



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(Ingeniería Ambiental) – (Agua)

“Tratamiento de NO_x mediante catalizadores soportados en vitrocerámicos
celulares producidos con lodos de plantas potabilizadoras”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. Víctor Manuel Sánchez Orendain

TUTOR PRINCIPAL
Dra. Rosa María Ramírez Zamora, Instituto de Ingeniería
COMITÉ TUTOR
Dr. Rafael Schouwenaars Franssens, Facultad de Ingeniería
Dra. María de Lourdes Chávez García, Facultad de Química

MÉXICO, D. F. Enero 2016

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rodolfo Sosa Echeverría
Secretario: Dra. María de Lourdes Chávez García
Vocal: Dr. Raúl Pérez Hernández
1^{er}. Suplente: Dr. Rafael Schouwenaars Franssens
2^{do}. Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Ingeniería UNAM

TUTOR DE TESIS:

Rosa María Ramírez Zamora



FIRMA

Dedicatoria

A mis padres y a Mariel

Agradecimientos

A la UNAM, por ser un pilar en mi desarrollo personal y profesional.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, por su invaluable tutoría, apoyo y comprensión desde el punto de vista personal y profesional para llevar a buenos términos el trabajo desarrollado.

A la Dra. María de Lourdes Chávez García, por sus acertadas observaciones, su apoyo en la síntesis del material y en la interpretación de resultados que enriquecieron el trabajo.

Al Dr. Rafael Schouwenaars Franssens, por su comprensión, apoyo en la síntesis del material, en análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y por las observaciones hechas a este trabajo.

Al Dr. Raúl Pérez Hernández, por su apoyo en la realización de este trabajo mediante experimentación y observaciones.

Al Dr. Rodolfo Sosa Echeverría, por su aportación a la mejora del trabajo.

Al CONACyT, por financiar mis estudios de maestría y el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Fabricio Espejel Ayala (CIDETEQ), por las valiosas observaciones y apoyo en el análisis de resultados.

A la Dra. Ariadna Morales Pérez por sus invaluable aportaciones en síntesis de catalizadores, Espectroscopía de absorción atómica y en el desarrollo experimental de este trabajo.

A la Dra. Myriam Solís López por su valiosa aportación en la interpretación de resultados y en el desarrollo experimental.

A la Dra. Gabriela Díaz Guerrero (IFUNAM), por su apoyo en las pruebas de reducción de NO_x y por su gran disposición y apoyo para el desarrollo del trabajo.

Al Dr. Antonio Gómez Cortés (IFUNAM), por sus valiosas aportaciones en las pruebas de reducción de NO_x, TPR y por su apoyo en el procedimiento experimental de este trabajo.

A la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón (IIM UNAM), por su apoyo en análisis de termogravimetría.

Al M.C. Antonio Huerta (Facultad de Química, UNAM), por su apoyo en trabajos de molienda y tamizado.

A la Maestra Leticia García Montes de Oca (IIUNAM), por su aportación en apoyo con materiales y reactivos.

Al Dr. Omar Novelo Peralta (IIM UNAM), por su ayuda en los análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

A la Ing. Albina Gutiérrez (ININ) y al Sr. Pedro Huidobro Galán (IFUNAM,) por su apoyo técnico en las pruebas de reducción de NO_x.

Al personal del laboratorio de Ingeniería Química metalúrgica de la facultad de Química de la UNAM por su apoyo en los trabajos de molienda y tamizado.

A mis padres, por apoyarme de todas las maneras posibles y por enseñarme a nunca rendirme y a perseguir lo que quiero.

A mis hermanas, por el gran apoyo y amistad que me demuestran día con día.

A Mariel, por llenarme de energía para continuar con mi trabajo.

A Ingrid, por estar siempre a mi lado en los mejores y peores momentos.

A mis compañeros Juan Luis, Stephanie, Claudia, Reina, Carlos, Cynthia Grisell, Rosalba, Tania, Elizabeth, Osvaldo, Iván, Luis, Montserrat, Edwin, Brenda, Cecilia, Arturo, Alejandro, Gabriela, Daniel, Caro, por hacer de mi estancia en el Instituto de Ingeniería de la UNAM una grata experiencia.

A todos mis amigos, por apoyarme y estar siempre al pie del cañón.

A todos, muchas gracias.

CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS	10
1. Introducción	15
1.1. Hipótesis	17
1.2. Objetivos.....	17
2. Marco teórico	18
2.1. Generalidades de NOx	18
2.2 Técnicas de control de NOx para fuentes móviles.....	27
2.2.1 Trampas de NOx	28
2.2.2 Catalizadores de lecho dual	28
2.2.3 Convertidor catalítico de tres vías	29
2.2.4 Reducción catalítica selectiva.....	31
2.3 Materiales cerámicos	39
2.3.1 Vitrocerámicos	40
3. Metodología.....	42
3.1. Materiales y reactivos	42
3.1.1. Lodo de plantas potabilizadoras	42
3.1.2. Arcilla	42
3.1.3. Reactivos para la síntesis de catalizador y reacciones de reducción de NOx.	42
3.2. Diseño experimental	42
3.3. Preparación del material vitrocerámico celular (soporte del catalizador de hierro) .	45
3.4. Método de preparación del catalizador (Fe/vitrocerámico)	45
3.5. Caracterización del soporte y los catalizadores sintetizados	46
3.6. Pruebas de actividad catalítica	47
3.6.1. Sistema experimental	47
3.6.2. Técnica de reducción de NOx con CO.....	49
4 Resultados y discusión	50
4.1. Caracterización de materias primas y del vitrocerámico o soporte de catalizadores:	50
4.1.1 Identificación de fases	50

4.1.2. Morfología y área superficial	53
4.1.3. Reducción a temperatura programada.....	55
4.2. Evaluación de la actividad catalítica en la reacción de reducción de NO con CO	56
4.2.1. Vitrocerámico celular	56
4.2.2. Catalizadores de hierro soportados en el vitrocerámico celular.....	59
5. Conclusiones y recomendaciones.....	68
5.1. Conclusiones	68
5.2. Recomendaciones	68
6. Referencias	69
7. Anexos.....	80
ANEXO A: Normatividad mexicana, europea y norteamericana para emisiones de NOx por fuentes móviles.....	80
ANEXO B. Técnicas analíticas para caracterización del vitrocerámico celular base arcilla-lodo y para el catalizador de hierro soportado (por Curia, 2010)	87
ANEXO C. Métodos de producción de vitrocerámicos (Rawlings <i>et al.</i> , 2006)	91
ANEXO D. Generalidades del tratamiento de lodos.....	94
ANEXO E. Casos de estudio de reducción catalítica selectiva y de convertidor catalítico de tres vías	98
ANEXO F. Cromatogramas de reacción de reducción de NOx utilizando CO como agente reductor y estándares de certificación de gases utilizados en el procedimiento experimental	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Tipos y características de NO _x en la atmósfera (EPA, 1999)	18
Tabla 2.2 Límites de exposición de NO ₂ en seres humanos publicados por organizaciones de salud y ambiente	20
Tabla 2.4 Límites máximos permisibles de emisión de NO _x para vehículos que utilizan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel (NOM-042-SEMARNAT-2003)	26
Tabla 2. 5 Límites máximos permisibles de NO _x a emitir en la atmósfera en g/km según la Tier 1 de la EPA	27
Tabla 2. 6 Límites máximos permisibles de NO _x emitidos a la atmósfera según la norma Euro 6 emitida por la Unión Europea (EEA, 2015)	27
Tabla 2. 7 Comparación de ventajas y desventajas de diversas técnicas de control de NO _x	33
Tabla 2.8 Comparación entre distintos agentes reductores utilizados en reacciones de reducción de NO _x	35
Tabla 2. 9 Estudios realizados empleando RCS para la conversión de NO _x	36
Tabla 2.10 Comparación entre catalizadores a base de metales preciosos y catalizadores a base de hierro.....	37
Tabla 2.11 Estudios de elaboración de materiales cerámicos y vitrocerámicos a partir de residuos naturales e industriales	39
Tabla 3. 1 Diseño experimental de pruebas de actividad de materiales vitrocerámicos celulares	42
Tabla 3. 2 Valores naturales y codificados del diseño experimental para pruebas de optimización de velocidad espacial para reducción catalítica de NO con CO	43
Tabla 3. 3 Diseño experimental de pruebas de actividad de materiales vitrocerámicos celulares	44
Tabla 3.4 Valores naturales y codificados del diseño experimental para pruebas con catalizadores soportados en vitrocerámicos celulares	44
Tabla 3. 5 Técnicas analíticas utilizadas para la caracterización de los materiales sintetizados	46
Tabla 4. 1. Resultados de área superficial del material vitrocerámico celular	55
Tabla 4.2 Velocidad espacial calculada con el modelo estadístico estimado para máxima la conversión de NO con distintas [NO] ₀ utilizando el soporte o vitrocerámico celular	58
Tabla 4. 3 Condiciones óptimas para la máxima conversión de NO en reducción catalítica de NO con CO utilizando el material vitrocerámico celular a 550°C	59
Tabla 4.4 Matriz de experimentos del diseño central compuesto con variable de respuesta (% de conversión de NO)	61
Tabla 4. 5 Condiciones óptimas para reacción de reducción catalítica de NO con CO utilizando catalizadores de hierro soportados (GHSV= 100,320 h ⁻¹).....	64
Tabla 4. 6. Comparación entre diferentes estudios en las que usan catalizadores de hierro en reacciones de reducción de NO con este trabajo	65
Tabla 4. 7. Comparación de valores ajustados por el modelo matemático con los valores reales de conversión de NO de la Figura 4.13	67

Tabla 4. 8. Concentraciones finales de NO por el catalizador de hierro soportado en un vitrocerámico celular producido con lodos de plantas potabilizadoras y por uno de Pt/Al ₂ O ₃ de un convertidor catalítico comercial	67
Tabla A1. Límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, oxígeno, óxido de nitrógeno, límites mínimos y máximos de dilución y lambda (relación aire-combustible) proveniente del escape de los vehículos de pasajeros que usan gasolina como combustible en función de año-modelo establecidos en la NOM-041-SEMARNAT-2015	82
Tabla A2. Límites máximos permisibles de emisión para vehículos que utilizan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel con un estándar de durabilidad a 80,000 km (NOM-042-SEMARNAT-2003)	82
Tabla A3. Límites máximos permisibles de emisión para vehículos que utilizan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel con un estándar de durabilidad a 100,000 km (NOM-042-SEMARNAT-2003)	83
Tabla A4. Límites máximos permisibles para emisiones de NOx en vehículos que usan diésel como combustible de un peso mayor a 3857 kg	83
Tabla A5. Límites máximos permisibles de NOx en la atmósfera según la directiva 96/69/CE de la unión europea	84
Tabla A6. Límites máximos permisibles de NOx en la atmósfera en g/milla según la Tier 1 de la EPA	85
Tabla A7. Límites máximos permisibles de NOx en la atmósfera en g/km según la Tier 2 de la EPA	86
Tabla D1.- Clasificación de Lodos y Biosólidos de acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002. (SEMARNAT, 2003)	95
Tabla E1. Casos de estudio de reducción catalítica selectiva bajo diferentes condiciones	98
Tabla E1. Casos de estudio de reducción catalítica selectiva bajo diferentes condiciones (continuación)	99
Tabla E1. Casos de estudio de reducción catalítica selectiva bajo diferentes condiciones (Continuación)	100
Tabla E1. Casos de estudio de reducción catalítica selectiva bajo diferentes condiciones (continuación)	101
Tabla E2. Casos de estudio de convertidor catalítico de tres vías bajo diferentes condiciones	102
Tabla E2. Casos de estudio de convertidor catalítico de tres vías bajo diferentes condiciones (continuación)	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 Emisiones de NO _x por fuentes móviles para distintos países. (Borken-Kleefeld et al., 2012; Pollutant Release and Transfer Register (PRTR), 2012, EPA, 2008, SEMARNAT, 2008, EC, 2008, RETC, 2008)	24
Figura 2. 2 Emisiones de NO _x en México (SINEA-SEMARNAT, 2008).....	25
Figura 2. 3 Ventana de operación de mayor eficiencia del convertidor catalítico de tres vías (Nudelman, 2004).....	30
Figura 3. 1 Sistema experimental utilizado en las pruebas de optimización de velocidad espacial y de actividad catalítica de catalizadores hierro soportados en vitrocerámicos celulares para reducción de NO con CO	48
Figura 4. 1 Difractograma de lodo almacenado en la planta potabilizadora “los berros”. A: Albita, K: Caolinita, C: Cuarzo, H: Hematita	50
Figura 4.2 Difractograma de la muestra de arcilla de los campos de cultivo del municipio de San Andrés Chiautla, zona oriente del Estado de México (19° 34’ 21.12’’ latitud Norte y 98° 53’ 34.85’’ longitud Este). A: albita; K: caolinita; C: cuarzo.	51
Figura 4.3 Difractograma de la muestra de vitrocerámico celular sintetizado. A: Albita, An: Anortita, M: Mullita, H: Hematita, T: Tridimita	51
Figura 4. 4 imágenes de microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por EDS en el material vitrocerámico celular en forma de polvo (malla #400).....	54
Figura 4. 5. Perfil de reducción a temperatura programada del material vitrocerámico celular	55
Figura 4. 6. Perfil de actividad catalítica (reducción de NO con CO) del material vitrocerámico celular	56
Figura 4. 7. Gráfico de Pareto para la reacción de reducción de NO con CO a 550°C utilizando un vitrocerámico celular	57
Figura 4. 8 Gráfico de superficie de respuesta para la evaluación de la actividad catalítica a 550°C (Reducción de NO con CO)	58
Figura 4.9. Perfil de actividad catalítica (reducción de NO con CO) con catalizadores de hierro soportados en vitrocerámico celular	60
Figura 4.10. Gráfico de Pareto para la reacción de reducción de NO con CO con catalizadores de hierro soportado en vitrocerámico celular.	62
Figura 4. 11 Gráfico de efectos principales para la evaluación de la actividad catalítica con catalizadores de hierro soportados sobre vitrocerámicos celulares (Reducción de NO con CO).	63
Figura 4. 12 Gráfico de superficie de respuesta para la evaluación de la actividad catalítica de catalizadores de hierro soportados en vitrocerámico celular (Reducción de NO con CO)	64
Figura 4. 13. Comparación entre un convertidor catalítico comercial y un catalizador de hierro soportado en un vitrocerámico celular (NO: 977 ppm, CO: 1950 ppm, He: gas de balance, GHSV: 100,320 h ⁻¹)	66
Figura B1. Interacción entre el haz de rayos X y la materia (Curia, 2010).....	88
Figura C1. Diagrama de temperaturas de nucleación y crecimiento de cristales para el	

método convencional de producción de vitrocerámicos (Rawlings <i>et al.</i> , 2006).....	91
Figura C2. Diagrama de temperaturas de nucleación y crecimiento de cristales para método convencional modificado (Rawlings <i>et al.</i> , 2006).....	92
Figura F1. Cromatograma de corriente de gases sin catalizador (N ₂ : Tiempo de residencia = 4.8 min, área = 1738.5 μV.s, NO: Tiempo de residencia = 5.8 min, área = 4325.3 μV.s, CO: Tiempo de residencia = 6.35 min, área = 32971.5).....	104
Figura F2. Cromatograma de corriente de gases con catalizador a un tiempo dado de reacción (N ₂ : Tiempo de residencia = 4.8 min, área = 4525.4 μV.s, NO: Tiempo de residencia = 5.8 min, área = 3867.9 μV.s, CO: Tiempo de residencia = 6.35 min, área = 26203.9 μV.s).....	104
Figura F3. Cromatograma de corriente de gases con catalizador al tiempo final de reacción (N ₂ : Tiempo de residencia = 4.9 min, área = 7782.4 μV.s, NO: No detectado, CO: Tiempo de residencia = 6.39 min, área = 19038.4 μV.s).....	105
Figura F4. Estándar certificado para NO (2% vol) en Helio.....	106
Figura F5. Estándar certificado para CO (5%vol) en Helio.....	107
Figura F6. Estándar certificado para He (99.998% de pureza).....	108
Figura F7. Informe de ensayo para H ₂ (5%vol) en Argón.....	109

ABREVIACIONES Y TÉRMINOS

APHEA = Air Pollution and Health: a European Approach

A/C = Relación Aire-Combustible

NO_x = Óxidos de nitrógeno

EPA = Environmental Protection Agency

SEMARNAT = Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

ZMVM = Zona Metropolitana del Valle de México

NOM = Norma Oficial Mexicana

ppm = partes por millón

PRTR = Pollutant Release and Transfer Register

COV = Compuestos Orgánicos Volátiles

µg/m³ = Microgramos por metro cúbico

PM₁₀ = Partículas de materia menores a 10 micrómetros

µm = Micrómetros

OMS = Organización Mundial de la Salud

NAAQS = National Ambient Air Quality Standards

UE = Unión Europea

OSHA = Occupational Safety and Health Administration

SSA = Secretaría de Salud

INECC = Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático

SO_x = Óxidos de azufre

$h\nu$ = Energía transportada por medio de fotones

λ = longitud de onda

nm = nanómetros

ppb = partes por billón

< = Menor que

JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standards

EDS = Energy Dispersive Spectroscopy

DRX = Difracción de Rayos X

SEM = Scanning Electron Microscope

mA = miliampere

AAS = Atomic Absorption Spectroscopy

> = Mayor que

KJ/Kmol = Kilojoule sobre kilomol

FBN = Fuel Bound Nitrogen

C (N) = Nitrógeno presente en los residuos de combustión

I (N) = Especies intermedias de nitrógeno

EEA = European Environmental Agency

EC = Environment Canada

RETC = Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes

TCD = Temperature Conductivity Detector

TPR = Temperature Programmed Reduction

mL = mililitros

FTP = Federal Test Procedure

Km = Kilómetros

g = gramos

Euro 6

S = Relación de oxígeno disponible y oxígeno necesario para la conversión completa de CO₂, H₂O y N₂

GHSV = Gas Hourly Space Velocity

RCS = Reducción Catalítica Selectiva

HC = Hidrocarburos

ZSM-5 = Zeolita Socony Mobil - 5

°C = Grado centígrado

BEA

%m/m = Porcentaje masa/masa

mPa = mega pascales

g/cm^3 = gramos sobre centímetro cúbico

% vol = Porcentaje en volumen

α = Valor extremo para diseños experimentales de superficie de respuesta

h^{-1} = Horas a la menos uno

[NO] = Concentración de NO

ASTM = American Standard Test Methods

1. Introducción

Los problemas de contaminación atmosférica en centros urbanos se deben en gran medida a la emisión de distintos contaminantes, de los cuales los óxidos de nitrógeno (NOx) representan uno de los más nocivos para la salud y el ambiente.

Los NOx pertenecen a un grupo de gases reactivos, siendo el NO y el NO₂ quienes juegan un papel esencial en la formación de neblumo (smog) fotoquímico, lluvia ácida, ozono troposférico disminución de la visibilidad, daños a ecosistemas naturales y son responsables de diferentes tipos de enfermedades respiratorias como inflamación de las vías respiratorias y complicaciones de enfermedades respiratorias como asma ((Zandaryaa y Buekens, 2005; EPA, 2013).

Las fuentes móviles (todo tipo de transporte terrestre que circula por carreteras y transporte aéreo (Cárdenas, 2003) son las principales emisoras de NOx alrededor del mundo (Seinfeld, 2006, EPA, 1999). En el 2012, Borken-Kleefeld publicó que en la Unión Europea el 60% del total de emisiones de NOx a la atmósfera es aportado por fuentes móviles. En Estados Unidos, alrededor del 55% de las emisiones totales de NOx es debido a este tipo de fuentes (EPA, 2012). En México, de acuerdo con datos de SEMARNAT, en el año 2008 se emitieron cerca de cinco millones de toneladas de NOx al ambiente a nivel nacional, de éstas, más de dos millones de toneladas (46%) derivaron de fuentes móviles. Específicamente, en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) el 61% de estos gases fueron generados por procesos de combustión de fuentes móviles (Scheinbaum, 2015).

Las emisiones de NOx provenientes de la combustión son principalmente en la forma de NO. En el quemado de combustible en aire, los productos máximos de oxidación son CO₂ y agua. Sin embargo, una parte del nitrógeno del aire utilizado en la combustión, es oxidado dando lugar a la formación de NO (Boulter *et al.*, 2013). Debido a esto, las técnicas de control de NOx se enfocan a la reducción de NO en el gas de combustión.

Diversas tecnologías para la disminución y el control en las emisiones de NOx y otros gases han tomado importancia desde los años 70 hasta la actualidad (Twigg, 2011). Entre las tecnologías aceptadas e implementadas para el control de emisiones de fuentes móviles destacan los sistemas catalíticos. Algunos ejemplos de estos sistemas son: las trampas de NOx, los catalizadores duales, el convertidor catalítico de tres vías y la reducción catalítica selectiva.

Los componentes principales en la reacción de reducción catalítica de NOx son el catalizador, el agente reductor y el soporte. El catalizador es un metal que funge como agente activo, es decir, este metal será el responsable de acelerar la reacción de reducción de NOx. El agente reductor es el compuesto presente capaz de aceptar el oxígeno donado por la molécula de NOx que se reducirá. El agente reductor utilizado comercialmente en reacciones de reducción catalítica de NOx es el amoníaco (Bosch, 1999; Guan *et al.*, 2014). El soporte, donde será

depositado el agente activo, favorece la dispersión y estabilidad del agente activo debido a las propiedades de área superficial y resistencia térmica alta. Los materiales utilizados para los soportes son de naturaleza inerte (Caballero, 2002).

Generalmente, los sistemas catalíticos emplean metales preciosos (Pt) como agentes activos para la reducción de NO_x a N₂. No obstante, recientemente se ha evaluado el uso de hierro como agente activo en dichos sistemas (Sultana *et al.*, 2013). Esto debido a razones económicas debido a que el hierro es un metal de costo menor al platino y a que las conversiones de NO_x son similares para ambos metales (Twig, 2011; Guan *et al.*, 2014).

Por otra parte, distintos autores han encontrado resultados favorecedores con el uso de CO como agente reductor (Cao *et al.*, 2014; Patel *et al.*, 2014), en las reacciones de reducción con metales base, es decir, metales no considerados como preciosos (por ejemplo: Fe, Cu, Ni, Mn, Co, V, Re) (Oxford Dictionary, 2014), además del beneficio de utilizar el CO presente en los gases de escape como agente reductor sin necesidad de un tanque de almacenamiento ni un sistema de inyección como sería el caso del amoníaco (Patel *et al.*, 2011).

En el caso de los soportes, actualmente se utilizan soportes de cerámica y metálicos. En este último aspecto, es conocido que los materiales cerámicos ofrecen ventajas respecto a los metálicos tales como: resistencia a temperaturas altas, peso específico bajo y coeficiente de expansión térmica baja (Rawlings *et al.*, 2006). Por lo anterior se utilizan en mayor medida monolitos cerámicos de alúmina y cordierita. Estudios han evaluado la posibilidad de utilizar otro tipo de soportes a los actualmente utilizados (Sutcu *et al.*, 2009; Bento *et al.*, 2012). Al respecto, la valorización de residuos industriales para elaborar materiales cerámicos resulta ser una opción amigable para el ambiente y que puede disminuir los costos en comparación con los soportes comerciales (Evaristo, 2014).

Espejel *et al.*, (2013) encontraron las condiciones óptimas para la elaboración de vitrocerámicos de alta porosidad o “celulares” elaborados a partir de lodos de plantas potabilizadoras, los cuales debido a sus propiedades pueden ser utilizados para diferentes aplicaciones en la industria de la construcción, electrónica y química.

En este proyecto de tesis se evaluó la reducción catalítica de NO con CO como agente reductor y utilizando un vitrocerámico celular como soporte de catalizador elaborado a partir de lodos de plantas potabilizadoras. De esta manera, con este trabajo se ofrece una alternativa para el tratamiento de NO_x y simultáneamente se contribuye a la reutilización de residuos sólidos provenientes de la potabilización de aguas superficiales.

Con base en estos antecedentes, se establecieron la hipótesis y los objetivos del proyecto.

1.1. Hipótesis

La reducción de NO_x mediante un catalizador de hierro soportado en un vitrocerámico celular, alcanzará niveles de conversión de óxido nítrico a nitrógeno, que permitirán tener en el efluente concentraciones de este contaminante igual o menores con respecto a un catalizador comercial de platino en iguales condiciones de operación, del tal manera que este material será competitivo respecto al catalizador mencionado.

1.2. Objetivos

Objetivo general:

- Realizar el tratamiento de NO mediante catalizadores de hierro soportados sobre vitrocerámicos celulares en polvo producidos con lodos de plantas potabilizadoras.

Objetivos específicos:

- Establecer la velocidad espacial óptima para el proceso de reducción catalítica de NO (concentraciones iniciales de NO desde 746 hasta 1,350 ppm), utilizando CO como agente reductor y un vitrocerámico celular producido con lodos de plantas potabilizadoras, mediante un diseño experimental central compuesto.
- Determinar la influencia de la temperatura, la concentración inicial de NO y el % de Fe soportado sobre el vitrocerámico celular en el proceso de reducción catalítica de NO, con CO como agente reductor con una velocidad espacial óptima calculada, aplicando un diseño experimental central compuesto.
- Estimar los valores óptimos de temperatura, concentración inicial de NO y % de Fe soportado sobre el vitrocerámico celular para la máxima conversión de NO mediante el proceso de reducción catalítica de NO con CO como agente reductor y utilizando catalizadores de hierro soportados sobre vitrocerámicos celulares en polvo producidos con lodos de plantas potabilizadoras.
- Determinar la factibilidad técnica, bajo las condiciones de operación determinadas (Concentración de NO, velocidad espacial y temperatura) calculadas para el catalizador óptimo de Fe de este estudio en el proceso de reducción de NO, con base en una comparación de su desempeño respecto a un catalizador comercial de platino soportado en alúmina.

2. Marco teórico

2.1. Generalidades de NOx

El NOx es un término genérico que hace referencia a un grupo de gases reactivos que contienen nitrógeno y oxígeno en diversas proporciones. (EPA, 1999) Los óxidos de nitrógeno se forman debido a la combustión a temperaturas altas. Generalmente, la abreviación NOx en contaminación del aire se refiere en su totalidad a NO y NO₂ (Skalska *et al.*, 2010; Twigg, 2011).

A continuación, la Tabla 2.1 enlista algunas de sus características fisicoquímicas y las fuentes emisoras o generadoras de NOx:

Tabla 2.1 Tipos y características de NOx en la atmósfera (EPA, 1999)

Tipo de NOx	Características fisicoquímicas	Mayores Fuentes Generadoras
Óxido nítrico (NO)	Gas incoloro. Ligeramente soluble en agua. Molécula inestable que rápidamente se oxida a NO ₂ .	Fuentes móviles
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	Gas café rojizo. Soluble en agua. Se descompone en agua. Gas tóxico, irritante y precursor de ácido nítrico.	Oxidación de NO (Fuentes móviles)

2.1.1. Problemática asociada con la presencia de NOx

Los NOx tienen efectos adversos en la salud y el ambiente que se resumen a continuación.

2.1.1.1 Salud

Estudios epidemiológicos han indicado efectos a corto y largo plazo¹ de la contaminación atmosférica sobre la morbilidad y mortalidad de la población en niveles relativamente bajos, incluso inferiores a los estándares de la OMS de calidad de aire (Gryparis *et al.*, 2004). En el caso del NO₂, la mayor parte de los estudios se centran en molestias y síntomas que llevan a hospitalizaciones por enfermedades respiratorias, sin embargo, no ha sido claro si los efectos son causados en sí por NO₂, o por algún otro contaminante con el que se correlaciona en el aire (Touloumi *et al.*, 1997; COMEAP, 2015). Además, los efectos de NO₂ pueden ser subestimados en estudios epidemiológicos debido a su correlación negativa con la formación de ozono (Williams *et al.*, 2014).

¹ Los estudios de los efectos de la exposición a corto y largo plazo se refieren a aquellos que investigan las asociaciones de efectos sobre la salud con las variaciones en las concentraciones ambientales de NO₂ promedio durante un período de tiempo corto (a menudo entre una hora y 24 horas, por ejemplo, estudios de series de tiempo) o a largo plazo las diferencias en las concentraciones medias anuales (a menudo, por ejemplo en estudios de cohortes).

Efectos a corto plazo

- Provoca efectos respiratorios que incluyen inflamación de las vías respiratorias en personas sanas incrementando los problemas respiratorios en personas con asma (tiempo de exposición 30 minutos – 24 horas a concentraciones mayores a las publicadas por el National Ambient Air Quality Standards (NAAQS); EPA, 2013).
- La inhalación en elevadas concentraciones y durante un corto periodo de tiempo, puede originar un edema pulmonar cuyos efectos no se observan hasta pasadas unas horas, agravándose con el esfuerzo físico (EPA, 2013).

Efectos a largo plazo

- Una exposición prolongada puede afectar al sistema inmune y al pulmón, dando lugar a una resistencia menor frente a infecciones y causa cambios irreversibles en el tejido pulmonar. (PRTR, 2012).

Otros efectos a la salud indirectos son los problemas asociados a la exposición a ozono troposférico, como resultado de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV) y CO en presencia de NOx y luz solar. Los principales síntomas son la irritación e inflamación del sistema respiratorio, de las membranas mucosas y los pulmones. Los efectos se agravan si la exposición tiene lugar mientras se hace ejercicio, en personas de edad avanzada, niños o personas que sufren de asma u otra enfermedad que dificulte la capacidad respiratoria. (EPA, 2013).

De acuerdo con los resultados del proyecto APHEA (*Air Pollution and Health: A European Approach*) los efectos a corto plazo del ozono sobre la mortalidad diaria (natural total, respiratoria y cardiovascular); en Europa, el aumento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en O_3 (máximo 1 hora) fue asociado a un incremento del 0.33% en el número muertes diarias, 0.45% muertes cardiovasculares y un 1.13% en el número de muertes respiratorias. Las asociaciones con la mortalidad total fueron independientes de SO_2 y partículas con diámetro aerodinámico inferior a $10\mu\text{m}$ (PM_{10}), pero fueron un poco confundidas por NO_2 y CO.

En el caso de los NOx, desde el punto de vista de protección de la salud, el NO_2 es el único que tiene valores límite para exposiciones de larga y corta duración por organizaciones de salud. Sin embargo, la estrecha relación del NO con el proceso de formación de NO_2 hace que también tenga su importancia en la evaluación y gestión de la calidad del aire (EPA, 2013). La Tabla 2.2 muestra los diferentes valores límites de exposición de NO_2 propuestos por organismos reguladores de la calidad del aire. Estos valores se basan en los efectos toxicológicos que la exposición a corto y largo plazo se vislumbran en seres humanos con valores mayores a estas concentraciones.

Tabla 2.2 Límites de exposición de NO₂ en seres humanos publicados por organizaciones de salud y ambiente

Organización	Valor límite de exposición (µg/m ³)	
	Media anual	Media de una hora
OMS(Guías de calidad del aire)	40	200
EPA (NAAQS)		100
UE (directiva 2008/50/CE)	40	200
Diario Oficial de la Federación (NOM-023-SSA1-1993)		395

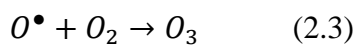
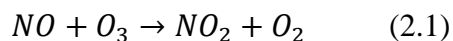
Los límites de estos contaminantes en emisiones por fuentes móviles se presentan y analizan en el anexo A.

2.1.1.2 Ambiente

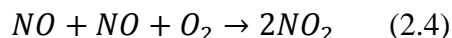
Los impactos negativos de la presencia de los NO_x en el ambiente, son debido a la formación de lluvia ácida, smog fotoquímico y ozono troposférico.

La lluvia ácida es una forma de contaminación que hace referencia a la caída (deposición) de ácidos presentes en la atmósfera a través de la lluvia, niebla y nieve (también conocida como deposición húmeda). Los precursores de los ácidos, son los óxidos de azufre (SO_x) y los óxidos de nitrógeno (NO_x). Los ácidos formados (ácido sulfúrico y ácido nítrico) se disuelven en las gotas de agua que forman las nubes y en las propias gotas de agua de lluvia, depositándose en el suelo. Ambos ácidos se originan en la atmósfera al reaccionar el trióxido de azufre (SO₃) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) con agua, oxígeno y otras sustancias químicas presentes. En presencia de luz solar aumenta la velocidad de la mayoría de estas reacciones. (INECC, 2014).

Bajo condiciones troposféricas, la reacción entre el NO y el ozono constituye la vía de producción de NO₂ (Ecuación 2.1). Durante las horas de luz diurnas, el NO₂ sufre un proceso de reconversión a NO, como resultado de la fotólisis, generando simultáneamente O₃ (Ecuaciones 2.2 y 2.3).



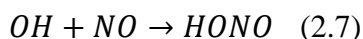
Las concentraciones de NO₂ necesarias para la producción de ozono oscilan de 0.02 a 0.03 ppb de NO₂. Una fracción del NO generado según la reacción (2.2), reacciona con el radical hidropéroxido (HO•₂) u otro radical peróxido regenerando NO₂. En eventos de smog de NO₂, con bajos niveles de ozono (< 30 ppb), el NO₂ es generado por la reacción:



Las ecuaciones 2.1 a 2.4 dan lugar a un incremento en la concentración ambiental de ozono y se le conocen como “ciclo de los óxidos de nitrógeno”.

La reacción de los óxidos de nitrógeno con radicales HO_x (•OH y HO•₂) permite la generación de ácido nítrico (HNO₃), ácido peroxinítrico (HO₂NO₂) y ácido nitroso (HONO).

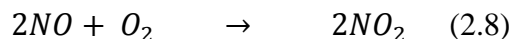
La reacción de OH con NO₂ para formar HNO₃, es importante durante el día porque desempeña un papel importante en el control de los niveles de óxidos de nitrógeno.



Los NO_x, junto con los COV, desempeñan un papel importante en la formación de ozono troposférico, al tratarse éste de un contaminante fotoquímico y secundario, necesitan de contaminantes primarios para su formación y de la presencia de radiación solar. La formación de ozono troposférico depende de la relación [NO_x]/[COV].

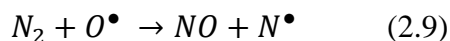
2.1.2. Mecanismos de formación de NO_x

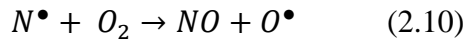
La mayor fuente de óxidos de nitrógeno en la atmósfera urbana es el proceso de combustión de combustibles fósiles. El NO es la forma de NO_x en los productos de combustión (típicamente 95% del total de NO_x) (Gómez-García *et al.*, 2005, Skalska *et al.*, 2010). Una vez que el NO es emitido a la atmósfera, se transforma en NO₂ por oxidación química atmosférica según la reacción:



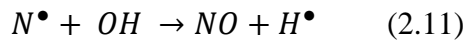
Se ha identificado la formación de tres tipos de NO_x, con base en el mecanismo de reacción durante los procesos de combustión: NO_x térmicos, combustibles e inmediatos. Flagan *et al.* (1988) y Martinez *et al.* (2004) describen estas reacciones:

NO_x térmicos: la mayoría del NO se forma por la reacción entre el nitrógeno y oxígeno atmosférico a temperaturas altas (>1,527°C) siguiendo el mecanismo establecido por Zeldovich través de las reacciones principales (ecs. 2.9, 2.10, 2.11):





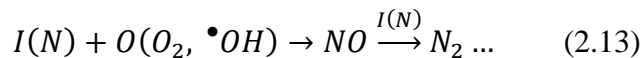
El mecanismo propuesto involucra una reacción en cadena de átomos activados de O^{\bullet} y N^{\bullet} . Se ha encontrado que la cantidad de NO producido en un proceso de combustión está relacionado con la cantidad de O_2 y N_2 presente en el ambiente de combustión. Este mecanismo ha sido modificado para incluir la reacción:



La ecuación 2.11 es conocida como mecanismo “avanzado” de Zeldovich, fue postulada para tomar en cuenta las inconsistencias cinéticas observadas en flamas de N_2O/H_2 .

La formación de NO térmico es una función de la temperatura de reacción, la estequiometría local y el tiempo de contacto (residencia). La dependencia térmica de este mecanismo se debe a la necesidad de disociar el O_2 para suministrar átomos de oxígeno y a la alta energía de activación requerida para romper el triple enlace de las moléculas de nitrógeno (319 kJ/kmol). Por lo tanto, la formación de NO es controlada por la reacción 2.9. Debido a las altas temperaturas requeridas para romper el triple enlace, el NO térmico se forma en cantidades significativas a temperaturas superiores a 1527°C.

NOx combustibles: estos gases se forman debido a la oxidación del nitrógeno presente en las gasolinas (aproximadamente 0.5% en masa de N_2). La forma del nitrógeno de combustible (FBN, por sus siglas en inglés) consiste en átomos de nitrógeno enlazados a carbono o a otros átomos. Estos enlaces se rompen más fácilmente que los enlaces de nitrógeno diatómico N_2 , y la velocidad de formación de NOx de combustible es mayor que la velocidad de formación del NOx térmico. La formación se describe como:



Donde $C(N)$ representa el nitrógeno en los residuos de la combustión e $I(N)$ representa las especies intermediarias de nitrógeno como: CN, HCN, NH y NH_2 . Bajo las condiciones de reducción alrededor de la partícula de combustión, FBN se convierte en especies intermediarias de nitrógeno que se oxidan fácilmente para formar NO. Típicamente entre 20 y 40% de FBN se convierte en NOx en los procesos de combustión. Las reacciones presentes son esencialmente similares a las de formación de NOx inmediatos, la diferencia radica en la fuente de nitrógeno disponible para su producción.

NOx inmediatos: este mecanismo es asociado a la combustión de hidrocarburos. Los NOx inmediatos se forman por la reacción de radicales de hidrocarburos con el nitrógeno molecular presente en el aire, bajo condiciones ricas de combustible, para formar determinadas especies de nitrógeno como NH, HCN, H_2CN y CN (Fenimore, 1972). Estas

especies fungen como intermediarios para la formación de NO_x. Una vez formados los intermediarios, reaccionan con los radicales •O y •OH producidos en el frente de llama dando lugar a la formación de NO_x.

EL NO_x inmediato contribuye a la emisión de NO_x total, durante la combustión y por lo tanto, solo se considera cuando deben cumplir con normatividades estrictas para emisiones de NO_x.

2.1.3. Fuentes emisoras de NO_x

Las emisiones de NO_x al ambiente son por: fuentes naturales, fuentes fijas o estacionarias, fuentes móviles y fuentes de área (INECC, 2015).

Las fuentes naturales de los óxidos de nitrógeno incluyen el metabolismo de sustancias orgánicas, volcanes, incendios forestales, actividad eléctrica (rayos, relámpagos), y transformaciones en la estratósfera (Zandaryaa y Buekens, 2005).

El Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) define a las fuentes fijas como puntos estacionarios que generan gases derivados de los procesos de combustión al ambiente debidos a procesos de generación de energía eléctrica o actividades industriales, y que son emitidos por medio de chimeneas y respiraderos. Esta forma de emisión, también se conoce como fuente puntual. Éstos comprenden industrias de generación de energía eléctrica, refinerías, industria química, (Cárdenas, 2003)

Las fuentes móviles incluyen las formas de transporte terrestre que circulan por carreteras y el transporte aéreo. La mayor fuente móvil de contaminación del aire es el automóvil; produce grandes cantidades de CO, NO_x y COV.

Las fuentes de área son fuentes numerosas y dispersas como para ser incluidas de manera efectiva en el inventario de fuentes fijas. Se definen como todas las fuentes estacionarias, con excepción de las de jurisdicción federal y estatal que emiten 10 ton/año o más. (Cárdenas, 2003) Ejemplos de este tipo de fuentes comprenden a terminales de autobuses, actividades de construcción, fuentes móviles que no circulan por carreteras, polvo de caminos, rellenos sanitarios e incendios forestales.

Las fuentes antropogénicas (fuentes fijas y móviles) emiten NO_x a la atmósfera en sus procesos de combustión e industriales. La proporción de emisiones por las diferentes fuentes varían entre naciones y regiones, de la industrialización, desarrollo económico y estrategias de regulación. (Zandaryaa y Buekens, 2005).

Las contribuciones relativas de NO_x por los automóviles y por las fuentes estacionarias varían desde un 50-50 en zonas industrializadas hasta un 90-10 en zonas no industrializadas con gran circulación. (Seinfeld, 2006)

2.1.4. Emisiones mundiales y nacionales de NOx por fuentes móviles

Para tener una visión de la problemática asociada a las emisiones de NOx por fuentes móviles, se presentan a continuación datos de emisión por este tipo de fuentes en algunos países, para después enfocar la información en México y la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM).

En Europa, los países con registros de emisiones altas de NOx son Alemania, España, Francia, Italia y el Reino Unido (Figura 2.1). (Borken-Kleefeld y Ntziachristos, 2012). En el caso de Estados Unidos, México y Canadá, las emisiones de NOx rebasan el millón de toneladas por año, Específicamente, Estados Unidos llega a superar los diez millones de toneladas de NOx emitidos en un año. Para el caso de los países referidos en la Figura 2.1, las fuentes móviles representan la mayor fuente de emisión de NOx con respecto a emisiones por fuentes fijas, naturales o de área. (EPA, 2008, SEMARNAT, 2008, EEA, 2008, EC, 2008).

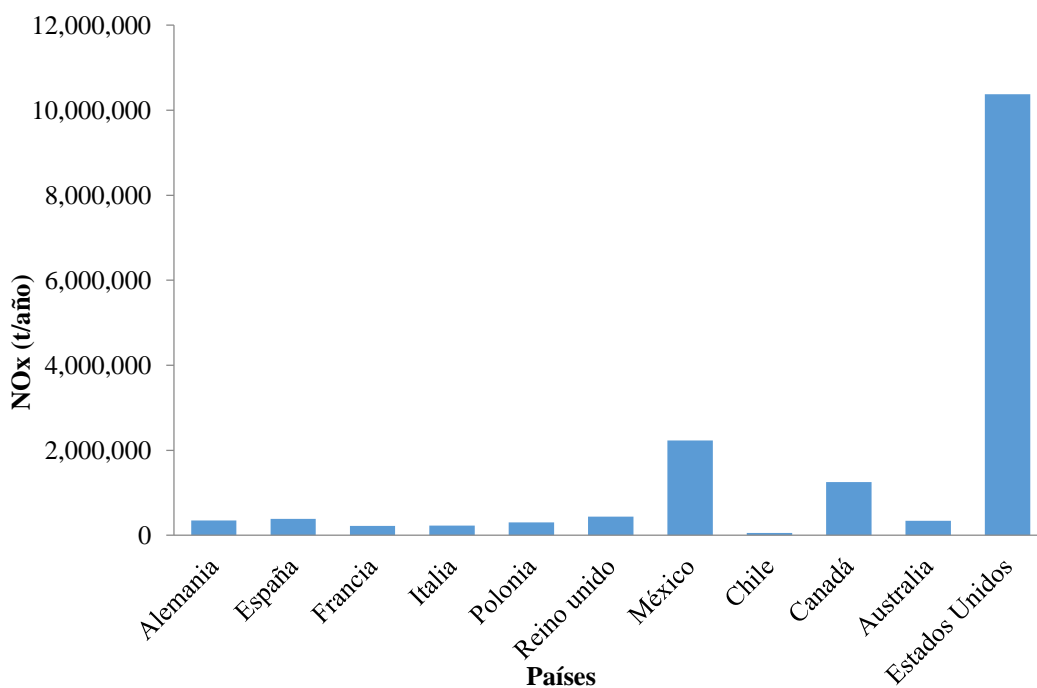


Figura 2. 1 Emisiones de NOx por fuentes móviles para distintos países. (Borken-Kleefeld y Ntziachristos, 2012; Pollutant Release and Transfer Register (PRTR), 2013, EPA, 2008, SEMARNAT, 2008, EC, 2008, RETC, 2011)

En México, los informes actuales de emisiones de NOx, publicados por el Subsistema del Inventario Nacional de Emisiones a la Atmósfera de México (SINEA) muestran los datos de la Figura 2.2:

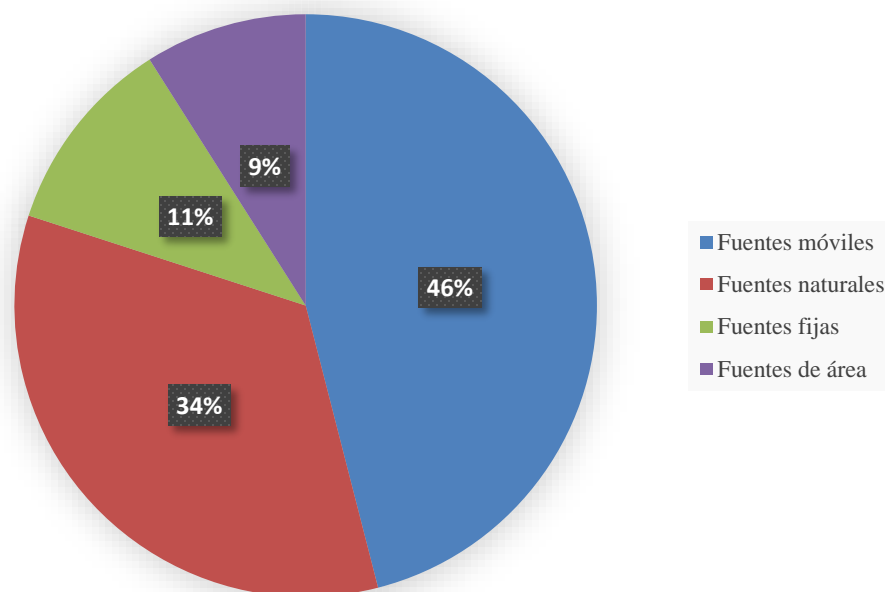


Figura 2. 2 Emisiones de NOx en México (SINEA-SEMARNAT, 2008)

De acuerdo con la información del SINEA, 4' 487,441 toneladas de NOx fueron emitidos en el año 2007 en México, de los cuales 2'231,962 fueron generadas por fuentes móviles. Estos valores son consistentes con lo señalado por Seinfeld (2006) quien afirma que en zonas industrializadas las contribuciones relativas de NOx por los automóviles son cercanas al 50%; a la vez de que revela la importancia del control de emisiones por fuentes móviles. De acuerdo con datos publicados por Scheinbaum (2015), el porcentaje de emisiones de NOx por fuentes móviles en la ZMVM se encuentra dentro del 61%.

2.1.5. Legislación en materia de contaminación atmosférica de NOx por fuentes móviles
 Alrededor del mundo, se establecen técnicas de control para limitar las emisiones de NOx, ya sea como una medida preventiva para asegurar el bienestar de la población, o como parte de la normatividad vigente que las organizaciones y empresas generadoras deben acatar. Con el propósito de conocer los límites permitidos por diversas organizaciones, para fuentes móviles se revisaron algunas normatividades y a continuación se presenta la información más relevante.

La normatividad de México tiene en la NOM-042-SEMARNAT-2003 los límites permisibles de emisión de NOx para fuentes móviles en g/km. Estos se dividen dependiendo del estándar de durabilidad del automóvil² y de los estándares A, B o C que dependen del año modelo del automóvil a delimitar. La Tabla 2.4 muestra los límites de NOx señalados en la norma para vehículos de pasajeros. La información a detalle de las normatividades relacionadas a

² Kilometraje al cual un vehículo debe mantener emisiones iguales o inferiores a los límites establecidos cuando es nuevo, para fines de la NOM-042-SEMARNAT-2003.

emisiones de NOx y otros por fuentes móviles puede ser revisada en el anexo 1(Diario Oficial de la Federación, UE, EPA)

Tabla 2.3 Límites máximos permisibles de emisión de NOx para vehículos que utilizan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel (NOM-042-SEMARNAT-2003)

Estándar de durabilidad a 80,000 km			
		NOx g/km	
Estándar	Clase	Gasolina, Gas L.P., Gas natural.	Diésel
A	VP	0.25	0.62
B	VP	0.249	0.249
C	VP	0.068	0.068
Estándar de durabilidad a 100,000 km			
B	VP	0.1	0.5
C	VP	0.08	0.25
A: Límites máximos permisibles para vehículos año modelo 2004 y hasta 2009 A: Límites máximos permisibles para vehículos año modelo 2007 y posteriores A: Límites máximos permisibles para vehículos a partir del “Año 1” y posteriores VP: Vehículo de pasajeros			

La EPA tiene como referencia de legislación para definir límites de emisiones de contaminantes por fuentes móviles los estándares Tier 1 y Tier 2(EPA, 2015). La normatividad Tier 1 se aplica para todos los vehículos ligeros nuevos. En este estándar se establece una diferencia en los límites de emisión para los vehículos a diésel y a gasolina, las cuales son medidas a través del Método de Prueba Federal (FTP 75) y se expresan en gramos de contaminante por milla (g/milla) (EPA, 2015).

Los estándares de emisión de la Tier 1 aplican a una vida útil del vehículo de 100,000 millas (160,090 km), y los valores límites de emisión de NOx son mostrados en la Tabla 2.5. Para hacer una comparación representativa con la normatividad mexicana se realizó la conversión de g/milla a g/km utilizando los cálculos publicados por Pilusa et al. (2012).

Tabla 2. 4 Límites máximos permisibles de NOx a emitir en la atmósfera en g/km según la Tier 1 de la EPA

Categoría	80,450 km/5 años		193,080 km/10 años	
	NOx (g/km)		NOx (g/km)	
	Diesel	Gasolina	Diesel	Gasolina
VP	0.621	0.25	0.77	0.6

Por parte de la Unión Europea, el reglamento (CE) No. 715/2007 establece los límites de emisiones para vehículos ligeros. El estándar Euro 6 de este reglamento establece los mismos límites de emisión de NOx. La categoría N que se muestra en la tabla 2.6 se refiere exclusivamente a vehículos de pasajeros (EEA, 2015)

Tabla 2. 5 Límites máximos permisibles de NOx emitidos a la atmósfera según la norma Euro 6 emitida por la Unión Europea (EEA, 2015)

Categoría/clase del vehículo	Valores límite NOx (g/km)	
	Gasolina	Diésel
N	0.06	0.08

Al comparar las Tablas 2.4, 2.5 y 2.6, se observa que la regulación en México se asemeja a la establecida por la EPA, y en la Unión Europea se cuenta con legislación más estricta que en los dos casos anteriores. La legislación representa un reflejo de estos niveles bajos de emisión como se observa en la Tabla 2.1.

2.2 Técnicas de control de NOx para fuentes móviles

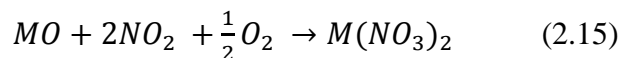
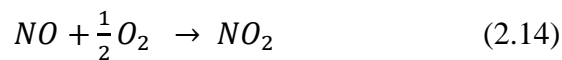
Con el propósito de cumplir las normativas vigentes para fuentes móviles, las compañías automotrices se dieron a la tarea de encontrar una manera de controlar las emisiones de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y de óxidos de nitrógeno mediante procesos catalíticos. Las fuentes móviles utilizan principalmente cuatro formas de control: trampas de NOx, el catalizador de lecho dual, el convertidor catalítico de tres vías y la reducción catalítica selectiva.

2.2.1 Trampas de NOx

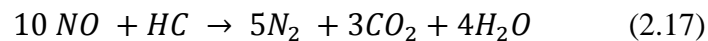
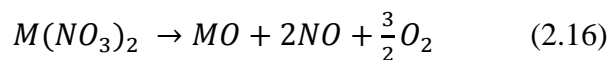
En ésta técnica en un principio el NO es convertido a NO₂ en condiciones de oxígeno en exceso y atrapado por un catalizador a bimetálico de Pt y Ba. Estos elementos forman nitratos estables con el NO₂ atrapado para después ser reducido en un cambio periódico y corto en la concentración de oxígeno que lleva al gas exhausto al punto estequiométrico; en ese momento los nitratos formados pierden estabilidad a la temperatura del gas y se desorben formando de nuevo NO que finalmente es reducido a N₂ por el metal precioso que se encuentra en el catalizador (Morales, 2005).

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

- Condiciones oxidantes



- Condiciones estequiométricas



La ventaja que presentan las trampas de NOx es que el agente reductor está contenido en el combustible y no es necesaria una inyección de un agente externo. Una desventaja considerable es el cambio constante en las condiciones del gas exhausto, de condiciones oxidantes a condiciones estequiométricas, lo que implica modificaciones sustanciales en el funcionamiento del sistema de combustión del motor (Guan *et al.*, 2014).

2.2.2 Catalizadores de lecho dual

Esta técnica consiste en el montaje de dos convertidores catalíticos en el sistema de escape; uno para la oxidación de CO e hidrocarburos y otro para la reducción de NOx, utilizando metales preciosos para las etapas de oxidación y reducción.

La reducción de NOx se daba en un catalizador a base de Pt/Rh donde reaccionaba selectivamente el NO en condiciones reductoras. Después se daban condiciones de exceso de oxígeno inyectando aire en el catalizador de Pt/Pd para oxidar los hidrocarburos y el monóxido de carbono en la corriente (Twiggg, 2011).

Zhang *et al.* (2007) probaron un catalizador Ag/Al₂O₃ para reducción de NOx y un catalizador Cu/Al₂O₃ para la oxidación obteniendo resultados favorables en las tres reacciones redox para vehículos a diésel, en las que los estándares requeridos por la EURO III fueron satisfactorios usando esta tecnología. El catalizador dual se desarrolló para abatir

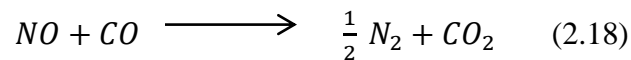
las emisiones gaseosas en vehículos a gasolina (Twigg, 2011). Con la implementación del convertidor catalítico de tres vías, los catalizadores duales fueron desplazados.

2.2.3 Convertidor catalítico de tres vías

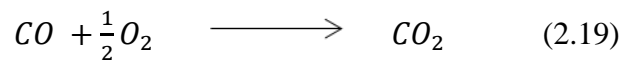
Esta técnica de control recibe su nombre debido a que mediante este proceso se favorece la oxidación del monóxido de carbono (CO), la oxidación de hidrocarburos no quemados y de la reducción de NOx en el mismo sistema catalítico.

Este proceso funciona a base de metales nobles (Pt, Rh, Pd) dispersos en una capa de alúmina que a su vez se encuentra soportada en un monolito cerámico, generalmente de cordierita. Estos tres metales son los responsables de que se lleven a cabo las reacciones de oxidación y reducción de los tres compuestos, a través de las reacciones siguientes (Twigg, 2011):

NOx:



CO:



Hidrocarburos:



Las reacciones 2.18, 2.19 y 2.20 se dan en un punto en el que la relación de aire y combustible en el motor se encuentra en el punto estequiométrico ($A/C = 14.7$) el cual se verifica con sensores de oxígeno montados en el sistema de inyección de gasolina. El valor del factor S es una relación entre el oxígeno disponible y el oxígeno que se necesita para la conversión completa a CO_2 , H_2O y N_2 . Cuando el valor S es 1, es cuando se alcanza el punto estequiométrico en la mezcla de gas exhausto (Lin *et al.*, 2014).

$$S = \frac{2O_2 + NO}{CO + H_2 + 3n(C_nH_{2n}) + (3n+1)(C_nH_{2n+2})} \quad (2.21)$$

La ventana de operación en la que el convertidor catalítico de tres vías presenta la mayor conversión se muestra a continuación:

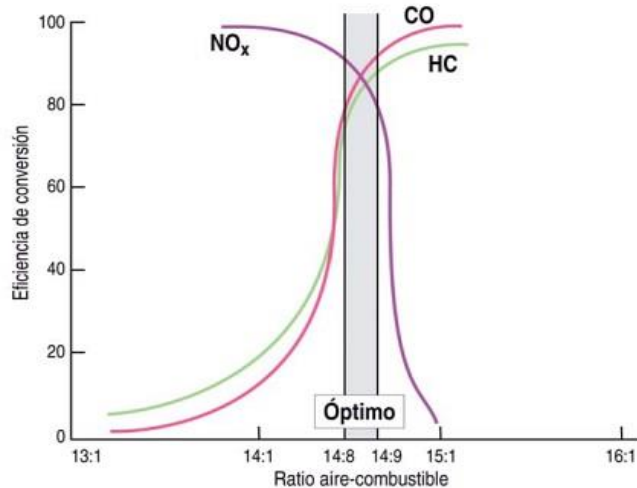


Figura 2. 3 Ventana de operación de máxima eficiencia del convertidor catalítico de tres vías (Gallego *et al.*, 2012)

A pesar de que el convertidor catalítico de tres vías es efectivo para el control de gases nocivos para el ambiente, los costos altos y el hecho de que el catalizador sólo funcione en condiciones estequiométricas, representan desventajas en la aplicación de esta tecnología.

Muchos trabajos se han enfocado en encontrar tipos de catalizador de menor costo respecto a los catalizadores a base de paladio y dotados de óxidos de cerio, zirconio, y lantano (Lin *et al.*, 2014; González-Marcos *et al.*, 2011) o a base de platino (Papavasiliou *et al.*, 2009). Estos óxidos mejoran la estabilidad térmica del catalizador y también mejoran la capacidad de almacenamiento de oxígeno del mismo.

Shen *et al.*, (2012) estudiaron el grado de dispersión de un catalizador Pd y Al₂O₃ dotando de fósforo al catalizador, obteniendo resultados favorables. El fósforo en este caso funcionó como material fundente, promoviendo la resistencia térmica en el soporte de gamma-alúmina, lo cual favoreció que el soporte resistiera temperaturas altas sin experimentar cambios de fase o sinterización.

En el trabajo de González-Marcos *et al.*, (2011) se estudiaron los efectos de añejamiento en condiciones oxidantes y reductoras en catalizadores de paladio soportados en óxidos de cerio y zirconio. La conversión máxima de NOx se asoció al estado reducido del paladio (Pd⁰) a 500°C. Esto indicó que para este caso, un pre-tratamiento de reducción favorece de buena manera la conversión de NOx. El tratamiento de añejamiento en condiciones redox, causó la sinterización del paladio y del soporte. La estabilización de Pd (II) por el tratamiento, hace que la reducción a Pd (I) y Pd (0), sea menor, lo cual no favoreció a la actividad catalítica.

Lin *et al.* (2014) estudiaron la interacción entre la fase activa y el soporte de un catalizador de Pd soportado en Al₂O₃ y óxidos de cerio y zirconio. En este trabajo, se concluyó que las partículas de PdOx dispersadas sobre alúmina favorecieron a la conversión de NO. Esto se da cuando el catalizador se dice que está “fresco”. Cuando comienzan los ciclos, el PdOx se descompone a Pd que migró hacia las zonas donde se encuentran el cerio y zirconio debido

a las grandes interacciones que existen entre estos metales. Ésta interacción y el tratamiento de añejamiento favorecieron a la estabilidad térmica del catalizador y al PdO el cual también podrá reducirse a Pd⁰ lo cual favorecerá la conversión de NO en la reacción.

La Tabla 2.7 muestra otros trabajos relevantes de la conversión y selectividad de convertidores catalíticos de tres vías.

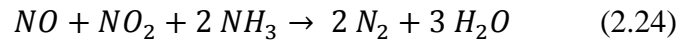
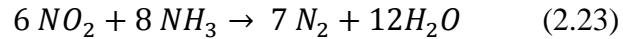
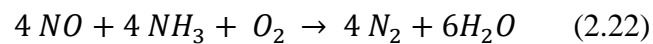
Tabla 2. 7 Casos de estudio referentes a catalizadores de tres vías

Fase activa/soporte	Conversión y selectividad	Referencia
Pt (0.5% <i>m/m</i>)/ γ -Al ₂ O ₃ Dotado con óxidos de cerio, zirconio y lantano.	Conversión~90% a 450°C Selectividad hacia N ₂ de ~95% a 450°C	Papavasiliou <i>et al.</i> , (2009)
Pd (1% <i>m/m</i>)/Al ₂ O ₃ Dotado con óxidos de cerio y zirconio.	Conversión = 100% @ 400°C	Lin <i>et al.</i> , (2014)
Pd (0.64% <i>m/m</i>)/Ce _x Zr _y O ₂	Conversión ~95% a ~400°C en catalizadores con añejamiento en condiciones reductoras.	González-Marcos <i>et al.</i> , (2011)
Pd (0.5% <i>m/m</i>)/Ce _x Zr _y O ₂	Conversión~100% @ 270°C con la solución a pH = 9.5, añejamiento a 25°C y secado a 250°C.	Zhao <i>et al.</i> , (2010)
Pd(0.5% <i>m/m</i>)/Ce _x Zr _y O ₂ -Al ₂ O ₃	~95% a ~600°C con ambos catalizadores (fresh y aged)	Wang <i>et al.</i> , (2012)
Pd(1.24% <i>wt</i>)/Al ₂ O ₃	Conversión = 70% a ~200°C	Kang <i>et al.</i> , (2012)
Pd(0.42% <i>m/m</i>)/Al ₂ O ₃	55% a ~200°C Con tratamiento de añejamiento equivalente a 4000 millas.	Kang <i>et al.</i> , (2014)
Pd(1% <i>m/m</i>)/Al ₂ O ₃ Dopado con fósforo	~100% a 400°C	Shen <i>et al.</i> , (2012)
Pd(2% <i>m/m</i>)/Zr-Pr dopado con óxido de cerio	100% a 350°C Aging de 1000°C por 20 horas.	Nakatsuji <i>et al.</i> , (2013)

2.2.4 Reducción catalítica selectiva

La Reducción catalítica selectiva (RCS) se desarrolló para emisiones estacionarias como plantas de producción de energía, sin embargo se convirtió en una tecnología prometedora para la remoción de NO_x en aplicaciones automotrices (Twigg, 2011). El término de “reducción selectiva” viene de la premisa de que el oxígeno que reacciona sólo viene de los compuestos de nitrógeno y no del CO₂, SO_x u otros compuestos oxigenados que pudieran encontrarse en la mezcla gaseosa (Guan *et al.*, 2014).

El proceso de RCS reduce químicamente la molécula de NOx en presencia de un agente reductor (comúnmente amoníaco) a nitrógeno molecular y vapor de agua por medio de un catalizador. La mezcla de gases se difunde a través de éste y reacciona selectivamente con el NOx dentro de un intervalo de temperatura específico (400-600°C). La reacción se lleva a cabo dentro de un intervalo de velocidad espacial, la cual se define como la relación entre volumen del catalizador y del flujo volumétrico que se quiere controlar (Kim *et al.*, 2011). Este parámetro es una medida del tiempo de residencia de la mezcla de gases en el sistema. Los catalizadores mencionados consisten de metales preciosos como Au, Pt, Ag, Rh o Pd soportados en una matriz cerámica, que incrementa el área superficial del agente activo porque favorece su dispersión (Caballero, 2002).



A continuación en la Tabla 2.7 se resumen algunas ventajas y desventajas de las técnicas utilizadas para reducción de NOx.

Tabla 2. 6 Comparación de ventajas y desventajas de diversas técnicas de control de NOx

Proceso de tratamiento	Conversiones alcanzadas	Ventajas	Desventajas
Convertidor catalítico de tres vías	90-95%	Reduce NOx a la vez que oxida CO e hidrocarburos no quemados en el mismo catalizador. Altas conversiones Utilizado en vehículos a gasolina	Costos altos ventana reducida de operación ^a
Reducción catalítica selectiva	80-90%	Alta selectividad hacia N ₂ Capaz de trabajar en condiciones de mezcla rica y mezcla pobre. Mayor rendimiento en el uso de combustible	Utilizado en vehículos diésel. Uso de agente reductor Emisiones de agente reductor sin reaccionar.
Trampas de NOx	80-90%	Capaz de trabajar en condiciones oxidantes. Mayor rendimiento en el uso de combustible Agente reductor disponible en combustible.	Requerimientos específicos de equipos de combustión. Requiere regeneración periódica del catalizador
Catalizador dual	~90%	Alta selectividad hacia N ₂	Tecnología desplazada por el convertidor catalítico de tres vías.
^a Ventana de operación en función de relación Aire-combustible, el convertidor catalítico de tres vías solo trabaja cuando ésta relación se encuentra en un valor de 14.7 (Nudelman, 2004)			

La RCS se ha posicionado como la mejor alternativa para el control de NOx en fuentes móviles Debido al auge en la utilización de motores de combustión que trabajen en condiciones con exceso de oxígeno en la combustión del motor, (Skalska *et al.*, 2010).

Aunque la RCS ya es una tecnología comercial consolidada, diversos estudios se siguen llevando a cabo para reducir los costos de este proceso y mantener sus niveles competitivos de conversión evaluando alternativas de tipos de agente reductor, agente activo y soportes (Vermisoglou *et al.*, 2011; Pan *et al.*, 2013; Putluru *et al.*, 2014).

2.2.4.1 Agentes reductores evaluados en la RCS

La selección y el uso de un agente reductor adecuado tienen muchas implicaciones en la reacción de reducción de NO_x, como el incremento o reducción de la ventana de temperatura a la que el catalizador puede trabajar a su máxima conversión. (Pieterse *et al.*, 2007), en la selectividad del proceso, y el envenenamiento del catalizador (Pérez-Hernández *et al.*, 2005; Guan *et al.*, 2014).

Con respecto al proceso de RCS, distintos autores han encontrado resultados satisfactorios con el uso de CO como agente reductor (Cao *et al.*, 2014; Patel *et al.*, 2014), en las reacciones con metales no preciosos como: Fe, Cu, Ni, Mn, Co, V, Re, (Oxford Dictionary, 2014); a la vez del beneficio de utilizar el CO presente en los gases de escape como agente reductor sin necesidad de un tanque de almacenamiento o un sistema de inyección como sería el caso del amoníaco. La Tabla 2.8 se presenta un breve análisis comparativo de diferentes agentes reductores estudiados por distintos autores en los que se resaltan sus ventajas y desventajas:

Tabla 2.7 Comparación entre distintos agentes reductores utilizados en reacciones de reducción de NOx

Agente reductor	Ventajas	Desventajas
NH ₃	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Altas eficiencias ✓ Tecnología muy estudiada y conocida 	<ul style="list-style-type: none"> × Emisiones de NH₃ sin reaccionar × Requerimientos de tanque de almacenamiento y sistema de inyección
H ₂	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Altas eficiencias ✓ Puede ser utilizado a bajas temperaturas 	<ul style="list-style-type: none"> × Requerimientos de generación <i>in situ</i> × Altos costos
CO	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alta disponibilidad ✓ Eficiencias competitivas ✓ Amplia ventana de operación ✓ No requiere almacenamiento 	<ul style="list-style-type: none"> × Emisiones de agente reductor sin reaccionar
HC	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Puede ser utilizado a bajas temperaturas 	<ul style="list-style-type: none"> × Disponibilidad limitada × Requerimientos específicos de hidrocarburo × Requerimientos de almacenamiento × Eficiencias variables

2.2.4.2 Agentes activos evaluados en la RCS

Metales como el Pt, Ag, Pd, Au, Rh, Cu y Fe han sido utilizados como agentes activos para reacciones de RCS y uno de los mayores problemas a los que se enfrentan en la síntesis de catalizadores es la cantidad requerida de agente activo para alcanzar la máxima conversión. Un exceso de catalizador en el soporte lleva a problemas de dispersión y a pérdidas de área superficial (Ibrahim *et al.*, 2015), así como la disminución del volumen de poro. Esto hace que solo una parte del agente activo depositado en el soporte reaccione, debido a que una fracción importante del metal no está disponible en la superficie y limita la actividad catalítica del material. La dispersión del metal también es importante; esta característica depende de la técnica de síntesis del catalizador. Si no se realiza una síntesis adecuada, el material tendrá una mala dispersión en el soporte, lo cual disminuirá la cantidad de sitios activos para el desarrollo de la reacción (Anderson y Fernández, 2005).

En la Tabla 2.9 se presentan las eficiencias de conversión de NOx utilizando diferentes catalizadores en el proceso de RCS. Aunque en la mayoría de los trabajos la temperatura de máxima de conversión oscila entre 350-450°C, en algunos casos la conversión máxima se alcanza a temperaturas bajas (100-200°C), particularmente cuando se emplea platino como agente activo.

Tabla 2. 8 Estudios realizados empleando RCS para la conversión de NOx

Catalizador/sopORTE	Conversión	Referencia
Ag(4% m/m)/Al ₂ O ₃)	100% a 350°C	Zhang <i>et al.</i> , (2006)
Ag(3.2% m/m)-Co(2% m/m)/Mordenita	95% a 450°C	Aspromonte <i>et al.</i> , (2012)
Ag (3.8% m/m)/Al ₂ O ₃ /	85% entre 275°C-450°C	Kim <i>et al.</i> , (2011)
Ag(2% m/m)/Al ₂ O ₃ /	~90% a 450°C	Arve <i>et al.</i> , (2005)
Ag (2% m/m)/Al ₂ O ₃ /	No reportada	Yan <i>et al.</i> , (2012)
Ag(3-15% m/m)/H-ZSM-5	65% a 450°C	Shi <i>et al.</i> , (2004)*
Ag(2% m/m)/Al ₂ O ₃	85% a 400°C	Johnson <i>et al.</i> , (2012)
Ag(0.1% m/m)/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ -MgO	89% a 250°C	Valanidou <i>et al.</i> , (2011)
Ag(3.1 % m/m)/Al ₂ O ₃	90% a 400°C	Kim <i>et al.</i> , (2011)
Ag-Al ₂ O ₃ (0.1-48% m/m)/cordierita	100% entre 380-440°C	Popovych <i>et al.</i> , (2012).
Ag(4% m/m)/Al ₂ O ₃	~90% en el rango de 350-450°C	Dong <i>et al.</i> , (2008)
Ag(6% m/m)/H-ZSM5	54% a 420°C	Schuricht <i>et al.</i> , (2012)
Ag(3.8% m/m)/Al ₂ O ₃	80% a 350°C	Kim <i>et al.</i> , (2012)
Mn-Fe(10% m/m-8% m/m)/USY	~80% a 300°C	Lin <i>et al.</i> , (2010)
Fe(5% m/m)-BEA	90% a 400°C	Hoj <i>et al.</i> , (2009)
Fe(5% m/m)-ZSM-5	~70% a 350°C	Yang <i>et al.</i> , (2011)
Fe(2% m/m)-Cu(4% m/m)/ZSM-5	100% de 250°C a 400°C	Zhang <i>et al.</i> , (2013)
Mn(20% m/m)-Fe(40% m/m)/TiO ₂	100% a 225°C	Putluru <i>et al.</i> , (2014)
Fe(10% m/m)/Al ₂ O ₃	95% a 650°C	Li <i>et al.</i> , (2014)
Pt (1% m/m)/ZSM-5	100% a 200°C	García-Cortés <i>et al.</i> , 2000
Pt (1% m/m)/γ-Al ₂ O ₃	~60% a 300°C	Kim <i>et al.</i> , 2012
Pt (1% m/m)/MnOx	~64% a 100°C	Park <i>et al.</i> , 2011
Pt (0.1% m/m) /MgO-CeO ₂ (50-50% m/m)	~100% a 150°C	Costa <i>et al.</i> , 2007
Pt (1% m/m)/MCM-41	~90% a 150°C	Li <i>et al.</i> , 2010

Pt (1% <i>m/m</i>)/ β -zeolita	~20% y ~80% de selectividad a 300°C	Rico-Pérez <i>et al.</i> , 2013
Pt (0.3% <i>m/m</i>)-Cu(2% <i>m/m</i>)/Zr-arcillas	~100% a ~350°C	Sadykov <i>et al.</i> , 2006
Pt (2 % <i>m/m</i>)/silica mesoporosa	~100°C a 170°C	Komatsu <i>et al.</i> , 2006

Los estudios de reducción catalítica selectiva han tomado fuerza utilizando metales como Fe, Cu, Ni, como agentes activos debido a razones económicas ya que, los porcentajes de conversión de NO_x son similares a los resultados publicados de reducción de NO_x utilizando metales preciosos (ver Tabla 2.10) (Twigg, 2011; Guan *et al.*, 2014)

Tabla 2.9 Comparación entre catalizadores a base de metales preciosos y catalizadores a base de hierro

Agente activo/soporte	% conversión	Referencia
Fe(10%<i>m/m</i>)/Al₂O₃	95 a 650°C	Li <i>et al.</i>, 2014
Fe(5%<i>m/m</i>)/BEA	90 a 400°C	Hoj <i>et al.</i>, 2009
Ag(3.1% <i>m/m</i>)/Al ₂ O ₃	90 a 400°C	Kim <i>et al.</i> , 2011
Fe(4%<i>m/m</i>)-ZSM-5	90 a 400°C	Sultana <i>et al.</i>, 2013
Pt(0.1% <i>m/m</i>)/Al ₂ O ₃	~99 a 300°C	Garrigos-Pastor <i>et al.</i> , 2008
Cu(4% <i>m/m</i>)/ZrO ₂	95 a 550°C	Bellido <i>et al.</i> , 2009
Fe(10%<i>m/m</i>)-ZSM-5	95 a 375°C	Kim <i>et al.</i>, 2012
Cu(2% <i>m/m</i>)-ZSM-5	80 a 350°C	Seo <i>et al.</i> , 2012
Fe(24%<i>m/m</i>)-ZSM-5	85 a 400°C	Metkar <i>et al.</i>, 2011
Ag(5% <i>m/m</i>)/Mordenita	~95 a 500°C	Aspromonte <i>et al.</i> , 2012
Ag(2% <i>m/m</i>)/Al ₂ O ₃	90 a 400°C	Chansai <i>et al.</i> , 2014

2.2.4.3 Soportes evaluados en la RCS

La influencia del soporte en la reacción de reducción de NO_x es importante, ya que sin un buen soporte, el agente activo no logra conversiones altas de NO_x. La interacción entre estos dos debe de ser la ideal para que no haya efectos por sinterización. Uno de los factores que ayudan a mejorar la interacción del material es su resistencia térmica; esto ayudará a que el catalizador no sinterice, lo cual haría que el agente activo tuviera una fuerte interacción con el soporte y afecta el volumen de poro del catalizador, además de desactivar el material de manera irreversible, debido a los cambios estructurales en el sistema metal-soporte. Otro factor a considerar es la naturaleza inerte del material, que limita formación de intermediarios, lo cual ayuda a la selectividad del agente activo hacia la molécula de NO_x(Caballero, 2002).

Tal como lo muestran la Tablas 2.9 y 2.10, el empleo de materiales cerámicos como Al₂O₃, SiO₂, zeolitas y otros aluminosilicatos, han sido implementados en diferentes catalizadores. Lo anterior se debe a que los materiales cerámicos ofrecen ventajas respecto a los metálicos tales como: mayor resistencia a temperaturas altas, peso específico bajo y coeficiente de expansión térmica baja (Twig, 2011). Pocos estudios han evaluado la posibilidad de utilizar soportes sintetizados a partir de materias primas de costo bajo. Respecto a ese tema, la valorización de residuos industriales para elaborar materiales cerámicos resulta ser una opción amigable para el ambiente y que puede disminuir los costos en comparación con los soportes comerciales.

Distintos estudios han tratado de valorizar diferentes tipos de residuos para la elaboración de materiales cerámicos y la evaluación de su uso en distintas aplicaciones industriales tales como soportes de catalizador (ver Tabla 2.11).

La gran cantidad de residuos provenientes de plantas de tratamiento de aguas, empresas de fundición de metales, incineradoras de desechos sólidos han orillado a buscar alternativas para la reutilización de estos materiales para su uso comercial e industrial. Las composiciones de estos residuos que en su mayoría se constituyen de SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO, han llamado la atención desde hace algunos años para utilizar los desechos como materia prima para la elaboración de materiales cerámicos y vitrocerámicos. En la Tabla 2.11 se identifican estudios recientes en los que se evalúan distintas propuesta de aplicación para estos materiales.

Tabla 2.10 Estudios de elaboración de materiales cerámicos y vitrocerámicos a partir de residuos naturales e industriales

Residuo industrial utilizado	Material	Aplicaciones	Referencia
Residuos de papel	Carburo de silicio	Purificador de gas de alta temperatura, intercambiador de calor y soporte de catalizador	Xue <i>et al.</i> , 2010
Cenizas volantes	Mullita	Filtros cerámicos, soportes de catalizador, ladrillos refractarios	Dong <i>et al.</i> , 2009
Biomasa de madera	Carburo de silicio	Soporte de catalizador, sensores	Pan <i>et al.</i> , 2013
Cenizas volantes	Mullita	Construcción, soporte de catalizador, zeolitas sintéticas	Dong <i>et al.</i> , 2010
Residuos de vidrio	Titania, cuarzo	Sensores, soportes de catalizador, electrodos, materiales de baja densidad, implantes porosos	Bento <i>et al.</i> , 2012
Lodo de plantas potabilizadoras	Mullita, albita, cuarzo	Soportes de catalizador, ladrillos refractarios, material de construcción	Espejel <i>et al.</i> , 2013
Cenizas volantes	Aluminosilicatos	Soportes de catalizador, refractarios, aislantes térmicos	Han <i>et al.</i> , 2011
Residuos de industria papelera	Anortita	Soportes de catalizador, aplicaciones biomédicas	Sutcu <i>et al.</i> , 2009

2.3 Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos se definen como sólidos inorgánicos no metálicos unidos por enlaces iónicos y/o covalentes. La composición química de estos materiales les confiere una gran cantidad de propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas y ópticas que son las que les atribuyen características como material con capacidad de aislamiento térmico y eléctrico,

dureza, plasticidad baja entre otros atributos específicos dependiendo de la composición del material (Tilley, 2004).

Debido a la naturaleza de los materiales cerámicos (se conforman por al menos un elemento metálico y al menos un elemento no metálico) su clasificación es extensa (Tilley, 2004). La clasificación general divide a los cerámicos en tradicionales y avanzados. La primera consta de los productos como ladrillos refractarios, productos de alfarería, y de cerámica artesanal (porcelana, barro) compuestos a base de arcillas y una variedad de materiales inertes. Las cerámicas avanzadas son materiales que han mejorado sus propiedades debido a modificaciones estructurales que se ven reflejadas en materiales de usos en aplicaciones industriales de alto rendimiento. A su vez, las cerámicas avanzadas se clasifican por sus aplicaciones, ya sean ópticas, electrónicas, mecánicas, térmicas, de resistencia, biomédicas o aeroespaciales (Morales, 2010).

La clasificación de cerámicos también puede hacerse con base en su composición:

- Silicatos cerámicos: Cerámicos de estructura porosa con presencia de fase vítrea. (arcillas con mullita, cordeirita, etc).
- Óxidos cerámicos: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.
- Cerámicos a partir de otros compuestos: Carburos, nitruros, boruros, etc.
- Vitrocerámicos: Estructuras amorfas parcialmente cristalizadas.

Específicamente se discuten los vitrocerámicos debido a las propiedades de resistencia térmica, I

2.3.1 Vitrocerámicos

La definición de vitrocerámicos de acuerdo con la revisión de Rawlings y Boccaccini (2006), es la de materiales policristalinos que son producidos por cristalización controlada o desvitrificación de un vidrio precursor. Este proceso es una transformación heterogénea que consiste en dos etapas: la etapa de nucleación y la de crecimiento cristalino. En la primera etapa, se forman pequeñas cantidades de fase cristalina en sitios específicos del precursor, mediante un tratamiento térmico de “temperatura baja” es decir, alrededor de 450-750°C (Rawlings *et al.*, 2006), llamado etapa de nucleación. Seguido de un segundo tratamiento llamado de cristalización; esto se presenta cuando las estructuras se mueven hacia la interfase vidrio-cristal, y posteriormente hacia el cristal. El transporte de estas estructuras es favorecido por un tratamiento térmico a temperaturas entre 850 y 1350°C (Rawlings *et al.*, 2006) el método de tratamiento térmico y producción dependerá de la naturaleza del precursor y de las propiedades buscadas en el material sintetizado. Diferentes métodos son utilizados en la fabricación de vitrocerámicos; las técnicas principales se explican en el Anexo C.

La materia prima necesaria para la síntesis de vitrocerámicos es un vidrio precursor; un material amorfo rico en SiO_2 , Al_2O_3 y en menor medida CaO , Na_2O , Fe_2O_3 , que determinarán las fases cristalinas, las que se formarán dependiendo de las temperaturas de síntesis y la cantidad de dichos compuestos en el precursor. Debido a la naturaleza de la materia prima,

la producción de materiales vitrocerámicos ha tomado en cuenta los residuos derivados de escorias metalúrgicas, plantas de incineración, cenizas volcánicas, vidrio residual y lodos de planta potabilización, debido a los contenidos altos de SiO_2 y Al_2O_3 en estos desechos (Dong *et al.*, 2010; Bento *et al.*, 2012; Caniani *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013) los hace buenos precursores para la producción de vitrocerámicos. Debido a su densidad baja (1.69-3.4 g/cm³), a su coeficiente de expansión térmica bajo (5.49×10^{-6} - $1.28 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), a su resistencia a la compresión alta (48-180 MPa), a su estabilidad térmica alta (debido a las temperaturas de síntesis altas), los materiales vitrocerámicos son propuestos para muchas aplicaciones en ingeniería (ver Tabla 2.11).

Espejel, 2007 realizó pruebas para la elaboración de materiales vitrocerámicos utilizando lodos de plantas potabilizadoras y arcillas como materia prima, en las que se concluye que debido a las características de generación de lodos como los altos contenidos de sílice y alúmina podían elaborarse materiales vitrocerámicos y probar la aplicación de estos materiales en actividades industriales.

Para el año 2013, Espejel y colaboradores encontraron que debido a las características de permeabilidad y resistencia térmica, el material sintetizado podría ser evaluado como soporte de catalizador. También, se encontraron las condiciones óptimas de proporción arcilla-lodo además de la temperatura óptima de cocción para cumplir con las características deseadas en el material vitrocerámico celular para su aplicación como soporte.

3. Metodología

3.1. Materiales y reactivos

3.1.1. Lodo de plantas potabilizadoras

El lodo utilizado para la elaboración, de vitrocerámicos celulares, se recolectó de los sistemas de almacenamiento de lodos de la planta potabilizadora “Los Berros” ubicada en el municipio de Villa Victoria, Estado de México.

3.1.2. Arcilla

En este estudio la muestra de arcilla roja fue recolectada de los campos de cultivo del municipio de San Andrés Chiautla, Estado de México. El acondicionamiento de la arcilla siguió las mismas etapas que el acondicionamiento del lodo (ver apartado 3.1.1).

3.1.3. Reactivos para la síntesis de catalizador y reacciones de reducción de NOx

Para la síntesis del catalizador se utilizó $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 99% como sal precursora del agente activo de la marca Merck y una solución de hidróxido de amonio al 7.5 % a partir de una solución grado reactivo al 30% vol de la marca J.T. Baker. Para la reacción de reducción de NOx se utilizó NO (2% vol) en He suministrado por Praxair, CO utilizado como agente reductor (5% vol) en helio, suministrado por Infra. El helio (99.9% de pureza) empleado como gas de balance fue suministrado por Infra. Los estándares certificados de los gases utilizados se visualizan en el Anexo F.

3.2. Diseño experimental

La experimentación se desarrolló en dos etapas principales: en la primera se optimizó la velocidad espacial en el sistema de reacción para la reducción de NOx, esto tomando en cuenta las limitaciones de flujo volumétrico del sistema donde se llevó a cabo la reacción y para definir un tiempo de residencia en el que la actividad catalítica se vea favorecida. En la segunda etapa se optimizaron la cantidad de agente activo depositado, la concentración de NO en la alimentación y la temperatura de reacción.

Para la primera etapa se variaron la concentración de NO a la entrada del reactor y la velocidad espacial del sistema. La Tabla 3.1 muestra cada una de las variables evaluadas y sus niveles en la reducción de NO.

Tabla 3. 1 Diseño experimental de pruebas de actividad de materiales vitrocerámicos celulares

Factor de influencia/nivel	$-\alpha$	-1	0	1	α
Concentración de NO (ppm)	750	785	1050	1300	1350
Velocidad espacial (h^{-1})	88,525	90,000	100,000	110,000	111,474

Los valores alto y bajo de las variables, fueron seleccionados utilizando datos de publicaciones previas en la literatura donde se emplea la reacción NO + CO en el sistema catalítico. El diseño seleccionado para esta etapa fue un diseño de superficie de respuesta central compuesto. Este tipo de diseño permite focalizar el trabajo hacia la respuesta máxima esperada por el sistema sin necesidad de aplicar un diseño de cribado (Box, 2011). El número total de experimentos se calculó con la ecuación:

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (3.1)$$

Donde, N es el número de experimentos, k el número de factores con los que se experimenta y n_c son el número de repeticiones en el punto central. Un diseño de superficie de respuesta nos permite visualizar tendencias hacia respuestas máximas o mínimas dentro de los intervalos señalados.

Por medio del paquete estadístico *Statgraphics Centurion* (versión XV.I), se elaboró la matriz codificada de experimentos, con la cual se establecieron las condiciones experimentales para cada prueba de actividad catalítica, donde [NOx] representa la concentración inicial de NO en ppm y GHSV representa la velocidad espacial del sistema expresada en h^{-1} (Tabla 3.2).

Tabla 3. 2 Valores naturales y codificados del diseño experimental para pruebas de optimización de velocidad espacial para reducción catalítica de NO con CO

[NOx] codificado	GHSV codificado	[NOx] real (ppm)	GHSV (h^{-1})
0	0	1047	100000
1.14744	0	1047	111474
-1	1	1047	88525
0	1.14744	1047	100000
1	1	1047	100000
0	-1.14744	785	110000
-1	-1	785	90000
-1.14744	0	1309	110000
1	-1	1309	90000
0	0	1346	100000
0	0	746	100000

Para la segunda etapa, se variaron los factores experimentales: el porcentaje en peso del agente activo (en este caso hierro) en el soporte, la concentración inicial de NO y la temperatura ya que son factores de influencia en la reacción de reducción de NOx con CO. Las tablas 3.3 y 3.4, muestran el diseño y la matriz experimentales (central compuesto con cuatro réplicas en el punto central) con valores codificados y naturales.

Tabla 3. 3 Diseño experimental de pruebas de actividad de materiales vitrocerámicos celulares

Factor de influencia/nivel	$-\alpha$	-1	0	1	α
% Fe	3	5	10	15	17
Concentración de NO (ppm)	702	785	985	1185	1267
Temperatura (°C)	380	400	450	500	520

Tabla 3.4 Valores naturales y codificados del diseño experimental para pruebas con catalizadores soportados en vitrocerámicos celulares

%Fe	[NO]	Temperatura	%Fe (%m/m)	[NO] (ppm)	Temperatura (°C)
1.41421	0	0	17	985	450
0	0	-1.41421	10	985	380
-1	1	-1	5	1185	400
1	-1	1	15	785	500
0	0	0	10	985	450
1	1	1	15	1185	500
-1	-1	1	5	785	500
0	0	0	10	985	450
0	0	0	10	985	450
0	1.41421	0	10	1267	450
0	-1.41421	0	10	702	450
0	0	1.41421	10	985	520
1	1	-1	15	1185	400
-1.41421	0	0	3	985	450
-1	-1	-1	5	785	400
0	0	0	10	985	450
-1	1	1	5	1185	500
1	-1	-1	15	785	400

A partir de los resultados de la matriz de diseño de experimentos (Tabla 3.4) se encontraron las mejores condiciones para las reacciones de reducción catalítica de NO_x con CO mediante catalizadores de hierro soportados en vitrocerámicos celulares.

3.3. Preparación del material vitrocerámico celular (soporte del catalizador de hierro)

El pretratamiento del material consistió en tres etapas:

- Secado. El lodo fue sometido a un secado a la intemperie mediante su exposición de los rayos del sol durante 24 horas; una masa aproximada de 1.5 kg de lodo con humedad de aproximadamente 50% distribuido en una superficie de metal de 0.45 m x 0.3 m.
- Molienda. Una vez seco el lodo, se redujo su tamaño de partícula en un pulverizador de disco de 8 ½" marca McCool, después pasó a un pulverizador de discos marca Bico para reducir su tamaño al orden de los micrómetros.
- Tamizado. La última etapa del pre-tratamiento fue tamizar (Ro-Tap W.S. Tyler). Éste se hizo pasar por tamices ASTM números 12 (1680 μm), 35 (500 μm), 40 (420 μm) y 50 (297 μm) para uniformizar el tamaño de partícula con el que el cerámico fue elaborado. El lodo que quedaba en el tamiz ASTM 12, regresaba a una segunda etapa de pulverización para disminuir el tamaño de partícula.

Una vez acondicionadas las materias primas, se siguió la metodología desarrollada por Espejel *et al.* (2013) para la elaboración del soporte. Enseguida se describen las etapas de dicha metodología:

- Se mezclaron la arcilla y el lodo en una proporción 70:30 (% peso).
- Se adicionó un volumen de agua equivalente al 30% del volumen total de mezcla en base seca para formar una mezcla de consistencia pastosa y uniforme
- Se rellenaron los moldes con 165 g de la pasta
- La mezcla fue cocida a una temperatura de 1212 °C
- El material vitrocerámico fue pulverizado y tamizado a un tamaño de partícula de 37 μm para su uso como material con actividad catalítica y como soporte.

3.4. Método de preparación del catalizador (Fe/vitrocerámico)

La síntesis fue realizada por el método de deposición-precipitación bajo las condiciones siguientes:

Para un gramo de catalizador, se pesaron las cantidades de vitrocerámico celular en polvo (37 μm , malla #400) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ necesarias para alcanzar las cantidades de 5, 10 y 15% en peso de hierro depositado en el material. La sal precursora de hierro se disolvió en 50 mL de agua bidestilada, para después agregar el material vitrocerámico celular y someter a agitación manual durante 10 minutos. Una vez homogenizada la suspensión se tomó una medición de pH inicial para después agregar por goteo una solución de hidróxido de amonio al 7.5% como agente precipitante hasta alcanzar un pH 10. Dentro de esos niveles de pH la distribución de especies de hierro alcanza estabilidad como hidróxido, lo cual facilitará los tratamientos térmicos posteriores del material. La solución precipitada se sometió a un proceso de añejamiento durante 14 horas a 180 rpm. El precipitado se lavó con 200 mL de

agua bidestilada, se secó durante 24 horas en un desecador con sílica gel regenerada y una vez seco, se calcinó en una mufla Thermolyne en flujo de aire a 400 °C con una rampa de temperatura de 10°C/min. En 400°C se dejó durante 1 hora.

3.5. Caracterización del soporte y los catalizadores sintetizados

La Tabla 3.5 muestra las técnicas analíticas empleadas para la caracterización del vitrocerámico celular sintetizado y del catalizador. El Anexo 1 describe los fundamentos teóricos de cada técnica.

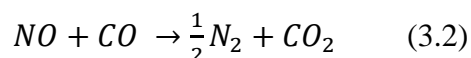
Tabla 3. 5 Técnicas analíticas utilizadas para la caracterización de los materiales sintetizados

Características	Técnica analítica	Objetivo	Equipo
Morfología	Microscopía electrónica de barrido/Electrones retrodispersados (SEM/EDS por sus siglas en inglés)	Observar la presencia y dispersión del agente activo en la superficie del material	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). JEOL JSM7600F
Propiedades texturales	Adsorción física de N ₂	Conocer las propiedades texturales del material (área superficial, porosidad)	Bel-Sorp mini II, Bel Japan Inc.
Identificación de fases cristalinas	Difracción de rayos X (DRX)	Identificar las fases mineralógicas del material sintetizado	Difractómetro de polvos Bruker-axs D8-Advance.
Concentración de agente activo en el soporte.	Espectrometría de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés)	Determinar el porcentaje el peso del agente activo presente en el material	Perkin-Elmer AAnalyst 700
Reducción de especies con actividad catalítica	Reducción a Temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés)	Observar las temperaturas de activación de las especies metálicas que fungen como agente activo en el material	ISRI-RIG-100

3.6. Pruebas de actividad catalítica

3.6.1. Sistema experimental

La ecuación 3.2 muestra la reacción utilizada para evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados (vitrocerámico celular y catalizador de hierro soportado) en la reducción de NOx.



La Figura 3.1 muestra el sistema experimental empleado para el pretratamiento de activación de los materiales sintetizados y sus pruebas de actividad catalítica. El sistema consiste de una unidad multitareas ISRI-RIG-100 la cual cuenta con un horno tubular, un termopar tipo K para controlar la temperatura, un reactor de cuarzo que en su interior cuenta con un plato poroso del mismo material que fungirá como lecho del vitrocerámico dentro el reactor. Esta unidad está acoplada a un cromatógrafo de gases GOW-MAC serie 580 con detector de conductividad térmica en el que se analizaron los productos de la reacción NO + CO. Columnas Molesieve 5A y carboxen 1000, ambas de 2 metros de longitud fueron utilizadas en el cromatógrafo de gases para la separación de los productos de la reacción de reducción NO + CO.

Las condiciones de operación del cromatógrafo de gases fueron las siguientes:

- Corriente de filamento: 150 mA
- Temperatura de columna: 70°C
- Temperatura del detector TCD: 175°C
- Loop: 2 mL

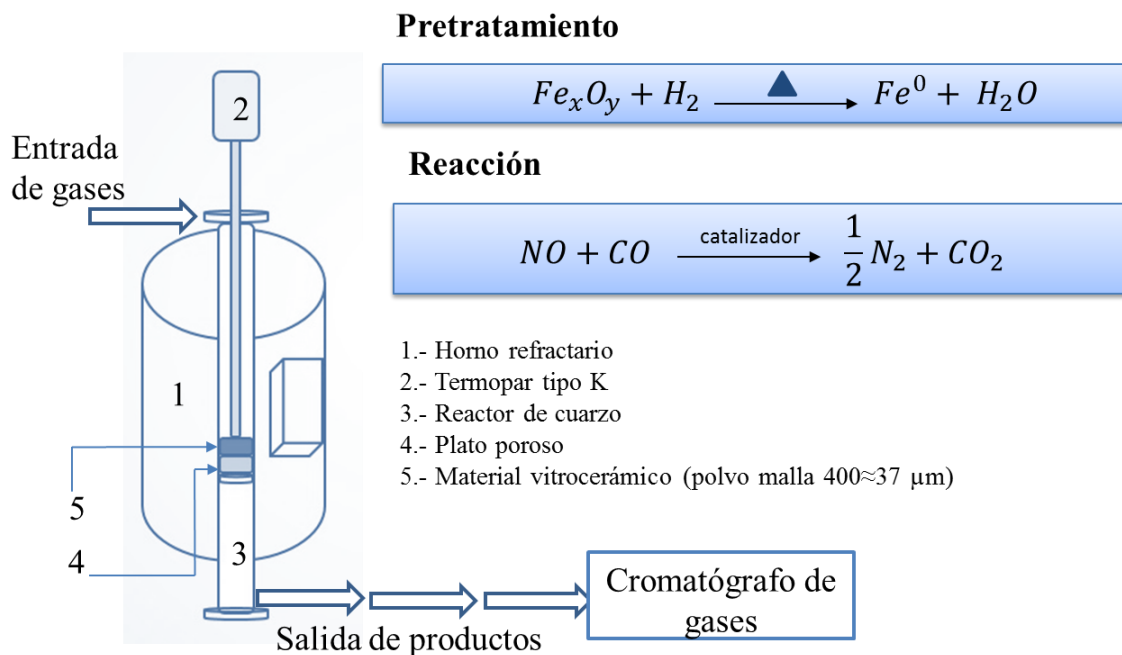


Figura 3. 1 Sistema experimental utilizado en las pruebas de optimización de velocidad espacial y de actividad catalítica de catalizadores hierro soportados en vitrocerámicos celulares para reducción de NO con CO

3.6.2. Técnica de reducción de NO_x con CO

Para determinar la actividad catalítica de los materiales se llevó el procedimiento siguiente:

- Mediante un flujómetro y con reactor vacío, se establecieron los flujos de NO, CO, H₂ y He para alcanzar las concentraciones de los gases utilizados en la experimentación
- Con reactor vacío, se realizaron blancos en el cromatógrafo de gases suministrando al sistema los gases de reacción NO (Praxair, 2% vol), CO (Praxair, 5% vol) y He (Infra 99.9%. Gas acarreador), con el fin de determinar la concentración inicial de los compuestos.
- Se colocó en el reactor de cuarzo la masa del material sintetizado de acuerdo al diseño experimental, llevado a un tamaño de partícula de 37 μm (malla #400). El vitrocerámico fue soportado en cuarzo con una capa de fibra.
- Se realizó un pre-tratamiento de los catalizadores sintetizados para reducir las especies del agente activo. Se utilizó como gas reductor H₂ puro a un flujo de 50cc/min, una temperatura de reducción de 25 a 700°C y un tiempo de reducción de 90 minutos. Posteriormente se dejó enfriar hasta 250°C.
- La mezcla de gases se hizo pasar por el reactor entrando en contacto con el catalizador e iniciando la reacción catalítica de reducción de NO. El intervalo de temperatura en el que se trabajó la reacción fue de 250-550°C con incrementos de 50°C para las reacciones.
- A partir de que la mezcla de gases entró en contacto con la muestra, se realizó la primera inyección de los productos de reacción hacia el cromatógrafo, los resultados se obtuvieron después de 10 minutos.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de materias primas y del vitrocerámico o soporte de catalizadores:

4.1.1 Identificación de fases

El patrón de difracción de la muestra de lodo se presenta en la Figura 4.1. Se identificó cuarzo (JCPDS: 96-900-0521) y albíta (JCPDS: 96-900-0994) en el lodo utilizado, se trata de una muestra con contenidos altos de arena y feldespatos; esto significa que le conferirá la propiedad de resistencia térmica al vitrocerámico (Pilate *et al.*, 2015). También, se observa la presencia de señales propias de materiales caoliníticos, como la caolinita (JCPDS: 96-101-1248). A partir de la deshidroxilación de esta fase se espera que se observe la formación de mullita (Marinoni *et al.*, 2013; Santana *et al.*, 2014). Un halo entre $2\theta = 20-35^\circ$ indica la presencia de fase amorfa en el material,

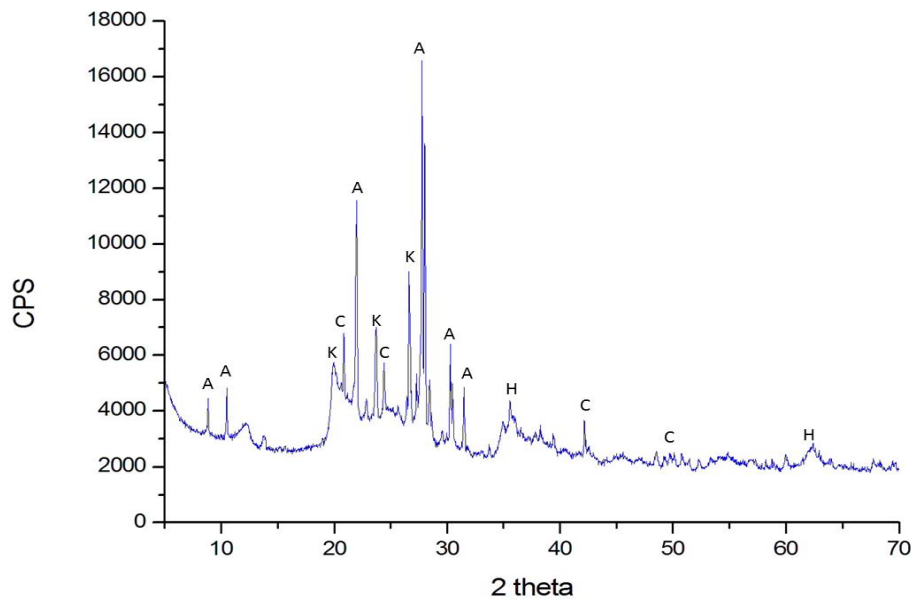


Figura 4. 1 Diffractograma de lodo almacenado en la planta potabilizadora “los berros”. A: Albíta, K: Caolinita, C: Cuarzo, H: Hematita

En el caso de la Figura 4.2, correspondiente a la muestra de arcilla de San Andrés Chiautla, Estado de México, se identificó albíta lo que coincide a lo reportado por Espejel *et al.* (2013) con desplazamientos ligeros en la señal de difracción asociados a orientación preferencial de los cristales. La arcilla analizada presenta los tres componentes de una pasta cerámica: materiales plásticos representados por la caolinita, materiales fundentes (feldespatos en forma de albíta), y materiales refractarios (cuarzo); la presencia de estos tres materiales es indispensable para la elaboración de un material cerámico (Lee *et al.*, 2008). Para este caso, la arcilla utilizada para elaborar este material proveerá en altas proporciones materiales fundentes y plastificantes.

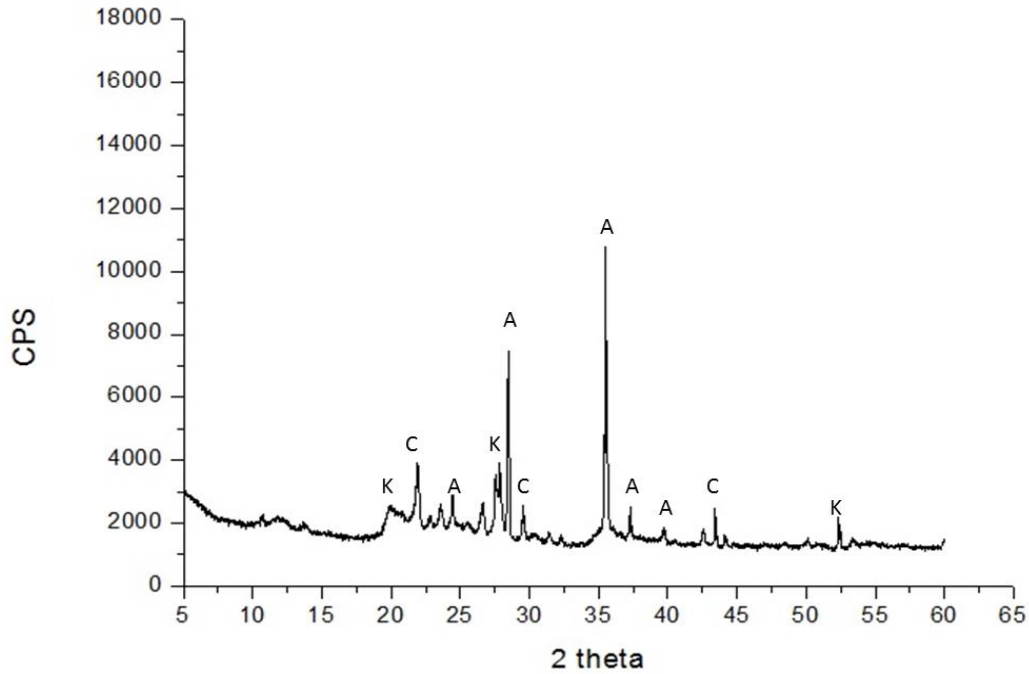


Figura 4.2 Difractograma de la muestra de arcilla de los campos de cultivo del municipio de San Andrés Chiautla, zona oriente del Estado de México (19° 34' 21.12'' latitud Norte y 98° 53' 34.85'' longitud Este). A: albita; K: caolinita; C: cuarzo.

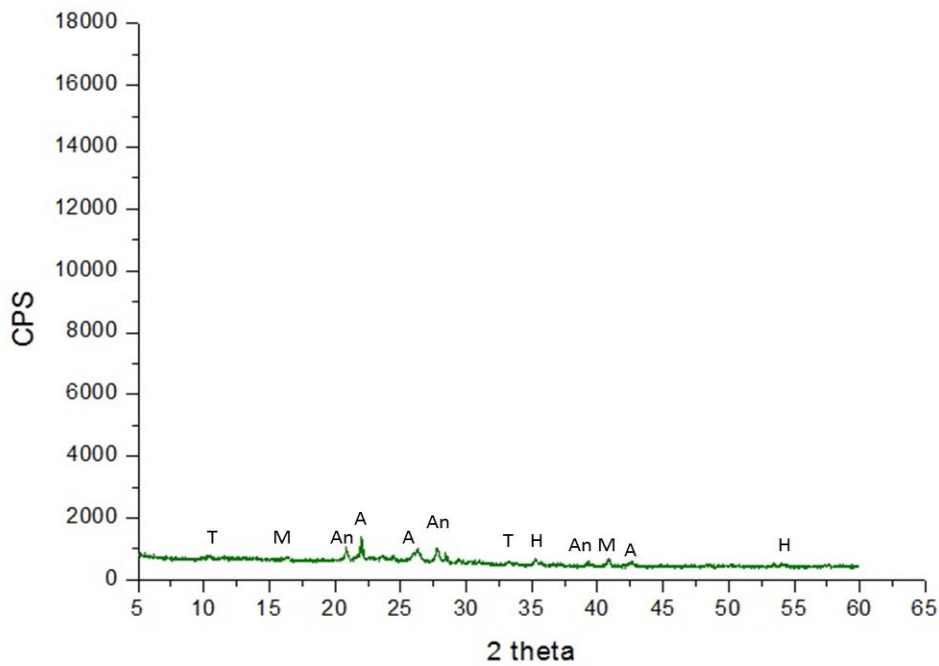
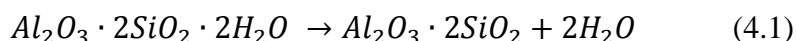


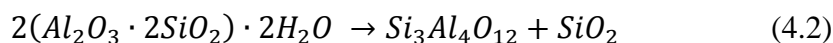
Figura 4.3 Difractograma de la muestra de vitrocerámico celular sintetizado. A: Albita, An: Anortita, M: Mullita, H: Hematita, T: Tridimita

En el vitrocerámico preparado se identificaron: albita (JCPDS: 18-1202), anortita (96-900-0363), tridimita (JCPDS: 96-901-3493), hematita (JCPDS: 96-901-4881) y mullita (JCPDS: 74-2419). Espejel *et al.* (2013) observaron las mismas fases cristalinas en el vitrocerámico preparado, y entre 20-35° se observó un halo de amorficidad (Espejel *et al.*, 2013), La formación de mullita a partir de la deshidroxilación de los minerales de caolinita de acuerdo con Chen *et al.*, (2004), se describe de la manera siguiente:

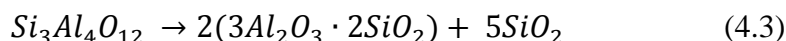
400°C ~



~950°



>1050°



En la ecuación 4.1, se observa la transición de caolinita a metacaolinita entre las temperaturas entre 400 y 500°C, seguido por una transición de metacaolinita a una espinela compuesta por Al-Si a una temperatura aproximada de 950°C, además de la formación de SiO₂ amorfo (ecuación 4.2). A temperaturas mayores a 1050 se observa formación de mullita y SiO₂ amorfo (ecuación 4.3).

La formación de la mullita, le da propiedades de resistencia térmica al material debido a que se considera material refractario Santana *et al.*, 2013; Cao *et al.*, 2014; Lü *et al.*, 2014; Meng, 2013). Por otra parte, la fase hematita presente puede tener efectos positivos en el material debido a la actividad catalítica que los óxidos de hierro tienen en la reducción de NO_x. (Li *et al.*, 2014; Putluru *et al.*, 2015; Høj *et al.*, 2009; Lin *et al.*, 2010; Sultana *et al.*, 2013).

4.1.2. Morfología y área superficial

En las muestras analizadas corresponden al material vitrocerámico en polvo (~37µm), es posible ver un tamaño de partícula bastante heterogéneo (Figura 4.4) lo cual repercute en el área superficial del soporte. En cuanto al análisis elemental presentado en las Figuras 4.4 C) y 4.4 D), se detectó Si, Al, Na y Fe. El Si y Al son atribuidos a la presencia de SiO₂ en el material y a los diferentes aluminosilicatos formados durante el proceso de cocción de la mezcla y que fueron identificados por DRX. Lo anterior concuerda con lo publicado en la literatura. (Han *et al.*, 2011; Vu *et al.*, 2012; Vu *et al.*, 2011). La presencia de sodio se atribuye a la albita presente en el producto sintetizado.

El porcentaje en peso de hierro determinado por espectroscopía de absorción atómica en la muestra fue de 3.8%. A pesar del contenido de hierro en la muestra, la dispersión del mismo es baja, como se aprecia en la Figura 4.5 B), podría traer implicaciones negativas en la actividad catalítica del material vitrocerámico celular debido a que la disponibilidad de sitios activos en la superficie del catalizador serán limitados.

Los resultados de área superficial se muestran en la tabla 4.1. Los valores reflejan un valor bajo en comparación con soportes comerciales como la alúmina ($117\text{-}129\text{ m}^2/\text{g}$) (Huang et al., 1972).

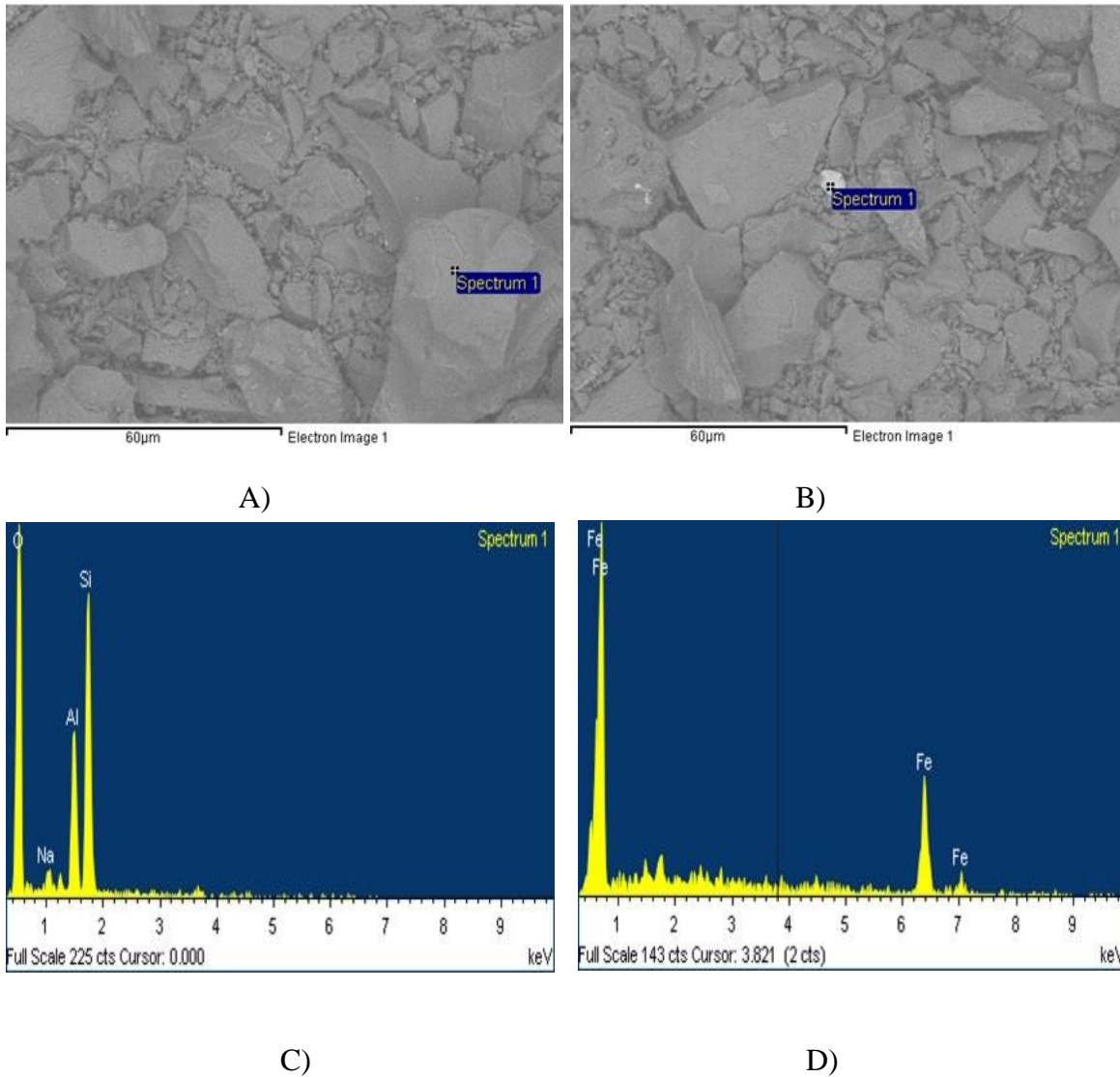


Figura 4.4. imágenes de microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por EDS en el material vitrocerámico celular en forma de polvo (malla #400)

Tabla 4. 1. Resultados de área superficial del material vitrocerámico celular

Material vitrocerámico celular	medición 1	medición 2	Promedio	Desviación estándar
área (m ² /g)	2.29	2.3	2.295	0.0078
r ²	0.93	0.85		

4.1.3. Reducción a temperatura programada

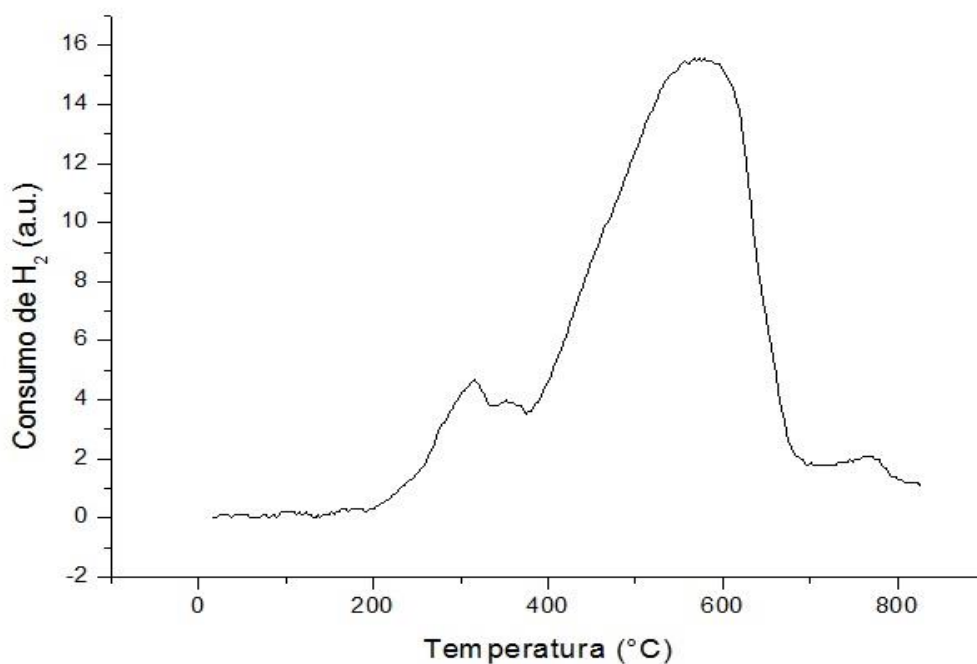
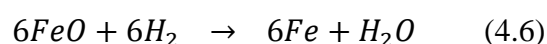
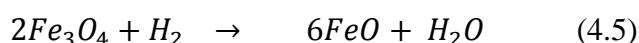
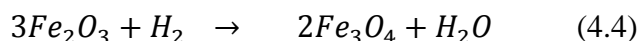


Figura 4. 5. Perfil de reducción a temperatura programada del material vitrocerámico celular

Los catalizadores de hierro sintetizados fueron caracterizados mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) para conocer la temperatura a la cual las especies de hierro se reducen en una atmósfera de hidrógeno hasta su estado elemental, ayudando a la actividad catalítica del material. Antes de la reducción se llevó a cabo un pretratamiento con oxígeno (50 cc/min) hasta 550°C, a una rampa de 10°C/min para llevar a cabo una limpieza del material. Después de la limpieza se llevó la muestra a temperatura ambiente y se siguió una rampa de 10°C/min hasta 800°C bajo un

flujo de H₂/Ar a 50 cc/min con 50 mg de muestra depositados en un reactor de cuarzo montado en el equipo ISRI-RIG-100.

En el perfil de reducción (Figura 4.5) se aprecian dos picos de consumo de hidrógeno a ~300°C y uno más con un consumo de hidrógeno máximo cercano a los 600°C. El primero coincide con la reducción de hematita (Fe₂O₃) a magnetita (Fe₃O₄). El segundo que se aprecia y es mayor al primero se atribuye a la reducción de magnetita (Fe₃O₄) y wustita (FeO) a hierro metálico (Fe). De acuerdo con Jozwiak *et al.*, 2007; Arsalanfar *et al.*, 2012, la reducción de las especies de hierro de la Figura 4.5 podrían seguir la ruta de reducción:



La primera reacción (4.4) se da aproximadamente a una temperatura entre 300-400°C, las ecuaciones 4.5 y 4.6 se dan en el pico de intensidad mayor entre 400°C hasta cercanos los 700°C, por lo que la Figura 4.5 concuerda con lo publicado por Jozwiak *et al.*, 2007. La especie metálica de hierro en su estado elemental ayudará a mejorar la conversión de NO (Sultana *et al.*, 2013).

4.2. Evaluación de la actividad catalítica en la reacción de reducción de NO con CO

4.2.1. Vitrocerámico celular

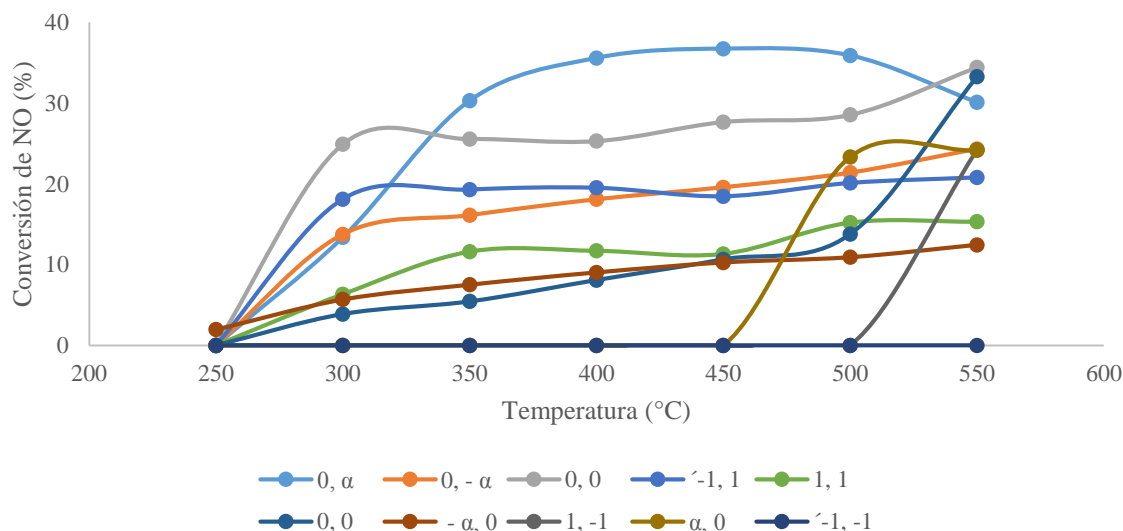


Figura 4.6. Perfil de actividad catalítica (reducción de NO con CO) del material vitrocerámico celular

Los resultados de actividad catalítica mostrados en la Figura 4.6, reflejan conversiones de NO desde 0 hasta 30%. Cabe resaltar que entre 400°C y 550°C, todos los materiales tuvieron su porcentaje mayor de conversión. Algunos estudios como el publicado por Guan *et al.*, (2014) muestran que los catalizadores con hierro como agente activo, mejoran sus eficiencias a temperaturas iguales o mayores a 400°C. Las conversiones en ese intervalo no representan un riesgo para el material debido a que no sinteriza a esas temperaturas.

Se realizó un análisis estadístico de los resultados a 550°C debido a que a esta temperatura se observaron los mayores porcentajes de conversión de NO. De acuerdo con los resultados del análisis, la interacción de la doble concentración de NO fue la variable que tuvo mayor influencia significativa (95% nivel de confianza) en el proceso de reducción de NO con CO sobre el vitrocerámico producido. También, se identificó que la doble interacción de la velocidad espacial, así como la interacción entre las dos variables experimentales evaluadas influyeron negativamente sobre la reacción (Figura 4.7). Este comportamiento puede estar asociado a la disponibilidad de los sitios activos de Fe en la superficie del material y al tiempo requerido para realizar la reacción o cuestiones transferencia de masa; mientras se tenga mayor concentración de NO, habrá mayor oportunidad para que los sitios activos de Fe entren en contacto con las moléculas de NO. Los porcentajes de conversión oscilan entre los valores de 25 y 35%.

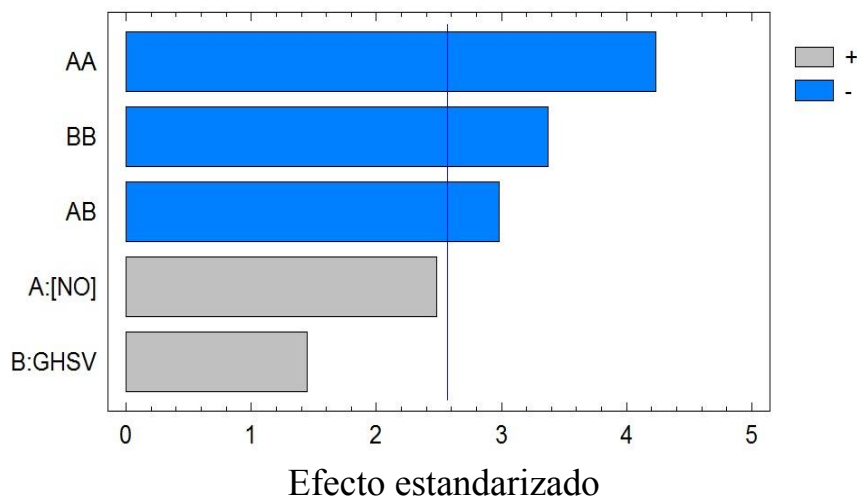


Figura 4. 7. Gráfico de Pareto para la reacción de reducción de NO con CO a 550°C utilizando un vitrocerámico celular

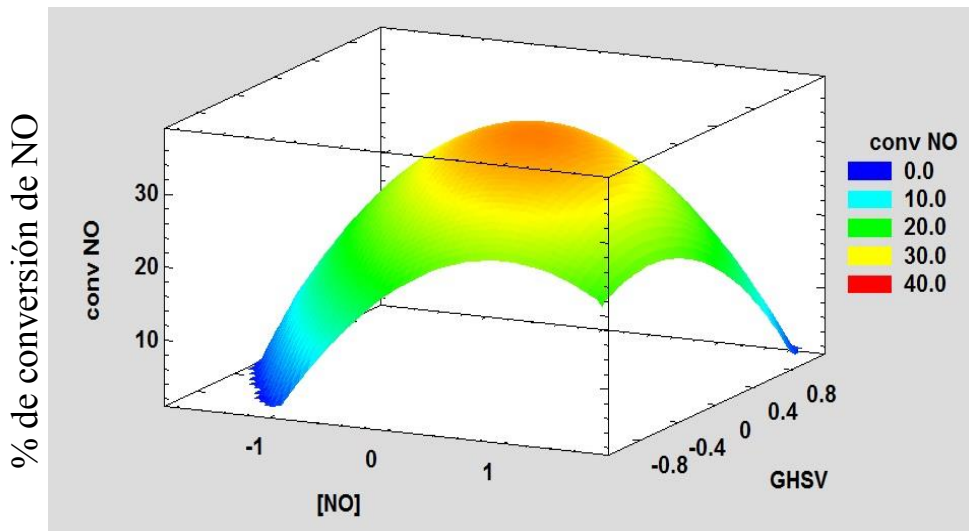


Figura 4. 8 Gráfico de superficie de respuesta para la evaluación de la actividad catalítica a 550°C (Reducción de NO con CO)

En el gráfico de superficie de respuesta (Figura 4.9) se observa un valor máximo de conversión, donde se aprecia un punto máximo entre 30 y 35%.

Los datos experimentales se ajustaron al modelo estadístico:

$$Conv\ NO = 34.28 + 3.92[NO] + 2.78(GHSV) - 6.26[NO]^2 - 7.4[NO](GHSV) - 9.43(GHSV)^2 \quad (4.7)$$

Como resultado de la aplicación de la ecuación 4.7, la Tabla 4.2, muestra los valores estimados máximos de conversión de NO y de velocidad espacial óptima para diferentes concentraciones iniciales de NO a 550°C

Tabla 4.2 Velocidad espacial calculada con el modelo estadístico estimado para máxima la conversión de NO con distintas $[NO]_0$ utilizando el soporte o vitrocerámico celular

$[NO]_0$ (ppm)	GHSV (h^{-1})	% conv NO
750	108200	29.01
785	105400	34.7
1050	101500	34.5
1300	97500	24.1
1350	94800	11.87

La ecuación 4.7 también estimó las condiciones óptimas generales del sistema para la máxima reducción de NO, estimada en un 34,9% utilizando el material vitrocerámico celular (Tabla 4.3).

Tabla 4. 3 Condiciones óptimas para la máxima conversión de NO en reducción catalítica de NO con CO utilizando el material vitrocerámico celular a 550°C

Efecto	Valor óptimo	
	Codificado	Natural
[NO]	-0.24	985 ppm
GHSV	0.23	100,320 h ⁻¹

Los valores para concentración inicial de NO publicados por Anderson y Fernández (2005) se encuentran entre 100-4000 ppm de NOx para vehículos de gasolina que trabajan en condiciones estequiométricas. También en el manual de la técnica del automóvil editado por Bosch se estima una concentración entre 600-2500 ppm de concentración de NOx como gas de combustión. Los intervalos concuerdan con lo publicado por Colombo *et al.*, (2013); Ellmers *et al.*, (2013); Li *et al.*, (2014), y Du *et al.*, (2014) para reducción de NOx, donde las concentraciones se encuentran en el orden de las 1000 ppm. Para el caso de la GHSV, el valor reportado concuerda con los trabajos de Wang *et al.*, 2008 Kim *et al.*, (2012) y Metkar *et al.*, (2011), quienes trabajaron en estos intervalos de velocidad espacial, obteniendo resultados favorables en conversión de NO.

4.2.2. Catalizadores de hierro soportados en el vitrocerámico celular

Los resultados de actividad catalítica de los catalizadores de hierro soportados se presentan en la Figura 4.10:

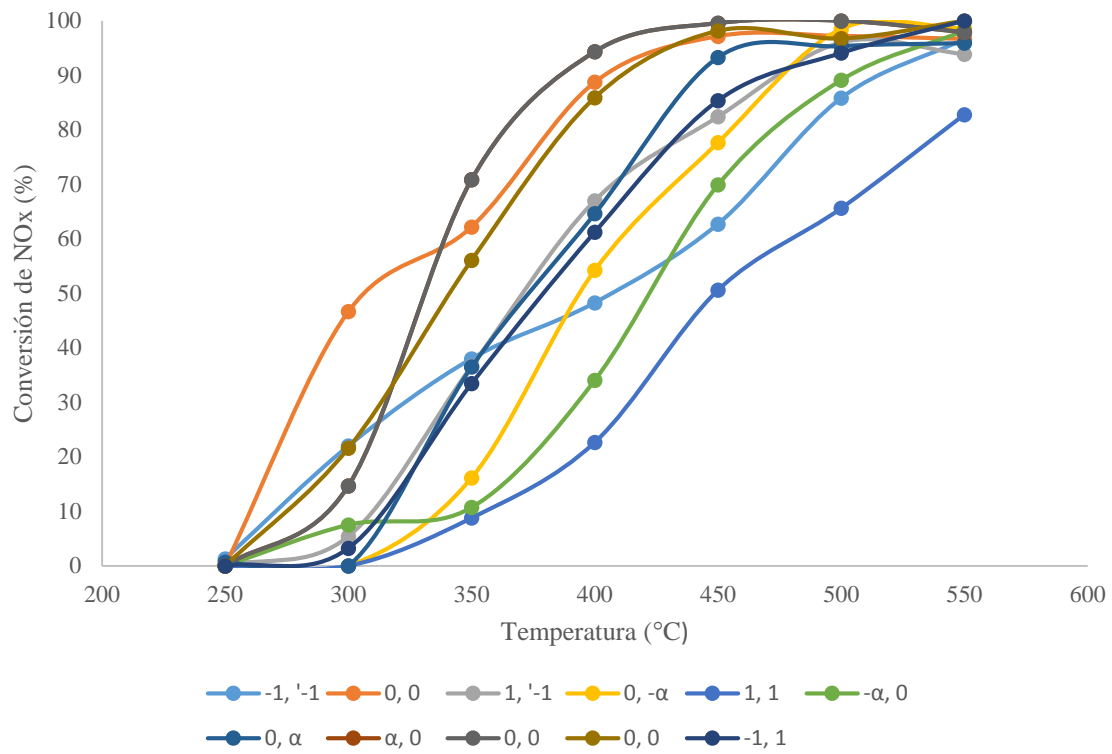


Figura 4.9. Perfil de actividad catalítica (reducción de NO con CO) con catalizadores de hierro soportados en vitrocerámico celular

Tabla 4.4 Matriz de experimentos del diseño central compuesto con variable de respuesta (% de conversión de NO)

%Fe (%m/m)	[NO] (ppm)	Temperatura (°C)	% de conversión de NO
10	985	380	82
5	1185	400	61.22
5	785	400	48.27
15	785	400	67
15	1185	400	22.65
10	985	450	97.19
10	985	450	99.56
10	1267	450	93.31
10	702	450	77.65
3	985	450	69.9
10	985	450	99.56
10	985	450	98.16
17	985	450	78.55
15	1185	500	65.61
5	785	500	96.03
15	785	500	85.82
5	1185	500	94.09
10	985	520	98

Los resultados de la Figura 4.9 muestran conversiones de NO desde 0 hasta 100%. Al igual que con el material vitrocerámico, los catalizadores alcanzaron su porcentaje de conversión mayor entre 400°C y 550°C, temperaturas que concuerdan con los valores publicados por Guan *et al.*, (2014) y Sierra-Pereira *et al.*, (2013). Concretamente en las temperaturas de 500 y 550°C se alcanzaron las conversiones mayores (hasta 100%). Estos resultados pueden atribuirse a la temperatura de activación de las especies de hierro (>400°C) (Zhang *et al.*, 2013, Sultana *et al.*, 2013) la actividad a estas temperaturas puede ser favorable para su aplicación en fuentes móviles; de acuerdo con Bosch (1999) las temperaturas de los gases de escape con el motor de automóvil trabajando a máxima capacidad oscilan entre 550-750°C con una concentración de NOx entre 650 y 2000 ppm.]

El análisis estadístico de los resultados observa influencia positiva de la temperatura sobre la reacción como se observa en el gráfico de pareto (Figura 4.10), esto podría darse debido a las altatemperaturas de activación de la especie de hierro metálico, que es el responsable de la actividad del catalizador en la reducción de NO (Delahay *et al.* 2005; Sultana *et al.* 2013) la doble interacción del contenido de hierro depositado tiene una influencia con efecto negativo dentro de la reacción, como se observa en el gráfico de efectos principales; conforme el porcentaje de hierro depositado en el catalizador aumenta, la conversión de NO

en la reacción lo hace de igual manera y al llegar a un punto máximo (cercano al punto central del diseño experimental), la actividad comienza a disminuir al aumentar el porcentaje de hierro depositado en el vitrocerámico celular. Esto se puede deber a una saturación de los sitios activos de hierro, lo cual puede repercutir en la disminución del área superficial del catalizador (Ibrahim *et al.*, 2015), lo que afecta en la actividad catalítica del material. Es decir, existe una cantidad de hierro soportado en el vitrocerámico celular en la que la dispersión y disponibilidad de sitios activos llega a su límite; este fenómeno podría asociarse al área superficial baja del vitrocerámico celular. También, destaca la interacción entre los valores de concentración de NO y porcentaje de hierro soportado en el vitrocerámico celular, los cuales tienen un efecto negativo en la reacción. Conforme aumentan simultáneamente ambos valores, la conversión de NO se verá desfavorecida, como se aprecia en la Figura 4.11, donde los valores naturales mayores de concentración de NO y porcentaje de hierro soportado en vitrocerámico celular, muestran las conversiones más bajas a todas las temperaturas de reacción.

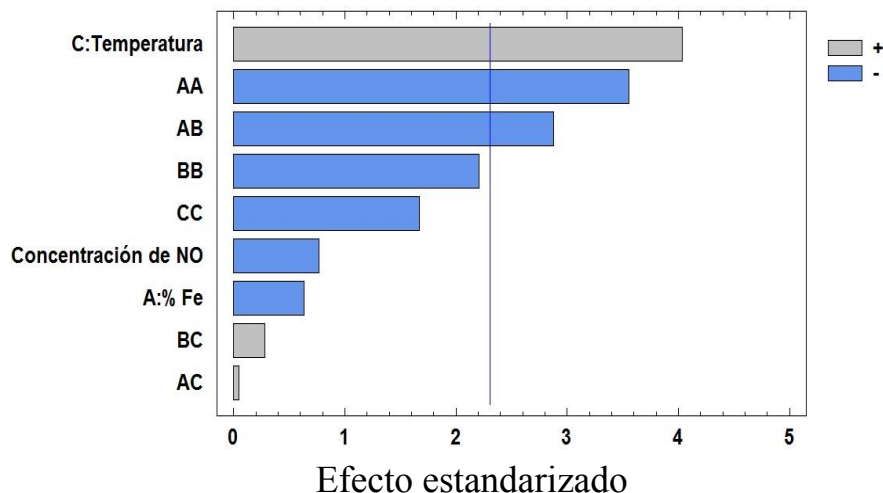


Figura 4.10. Gráfico de Pareto para la reacción de reducción de NO con CO con catalizadores de hierro soportado en vitrocerámico celular.

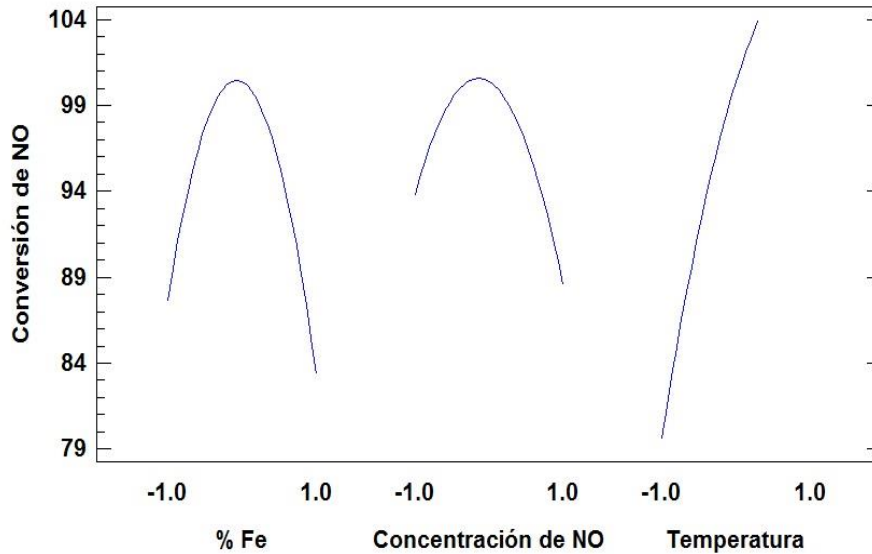


Figura 4.11 Gráfico de efectos principales para la evaluación de la actividad catalítica con catalizadores de hierro soportados sobre vitrocerámicos celulares (Reducción de NO con CO)

La Figura 4.12 muestra el gráfico de superficie de respuesta para la conversión máxima de NO tomando en cuenta los tres factores de influencia (porcentaje de Fe en el catalizador, concentración de NO y temperatura) en el proceso. Claramente, se aprecia un máximo de conversión cercano a los puntos centrales de porcentaje de agente activo y concentración de NO (10% m/m y 985 ppm de NO), esto debido a los efectos mencionados anteriormente en el diagrama de Pareto (Figura 4.10). En el gráfico se aprecia una superficie en la que la conversión máxima alcanza el 100% en un intervalo visiblemente amplio. Este gráfico sustenta lo visualizado en la Figura 4.11.

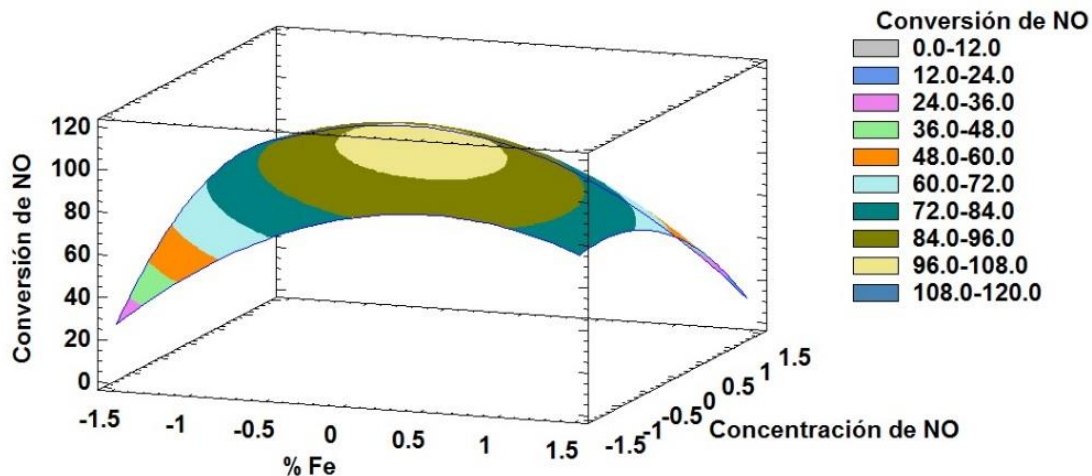


Figura 4. 12 Gráfico de superficie de respuesta para la evaluación de la actividad catalítica de catalizadores de hierro soportados en vitrocerámico celular (Reducción de NO con CO)

El modelo matemático que describe el comportamiento de esta reacción es el siguiente:

$$\begin{aligned} \text{conversión de NO} = & 100.38 - 2.15(\% Fe) - 2.61([NO]) + 13.75(T) - \\ & 14.84(\% Fe)^2 - 11.99(\% Fe)([NO]) + 0.19(\% Fe)(T) - 9.22([NO]^2 + \\ & 1.15([NO])(T) - 6.96(T^2) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Por medio de este modelo, se determinaron los valores óptimos para la conversión máxima de NO (~100%) por reducción catalítica, utilizando CO como agente reductor y catalizadores de hierro soportados sobre vitrocerámicos celulares.

Tabla 4.5 Condiciones óptimas para reacción de reducción catalítica de NO con CO utilizando catalizadores de hierro soportados (GHSV= 100,320 h⁻¹)

Efecto	Valores óptimos	
	Valor codificado	Valor natural
% de Fe	-0.046	9.77% m/m
Concentración de NO	-0.051	975 ppm
Temperatura	0.983	498°C

Además del análisis estadístico, se realizó una comparación con trabajos recientes que utilizaron catalizadores de hierro para reducción catalítica de NOx. Cabe mencionar que las

restricciones de estas comparaciones dependen de diversos factores como el uso de agente reductor, del soporte utilizado y del método de preparación del catalizador así como de las concentraciones de NO utilizadas. Los resultados observados en este trabajo mostraron una menor temperatura de activación (400°C) para una conversión de 100%, respecto a estudios publicados en la literatura, en particular el de Delahay *et al.* (2005). Respecto a otros estudios, como tendencia se puede observar que a temperaturas mayores a 375°C, los catalizadores muestran su mejor desempeño en cuanto a conversión de NO se refiere. Esto concuerda con nuestro análisis estadístico en el que se ve una marcada influencia de la temperatura en los catalizadores de hierro.

Tabla 4. 6. Comparación entre diferentes estudios en las que usan catalizadores de hierro en reacciones de reducción de NO con este trabajo

Agente activo/soporte/Reductor	% conversión	Referencia
Fe(10% m/m)/Al ₂ O ₃ /CO	95 a 650°C	Li <i>et al.</i> , 2014
Fe(5% m/m)/BEA/NH ₃	90 a 400°C	Hoj <i>et al.</i> , 2009
Fe(4% m/m)-ZSM-5/NH ₃	90 a 400°C	Sultana <i>et al.</i> , 2013
Fe(10% m/m)-ZSM-5/NH ₃	95 a 375°C	Kim <i>et al.</i> , 2012
Fe(24% m/m)-ZSM-5/NH ₃	85 a 400°C	Metkar <i>et al.</i> , 2011
Fe(5% m/m)-ZSM-5/Propileno	70% a 375°C	Yang <i>et al.</i> , 2010
Fe (4% m/m)-ZSM-5/NH ₃	~100% a 500°C	Delahay <i>et al.</i> , 2005
Fe(9.77% m/m)/Vitrocerámico celular/CO	~100% a 498°C	Este trabajo

De igual forma se realizó una comparación entre un convertidor catalítico comercial con el catalizador de hierro óptimo de este trabajo. Las conversiones de NO de ambos catalizadores se visualiza en la Figura 4.13:

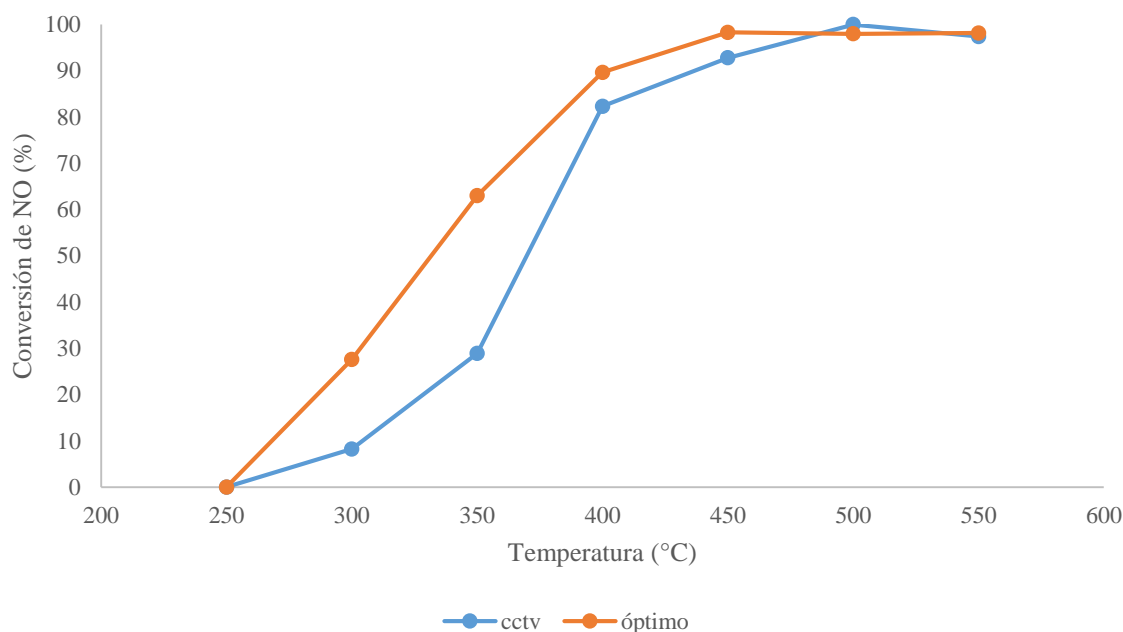


Figura 4. 13. Comparación entre un convertidor catalítico comercial y un catalizador de hierro soportado en un vitrocerámico celular (NO: 977 ppm, CO: 1950 ppm, He: gas de balance, GHSV: 100,320 h⁻¹)

Como se observa en esta figura, el catalizador comercial comienza a trabajar de mejor manera a partir de los 400°C, logrando conversiones cercanas al 80%, además se aprecia una estabilización en el porcentaje de conversión a partir de los 500°C, en la que el convertidor catalítico alcanza el punto máximo de conversión (~100%). Por parte del catalizador de hierro óptimo, se observan valores cercanos al 90% de conversión en 400°C hasta valores cercanos al 100% en 550°C. Cabe mencionar que para el análisis estadístico se obtuvo una r^2 de 85%, por lo que el modelo matemático predice los valores de máxima conversión con un grado de error, es decir, el valor de conversión estimado por el modelo estadístico está sujeto a un intervalo de conversión de NO observado mediante experimentación. Para la Figura 4.13, se anexa una tabla asociada a la temperatura que es la variable de mayor influencia en el proceso, en la que se ve el intervalo existente en los valores de conversión de NO observados experimentalmente al de los valores ajustados al modelo matemático y el intervalo de conversión de NO en el que el modelo en el que estos en el diseño de experimentos.

Tabla 4.7. Comparación de valores ajustados por el modelo matemático con los valores reales de conversión de NO de la Figura 4.13, utilizando un catalizador de hierro soportado en un vitrocerámico celular

Temperaturas analizadas	Valores de conversión estimados por el modelo matemático (%)	Intervalo de valores de conversión en los que se ajusta el modelo (%)	Valor observado experimentalmente de conversión de NO (%)
380	67	46.7-87.3	79
400	69.02	45.8-92.1	89.65
450	100	87.5-100	98.3
500	95.6	72.46-100	98
520	100	85.61-100	98

Considerando una temperatura de los gases de escape de 550 °C, de acuerdo con Bosch (1999), y las siguientes condiciones de operación: NO: 977 ppm, CO: 1950 ppm, GHSV: 100,320 h⁻¹, se calcularon las concentraciones residuales de NO por ambos catalizadores, y que se presentan en la Tabla 4.8. Con base en esos datos, se puede mencionar que, para las condiciones “ideales” utilizadas en este estudio, es decir, sin la presencia de todos los contaminantes presentes en gases de escape, el catalizador de FeOx/vitrocerámico disminuyó casi 49 veces la concentración inicial de NO y el del convertidor comercial 32.6 veces.

Tabla 4.8. Concentraciones finales de NO por el catalizador de hierro soportado en un vitrocerámico celular producido con lodos de plantas potabilizadoras y por uno de Pt/Al₂O₃ de un convertidor catalítico comercial.

Contaminante	Catalizador Fe/vitrocerámico celular	Convertidor catalítico comercial
NO (ppm)	20	30

El buen desempeño del catalizador Fe/Vitrocerámico bajo las condiciones de reacción determinadas y mediante la comparación con un catalizador comercial, demuestra un potencial prometedor para estudios posteriores de este material en su aplicación en reacciones de reducción catalítica de NO_x. Además, representa una alternativa ambiental interesante para la reducción de contaminantes atmosféricos y para el manejo de lodos producidos en plantas potabilizadoras.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

- Se realizó el tratamiento de NO_x con catalizadores de hierro soportados en vitrocerámicos celulares producidos con lodos de plantas potabilizadoras, obteniendo conversiones cercanas al 90 y 100% de conversión a partir de 400°C.
- Se estableció un valor de 100,320 h⁻¹ de velocidad espacial óptima para el proceso de reducción de NO con CO utilizando vitrocerámicos celulares producidos con lodos de plantas potabilizadoras mediante un diseño experimental central compuesto.
- Se determinó la influencia de la temperatura en la reacción con efectos positivos. La doble influencia del porcentaje de agente activo soportado en el material y la interacción entre este factor y la concentración de NO tiene efectos negativos sobre el proceso de reducción de NO con CO bajo velocidad espacial óptima.
- Se estimaron los valores óptimos de temperatura, contenido de hierro y concentración de NO para el proceso de reducción de NO con CO bajo velocidad espacial óptima (GHSV= 100,320 h⁻¹) obteniendo como resultados una temperatura de 498°C, un contenido de hierro de 9.77% sobre el vitrocerámico celular a una concentración de 975 ppm de NO en la reacción para obtener conversiones cercanas al 100%.
- Se determinó catalizadores de hierro soportados sobre vitrocerámicos celulares en polvo producidos con lodos de plantas potabilizadoras presentaron una factibilidad aceptable para el tratamiento de NO_x, debido a que se obtuvieron valores de conversión cercanos al 100%, que son competitivos con la conversión obtenida con un catalizador comercial de platino. .

5.2. Recomendaciones

- Sintetizar un catalizador bimetálico soportado en un vitrocerámico celular para mejorar el rango de temperatura en el que el catalizador pueda tener actividad catalítica (Ejemplo: Catalizador Cu-Fe/vitrocerámico)
- Comparar técnicas de síntesis de catalizadores en el material vitrocerámico celular para conocer el método que mejor se ajuste a las características del material (Ejemplo: Deposición-Precipitación vs. Impregnación incipiente)
- Llevar a cabo reacciones de reducción de NO_x con CO dentro de una corriente gaseosa más compleja (SO_x, H₂O, O₂, HC) para tener información sobre la selectividad del catalizador y su resistencia a envenenamiento.

6. Referencias

1. Alvarez, J. A. Motores alternativos de combustión interna. Primera edición. 2005. Ediciones de la Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona, España.
2. Anderson, J. A., Fernandez, M. Supported metals in catalysis. Primera edición. 2005. Imperial College Press. Londres, Reino Unido.
3. Arve, K., Popov, E., Klingstedt, F., Eränen, K., Lindfors, L., Eloranta, J., Murzin, D. (2005). HC-SCR of NO_x over Ag/alumina: a combination of heterogeneous and homogeneous radical reactions. *Catalysis Today* (100) 229-236.
4. Aspromonte, S., Miró, E., Boix, A. (2012). Effect of Ag-(Co interactions in the mordenite on the NO_x SCR with butane and toluene. *Catalysis Communications*. (28) 105-110.
5. Babatunde, A.O., Zhao, Y. Q. (2007). Constructive approach toward water treatment works sludge management: an international review of beneficial reuses. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (37) 129-164.
6. Bellido, J.D.a., Assaf, E. (2009). Reduction of NO by CO on Cu/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts: Characterization and catalytic activities. *Fuel* (88). 1673-1679.
7. Bento, A.C., Kubaski E.T., Sequinel T., Pianaro S.A., Varela J.A., Tebcherani S.M. (2013). Glass foam of macroporosity using glass waste and sodium hydroxide as the foaming agent. *Ceramics International* (39) 2423-2430.
8. Borken-Kleefeld, J. Ntziachristos, L. (2012). The potential for further controls of emissions from mobile sources in Europe. Viena, Austria. International Institute for Applied Systems Analysis. (IIASA).
9. Bosch. Manual de la técnica del automóvil. Tercera edición en español. 1999. Editorial Reverté. Barcelona, España.
10. Boulter P.G., Borken-Kleefeld J. Ntziachristos L. (2013). The evolution and control of NO_x emissions from road transport in Europe. *Urban Air Quality in Europe. Handbook of Environmental Chemistry*. (26). 31-54.
11. Box G. E., Hunter, J. S., Hunter, W. G. Estadística para Investigadores: diseño, innovación y descubrimiento. Segunda edición. 2008. Editorial Reverté, S.A. Barcelona, España.
12. Burch R., Breen J.P., (2002) A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* (39) 283-303.
13. Burch R., Millington P.J., (1995) Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts. *Catalysis Today* (26) 185-206.
14. Burch R., Millington P.J., (1996) Selective reduction of NO_x by hydrocarbons in excess oxygen by alumina- and silica-supported catalysts. *Catalysis Today* (29) 37-42.
15. Busca G., Lietti L., Ramis G., Berti F., (1998) Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* (18) 1-36.

16. Caballero L.M. Introducción a la catálisis heterogénea. Primera Edición. Universidad Nacional de Colombia. 2002. Bogotá, Colombia.
17. Caniani, D., Masi, S., Mancini, I.M., Trulli, E. (2013). Innovative reuse of drinking water sludge in geo-environmental applications. *Waste Management*. 33 (6) 1461-1468.
18. Cao, F., Su S., Xiang, J., Wang, P., Hu, S., Sun, L., Zhang, A. (2014). The activity and mechanism study of Fe-Mn-Ce/ γ -Al₂O₃ catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Fuel* (139) 232-239.
19. Cárdenas, G., B., Revah, M., S., Hernández, J., S., Martínez, S., A., Gutiérrez, A., V. Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas. Primera edición. 2003. Editado por el Instituto Nacional de Ecología, (SEMARNAT). México, D.F.
20. Chang, F. Y., Chen, J. C., Wey, M. Y. (2010). Activity and characterization of Rh/Al₂O₃ and Rh-Na/Al₂O₃ catalysts for the SCR of NO with CO in the presence of SO₂ and HCl. *Fuel* (89) 1919-1927.
21. Chansai, S., Burch, R., Hardacre, C., Norton, D., Bao, X., Lewis, L. (2014). Investigating the promotional effect of methanol on the low temperature SCR reaction on Ag/Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*. (160-161) 356-364.
22. Chen, Y., Wang, M., Hon, M. (2004). Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (8) 2389-2397.
23. Colombo P., (2006). Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. (364). 109-124.
24. Colombo, M., Nova, I., Tronconi, E., Schmeißer, V., Bandl-Konrad, B., Zimmerman, L. (2013). Experimental and modeling study of a dual-layer (SCR+PGM) NH₃ slip monolith catalyst (ASC) for automotive SCR aftertreatment systems. Part 1. Kinetics for the PGM component and analysis of SCR/PGM interactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. (142-143) 861-876.
25. Committee on the Medical Health Effects of Air Pollutants (COMEAP) (2015). Statement on the evidence for the effects of nitrogen dioxide on health. *Public Health England*. Publicado el 12 de marzo del 2015. <https://www.gov.uk/government/publications/nitrogen-dioxide-health-effects-of-exposure>
26. CONAGUA (2011). Inventario Nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación. México D.F. Editado por la Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
27. Costa, C., Savva, P., Fierro, J., Efstathiou, A. (2007). Industrial H₂-SCR of NO on a novel Pt/MgO-CeO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* (75) 147-156.
28. Curia, M. V. (2010). Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O-V. Centro de Investigación y Ciencias Aplicadas. Universidad Nacional de la Plata. La Plata, Argentina.

29. Delahay, G., Valade, D., Guzman-Vargas, A., Coq, B. (2005). Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods. *Applied Catalysis B: Environmental*. 55 (2) 149-155.
30. Directiva 2008/50/CE publicado por la Unión Europea (UE) Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:Es:PDF>
31. Dong, H., Shuai, S., Li, R., Wang, J., Shi, X., He, H. (2008). Study of NO_x selective catalytic reduction by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalyst on a HD diesel engine. *Chemical Engineering Journal*. (135) 195-201.
32. Dong, Y., Hampshire, S., Zhou, J., Ji, Z., Wang, J., Meng, G. (2011). Sintering and characterization of flyash-based mullite with MgO addition. *Journal of the European Ceramic Society*. (31) 5, 687-695.
33. Drenchev, N., Spassova, I., Ivanova, E., Khristova, M., Hadjiivanov, K. (2013). Cooperative effect of Ce and Mn in MnCe/Al₂O₃ environmental catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. (138-139) 362-372.
34. Du, T., Qu, H., Liu, Q., Zhong, Q., Ma, W. (2015). Synthesis, activity and hydrophobicity of Fe-ZSM-5@silicalite-1 for NH₃-SCR. *Chemical Engineering Journal*. (262) 1199-1207.
35. Ellmers, I., Vélez, R., Bentrup, U., Bruckner, A., Grunet, W. (2014). Oxidation and selective reduction of NO over Fe-ZSM-5 - How related are these reactions?. *Journal of Catalysis*. (311) 199-211.
36. Espejel, A. F. (2007). Valoración de los lodos en plantas potabilizadoras para elaborar productos cerámicos. México, D.F. Facultad de Ingeniería. UNAM
37. Espejel Ayala, F. Ramírez-Zamora, R. M., González-Barceló, O., Schouwenaars, R. (2013). Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing. B: Materials for the Environment.
38. Evaristo, S. C. (2014). Reducción catalítica selectiva de NO_x mediante catalizadores soportados sobre cerámicos celulares a partir de arcilla y lodo generado en plantas potabilizadoras. México, D.F., Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.
39. Fenimore C.P. (1972). Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. General Electric Research and Development Center. Schenectady, New York.
40. Flagan, C. R., Seinfeld, H. J. Fundamentals of air pollution engineering. 1988. Primera edición. Publicado por Prentice-Hall. Nueva Jersey, EE.UU.
41. Francis A. A., Abdel Rahman M.K., Daoud A. (2013). Processing, structures and compressive properties of porous glass-ceramic composites prepared from secondary by-product materials. *Ceramics International*. (39) 7089-7095.
42. Gallego, P. A., González, F. I., Sánchez, G. B., Garcinuño, M. R., Bravo Y. J., Pradana P. J., García, M. M., Durand, A. J. Contaminación atmosférica. Primera edición. 2012. Publicado por Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid, España.
43. García-Cortés, J., Pérez-Ramírez, J., Illán-Gómez, M., Kapteijn, F., Moulijn, J., Salinas-Martinez, C. (2001). Comparative study of Pt-based catalysts on different

- supports in the low-temperature de-NO_x-SCR with propene. *Applied Catalysis B: Environmental* (30) 399-408.
44. Gibson, L.J., Ashby, M. *Cellular solids: Structure and properties*. Second Edition. Cambridge University Press. 1999. United Kingdom.
 45. Gomez-García M. A., Pitchon V., Kiennemann A. (2005). Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. *Environment International*. (31). 445-467.
 46. González-Marcos, M. P., Pereda-Ayo, B., Aranzabal, A., González-Marcos, J. A., González-Velasco, J. R. (2011). On the effect of reduction and ageing on the TWC Activity of Pd/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ under simulated automotive exhausts. *Catalysis Today* (180) 88-95.
 47. Guan, B., Zhan, R., Lin H., Huang, Z. (2014). Review of state of the art of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust. *Applied Thermal Engineering* (66) 395-414.
 48. Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005. Resumen de evaluación de los riesgos. Disponible en: http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69478/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_spa.pdf
 49. Høj, M., Beier, M., Grunwaldt, J., Dahl, S. (2009). The role of monomeric iron during the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over Fe-BEA zeolite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. (93) 166-176.
 50. Han Y., Kim H., Park J., (2011). Fabrication and characterization of macroporous flyash ceramic pellets. *Materials Characterization*. (62) 817-824.
 51. Horvath T. I., *Encyclopedia of catalysis*. First Edition. Wiley-interscience. 2003. Hoboken, U.S.A.
 52. Huang C.P., Stumm, W. (1972). The specific surface area of γ -Al₂O₃. *Surface Science*. (32). 287-296.
 53. Ibrahim A. A., Al-Fatesh A. S., Khan W. U., Soliman M. A., Al Otaibi R. L., Fakeeha A. H. (2015). Influence on the support type and metal loading in methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production. *Journal of the Chinese Chemical Society*. (62) 592-599.
 54. Johnson II, W., Fisher, G., Toops, T. (2012). Mechanistic investigation of ethanol SCR of NO_x over Ag/Al₂O₃. *Catalysis Today*. 184 (1). 166-177.
 55. Jozwiack, W.K., Kaczmarek, E., Maniecki, T.P., Ignaczak, W., Maniukiewicz, W. (2007). Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General* (326) 17-27.
 56. Kang, B. S., Han, J. S., Nam, B. S., Nam, I., Cho, K. B., Kim, H. C., Oh S. H. (2012). Activity function describing the effect of Pd loading on the catalytic performance of modern commercial TWC. *Chemical Engineering Journal* (207-208) 117-121.
 57. Kang, B. S., Nam, I., Cho, K. B., Kim, H. C., Oh S. H. (2014). Universal activity function for predicting performance of Pd-based TWC as function of Pd loading and catalyst mileage. *Chemical Engineering Journal* (259) 519-533.

58. Kang, S., Han, S., Nam, I., Cho, B., Kim, C., Oh, S. (2014). Detailed reaction kinetics for double-layered Pd/Rh bimetallic TWC monolith catalyst. *Chemical Engineering Journal*. (241) 273-287.
59. Kantcheva, M., Milanova, M., Mametsheripov, S. (2012). In situ FT-IR spectroscopic investigation of gold supported on tungstated zirconia as catalyst for CO-SCR of NO_x. *Catalysis Today* (191) 12-19.
60. Katsouyanni, K. (a nombre del grupo APHEA) (2006). APHEA Project: Air Pollution and Health: A European Approach. *Epidemiology*. (17). S19.
61. Kim, M., Kim, P., Baik, J., Nam, I., Cho, B., Oh, S. (2011). DeNO_x performance of Ag/Al₂O₃ catalyst using simulated diesel fuel-ethanol mixture as reductant. *Applied Catalysis B: Environmental*. (105) 1-14.
62. Kim, M., Kim, P., Kwon, H., Nam, I., Cho, B., Oh, S. (2012). Simulation of OHC/SCR process over Ag/Al₂O₃ catalyst for removing NO_x from diesel engine. *Chemical Engineering Journal*. (209) 280-292.
63. Kim, S., Choi, S., Lee, S., Hong, S. (2012). Enhanced catalytic activity of Pt/Al₂O₃ on the CH₄ SCR. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (18) 272-276.
64. Kim, Y., Kwon, H., Heo, I., Nam, I., Cho, B., Choung, J., Cha, M., Yeo, G. (2012). Mn-Fe/ZSM5 as a low-temperature SCR catalyst to remove NO_x from diesel engine exhaust. (126) 9-21.
65. Komatsu, T., Tomokuni, K., Yamada, I. (2006) Outstanding low temperature HC-SCR of NO_x over platinum-group catalysts supported on mesoporous materials expecting diesel-auto emission regulation. *Catalysis Today*. (116) 244-249.
66. Konsolakis, M., Drosou, C., Yentekakis, I.V. (2012). Support mediated promotional effects of rare earth oxides (CeO₂ and La₂O₃) on N₂O decomposition and N₂O reduction by CO or C₃H₆ over Pt/Al₂O₃ structured catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volúmenes 123-124, p.p. 405-413.
67. Lee, W., Souza, G., McConville, C., Tarvornpanich, T., Iqbal, Y. (2008). Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. (28) 465-471.
68. Li, J., Wang, S., Zhou, L., Luo, G., Wei, F. (2014). NO reduction by CO over a Fe-based catalyst in FCC regenerator conditions. *Chemical Engineering Journal*. (255) 126-133.
69. Li, L., Wu, P., Yu, Q., Wu, G., Guan, N. (2010). Low temperature H₂-SCR over platinum catalysts supported on Ti-containing MCM-41. *Applied Catalysis B: Environmental* (94) 254-262.
70. Lin, Q., Li, J., Ma, L., Hao, J. (2010). Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Fe/USY under lean burn conditions. *Catalysis Today*. (151) 251-256.
71. Lin S., Yang L., Yang X., Zhou R. (2014). Redox properties and metal-support interaction of Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂-Al₂O₃ catalyst for CO, HC and NO_x elimination. *Applied Surface Science* (305) 642-649.
72. Liu, Z., Li, J., Hao, J. (2010). Selective Catalytic reduction of NO_x with propene over SnO₂/Al₂O₃ catalyst. *Chemical engineering Journal*. 165 (2), 420-425.

73. Lü Q., Dong, X., Zhu, Z., Dong, Y. (2014). Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite. *Journal of hazardous materials.* (273) 136-145.
74. Manninko, M., Skoglundh, M., Harelind, I.H. (2012). Selective Catalytic reduction of NO_x with methanol over supported silver catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental.* 119-120, p.p. 256-266.
75. Martinez, E., Díaz de Mera, Y. Contaminación atmosférica. 2004. Primera edición. Publicado por la Universidad de Castilla-La Mancha. Murcia, España.
76. Marinoni, N., D'alesio, D., Diella, V., Pavese, A., Francescon, F. (2013). Effects of soda-lime-silica waste glass on mullite formation kinetics and micro-structures development in vitreous ceramics. *Journal of environmental management.* (124) 100-107.
77. Meng, B., Peng, J. (2013) Effects of in situ synthesized mullite whiskers on flexural strength and fracture toughness of corundum-mullite refractory materials. *Ceramics International* (39). 1525-1531.
78. Metcalf and Eddy, Inc. Wastewater Engineering: Treatment and reuse. Fourth Edition. McGraw-Hill. 2003. New York, USA.
79. Metkar, P., Harold, M., Balakotaiah, V. (2012). Selective catalytic reduction of NO_x on combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts: Sequential and dual layer configurations. *Applied Catalysis B: Environmental.* (111-112) 67-80.
80. Ministerio del medio ambiente de Chile. Reporte 2005-2011, Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes. Disponible en: http://www.retc.cl/wp-content/uploads/2015/07/articles-57080_reporte_2005_2011.pdf
81. Mishra, H.K., Stanculescu, M., Charland, J.P., Kelly, J.P. (2008). Mesoporous titania–alumina mixed oxide: A preliminary study on synthesis and application in selective catalytic reduction of NO_x. *Applied Surface Science.* 254 (21), 7098-7103.
82. Morales Güeto, Juan. Tecnología de los materiales cerámicos. Primera Edición. 2005. Ediciones Día de Santos. Publicado por la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid. Madrid, España.
83. Morales P. A. A. (2005). Desarrollo de trampas para controlar la emisión de NO_x en automotores. México D.F. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
84. Morales P. A. A. (2013). Sistemas de inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua basados en nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón activado y zeolita. México D.F. Facultad de Ingeniería, UNAM.
85. Nanba T., Wada, K. I., Masukawa, S., Uchisawa, J., Obuchi, A. (2010). Enhancement of activity of Ir catalysts for selective catalytic reduction of NO with CO by physical mixing with SiO₂. *Applied Catalysis A: General* (380) 66-71.
86. Nakatsuji, T., Kunishige, M., Li, J., Hashimoto, M., Matsuzono, Y. (2013). Effect of CeO₂ addition into Pd/Zr–Pr mixed oxide on three-way catalysis and thermal durability. *Catalysis Communications.* (35) 88-94.
87. National Ambient Air Quality Standards publicado por la U.S. Environmental Protection Agency. Disponible en: <http://www3.epa.gov/ttn/naaqs/criteria.html>

88. Nguyen, D.L., Umbarkar, S., Dongare, M.K., Lancelot, C., Girardon, J.S., Dujardin, C. Granger P. (2012). Deposition–precipitation versus anionic-exchange Au/Al₂O₃ catalysts: A comparative investigation towards the selective reduction of NO_x. *Catalysis Communications*. (26). 225-230.
89. NMX-C-006-1976. Norma Mexicana. Publicada por la Dirección General de Normas el 25 de Febrero del 1976.
90. NOM-004-SEMARNAT-2002. Norma Oficial Mexicana. Protección Ambiental. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de agosto de 2003.
91. NOM-023-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud. Publicada en Diario Oficial de la Federación el 23 de diciembre de 1994.
92. NOM-041-SEMARNAT-2015. Norma Oficial Mexicana. Protección Ambiental. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 10 de junio del 2015.
93. NOM-042-SEMARNAT-2003. Norma Oficial Mexicana. Protección ambiental. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 7 de septiembre del 2005.
94. Nudelman, Norma. Química sustentable. Primera edición. 2004. Editorial UNL. Santa Fé, Argentina.
95. Oxford Dictionary of English. Tercera Edición. 2010. Publicado por Oxford University Press. Londres, UK.
96. Pan J., Pan J., Cheng X., Yan X., Lu Q., Zhang C. (2013). Synthesis of hierarchical porous silicon oxycarbide ceramics from preceramic polymer and wood biomass composites. *Journal of European Ceramic Society*. (34). 249-256.
97. Papavasiliou A., Tsetsekou A., Matsouka V., Konsolakis M., Yentekakis I. V. (2010). An investigation of the role of Zr and La dopants into Ce_{1-x-y}Zr_xLa_yO₈ enriched γ -Al₂O₃ TWC washcoats *Applied Catalysis A: General* (382). 73-84.
98. Park, S., Kim, M., Kim, E., Han, H., Seo, G. (2011). H₂-SCR of NO on Pt-MnO_x catalysts: Reaction path via NH₃ formation. *Applied Catalysis A: General*. (395) 120-128.
99. Patel, A., Shukla, P., Rufford, T. E., Rudolph, V., Zhu, Z. (2014). Selective catalytic reduction of NO with CO using different metal-oxides incorporated in MCM-41. *Chemical Engineering Journal* (255) 437-444.
100. Patel, A., Shukla, P., Rufford, T., Wang, S., Chen, J., Rudolph, V., Zhu Z. (2011). Catalytic reduction of NO by CO over copper-oxide supported mesoporous silica. *Applied Catalysis A: General* (409). 55-65.
101. Pérez-Hernández, R., Aguilar, F., Gómez-Cortés, A., Díaz, G. (2005). NO reduction with CH₄ or CO on Pt/ZrO₂-CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*. (107-108). 175-180.
102. Pieterse J.A.Z., Top H., Vollink F., Hoving K., van den Brink R.W., (2006) Selective catalytic reduction of NO_x in real exhaust gas of gas engines using unburned gas: Catalyst deactivation and advances toward long-term stability. *Chemical Engineering Journal*. (120). 17-23.
103. Pilate, P., Lardot, V., Cambier, F., Brochen, E. (2015). Contribution to the understanding of the high temperature behavior and of the compressive creep

- behavior of silica refractory materials. *Journal of the European Ceramic Society*. (35) 813-822.
104. Pilusa, T. J., Mollagee, M. M., Muzenda, E. (2012). Reduction of vehicle exhaust emissions from diesel engines using the whale concept filter. *Aerosol and Air Quality Research*. (12). 994-1006.
 105. Popovych, N., Kirienco, P., soloiev, S., Orlyk, S. (2012). Selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₅OH over Ag/Al₂O₃/cordierite: Effect of the surface concentration of silver. *Catalysis Today*. (191) 38-41.
 106. Putluru, S., Schill, L., Jensen, A., Siret, B., Tabaries, F., Fehrmann, R. (2015). Mn/TiO₂ and Mn-Fe/TiO₂ catalysts synthesized by deposition precipitation-promising for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*. (165) 628-635.
 107. Ramírez Zamora, R.M., Cerón Alfaro, O., Cabirol, N., Espejel Ayala, F., Duran Moreno, A. (2008). Valorization of drinking water treatment sludges as raw materials to produce concrete and mortar. *American Journal of Environmental Sciences* (4) 223-228.
 108. Rawlings, R.D., Wu, J.P., Boccaccini, A. R. (2006). Glass-ceramics: their production from wastes. A review. *Journal of Materials Science*. (41) 733-761.
 109. Reglamento (CE) No. 715/2007 publicado por la Unión Europea (UE) Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32007R0715&from=ES>
 110. Rico-Pérez, V., García-Cortés, J., Salinas-Martínez, C., Bueno-López, A. (2013) NO_x reduction to N₂ with commercial fuel in a real diesel engine exhaust using a dual bed of Pt/beta zeolite and RhO_x/ceria monolith catalysts. *Chemical Engineering Science* (104) 557-564.
 111. Rodríguez Montes, J., Castro Martínez, L., del Real Romero, J. C. *Procesos industriales para materiales no metálicos*. Segunda Edición. 2009. Editorial Vision Net. Madrid, España.
 112. Sadykov, V., Kuznetsova, T., Doronin, V., Bunina, R., Alikina, G., Batuev, L., Matyshak, V., Rozovskii, A., Tretyakov, V., Burdeynaya, T., Lunin, V., Ross, J. (2006) NO_x SCR by decane and propylene on Pt + Cu/Zr-pillared clays in realistic feeds: Performance and mechanistic features versus structural specificity of nanosized zirconia pillars. *Catalysis Today*. (114) 13-22.
 113. Santana, L., Gomes, J., Neves, G., Lira, H., Menezes R., Segadães, A. (2014). Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters. *Applied Clay Science*. (87) 28-33.
 114. Scheffler, M., Colombo P. *Cellular ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. First Edition. Wiley-VCH. 2005. Weinheim, Germany.
 115. Scheinbaum, C. (2015). Propuesta de políticas para mejorar la calidad del aire y reducir emisiones de gases de efecto invernadero en la ZMVM. Publicado por el Instituto de Ingeniería, UNAM. México, D.F.

116. Schuricht, F., Reschetilowski, W. (2012). Simultaneous selective catalytic reduction (SCR) of NO_x and N₂O over Ag/ZSM-5 – Catalytic studies and mechanistic implications. *Microporous and Mesoporous Materials*. (164) 135-144.
117. Secretaría del medio ambiente del distrito federal (2012). Inventario de emisiones de la zona metropolitana del valle de México – contaminantes criterio 2010. Primera edición. México, D.F., editado por secretaria del medio ambiente del distrito federal.
118. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Subsistema del Inventario Nacional de Emisiones a la Atmósfera (SINEA). (2008). Inventario Nacional de Emisiones a la Atmósfera.
119. Seinfeld H. J. Contaminación Atmosférica: Fundamentos físicos y químicos. Tercera edición. Mc-Graw-Hill. 2006. New York, U.S.A.
120. Shen, M., Song, L., Wang, J., Wang X. (2012). Improved palladium only three-way catalysts using phosphorous modified alumina support. *Catalysis Communications* (22) 28-33
121. Shi, C., Cheng, M., Qu, Z., Bao, X. (2004). Investigation on the catalytic roles of silver species in the selective catalytic reduction of NO_x with methane. *Applied Catalysis B: Environmental*. (51) 171-181.
122. Shu, Y., Aikebaier, T., Quan, X., Chen, S., Yu, H. (2014). Selective catalytic reaction of NO_x with NH₃ over Ce-Fe/TiO₂-loaded wire-mesh honeycomb: Resistance to SO₂ poisoning. *Applied Catalysis B: Environmental*. (150-151) 630-635.
123. Sierra-Pereira, C., Urquieta-González, E. (2014). Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam. *Fuel* (118) 137-147.
124. Skalska K., Miller J. S. (2010). Trends in NO_x abatement: A review. *Science of the total environment* (408) 3976-3989.
125. Sultana, A., Sasaki, M., Suzuki, K., Hamada, H. (2013). Tuning the NO_x conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH₃-SCR. *Catalysis Communications*. (41) 21-25.
126. Sutcu M., Akkurt S. (2010). Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics. *Journal of European Ceramic Society* (30) 1785-1793.
127. Tilley R. J. D. *Understanding solids: the science of materials*. Primera edición. 2004. John Wiley & Sons. West Sussex, Inglaterra.
128. Touloumi G., Katsouyanni K., Zmirou D., Schwartz J., Spix C., Ponce de León A., Tobias A., Quennel P., Rabczenko D., Bacharova L., Bisanti L., Vonk J. M., Ponka A. (1997). Short-term effects of ambient oxidant exposure on mortality: A combined analysis within the APHEA project. *American Journal of Epidemiology*. (146) 177-185.
129. Twigg V. M. (2011). Catalytic control of emissions from cars. *Catalysis today* (163) 33-41.

130. The European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR). Disponible en: <http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx>
131. Theinnoi, K., Tsolakis, A., Sitshebo, S., Cracknell, F. R., Clark, H. R. (2010). Fuels combustion effects on a passive mode silver/alumina HC-SCR catalyst activity in reducing NO_x. *Chemical Engineering Journal* (158) 468-473.
132. U.S. Environmental Protection Agency. Boletín técnico. Óxidos de nitrógeno (NO_x) ¿Por qué y cómo se controlan? Publicado por U.S. EPA. Noviembre de 1999. Disponible en: http://www3.epa.gov/ttnatc1/cica/other7_s.html
133. U.S. Environmental Protection Agency. <http://www3.epa.gov/airquality/nitrogenoxides/> Año de consulta: 2013.
134. U.S. Environmental Protection Agency. Tier 1. Disponible en: <http://www3.epa.gov/otaq/standards/light-duty/tiers0-1-ldstds.htm>
135. U.S. Environmental Protection Agency. Tier 2. Disponible en: <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2000-02-10/pdf/00-19.pdf>
136. Valanidou, L., Theologides, Christodoulos., Zorpas, A., Savva, P., Costa, C. (2011). A novel highly selective and stable Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ catalyst for the low-temperature ethanol-SCR of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*. 107 (1-2) 164-176.
137. Valencia, M., Lopez, E., Andrade, S., Iris, M.L., Rico-Perez, V., Salinas, C., Bueno, A. (2013). Proof of concept of the SCR of NO_x in a real diesel engine exhaust using commercial diesel fuel and a full size Pt/beta zeolite/honeycomb monolith. *Catalysis Communications* (46) 86-89.
138. Vermisoglou, E. C., Romanos, G. E., Karanikolos, G. N., Kanellopoulos, N. K. (2011). Catalytic NO_x removal by single-wall carbon nanotube-supported Rh nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. (194). 144-155.
139. Vu D., Wang K.S., Nam B.X., Bac B.H., Chu T.C. (2011). Preparation of humidity-controlling porous ceramics from volcanic ash and waste glass. *Ceramics International* (37) 2845-2853.
140. Vu, D., Wang, K., Chen, J., Nam, B., Bac, B. (2012). Glass-ceramic from mixtures of bottom ash and fly ash. *Waste management*. (32) 2306-2314.
141. Wang, J., Shen, M., Wang, J., Gao, J., Ma, J., Liu, S. (2012). Steam effects over Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂-Al₂O₃ three-way catalyst. *Journal of Rare Earths*. (30) 748-752.
142. Wang, Y., Zhu, A., Zhang, Y., Au, C., Yang, X., Shi, C. (2008). Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO₂ catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O₂ reaction *Applied Catalysis B: Environmental*. (81) 141-149.
143. Yan Y., Yu, Y., He, H., Zhao, J. (2012). Intimate contact of enolic species with silver sites benefits the SCR of NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*. (293) 13-26.
144. Yao, X., Xiong, Y., Sun, J., Gao, F., Deng, Y., Tang, C., Dong, L. (2014). Influence of MnO₂ modification methods on the catalytic performance of CuO/CeO₂ for NO reduction by CO. *Journal of Rare Earths*. (32). 131-139.

145. Yang, T., Bi, H., Cheng, X. (2011). Effects of O₂, CO₂ and H₂O on NO_x adsorption and selective catalytic reduction over Fe/ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*. (102) 163-171.
146. Zandaryaa, S., Buekens, A. (2005). Pollution control technologies Vol. II – control of nitrogen oxides. Encyclopedia of life support systems. Patrocinado por UNESCO. EOLSS publishers, Oxford, UK. Disponible en: <http://www.eolss.net>
147. Zhang, C., He, H., Shuai, S., Wang, J. (2007). Catalytic performance of Ag/Al₂O₃-C₂H₅OH-Cu/Al₂O₃ system for the removal of NO_x from diesel engine exhaust.
148. Zhang, T., Liu, J., Wang, D., Zhao, Z., Wei, Y., Cheng, K., Jiang, G., Duan, A. (2014). Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over HZSM-5-supported Fe–Cu nanocomposite catalysts: The Fe–Cu bimetallic effect. *Applied Catalysis B: Environmental* (148-149) 520-531.
149. Zhao, B., Wang, Q., Li, G., Zhou, R. (2010). Effect of synthesis condition on properties of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ mixed oxides and its application in Pd-only three-way catalysts. *Journal of alloys and compounds*. (508) 500-506.

7. Anexos

ANEXO A: Normatividad mexicana, europea y norteamericana para emisiones de NOx por fuentes móviles

En México, el marco regulatorio de referencia en materia de contaminación de aire, son las Normas Oficiales Mexicanas (NOM's). Para la regulación de emisiones de gases contaminantes en fuentes móviles existen las NOM que establecen los límites permisibles para NOx en vehículos que utilicen gasolina, diésel, gas licuado de petróleo o combustibles alternativos.

Las Tablas A1, A2, A3, A4 muestran los límites permisibles de emisiones de NOx para diferentes tipos de vehículos que utilicen gasolina, diésel, gas L.P. y gas natural de las NOM 041 y 042. En el caso de la NOM-041-SEMARNAT-2006, hace referencia a los vehículos en circulación y para el caso de la NOM-042-SEMARNAT-2003 aplica para la fabricación de vehículos automotores nuevos, tomando los límites como estándar de calidad para su comercialización.

La NOM-042-SEMARNAT-2003 define la siguiente nomenclatura:

- Año 1: Año calendario en el cual se apliquen los límites máximos permisibles del estándar "C", el cual será al momento en el que el instrumento normativo correspondiente establezca la plena disponibilidad en el territorio nacional de gasolina con un contenido promedio de azufre de 30 ppm y un máximo de 80 ppm y de diesel de 10 ppm máximo de contenido de azufre, respectivamente. La aplicación de estos límites máximos permisibles no será menor a 18 meses a partir de la publicación en el Diario Oficial de la Federación del instrumento normativo que establezca la disponibilidad de combustible con la calidad anteriormente señalada.
- Vehículo de pasajeros (VP): Automóvil, o su derivado, excepto el vehículo de uso múltiple o utilitario y remolque, diseñado para el transporte de hasta 10 personas.
- Camiones ligeros (CL1): Camiones ligeros (grupo uno) cuyo peso bruto vehicular es de hasta 2,722 kg y con peso de prueba (PP) de hasta 1,701 kg.
- Camiones ligeros (CL2): Camiones ligeros (grupo dos) cuyo peso bruto vehicular es de hasta 2,722 kg y con peso de prueba (PP) mayor de 1,701 y hasta 2,608 kg.
- Camiones ligeros (CL3): Camiones ligeros (grupo tres) cuyo peso bruto vehicular es mayor de 2,722 y hasta 3,857 kg y con peso de prueba (PP1) de hasta 2,608 kg.
- Camiones ligeros (CL4): Camiones ligeros (grupo 4) cuyo peso bruto vehicular es mayor de 2,722 y hasta 3,857 kg y con peso de prueba (PP1) mayor de 2 608 y hasta 3,857 kg.
- Vehículo de uso múltiple o utilitario (VU): Vehículo automotor diseñado para el transporte de personas y/o productos, con o sin chasis o con equipo especial para

operar ocasionalmente fuera del camino. Para efectos de prueba se clasificarán igual que los camiones ligeros.

- Camión ligero clase 1 (CL) Vehículo utilitario clase 1 (VU): Camión ligero, vehículo utilitario cuya masa de referencia es hasta 1,305 kg.
- Camión ligero clase 2 (CL) / Vehículo utilitario Clase 2 (VU): Camión ligero, Vehículo utilitario cuya masa de referencia es mayor a 1,305 kg y hasta 1,760 kg.
- Camión ligero clase 3 (CL) / Vehículo utilitario clase 3 (VU): Camión ligero, Vehículo utilitario cuya masa de referencia es mayor a 1,760 kg.
- Estándar de durabilidad: El kilometraje al cual un vehículo debe mantener emisiones iguales o inferiores a los límites establecidos cuando es nuevo.
- Estándar A. Límites máximos permisibles para vehículos año modelo 2004 y hasta 2009
- Estándar B. Límites máximos permisibles para vehículos año modelo 2007 y hasta “Año 3”
- Estándar C. Límites máximos permisibles aplicables a partir del “Año 1” y posteriores.

Año 3 no viene definido en la NOM

Las Tablas con los límites permisibles de emisión de contaminantes (NOx) para vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible se muestran a continuación:

Tabla A1. Límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, oxígeno, óxido de nitrógeno, límites mínimos y máximos de dilución y lambda (relación aire-combustible) proveniente del escape de los vehículos de pasajeros que usan gasolina como combustible en función de año-modelo establecidos en la NOM-041-SEMARNAT-2015.

Año-modelo vehículo	NOx (ppm)
1990 y anteriores (VP)	2500
1991 y posteriores (VP)	1500
1993 y anteriores (CL1, CL2, CL3, CL4)	2500

1994 y posteriores (CL1, CL2, CL3, CL4)	1500
---	------

Tabla A2. Límites máximos permisibles de emisión para vehículos que utilizan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel con un estándar de durabilidad a 80,000 km (NOM-042-SEMARNAT-2003)

Estándar	Clase	NOx (g/km)		
		Gasolina, L.P., natural	Gas Gas	Diesel
A	VP	0.25		0,62
	CL1 y VU			
	CL2 y VU	0.44		0.62
	CL3 y VU			
	CL4 y VU	0.68		0.95
B	VP	0.249		
	CL1 y VU			
	CL2 y VU			
	CL3 y VU			
	CL4 y VU			
C	VP	0.068		
	CL1 y VU			
	CL2 y VU			
	CL3 y VU	0.124		
	CL4 y VU			

Tabla A3. Límites máximos permisibles de emisión para vehículos que utilizan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel con un estándar de durabilidad a 100,000 km (NOM-042-SEMARNAT-2003)

Estándar	Clase	NOx g/km	
		Gasolina, gas L.P., gas natural	Diésel
B	VP	0.1	0.5
	CL y VU clase 1		
	CL y VU clase 2	0.125	0.65
	CL y VU clase 3	0.137	0.78
C	VP	0.08	0.25
	CL y VU clase 1		
	CL y VU clase 2	0.1	0.33
	CL y VU clase 3	0.11	0.39

Tabla A4. Límites máximos permisibles para emisiones de NOx en vehículos que usan diésel como combustible de un peso mayor a 3857 kg.

Estándar	NOx (g/kWh)
A	5
B	3.5

La directiva 96/69/CE de la unión europea es la que regula los límites de contaminación atmosférica debidos a fuentes móviles en ese continente. En esta legislación, los valores límites de NOx son clasificados dependiendo de la categoría y clase a la que pertenezca el vehículo automotor.

En la categoría M se incluyen los vehículos motorizados de al menos cuatro ruedas destinados al transporte de pasajeros. En la categoría N se encuentran los vehículos diseñados para el transporte de mercancías. Se agrupan por tamaños e incluyen camiones y camioneta que se dividen clase I (≤ 1250 kg), clase II (1250-1700 kg), clase III (> 1700 kg).

En la Tabla A5 se muestran los valores máximos permisibles para cada categoría de vehículo.

Tabla A5. Límites máximos permisibles de NOx en la atmósfera según la directiva 96/69/CE de la unión europea

Categoría/clase del vehículo	Valores límite masa de hidrocarburo y NOx (g/km)		
	Gasolina	Diesel	Diesel (vehículos 1999 y anteriores)
M	0.5	0.7	0.9
N (I)	0.5	0.7	0.9
N (II)	0.6	1	1.3
N (III)	0.7	1.2	1.6

La EPA tiene como referencia de legislación para definir límites de emisiones de contaminantes por fuentes móviles los estándares Tier 1 y Tier 2.

La normatividad Tier 1 se aplica para todos los nuevos vehículos ligeros. En este estándar se establece una diferencia en los límites de emisión para los vehículos a diesel y los vehículos a gasolina, las cuales son medidas a través del Método de Prueba Federal (FTP 75) y se expresan en gramos de contaminante por milla (g/milla).

Estos estándares de emisión aplican a una vida útil del vehículo de 100,000 millas, y los valores límites de emisión de NOx son mostrados en la Tabla A6. Mediante los cálculos publicados por Pilusa et al., 2012, se convirtieron los valores de g/milla a g/km para poder hacer una comparación representativa con la normatividad mexicana y europea.

Tabla A6. Límites máximos permisibles de NOx en la atmósfera en g/milla según la Tier 1 de la EPA

Categoría	80,450 km/5 años		193,080 km/10 años	
	NOx (g/km)		NOx (g/km)	
	Diesel	Gasolina	Diesel	Gasolina
Vehículos de pasajeros	0.621	0.25	0.77	0.6
Vehículos con peso <3,750 lbs	0.621	0.25	0.77	0.6
Vehículos con peso > 3,750 lbs	-	0.434	0.6	0.6
Vehículos con peso < 5750 lbs	-	0.434	0.6	0.6
Vehículos con peso >5750 lbs	-	0.683	0.95	0.95

La normatividad Tier 2 (Tabla A7) es más estricta con respecto a la Tier 1 en términos de restricciones a las emisiones de contaminantes, con el fin de generar nuevos requisitos para la calidad del combustible y requiriendo combustibles cada vez más limpios. Dado que propone límites numéricos de emisión más rigurosos, de esta manera la aplicabilidad de los estándares se ha ampliado para cubrir algunas categorías de vehículos pesados. Aplica para todos los vehículos que fueron cubiertos por Tier 1 y, además, a los vehículos entre 8,500 y 10,000 libras sin importar el combustible que utilizan, es decir, los vehículos a gasolina, diesel, o aquellos que utilizan combustibles alternativos deben cumplir los mismos estándares.

Tabla A7. Límites máximos permisibles de NOx en la atmósfera en g/km según la Tier 2 de la EPA

Cantidad de compartimientos	80,450 kilómetros	193,080 kilómetros
	NOx (g/km)	NOx (g/km)
Vehículos entre 8,500 y 10,000 lbs	-	0.9
10	0.248	0.37
9	0.124	0.186
8	0.086	0.124
7	0.068	0.093
6	0.050	0.0621
5	0.031	0.0434
4	-	0.0248
3	-	0.0186
2	-	0.0124
1	-	0

Bajo la misma línea de regulación de contaminantes, la EPA ha establecido otro proyecto de vehículos de bajas emisiones (LEV, por sus siglas en inglés). Donde una gran cantidad de empresas norteamericanas se ha de dedicado a producir vehículos con importantes controles de contaminación atmosférica, lo cual se ve reflejado en reducciones significativas de óxidos de nitrógeno, benceno, formaldehído y acetaldehído, considerados como compuestos carcinogénicos.

ANEXO B. Técnicas analíticas para caracterización del vitrocerámico celular base arcilla-lodo y para el catalizador de hierro soportado (por Curia, 2010)

Área superficial (BET)

El conocimiento del área superficial de un catalizador representa información de gran relevancia; promueve la eficiencia en la actividad catalítica ya que entre mayor sea el valor del parámetro, la superficie de contacto del gas con el sólido será mayor y promoverá de mejor manera la reacción química.

El método BET (Brunauer, Emmet, Teller) es el método más utilizado para determinar el parámetro mencionado. Se basa en el cálculo del área ocupada por las moléculas presentes en la monocapa formada en la superficie del sólido. Este fenómeno de fisisorción se da al ponerse en contacto un gas inerte (generalmente N₂) con el sólido desgasificado. Al hacerlo, se produce un equilibrio dinámico entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, dependiente de las condiciones de presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión pueden ser graficadas en una isoterma de adsorción. Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P_0} \quad (B.1)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mm Hg y 273 K) a una presión parcial P del adsorbato, P₀ es la presión de saturación del N₂ a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m * A * N}{M} \quad (B.2)$$

Difracción de rayos X

Difracción de rayos X proporciona de manera eficiente la identificación de estructuras cristalinas, basados en el hecho de que cada compuesto cristalino presenta un difractograma característico.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el objeto de estudio, la interacción que se da entre la señal eléctrica de la radiación con los electrones del compuesto en el que incide dan lugar a que la señal se disperse. Ésto da lugar a interferencias (constructivas o destructivas) entre los rayos dispersados dando como resultado la difracción

que genera un patrón de intensidades que se interpreta mediante la ubicación de los átomos en el cristal según la ley de Bragg, la cual postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada, penetra en la segunda capa de átomos donde de la misma manera una fracción del haz se dispersa, este proceso continua hasta una profundidad aproximada de 1000 nm. El efecto acumulativo de la dispersión producida es la difracción del haz. En la siguiente figura se presenta un esquema de la interacción del haz de rayos x sobre la materia en la que incide:

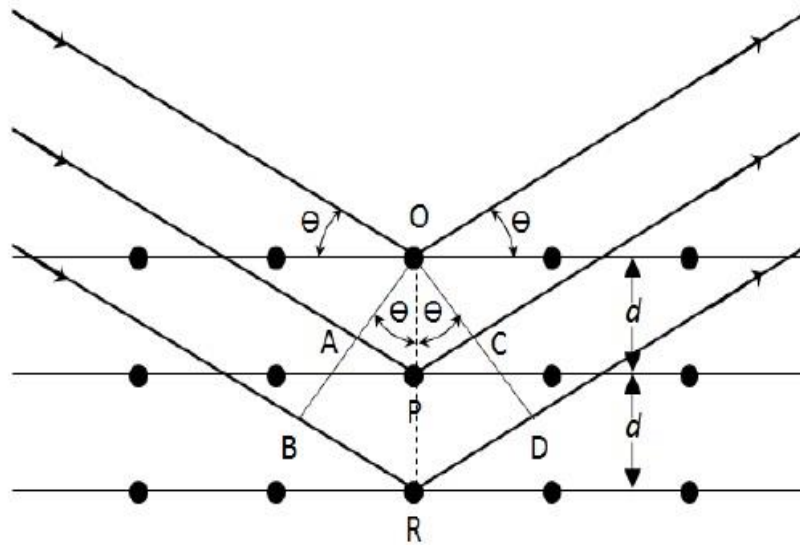


Figura B1. Interacción entre el haz de rayos X y la materia (Curia, 2010)

Para alcanzar las condiciones y se de una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ sobre la superficie del cristal se debe satisfacer la siguiente igualdad:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}\theta \quad (B.3)$$

Donde:

n = Número entero que representa el orden de difracción

λ = Longitud de onda del haz incidente

d = distancia interplanar del cristal

Los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la ecuación:

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (B.4)$$

Para el resto de los ángulos, tienen lugar las interferencias destructivas.

Las fases cristalinas presentes en la muestra se identifican con base en los patrones de difracción en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powders Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data).

Microscopía Electrónica de Barrido

La capacidad de caracterizar materiales en escalas nanométricas y micrométricas, la obtención de imágenes tridimensionales de superficies en un amplio rango de materiales a muy altas magnificaciones, entre otros usos hacen de ésta técnica de gran utilidad para la caracterización de catalizadores. Mediante esta técnica, será posible visualizar de manera cualitativa el grado de dispersión del agente activo sobre el soporte. Las imágenes que recogeremos de ésta técnica también nos permitirán identificar la topografía de nuestro material. El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces.

En el equipo se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de manera que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Dependiendo del tipo de imagen que se requiera se utilizará el detector más conveniente para la caracterización. Si se desea una imagen tridimensional, de alta resolución, se utilizará un detector de electrones secundarios (SE). Para imágenes en las que se necesiten revelar diferencias de composiciones químicas, el detector a utilizar será el de electrones retrodispersados, ya que éste revela las características por diferencias de contraste en las imágenes recogidas. Con el detector de electrones retrodispersados las imágenes pierden resolución en comparación con las de SE.

Para el análisis químico elemental de las muestras, se utilizan espectros de rayos X que son grabados en espectrómetros de dispersión de longitudes de onda (WDS) o en espectrómetros de dispersión de energía (EDS). En los primeros, los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa magnitud. En EDS el detector genera un pulso de carga proporcional a la energía del rayo X. Este pulso se convierte en voltaje y la señal se amplifica a través de un transistor, se aísla de otros pulsos, se vuelve a amplificar y se identifica electrónicamente como proveniente de un rayo X con una energía específica. La señal digitalizada se almacena en un canal asignado a esa energía en el analizador multicanal.

Las muestras destinadas al análisis han de cumplir dos condiciones: deben estar secas y ser conductoras. El proceso de secado debe mantener las características del material para que no

se presenten interferencias en el análisis. La muestra necesita recubrirse después con un material que la haga conductora y permita su observación en el microscopio.

Para la caracterización del catalizador se utilizará un microscopio JEOL JSM-7600F que cuenta con 2 detectores de electrones dispersados, 2 detectores de electrones secundarios, y 1 detector EDS y para realizar análisis químico elemental.

Reducción a temperatura programada

Al utilizar esta técnica, el análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de las mismas, obtención de cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte. Tiene su base en la medición de consumos de un agente reductor presente en la reducción de especies oxidadas presentes en el soporte.

La técnica consiste en someter el catalizador a un aumento de temperatura controlada mientras una mezcla de gas reductor fluye a través de él, por lo general se utiliza el hidrógeno como gas reductor mezclado con un gas inerte como el Argón que funciona como acarreador. En el instante en el que se alcance una temperatura necesaria para que alguna de las especies presentes en el soporte comience a reducirse, se producirá un consumo de hidrógeno que será medido por un detector de conductividad térmica (TCD) y será registrado en forma de “picos” que indicarán un máximo en el perfil de TPR. Cada máximo obtenido es asociado a un proceso de reducción de una especie.

Espectroscopia por absorción atómica

Por medio de ésta técnica, podremos conocer con certeza la concentración de agente activo en el soporte. El fundamento de éste método se basa en la aspiración y atomización de una muestra a través de una llama; Un monocromador dirige un rayo de luz a través de la llama y sobre un detector se mide la cantidad de luz absorbida. Como la longitud de onda del rayo de luz es característica para cada metal a determinar, la energía luminosa absorbida por la llama es una medida de la concentración del metal en la muestra. La atomización de la solución sobre una llama permite eliminar sustancias interferentes que podrían acompañar los iones que se quieren analizar.

Inicialmente se hace pasar el rayo de la luz a través de la llama sin muestra y luego con muestra. Como la absorción de luz es proporcional a la concentración del metal, la disminución en intensidad observada por el aparato permite medir la concentración del metal en la muestra ya sea directamente o por comparación con curvas de calibración preparadas con anterioridad.

ANEXO C. Métodos de producción de vitrocerámicos (Rawlings *et al.*, 2006)

Método convencional (dos etapas)

El método consiste en las dos etapas mencionadas anteriormente: una etapa de baja temperatura en la que la nucleación se lleva a cabo y una segunda etapa de alta temperatura en la que comienza el crecimiento de cristales a través de la interfase vidrio-cristal.

El vidrio precursor debe ser conformado antes de su cristalización por cualquiera de los métodos convencionales. La producción del precursor y los posteriores tratamientos térmicos hacen de este proceso una alternativa cara para la producción de vitrocerámicos.

Método convencional modificado (una etapa)

La razón del tratamiento de dos etapas en el método convencional se debe al empalme tan limitado entre las curvas de nucleación y de crecimiento de cristales como es posible ver en la Figura C1, donde las temperaturas de nucleación y de crecimiento de cristal se encuentran alejadas. Si el solapamiento se vuelve más estrecho entre ambas etapas, es decir, empalmar las temperaturas de nucleación y crecimiento (Figura C2), el proceso de desvitrificación puede realizarse en una sola etapa.

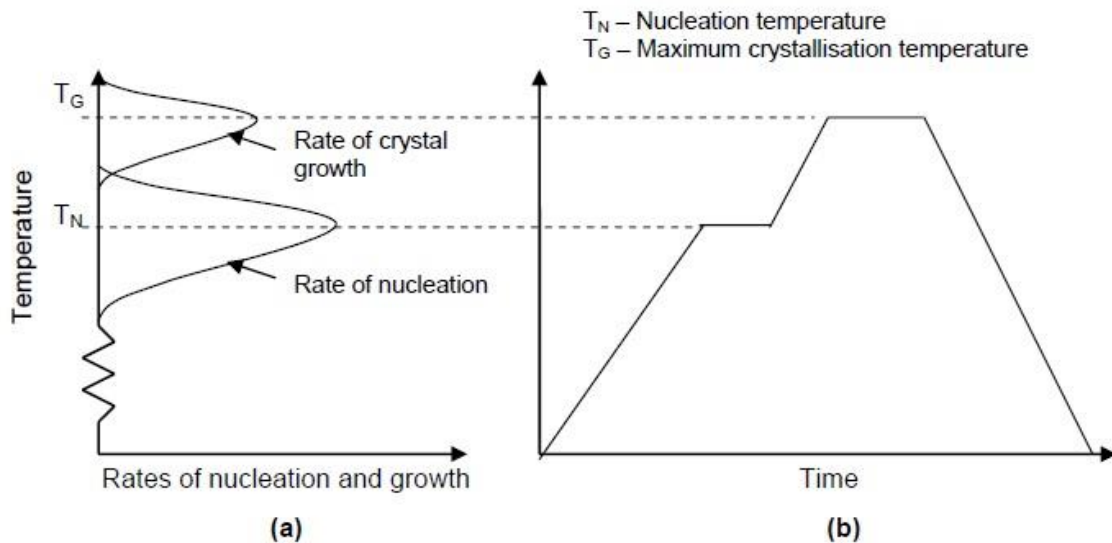


Figura C1. Diagrama de temperaturas de nucleación y crecimiento de cristales para el método convencional de producción de vitrocerámicos (Rawlings *et al.*, 2006)

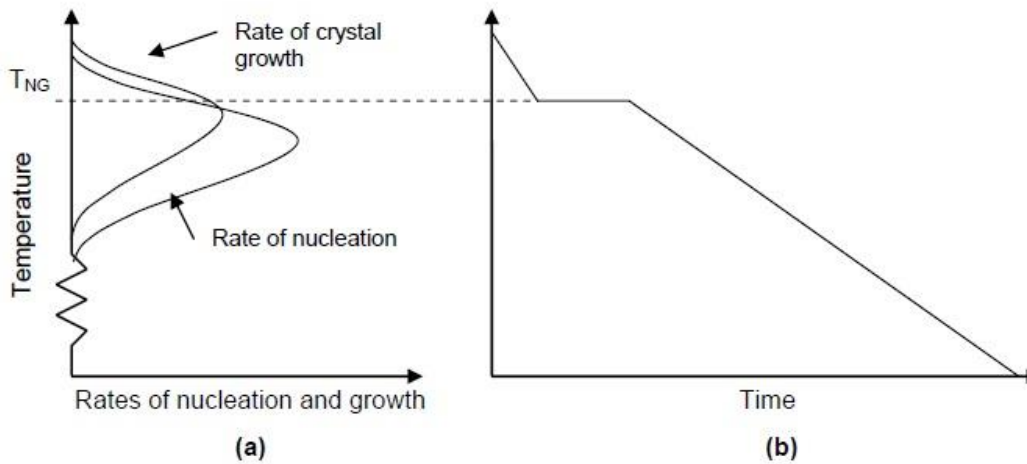
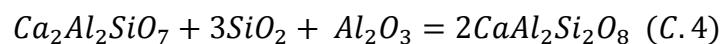
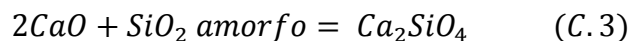
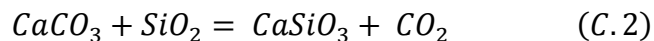
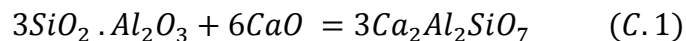


Figura C2. Diagrama de temperaturas de nucleación y crecimiento de cristales para método convencional modificado (Rawlings *et al.*, 2006)

Método petrúrgico

Este método consiste en calentar el precursor sólido hasta su punto de fusión para después llevar a cabo un enfriamiento controlado y muy lento que es donde las etapas de nucleación y crecimiento de cristales se llevarán a cabo.

Las fases que se encontrarán en los productos finales están determinadas por la concentración y composición de las materias primas utilizadas para la elaboración. Un ejemplo de lo anterior es el estudio de Vu *et al.*, (2012). Donde sus materias primas son una combinación de cenizas volantes y de fondos de una planta de incineración de residuos donde los compuestos principales en el residuo eran SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , y Al_2O_3 . Las reacciones propuestas para este trabajo son las de formación de gehlenita (C.1), wollastonita (C.2), larnita (C.3) y anortita (C.4) como se muestra a continuación:



El estudio también asegura que el método petrúrgico representa un alternativa más económica en la producción de vitrocerámicos comparándola con el método convencional de dos etapas (Vu *et al.*, 2012, Rawlings *et al.*, 2006).

Método de polvos

El proceso consiste en la formación de un polvo de vidrio precursor que mediante un tratamiento térmico sinteriza y da lugar al material vitrocerámico. Este método, sólo es utilizado si se tiene un beneficio puntual y que sólo bajo esa ruta de producción sea posible lograr características requeridas por el material.

La técnica de polvos facilita la producción de materiales vitrocerámicos reforzados debido al mezclado sólido de los polvos que permite añadir materiales que le conferirán al material características particulares. La sinterización alcanzada por estos productos se da en conjunto con la formación de la fase cristalina. Si la cristalización se da de manera muy rápida, ésta obstaculizará la sinterización lo que ocasionará la formación de porosidad en el producto.

Aunque estos materiales pueden ser producidos a base de materiales residuales industriales que contengan fases vítreas en su composición, no todos los vidrios funcionan como precursores para la fabricación de vitrocerámicos. Algunas estructuras son demasiado estables, lo que hace difícil su cristalización. Un ejemplo de ello es el vidrio de ventana común.

ANEXO D. Generalidades del tratamiento de lodos

Definición y clasificación

En México, la definición de estos residuos, se inscribe en el marco del término genérico de “lodos” establecido en la NOM-004-SEMARNAT-2002, relativa a lodos y biosólidos, especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes y disposición final. De acuerdo a esta norma un lodo es un sólido con un contenido variable de humedad, proveniente del desazolve, de los sistemas de alcantarillado, urbano o municipal, de las plantas potabilizadoras y de las plantas de tratamiento de aguas residuales, que no han sido sometidos a procesos de estabilización.

Como lo señala esta norma, una disposición inadecuada de estos sólidos, contribuye de manera importante a la contaminación de la atmósfera, de las aguas nacionales y de los suelos, afectando los ecosistemas del área donde se depositen.

Conforme a la concentración de metales pesados, patógenos, parásitos e indicadores bacteriológicos de contaminación, la NOM-004-SEMARNAT-2002 clasifica los lodos y biosólidos como tipo A, B ó C.

A continuación en la Tabla D1 se muestra la NOM-004-SEMARNAT-2002 para el aprovechamiento de biosólidos según su clasificación:

Tabla D1.- Clasificación de Lodos y Biosólidos de acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002. (SEMARNAT, 2003).

Tipo	Clase	Aprovechamiento
Excelente	A	<ul style="list-style-type: none"> • Usos urbanos con contacto público directo durante su aplicación • Los establecidos para clase B y C
Excelente o bueno	B	<ul style="list-style-type: none"> • Usos urbanos sin contacto público directo durante su aplicación • Los establecidos para clase C
Excelente o bueno	C	<ul style="list-style-type: none"> • Usos forestales • Mejoramiento de suelos • Usos agrícolas

Tipos de tratamiento (Metcalf y Eddy, 2003)

A continuación, se abordarán de manera general diversos tipos de tratamiento que se le da a los lodos y biosólidos para su reutilización o disposición final:

Estabilización alcalina: Un método para eliminar condiciones desfavorables en lodos es a través del uso de material alcalino para hacer del lodo inadecuado para la sobrevivencia de los microorganismos. En el proceso de estabilización con cal, ésta se le añade al lodo no tratado en cantidad suficiente para elevar el pH hasta 12 o mayor. El elevado valor de pH crea un ambiente que detiene o retrasa sustancialmente las reacciones microbianas que llevan a la producción de olores.

Digestión anaerobia: Es uno de los procesos más viejos para estabilización de sólidos y biosólidos. La digestión anaerobia involucra la descomposición de materia orgánica e inorgánica en ausencia de oxígeno. La mayor aplicación de este proceso se da en la estabilización de lodos concentrados producidos del tratamiento de agua residual industrial o municipal. Por el énfasis en la conservación de la energía y la obtención de algún beneficio de los biosólidos de las aguas residuales, la digestión anaerobia sigue siendo un proceso muy utilizado en la estabilización de lodos.

Compostaje: Es una alternativa rentable y ecológica para la estabilización de biosólidos de aguas residuales. Las estrictas regulaciones de contaminación del aire y de disposición de residuos sólidos, junto con la escasez prevista de los vertederos disponibles han acelerado el desarrollo del compostaje como una opción viable para el tratamiento de lodos.

El compostaje es un proceso en el cual la materia orgánica es sometida a degradación biológica hasta llegar a un producto final estable. Entre un 20 y un 30 por ciento de los sólidos volátiles son convertidos a dióxido de carbono y agua. Mientras la materia orgánica se descompone, el compostaje alcanza temperaturas en el rango de 50°C-70°C en las que los organismos patógenos son destruidos.

Deshidratación: muchas técnicas son usadas en equipos de deshidratación para la remoción de humedad. Algunas de estas técnicas se basan en la evaporación natural y percolación para deshidratar los sólidos. Los medios físicos de deshidratación incluyen filtración, compresión, separación centrífuga y compactación. La selección del dispositivo de deshidratación dependerá del tipo de lodo, características del producto deshidratado y del espacio en planta disponible.

Secado por calor: este método se basa en la aplicación de calor para evaporar el agua y reducir el contenido de humedad de los biosólidos por debajo de lo conseguido en los métodos de deshidratación. Los secadores se clasifican por su mecanismo de transferencia de calor; Estos pueden ser por conducción, convección, radiación o una combinación de dos mecanismos.

Incineración: Envuelve la total conversión de sólidos orgánicos a productos finales oxidados, mayormente CO₂, agua y cenizas. Las ventajas de este tratamiento de lodos es:

- Máxima reducción de volumen, por ende menos requerimientos para su disposición.
- Destrucción de organismos patógenos y compuestos tóxicos.
- Potencial de recuperación de energía

Y algunas desventajas incluyen:

- Altos costos operacionales

- Personal altamente capacitado para operar y dar mantenimiento a los equipos.
- Los residuos de la incineración tienen efectos ambientales adversos.
- La disposición de los residuos, ya que estos son clasificados como peligrosos.

ANEXO E. Casos de estudio de reducción catalítica selectiva y de convertidor catalítico de tres vías

Tabla E1. Casos de estudio de reducción catalítica selectiva bajo diferentes condiciones

Catalizador/soporte	Conversión	Alimentación	Referencia
Ag(4% m/m) /Al ₂ O ₃ /	100% a 350°C	NO: 800 ppm C ₂ H ₅ OH: 1565 ppm O ₂ : 10% vol H ₂ O: 10% vol N ₂ : gas de balance	Zhang <i>et al.</i> , (2006)
Ag(3.2% m/m)- Co(2% m/m)/Mordenita	95% a 450°C	NO: 1000 ppm C ₄ H ₁₀ : 500 ppm O ₂ : 2% vol H ₂ O: 2% vol	Aspromonte <i>et al.</i> , (2012)
Ag (3.8% m/m)/Al ₂ O ₃ /	85% entre 275°C-450°C	NO: 400 ppm C ₂ H ₅ OH: 800 ppm Diesel (simulación): dodecano: 82 ppm, m-xileno: 76 ppm O ₂ : 6% vol H ₂ O: 2.5% vol	Kim <i>et al.</i> , (2011)
Ag(2% m/m)/Al ₂ O ₃ /	~90% a 450°C	NO: 500 ppm Octano: 375 ppm O ₂ : 6% vol CO ₂ : 10% vol CO: 350 ppm H ₂ O: 12% vol He: gas de balance	Arve <i>et al.</i> , (2005)
Ag (2% m/m)/Al ₂ O ₃ /	No reportada	NO: 800 ppm Etanol: 1565 ppm H ₂ O: 10% vol O ₂ : 10% vol N ₂ : gas de balance	Yan <i>et al.</i> , (2012)
Ag(3-15% m/m)/H-ZSM-5	65% a 450°C	NO: 0.2% vol CH ₄ : 0.2% vol O ₂ : 10% vol He: gas de balance Flujo=50 mL/min	Shi <i>et al.</i> , (2004)*

Ag(2% m/m)/Al ₂ O ₃	85% a 400°C	NO: 0-1500 ppm Etanol: 0-2000 ppm O ₂ : 10% vol. H ₂ O: 5% vol.	Johnson <i>et al.</i> , (2012)
Ag(0.1% m/m)/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ -MgO	89% a 250°C	NO: 0.05% vol etanol: 0.1% vol O ₂ : 5% vol He: gas de balance	Valanidou <i>et al.</i> , (2011)
Ag(3.1 % m/m)/Al ₂ O ₃	90% a 400°C	NO: 200 ppm Etanol: 400 ppm Dodecano: 67 ppm O ₂ : 6% vol H ₂ O: 2.5% vol N ₂ : gas de balance	Kim <i>et al.</i> , (2011)
Ag-Al ₂ O ₃ (0.1-48 % m/m)/cordierita	100% entre 380-440°C	NO: 500 ppm Etanol: 0.2% vol O ₂ : 5% vol He: gas de balance	Popovych <i>et al.</i> , (2012).
Ag(4% m/m)/Al ₂ O ₃	~90% en el rango de 350-450°C	Condiciones de motor diésel rpm: 1726 Esfuerzo de torsión: 475 N-m NOx: 1500 ppm Temperatura de salida: 400°C	Dong <i>et al.</i> , (2008)
Ag(6% m/m)/H-ZSM5	54% a 420°C	NO: 1000 ppmv N ₂ O: 500 ppmv C ₃ H ₆ : 1000-3000 ppmv O ₂ : 2-11% vol	Schuricht <i>et al.</i> , (2012)
Ag(3.8% m/m)/Al ₂ O ₃	80% a 350°C	NO: 400 ppm Etanol: 400-1600 ppm O ₂ : 6% vol H ₂ O: 2.5% vol He: gas de balance	Kim <i>et al.</i> , (2012)
Mn-Fe(10% m/m-8% m/m)/USY	~80% a 300°C	Flujo total: 300 ml/min NO: 500 ppm	Lin <i>et al.</i> , (2010)

		NH ₃ : 500 ppm O ₂ : 3% vol H ₂ O: 10% vol SO ₂ : 100 ppm N ₂ : gas de balance GHSV: 36,000h ⁻¹	
Fe(5% m/m)-BEA	90% a 400°C	NO: 500 ppm NH ₃ : 500 ppm O ₂ : 10% vol H ₂ O: 5-6% vol He: Gas de balance GHSV: 300,000 h ⁻¹	Hoj <i>et al.</i> , (2009)
Fe(5% m/m)-ZSM-5	~70% a 350°C	NO: 600 ppm Propileno: 1200 ppm O ₂ : 1% vol N ₂ : gas de balance GHSV: 5000 h ⁻¹	Yang <i>et al.</i> , (2011)
Fe(2% m/m)-Cu(4% m/m)/ZSM-5	100% de 250°C a 400°C	Flujo total: 500 mL/min NO: 1000 ppm NH ₃ : 1000 ppm O ₂ : 3% vol N ₂ : Gas de balance GHSV: 45,000 h ⁻¹	Zhang <i>et al.</i> , (2013)
Mn(20% m/m)-Fe(40% m/m)/TiO ₂	100% a 225°C	NO: 1000 ppm NH ₃ : 1000 ppm O ₂ : 4% vol H ₂ O: 2.3% vol He: gas de balance	Putluru <i>et al.</i> , (2014)
Fe(10% m/m)/Al ₂ O ₃	95% a 650°C	NO: 1000 ppm CO: 4% vol O ₂ : 1% vol	Li <i>et al.</i> , (2014)
Pt (1% m/m)/ZSM-5	100% a 200°C	NO _x : 1000 ppm C ₃ H ₆ : 1500 ppm	García-Cortés <i>et al.</i> , 2000

		O ₂ : 5% vol He: gas de balance	
Pt (1% m/m)/ γ -Al ₂ O ₃	~60% a 300°C	NO _x : 400 ppm CH ₄ : 4000 ppm O ₂ : 3% vol	Kim <i>et al.</i> , 2012
Pt (1% m/m)/MnO _x	~64% a 100°C	NO _x : 480 ppm H ₂ : 0.8% vol O ₂ : 5% vol He: gas de balance	Park <i>et al.</i> , 2011
Pt (0.1% m/m) /MgO-CeO ₂ (50-50% m/m)	~100% a 150°C	NO: 0.1% vol H ₂ : 1% vol H ₂ O: 5% vol CO ₂ : 10% vol GHSV: 40,000 h ⁻¹ He: gas de balance	Costa <i>et al.</i> , 2007
Pt (1% m/m)/MCM-41	~90% a 150°C	NO: 1000 ppm H ₂ : 5000 ppm O ₂ : 6.7% vol GHSV: 80,000 h ⁻¹ He: gas de balance	Li <i>et al.</i> , 2010
Pt (1% m/m)/ β -zeolita	~20% y ~80% de selectividad a 300°C	NO: 100 ppm NO ₂ : 35 ppm CO: 120 ppm THC (CH ₄): 10 ppm H ₂ O: 10% vol O ₂ : 17.2% vol CO ₂ : 10% vol	Rico-Pérez <i>et al.</i> , 2013
Pt (0.3% m/m)-Cu(2% m/m)/Zr-arcillas	~100% a ~350°C	NO: 0.2% vol C ₃ H ₆ : 0.2% vol O ₂ : 2.5% vol SO ₂ : 200 ppm H ₂ O: 3% vol GHSV: 70,000 h ⁻¹	Sadykov <i>et al.</i> , 2006
Pt (2 % m/m)/silica mesoporosa	~100°C a 170°C	NO: 0.1% vol C ₃ H ₆ : 0.3% vol O ₂ : 14% vol He: gas de balance	Komatsu <i>et al.</i> , 2006

Tabla E2. Casos de estudio de convertidor catalítico de tres vías bajo diferentes condiciones

Fase activa/sopORTE	Condiciones de operación y medición	Conversión y selectividad	Referencia
Pt (0.5% m/m)/ γ -Al ₂ O ₃ Dopado con óxidos de cerio, zirconio y lantano.	NO: 0.1% vol CO: 0.7% vol C ₃ H ₆ : 0.1067% vol O ₂ : 0.78% vol He: gas de balance. GHSV: 50500 h ⁻¹	Conversión ~90% a 450°C Selectividad hacia N ₂ de ~95% a 450°C	Papavasilio <i>et al.</i> , (2009)
Pd (1% m/m)/Al ₂ O ₃ Dopado con Óxidos de cerio y zirconio.	NO: 0.121% vol NO ₂ : 0.034% vol C ₃ H ₆ : 0.067% vol C ₃ H ₈ : 0.033% vol CO: 0.748% vol O ₂ : 0.745% vol Ar: Gas de balance GHSV: 43,00h ⁻¹ A/F: 0.9, 0.92, 0.95, 0.98, 1, 1.04, 1.07, 1.10 y 1.15.	Conversión = 100% @ 400°C	Lin <i>et al.</i> , (2014)
Pd (0.64% m/m)/Ce _x Zr _y O ₂	CO ₂ : 10% vol CO: 0.4% vol C ₃ H ₆ : 900 ppm NO: 900 ppm O ₂ : 0.46% vol H ₂ O: 10% vol N ₂ : gas de balance GHSV: 125,000 h ⁻¹ A/F: 14.13	Conversión ~95% a ~400°C en catalizadores con añejamiento en condiciones reductoras.	González-Marcos <i>et al.</i> , (2011)
Pd (0.5% m/m)/Ce _x Zr _y O ₂	NO: 1000 ppm NO ₂ : 300 ppm C ₃ H ₆ : 670 ppm C ₃ H ₈ : 300 ppm CO: 7500 ppm O ₂ : 7450 ppm Ar: Gas de balance GHSV: 43,000 h ⁻¹	Conversión ~100% @ 270°C con la solución a pH = 9.5, añejamiento a 25°C y secado a 250°C.	Zhao <i>et al.</i> , (2010)
Pd(0.5% m/m)/Ce _x Zr _y O ₂ -Al ₂ O ₃	CO: 2% vol C ₃ H ₈ : 0.1% vol NO: 0.1% vol O ₂ : 1.5% vol CO ₂ : 12% vol	~95% a ~600°C con ambos catalizadores (fresh y aged)	Wang <i>et al.</i> , (2012)

	N ₂ : gas de balance GHSV: 50,000 h ⁻¹		
Pd(1.24%wt)/Al ₂ O ₃	CO: 1% vol C ₃ H ₆ : 500 ppm H ₂ : 0.3% vol NO: 500 ppm O ₂ : 1% vol CO ₂ : 10% vol H ₂ O: 10% vol GHSV: 100,000 h ⁻¹ Ar: gas de balance	Conversión = 70% a ~200°C	Kang <i>et al.</i> , (2012)
Pd(0.42% m/m)/Al ₂ O ₃	CO: 1% vol H ₂ : 0.3% vol NO: 500 ppm O ₂ : 1% vol CO ₂ : 10% vol H ₂ O: 10% vol Ar: Gas de balance GHSV: 100,000 h ⁻¹	55% a ~200°C Con tratamiento de añejamiento equivalente a 4000 millas.	Kang <i>et al.</i> , (2014)
Pd(1% m/m)/Al ₂ O ₃ Dopado con fósforo	Vapor: 7% vol CO: 1% vol C ₃ H ₆ : 0.05% vol NO: 0.1% vol O ₂ : 0.65% vol CO ₂ : 12% vol N ₂ : gas de balance	~100% a 400°C	Shen <i>et al.</i> , (2012)
Pd(2% m/m)/Zr-Pr dopado con óxido de cerio	NO: 500 ppm CO: 5000 ppm H ₂ : 1500 ppm C ₃ H ₆ : 1000 ppm O ₂ : 8000 ppm CO ₂ : 14% vol H ₂ O: 6% vol N ₂ : gas de balance	100% a 350°C Aging de 1000°C por 20 horas.	Nakatsuji <i>et al.</i> , (2013)

ANEXO F. Cromatogramas de reacción de reducción de NOx utilizando CO como agente reductor y estándares de certificación de gases utilizados en el procedimiento experimental

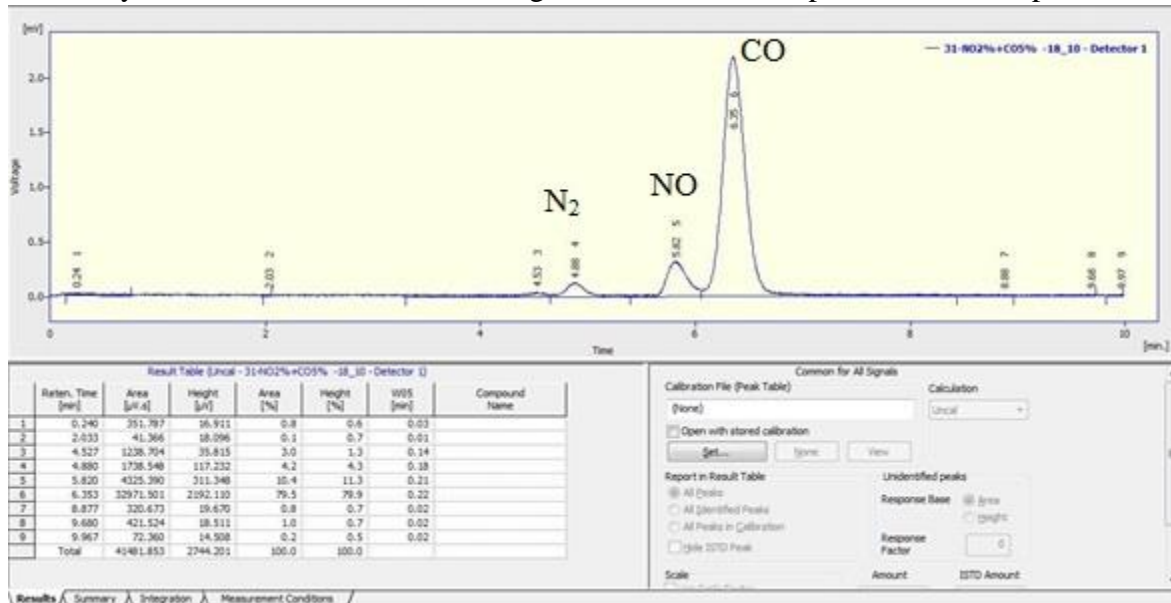


Figura F1. Cromatograma de corriente de gases sin catalizador (N₂: Tiempo de residencia = 4.8 min, área = 1738.5 µV.s, NO: Tiempo de residencia = 5.8 min, área = 4325.3 µV.s, CO: Tiempo de residencia = 6.35 min, área = 32971.5)

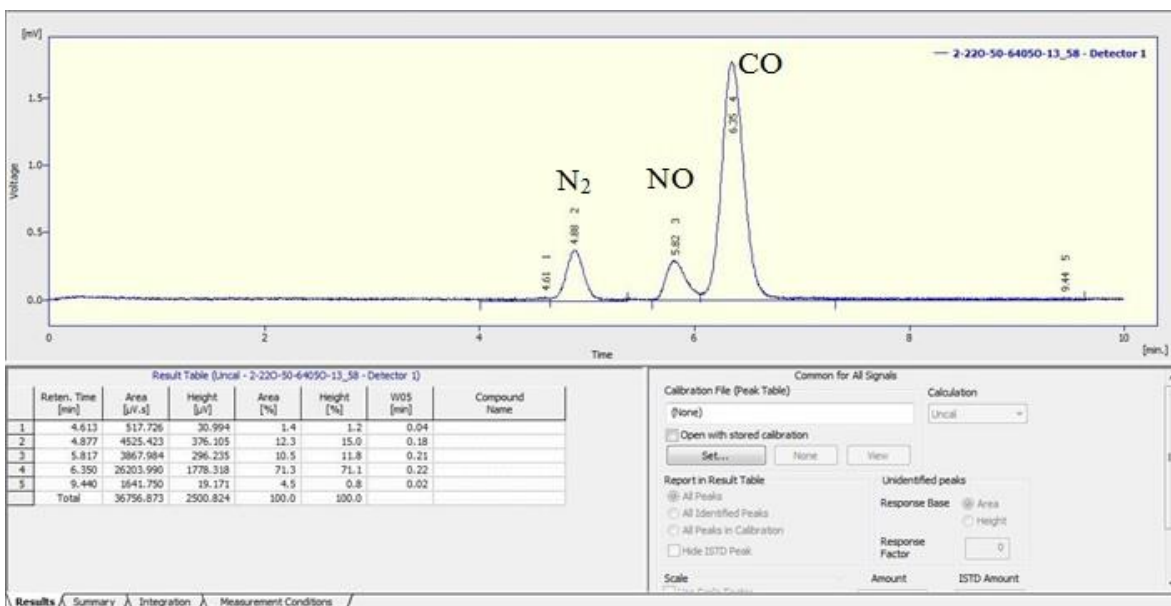


Figura F2. Cromatograma de corriente de gases con catalizador a un tiempo dado de reacción (N₂: Tiempo de residencia = 4.8 min, área = 4525.4 µV.s, NO: Tiempo de residencia = 5.8 min, área = 3867.9 µV.s, CO: Tiempo de residencia = 6.35 min, área = 26203.9 µV.s)

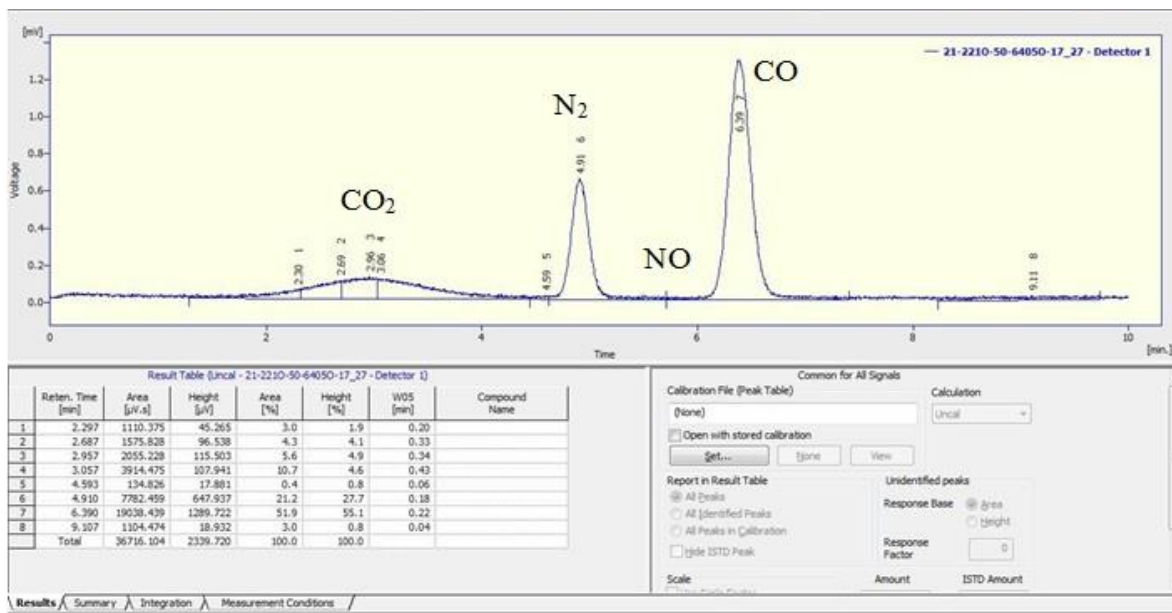


Figura F3. Cromatograma de corriente de gases con catalizador al tiempo final de reacción (N₂: Tiempo de residencia = 4.9 min, área = 7782.4 μV.s, NO: No detectado, CO: Tiempo de residencia = 6.39 min, área = 19038.4 μV.s)

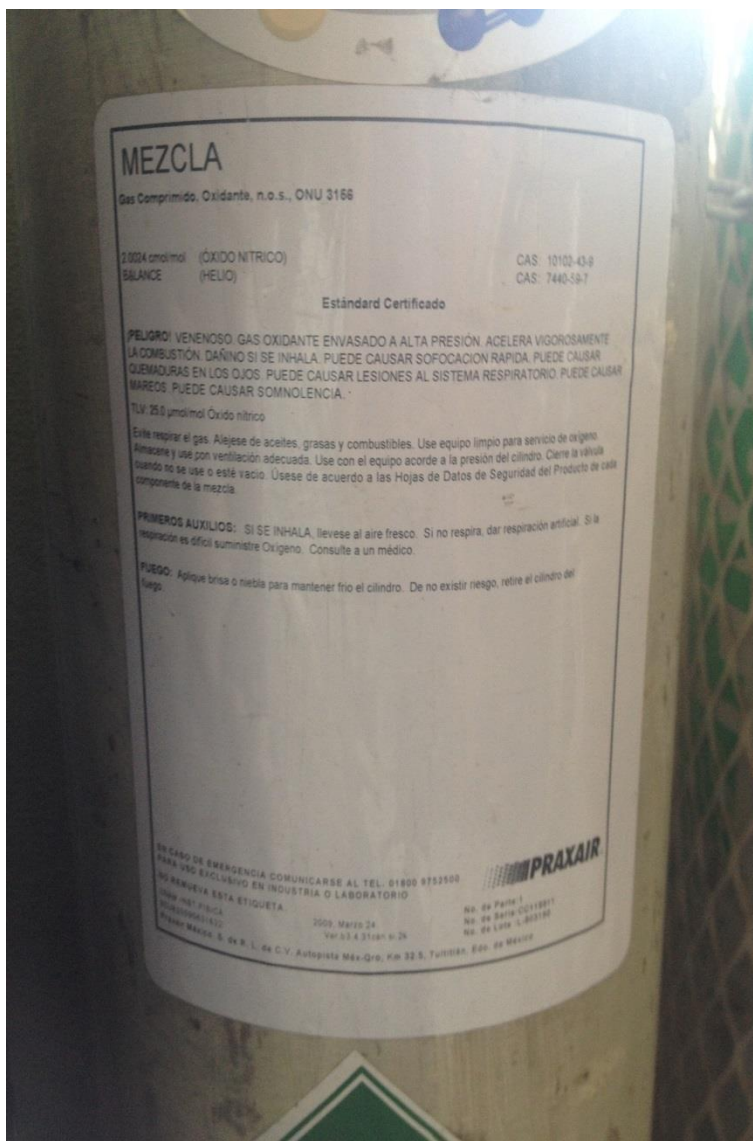


Figura F4. Estándar certificado para NO (2% vol) en Helio

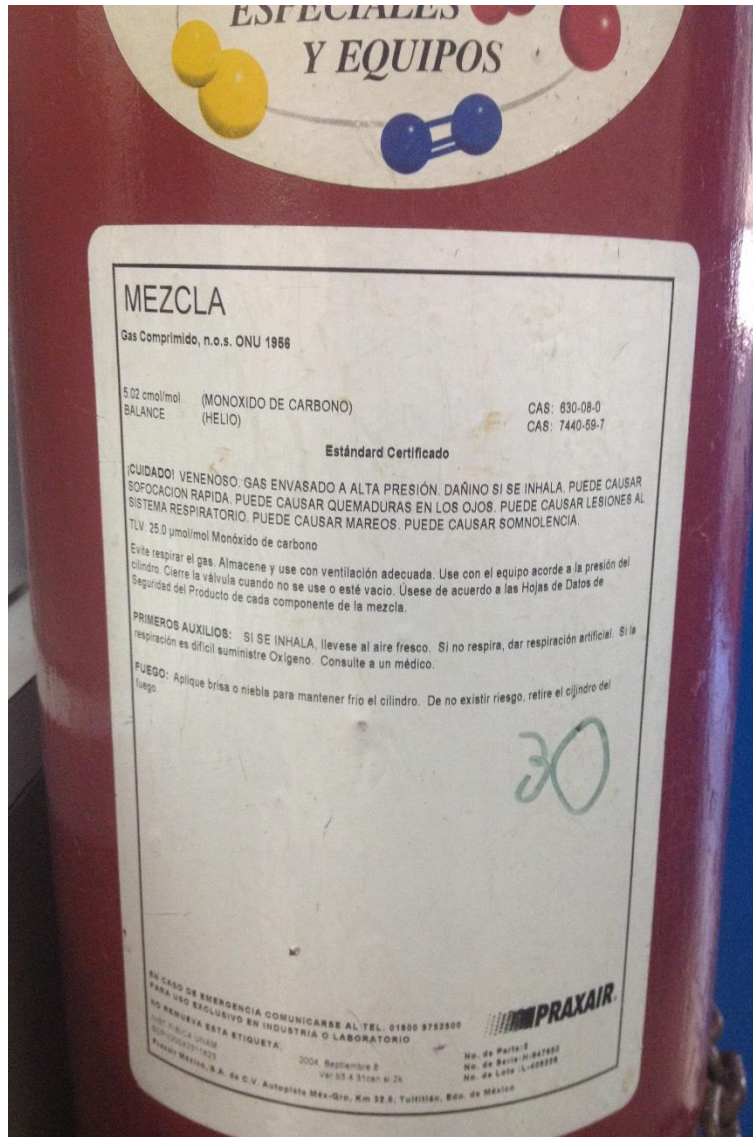


Figura F5. Estándar certificado para CO (5% vol) en He



GARANTÍA DE CALIDAD

No. de Cliente: 44497	Fecha de Emisión: 2015-08-17
Cliente: UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA	Planta: 184 Matriz
Dirección: AV. UNIVERSIDAD 3000 4510 COL. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, C.U COYOACAN MEXICO D.F.	Folio: 897

Nombre del Producto: HELIO CROMATOGRAFICO
Grado:
Código del Producto: 32080

Componentes (mensurando)	Especificación
Oxígeno - O2	< 5 µmol/mol
Humedad - H2O	< 5 µmol/mol
Helio - He	99,998 cmol/mol

Número de Lote:	070815105
No. Envases:	1
Serie:	25944
Tipo de Envase:	CILINDRO-A
Contenido (m³):	8.50
Válvula (CGA):	580
Presión (psig):	2540
Caducidad:	24 meses

AUTORIZO

MARCELA FALCON CHAVEZ
Laboratorio de Control de Calidad

Las unidades se expresan basándose en la NOM-018-SCFI-2002, Sistema General de Unidades de Medida, por lo que la unidad µmol/mol es equivalente a ppm (v/v) y cmol/mol es equivalente a % (v/v).
Esta garantía no podrá ser reproducida en forma total o parcial sin la autorización previa del Área de Calidad de INFRA.
Esta garantía es válida para el (los) producto(s) descrito(s) en la misma.
Es responsabilidad del usuario el uso adecuado de la información aquí descrita.

Filif, Guzmán No. 16, Col. El parque, Naucalpan, Edo. de México, C.P. 53398
5329-300
ventas@infra.com.mx
www.infra.com.mx



Figura F6. Estándar certificado para He (99.998% de pureza)

INFORME DE ENSAYO

CLIENTE: INSTITUTO DE FISICA UNAM ATENCIÓN: DIRECCIÓN:	FECHA INFORME: 2015, marzo 18 No. DE CONTROL: M1546834 PLANTA PRODUCTORA: Santo Domingo SOLICITUD: SDDR_2015_0691909*1 FECHA DE ELABORACIÓN: 2015, marzo 13.
---	---

La mezcla de calibración solicitada bajo el pedido referido, se ha liberado gravimétricamente obteniéndose los siguientes resultados.

MENSURANDO	RESULTADO DE ENSAYO	INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (U, k = 2)
Hidrógeno	5.03 cmol / mol	+/- 0.15 cmol / mol (+/- 3 % rel.)
Argón	Balance	

GRADO	No. DE CILINDRO	No. LOTE	CADUCIDAD
Estándar Certificado	CF7138	L-503135	2017, marzo 13

TIPO DE CILINDRO	PRESION	VOLUMEN	CONEXIÓN
" K "	13,790 MPa (2 000 psig)	6.36 m ³ @ 294 K (21 °C); 1 013 hPa (1 atm)	CGA-350

METODO DE LLENADO

ZZ7-02-021 Referencia ISO 6142:2001(E), "Analysis Gas - Preparation of Calibration Gas Mixture - Gravimetric Method"

TRAZABILIDAD

La trazabilidad de la medición del Hidrógeno al Sistema Internacional de Unidades, es establecida a través del Material de Referencia Nacional de Masa "LGM3" mantenido en el Centro Nacional de Metrología. Lo anterior es comprobable ya que fue(ron) preparado(s) gravimétricamente siguiendo los requerimientos mínimos de la norma ISO 6142 vigente; utilizando para ello la Balanza con No. de Serie: 1935203 misma que fue calibrada empleando patrones de referencia trazables al Patrón Nacional referido mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones; la cual puede ser corroborada en el informe de Calibración emitida por Mettler Toledo No. JCA.01/3781/14, con vigencia a Marzo, 2015.

La concentración está expresada en unidades del Sistema Internacional. La unidad $\mu\text{mol} / \text{mol}$ es equivalente a ppm y cmol / mol es equivalente a mmol / mol . La incertidumbre estándar combinada fue calculada de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-CI-140-MNC-2002. La incertidumbre expandida se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura $k = 2$ correspondiente a un nivel de confianza de 95 % aproximadamente.

ACLARACIONES

1. No se usó este cilindro cuando la presión sea inferior a 1.0 MPa (150 psig), ni la presión de llenado es superior a 1 000 psig.
2. El formato del presente informe se basa en los requisitos mínimos de la norma ISO 9141-2000, la nomenclatura de los símbolos se expresa de acuerdo a la NOM-001-SCFI-2002.

Ing. Guadalupe Itzcova J.
Metrólogo A

IMPORTANTE

La información aquí contenida ha sido preparada por personal experto de Praxair México a manera de orientación hacia el usuario. Los Técnicos analistas sugeridos han demostrado una alta confiabilidad en sus resultados, sin embargo el uso que se da a esta información ocurre bajo la responsabilidad exclusiva del usuario. Este informe no puede ser reproducido sin autorización del Laboratorio de Control de Calidad de Producto y Producción de Materiales de Referencia de Praxair México, S. de R.L. de C.V., Planta Santo Domingo.
 QQR-02-0323 - P0215

Figura F7. Informe de ensayo para H₂ (5% vol) en Argón