figura 33. Porcentaje de conversión de NO para el catalizador Pd/Ce-Zr-10B

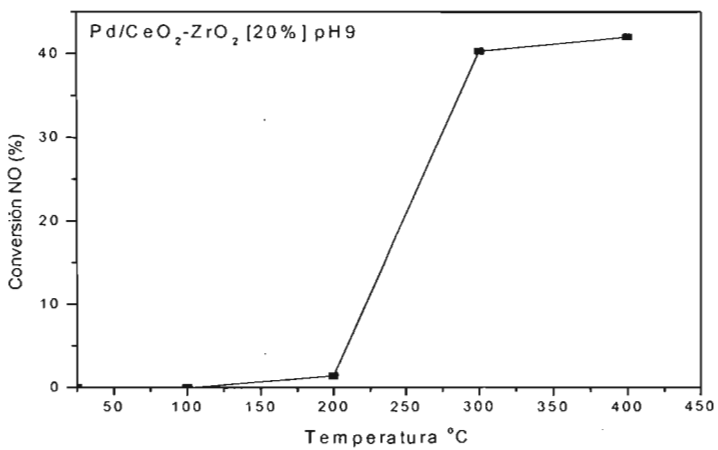


Figura 34. Porcentaje de conversión de NO para el catalizador Pd/Ce-Zr-20B

El efecto de la disminución del agente reductor en función de la temperatura es otra característica importante de observar debido al papel que desempeña en la reducción de NO como se mencionó anteriormente. Las Figuras 35 y 36 corresponden a la disminución del agente reductor CO, en la reacción de reducción de NO vía CO, de los catalizadores ácidos que son los que muestran mayor conversión de NO. En estas Figuras se muestra que la disminución de CO a los 100 °C es de alrededor del 15% y a los 200 °C de más del 50%. Para los 400 °C el CO casi se ha agotado, esto permite establecer que la reacción de oxidación de CO a CO₂ en ambiente oxidante tiene preferencia sobre la reacción de reducción de NO, de aquí que la conversión de NO sólo haya alcanzado como máximo el 55%.

En cuanto a la reacción de reducción de NO vía propileno se puede observar un comportamiento similar al del CO (Figuras 37 y 38). El estudio de la disminución del agente reductor hace evidente la preferencia de la reacción hacia la oxidación del propileno que a la conversión de NO, lo que confirma la casi nula conversión de NO en esta reacción, sobre todo en el catalizador ácido de mayor contenido de Zr donde a los 200 °C el agente reductor se ha agotado en casi un 90 % (Figura 37). Para los 300 °C se puede ver que el propileno prácticamente se ha consumido. De manera general se puede decir que los catalizadores sintetizados son altamente oxidantes a las condiciones de reacción sometidas.

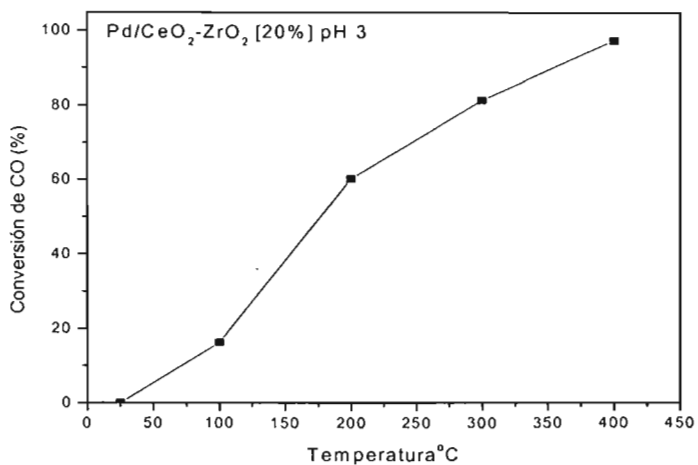


Figura 35. Conversión de CO en la reacción de reducción de NO vía CO sobre el catalizador Pd/Ce-Zr-20A

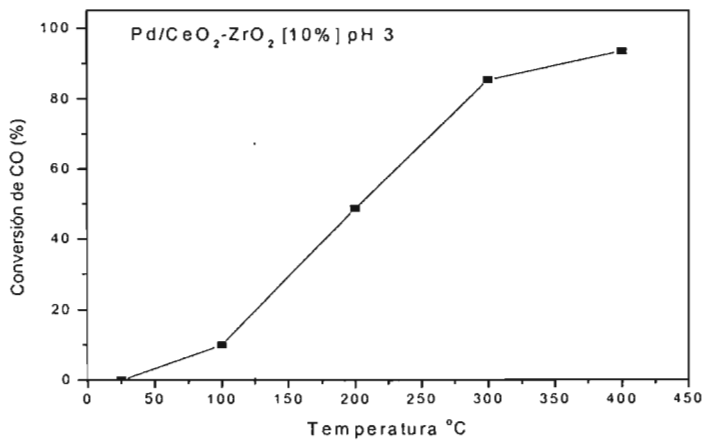


Figura 36. Conversión de CO en la reacción de reducción de NO vía CO sobre el catalizador Pd/Ce-Zr-10A

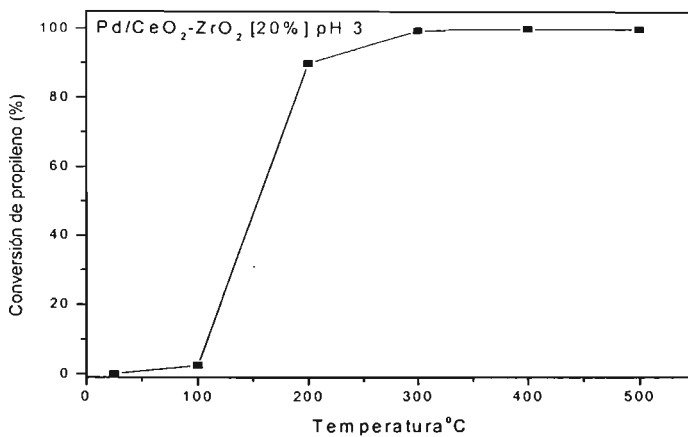


Figura 37. Conversión de propileno en la reacción de reducción de NO vía propileno sobre el catalizador Pd/Ce-Zr-20A

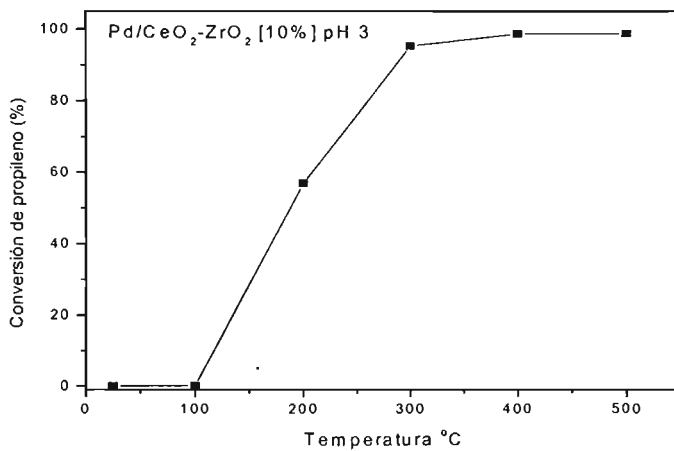


Figura 38. Conversión de propileno en la reacción de reducción de NO vía propileno sobre el catalizador Pd/Ce-Zr-10A

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 TEXTURA

Sobre la textura presentada por los catalizadores desarrollados existen dos aspectos importantes de analizar, el primero es el relativo al efecto que ejerce el medio de preparación, donde los catalizadores preparados en medio ácido (pH 3) son los que mayor área específica presentan con un menor efecto en relación a la cantidad de dopante u óxido huésped, ya que el área específica del de mayor concentración de Zr (Pd/Ce-Zr -20A) presenta solo un aumento en área del orden del 9% con respecto al de menor concentración (Pd/Ce-Zr -10A) preparado en el mismo medio como se puede observar en la Tabla 8. El efecto del área específica en los catalizadores de medio básico (pH 9) es inverso. En este medio el catalizador de menor concentración de dopante es el de mayor área (Pd/Ce-Zr -10B) y presenta un crecimiento del orden del 22% en relación con el de mayor concentración de Zr (Pd/Ce-Zr -20B), este aumento es más considerable que en los de medio ácido. Sin embargo el punto determinante es que los catalizadores en medio ácido presentan mayor área específica que los de medio básico en las dos relaciones de Ce/Zr estudiadas.

Un análisis adicional en este tipo de óxidos binarios que se puede realizar, relativo a cuando el óxido huésped es el de cerio, también con paladio como metal activo, es con el trabajo de A. Vázquez [30], donde con la relación de 20% de CeO₂ sólo se alcanza un área específica de 74 m²/g, por lo que se concluye que es mejor el ZrO₂ como huésped para incrementar el área.

En otro trabajo realizado por G. González [26] donde se utiliza un surfactante orgánico para aumentar el área específica o como agente pseudo-moldeante en lo relativo a la porosidad para obtener materiales mesoporosos con mayor área específica, de acuerdo a resultados obtenidos en estudios anteriores [57], se logró un aumento de área específica (>100 m²/g), pero solo con relaciones menores de 60-40% con respecto al óxido huésped.

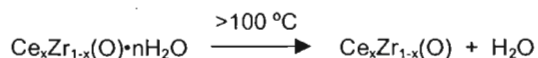
Por lo que respecta a volumen y diámetro de poro, las isotermas de adsorción (Figuras 8 y 9) y el tamaño de poro presentado por los catalizadores sintetizados corroboran la obtención de materiales mesoporosos. El cambio de tipo de porosidad se da tanto por el medio como por la relación del dopante. Los catalizadores con mayor Zr (20%), son los de mayor diámetro de poro tanto en medio ácido como en básico. La distribución del tamaño de poro es más uniforme en los catalizadores básicos, pero en los ácidos se nota un efecto importante con respecto a la cantidad de dopante, ya que el catalizador (Pd/Ce-Zr -10A), presenta una distribución de tamaño de poro bimodal y el de 20% (Pd/Ce-Zr -20A) monomodal (Figuras 6 y 7). Estos resultados se respaldan con un estudio realizado por Hudson et al. [58], donde a través de utilizar un surfactante logra obtener materiales mesoporosos uniformes.

4.2 MORFOLOGÍA

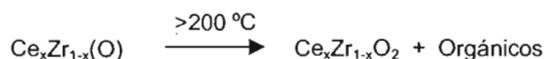
De acuerdo con la literatura el óxido binario $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ puede presentar tres diferentes fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica, como se explicó en la sección 1.5. Los catalizadores Sol-Gel desarrollados en este trabajo activados a 500 °C presentan diagramas de difracción de rayos X similares (Figuras 10-13), todos ellos correspondientes a una misma estructura cristalina, la estructura cúbica. Debido a que en este trabajo solo se manejaron concentraciones altas de CeO_2 (80 y 90%) es esperado que la fase que sobresalga sea la cúbica, pero esto respalda dos cosas importantes; la primera es que se logra obtener un óxido binario $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ estable, la otra es que ésta fase favorece las reacciones del tipo redox y por consiguiente se da un mejor manejo de oxígeno (OSC) [59]. Las características cristalinas antes citadas que presentan los catalizadores Sol-Gel, los convierte en una buena alternativa para el control de NO en ambiente oxidante vía CO.

4.3 TERMOGRAVIMETRÍA

En el análisis térmico gravimétrico de los catalizadores Sol-Gel sintetizados frescos (80 °C), se presentan dos cambios de masa importantes, la primera pérdida importante de masa se lleva a cabo entre 20 °C y 150 °C, relativa a la pérdida de agua en el material como se describe en seguida:



La segunda pérdida de masa importante se asocia a la descomposición de compuestos orgánicos provenientes de los alcóxidos precursores utilizados, la cual se da entre un intervalo de temperatura de 150° C a 250 °C. Esta pérdida se puede visualizar de la siguiente forma:



Una tercera pérdida de masa, de menor cantidad, pudiera deberse a una deshidroxilación (OH) del material.

Las diferentes pérdidas de masa presentadas guardan una relación tanto con el medio (pH) como con la relación CeO₂-ZrO₂ en el catalizador. Los catalizadores presentan un cambio significativo de pérdida de masa en la región de descomposición de los orgánicos siendo de mayor magnitud la pérdida experimentada por los de medio básico y en éstos el de mayor contenido de CeO₂ (Pd/Ce-Zr -10B), lo que denota una ruta diferente de estabilidad en la formación del óxido binario en este tipo de catalizadores.

4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En las micrografías presentadas para los catalizadores ácidos se puede observar que la homogeneidad del óxido mixto se ve afectada por la relación del dopante. El catalizador con mayor cantidad de circonia (Pd/Ce-Zr -20A) es el que presenta una distribución de partículas más homogéneo que el de menor cantidad en el mismo medio (Pd/Ce-Zr -10A), este efecto puede concederle al óxido mixto mejores características como soporte catalítico y mayor integración (Figuras 18 y 19). Por lo que respecta a la forma y regularidad de las partículas se puede observar en las ampliaciones de las micrografías para estos mismos catalizadores (Figuras 20 y 21) que las de mayor contenido de circonia son más irregulares, presentando más aristas que las partículas con menor contenido, las cuales muestran regiones planas bien definidas.

En cuanto a los catalizadores en medio básico, las micrografías generales (Figuras 22 y 23), revelan que el efecto causado por la concentración del dopante se repite, por lo que el óxido con mayor contenido de circonia (Pd/Ce-Zr -20B) es el que muestra mayor integración como óxido binario, pero a diferencia de los catalizadores ácidos, el de menor contenido de circonia (Pd/Ce-Zr -10B), es quien presenta la distribución de partículas más uniforme en tamaño. De igual manera que en los catalizadores ácidos, en las micrografías ampliadas de los catalizadores básicos (Figuras 24 y 25), se observan partículas irregulares y con aristas más pronunciadas en el óxido de mayor contenido de circonia, pero con la diferencia que en el catalizador con menor relación de circonia, las partículas muestran una porosidad intrínseca

4.5 ACTIVIDAD CATALÍTICA

En las pruebas de evaluación de la actividad catalítica en la reducción de NO vía CO e hidrocarburos de los catalizadores Sol-Gel desarrollados, el efecto atribuido al método de preparación se presenta de diferentes maneras. En la actividad catalítica de los catalizadores medida con dos diferentes agentes reductores, se registró la mayor

actividad reductora usando CO, en cambio al usar propileno, la reacción que predominó fue la de oxidación.

En las figuras 31-34 se exhibe el comportamiento de los catalizadores en la actividad en la reducción de NO vía CO donde la mayor eficiencia se da en los catalizadores ácidos a alta temperatura (400 °C), en ambas relaciones de dopante, siendo el más activo el de menor relación de circonia (Pd/Ce-Zr-10A), alcanzando más del 50% de conversión de NO (Figuras 31 y 32). La mayor actividad de estos catalizadores puede relacionarse con sus propiedades de textura, ya que ambos fueron los que presentaron mayor área específica y en el caso del de mayor actividad (Pd/Ce-Zr-10A) fue el que presentó una distribución de poro bimodal como se mencionó anteriormente.

En comparación con los catalizadores ácidos, los básicos tuvieron actividad catalítica menor (40% de conversión de NO) (Figuras 33 y 34), sin embargo al contrario de los catalizadores ácidos, el que contiene más circonia (Pd/Ce-Zr-20B) es quien presenta mayor actividad con respecto al de menor concentración (Pd/Ce-Zr-10B), y además, muestra un arranque de conversión a baja temperatura (200 °C), alcanzando en menos de 50 °C su mayor conversión, lo que lo pudiera convertir en una alternativa como catalizador para el control de NO_x en frío (cold-start).

En la actividad de la reducción de NO vía propileno, la reacción predominante fue la oxidación del propileno tanto para ácidos como básicos, originando así una actividad nula en la reducción de NO. Para mostrar mejor este comportamiento analizaremos como se transformó el CO y el propileno en la reducción de NO sobre los catalizadores ácidos que fueron los más activos. Las figuras 35 y 36 presentan la conversión de CO a CO₂ que se realiza de manera gradual desde los 100 °C hasta los 300 °C, lo que de alguna manera le permite actuar en la reducción de NO como agente reductor, sin embargo, es ésta misma conversión de CO a CO₂, que incluso a temperatura de 150 °C - 175 °C es alta, lo que probablemente sea la causa de la baja conversión de NO (55%) que se logra alcanzar a alta temperatura (400 °C). Asimismo, en la reacción con propileno (Figuras 37 y 38), podemos observar que éste se oxida rápidamente en un intervalo de temperatura de 100 °C a 200 °C, principalmente en el catalizador de mayor contenido de circonia

(Pd/Ce-Zr-20A), lo que justifica que el propileno no realice sus funciones como agente reductor puesto que se consume antes del intervalo de temperatura (≈ 350 °C) en la que la reacción de reducción de NO se lleva a cabo.

5. CONCLUSIONES

- El uso del método Sol-Gel en la síntesis de los soportes binarios Ce-Zr para depositar paladio como metal activo permite obtener óxidos binarios integrados estables con buenas propiedades de textura especiales para su uso como soporte catalítico en las reacciones de reducción de NO vía CO y propileno en ambiente oxidante.
- Las propiedades de textura relativas al área superficial y porosidad que presentaron los catalizadores Sol-Gel pueden relacionarse con las variables controladas durante el desarrollo del método.
- En los catalizadores Sol-Gel sintetizados el método les confirió propiedades de textura especiales en función de las dos principales variables que se controlaron; como fue la relación de circonia (ZrO_2) y el medio de reacción (pH), obteniéndose incrementos en el área específica del orden del 30% por efecto de la relación del dopante (Pd/Ce-Zr-20A) y el medio de reacción (Pd/Ce-Zr-10B), lo cual impactó en la actividad de estos catalizadores, convirtiéndose estos efectos en parámetros de diseño para futuros catalizadores con aplicaciones específicas.
- El efecto del método Sol-Gel sobre las propiedades morfológicas (fases cristalinas) no fue notorio porque se trabajó con bajas concentraciones de dopante (ZrO_2), sin embargo, la fase cúbica obtenida de manera general en todos los catalizadores ratifica la teoría de que con una baja relación de circonia (ZrO_2), el óxido mixto CeO_2-ZrO_2 estará integrado en una estructura cristalina cúbica.
- Las propiedades de textura que el método Sol-Gel les confirió a los catalizadores sintetizados presentó un efecto diferente sobre la actividad catalítica en la reducción de NO vía CO y vía propileno. En el caso de la reducción vía CO todos los catalizadores presentaron actividad, siendo el Pd/Ce-Zr-10A el más activo, el promedio de conversión de NO de estos catalizadores fue del orden del 50%, pero si tomamos en cuenta que se realizó en medio oxidante esta actividad se puede

considerar alta. En la reacción de NO vía hidrocarburos también en ambiente oxidante, los catalizadores Sol-Gel mostraron ser más oxidantes que reductores, ya que se logra oxidar todo el propileno a baja temperatura, convirtiéndolo con ésto en una opción para la reducción de hidrocarburos en emisiones de escape en lo que se conoce como "cold-start" o arranque en frío.

- De acuerdo a la actividad mostrada por los catalizadores Sol-Gel sintetizados en este trabajo, tanto en su papel reductor como oxidante los convierte en una opción aceptable y promisoría para aplicarse en sistemas catalíticos en el control de emisiones de escape, así como continuar en el desarrollo de este tipo de catalizadores para optimizar su eficiencia.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Departamento del Distrito Federal, Gobierno del Estado de México, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Secretaría de Salud. Programa para Mejorar la Calidad del Aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2002-2010. 1998
- [2] Instituto Nacional de Ecología (INE). Tercer Informe sobre la Calidad del Aire en Ciudades Mexicanas. 1998.
- [3] Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios, Dirección General de Salud Ambiental. Primer Diagnóstico Nacional de Salud Ambiental y Ocupacional. 2002.
- [4] Secretaría del Medio Ambiente (SMA). Inventario de emisiones 1998 de la ZMVM. 1998.
- [5] Mugica, V y Figueroa, J. Contaminación Ambiental. Causas y Control. Colección de libros de texto, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. 1996 pp. 117-200.
- [6] Heck, R.M., Farrauto, R.J. Automotive Exhaust Catalysis, Appl. Catal. A: General, 221 (2001) 443.
- [7] F. de Mello, Leonardo, Auxiliadora, María, Baldaza, S., Fábio B. Noroña, M. Schmal. *NO Reduction with Etanol on MoO₃/Al₂O₃ and CeO₂-ZrO₂-supported Pd Catalysts*, Catal. Today 85 (2003) 3-12
- [8] Wiley J. & Sons, Inc, 2000. Encyclopedia of Catálisis.
- [9] Adomaitis, J., Heck, R. Vehicle Control Strategies Effect on Catalyst Performance, SAE-881597. 1998.
- [10] Thammachart, M., Meeyoo, V., Risksomboon, T., Osuwan, S. *Catalytic Activity of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxide Catalysts Prepared Via Sol-Gel Technique: CO Oxidation*, Catal. Today 68 (2001) 53-61.
- [11] Morán-Pineda, M., Castillo, S., López, T., Gómez, R., Cordero-Borboa, Novaro, O. *Síntesis, caracterización y actividad catalítica en la reducción de NO por CO en óxidos mixtos de alúmina-zirconia derivados de sol-gel*, Appl. Catal. 21 (1999) 79-88.
- [12] Hori, C.E. y Permana, H. *Thermal Stability of Oxygen Storage Properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system*. Appl. Catal. B: Environmental, 16 (1998) 105.
- [13] González, R., López, T. y Gómez, R. *Sol-Gel Preparation of supported metal catalysts*, Catalysts Today, 35 (1997) 293.
- [14] Liotta, L.F. and Pantaleo, G. *Ceria- Zirconia Nanostructured Materials for Catalytic Applications: Textural Characteristics and Redox Properties*, Journal of Sol-GEL Science and Tech., 28 (2003) 119-132.
- [15] Castillo, S., Morán-Pineda, M., Molina, V., Gómez, R., y López, T. *Catalytic reduction of nitric oxide on Pt and Rh catalysts supported on alumina and titania synthesized by the sol-gel method*, Appl. Catal., 15 (1998) 203-209.
- [16] Chen, L., Horiuchi, T., Osaki, T., and Mori, T. *Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al₂O₃ catalyst: influence of catalysts preparation method*, Appl. Catal. B: Environmental, 23 (1999) 259-269.
- [17] Haneda, M., Kintaichi, Y., Mizushima, T., Kakuta, N. and Hamada, H. *Structure of Ga₂O₃-Al₂O₃ prepared by sol-gel method and its catalytic performance for NO*

- reduction by propene in the presence of oxygen*, Appl. Catal. B: Environmental, 31 (2001) 81-92.
- [18] Taylor K.C. *Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems*, Catal. Rev. Aci. Eng., 35 (1993) 457.
- [19] Heck, R.F., Farrauto, R. *Catalytic Air Pollution Control*, Wiley-Inter-science, New York, 2002, Chaps. 6 and 12.
- [20] Fernández-García, M., Iglesias-Juez, A., Martínez-Arias, A., Hungria, A.B., Anderson, J.A., Conesa, J.C. and Soria, J. *Role of the state the metal component on the light-off performance of Pd-based three-way catalysts*, Journal of Catal., 221 (2004) 594-600.
- [21] EPA 456/F-00-002. Óxidos de Nitrógeno (NOx), ¿Por qué y Cómo se controlan?, Clean Air Technology Center, 1999. pp. 1-47.
- [22] Zeldovich, Y.B. Acta Physicochim. URSS 21(1996) 577.
- [23] Aguirre, A. *Química de los suelos Ácidos, Templados y Tropicales*. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM, 2001, pp. 69-72.
- [24] Garin, F. *Mechanism of NOx decomposition*, Appl. Catal. A: General, 222 (2001) 183-219.
- [25] Blanco Álvarez, J. y Ávila García, P. *El control de emisiones de Óxidos de Nitrógeno*, Ingeniería Química, 1991, pp. 103-111.
- [26] Gonzalez Chavez, G. *Preparación, caracterización y evaluación de catalizadores Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂ y Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ para la reducción de NO por CO*. Tesis Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Química, IPN, 2003, p. 76.
- [27] Petuchi, J.O. *Reducción Selectiva de NOx con hidrocarburos*. 2000.
- [28] Departamento del Distrito Federal, Gobierno del Estado de México, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Secretaría de Salud. Programa para Mejorar la Calidad del Aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 1995-2000. 1996
- [29] Xunta de Galicia, Consellería de Medio Ambiente, Centro de Desenvolvemento sotenible. *Prevención da Contaminación no Sector Enerxético: centrais térmicas*, Colección Técnica. Medio Ambiente, 2002 pp. 154-165.
- [30] Vázquez Díaz, A.L. *Control de emisiones de NO con catalizadores de Cu y Pd soportados en ZrO₂-CeO₂*, Tesis Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambiental, UAM, 2002 pag. 119.
- [31] Bosh, H., Janssen, F. *Catalysis Today* 2 (4) (1998) 1-531.
- [32] Nagai, Y., Yamamoto, T., Tanaka, T., Yoshida, S., Nonaka, T., Okamoto, T., Suda, A. and Sugiera, M. *X-ray absorption fine structure análisis of local structure of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides with the same composition ratio (Ce/Zr = 1)*, Catal. Today, 74 (2002) 225-234.
- [33] Bozo, C., Gaillard, F. and Guilhaume, N. *Characterization of ceria-zirconia solid soluciones alters hidrothermal ageing*, Appl. Catal. A: General, 220 (2001)69-77.
- [34] Fomasiero, P., Fonda, E., Di Monte, R., Vlaic, G., Kaspar, J. and Graziani, M. *Relationships between Structural/Textural Properties and Redox Behavior in Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Mixed Oxides*, J. of Catal, 187 (1999)177-185.
- [35] Holles, J.H., Davis, R., Murray, M.T. and Howe, M.J. *Effects of Pd Particle Size and Ceria loading on NO reduction with CO*, J. of Catal., 195 (2000) 193-206.

- [36] Ponciano, R.G. y Rivero, S.O. *Factores ambientales y salud en el ambiente urbano*, El caso de la ZMCM. Riesgos Ambientales para la salud en la Ciudad de México, PUMA, 1996, p. 443.
- [37] Centi, G., Arena, G.E. and Perathoner, S. *Nanostructured catalyst for NOx storage-reduction and N₂O decomposition*, Journal of Catal, 216 (2003) 443-454.
- [38] Guglielmi, M., Carturan, G. *Precursors for Sol-Gel preparations*, J. of Non-Crystalline Solids, 100 (1998) 16-30.
- [39] Trovarelli, A., Leitenburg, C., Boaro, M, Dolcetti, G. *The utilization of ceria in industrial catalysis*, Cat. Today, 50 (1999) 353-367.
- [40] Ikryannikova, L.N., Aksenov, A.A., Markaryan, G.L., Murav'eva, G.P., Kostyuk, B.G., Khatlanov, A.N., Lunina, E.V. *The red-ox treatments influence on the structure and properties of M₂O₃-CeO₂-ZrO₂ (M = Y, La) solid solutions*, Appl. Catal. A: General, 210 (2001) 225-235.
- [41] Alifanti, M., Baps, B., Blangenois, N., Naud, J., Grange, P., and Delmon, B. *Characterization of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol-Gel Preparation Methods*, Chem. Mater., 15 (2003) 395-403.
- [42] Descorme, C., Madier, Y. and Duprez, D. *Infrared Study of Oxygen Adsorption and Activation on Cerium-Zirconium Mixed Oxides*, J. of Catal., 196 (2003) 167-173.
- [43] Liotta, L.F., Macaluso, A., Pantaleo, G., Longo, A., Martorana, A., Deganello, G., Marci, G. and Gialanella, S. J. of Sol-Gel Science and Technology, 26 (2003) 235-240.
- [44] Gandhi, H.S., Graham, G.W. and McCabe, T.W. *Automotive exhaust catálisis*, J. of Catal. 216 (2003) 433-442.
- [45] Mingshi, L., Seshan, K. and Leffrfs, L. *Selective removal of NO₂ in the presence of oxygen and NO over Pd/SiO₂ catalysts*, Appl. Catal. B: Environmental, 50 (2004) 143-151.
- [46] Cho, B.K., Shanks, B.H., Bailer, J.E. *Kinetics of NO Reduction by CO over Supported Rhodium Catalysts: Isotopic cycling experiments*, J. Catal., 115 (1989) 486.
- [47] Taylor, K.C. y Schallatter. *Selective Reduction of Nitric Oxide over Noble Metals*, J. Catal., 63 (1980) 53-71.
- [48] Hammer, B. *The NO + CO Reaction catalyzed by Flat, Stepped, and Edged Pd Surfaces*, J. Catal, 199 (2001) 171-176.
- [49] Engel, T. y Ertl, G. *Advances in Catálisis*, A. P. New York, 1979, 1, p. 1.
- [50] Denton, P., Giroir-Fendler, A., Schuurman, Y., Praliand, H., Mirodatos, C. and Primet, M. *A redox pathway for selective NOx reduction: stationary and transient experiments performed on a supported Pt catalyst*, Appl. Catal. A: General, 220 (2001) 141-152.
- [51] Burch, R., Breen, J.P., Meunier, F.C. *A review of the reduction of NOx with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts*, Appl. Catal. B: Environmental, 39 (2002) 283-303.
- [52] Yahiro, H., Iwamoto, M. *Copper ion-exchanged zeolite catalysts in deNOx reaction*, Appl. Catal. A: General, 222 (2001) 163-181.
- [53] Lee, J.H., Yezerets, A., Kung, M.C., Kung, H.H. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 15 (2001) 1404.

- [54] Anderson, J.R. *Fundamentos de catálisis heterogénea*, Serie científica IMP, 1975, pp. 125-140.
- [55] Aguilar R, G. *Fundamentos de catálisis heterogénea*, Serie científica IMP. 1998. Vol. 3, pp. 35-42.
- [56] Hernández F., J. *Descomposición de monóxido de nitrógeno vía fotocatalisis mediante nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂)*. Tesis Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambiental. UAM, 2004, p 65.
- [57] Terribile D., Trovarelli, A., Llorca, J. J. *Catal.* 178 (1998) 299-308
- [58] Hudson, M.J., Knowles, J.A. *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 89-95
- [59] Vidmar, P., Fornasiero, P. *J. Catal.* 171 (1997) 160.