



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“Evaluación de la activación catalítica de la Ag^0 soportada en SiO_2 , para su aplicación como catalizador en la oxidación de material particulado”

TESIS

Que para obtener el Título de:

Licenciado en Ingeniería Química

Presenta:

ALBERTO APREZA SIES

Director de Tesis:

Dra. Esmeralda Vidal Robles

Puebla, Pue. Octubre 2017



BUAP

Oficio No. FIQ/AC/632/2017

Asunto: Prórroga de Registro de Tema de Tesis

**C. ALBERTO APREZA SIES
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle de la Prórroga del Registro de tema de tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo Título es el siguiente:

**"EVALUACIÓN DE LA ACTIVACIÓN CATALÍTICA DE LA AG^o SOPORTADA EN SiO₂,
PARA SU APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO."**

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGIA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA**

Directora de Tesis: DRA ESMERALDA VIDAL ROBLES

Lo cuál me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será ÚNICAMENTE POR TRES MESES A PARTIR DEL 28 DE JUNIO DE 2017 AL 28 DE SEPTIEMBRE DEL 2017.

ATENTAMENTE
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"
H. Puebla de Z., 03 de julio del 2017

M.I.C MA. GPE. TITA VAZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p. Directora de Tesis: Dra. Esmeralda Vidal Robles
C.c.p. Archivo.

80 AÑOS
DE UNIVERSIDAD

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251

Agradecimientos.

A Dios por poner en mi camino a personas que ayudaron a mi crecimiento, mi Padre Alberto por su apoyo incondicional y a mi Madre Antonia por la Fe depositada. Mis hermanos Armando, Alicia y Alonso siempre al tanto de los pasos que doy. A mis amigos que los que están lejos y por lo que ya no se encuentran. A Frida. A mis compañeros Maribel, Chris, Gladis, Edgar y Raúl. A mis Profesores y amigos. A mis alumnos y amigos.

A la Dra. Esmeralda por el apoyo a este trabajo, así como su seguimiento en el mismo.

Contenido

Contenido.....	I
Índice de Figuras	II
Índice de Tablas	III
INTRODUCCIÓN.....	4
OBJETIVOS	6
OBJETIVO GENERAL.....	6
OBJETIVOS ESPECIFICOS	6
HIPOTESIS	7
JUSTIFICACIÓN.....	7
Capítulo 1 ANTECEDENTES.....	8
1.1 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	9
1.2 CONTAMINACIÓN DEL AIRE	9
1.2.1 MATERIA PARTICULADA (MP)	10
1.3 MATERIA PARTICULADA EN MÉXICO.....	12
1.4 CATALIZADORES.....	16
1.5 PLATA METALICA	17
1.5.1 ANTECEDENTES HISTORICOS DE LA PLATA	17
1.5.2 PLATA COMO CATALIZADOR.	18
1.5.3 PLATA EN MÉXICO.....	18
1.6 REDUCCIÓN DE LA PLATA.....	19
1.7 SOPORTES PARA CATALIZADORES.....	19
1.7.1 SiO_2	20
1.8 VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS	20
1.9 CALCULO DE TAMAÑO DE CRISTAL.....	20
Capítulo 2 MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	22
2.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL	23
2.2 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.....	25
Diagrama de flujo	27
2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	29
2.4 ULTRAVIOLETA VISIBLE	30
Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1 RESULTADOS DE LA IMPREGNACIÓN.....	32

3.2 IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES EN EL DIFRACTOGRAMA.....	32
3.3 CALCULO DEL TAMAÑO DE CRISTAL.....	34
3.4 CALCULO DE LA CONVERSIÓN PARA 3 Y 5%.....	37
3.5 CINÉTICA Y VELOCIDAD DE REACCIÓN.....	39
3.5.1 CALCULO DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN AL 3% AG	42
3.5.2 CALCULO DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN AL 5%	44
3.5.3 EVALUACIÓN CINÉTICA	45
3.6 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS.....	49
Capítulo 4 CONCLUSIONES.....	51
Capítulo 5 APÉNDICE	53
BIBLIOGRAFÍA.....	57

Índice de Figuras

Figura 1.1 Percentil 98 de los promedios de 24 h para pm 10 en las ciudades de la zona centro. (secretaría de medio ambiente y recursos naturales, 2009)	13
Figura 1.2 Promedio anual de las PM ₁₀ en las en las ciudades de la Zona Centro	14
Figura 2.1 Esquema de preparación del material.	24
Figura 2.2 Especificaciones Técnicas de la Mufla	25
Figura 2.3 Especificaciones Técnicas del Reactor de Borosilicato	26
Figura 2.4 Diagrama de Flujo de la activación del material mediante reducción de flujo continuo de Hidrogeno.....	27
Figura 2.5 Sistema de Reacción para la Reducción de Plata usando H ₂	28
Figura 2.6 Equipo de Difracción de Rayos X (CUVyT).....	29
Figura 2.7 Espectrofotómetro de UV-Vis Varian Cary 500	30
Figura 2.8 Placa con la muestra soportada sobre Sulfato de Bario	30
Figura 3.1 DRX Impregnación de la Ag a 3 y 5 % sobre la superficie de SiO ₂	32
Figura 3.2 Indexación de las fases en las muestras al 3%.....	32
Figura 3.3 Indexación de las fases en las muestras al 3%.....	33
Figura 3.4 DRX al 5% Ag soportada sobre SiO ₂	33
Figura 3.5 DRX al 5% Ag soportada sobre SiO ₂	34
Figura 3.6 Evolución del tamaño de cristal al 3% Ag con respecto a la temperatura.	35
Figura 3.7 Tamaño de Cristal para 5% Ag soportada sobre SiO ₂	36
Figura 3.8 Conversión de la Ag, Ag ₂ O y AgO con respecto a la Temperatura.....	37
Figura 3.9 Conversión de Ag, Ag ₂ O y AgO con respecto a la Temperatura.....	38
Figura 3.10 Calculo de la Energía de Activación para el catalizador al 3%.....	42
Figura 3.11 Calculo de la Energía de Activación para el catalizador al 3%.....	42
Figura 3.12 Calculo de la Energía de Activación para el catalizador al 5%.....	44
Figura 3.13 Calculo de la Energía de Activación para el catalizador al 5%.....	44

Figura 3.14 Grafico Conversión vs Tiempo para 3% Ag a diferentes temperaturas. Tabla 3.12 Valores de k_0 y E_a para cada una de las reacciones propuestas para 3% y 5%Ag/SiO ₂	45
Figura 3.15 Grafico Conversión vs Tiempo para 3% Ag a diferentes temperaturas.	46
Figura 3.16 Diagrama de Temperatura (°C) vs Tiempo (h) vs % Conversión de 3% Ag....	47
Figura 3.17 Grafico Conversión vs Tiempo para 3% Ag a diferentes temperaturas.	48
Figura 3.18 Diagrama de Temperatura (°C) vs Tiempo (h) vs % Conversión de 5% Ag....	48
Figura 3.19 Espectro UV-Vis de 3%Ag/SiO ₂	49
Figura 3.20 Espectro UV-Vis de 5% Ag/SiO ₂	50
Figura 5.1 Diagrama de % Conversión vs Tiempo para 3% Ag	55
Figura 5.2 Diagrama de % Conversión vs Tiempo para 5% Ag	56

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Percentil 98 de los promedios de 24 horas de las PM2.5 NC: No contabilizado	14
Tabla 1.2 Promedio Anual de PM2.5 NC: No contabilizado	14
Tabla 1.3 Uso de catalizadores para el tratamiento en la Calidad del Aire	17
Tabla 2.1 Reacciones para la evaluación catalítica	28
Tabla 3.1 Desviación Estándar del cálculo triplicado para 3% Ag	39
Tabla 3.2 Desviación Estándar del cálculo triplicado para 5% Ag	39
Tabla 3.3 $\ln k$ vs $1/T$ para la determinación de la energía de activación al 3% Ag	42
Tabla 3.4 $\ln k$ vs $1/T$ para la determinación de la energía de activación al 5% Ag	44
Tabla 3.5 Valores de k_0 y E_a para cada una de las reacciones propuestas para 3% y 5%Ag/SiO ₂	45

INTRODUCCIÓN

De acuerdo al Manual del Ingeniero Químico “Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción, interviniendo químicamente sobre las etapas intermedias de reacción y finalmente se libera en una formación químicamente inalterada (Perry & Green, 2001)”.

El crecimiento actual de la actividad industrial y un aumento grave de los contaminantes en el aire ha conducido a la implementación de nuevas leyes y a la creación de una nueva industria que utilice catalizadores para controlar las emisiones de vehículos y motores de combustión [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. Dentro de los motores de combustión únicamente una pequeña parte de los hidrocarburos no reaccionan en el proceso y más aún una pequeña parte de ellos logra pasar a través del convertidor catalítico [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. En un convertidor catalítico (CC), el proceso relevante es heterogéneo, en donde las especies en fase gaseosa reaccionan sobre un catalizador sólido [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. En la conversión heterogénea la fase gaseosa primero es adsorbida en los sitios activos del sólido y posteriormente se lleva a cabo la reacción [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. La quema del combustible dentro de un motor de automóvil produce CO_2 y H_2O como productos de reacción. Sin embargo, la combustión incompleta de combustible genera la formación de CO [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.], otros hidrocarburos, a los cuales se refiere como Compuesto Orgánicos Volátiles (COV) [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.] y finalmente materia Particulada [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. En 1975 la US EPA (Environmental Protection Agency) introduce los convertidores catalíticos de primera generación, reduciendo significativamente las emisiones de vehículos, así como la introducción de la gasolina sin plomo ya que esta provoca la desintegración de los Convertidores Catalíticos (CC). [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. En México 1991, bajo el programa para mejorar la calidad del aire en la zona metropolitana del Valle de México, fueron introducidos los convertidores catalíticos de dos vías e igualmente el suministro de gasolina sin Pb y en 1993 la introducción de CC a tres

vías [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. Esto últimos convertidores encargados también de la reducción de NOx. Los primeros Convertidores Catalíticos consistían de Platino soportado sobre cerámica compuesta de Alúmina. Para el diseño de un convertidor catalítico se piensa en la alta actividad catalítica, así como la resistencia de los materiales a altas temperaturas. Es muy conocido el uso de metales nobles para el CC, tales como el Platino, Paladio, Rutenio y Rodio, soportados sobre Alumina [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. El uso de diversos metales para la catalisis tambien han sido presentado como el Ni [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.], Cu [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.] y Ag [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.], así mismo el uso de diversos soportes como el ZnO [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.] o el SiO₂ [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

El uso de la plata en particular ha tenido un gran avance durante las ultimas decadas debido a su actividad catalitica [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.], como por ejemplo en la reduccion de NOx (Breen, Burch, Hardacre, & Hill, 2005), produccion de formaldheido (Dai, Li, Cao, Liu, & Deng, 2000), oxidación del monoxido de carbono, etc. De la misma forma se ha experimentado en diversos soportes entre los cuales se encuentra el SiO₂. Otro factor importante es la activacion de la plata metalica, ya que su facil activacion por diversos metodos de reduccion tales como: Reduccion con flujo de Hidrogeno [24], metodo de citratos [21], reduccion con flujo de aire a altas temperaturas, etc; así mismo el método de adición al sustrato como es la Precipitación, Sol-Gel e Impregnación [13]. La Ag₀ se puede obtener a partir de la reduccion de la Ag⁺¹, la cual se puede encontrar en el AgNO₃, o en la Ag₂O. Una de sus características esenciales de este catalizador de plata es la reutilizacion debido a las propiedades fisicoquimicas.

OBJETIVOS

La siguiente tesis se realizó con el objetivo de investigar la síntesis de un catalizador basado en Plata metálica para la reducción de material particulado, generado a partir de la combustión de Diésel en un motor de combustión interna. Para la eficiente investigación se revisaron diversos parámetros para la síntesis del material, que van desde la Temperatura de activación hasta el control de la concentración de la plata sobre el soporte. Se evaluará el crecimiento de la Plata sobre el soporte y así mismo la cinética química que se lleva a cabo en la activación.

Fue indispensable la caracterización del material para determinar las fases activas del catalizador y de esta manera verificar su actividad dentro de una reacción de reducción.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento de la activación del catalizador de Ag soportado sobre SiO₂ en el intervalo de temperaturas de 100 a 400°C, a diversas concentraciones y su actividad en la oxidación del material particulado generado a partir de Diésel.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Sintetizar el Material de Ag/SiO₂ a partir de AgNO₃ por método de impregnación variando la concentración de Ag en 5 y 3 %.
2. Caracterizar los materiales por Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis por Espectrofotometría UV-Vis
3. Identificar las fases presentes dentro del material de Ag
4. Cuantificar las fases presentes del material por los métodos de análisis mencionados.
5. Evaluar el comportamiento de activación de reducción Ag⁺¹ a Ag⁰ en un intervalo de temperatura de 100, 200, 300, 350 y 400°C.
6. Determinar el tamaño de cristal por DRX de las fases presentes en los materiales

HIPOTESIS

1ª Hipótesis

La reducción de AgNO_3 a Ag^{+1} , Ag^{+2} y Ag^0 se afectará debido al incremento de temperatura soportado sobre SiO_2 .

2ª. Hipótesis

Los cálculos de conversión de Ag^0 podrán predecir una mayor presencia de Plata metálica a menor temperatura y un menor tiempo.

JUSTIFICACIÓN

Es necesario un sistema catalítico que logre que las sustancias contaminantes puedan ser eliminadas, removidas, atrapadas y transformadas por materiales catalíticos. El convertidor catalítico contiene un soporte el cual puede ser de Alúmina, SiO_2 , ZnO , etc., y diversidad de catalizadores que contienen óxidos metálicos, Pt, Pd, Rh, Au, etc., los cuales son metales muy caros. Por lo anterior se requiere un catalizador que presente alta actividad y sea económico.

Por esta razón es necesario investigar el desempeño de catalizadores conteniendo metales más económicos para la oxidación del material particulado diésel, los cuales podrían mostrar actividades y estabilidades mejores, costos de producción menores y una posible aplicación industrial.

Capítulo 1 ANTECEDENTES

1.1 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

En la actualidad una de las grandes preocupaciones es el cuidado y [36] preservación de la calidad ambiental, con el fin de la remediación de los daños causados por el progreso industrial, químico, farmacológico, agrícola, etc. [20]. El crecimiento y desarrollo se ha basado en mejorar la calidad de los productos o servicios sin tener en cuenta el daño ecológico que se puede provocar, lo que trae como consecuencia utilizar productos sin saber su efecto ambiental.

Los contaminantes afectan nuestro ecosistema en todos los factores tales como Agua, Suelo y Aire. Al verse afectado este entorno se ve afectado tanto la flora y la fauna que en ellos habitan provocando así su disminución en cuanto especies o si no su extinción [33].

1.2 CONTAMINACIÓN DEL AIRE

La presencia de contaminantes o sustancias en el aire que interfieran con la salud humana, especie o produzca otro efecto dañino al medio ambiente se le refiere el termino Contaminación del Aire [22].

De acuerdo a la definición de US Environmental Protection Agency (EPA), hace mención a “Contaminantes” como todo aquello que afecte tanto la salud humana o un ecosistema. No se podría decir que una sustancia es un contaminante simplemente porque se encuentra en el ambiente. Es necesario que ciertas sustancias se encuentren presentes en el ambiente para no afectar el ciclo natural o la modificación de un ecosistema [37].

Esto nos lleva a definir cuáles son los contaminantes y en qué grado se consideran como tales de acuerdo con el estándar. La EPA en el acta Clean Air de 1970 estableció en los Estándares de Calidad del Aire seis criterios para los contaminantes:

1. Materia Particulada
2. Ozono (O₃)
3. Monóxido de Carbono (CO)

4. Dióxido de Azufre (SO₂)
5. Dióxido de Nitrógeno (NO₂)
6. Plomo (Pb)

Estos son conocidos como los criterios que bajo US EPA regula los estándares bajo dos criterios para que entren en el contaminante estándar: Primer Estándar se encarga de diseñar la protección de la salud pública basada en un sondeo, Segundo Estándar ayuda a la protección y prevención de los ecosistemas [60].

1.2.1 MATERIA PARTICULADA (MP)

Es un término empleado para describir las partículas sólidas y líquidas que son aerotransportadas, estas son mayores que moléculas individuales (aprox. 0.0002 μm) pero menores que 500 μm . Las partículas en este rango tienen un periodo de suspensión que puede variar desde unos segundos hasta varios meses [61]. Ciertamente la MP puede ser de diferente origen, tanto orgánica como inorgánica. Así mismo la materia particulada existe antes de la aparición del hombre, por ejemplo, compuestos orgánicos (Polen), Inorgánicos (Sales debido a la evaporación de agua), esporas, arena, etc. Por lo tanto, es necesario definir cuáles son las condiciones para que se consideren como contaminantes. La MP es una clasificación física de las partículas en el aire, humo, suciedad, hollín, etc., esta no es entidad química específica si no está compuesta por diferentes sustancias de diferentes tamaños, composiciones y propiedades. La composición química que presente la MP es altamente relevante y variable [36]. El tamaño de la partícula es determinado por como la partícula se ha formado, es decir existen diferentes formas de actuar de la MP:

- La MP es una sustancia contaminante y se condensa o se aglomera.
- La MP sirve como un absorbente de algún contaminante
- La MP actúa como un adsorbente de algún contaminante

Por ejemplo, la combustión dentro de un motor puede generar pequeñas partículas, si las partículas son suficientemente pequeñas y con una masa muy pequeña, estas pueden suspenderse en el aire por un largo periodo. Las partículas más grandes (aprox. 10 μm) se encuentran presentes en el aire y hollín, mientras que las

pequeñas se dispersan rápidamente en el aire. Es por lo que se definen estándares de acuerdo con el tamaño de partícula y dependiendo de su origen de la partícula.

1.2.1.1 EFECTOS AMBIENTALES DE LA MATERIA PARTICULADA MATERIALES.

Las partículas aerotransportadas pueden ser químicamente activas o inactivas, pueden ser inertes, pero pueden absorber químicamente sustancias activas de la atmosfera o combinarse con otras especies químicas [61]. Entre los efectos más comunes de la MP en los materiales es la Corrosión o la actividad de corrosión por especies absorbidas. Un claro efecto es la absorción de Dióxido de azufre sobre materia particulada, la cual debido a su naturaleza acida provoca una alta corrosión en metales [36].

ANIMALES Y VEGETALES

Son pocas las afectaciones debida a la MP en la vegetación, pero entre estas se encuentra la deposición de metales pesados que reducen el crecimiento de la planta. Algunas partículas pueden depositarse directamente reduciendo el intercambio de gases, lo cual provoca una reducción en la fotosíntesis [36]. Esto puede resultar en Clorosis que se presenta cuando las hojas se tornan amarilla debido a la capacidad de producir clorofila, la cual reduce el crecimiento y provoca necrosis.

En los animales, se presenta por el consumo de plantas cubiertas por materia toxica, un ejemplo es la Fluorosis que se debe a la ingesta de plantas que contienen compuestos de Flúor absorbidos por la materia particulada [51], entre otros casos se puede ver la ingesta de arsénico que se presenta de la misma forma.

EFECTOS DE LA MATERIA PARTICULADA EN LA SALUD HUMANA

La MP sola o combinada con otros contaminantes constituyen un serio problema al deterioro de la salud humana. Los contaminantes ingresan directamente al cuerpo humano a través del sistema respiratorio. Los daños a los órganos del sistema respiratorio pueden continuar directamente cuando el 20 o 60 % de las partículas entre 0.01 y 2.5 μm penetran en los pulmones [36]. La MP puede ejercer un efecto toxico en tres formas posibles [10]:

1. La partícula puede ser toxica debido a sus propiedades químicas y/o físicas.
2. La partícula puede interferir en el proceso de filtración del sistema respiratorio.
3. La partícula puede actuar de manera que absorba/ adsorba sustancias toxicas.

Es muy difícil obtener una relación directa entre la exposición a varios tipos de materia particulada. Los datos estadísticos que revelan el problema se observan en la admisión a hospitales, ausencia a trabajo/escuela debido a las concentraciones atmosféricas durante cierto periodo. Se ha observado que en el incremento de la MP también se presenta visitas a hospitales debido a infecciones respiratorias, problemas cardiacos, bronquitis, asma, neumonía y enfisema pulmonar.

1.3 MATERIA PARTICULADA EN MÉXICO

En México la Materia Particulada durante las últimas décadas tomo una importancia significativa, tal como se mencionaba anteriormente debido a la relación en el incremento de la MP y los síntomas en la salud humana. Bajo la NOM 025 SSA1-1993 [33] define a la materia particulada a las sustancias liquida y solidas con un diámetro aerodinámico en un rango de 0.002 a 100 μm suspendidos en el aire. Estas pueden ser de fuentes antropogénicas y naturales. Pueden ser directamente emitidas a la atmosfera (partículas primarias) o formarse por la transformación de emisiones gaseosas (partículas secundarias), de acuerdo con la referencia [36] menciona que las partículas no solo afectan el sistema nervioso si no otros sistemas como el cardiovascular. La norma clasifica la MP en tres estándares:

1. PM_{10} : a las partículas con un diámetro aerodinámico igual o menor a 10 micrómetros.
2. PM_{25} : a las partículas con un diámetro aerodinámico igual o menor a 2.5 micrómetros.
3. Partículas Suspendidas Totales PST: a las partículas con un diámetro aerodinámico menor a aproximadamente 50 micrómetros medidas con un muestreador de alto volumen.

A continuación, se presentan los datos históricos de las poblaciones que han rebasado la NOM, tales como Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM),

Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM), Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT), Zona Metropolitana de Guadalajara (ZMG) y Puebla.

Los límites de calidad del aire para la PM₁₀ que se establecieron en la NOM-025-SSA1-1993 para proteger la salud humana son:

1. El percentil 98 de los promedios de 24 horas que no debe de rebasar 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
2. El promedio aritmético anual que no debe rebasar 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

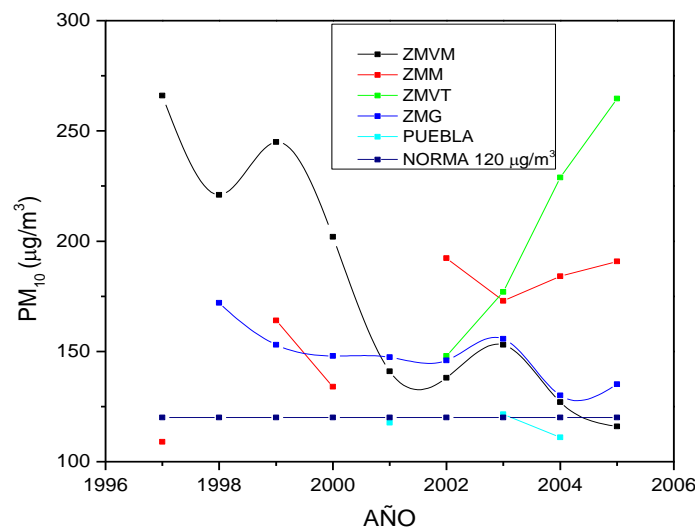


Figura 1.1 Percentil 98 de los promedios de 24 h para pm 10 en las ciudades de la zona centro. (secretaría de medio ambiente y recursos naturales, 2009)

La figura 1.1 muestra el percentil 98 de los promedios de 24 h medidos para la PM₁₀, para las ciudades más habitadas de la República Mexicana, donde se puede observar que estas sobrepasan el límite de 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Anualmente la mayoría de estas ciudades se encuentran sobre el límite permitido de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tal como muestra la figura 1.2, en la cual, en promedio la Zona del Valle de México junto con el Valle de Toluca presentan incrementos significativos de contaminación debido a MP₁₀.

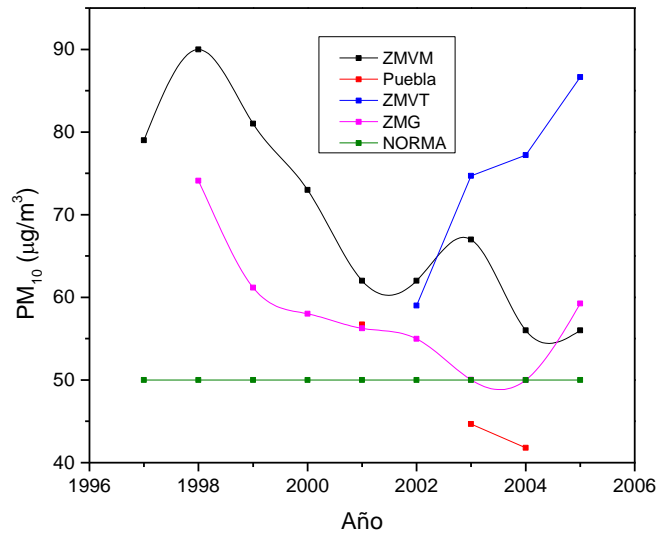


Figura 1.2 Promedio anual de las PM₁₀ en las en las ciudades de la Zona Centro

De igual forma se puede observar en la figura 1.2 que la ciudad de Puebla se encuentra muy poco por debajo del límite establecido.

Para la ZMVM y ZMM en PM_{2.5}, se presenta bajo los límites establecidos en la norma de calidad del aire (NOM-025-SSA1-1993) para proteger la salud humana son:

El percentil 98 de los promedios de 24 horas que no debe de rebasar 65 µg/m³ y el promedio aritmético anual que no debe rebasar 15 µg/m³.

Año	ZMVM	ZMM
2003	NC	NC
2004	56	NC
2005	59	NC

Tabla 1.1 Percentil 98 de los promedios de 24 horas de las PM_{2.5} NC: No contabilizado

Año	ZMVM	ZMM
2003	NC	NC
2004	24	NC
2005	24	NC

Tabla 1.2 Promedio Anual de PM_{2.5} NC: No contabilizado

A tabla 1.1 y 1.2 del percentil 98 y promedio anual de $PM_{2.5}$ muestran a las dos ciudades en las cuales han tenido un cambio significativo en la evaluación de esta clasificación de la materia particulada.

México presenta grandes Poblaciones con concentración de MP, Las regularizaciones de la Norma han apoyado al control de la misma, en este trabajo se enfoca la disminución de tal forma que no solo sea el control de emisiones si no la prevención de las mismas, teniendo una mejor calidad del aire.

Existen otros parámetros importantes que se evalúan para la Calidad del Aire tales como el

a) Ozono:

Los límites de calidad del aire establecidos para el ozono en la NOM-020-SSA1-1993 para proteger la salud humana son:

No se debe de rebasar el valor 0.11ppm en una hora (norma horaria)

No se debe de rebasar el valor 0.08ppm más de 4 veces al año como promedio móvil de 8 horas en un día (norma anual)

b) SO_2

Los límites establecidos en la norma de calidad del aire NOM-022-SSA1-1993 para proteger la salud humana son los siguientes:

0.13 ppm, valor que no se debe de rebasar más de una vez al año como promedio de 24 horas (norma diaria)

0.03 ppm, valor que no se debe rebasar como promedio aritmético anual (de todos los datos horarios, norma anual)

c) NO_2

El límite de la calidad del aire establecido en la NOM-023-SSA1-1993 para proteger la salud humana es:

0.21 ppm, valor que no se debe de rebasar más de una vez al año (norma horaria).

d) CO

El límite establecido en la NOM-021-SSA1-1993 de calidad del aire para proteger la salud humana es:

11 ppm como promedio móvil de 8 horas que no se debe de rebasar más de una vez al año.

Dentro de estas Normas que rigen la Calidad del Aire en México podemos encontrar a la ciudad de Puebla en muchas de ellas, cerca o rebasando el límite de la Norma.

1.4 CATALIZADORES

“Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción, interviniendo químicamente sobre las etapas intermedias de la reacción y finalmente se libera en una forma químicamente inalterada” [47].

El impacto de los catalizadores y la catálisis a largo de la historia ha sido substancial. Hoy en día el 90% de la industria química está basada en el uso de catalizadores [3]. La catálisis ha sido llevada a cabo durante mucho tiempo ya que ha demostrado un gran impacto en ciertos productos, tales como la producción de Vino y Cerveza (Fermentación), Jabón, Queso, Ácido Sulfúrico entre otros [4].

El impacto de las actividades industriales, así como las de transporte, han provocado el nacimiento de nuevos contaminantes para el aire, por lo que a nivel global se han implementado nuevas leyes para el tratamiento de estos [22]. Entre las implementaciones encontramos el uso de catalizadores para el control de las emisiones vehiculares y motores de fuentes fijas [4].

En la Tabla 1.3 podemos observar las implementaciones de diversos tratamientos para la mejora de la calidad del aire:

TRATAMIENTO	CATALISIS	Referencia
Hidrodesulfurización	Óxidos Metálicos	(Bartholomew & Farrauto, 2006)
Producción de H ₂	Pt	(Bartholomew & Farrauto, 2006)
Control de Emisiones Oxidación (1978)	Pd	(Armor, 2011)
Emisión de Hidrocarburos, CO y NO _x	V, W y Ti	(Kandylas, Haralampous , & Koltsakis, 2002)
Control de Emisiones Ozono	Metales preciosos (Monolitos)	(Epifani, Giannini, Tapfer, & Vasanelli, 2000)
Combustión completa Diésel	Cerio	(Armor, 2011)
Control y Emisión de NO _x	Urea	(Armor, 2011)

Tabla 1.3 Uso de catalizadores para el tratamiento en la Calidad del Aire

1.5 PLATA METALICA

Símbolo Ag, Número Atómico 47, Masa Atómica 107.87 g/gmol, pertenece al grupo 1B, su configuración electrónica $[Kr]4d^{10}5s^1$, presenta las valencias +1 y +2, siendo el más común +1. Posee un radio atómico de 1.442 Å. Tiene dos isotopos estables Ag 107 y Ag 109.

Las propiedades físicas de la Plata son:

Metal Blanco Brillante, Sistema Cristalinos Cubico Centrado en las Caras, densidad de 10.43 g/cm³ [47], posee la más alta conductividad eléctrica y térmica.

1.5.1 ANTECEDENTES HISTORICOS DE LA PLATA

La Ag es uno de los metales más viejos y conocido de todos los tiempos. Es considerado un metal precioso a nivel mundial, usado tanto en ornamentas como

utensilios. El símbolo de Ag proviene del latín Argentum. La Plata se encuentra en la naturaleza en su forma metálica, pero también se puede encontrar en el mineral Pirargirita Ag_2S . La abundancia de la Plata en el planeta es de 0.075 mg/kg mientras que en el océano es de 0.014 $\mu\text{g/L}$ aprox. [48].

La Plata, así como sus aleaciones y sus compuestos, tienen numerosas aplicaciones ya sea como metales preciosos en joyerías, en piezas decorativas, así como también en diversas monedas. Se han usado en Radiadores, intercambiadores de calor, contactos eléctricos, tuberías e instrumentos musicales.

Algunas de las aplicaciones más importantes dentro de la rama química han sido como electrodos, catalizadores, espejos y piezas quirúrgicas [39].

1.5.2 PLATA COMO CATALIZADOR.

La Plata como Catalizador es usado en la Oxido-Reducción en las que se ven envueltas conversiones de alcoholes a aldehídos 18, etileno a óxido de etileno, etilenglicol a glioxal [66], Hidrogenación [13], Oxidación de Materia Particulada [38], etc. En el presente trabajo se pretende demostrar la aplicación como oxidante de la materia particulada, siendo el objetivo el estudio cinético de la activación.

1.5.3 PLATA EN MÉXICO

La Plata en México fue descubierta por primera vez en la región del bajo a mediados del siglo XV [42]. México ha contado históricamente con minas ricas en Plata, tales como la Valenciana en Guanajuato o la Real del Monte en Hidalgo que han ocupado el primer lugar en producción a nivel mundial de producción y exportación de este metal [43]. La abundancia de este metal hizo que México la utilizara como moneda hasta 1918, y fue considerada una de las monedas más estables. No obstante, después de la segunda Guerra Mundial la Plata se devaluó un 49% por lo que México solo la uso internamente hasta que finalmente con la constante devaluación la moneda fue retirada por eso de 1977.

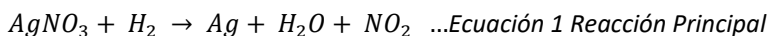
Actualmente México cuenta con principales Proyectos tanto en Oro y Plata en toda la República, tales como: Pan American Silver Corp en Dolores, Couer Mining en Palmarejo, Grupo México en Santa Bárbara, entre otros [14].

1.6 REDUCCIÓN DE LA PLATA

Existen diversos métodos para la reducción de un metal, entre los más comunes se encuentran:

Método de reducción Química: Se pone una solución principalmente AgNO_3 (Ocasionalmente se utiliza Ag_2S [35]), para obtener los iones Ag^{+1} , y se pone en contacto con Ácido Nítrico y Ácido Ascórbico y agitación rápida. De esta forma el ion Ag^{+1} en un medio ácido se reduce a Ag^0 .

Método de Reducción por Hidrogeno: Se han realizado diversos métodos para la reducción utilizando un flujo de H_2 para la reducción de Ag^0 [19], y de acuerdo con diferentes resultados se observó que las reacciones presentes son:



Donde el Nitrato de Plata reacciona con una mol de Hidrogeno molecular para formar Plata metálica, Agua y Dióxido de Nitrógeno como reacción principal, mientras que como reacción secundaria el Nitrato de Plata reacciona con un molde Hidrogeno formando Oxido de Plata II Agua y Monóxido de Nitrógeno. Diversos estudios realizados en simuladores como HSC Chemical Software, que permiten la simulación termodinámica de la reacción, predice que la reacción de reducción por H_2 se pueda llevar a cabo en un rango de 100-900 °C. [21].

1.7 SOPORTES PARA CATALIZADORES

Dentro de la catálisis heterogénea se han utilizado soportes catalíticos, con el fin de mejorar la actividad catalítica. Las propiedades del soporte dependen mucho del uso o aplicación que deba tener. Entre las condiciones generales que debe poseer un soporte son:

- 1) Tener una alta área superficial: Las reacciones heterogéneas se llevan a cabo en la superficie del catalizador de tal manera que si se incrementa el área se aumenta el área de contacto con los reactivos.
- 2) Interacción Soporte-Catalizador: Es necesarios que los dos compuestos sean afines para que el catalizador no se inestable y se pueda acoplar sobre el soporte.

- 3) Temperatura: Muchas veces se busca un soporte altamente resistente a las temperaturas y tampoco el soporte cambie la estructura del catalizador.
- 4) Inerte: Esta condición es imprescindible, pero se busca que el soporte no interfiera con la reacción produciendo reacciones secundarias. Es favorable la interacción entre el catalizador siempre y cuando no disminuya la actividad catalítica

1.7.1 SiO₂

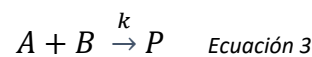
Dióxido de Silicio un compuesto que presenta alta área superficial. Hoy en día este compuesto ha llamado mucho la atención como soporte catalítico debido a la importancia de la interface metálica-SiO₂ en la catálisis heterogénea. Una de las ventajas de este compuesto como soporte frente a Metales es que son relativamente inertes.

La Oxidación y Reducción a altas temperaturas son pasos esenciales para la preparación de soportes, altas áreas superficiales, lo que provoca cambios morfológicos o dispersión de las partículas metálicas. Esto es considerable para la preparación del catalizador, el pretratamiento y activación del mismo.

Se han mostrado estudios donde el SiO₂ como soporte de Pd en interacción con H₂, a bajas temperaturas no tiene una significativa absorción, sin embargo a altas temperaturas como 873 K, este aumenta su capacidad de adsorción, debido a la fuerte interacción entre metales y óxidos.

1.8 VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En una reacción analítica en la que una mol de A reacciona con una mol de B y se obtiene un solo producto. Su supondrá que la reacción es irreversible:



Si la reacción ocurre en un solo paso elemental, la velocidad es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{Ecuación 4}$$

La reacción es de primer orden en cada uno de los reactivos y de segundo orden en general [5] [12]. Si la concentración del reactivo B se elige de modo que [B] >> [A],

la concentración del reactivo B cambian muy poco con el curso de la reacción y es posible escribir:

$$\frac{d[A]}{dt} = k'[A] \quad \text{Ecuación 5}$$

Que es una ecuación de Primer Orden y es conocida como velocidad de Reacción de Pseudo Primer Orden [56].

Bajo esta premisa se determinará la cinética química para la activación del catalizador.

1.9 CALCULO DE TAMAÑO DE CRISTAL

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde L es el tamaño de cristal en angstroms (Å), λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, B es el ensanchamiento debido al tamaño de partícula y θ es el ángulo de difracción de Bragg. El ensanchamiento debido al tamaño de partícula B, se corrigió utilizando la fórmula de Warren:

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad \text{Ecuación 7}$$

En donde BM es la anchura del pico a media altura (FWHM por sus siglas en inglés), medida en radianes y BS es la FWHM correspondiente a un material estándar cuyo tamaño de partícula sea mayor a los 2000 Å y que presente un pico de difracción cerca del pico principal de la muestra. Para el siguiente caso se presentó una mezcla de Nitrato de plata que presenta un pico cercano a la muestra y sus fases con KCl que presenta una clara señal para la determinación del estándar.

Capítulo 2 MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

2.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL

La preparación de Ag/SiO₂, a diferentes concentraciones 3 y 5% se llevó a cabo por impregnación. El método de impregnación consistió en preparar el soporte de SiO₂, el cual simplemente se adiciona en agua para poder formar grupos silanos (SiOH), (Solución 1). En un recipiente por separado se mezcló AgNO₃ con agua desionizada (Solución 2), cuando finalmente se disolvió se agregó al recipiente que contiene el soporte, se limpió el recipiente de la solución de Nitrato de plata con agua desionizada para evitar que se quedaran residuos de esta solución. Se dejó en agitación constante por 24 h a una temperatura de 50°C. Los cálculos para determinar las cantidades apropiadas de ambas soluciones se presentan a continuación:

Solución 1: Se midió aproximadamente 5g de SiO₂ en un vaso de precipitados de 100 ml.

Solución 2: Se preparó de acuerdo con la siguiente metodología:

- 1) Se pesó el AgNO₃ en un vaso de precipitados de vidrio de 50 ml de acuerdo con la concentración deseada.

Para los cálculos de concentración de la Plata en el soporte se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Peso de AgNO}_3 = \frac{A*B*C}{D*E} \quad \text{Ecuación 2.1 Ecuación para determinar el peso del AgNO}_3 \text{ sobre SiO}_2$$

Donde:

- A: Porcentaje de Plata sobre el soporte
- B: Peso del soporte (g)
- C: Peso Molecular del AgNO₃ (g/mol)
- D: Porcentaje de Pureza del Nitrato de Plata
- E: Peso Molecular de la Plata (g/mol)

2) Se agregan 10 ml de agua destilada y se agitó hasta su disolución.

Se utilizó SiO_2 de grado analítico y AgNO_3 de marca Karal con Lote 20112 con una pureza del 99%. Para la agitación se utilizó una parrilla de calentamiento con agitación marca Thermoscientific.

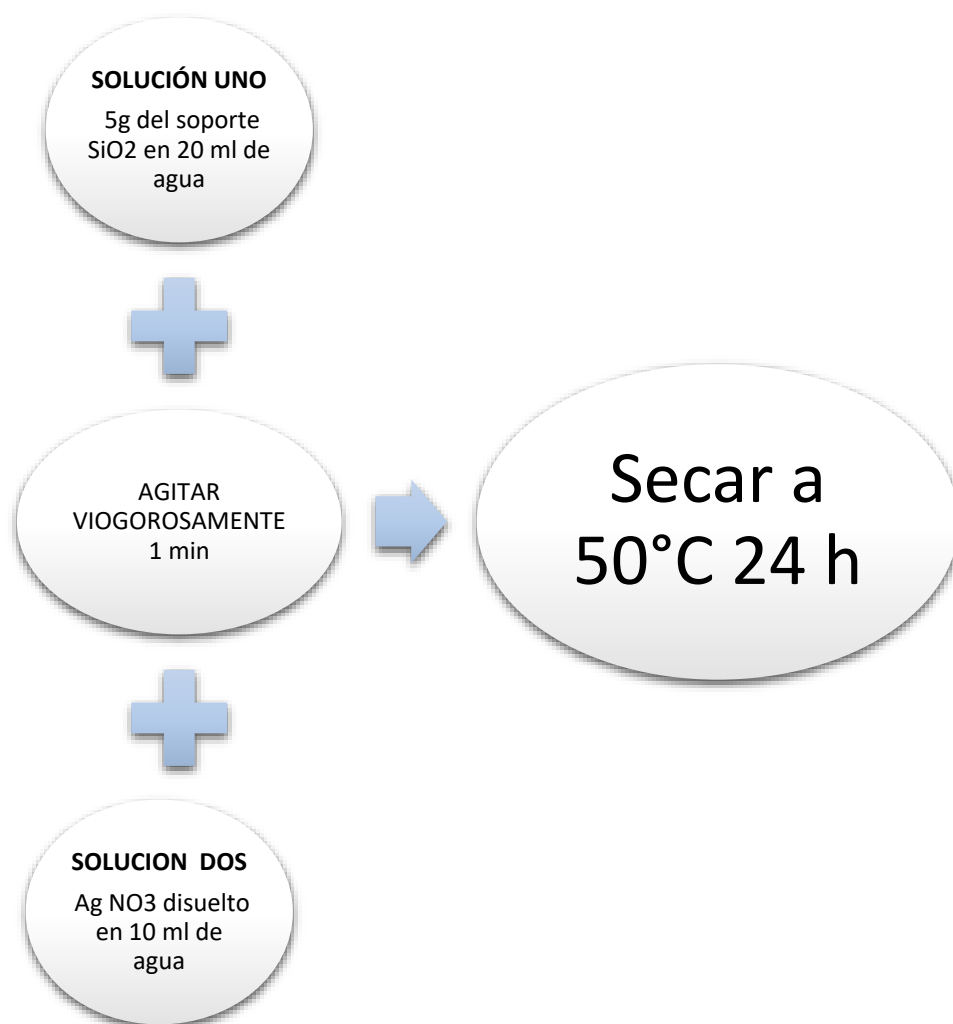


Figura 2.1 Esquema de preparación del material.

2.2 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

La activación del catalizador se llevó a cabo por el Método de Reducción de H₂. El reactor es una Mufla de Calentamiento Marca EVELSA S.A DE C.V. de flujo continuo y está conformado tal como muestra la Figura 2.2.

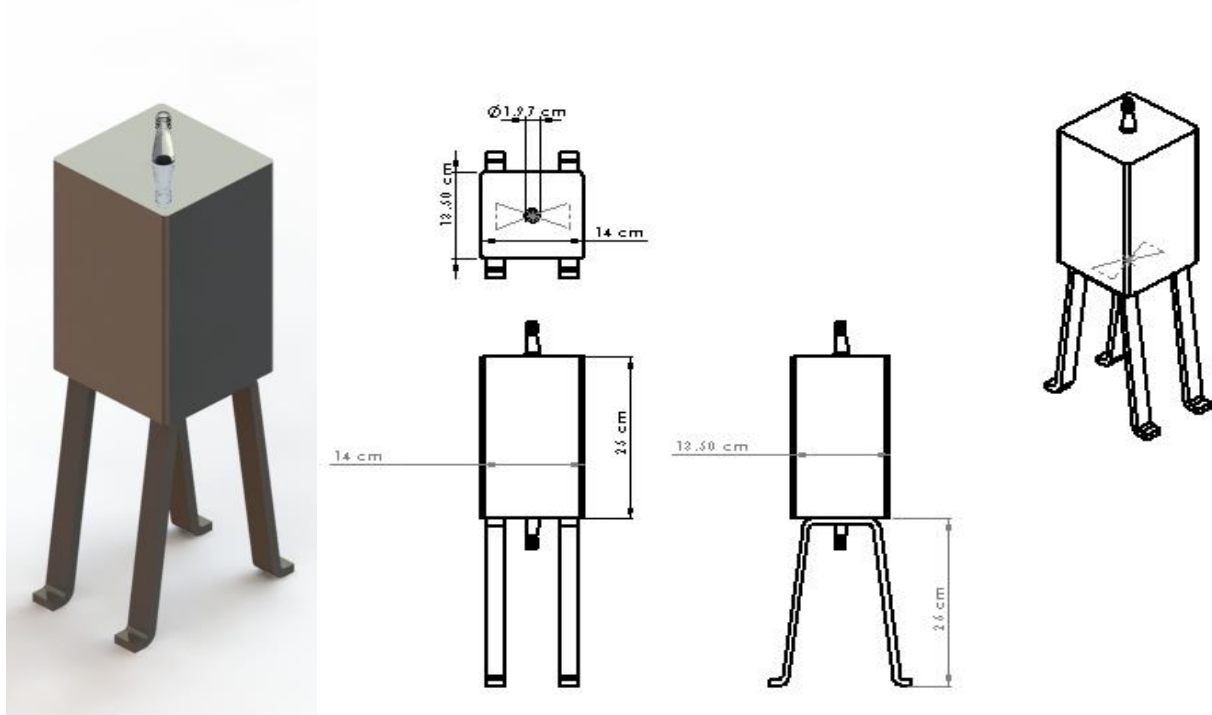


Figura 2.2 Especificaciones Técnicas de la Mufla

La mufla de calentamiento puede alcanzar la temperatura de 1200°C. Esta se operó en un rango de 100 a 400°C.

Reactor de Borosilicato marca EVELSA

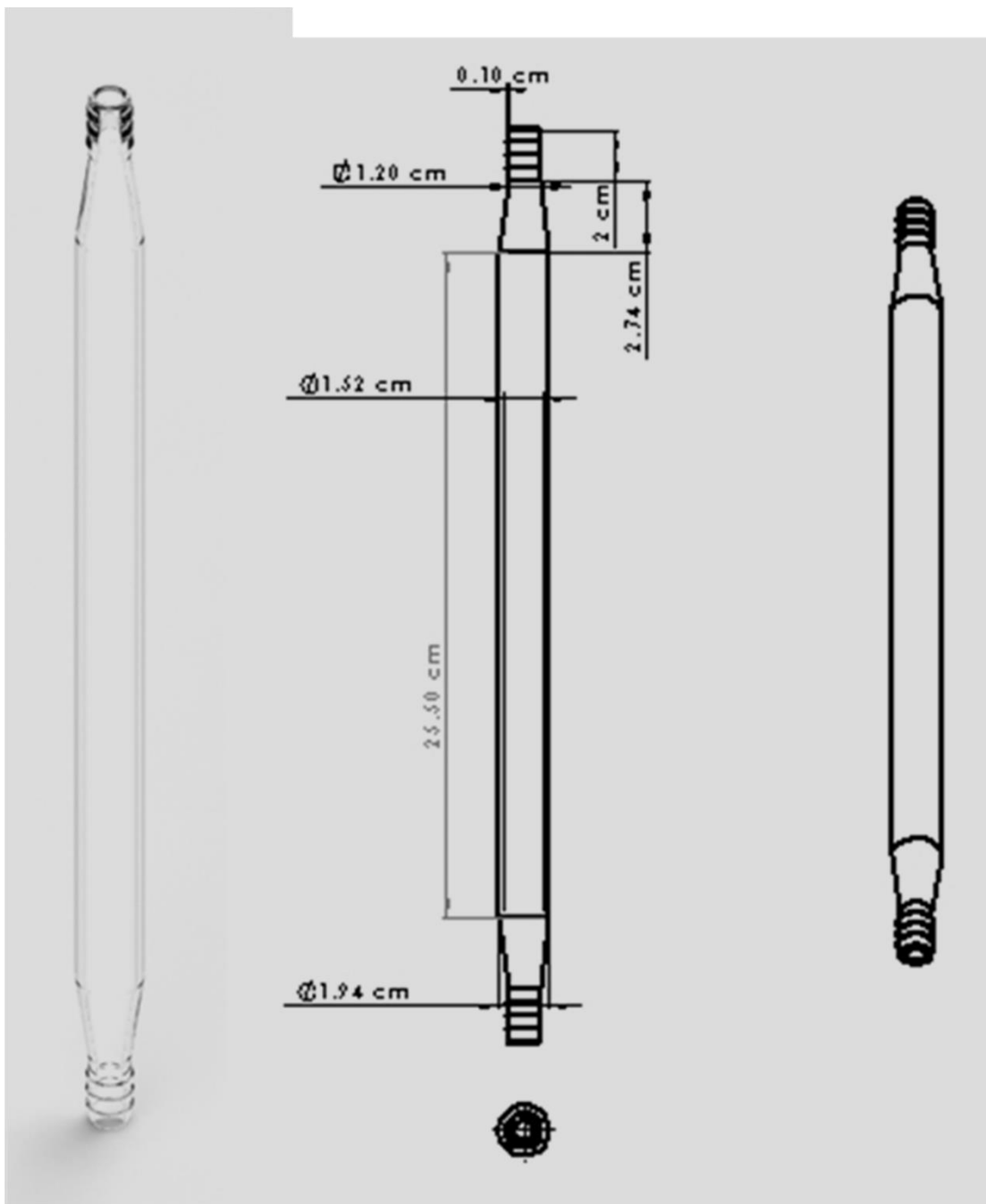


Figura 2.3 Especificaciones Técnicas del Reactor de Borosilicato

El reactor de Borosilicato resiste una temperatura máxima de 500°C. Este se trabajó en el rango de 100 a 400°C.

Diagrama de flujo

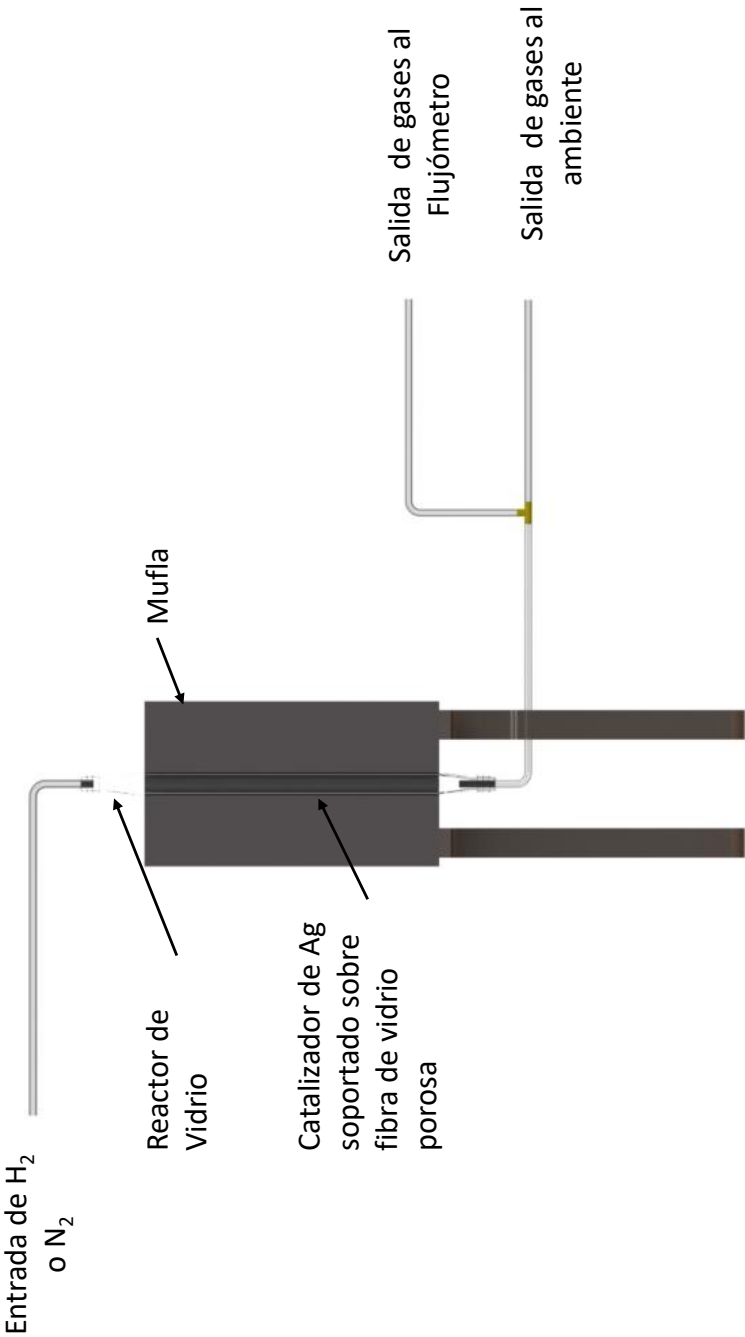


Figura 2.4 Diagrama de Flujo de la activación del material mediante reducción de flujo continuo de Hidrogeno



Figura 2.5 Sistema de Reacción para la Reducción de Plata usando H_2

Se colocó 2.5 g de Ag/SiO_2 dentro del reactor de vidrio. Se hizo pasar un flujo de H_2 de 100 ml/min a temperatura ambiente para eliminar el oxígeno presente dentro del reactor. Posteriormente se ajustaba la temperatura de reacción. Esta última operación se monitoreaba cada hora con tres mediciones y obteniendo el promedio. Después de llegar a la Temperatura deseada se dejaba por 4h para efectuar la reducción de la plata. Al finalizar se realizó un barrido de N_2 a 100ml/min por 10 min y se sellaba. Aproximadamente se dejaba de dos a tres horas para poder retirarlo en lo que se enfriaba el reactor, esto con el fin de evitar la deformación del mismo. En la Tabla 2.1 se resume las reacciones experimentales que se desarrollaron para este trabajo.

3% Ag	5% Ag
100°C	100°C
200°C	200°C
300°C	300°C
350°C	350°C
400°C	400°C

Tabla 2.1 Reacciones para la evaluación catalítica

2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los sólidos se analizaron en un difractorómetro D-5000 de Siemens equipado con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å) mostrado en la Figura 2.6. Las muestras se analizaron en un intervalo de 2-theta de 5-70° con un tamaño de paso de 0.04 y un tiempo de paso de 0.6 segundos. Los porcentajes relativos de las muestras fueron estimadas a partir del total de las áreas bajo la curva de cada fase cristalina obtenidas a partir de su pico de difracción más intenso, identificado a partir de las fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), correspondientes [21] El cálculo fue realizado por 3 personas diferentes, con lo que se obtuvo el valor de la desviación estándar.

Los parámetros de red para cada material se calcularon a partir de las fórmulas para calcular el espaciamiento interplanar d_{hkl} considerando el sistema cristalino al que pertenece cada fase cristalina identificada [69]. El tamaño promedio de cristal se calculó a partir de la ecuación de Scherrer, $L=0.9\lambda/\beta\cos\theta$, donde L es el tamaño de cristal en angstroms (Å), λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, β es el ensanchamiento debido al tamaño de partícula y θ es el ángulo de difracción de Bragg.



Figura 2.6 Equipo de Difracción de Rayos X (CUVyT)

2.4 ULTRAVIOLETA VISIBLE

El espectro de Absorción por UV-Vis del catalizador fue puesto sobre un disco para muestras en seco bajo presión, utilizando un Espectrofotómetro de UV-Vis Varian Cary 500 equipado con DRA-CA-301 usando BaSO₄ como reflectante estándar tal como se muestra en las Figuras 2.7 y 2.8 respectivamente. Este tipo de análisis es fácil y no tan caro y nos permite determinar los estados electrónicos de la Plata [16].

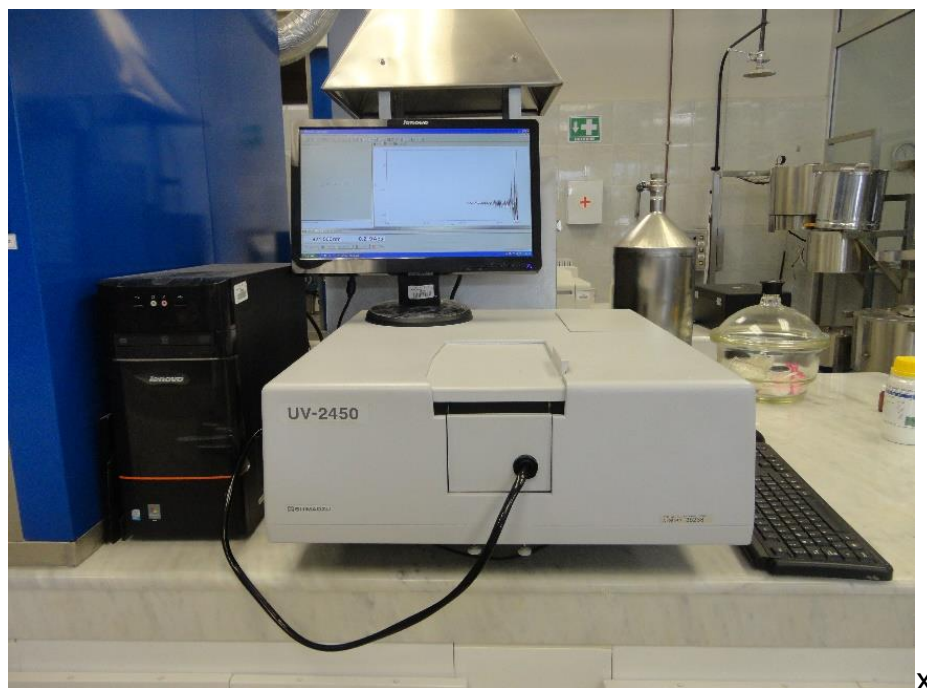


Figura 2.7 Espectrofotómetro de UV-Vis Varian Cary 500



Figura 2.8 Placa con la muestra soportada sobre Sulfato de Bario

Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 RESULTADOS DE LA IMPREGNACIÓN.

El método de Impregnación un método fácil y económico para dispersar un metal como Ag, sobre una superficie. Realizando las impregnaciones de 3% y 5% sobre SiO_2 , se obtuvieron los siguientes resultados:

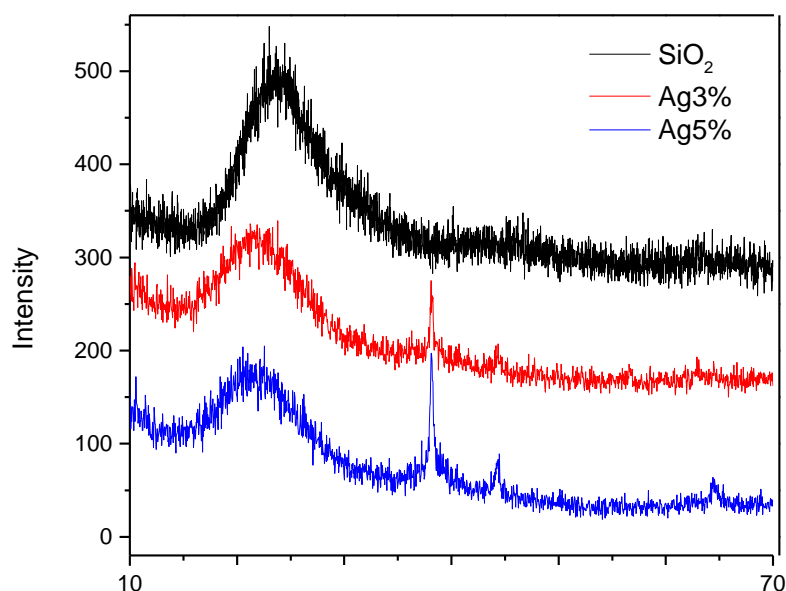


Figura 3.1 DRX Impregnación de la Ag a 3 y 5 % sobre la superficie de SiO_2

En la Figura 3.1 podemos apreciar el SiO_2 sin tratamiento y la impregnación del Nitrato de Plata sobre la superficie del sustrato al 3% y 5 %, lo cual nos garantiza que el método realizado para soportar el catalizador es factible. Con frecuencia los catalizadores basados en metales nobles han sido usualmente preparados por el método de impregnación, esto es debido a que la interacción entre las sales como Nitratos y Cloruros, en este caso AgNO_3 , son afines a soporte de óxidos no metálicos [29].

3.2 IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES EN EL DIFRACTOGRAMA

En la Figura 3.2 podemos distinguir la indexación del material 3% Ag_7SiO_2 . Para la identificación de fases utilizamos las fichas JCPDS correspondientes a la Ag (00-001-1167), Ag_2O (00-043-0997), AgO (04-007-2497) y AgNO_3 (00-043-0649). Los

picos claramente visibles dentro de la DRX se muestran en 38.2° en el plano 111 y 44.3° en el plano 200 que le corresponde a la plata metálica. Así mismo la presencia de Ag_2O a 38.034° (200) con un sistema Cubico y la presencia de AgO Tetragonal a 32.1960° y 39.4830° (004 y 103 correspondientemente) [69].

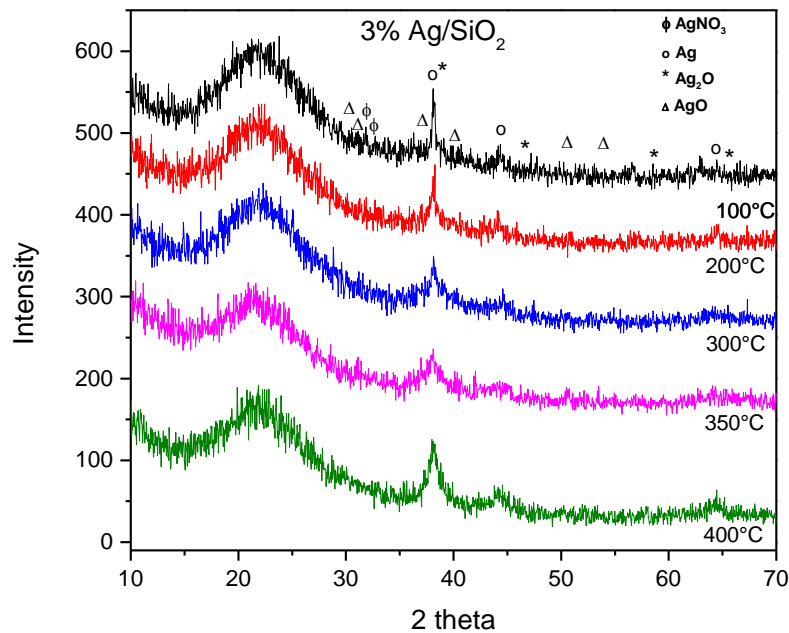


Figura 3.3 Indexación de las fases en las muestras al 3%

Dentro de la figura 3.2 se aprecian pequeñas fracciones de AgNO_3 que podrían confundirse con ruido en la muestra de 100°C . De la misma forma se identifica la presencia del pico característico de SiO_2 a los 23° .

La Figura 3.3 presenta la muestra 5% Ag/SiO_2 en el rango de temperaturas de reacción de 100 a 400°C . Dentro de este gráfico se observan las señales características de la Ag^0 a 38.2° (111) y 44.3° (200). Podemos visualizar de una forma clara a comparación de la Figura 3.2 que el incremento en la intensidad del pico se ve definido claramente por el incremento en la concentración de la Ag^0 .

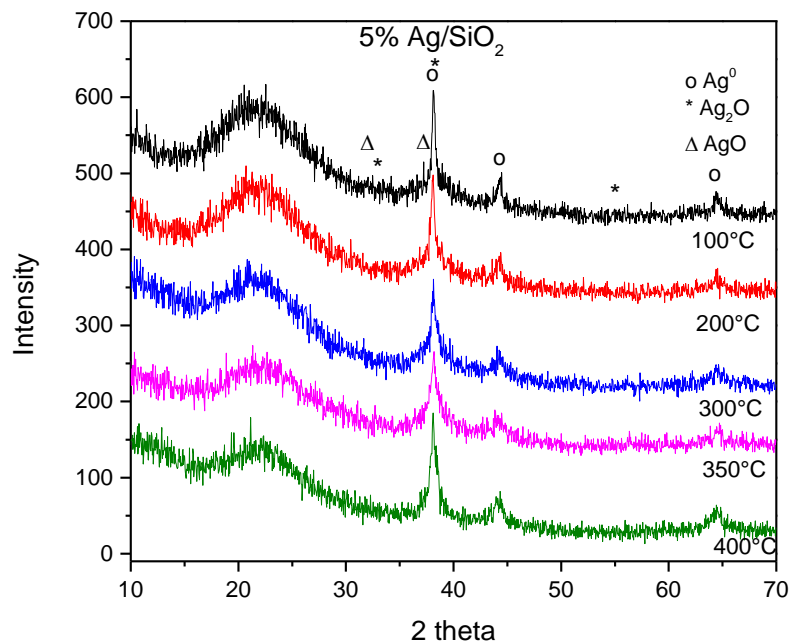


Figura 3.5 DRX al 5% Ag soportada sobre SiO₂

Así mismo la Figura 3.3 muestra la presencia de AgNO₃, Ag₂O y AgO, con respecto a sus señales de sus fichas JCPDS correspondientes.

3.3 CALCULO DEL TAMAÑO DE CRISTAL

Los cálculos de tamaño de cristal se realizaron para Ag⁰ 44.3°; AgO 39.48° y 32.1960° y Ag₂O en 38.03°, los cuales fueron calculados usando la fórmula de Sherrer (Ecuación 3) bajo la corrección de Warren.

En la Figura 3.4 se presentan los resultados del cálculo del tamaño de Cristal para las muestras 3% Ag/SiO₂ en el rango de temperatura de 100-400°C.

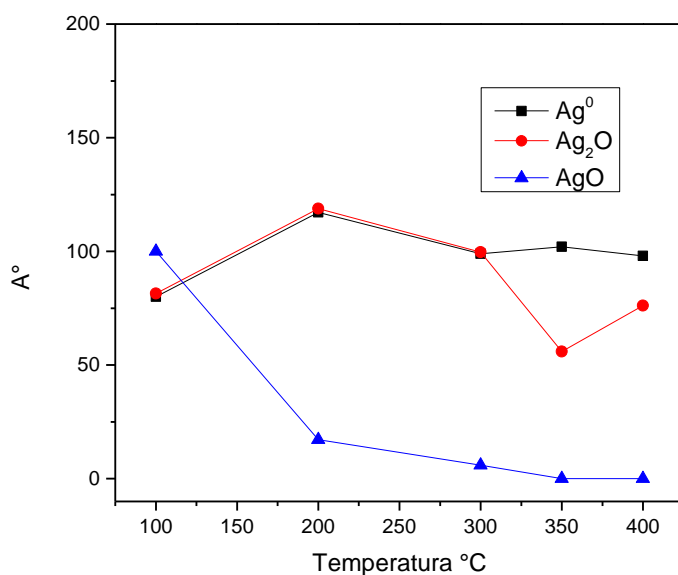


Figura 3.6 Evolución del tamaño de cristal al 3% Ag con respecto a la temperatura.

Obsérvese en la figura 3.4 el incremento del crecimiento de cristal para la Ag^0 conforme aumenta la temperatura, así mismo podemos ver la disminución de Ag_2O y AgO . Esto verifica la reducción positiva de Óxidos de plata en sus dos diferentes estados de oxidación a plata. Así mismo el crecimiento de la Plata en 111 es confirmado por el ensanchamiento del pico tal como se mostró en la figura 3.2 [69]. En la Figura 3.4 se visualiza como la reducción va cambiando a partir de los $200^\circ C$ [21] y solo se ven presentes las fases activas de Ag^0 y Ag^{+1} después de los $350^\circ C$.

En la figura 3.2 se identifica la presencia de Ag^0 a $100^\circ C$, lo cual se corrobora con los cálculos de tamaño de cristal de la Figura 3.4. Se visualiza la Ag^0 y sus óxidos (I y II), esto se debe a la Energía Libre de Gibbs [21], el cual termodinámicamente la reacción en presencia de H_2 puede llevarse a partir de los $100^\circ C$. Este fenómeno puede explicarse debido a la nucleación que permite el crecimiento de partícula de tal forma que las partículas se agrupan creciendo en un plano favorable (111). Uno de los factores más importantes para considerar a un catalizador soportado es el crecimiento de la partícula, ya que dependiendo de la relación catalítica que tenga podría presentar una disminución o un aumento en la efectividad. Para el caso de

metales nobles el rango óptimo para no disminuir la actividad catalítica es entre 2nm (20 Å) y 15nm (150 Å). En la Figura 3.4 se identifica que el tamaño de cristal se encuentra en el rango de 40-150 Å, por lo que es un catalizador efectivo de acuerdo con la bibliografía descrita [29]. Este fenómeno se puede describir debido a la coordinación que adquiere el catalizador disminuyendo los sitios activos debido a la interacción que tiene entre los mismos átomos que componen el catalizador.

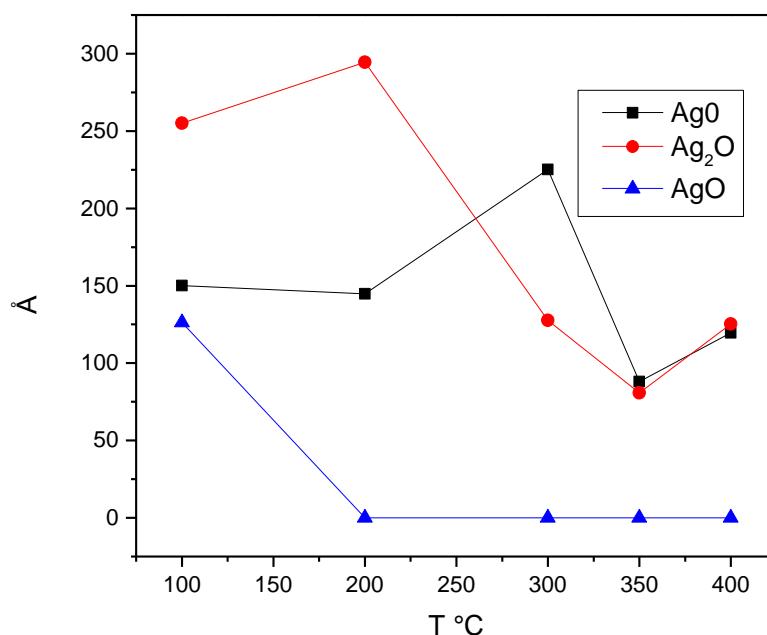


Figura 3.7 Tamaño de Cristal para 5% Ag soportada sobre SiO₂

La Figura 3.5 muestra el tamaño de Cristal para 5% Ag/SiO₂. Se detalla que la muestra a bajas temperaturas 100-200°C presenta una alta conversión de Oxidos de Plata I y II, esto se atribuye al aumento de la cantidad de Plata en el soporte. El crecimiento de la Ag₀ se observa alrededor de los 300°C el cual se le atribuye a la aglomeración y nucleación de la misma en el soporte. A partir de los 400°C se observa una reducción del tamaño de cristal en la Ag₀, lo cual de acuerdo con el rango ideal para un catalizador con un metal noble (2-15 nm), es factible ya que a esta temperatura se encuentra alrededor de los 100-120 Å (10-12 nm).

3.4 CALCULO DE LA CONVERSIÓN PARA 3 Y 5%

La Figura 3.6 muestra el cálculo de los porcentajes presentes dentro de las fases en la muestra 3% Ag/SiO₂, la cual se determinó calculando el área bajo la curva de acuerdo con pico más intenso de cada fase de acuerdo con la figura 3.2.

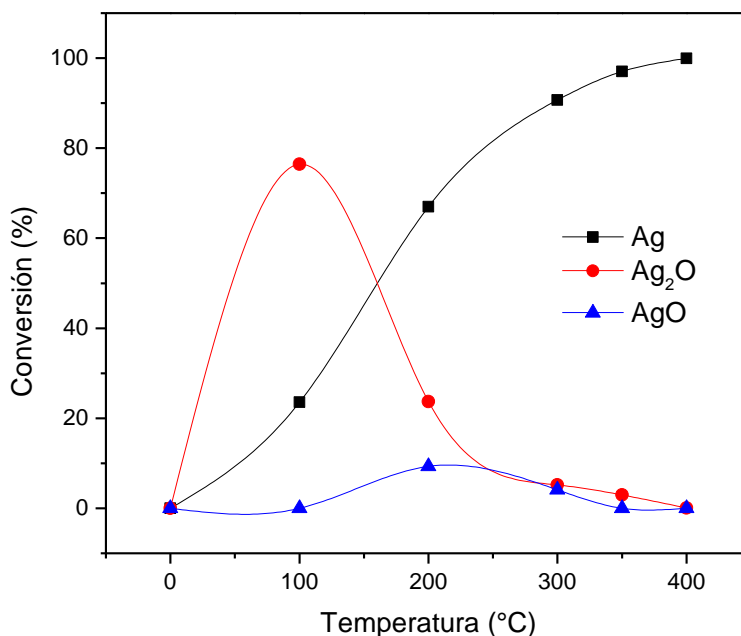


Figura 3.8 Conversión de la Ag, Ag₂O y AgO con respecto a la Temperatura

Para la Plata Ag⁰, se tomó el pico ubicado en 2θ 38.12°, para la Ag₂O, se tomó el pico ubicado en 38.0342° y para la AgO el pico de 32.16°, de acuerdo con las indexaciones de la figura 3.2. De esta manera la Figura 3.6 muestra la conversión en 2h en un rango de temperatura de 100 a 400°C, como se puede ver existe un crecimiento en la conversión de Ag⁰ y una variación de Ag₂O y AgO tanto de formación como de consumo. En este gráfico se puede observar que la reacción de reducción se comienza a llevar a cabo a los 100°C formando los Óxidos de Plata como reacciones secundarias y una pequeña formación de Ag⁰. A partir de los 200°C se ve la disminución de estos óxidos y el aumento de la Ag⁰, y en el intervalo

de 300-400 °C se ve la aparición de pequeñas trazas de óxidos una máxima conversión de Plata metálica.

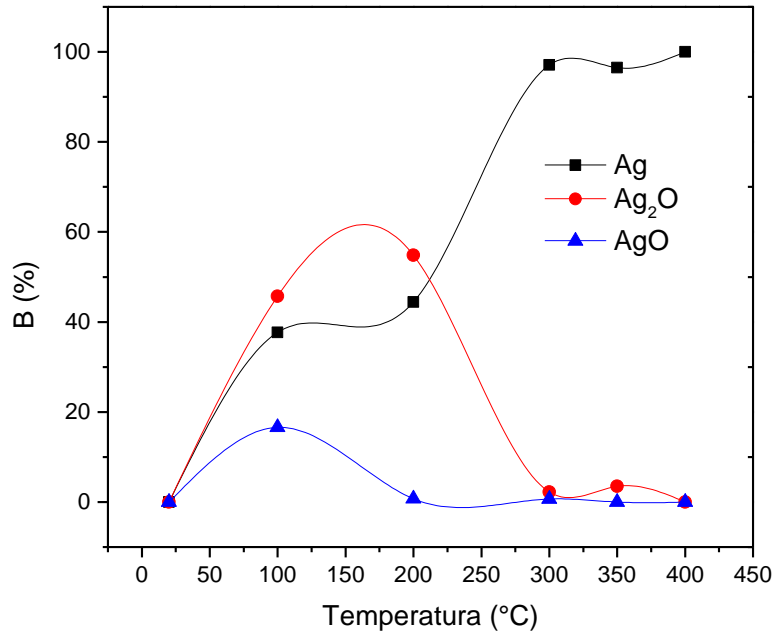


Figura 3.9 Conversión de Ag, Ag₂O y AgO con respecto a la Temperatura

La Figura 3.7 muestra la conversión de 5% Ag/SiO₂, donde a partir de 100°C muestra una mayor conversión de Óxidos de Plata, esto se puede atribuir al incremento en la concentración del catalizador. A partir de los 150°C se muestra una caída de estos oxido aumentando el crecimiento de Plata metálica. Se observa un cambio drástico en la conversión a partir de los 250°C, lo cual podría referirse a que al formarse la Plata metálica se auto-cataliza para acelerar la reacción formando Plata metálica a partir de la reacción con H₂.

Para comprobar que nuestros resultados sean aceptables determinamos la desviación estándar, la cual se muestra en la tabla 3.1 donde observamos la desviación estándar entre los triplicados calculados.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Ecuación 3.1 Desviación Estándar}$$

Donde:

S: Desviación Estándar

X_i: Valor de los datos i

X: Media Aritmética

n: número de datos.

Temperatura °C	Ag	Ag ₂ O	AgO
100	0.000418	0.000418	0.000000
200	0.001259	0.001167	0.000180
300	0.000433	0.000322	0.000284
350	0.000249	0.000235	0.000015
400	0.000103	0.000103	0.000000

Tabla 3.1 Desviación Estándar del cálculo triplicado para 3% Ag

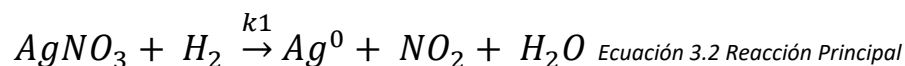
Temperatura (°C)	Ag	Ag ₂ O	AgO
100	0.174606	0.142068	0.118815
200	0.456895	0.400971	0.056517
300	0.034859	0.050098	0.021985
350	0.369920	0.370422	0.000873
400	0.005656	0.005656	0.000000

Tabla 3.4 Desviación Estándar del cálculo triplicado para 5% Ag

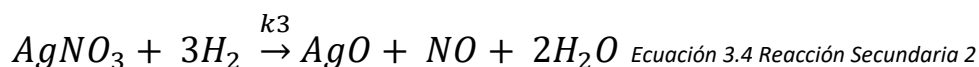
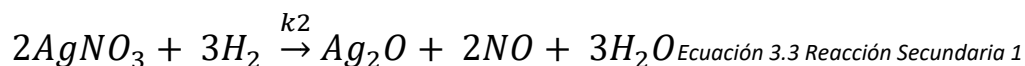
Las desviaciones con respecto a la media son bastante pequeñas lo cual nos da una aproximación de cuan tan pequeño es el error de cálculo por triplicado.

3.5 CINÉTICA Y VELOCIDAD DE REACCIÓN

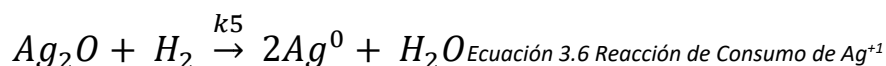
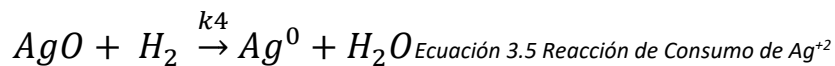
Para los cálculos de cinética de reacción y poder calcular las constantes de velocidad de reacción se propuso que se llevaban a cabo las siguientes reacciones de acuerdo con lo observado durante las conversiones.



Así mismo aparecen las reacciones secundarias:



En la figura 3.5 y 3.6 podemos observar el consumo de la Ag_2O y AgO e incremento de Ag^0 , por esta razón se proponen las siguientes reacciones:



Donde k_i es la constante de velocidad de reacción. A partir de las reacciones podemos proponer un modelo para calcular las velocidades de reacción a diferentes temperaturas. La concentración del H_2 no se tomará en cuenta debido a que es un reactivo en exceso lo cual hace que pueda formarse una reacción de pseudoprimer orden.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A]^2 - k_3[A] \text{ Ecuación 3.7 Velocidad de Reacción para A}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] + k_4[D] + k_5[C] \text{ Ecuación 3.8 Velocidad de Reacción para B}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]^2 - k_5[C] \text{ Ecuación 3.9 Velocidad de Reacción para C}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3[A] - k_4[D] \text{ Ecuación 3.10 Velocidad de Reacción para D}$$

Donde:

A es la concentración de $AgNO_3$

B es la concentración de Ag^0

C es la concentración de Ag_2O

D es la concentración de AgO

Y k_i corresponde a la constante de velocidad de una reacción de pseudo primer orden.

La determinación de k_i se calculó mediante la Ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ Ecuación 3.11 Ecuación de Arrhenius}$$

Donde:

k_0 es la constante de velocidad de reacción a una temperatura dada- factor pre-exponencial, la cual se calculó mediante el ajuste por mínimos cuadrados.

E_a es la Energía de activación en J

R es la constante de los gases 8.314 J/mol K

T es la Temperatura Absoluta K.

De acuerdo con la metodología de pseudoprimer orden las reacciones secundarias se efectúan en un solo paso que es la reducción de AgNO_3 a Ag^0 . Considerando que la reacción se efectúa en un solo paso, es decir realizando la suposición de que no existen subproductos la ecuación se reduce:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'_1[A] \text{ Ecuación 3.12 Velocidad de Reacción de Reducción de Pseudo Primer Orden}$$

Donde k'_1 es la constante de velocidad calculada a través de la ecuación 3.11 tomando los datos experimentales obtenidos. Para el cálculo de la k'_1 se hace referencia a Lewis [32], el cual formula la siguiente relación:

$$\frac{dX}{dt} = k(X)(1 - X) \text{ Ecuación 3.13 Velocidad de Reacción para Ag0}$$

Donde X: representa la fracción mol del componente X. De tal forma que si presentamos la forma integrada de 0 a X

$$\ln \frac{X}{1-X} = kt \text{ Ecuación 3.14 Forma Integrada de 3.13}$$

De la ecuación 3.13 despejamos a k, y evaluamos con las conversiones obtenidas y $t=2\text{h}$. De esta forma obtenemos la Tabla 3.3 y Tabla 3.4 para 3% y 5% respectivamente. Así mismo realizamos un ajuste por mínimos cuadrados los cuales se muestran en las Figuras 3.8 y 3.9 para cada variación de concentración de Ag. Obteniendo la pendiente podemos sustituir en la ecuación 3.15 para la evaluación de la Energía de Activación.

$$E_a = -R(m) \text{ Ecuación 3.15 Energía de Activación a partir de la pendiente de la recta}$$

Donde:

R es la constante de los gases ideales

m es la pendiente del ajuste lineal

3.5.1 CALCULO DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN AL 3% AG

1/T	LN K
0.00366099	-
0.00267989	-10.3967503
0.00211349	-9.36139742
0.00174474	-8.57935325
0.00160475	-8.13370723
0.00148555	-7.5005254

Tabla 3.7 $\ln k$ vs $1/T$ para la determinación de la energía de activación al 3% Ag

La Figura 3.8 muestra el grafico a partir de la Tabla 3.3. Este grafico muestra la tendencia lineal que permite ajustar por mínimos cuadrados la curva, la cual a su vez nos permite calcular la pendiente de la recta (-2287.4 K).

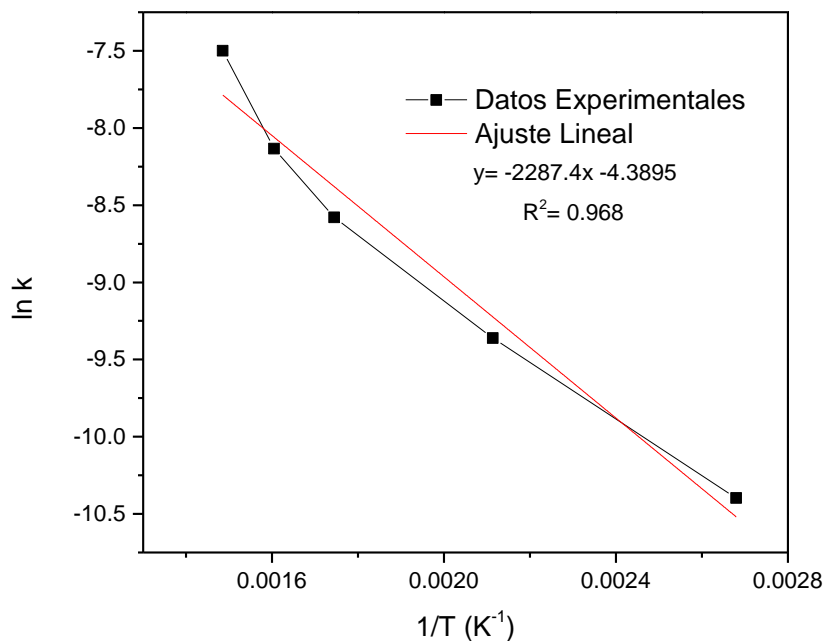


Figura 3.11 Cálculo de la Energía de Activación para el catalizador al 3%

Sustituyendo en:

$$E_a = -R(m)_{\text{Ecuación 3.15}}$$

$$E_a = -\frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol K}}(-2287.4 \text{ K}) = 19017 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Observe que la Energía de Activación calculada a partir de la figura 3.8 es de 19.017 KJ/mol utilizando como precursor AgNO_3 , con un flujo de H_2 ; se han encontrado reportes de la E_a de 107.11 KJ/mol [32] donde la reducción se llevó a cabo con Oxígeno en un rango de temperaturas de 300 a 400°C, 283.4 kJ/mol [62] en la que la reducción fue con O_2 en un rango de 100 a 400°C, 92.048 y 148.95 kJ/mol [7] para la formación y reducción respectivamente del Óxido de Ag con H_2 en un rango de T 100°-200°C y 43.932 kJ/mol [46]. Observe la gran variación de las Energías, pero esto se debe a la preparación del óxido y de las condiciones de reducción. Así mismo observemos que la E_a obtenida disminuye debido al exceso de H_2 y el rango de temperatura, tal como menciona [21], que a rangos de temperatura bajos (100°C) podemos obtener conversiones a partir de la reducción y es confirmado por Benton [7] en su E_a .

El hecho de que se pueda ver conversiones catalíticas a bajas temperaturas es debido a que la reacción de reducción se ve auto-catalizada por la Ag. Es decir la misma Ag favorece la reducción de Ag a partir de los Óxidos de Ag^{1+} y Ag^{2+} [32] en presencia de H_2 , por lo que la Energía libre de Gibbs disminuye conforme aumenta la T [21] y así mismo podemos observar una E_a de activación relativamente baja (a comparación de los demás) con un flujo de H_2 . Esto se confirma en la figura 3.8 donde la conversión de Ag se ve favorecida mientras conforme aumenta la T y de la misma forma los óxidos de Ag van disminuyendo progresivamente.

3.5.2 CALCULO DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN AL 5%

1/T	LN K
0.00366099	-
0.00267989	-12.9067605
0.00211349	-10.2577874
0.00174474	-8.1686058
0.00160475	-8.17444032
0.00148555	-7.36289317

Tabla 3.9 ln k vs 1/T para la determinación de la energía de activación al 5% Ag

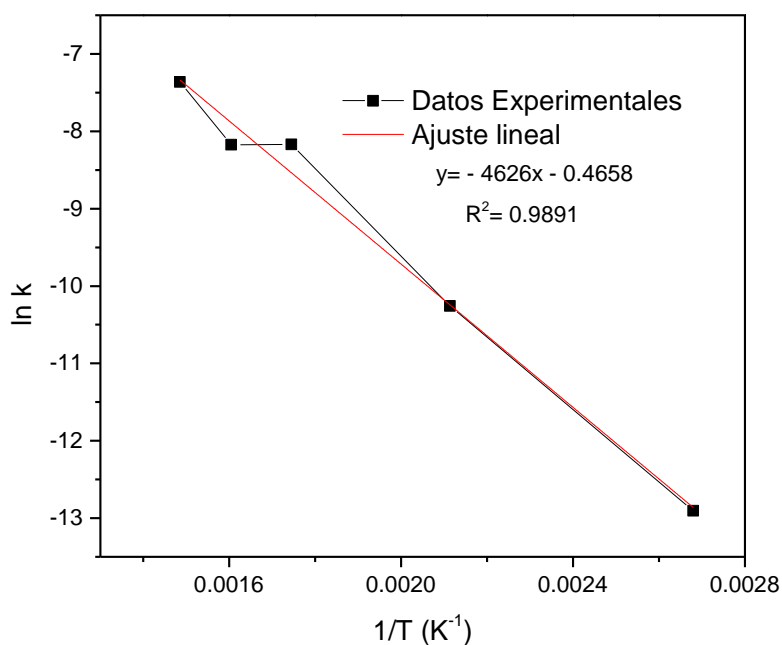


Figura 3.13 Cálculo de la Energía de Activación para el catalizador al 5%

La Figura 3.9 representa la gráfica de la Tabla 3.4, en la cual presenta la tendencia lineal que permite realizar el ajuste de mínimos cuadrados y determinar la pendiente de la recta (-4626 K).

Sustituyendo en:

$$E_a = -R(m) \text{ Ecuación 3.15}$$

$$E_a = -\frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol K}} (-4626 \text{ K}) = 38460 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Se realizaron los cálculos para la energía de activación siguiendo el mismo método que se utilizó para el 3%. Respecto a la Figura 3.9 se calculó la E_a , que es igual a 38.460 kJ/mol, este cambio se observó al aumentar Ag sobre el sustrato. Este fenómeno puede explicarse bajo la Ley de Le Chatelier, la cual dice que “Cuando una reacción química se encuentra en equilibrio termodinámico, y se modifica una de las variables manteniendo las demás, ocurrirá un cambio en sentido contrario” [5], por lo que al modificar la concentración inicial del reactivo limitante hemos provocado un cambio en sentido contrario, lo que provocaría que al aumentar la cantidad de $AgNO_3$, necesitamos mayor energía para poder realizar la reducción a temperaturas más bajas, que es lo que vemos en la figura 3.7 con la presencia de los óxidos de Ag, que es lo que se logra apreciar en el rango de 100-200°C. Pero conforme aumentamos la temperatura después de los 300°C volvemos a observar concentraciones altas de Ag^0 , tal como menciona [7].

3.5.3 EVALUACIÓN CINÉTICA

Utilizando los siguientes datos obtenidos con los cálculos anteriores.

k'_1	$k_0 (s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$
3% Ag	0.0124	19.0175
5% Ag	0.0773	38.088

Tabla 3.11 Valores de k_0 y E_a para cada una de las reacciones propuestas para 3% y 5%Ag/SiO₂

Las ecuaciones 3.7-3.10 se resolvieron utilizando el Software Polymath Educational® bajo el Método de Runge Kutta Fehlberg (RKF45), para un tiempo inicial de 0 s hasta un tiempo final de 4 h (14400 s), en un rango de Temperaturas de 0 a 400°C con un intervalo de 50°C. Se resolvió para todo el rango de Temperaturas (100°C-400°C) experimental y finalmente se graficó en OriginPro 9 los datos obtenidos en un diagrama de superficie.

La figura 3.10 y 3.11 muestra las temperaturas entre 100 y 250°C presentando conversiones entre 10 y 60%, mientras que por arriba de los 250°C hasta los 400°C se ven conversiones altas del 80 al 90%. También podemos ver que las conversiones aumentan conforme incrementa el tiempo, del mismo modo se presentan conversiones por encima del 90% entre temperaturas de 350°C y 400°C a partir de la hora y media de reacción. Esta clase de resultados nos permite predecir conversiones a menores Temperaturas y un menor tiempo que dentro de la ingeniería es una disminución en la variable de procesos como de costos.

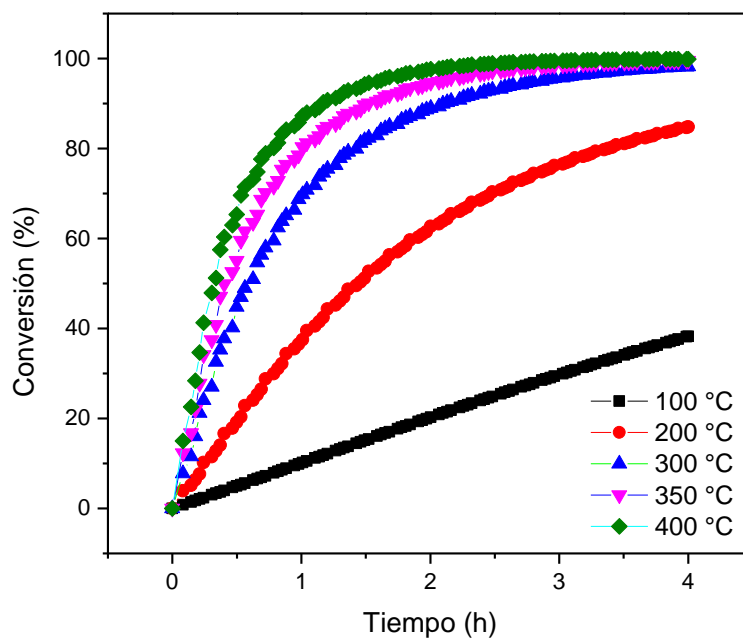


Figura 3.15 Grafico Conversión vs Tiempo para 3% Ag a diferentes temperaturas.

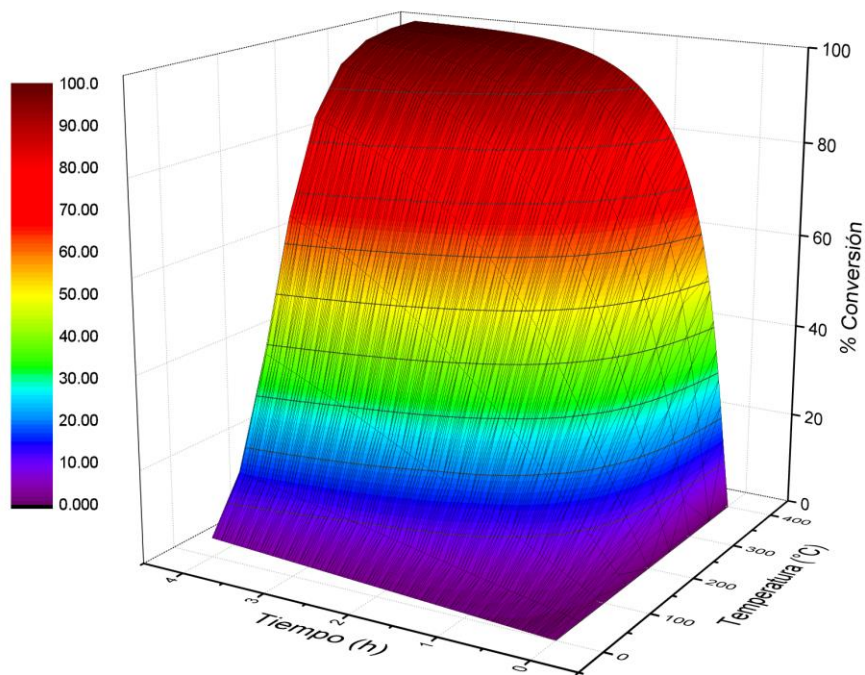


Figura 3.16 Diagrama de Temperatura (°C) vs Tiempo (h) vs % Conversión de 3% Ag

Para los cálculos al 5% se determinó a partir de los datos obtenidos con la E_a de 38.088 kJ/mol.

En la figura 3.12 y 3.13 observamos los resultados del avance de la reacción de la muestra 5% Ag/SiO₂. En la Figura 3.12 podemos apreciar que se puede obtener conversiones por arriba del 85% en un rango de temperaturas de 350 y 400°C a partir de la primera hora, esto nos permitirá realizar activaciones disminuyendo reactivos, tiempo y energía los cuales influyen directamente en los gastos totales. De esta manera estamos obteniendo datos antes de realizar cualquier experimento para la activación de Ag a dos concentraciones diferentes.

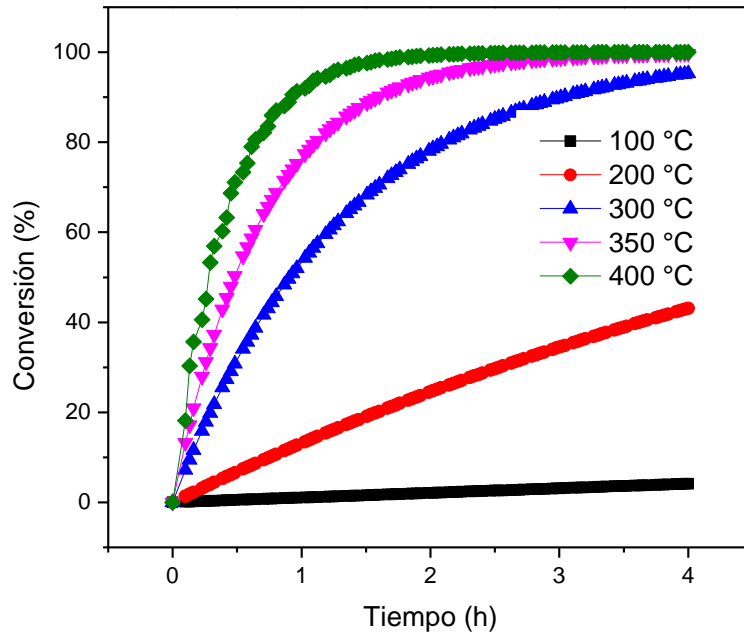


Figura 3.17 Grafico Conversión vs Tiempo para 3% Ag a diferentes temperaturas.

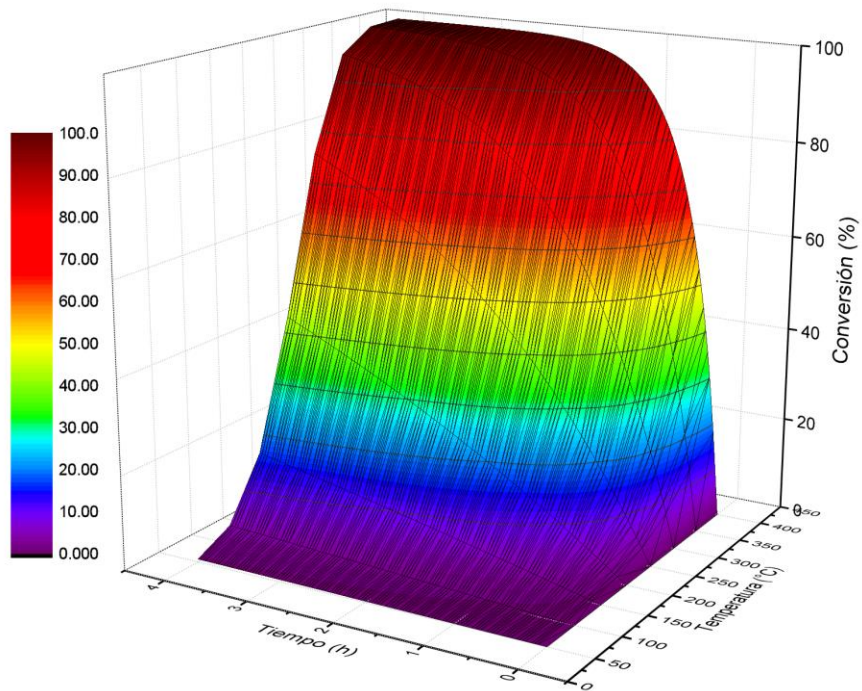


Figura 3.18 Diagrama de Temperatura (°C) vs Tiempo (h) vs % Conversión de 5% Ag

3.6 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

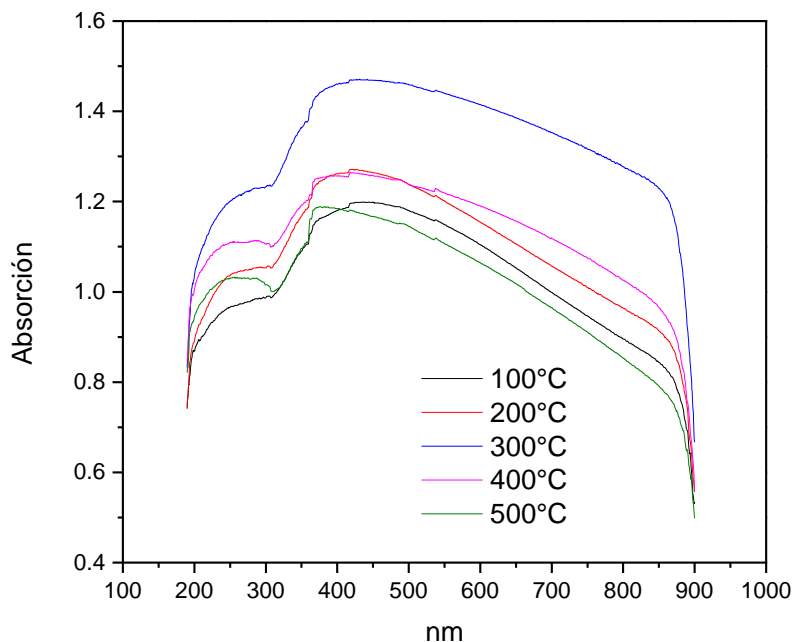


Figura 3.19 Espectro UV-Vis de 3%Ag/SiO₂

La espectrofotometría nos permitió determinar el estado electrónico de los átomos y los iones de Ag. La figura 3.14 y 3.15 presentan los catalizadores de 3% Ag/SiO₂ y 5% Ag/SiO₂ respectivamente variando la temperatura de preparación. En ambos casos es apreciable los cambios con respecto a la temperatura. Las bandas de absorción UV-Vis para Ag⁺¹ se localizan en 190-230 nm y para Ag⁰ se localizan en 330-360 y 440-450 nm.

En la figura 3.14 la absorción a 400 nm para las muestras de 100-300°C muestran una tendencia de crecimiento, que de acuerdo [2], existe debido a un crecimiento del cristal de Ag. A 350 y 400°C observamos un corrimiento antes de los 300 nm que se caracteriza como el corrimiento del rojo al azul debido a la disminución del tamaño de partícula en este rango (ver figura 3.3). Es importante verificar que el crecimiento del tamaño de cristal modifica la absorción en la región del plasmon, es decir que cuando la partícula tiende a ser más pequeña, esta tiene mayor

interacción con ondas electromagnéticas de menor frecuencia (mayor energía), modificando la región de absorción espectral [17]. Este fenómeno depende directamente de la morfología y el tamaño de cristal. El corrimiento de la superficie de resonancia del plasmon con la reducción del tamaño de partícula considera la división de energía conforme aumenta el tamaño de partícula. Esto también se ve afectado por la interacción a altas temperaturas con el sustrato el cual aglomera las partículas de plata (ver figura 3.2). Así mismo al tener una región superficial mayor, las partículas de plata tienden a dispersarse más por lo que el tamaño de partícula cambia debido a la difusión con respecto al sustrato.

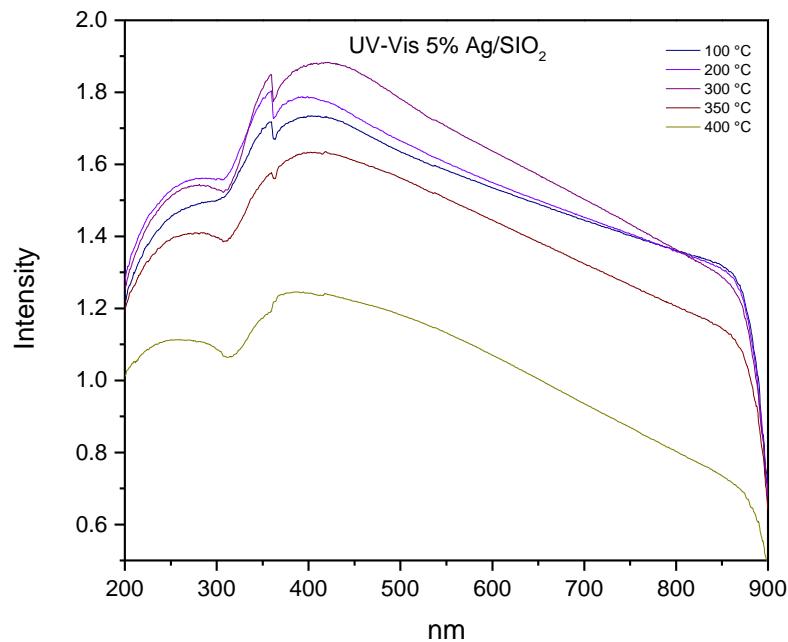


Figura 3.20 Espectro UV-Vis de 5% Ag/SiO₂

Así mismo dentro de la figura 3.15 podemos ver una división de la señal, la cual se debe al estado de transición de energía debido cambio del tamaño de partícula de la Ag⁰. La división del pico es generada por las cantidades de plata presente, de tal manera que genera dos señales de absorción en este rango [2].

Capítulo 4 CONCLUSIONES

La impregnación es un método de soportar un catalizador bastante fácil y redituable, ya que no implica altos costos o materiales extras para llevarlo a cabo. El Nitrato de Plata en diferentes concentraciones en lo particular presento una gran facilidad de impregnación sobre el soporte de SiO_2 , debido a la alta área superficial que presente este último y a la formación de grupos Silanol que forma interacciones con la Plata.

La Difracción de Rayos X resulto ser una excelente técnica para verificar la impregnación del catalizador sobre el soporte de SiO_2 . Ya que la Ag en sus diferentes estados de oxidación se presenta en forma de óxidos y son altamente cristalinos a comparación del soporte.

La reducción con H_2 presento resultó favorable para la Ag a diferentes concentraciones, de tal manera que lo hace factible para un proceso debido a su manipulación.

La reacción de Reducción al 3% de Ag supone reacciones sencillas que nos permitieron calcular la cinética bajo una premisa de pseudo primer orden suponiendo cinco reacciones, arrojando datos a diferentes tiempos y diversas temperaturas, lo cual nos servirá de apoyo para el diseño y cálculos de gastos.

La formación de óxidos de Ag^{+1} y Ag^{+2} aparecen en pequeñas cantidades en un rango de Temperatura de $100\text{-}350^\circ\text{C}$, y de acuerdo con la cinética calculada (figura 3.7) al principio de la reacción, esto define que existen reacciones anteriores antes de la reacción principal para la formación de Ag^0 .

Durante la reducción al 5% podemos ver conversiones muy redituables para Ag^0 , a partir de los 300°C , de la misma forma podemos ver presencia de óxidos de Ag^{+1} y Ag^{+2} que a altas temperaturas y en presencia de H_2 se catalizan con la Ag^0 para formar Ag^0 .

La auto catálisis se confirma debido a la rápida conversión de Ag y sus óxidos, esto favorecerá el proceso debido a que la reacción acelera su formación por si sola.

Capítulo 5 APÉNDICE

Ajuste de mínimos cuadrados

Suponga que hay n puntos graficados $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$, de manera que una línea $y=ax+b$ dibujada a través de los puntos da un conjunto de n residuos d_1, d_2, \dots, d_n . El método de mínimos cuadrados afirma que la mejor línea que pasa a través de los datos es aquella que minimiza la suma de los cuadrados de los residuos. Por lo que:

$$\phi(a, b) = \sum_{i=1}^n d_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i + ax_i + b)^2 \text{ Ecuación 5.1 Suma del cuadrado de los residuos}$$

Calculando la diferencial de la ecuación para ϕ con respecto a a y b , se iguala la derivada igual a cero y se resuelve la ecuación. Los resultados dan lo siguiente:

$$S_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \text{ Ecuación 5.2}$$

$$S_y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \text{ Ecuación 5.3}$$

$$S_{xx} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 \text{ Ecuación 5.4}$$

$$S_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i \text{ Ecuación 5.5}$$

Por lo que la mejor línea $y=ax+b$

$$a = \frac{S_{xy} - S_x S_y}{S_{xx} - (S_x)^2} \text{ Ecuación 5.6 Pendiente}$$

$$b = \frac{S_{xx} S_y - S_{xy} S_x}{S_{xx} - (S_x)^2} \text{ Ecuación 5.7 Intersección de la recta}$$

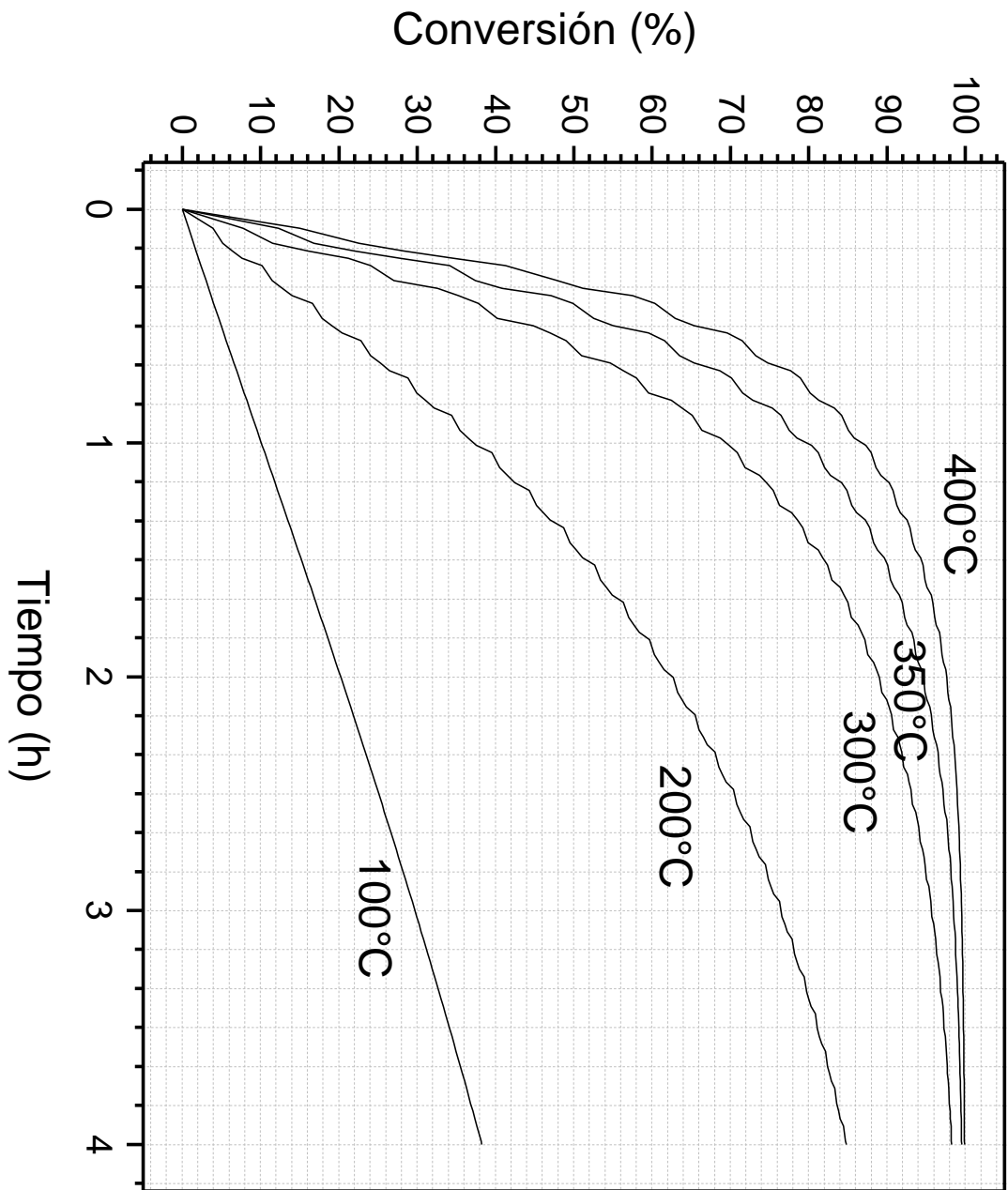


Figura 5.1 Diagrama de % Conversión vs Tiempo para 3% Ag

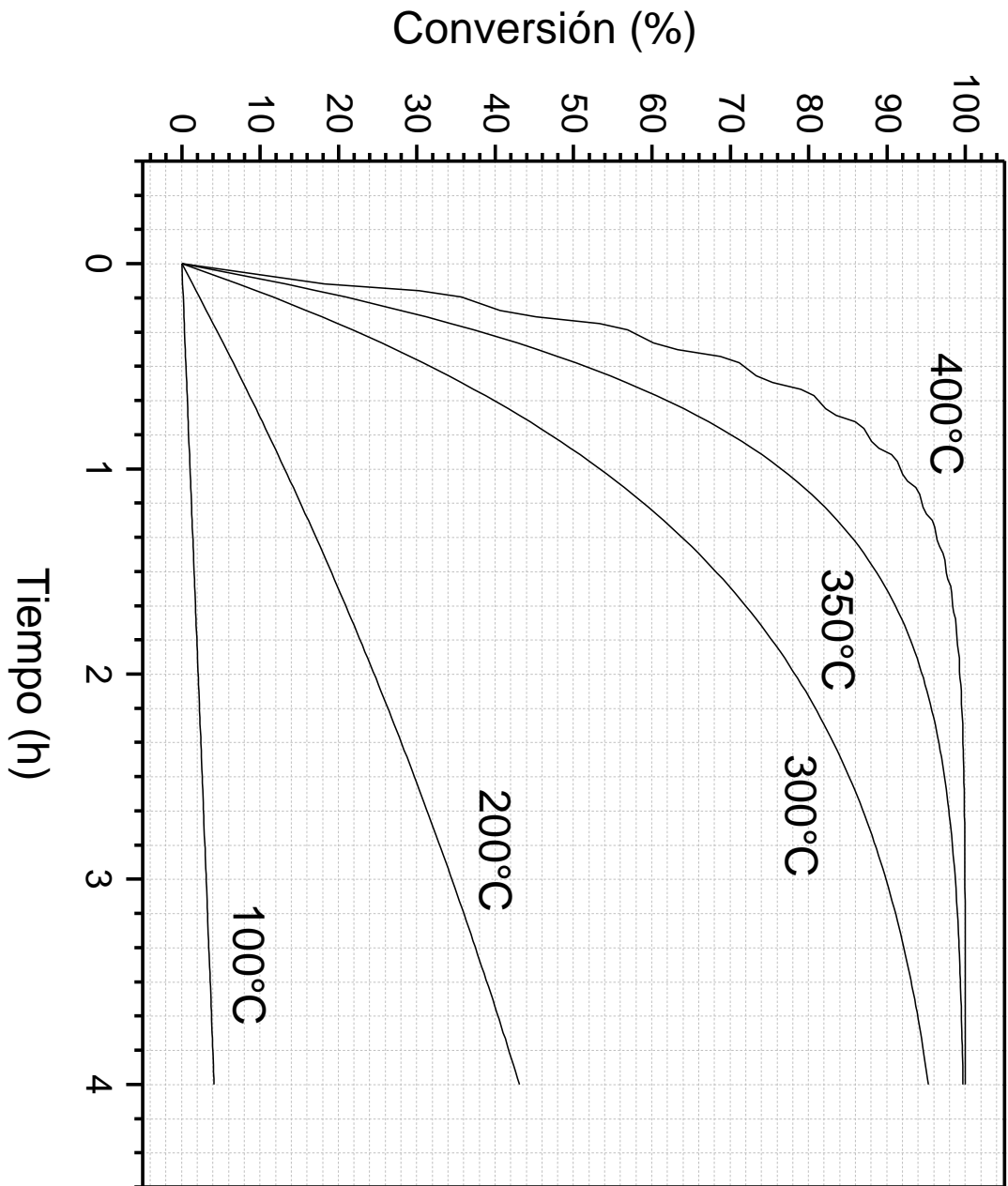


Figura 5.2 Diagrama de % Conversión vs Tiempo para 5% Ag

BIBLIOGRAFÍA

1. Afanasev, D. S., Anufirenko, V. F., Ruzankin, S. F., Larina, T. V., Kuznetsova, N. I., & Bukhtiyarov, V. I. (2011). Effect of Oxygen Adsorption on the Surface Plasmon Resonance of Oxide-Supported Silver Nanoparticles. *Dokl. Phys. Chem*, 436(2), 23-25.
2. Ameen, B. k., Rajasekharan, T., & Rajasekharan, M. V. (2006). Grain size dependence of physico-optical properties of nanometallic silver in silica areogel matrix. *Journal of Non-crystall solids*, 352, 737.
3. American Chemical Society. (December de 1996). *Technology Vision 2020: The Chemical Industry*. Obtenido de <http://pubs.acs.org/>
4. Armor, J. N. (2011). A history of industrial catalysis. *Catalysis Today*, 3-9.
5. Atkins, P. W., & de Paula, J. (2006). *Physical Chemistry* (8th ed.). New York: W. H. Freeman.
6. Bartholomew, C., & Farrauto, R. (2006). *Industrial Catalytic Process*. New Jersey: Wiley Intersciencie.
7. Benton, A. F., & Drake, L. C. (1934). Kinetics of reaction and Adsorption in the System Silver Oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, 56(2), 255.
8. Bera, P., Seenivasas, H., Rajam, K. S., & William Grips, V. K. (2012). Characterization pf amorphous Co-P alloy coating electrodeposited with pulse current using gluconate bath. *Applied Surface Science*, 9544-9553.
9. Bird, B. R., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2006). *Fenómenos de transporte*. México: Reverte.
10. Boubel, R. W. (1994). *Fundamentals of Air Pollution*. San Diego: Academic Press.
11. Breen, J. P., Burch, R., Hardacre, C., & Hill, C. J. (2005). Structural Investigation of the Promotional Effect of Hydrogen during the selective Catalytic Reduction of Nox with Hydrocarbons over Ag/Al₂O₃ Catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 109(11), 4805-4807.
12. Chang, R. (2008). *Fisicoquímica*. McGraw Hill.
13. Claus, P., & Hofmeister, H. (1999). Electron Microscopy and Catalytic Study of Silver Catalysts: Structure Sensitive of the Hydrogenation of Crotonaldehyde. *J. Phys. Chem. B*, 103(14), 2766-2775.
14. Coordinación General de Minería. (2014). *Oro Plata Tu mejor Oportunidad de Inversión*. Obtenido de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5472/Miner_a-Estad_sticas_y_estudios_del_sector-targets_mineros_0713.pdf
15. Corro, G., Cebada, S., Pal, U., & García Fierro, J. L. (2015). Hydrogen reduced Cu/ZnO composite as eficiente reusable catalyst for diesel particulate matter oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 555-565.

16. Corro, G., Umapada, P., Ayala, E., Vidal, E., & Guilleminont, E. (2013). Effect of Ag, Cu, and Au Incorporation on the Diesel Soot Oxidation Behavior of SiO₂: Role of Metallic Ag. *Top Catal.*, 56, 467.
17. Cruz, D. A., Rodríguez, M. C., & López, J. M. (Junio de 2012). NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y PLASMONES DE SUPERFICIE: UNA. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 3(2), 67-78.
18. Dai, W.-L., Li, J.-L., Cao, Y., Liu, Q., & Deng, J.-F. (2000). Novel sol-gel-derived Ag/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for highly selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Catalysis Letter*, 37-40.
19. Deng, Z., Chen, M., & Wu, L. (2007). Novel Method to fabricate SiO₂/Ag Composite Spheres and Their Catalytic, Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *J. Phys. Chem. C*, 111(31), 11692-11698.
20. Dominguez Gual, M. (s.f.). *La contaminación un compromiso Social*. Scielo.
21. Ebin, B., Yazici, E., & Gürmen, S. (2013). Production of nanocrystalline silver particles by hydrogen reduction of silver nitrate aerosol droplets. *Trans. Nonferrous Me. Soc. China*, 23, 841-848.
22. EPA. (s.f.). *US EPA*. Obtenido de Milestones in Mobile Source Air Pollution Control and Regulations: <https://www3.epa.gov/otaq/consumer/milestones.htm>
23. Epifani, M., Giannini, C., Tapfer, L., & Vasanelli, L. (2000). Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10), 2385-2393.
24. Evanoff, D. D., & Chumanov, G. (2004). Size- Controlled Synthesis of Nanoparticles. 1. "Silver-Only" Aqueous Suspensions via Hydrogen Reduction. *J. Phys. Chem. B*, 108(37), 13948-13956.
25. Fleurad-Lessard, P. (1999). Quantitative Determination of PAHs in Diesel Engine Exhaust by GC-MS. *J. Chem. Educ.*, 76, 962-965.
26. Gavril, D., Koliadima, A., & Karaiskakis, G. (1999). Adsorption Studies of Gases on Pt-Rh Bimetallic Catalysts by Reversed-Flow Gas Chromatography. *Langmuir*, 15(11), 3798-3806.
27. Gredig, S., Tagliaferri, M., Maciejewski, M., & Baiker, A. (1995). Oxidation and disproportionation of carbon monoxide over Pd-ZrO₂ catalysts prepared from glassy Pd-Zr alloy and by coprecipitation. *Stud. Surf. Sci. Catal*, 96, 285-295.
28. Guhathakurta, S., & Subramanian, A. (2007). Effect of Hydrofluoric Acid in Oxidizing Acid Mixtures on the Hydroxylation of Silicon Surface. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(11), 136-146.
29. Haruta, M., & Tsubota, S. (s.f.). Effects of size and Contact Structure of Supported Noble Metal Catalysts in Low-Temperature CO Oxidation. 645.

30. Hernández Carucci, J. R., Arve, K., Bártova, S., & Eränen, K. (2011). Deposition of carbonaceous species over Ag/alumina catalysts for the HC-SCR of NO_x under lean conditions: a qualitative and quantitative study. *Catalysis Science and Technology*, 1456-14665.
31. Hoflund, G. B., & Hazos, Z. F. (2000). Surface characterization study of Ag, Ag₂O, and Ag₂SO₄ using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*, 62(16), 11126-11133.
32. HOOD, G. C., & Murphy, G. W. (1949). The Decomposition of silver oxide an autocatalytic reaction. *J. Chem Ed.*, 26, 169.
33. *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*. (s.f.). Obtenido de Programa para mejorar la calidad del Aire 2002-2010: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/394/cap1.pdf>
34. Kandylas, I. P., Haralampous, O. A., & Koltsakis, G. C. (2002). Diesel Soot Oxidation with NO₂: Engine Experiments and simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5372-5384.
35. Kobashi, H., & Wagner, C. (June de 1957). Investigation on the reduction of silver sulfide and cuprous sulfide by hydrogen. *The Journal Of Chemical Physics*, 26(6), 1609-1614.
36. Liu, D. H., & Liptak, B. G. (2000). *Air Pollution*. Boca Ratón: Lewis Publishers.
37. Liu, D., & Liptak, B. (2000). *Air Pollution*.
38. Liu, S., Wu, X., Luo, H., Weng, D., & Ran, R. (2015). Pt/Zeolite Catalysts for Soot Oxidation: Influence of Hydrothermal Aging. *J. Phys. Chem.*, 119, 17218-17227.
39. López Suárez, F. E., Bueno López, A., Illán Gómez, M. J., Adamski, A., Ura, B., & Trawczynski, J. (2008). Copper Catalysts for Soot Oxidation: Alumina versus Perovskite Supports. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7670-7675.
40. Martínez Castañón, G. A., Niño Martínez, N., Loyola Rodríguez, J. P., Patiño Marín, N., Martínez Mendoza, J., & Ruiz, F. (2009). Synthesis of silver particles with different sizes and morphologies. *Materials Letters*, 63, 1266-1268.
41. Martynova, D. O., Kibis, L. S., Stonkus, O. A., Vodyankina, O. V., Izaak, T. I., Slavinskaya, E. M., & Boronin, A. I. (2013). Synthesis and Catalytic Activity of Porous Blocked Ag/SiO₂ Composites in Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation. *Kinetics and Catalysis*, 54(4), 519-523.
42. México Turismo. (s.f.). *Visita México Guanajuato*. Obtenido de <http://www.visitmexico.com/es/minas-de-plata-en-guanajuato>
43. Morones Ramirez, R. (2010). Plata metal precioso con amplio espectro de aplicaciones. *Ciencia y Desarrollo*, 63.
44. Mostafa Hosseinpour, M. S., & Ramezani, M. (2014). Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by thermal decomposition. *Materials letters*, 259-262.

45. Orita, H., Naito, S., & Tamaru, K. (1988). Reactivity of Surface Carbon Deposited on Supported Rh Catalysts by Disproportion of CO. *J. Catal.*, *111*(2), 464.
46. Pavyluchenko, & Gurevich. (1951). *J. Gen. Chem.*, *21*, 517.
47. Perry, R. H., & Green, D. W. (2001). Manual del Ingeniero Químico. En S. M. Walas, *Reactores Químicos* (págs. 23-4; 23-71). Madrid: Mc Graw Hill.
48. Pradyot, P. (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York: McGraw-Hill.
49. Richter, M., Fricke, R., & Eckelt, R. (2004). Unusual activity enhancement of NO conversion over Ag/Al₂O₃ by using a mixed NH₃/H₂ reductant under lean conditions. *Catalysis Letters*, *94*(1-2), 115-118.
50. Sanchez, M. G., Park, S., Maselli, J. M., City, E., & Graham, J. R. (August de 1972). *US, New York Patente nº US3830756*.
51. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (13 de Agosto de 2009). *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*. Obtenido de INECC: <http://www.inecc.gob.mx/calibre-que-hacemos/574-calibre-t-pm10>
52. Sesholtz, M. B., Pence, L. E., & Moe, O. A. (1998). Determination of Carbon Monoxide in Automobile Exhaust by FTIR Spectroscopy. *J. Chem. Educ.*, *65*, 820-823.
53. Sher, E. (1998). *Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines Pollutant Formation and Control*. Boston: ACADEMIC PRESS.
54. Shimizu, K.-i., Kawachi, H., & Satsuma, A. (2010). Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, *96*, 169-175.
55. Shimizu, K.-i., Tsuzuki, M., Kato, K., Yokota, S., Okumura, K., & Satsuma, A. (2007). Reductive Activation of O₂ with H₂-Reduced Silver Clusters as a Key Step in the H₂-Promoted Selective Catalytic Reduction of NO with C₃H₈ over Ag/Al₂O₃. *J. Phys. Chem. C*, *111*(2), 950-959.
56. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2004). *Fundamentos de Química Analítica* (Octava ed.). México: Thomson.
57. Sun, T., & Karl, S. (June de 1994). Silver Clusters and Chemistry in Zeolites. *Chemical Reviews*, *94*(4), 857-870.
58. Taylor, W. F., Sinfelt, J. H., & Yates, D. (1965). Catalysis over Supported Metals IV. Ethane Hydrogenolysis. *J. Phys. Chem.*, 3857-3863.
59. Trimm, D. L. (1995). Materials selection and design of high temperature catalytic combustion units. *Catalysis Today*, 231-238.
60. US Environmental Protection Agency. (6 de October de 2006). *Plain English Guide to the Clean Air Act*. Obtenido de www.epa.gov/oar/aoqps/peg_caa/pegcaa03.html#topic3a

61. Wark, K., Wraner, C., & Davis, W. (1998). *Air Pollution: its origin and control*. California.
62. Waterhouse, G. I., Bowmaker, G. A., & Metson, J. B. (2001). The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR, and Raman spectroscopy study. *Phys. Chem.*, 3, 3838.
63. Weaver, J. F., & Hoflund, G. B. (1994). Surface Characterization Study of Thermal Decomposition of Ag₂O. *Chem. Mater.*, 6(10), 1693-1699.
64. Weaver, J. F., & Houflund, G. B. (1994). Surface Characterization Study of Thermal Decomposition of Ag₂O. *Chem. Mater.*, 6(10), 1693-1699.
65. Widoniak, J., Eiden-Assmann, S., & Maret, G. (2005). Silver particles tailoring of shapes and sizes. *Colloids and Surfaces A*, 340-344.
66. Yin, A.-Y., Guo, X. Y., Dai, W.-L., & Fan, K.-N. (2010). High Activity and Selectivity of Ag/SiO₂ Catalyst for Hydrogenation of Dimethylxalate. *The Royal Society of Chemistry*, 1-6.
67. Yokomizo, G. H., Louis, C., & Bell, A. T. (1989). An infrared study of CO adsorption on reduced and oxidized RuSiO₂. *J. Catal.*, 120(1), 15.
68. Young, M. A. (2010). Demonstration of a Catalytic Converter Using a Lawn Mower Engine. *J. Chem. Educ.*, 180-182. doi:10.1021/ed800050r
69. Zhang, X., Qu, Z., Li, X., Wen, M., Quan, X., Ma, D., & Wu, J. (2010). Studies of silver species for low temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ Catalyst. *Separation and purification Technology*, 395-400.