



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE UN SISTEMA
ANTICONTAMINANTE VEHICULAR CON TECNOLOGÍA
DE PLASMA ACOPLADO A UN LECHO DE
NANOESTRUCTURAS*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

P R E S E N T A:

M. en I. ELVIA ALVA ROJAS

DIRIGIDA POR:

Dr. ARTURO COLÍN CRUZ

Dra. MARQUIDIA PACHECO PACHECO

Dr. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA



TOLUCA, EDO. DE MÉXICO

JUNIO 2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE UN SISTEMA
ANTICONTAMINANTE VEHICULAR CON TECNOLOGÍA
DE PLASMA ACOPLADO A UN LECHO DE
NANOESTRUCTURAS*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

P R E S E N T A:

M. en I. ELVIA ALVA ROJAS

DIRIGIDA POR:

Dr. ARTURO COLÍN CRUZ

Dra. MARQUIDIA PACHECO PACHECO

Dr. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA



ININ

TOLUCA, EDO. DE MÉXICO

JUNIO 2016



La memoria del corazón elimina los malos recuerdos y magnifica los buenos, y gracias a ese artificio, logramos sobrellevar el pasado.

Gabriel García Márquez

El presente trabajo se realizó bajo la dirección de la Dra. Marquidia Pacheco Pacheco, el Dr. Víctor Sánchez Mendieta, y el Dr. Arturo Colín Cruz, en el Laboratorio de Aplicaciones de Plasma (LAP) del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).



Esta tesis se centra en la Línea de Generación y Aplicación del Conocimiento (LGAC) Prevención, Control y Efectos de la Contaminación Ambiental, en el área de Calidad Ambiental Atmosférica del Programa de Posgrado en Ciencias Ambientales de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM.)

El protocolo de esta investigación fue registrado el 29 de octubre del 2013 en la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados de la UAEM asignándole el número de registro: DCAAM-0213.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	11
Abstract	13
Prologo	14
Glosario de términos y abreviaturas	15
Índice de figuras	20
Índice de tablas	23
Introducción	24
Capítulo I Antecedentes	28
1.1 Contaminación atmosférica	29
1.2 Principales contaminantes atmosféricos	31
1.2.1 Contaminantes atmosféricos	31
1.2.1.1 Monóxido de carbono	32
1.2.1.2 Dióxido de carbono	32
1.2.1.3 Material particulado	34
1.2.1.4 Óxidos de Nitrógeno (NO _x)	35
1.2.1.5 Hidrocarburos	36
1.2.2 Impacto de los contaminantes	36
1.3 Motores de combustión interna	37
1.3.1 Principales contaminantes emitidos por vehículos	38
1.3.2 Importancia de los contaminantes generados por los Vehículos	39
1.3.3 Tecnologías usadas como sistemas anticontaminantes en vehículos automotores	42
1.4 Tecnología de plasma	43
1.4.1 Definición de plasma	43
1.4.2 Tipos de plasma	45
1.4.3 Generación de un plasma	47
1.4.4 Características y propiedades de la descarga DBD	48
1.5 Nanoestructuras de carbono	49
1.5.1 Síntesis de nanoestructuras de carbono	50
1.5.1.1 Síntesis por descarga de arco eléctrico	51
1.5.1.2 Crecimiento de nanotubos de carbono	52
1.5.2 Aplicación de las nanoestructuras de carbono	53
1.6 Referencias	55
Capítulo II Justificación, hipótesis, objetivos y alcances	61
2.1 Justificación	62
2.2 Hipótesis	65
2.3 Objetivo general	65
2.4 Objetivos específicos	65
2.5 Alcances	66
2.6 Referencias	68

Capítulo III Evaluación de emisiones en motor de combustión interna	
3.1 Precedentes	70
3.2 Metodología para la evaluación de emisiones de motores de combustión interna	71
3.3 Resultados y discusión	74
3.4 Conclusiones	82
3.5 Referencias	84
Capítulo IV Descargas de doble barrera dieléctrica (DBD)	86
4.1 Precedentes	87
4.2 Diseño y construcción de reactores 2DBD con diferentes configuraciones y materiales	87
4.2.1 Características y dimensiones de los reactores construidos	89
4.2.2 Reactor 1 con dieléctrico de cuarzo empacado con perlas de vidrio	92
4.2.3 Reactores 2DBD con dieléctricos de alúmina	94
4.3 Metodología para valoración de reactores en tratamiento de NO	98
4.4 Resultados y discusión	100
4.5 Conclusiones	111
4.6 Referencias	112
Capítulo V Tratamiento de NO-CH₄ con reactor DBD	114
5.1 Precedentes	115
5.2 Metodología	116
5.2.1 Metodología para la modelación de la cinética química en la degradación de NO-CH ₄	116
5.2.1.1 Principios químicos para la degradación de NO-CH ₄	117
5.2.2 Metodología experimental en degradación de NO-CH ₄	126
5.3 Resultados y discusiones	130
5.3.1 Cinética química	130
5.3.2 Resultados de pruebas experimentales	136
5.4 Conclusiones	144
5.5 Referencias	145
Capítulo VI Sorción de gases contaminantes con NEC	150
6.1 Precedentes	151
6.2 Metodología de síntesis y caracterización de NEC	152
6.2.1 Síntesis de NEC por descarga de arco	152
6.2.2 Caracterización de NEC	154
6.2.2.1 Microscopia electrónica de barrido, MEB	154
6.2.2.2 Microscopia electrónica de transmisión, TEM	155
6.2.2.3 Análisis de poro y área específica de las NEC	155
6.3 Metodología de adsorción de gases contaminantes con NEC	156
6.4 Resultados y discusión	157

6.4.1 Síntesis de NEC	157
6.4.2 Caracterización de NEC	158
6.4.2.1 Microscopia electrónica de barrido, MEB	158
6.4.2.2 Microscopia electrónica de transmisión, TEM	159
6.4.2.3 Análisis de poro y área específica de las NEC	160
6.4.3 Adsorción de gases contaminantes con NEC	162
6.5 Conclusiones	169
6.6 Referencias	171
Capítulo VII Tratamiento de emisiones contaminantes de motor Honda	
7.1 Precedentes	174
7.2 Metodología	174
7.3 Resultados y discusión	177
7.4 Conclusiones	182
7.5 Referencias	184
Capítulo VIII Conclusiones generales y recomendaciones	186
Capítulo IX Aportaciones	190
9.1 Artículo 1 publicado	191
9.2 Artículo 2 publicado	199
9.3 Artículo enviado	205
Anexo A	212
Anexo B	216
Anexo C	223

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló un sistema anticontaminante para vehículos de combustión interna a gasolina; para el tratamiento de gases contaminantes generados por automóviles, el tratamiento se efectúa por medio de descargas de plasma fuera de equilibrio termodinámico o plasma frío. Este proyecto comprende el desarrollo de la metodología a seguir y las etapas para el diseño, construcción del, así como los resultados de la evaluación del dispositivo para el tratamiento de los gases contaminantes. Todo esto con el propósito de adaptar el sistema al escape del motor. Para lograr desarrollar este sistema se tuvo que trabajar con varios arreglos de reactores de descarga de doble barrera dieléctrica DBD; teniendo como principal variable los materiales de construcción (alúmina y cuarzo) y sus dimensiones. Los materiales usados para la construcción del reactor aseguran que este sea robusto para soportar vibraciones, así como bajo consumo de energía, ya que se diseñó para que la energía requerida por el reactor de plasma provenga de la batería del mismo automóvil, sin que esto comprometa el funcionamiento eléctrico del automóvil.

De igual manera, para el tratamiento de los gases no degradados por el reactor y para remover subproductos formados en el mismo desarrolló un filtro constituido por un lecho de nanoestructuras de carbono, para lo cual se sintetizaron, caracterizaron y efectuaron pruebas de adsorción de gases contaminantes con nanoestructuras de carbono.

Así mismo se desarrolló el modelo de la cinética química en la degradación de NO y CH₄; donde se empleó metano como hidrocarburo por ser el de estructura molecular más sencillo, con el propósito de evaluar el efecto catalizador de hidrocarburos en la degradación de NO_x, también se efectuaron pruebas experimentales con estos dos gases para validar modelo de cinética

química y en las cuales se obtuvieron remociones del 99.99% de NO y del 30% de metano; con un bajo consumo energético; adicionalmente de las pruebas experimentales en la degradación de NO y CH₄ se forma un subproducto de valor comercial como es el hidrógeno.

En la evaluación experimental del funcionamiento del sistema anticontaminante ya en un motor de combustión interna, se demostró su eficiencia para remover los NO_x (77%), con importantes remociones material particulado entre 80-97% especialmente para partículas de tamaño entre 1-4 μm. Además se observan remociones de CO entre 5 y 10% y un promedio de remoción de 26.3% del CO₂; pese a que para estos dos últimos gases no se lograron resultados significativos; resulta alentador en el combate del principal gas de efecto invernadero (CO₂) sobre todo porque se efectúa con un bajo consumo de energía con menos de 50 W.

ABSTRACT

In this Project research we developed a pollution control device for treatment of polluted gases produced by combustion engines, using the non-thermal plasma technique. The project addresses a proposed methodology, design and results for coupling the pollution control device to an engine exhaust in the Lab. For this purpose, we work with different DBD reactor settings, like alumina gel and quartz.

To this end the materials used for the construction of the reactor ensure withstand strong vibrations and lower power consumption because energy required comes from battery in the car.

For the treatment of unaffected gases, we undertake a filter composed by NEC (carbon nanostructures) were synthesized and used as gas adsorbents.

The modelling chemistry kinetics has been prepared for NO and CH₄ degradation test using CH₄ like a control tests in the NO_x decomposition, in test of degradation for NO and CH₄ 99% and 30% removal were obtaining respectively; also obtaining a low energy consumption and as addition also were obtained a hydrogen appeared as a byproduct of commercial value.

On the performance evaluation in the overall pollution control system, high efficiency was shown, removing between 90-97% of NO_x also significant removal of particulate matter occurred especially for 1-4 microns in size particle, with high degradation efficiency between 80-97% for the treated CO-CO₂ the removal efficiency was up to 5-10% with an average of removal CO₂ 26.3%, however and despite no significant results were obtained, it's important to tackle a more effective approach the main greenhouse gas effect CO₂.

PRÓLOGO

Desde el comienzo de la historia del hombre, los principios y valores que hacen posible el equilibrio con el medio ambiente y los demás seres vivos, fueron olvidados al punto que, actualmente, el desequilibrio universal nos pone al borde de un colapso.

Los principios y valores se establecen en el hogar; se deben reafirmar en las escuelas y son imprescindibles para la buena convivencia y el desarrollo de las comunidades y países en su conjunto.

El juego globalizador del primer mundo nos ha terminado de destruir espiritualmente, convirtiéndonos en seres egoístas, corruptos, injustos y apáticos.

La educación deficiente y metódicamente condicionada, es la causante de la ignorancia generalizada, de la indolencia frente al deterioro ecológico del planeta y es buen caldo de cultivo para los malévolos planes de los sistemas políticos autoritarios, disfrazados de democracia y benevolencia hacia los ciudadanos menos favorecidos.

Aún no comprendemos que el suave aleteo de las mariposas monarcas en su peregrinaje desde Canadá a México y viceversa, provocan vientos en lugares lejanos; es decir, nada en esta dimensión permanece sin sentido, sin un porqué. La ley de causa y efecto es inexorable y nuestras acciones, por insignificantes que parezcan, provocan una reacción.

La tecnología actual es irreversible y muchas "comodidades" que hoy poseemos, no podrán ser olvidadas o simplemente retiradas de la vida cotidiana, pero podemos restaurar el planeta y aminorar el impacto de las acciones humanas si tomamos ciertas medidas para ello y si consideramos prudentemente los pros y contras de cualquier producto que lancemos al mercado.

Es una tarea difícil, pero no imposible y el primer paso consiste en "concientizar", a través del conocimiento amplio, sin condicionamientos y alejado de fanatismos absurdos.

SUSANA LOZANO MATEOS

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS

A_{ul}	Coeficiente de Einstein
A	Área de sección transversal
C	Capacidad o capacitancia eléctrica [=] Faradios (F)
CA	Corriente alterna
C_{d1}	Capacitancia del cerámico
CD	Corriente directa
C_D	Capacitancia equivalente de los dieléctricos
C_f	Concentración de salida [=] partes por millón (ppm)
C_O	Concentración de entrada [=] partes por millón (ppm)
DBD	Descarga de barrera dieléctrica
2DBD	Descarga de doble barrera dieléctrica
e^-	Electrón
ε	Coeficiente de emisión
ρ	Resistividad eléctrica
E	Campo eléctrico aplicado [=] Volts cm^{-1} (V/cm)
EY	Eficiencia energética (g/kWh)
E_a^{des}	Energía de activación de desorción
E_u	Energía de excitación del nivel u [=] eV
g_{ul}	Peso estadístico de nivel u
SIE	Energía de entrada específica [=] Joules/litro (J/L)
E/N	Campo eléctrico reducido [=] Townsend (Td)
eV	Electrón voltio o electrón-volt = 11 600 K
f	Frecuencia [=] hercios (Hz)
F_a	Flujo de alimentación [=] litros/segundo (L/seg)
h	Constante de Planck = $4.13566743 \times 10^{-15}$ eV
hv	Radiación solar

ISAT	Institut Supérieur de l'Automobile et des Trasnports de Nevers.
k	Constante de Boltzmann = $8.61 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$
K	Grados Kelvin [=] K
LGEEPA	Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente
m^3	Metros cúbicos
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
MET	Microscopio Electrónico de Transmisión
N	Densidad del gas [=] moléculas cm^{-3}
n_{e^-}	Densidad de electrones
$n_{e^- \text{ DBD}}$	Densidad de electrones en DBD
$n_{e^- \text{ 2DBD}}$	Densidad de electrones en 2DBD
NEC	Nanoestructuras de carbono
NFC	Nanofibras de carbono
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
$N(T)$	Densidad de los átomos a una temperatura T [=] moléculas cm^{-3}
ns	Nanosegundos [=] $1 \times 10^{-9} \text{ s}$
NTC	Nanotubos de carbono
OES	Espectroscopia óptica de emisión
OMS	Organización Mundial de la Salud
P	Potencia eléctrica [=] Watts (W), Joules/segundo (J/s)
P_A	Potencia aplicada [=] Watts (W)
pd	Distancia entre electrodos
PETL	Plasma en Equilibrio Termodinámico Local
pH	Potencial de Hidrógeno
PM_{10}	Partículas menores a $10 \mu\text{m}$

PM _{2.5}	Partículas menores a 2.5 μm
ppm	Partes por millón = mg/cm ³
PST	Partículas Suspendidas Totales
P/P ₀	Presión relativa: relación de presión total entre presión parcial
Q	Carga eléctrica [=] culombio (C)
R	Constante universal de los gases ideales
Re	Resistencia eléctrica
rpm	Revoluciones por minuto
T	Temperatura [=] Grados Celsius (°C)
T _e	Temperatura de electrones
Td	Townsend = 10 ⁻⁷ V moléculas cm ²
U(T)	Función de partición a una temperatura T
uv	Radiación ultravioleta
v	Velocidad de propagación de la onda = 2.99792458 x 10 ⁸ m s ⁻¹
V	Voltaje, tensión eléctrica o diferencia de potencial [=] Volts (V)
Vr	Voltaje de ruptura o rompimiento
T _{e-}	Temperatura de los electrones
T _p	Temperatura de las partículas pesadas
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México
%v	Porcentaje volumen-volumen
λ	Longitud de onda = nm
λ _s	Factor lambda
Ω	Ohmio u Ohm
Al ₂ O ₃	Alúmina u óxido de aluminio
C	Carbono

CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ⁺	Ión de monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CO ₂ ⁺	Ión de dióxido de carbono
CO ₃ ²⁻	Ión carbonato
-COOH	Radical carboxilo
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
H ⁻	Anión de hidrógeno
H ⁺	Catión de hidrógeno
HC	Hidrocarburos
H ₂ CO ₂	Ácido fórmico
H ₂ CO ₃	Ácido carbónico
H ₂ CO ₃ ⁺	Ión de ácido carbónico
He	Helio
He ⁺	Catión de helio
He(2 ³ S)	Helio metaestable
HNO ₃	Ácido nítrico
HNO ₃ ⁺	Ión de ácido nítrico
H ₂ O	Agua
H ₂ O ⁺	Catión del agua
N [•]	Radical nitrógeno
N ⁺	Ión de nitrógeno monoatómico
N ₂	Nitrógeno diatómico
N ₂ ⁺	Catión nitrógeno diatómico
N ₂ (A ₃ Σ _u ⁺)	Nitrógeno metaestable
NH ₃	Amoníaco

NII	Nitrógeno dos veces ionizado
NO	Monóxido de nitrógeno
NO ⁺	Ión de óxido de nitrógeno
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
NO ₂ ⁺	Ión de dióxido de nitrógeno
NO ₃	Trióxido de nitrógeno
N ₂ O	Óxido nitroso
N ₂ O ₃	Trióxido de dinitrógeno
N ₂ O ₅	Pentóxido de dinitrógeno
N ₂ O ₂	Dióxido de dinitrógeno
N ₂ O ₄	Tetróxido de dinitrógeno
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NO _x ⁺	Ión de óxidos de nitrógeno
O•	Radical oxígeno
O ⁻	Radical negativo oxígeno monoatómico
O ⁺	Catión de oxígeno monoatómico
O ₂	Oxígeno
O ₂ ⁺	Catión oxígeno diatómico
O ₂ ⁺	ión positivo de oxígeno diatómico
O ₂ ⁻	ión negativo de oxígeno diatómico
O ₂ (α'Δg)	Oxígeno metaestable
O ₃	Ozono
O ₃ ⁺	Ión de ozono
O(1D)	Oxígeno excitado
•OH	Radical hidroxilo
OH ⁻	Ión hidroxilo
O II	Oxígeno una vez ionizado

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Molécula de CO (Pico, 2013)	32
Figura 2 Molécula de CO ₂ (Morrison et al., 1987)	33
Figura 3 Gráfico de concentración de CO ₂ en la atmósfera y temperatura media global. Adaptado de (Beck et al., 2007)	33
Figura 4 Escala en tamaño de material particulado (IAQS, 2014)	34
Figura 5 Reacción de NO _x con radiación UV	35
Figura 6 Imagen de reacción de NO _x con radiación UV	36
Figura 7 Contaminantes emitidos por vehículos	39
Figura 8 Contribución porcentual por contaminante y tipo de fuente en ZMVM-2012 (SEDEMA, 2013)	40
Figura 9 Principales contaminantes y contribución del sector transporte (SEDEMA, 2013)	41
Figura 10 Incidencia de las fuentes móviles en las emisiones en ZMVM [SMADF-2012]	42
Figura 11 Proceso de ionización de gas	44
Figura 12 Proceso de ionización y de transferencia de energía sobre átomo o moléculas en una descarga de plasma	45
Figura 13 Variación de temperatura-presión y los tipos de plasmas (Gordillo et al., 2001)	46
Figura 14 Configuraciones de descarga de barrera dieléctrica	49
Figura 15 Nanoestructuras de carbono a) Capa simple, b) Multicapa	50
Figura 16 Tipos de morfología de nanotubos de carbono de pared simpl	50
Figura 17 Esquema del dispositivo para síntesis de nanotubos mediante la técnica de descarga de arco (Melechko et al., 2003)	52
Figura 18 Modelo de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas propuestas por Baker	53
Figura 19 Componentes de motor de combustión interna de 4 tiempos [ISAMCI-2016]	70
Figura 20 Sistema para caracterización de emisiones de motor de 4 cilindros Chevy-Chevrolet modelo 2002	72
Figura 21 Montaje experimental de mediciones de emisiones en motor de CIMA	74
Figura 22 Emisiones del motor a) Sin carga, b) Con carga	76
Figura 23 Emisiones de hidrocarburos a) Con mariposa al 50%, b) Mariposa al 100%. Nota: $\lambda_s=l$	78
Figura 24 Emisiones de CO a) Mariposa al 50%, b) Mariposa al 100%. Nota $\lambda_s=l$	79
Figura 25 Emisiones de CO ₂ con a) Mariposa al 50%, b) Mariposa al 100%. Nota $\lambda_s=l$	81
Figura 26 Arreglo de DBD con geometría cilíndrica	90
Figura 27 Estructura general de reactor para descarga DBD	90

Figura 28 Fuente para alimentación de corriente alterna para generar descarga DBD, (Soria, 2015)	92
Figura 29 Reactor 1 de cuarzo empacado con perlas de vidrio	93
Figura 30 Reactor 2 de Alúmina-Alúmina (grueso)	95
Figura 31 Reactor 3 Alúmina-Alúmina delgado	96
Figura 32 Reactor 4: Cuarzo-alúmina	97
Figura 33 Metodología experimental para degradar NO con diferentes configuraciones de reactor	99
Figura 34 Remoción de NO contra potencia aplicada en los diferentes reactores	103
Figura 35 Variación de la potencia de descarga en función de la tensión aplicada en las diferentes configuraciones de reactores DBD	106
Figura 36 Rendimiento de la energía como función de la energía específica de entrada en los diferentes arreglos de reactores DBD	107
Figura 37 Remoción de NO en diferentes arreglos de reactor en función de la corriente aplicada	109
Figura 38 Esquema general del principio básico de la degradación de contaminantes	119
Figura 39 Sistema experimental para degradación de NO-CH ₄	127
Figura 40 Esquema general de reactor DBD a) Arreglo interno, b) Reactor DBD y fuente de corriente alterna	128
Figura 41 Diagrama de Boltzmann	130
Figura 42 Mecanismo de degradación NO-CH ₄	132
Figura 43 Formación de radicales en tratamiento NO-CH ₄	133
Figura 44 Simulación de la degradación de NO-CH ₄	134
Figura 45 Degradación de CH ₄	135
Figura 46 Producción de Hidrógeno en degradación de NO-CH ₄	136
Figura 47 Cromatograma de muestras con y sin tratamiento con plasma de mezcla NO-CH ₄	137
Figura 48 Espectrometría de masas NO-CH ₄ SIN plasma	138
Figura 49 Espectrometría de masas NO-CH ₄ CON plasma	138
Figura 50 Espectroscopia óptica de mezcla CH ₄ + He	140
Figura 51 Espectroscopia óptica de emisión de la mezcla NO + He	141
Figura 52 Espectroscopia óptica de emisión de la mezcla NO + CH ₄ + He	142
Figura 53 Proceso de adsorción	151
Figura 54 Medidas de electrodo (ánodo) de grafito usados en la síntesis de NEC	152
Figura 55 Sistema de síntesis de NEC por descarga de arco eléctrico (Silva,2013)	154
Figura 56 Sistema de adsorción de gases contaminantes con NEC	156
Figura 57 a) Formación de NEC en paredes de reactor, b) Adhesión de NEC en cátodo, c) Electrodo de grafito antes de síntesis de NEC	158

Figura 58 Análisis por MEB a) NEC con medición de diámetros, b) NEC purificadas c) NEC sin purificar	159
Figura 59 a), b) y c) Análisis de NEC por microscopía electrónica de transmisión TEM	160
Figura 60 Isotherma de adsorción-desorción	161
Figura 61 Pruebas de adsorción de NO	164
Figura 62 Pruebas de adsorción de CO ₂	165
Figura 63 Adsorción de NO en diferentes presentaciones de NEC	167
Figura 64 Modelación de geometría en equilibrio de moléculas de NO _x con NTC, [Jiayu-2009]	168
Figura 65 Sistema experimental para la degradación de emisiones de motor de combustión interna en reactor 2DBD empacado	176
Figura 66 Reactor 2DBD a) Reactor durante tratamiento, b) Arreglo interno de reactor 2DBD	176
Figura 67 Degradación de NO _x a diferentes revoluciones	177
Figura 68 Degradación de CO ₂ a diferentes revoluciones	178
Figura 69 Degradación de CO a diferentes revoluciones	179
Figura 70 Tratamiento de material particulado a 1500 rpm	181

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Tipos De Fuentes De Emisiones	29
Tabla 2 Clasificación de los contaminantes según su forma de emisión	30
Tabla 3 Normas oficiales mexicanas, salud ambiental	31
Tabla 4 Problemas de salud que aumentan su incidencia por efecto de los contaminantes atmosféricos	37
Tabla 5 Sistemas de tratamiento de emisiones vehiculares, post-combustión	43
Tabla 6 Propiedades de NEC	53
Tabla 7 Mediciones de emisiones de motor	75
Tabla 8 Resultados experimentales de tratamiento de NO con diferentes reactores DBD	102
Tabla 9 Cálculos de eficiencia energética	105
Tabla 10 Principales reacciones en la degradación de NO	125
Tabla 11 Principales reacciones en degradación de metano usando helio como gas plasmageno	125
Tabla 12 Condiciones experimentales y eficiencia de degradación y la producción de CO y H ₂ en tratamiento de la mezcla NO-CH ₄	143
Tabla 13 Tratamiento NO-CH ₄	143
Tabla 14 Preparación de electrodos (ánodo) de grafito con catalizadores	153
Tabla 15 Comparación método Bet -Lagmuir	162
Tabla 16 Adsorción de NO en polvo de NEC y con NEC en forma de perlas aglutinadas con alginato de sodio	166
Tabla 17 Especificaciones de motor Honda	175

INTRODUCCIÓN

Desde que entramos en la escuela o la iglesia, la educación nos enseña a divorciar el alma del cuerpo y la razón del corazón. Convirtiéndonos en seres indiferentes a la necesidad humana, donde la ciencia y técnica se olvida de servir con humanismo.



Sotelo-2014

Lo esencial es invisible a los ojos

Antoine de Saint-Exupéry.

INTRODUCCIÓN

Los componentes principales del aire, nitrógeno (78%), oxígeno (20.94%) y argón (0.93%), no reaccionan entre sí bajo circunstancias normales; así mismo las pequeñas cantidades de helio, neón, criptón, xenón, hidrógeno y óxido nitroso tienen muy poca o casi ninguna interacción con otras moléculas. Algunos otros gases, también presentes en la atmósfera en pequeñas cantidades son químicamente reactivos ya que interactúan con la biosfera, la hidrósfera y entre ellos mismos, en consecuencia, esos gases tienen un tiempo de permanencia limitado en la atmósfera y en concentraciones variables (Strauss et al., 2000).

En general definir lo que es contaminación no es tan simple debido a que la composición del aire varía con el tiempo y espacio, según American Society for Testing Material (De Lorá et al., 1978) "Es la presencia en la atmósfera de una sustancia no deseable en concentraciones, tiempo y circunstancias tales que puedan afectar significativamente el confort, salud y bienestar de las personas y/o al uso y disfrute de sus propiedades".

En México, la Ley General para el Equilibrio Ecológico y Protección Ambiental de 1988, menciona que: "Se entiende por contaminación la presencia de uno o más contaminantes (materia o energía) o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico (LGEEPA, 1998).

De los problemas derivados de la contaminación atmosférica que actualmente se presentan, los más importantes por sus efectos sobre la salud de la población y los ecosistemas naturales son la disminución de la calidad del aire, el proceso de cambio climático y el adelgazamiento o enrarecimiento de la capa de ozono. Actualmente, México enfrenta problemas de contaminación atmosférica en sus principales zonas metropolitanas, siendo el Valle de México el caso más conocido y documentado del deterioro de la calidad del aire (SEEM et al., 2010).

Hoy enfrentamos los efectos globales del cambio climático generado por la emisión atmosférica de los llamados gases de efecto invernadero (GEI) y otras moléculas agotadoras de la capa de ozono estratosférico (Jiménez, 2001). La contaminación ambiental puede ser entendida como un producto inevitable del progreso, como una consecuencia no deseable del desarrollo industrial y como resultado del desequilibrio provocado por las actividades humanas en los ecosistemas. No obstante, a pesar de la gravedad con la que se presentan los problemas ambientales en países como México y en regiones como la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) (Jiménez; 2001), no siempre

existe una conciencia de su presencia y de sus consecuencias. En los últimos años ante los adversos efectos en la salud de la población y ecosistemas se han venido tomando medidas, particularmente en cuanto a la regulación sobre emisiones de contaminantes; tal situación ha motivado la búsqueda de nuevas tecnologías que permitan disminuir el impacto de las actividades humanas al medio ambiente.

El desarrollo del presente proyecto de investigación permitirá contar con tecnología mexicana que disminuya las emisiones contaminantes de fuentes móviles, a través de un sistema integrado por un reactor de plasma frío alimentado por una fuente de energía eléctrica y acoplado a membrana de nanoestructuras de carbono, con el objetivo de degradar los gases provenientes de la combustión de hidrocarburos en automóviles.

En el presente trabajo se describen los antecedentes; donde se abordan los problemas ambientales ocasionados por gases contaminantes, haciendo énfasis en las aportaciones de fuentes móviles, lo cual justifica este trabajo ya que los gases (NO_x, HC, CO, CO₂, MP) que contaminan nuestra atmósfera provienen principalmente de unidades móviles en las zonas urbanas de la mayor parte de los países (Agudo, 2014). De manera general se efectúa una revisión actualizada del estado del arte, que nos permita conocer qué es y cómo se está aplicando la tecnología de plasma.

Este trabajo está constituido por ocho capítulos, donde se presenta la investigación tanto teórico como experimental y la modelación de la cinética química para el desarrollo del prototipo de sistema anticontaminante vehicular, con tecnología de plasma que es el objetivo general de este trabajo y cuyo desarrollo se presenta en este escrito que está integrado por un primer capítulo en el cual se presenta un exhaustivo estudio del estado del arte sobre los puntos relevantes para esta investigación, el cual comprende los antecedentes del protocolo de investigación registrado ante la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados de la UAEM, así como las correcciones del escrito basadas en las observaciones y sugerencias de los comentaristas (Dr. Joel Pacheco Sotelo y Dr. Ricardo Valdivia Barrientos) quienes evaluaron dicho protocolo en el primer seminario del programa de posgrado.

El capítulo dos se integra por los objetivos generales y específicos, así como por la justificación, hipótesis y alcance que se plantearon para el desarrollo del sistema anticontaminante vehicular.

En el capítulo tres se tienen los antecedentes, metodología, resultados y análisis de resultados; así como conclusiones a las cuales se llegaron en las pruebas experimentales llevadas a cabo para medir las emisiones vehiculares en un banco de motores automatizado y donde se pudieron simular las condiciones de manejo de un motor de combustión interna de 4 cilindros de gasolina.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos para diseñar y construir diferentes reactores de doble barrera dieléctrica, en los cuales se varió la configuración y los materiales de construcción. De igual manera se presenta la evaluación de estos reactores para el tratamiento de NO, determinando su eficiencia en la degradación de dicho contaminante, así como el consumo de energía y la eficiencia energética en el tratamiento.

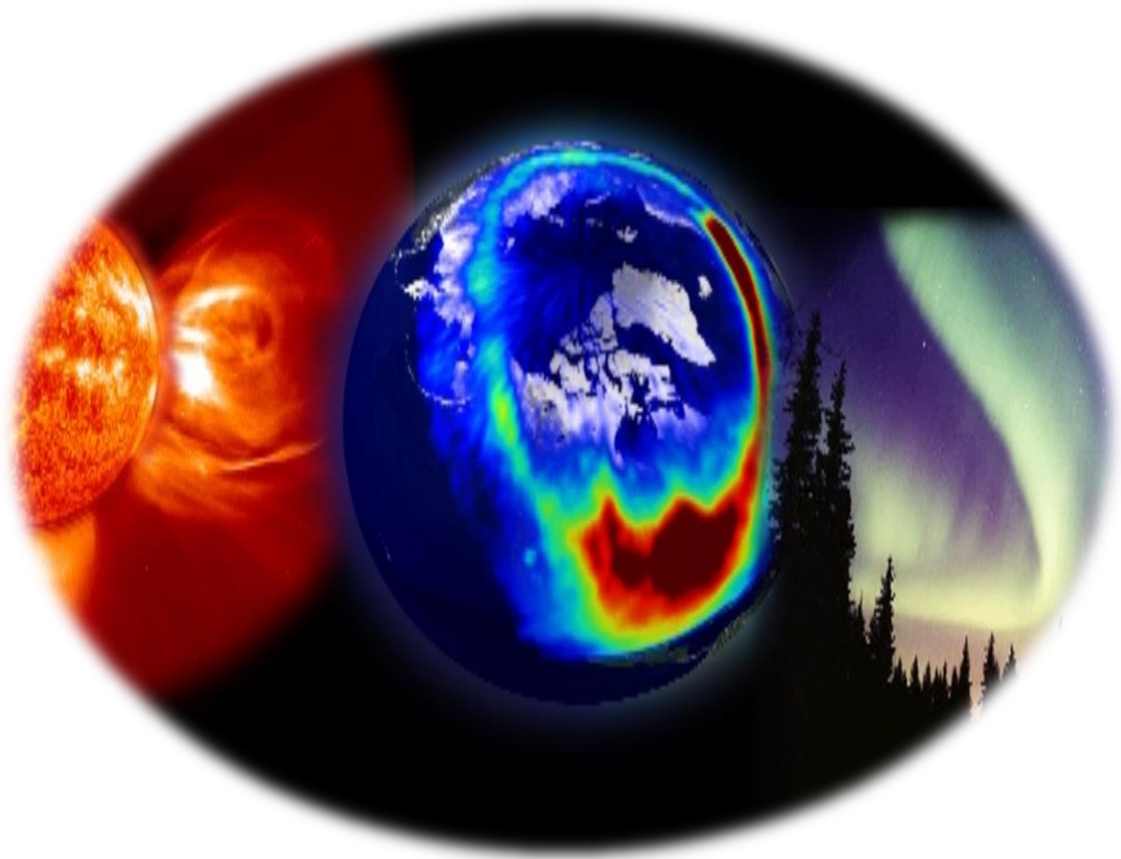
En el capítulo cinco se aborda la degradación del NO, con un hidrocarburo en este caso CH₄ por ser el hidrocarburo de molécula más sencilla, ya que se desea conocer el efecto catalizador de los hidrocarburos en la degradación de los NO_x. Así mismo se presenta la modelación matemática de la cinética química de la degradación de NO-CH₄ con reactor de plasma fuera de equilibrio termodinámico; en la modelación de la cinética química se buscó dar una explicación a lo que ocurre al interior del reactor plasma y el mecanismo que explica las diferentes reacciones que ocurren en el interior.

En el capítulo seis se presenta la investigación efectuada para desarrollar un filtro para adsorber contaminantes gaseosos con nanoestructuras de carbono; para lo cual se sintetizaron y caracterizaron NEC; y posteriormente se emplearon para remover NO y CO₂.

El capítulo siete incluye antecedentes, metodología y resultados sobre las pruebas efectuadas para valorar el sistema anticontaminante vehicular directamente en un motor de combustión interna. Esta prueba consiste en montar el reactor de doble barrera dieléctrica empacado con perlas de vidrio a la salida del motor demostrándose la eficiencia del sistema para la degradación de NO_x; para dichas pruebas se empleó un motor Honda mono cilíndrico y el sistema se probó variando las rpm en el motor a fin de simular las condiciones normales de manejo.

Finalmente, en el capítulo ocho se presenta una breve síntesis de las aportaciones de este trabajo de investigación, así como la presentación de los artículos que fueron publicados en el transcurso de estos estudios.

CAPÍTULO I ANTECEDENTES



1.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La contaminación del aire no es un fenómeno nuevo, ya que los gases provenientes del fuego de la cocina o del calefactor, las emisiones que provienen de desechos domésticos, aguas negras y basura, son una huella característica de las actividades humanas. Sin embargo, estos niveles de contaminación se incrementaron considerablemente después de la revolución industrial. Hoy son tan elevados que ponen en riesgo la salud del ser humano y de los ecosistemas. Después de la revolución industrial; la creciente demanda de energía ha llevado a la quema indiscriminada de combustibles fósiles; como consecuencia se han incrementado las emisiones de gases a la atmósfera. En la tabla 1 se presentan las diferentes fuentes generadoras de gases contaminantes.

Tabla 1 Tipos de fuentes de emisiones

TIPOS DE FUENTES CONTAMINANTES	CARACTERÍSTICAS
<p>Fuentes puntuales, estacionaria o fijas</p>	<p>Se refiere a una fuente en un punto fijo o estacionario, existen cientos de miles de fuentes estacionarias de contaminación del aire, como las plantas de energía, industrias químicas, refinerías de petróleo, fábricas, etc.</p> <p>Una de las mayores preocupaciones es la emisión de contaminantes como el dióxido de azufre (SO₂) y partículas sólidas (PM) en la generación de energía eléctrica, dado que su proceso involucra la combustión de grandes cantidades de hidrocarburos fósiles. Las industrias químicas, entre otras son responsables de emitir muchos contaminantes peligrosos como los compuestos orgánicos volátiles (COVs).</p> <p>La tendencia internacional para disminuir las emisiones contaminantes de este tipo de fuentes, está dirigida a la adopción de tecnologías más limpias a través del uso de energías renovables como la solar o eólica y la implantación de medidas cada vez más efectivas para elevar la eficiencia energética de los procesos, así como mejorar la calidad de los combustibles, entre otras.</p>
<p>Fuentes móviles</p>	<p>Las fuentes móviles incluyen a las diversas formas de transporte tales como automóviles, camiones y aviones, etc. La principal fuente de contaminación del aire es el automóvil, pues produce grandes cantidades de monóxido de carbono (CO) y cantidades menores de óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Los programas para el control de emisiones de automóviles, como el programa de verificación vehicular y el uso de convertidores catalíticos, así como combustibles más limpios han reducido la contaminación del aire.</p> <p>Sin embargo, en regiones urbanas como la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) las medidas son insuficientes por el crecimiento del parque vehicular.</p>
<p>Fuentes de área</p>	<p>Las fuentes de área se refieren a una serie de fuentes pequeñas, numerosas y dispersas, que no pueden ser incluidas de manera eficiente en un inventario de fuentes puntuales, pero que en conjunto pueden afectar la calidad del aire en una región, por ejemplo: el uso de madera para cocinar o calentar la casa, las imprentas, las estaciones de servicio de combustible, los parques industriales, etc.</p>

Elaboración propia con información de (Jiménez, 2010)

En la tabla 2 se presenta una clasificación general de los contaminantes atmosféricos, basada en la forma en que llegan a la atmósfera, es decir de forma directa (contaminantes primarios), o que se forman en la atmósfera por diversas reacciones (contaminantes secundarios) que se dan a partir de contaminantes primarios en la atmósfera como es el caso de las reacciones fotoquímicas.

Tabla 2 Clasificación de los contaminantes según su forma de emisión

Contaminantes Primarios	Contaminantes Secundarios
<p>Definición: Son aquellas sustancias contaminantes que son vertidas directamente a la atmósfera. Debido a:</p> <p>Características: Su naturaleza física y composición química son muy variadas.</p> <p>Principales contaminantes primarios:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aerosoles (en los que se incluyen las partículas sedimentables y en suspensión y los humos). • Óxidos de azufre, SO₂. • Monóxido de carbono, CO. • Óxidos de nitrógeno, NO_x. • Hidrocarburos, HC. • Dióxido de carbono, CO₂ 	<p>Definición: No se vierten directamente a la atmósfera por alguna fuente, sino que se producen como consecuencia de las reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios en la atmósfera.</p> <p>Principales efectos de contaminantes secundarios:</p> <p>Las principales alteraciones atmosféricas producidas por los contaminantes secundarios son:</p> <ul style="list-style-type: none"> • La contaminación fotoquímica. • La acidificación del medio. • La disminución del espesor de la capa de ozono.

Elaboración propia

Otra clasificación de los contaminantes se limita a agrupar los principales contaminantes según los siguientes grupos químicos:

- ❖ Compuestos inorgánicos del carbono.
- ❖ Compuestos derivados del azufre.
- ❖ Hidrocarburos.
- ❖ Compuestos del nitrógeno.
- ❖ Oxidantes foto-químicos.
- ❖ Metales.
- ❖ Partículas.

También se clasifican según el estado físico de los contaminantes en:

Sólidos: { Polvos de 1 1000 mm (fracción respirable <10 µm)
 Humos (< 1 µm)

Nieblas { (< 1 µm)
 Líquidos: {
 Aerosoles { (de 10 a 1000 µm)

Gases

1.2 PRINCIPALES CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS Y SUS EFECTOS

1.2.1 Contaminantes atmosféricos.

Los principales contaminantes también llamados contaminantes criterio, son regulados por las normas mexicanas que se muestran en la tabla 3 y participan en el deterioro de la calidad del aire.

Tabla 3 Normas oficiales mexicanas, salud ambiental

Norma Oficial Mexicana	Contaminante	Límite Máximo: Exposición aguda	
		Concentración y tiempo promedio	Frecuencia Aceptable
NOM-020-SSA1-1993 ^a	Ozono (O ₃)	0.11 ppm (1 hora/día)	1 vez al año
		0.08 ppm (8 horas/día)	4 veces al año
NOM-021-SSA1-1993 ^a	Monóxido de carbono (CO)	11 ppm (8 horas/día)	1 vez al año
NOM-022-SSA1-1993 ^a	Dióxido de azufre (SO ₂)	0.13 ppm (24 horas/día)	1 vez al año
NOM-023-SSA1-1993 ^a	Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	0.21 ppm (1 hora/día)	1 vez al año
NOM-025-SSA-1993 ^c	Partículas suspendidas totales (PST)	210 µg/m ³ (24 horas/día) ^d	1 vez al año
	Partículas menores a 10 µm (PM ₁₀)	120 µg/m ³ (24 horas/día) ^d	1 vez al año
	Partículas menores a 2.5 µm (PM _{2.5})	65 µg/m ³ (24 horas/día)	1 vez al año

Elaboración propia con información de (DOF, 1994). /a Publicadas el 23 de diciembre de 1994, /b Modificada 30 de octubre 2002, /c Modificada 25 de septiembre de 2005, /d Anteriormente los valores normados eran de 260 µg/m³ para las PST y 150 µg/m³ para PM₁₀.

Además de los contaminantes criterio o normados existen otros que tienen igual o mayor impacto en la salud y en el entorno como son los compuestos orgánicos volátiles. Además, muchos metales pesados se encuentran presentes en el material particulado en la atmósfera.

En seguida se presentan los principales gases emitidos por automóviles y sus características, así como sus efectos en salud y en el medio ambiente.

1.2.1.1 Monóxido de Carbono

Se forma debido a las combustiones deficientes, por lo que existe en concentraciones muy altas en los gases producto de la combustión del carbón, el gas natural o el petróleo. En la figura 1 se muestra la estructura molecular del monóxido de carbono



Figura 1 Molécula de CO (Pico, 2013)

Entre los efectos a la salud de seres humanos que provoca el CO se encuentran la disminución de la capacidad de concentración y bajo rendimiento intelectual, como consecuencia de la disminución del transporte de O₂ en el torrente sanguíneo.

El CO compite con el O₂ por los sitios activos de la hemoglobina y, una vez adherido el monóxido, es retenido 200 veces más fuerte que el O₂. (Jiménez, 2010).

1.2.1.2 Dióxido de Carbono.

El CO₂ es uno de los gases emitidos en la combustión de la materia orgánica debido al proceso de respiración o las combustiones completas. También es una de las principales materias primas para la fotosíntesis. No es tóxico, pero puede producir asfixia por desplazamiento del oxígeno. En la figura 2 se muestran los dobles enlaces covalentes del carbono con el oxígeno.



Figura 2 Molécula de CO₂ (Morrison et al., 1987)

Sin embargo, la concentración de CO₂ en la atmósfera ha alcanzado cifras récord a nivel mundial; como se muestra en la figura 3 (Beck, 2007).

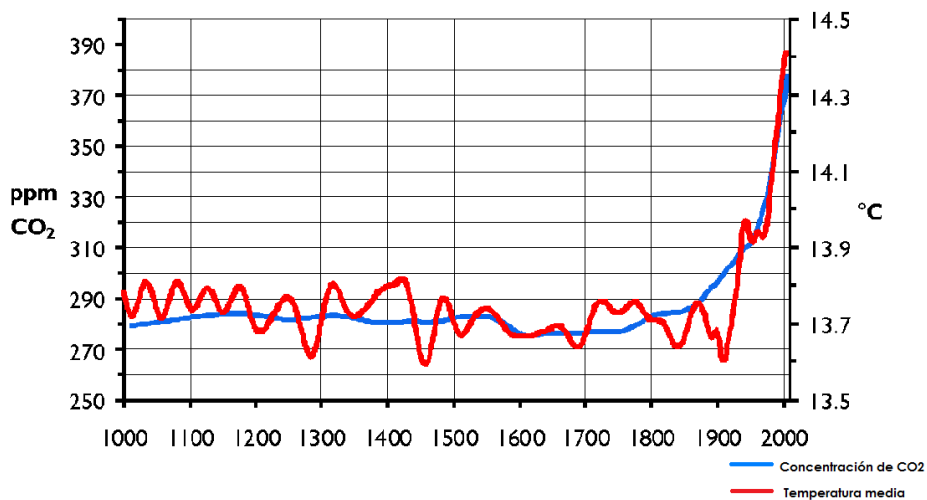


Figura 3 Gráfico de concentración de CO₂ en la atmósfera y temperatura media global. Adaptado de (Beck et al., 2007)

En el último siglo, debido al uso creciente del petróleo y carbón, el nivel de CO₂ en la atmósfera ha aumentado de 290 ppm a 330 ppm en 1975 y actualmente tiene una tasa de producción de 1.8 µg/m³ año (Peavy et al., 1985).

El aumento del CO₂ en la atmósfera ha dado lugar al fenómeno denominado efecto invernadero, dado que retienen las radiaciones infrarrojas provenientes del reflejo de la luz solar por parte de la Tierra teniendo como consecuencia la elevación de la temperatura ambiente.

1.2.1.4 Material particulado

Es toda aquella materia con un tamaño entre $0.0002 \mu\text{m}$ y $500 \mu\text{m}$ y, en conjunto, se designan como partículas suspendidas totales (PST).

El material particulado (MP) presente en la atmósfera es una mezcla compleja de sustancias orgánicas e inorgánicas, que van desde sal de mar y partículas de suelo hasta partículas de hollín producido por el uso de combustibles fósiles.

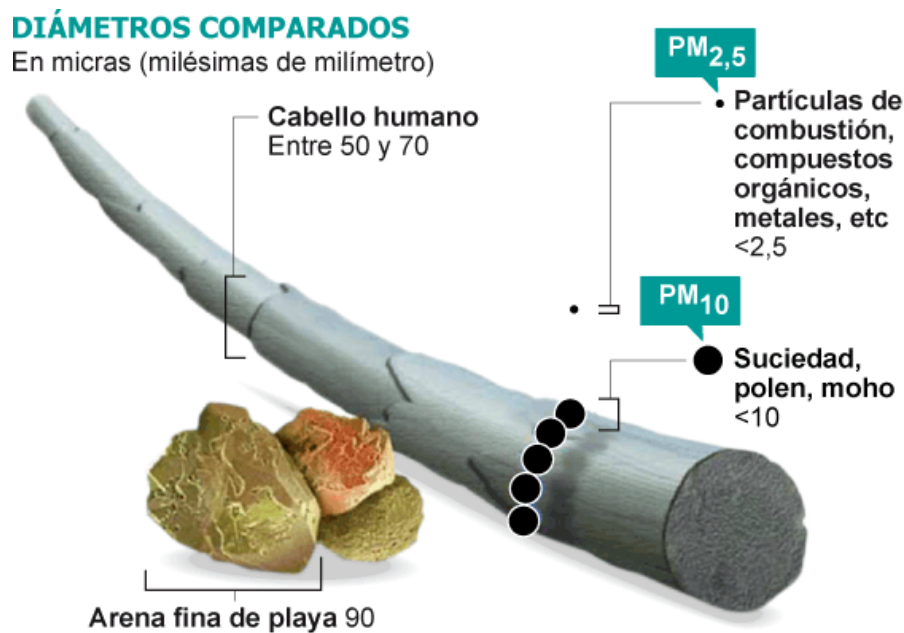


Figura 4 Escala en tamaño de material particulado (IAQS,2014)

Los MP provenientes de procesos de combustión y diversos procesos industriales son menores en masa, pero, en general, tiene efectos tóxicos más significativos, por su composición química tan variada. Las partículas más finas se denominan de acuerdo con su tamaño; por ejemplo, PM₁₀ designa a todas las partículas con diámetro inferior a 10 micras, y PM_{2,5}, las inferiores a 2.5 micrómetros; como se puede observar en Figura 4, (Bravo et al., 1987).

1.2.1.5 Óxidos de Nitrógeno (NO_x)

Los NO_x son un conjunto de gases muy reactivos tales como el óxido nítrico NO y de dióxido nítrico NO₂, generados en la combustión de cualquier combustible, debido a las altas temperaturas y a la disponibilidad de oxígeno y nitrógeno, tanto en el aire comburente, como en el combustible. Las emisiones de NO_x generadas en los procesos de combustión están constituidas por un 80 - 95% de NO, y el resto por NO₂. Cuando los gases abandonan la chimenea, o escapes en automóviles, una gran parte del NO se oxida en la atmósfera, pasando a NO₂.

El más nocivo para la salud humana es el NO₂, por su contribución a la formación de ozono troposférico (O₃) o smog fotoquímico como se muestra en la figura 5, donde se muestra el mecanismo general de como los NO_x se descomponen foto-químicamente por la acción de la luz solar para formar ozono.

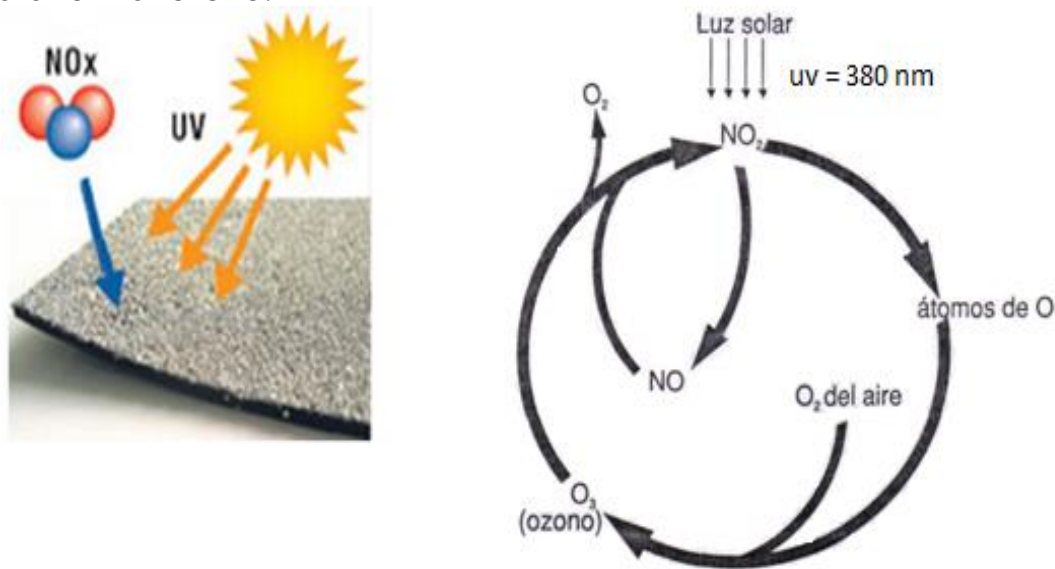


Figura 5 Reacción de NO_x con radiación UV

1.2.1.6 Hidrocarburos

Los hidrocarburos son compuestos químicos cuyas moléculas están formadas de carbono e hidrógeno. Estos se clasifican en:



En los hidrocarburos la volatilidad se relaciona con el número de átomos de carbono en cada molécula, es decir, a mayor número de carbonos el punto de ebullición es más elevado. De tal forma que, el metano (con un solo átomo de carbono) tiene el punto de ebullición más bajo de los hidrocarburos y es un gas a temperatura ambiente.

Las principales fuentes de emisión de hidrocarburos son las industrias del petróleo, del gas natural, así como los vehículos automotores, tanto por efectos evaporación como por una deficiente oxidación de los combustibles (Ruiz et al., 1996).

1.2.2 Impactos de los contaminantes atmosféricos de efecto local y regional.

Los contaminantes atmosféricos pueden tener variados efectos. Los principales son la incidencia en la salud de la población, los daños a la vegetación y ecosistemas, deterioro a los materiales y la reducción de visibilidad. Debido a su mayor importancia, el análisis se ha centrado en sus efectos en la salud humana, aunque no deben desconocerse los demás impactos.

Numerosos estudios epidemiológicos realizados en los últimos 30 años han mostrado que los niveles actuales de contaminación también producen efectos negativos en la salud. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) realizan continuamente análisis y estudios para cuantificar el daño en la salud provocado por la contaminación atmosférica.

Los principales contaminantes que producen una gran variedad de efectos en la salud se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 Problemas de salud que aumentan su incidencia por efecto de los contaminantes atmosféricos

EFFECTOS CUANTIFICABLES	EFFECTOS AUN NO CUANTIFICABLES
Mortalidad (adultos mayores)	Inducción de asma
Mortalidad (Infantil)	Efectos de desarrollo fetales/neonatales
Mortalidad neonatal	Mayor sensibilidad de vías respiratorias
Bronquitis crónica y aguda	Enfermedades respiratorias crónicas (no bronquitis)
Ataques de asma	Cáncer
Admisiones hospitalarias (respiratorias y cardiovasculares)	Cáncer pulmonar
Visitas a salas de urgencias	Desórdenes neurológicos
Enfermedades respiratorias (altas y bajas)	Exacerbación de alergias
Síntomas respiratorios	Alteración de mecanismos de defensa
Días de ausentismo laboral	Daño a células respiratorias
Días con actividad restringida	Cambios morfológicos en el pulmón
	Arritmias cardiovasculares

Adaptado de U.S. Environmental Protection Agency (EPA), "The Benefits and Costs of the Clean Air Act, 1990 to 2010 (EPA, 1999).

1.3 MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

Es importante para este trabajo comprender el funcionamiento de un motor de combustión interna, y como se forman los contaminantes emitidos en este proceso a fin de adaptar el sistema que aquí se propone a las condiciones de operación normal de los vehículos.

Dentro del motor de combustión interna hay una mezcla de vapor de combustible que se combina con aire, se comprime dentro de un cilindro con un pistón y entonces la mezcla se enciende. La energía producida por la combustión impulsa al pistón hacia abajo y esto promueve el desplazamiento de una biela la cual impulsa un cigüeñal. Las dos formas comunes de combustión interna difieren en la manera de encender la mezcla de combustible como se muestra en la figura 6. En una el encendido es mediante una chispa eléctrica, por lo que se conoce como motor de encendido eléctrico o motor Otto, de acuerdo con su inventor, se usa regularmente en automóviles y motocicletas (Payri et al., 2010).

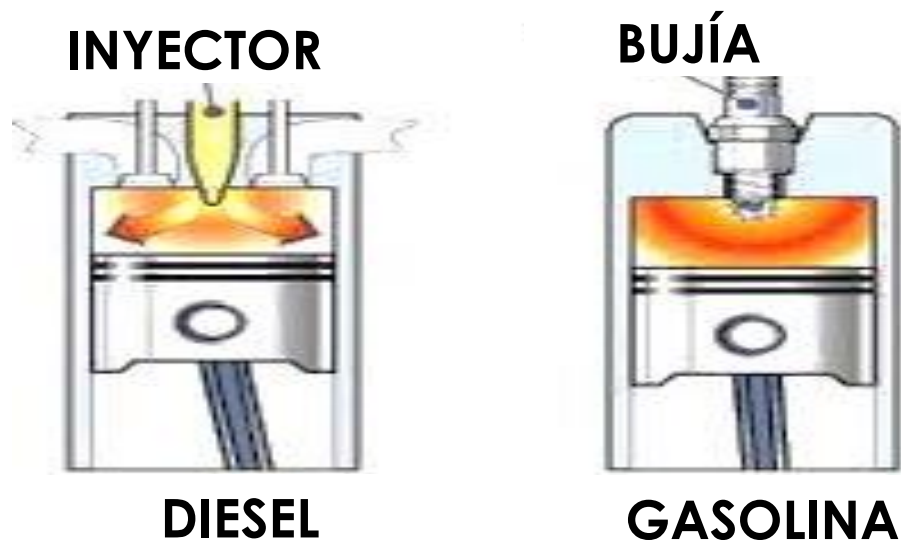


Figura 6 Cámaras de combustión de motor diésel y gasolina [Strauss-2000]

Dentro del cilindro, la mezcla se comprime hasta que el pistón alcanza la posición más alta, tiempo en el que la chispa enciende la mezcla, lo cual impulsa al pistón hacia abajo. La fuerza del movimiento del pistón al trabajar se transmite al cigüeñal y al volante, los cuales almacena la energía para impulsar las ruedas del vehículo. Los gases de escape quemados se remueven del cilindro por el movimiento de retorno del pistón con la válvula de escape abierta. En un motor normal el proceso se repite cerca de 1 500 veces cada minuto (Strauss et al., 2000).

1.3.1 Principales Contaminantes Emitidos por Vehículos Motorizados

Los vehículos automotores son una de las principales fuentes de contaminantes atmosféricos en las grandes ciudades. Los vehículos motorizados producen en general tres tipos de emisiones contaminantes que se pueden observar en la figura 7:

- Emisiones por el tubo de escape; generados por el deficiente proceso de combustión.
- Las emisiones evaporativas; provenientes del tanque de gasolina y las fugas en el mismo.
- Las generadas por el levantamiento de polvo de las calles

A través del tubo de escape y después de la combustión de hidrocarburos se generan en vehículos a gasolina CO, NO_x, CO₂, HC, NH₃ y en vehículos a diésel CO₂, CH₄, N₂O, MP, y SO₂.

Las emisiones evaporativas comprenden principalmente hidrocarburos (HC), es decir, compuestos orgánicos volátiles.

El levantamiento de polvo de calles comprende material de la corteza terrestre más contaminantes depositados en ella debido al desgaste de neumáticos y asfalto de las calles.

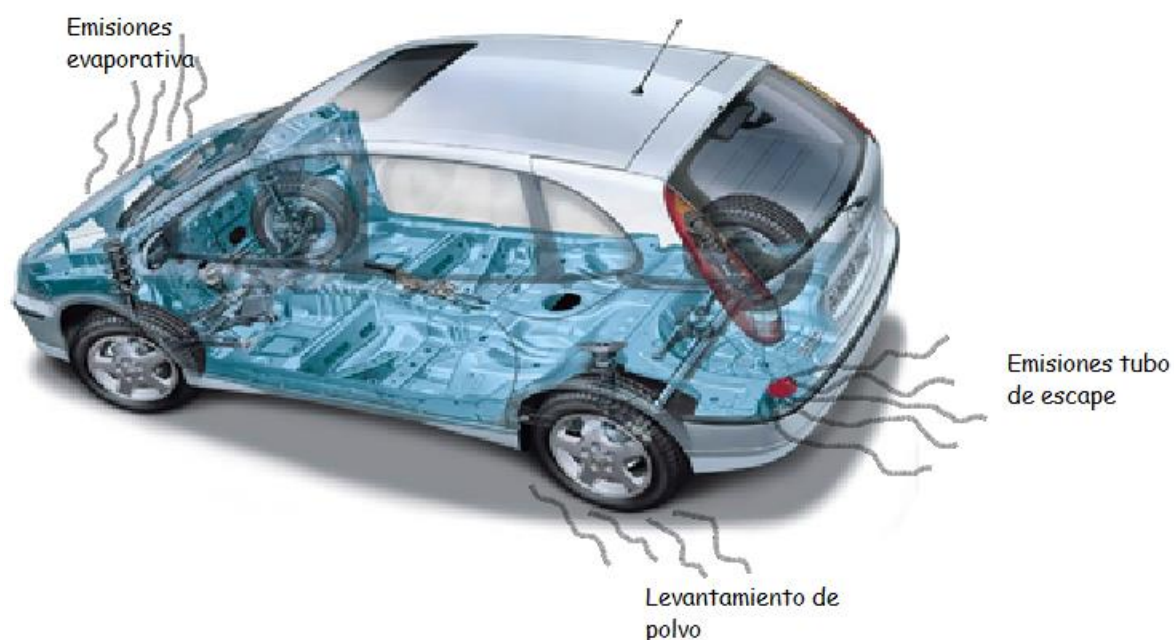


Figura 7 Contaminantes emitidos por vehículos

Las emisiones promedio típicas en vehículos motorizados que funcionan con gasolina son: CO y HC, NO_x estas emisiones en general son mayores en los motores diésel. Por otro lado, los motores diésel generan mayores emisiones de material particulado que los motores a gasolina. Los motores diésel también emiten grandes cantidades de dióxido de azufre pero hasta la fecha esta sustancia se ha considerado un componente menor de las emisiones de transporte (Strauss et al., 2000).

1.3.2 Importancia de los contaminantes generados por los vehículos

Los vehículos automotores generan un importante aporte a las emisiones en una ciudad, que varía en función de múltiples factores.

Las emisiones atmosféricas del sector transporte depende de diversos factores, como son: el número de vehículos, edad del parque vehicular, la

tecnología, la calidad del combustible, kilómetros recorridos por los vehículos, formas de conducir, tipo y condiciones de vialidades (BM, 2000).

El incremento de un poco más del doble de la cantidad de vehículos registrados en la ZMVM en los últimos 22 años, ha resultado en un aumento del tráfico, de congestionamientos viales y como consecuencia, una disminución en la velocidad de circulación. Actualmente, en la ZMVM se tienen registrados más de 5 millones de vehículos, donde el 75% de ellos son de uso particular (autos/camionetas SUV) y generalmente transportan sólo 1 o 2 personas (SEDEMA, 2013).

En las áreas urbanas como la Zona Metropolitana del Valle de México, el transporte vial o fuentes móviles generan la mayoría de los contaminantes y de los compuestos de efecto invernadero; como se puede observar en la figura 8.

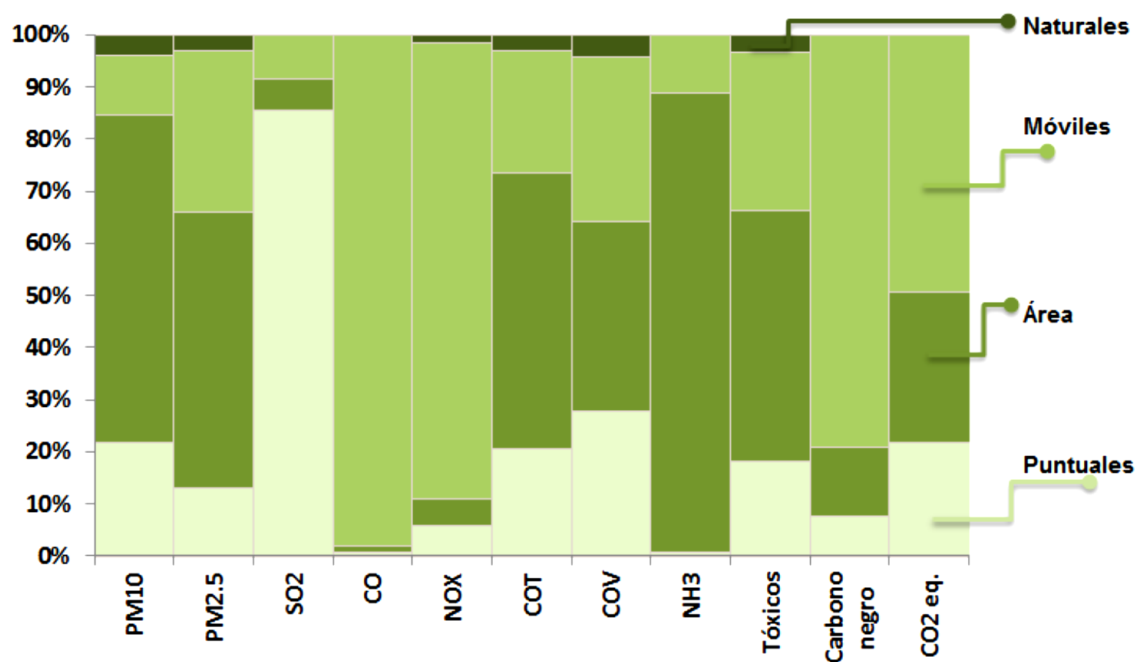


Figura 8 Contribución porcentual por contaminante y tipo de fuente en ZMVM-2012 (SEDEMA, 2013)

El sector de transporte aporta el 98% del CO con 1.57 millones de toneladas y el 88% de los NO_x con cerca de 210 mil toneladas; respecto a los compuestos de efecto invernadero, contribuye con el 79% de carbono negro (1,676 toneladas) y el 49% de gases de efecto invernadero (24.4 millones de toneladas en equivalentes de CO₂) (SEDEMA, 2013).

Su contribución porcentual respecto a las emisiones totales generadas en la ZMVM se puede observar en la figura 9.

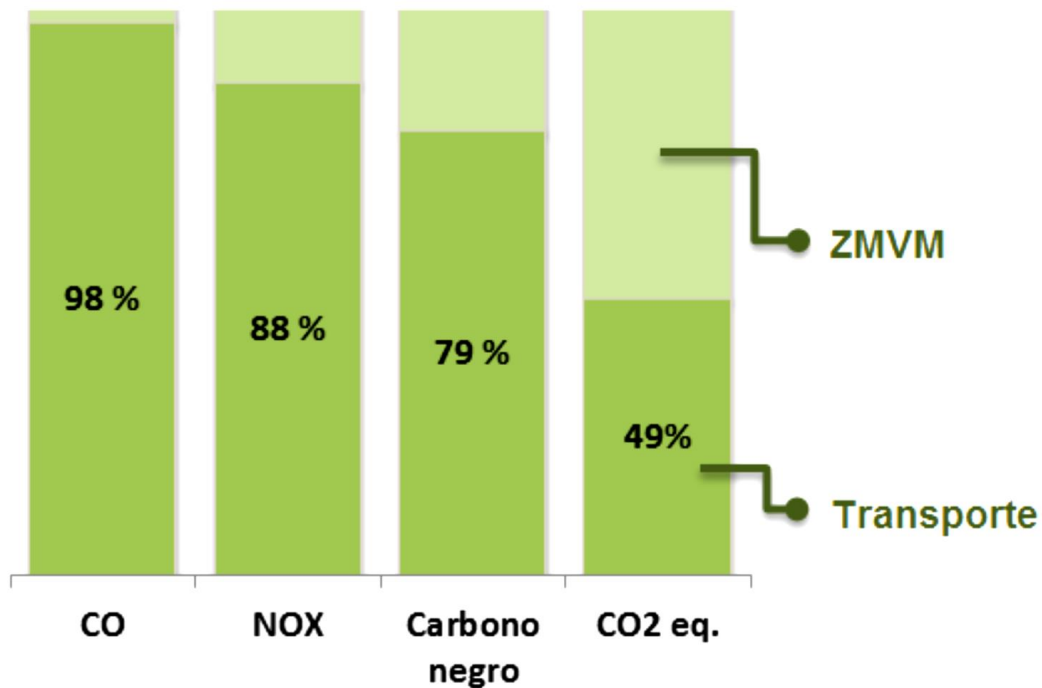


Figura 9 Principales contaminantes y contribución del sector transporte (SEDEMA, 2013)

En general, estos contaminantes provienen de la combustión de la gasolina en las unidades automotoras, a excepción del carbono negro, que es generado principalmente por la quema de diésel en vehículos pesados como autobuses, tracto camiones y otros vehículos de carga pesada. Como se puede apreciar de la figura 10, el sector que mayormente contribuye a la contaminación atmosférica en las zonas urbanas es el sector transporte.

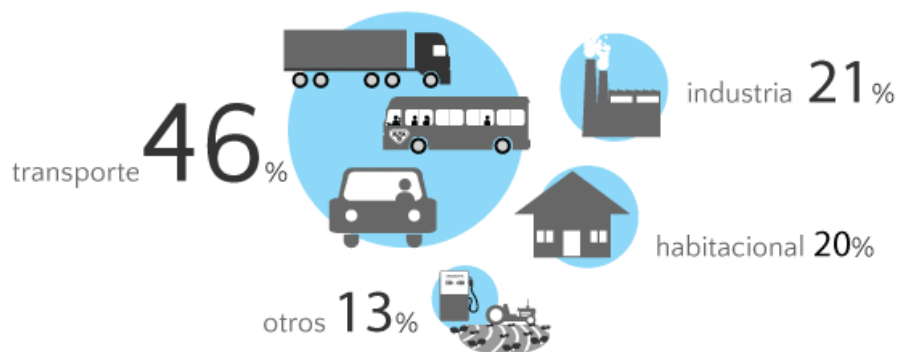


Figura 10 Incidencia de las fuentes móviles en las emisiones en ZMVM (SMADF,2012)

Las cifras plantean en sí mismas una profunda problemática respecto al uso de vehículos automotores, específicamente en las zonas urbanas de México. Por ejemplo, si se observa que el 74.1% de los viajes que se llevan a cabo en la ZMVM lo realiza el transporte público, mientras tan sólo el 24.7% son en autos privados; contrastando con el hecho del que los automóviles particulares contribuyen con el 45% de emisiones de COV's, 40% de los NO_x y 65% de NH₃ (SEMARNAT, 2006), (SEMARNAT, 2007), (SIMAT, 2006). La relación de número de viajes contra las emisiones resulta contradictoria; en gran medida porque muchos de los automóviles sólo movilizan a una persona. Por tanto, la insistencia de diversos organismos en cambiar la política de movilidad, fomentando el uso de transporte público, para lo cual se debe mejorar su calidad y seguridad, logrando con ello reducir el uso de los autos particulares.

Debido a esto, se requieren establecer medidas integrales a fin de reducir las emisiones atmosféricas generadas por fuente móviles, que van desde las mejoras de combustibles y los cambios de hábitos de la población, hasta el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan reducir emisiones por parte del parque vehicular.

1.3.3 Tecnologías usadas como sistemas anticontaminantes en vehículos automotores.

La tabla 5 describe los sistemas de control de emisiones de vehículos automotores que han sido desarrollados para reducir los contaminantes generados por el automóvil en el proceso de combustión.

Dentro de los sistemas de control de emisiones destacan los siguientes:
Control de la combustión (sonda Lambda).

- Sistema de ventilación positiva del Cáster (PCV).

- Sistema cerrado de control evaporativo (Canister).
- Sistema de recirculación de gases de escape (EGR).
- Sistema de inyección adicional de aire en el escape (Taylor, 1984).

Tabla 5 Sistemas de tratamiento de emisiones vehiculares, post-combustión

TIPO DE SISTEMA	CONTAMINANTE	BENEFICIOS	CAMPO DE APLICACION
Oxidación Catalítica	Partículas, HC, y CO	-Reducción 90% de HC y 88% de CO. - 15% reducción de partículas.	Útil como un retrofit, de bajo costo
Filtro de partículas	Partículas, HC y CO	-Reducción del 92% de partículas -Reducción del 58-82% de HC. -Reducción del 90% de CO.	Retrofit y tecnología de vehículos nuevos.
Adsorbentes de NOx	NOx	-Reducción del 78-90% de NOx.	Vehículos nuevos ligeros y pesados.
Reducción Catalítica	NOx	-Reducción del 80-85% de NOx -Problemas de envenenamiento por lo que requieren mantenimiento periódico.	Posibilidad de incorporar a vehículos pesados.
Convertidor catalítico de 3 vías	CO, NOx, HC	-Reducción 90% de HC -Reducción 85% de NOx - Reducción de 80% de CO. Problemas de envenenamiento principalmente ante la presencia de azufre.	Tecnología de vehículos nuevos.
Plasma frío	NOx, SOx, HC, CO y CO2	-Reducción de 98% de NOx. -Reducción de 90% de SOx -Reducción de 95% de HC. -Reducción de 30% de CO y CO2. -Compacto, estable, costo similar a convertidor catalítico. -Desventaja por la formación de subproductos principalmente ácidos, por lo que requiere lecho para adsorción/absorción de los mismos. -Aún en proceso de investigación. A mejorar eficiencia eléctrica y no alterar el desempeño físico y mecánico del automóvil.	Posibilidad de aplicarse en vehículos ligeros y pesados y como retrofit.

Elaboración propia con información de (Theodore et al., 1994, (Bahamonde, 2004), (Taylor, 1984).

1.4 TECNOLOGÍA DE PLASMA

1.4.1 Definición de plasma

El físico inglés William Crookes descubrió en 1879 el cuarto estado de la materia ahora llamado plasma. En 1929 el Dr. Irving Langmuir denominó la palabra plasma a la ionización de un gas, el cual consiste en moléculas eléctricamente neutras, átomos ionizados total o parcialmente y electrones (Plasma, 2012).

Se estima que la materia se encuentra en el Universo en un 99% en estado de plasma. El plasma es un gas en el que los átomos se encuentran disociados en electrones con carga eléctrica negativa e iones con carga eléctrica positiva. En la figura 11 se muestra la ionización de un gas.

El plasma es eléctricamente neutro o casi neutro cuando existe el mismo número de cargas positivas y negativas, es decir, la densidad de electrones es equilibrada por la de iones positivos y negativos; son inestables o no neutros cuando el flujo de electrones tiene algún tipo de confinamiento externo para vencer las fuerzas de repulsión electrostáticas. Contiene un número significativo de partículas cargadas eléctricamente, suficiente para afectar a sus propiedades eléctricas y su comportamiento (Fridman et al., 2008).

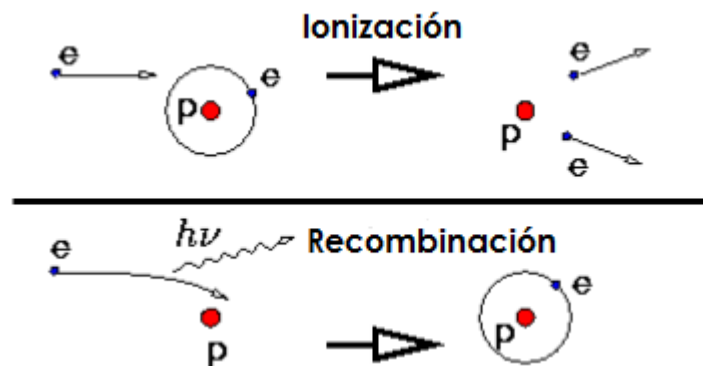


Figura 11 Proceso de ionización de gas

En síntesis, el plasma puede definirse como un medio gaseoso que tiene un número considerable de cargas libres, las cuales dan lugar a elevados valores de conductividad eléctrica, y a la conducción de corrientes eléctricas que pueden interactuar con campos eléctricos aplicados o generados por tales corrientes.

El plasma se crea al aplicar una cantidad de energía a un gas suficiente para reorganizar la estructura electrónica de las especies (átomos y moléculas) y producir iones y especies excitadas (Plasma, 2012). El plasma presenta propiedades de conductividad calorífica y eléctrica que dependen en gran parte de su grado de ionización. El estado de plasma presenta pérdidas energéticas por radiación al ambiente circundante, por conducción en las superficies que están en contacto o por las diferentes reacciones químicas que tienen

lugar. En consecuencia, para mantener el estado de plasma se requiere de un suministro de energía constante y tan rápida como las pérdidas de energía asociadas. El método más habitual para mantener el estado de plasma es mediante una descarga eléctrica. El campo eléctrico transmite la energía a los electrones, que son las especies cargadas que poseen una mayor energía cinética. Esta energía electrónica se transmite a las especies neutras mediante colisiones elásticas o inelásticas, para dar paso a la formación de iones y/o transferencia de energía sobre átomos o moléculas como se aprecia en la figura 12 (Boulos, 1994).

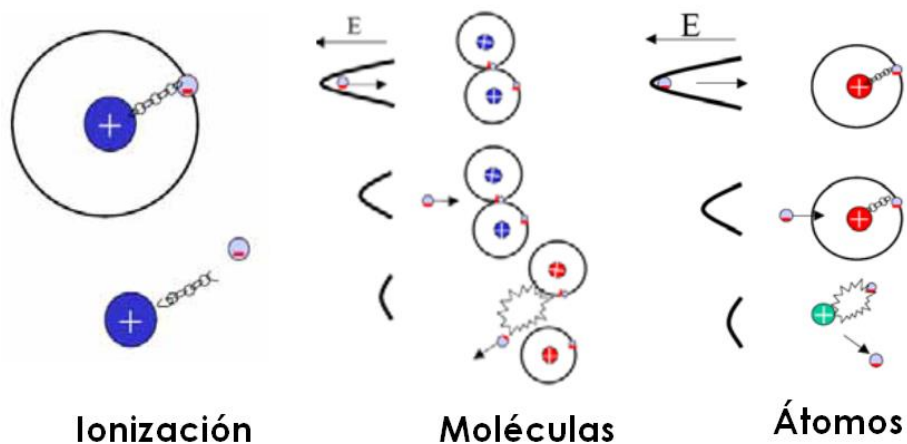


Figura 12 Proceso de ionización y de transferencia de energía sobre átomo o moléculas en una descarga de plasma

1.4.2 Tipos de plasma

Para determinar o clasificar los plasmas se pueden utilizar distintos enfoques, uno de ellos, considerado el más importante, es la termodinámica.

Existen plasmas en:

- Equilibrio termodinámico local (LTE). Se presentan cuando la temperatura de cada una de las especies que lo integran coinciden, a excepción de la temperatura de radiación, por lo que también se conocen como "plasmas térmicos".

Los plasmas térmicos se pueden generar en antorchas de plasma, arcos eléctricos y en los reactores experimentales a altas temperaturas ($T > 10,000$ K).

- Plasmas fuera de equilibrio termodinámico local. En este tipo de plasma, los iones (partículas pesadas) se mantienen prácticamente a temperatura ambiente, mientras que los electrones libres son los que adquieren energías y temperaturas elevadas (1eV), por lo que también se les conoce como “plasmas fríos”.

Este tipo de plasmas se generan comúnmente en descargas de barrera dieléctrica (DBD), tanto a presión atmosférica como a presión reducida, descargas luminiscentes y descargas corona, por citar algunas.

En la figura 13 se muestra la clasificación de plasmas según temperatura de electrones (T_e) y temperatura de particular mayores (T_g).

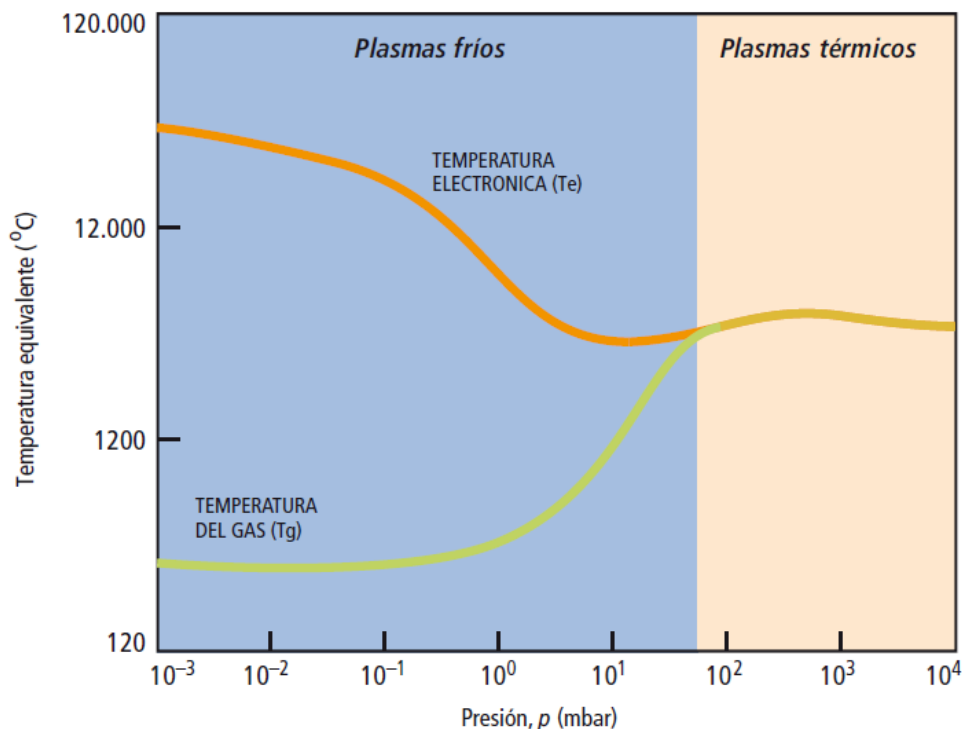


Figura 13 Variación de temperatura-presión y los tipos de plasmas (Gordillo et al., 2001)

1.4.3 Generación de un plasma

Para generar plasma en el laboratorio existe una diversidad de métodos, técnicas y sistemas con un principio básico muy importante: proporcionar un nivel de energía suficiente para arrancar uno o varios electrones a los átomos y moléculas de un gas. Esta energía proporcionada puede tener orígenes tanto térmicos (termo ionización), eléctricos (descargas eléctricas) o luminosos (foto ionización).

Una descarga eléctrica, por definición, es el flujo de una corriente eléctrica entre dos electrodos y para que esto ocurra se necesita tener una diferencia de potencial entre ambos electrodos, así como un medio conductor. Tratándose de electrodos separados por un medio gaseoso, si la energía suministrada logra ionizar algunos átomos del gas entre ellos, se provoca la movilidad de cargas y por lo tanto la conducción de corriente eléctrica de un electrodo a otro.

Para los objetivos de este proyecto se empleó la descarga eléctrica. Al igual que en la producción de plasma hay diferentes formas de provocar descargas eléctricas, aplicando una diferencia de potencial (voltaje) o suministrando un flujo de corriente (CD o CA); también se pueden emplear fuentes de RF (radiofrecuencia asignada para uso industrial 13,56 MHz), o bien microondas (frecuencia asignada 2,45 GHz).

Para el caso de fuente de alimentación eléctrica, en función de la frecuencia de descarga (o modo de excitación), las fuentes de plasma se clasifican en (Fridman et al., 2010):

a) Baja frecuencia. Son todas las fuentes de descarga de frecuencia inferior a 1 MHz. Típicamente son fuentes de 40 kHz. Pueden operar con corriente directa (CD) de ondas continuas (antorcha de plasma) o pulsadas (descargas de corona). O bien con corriente alterna (CA), cuyos equipos más representativos son los de descarga de barrera dieléctrica (DBD), tanto en configuración de descarga volumétrica como de descarga superficial.

b) Radio frecuencia (RF). Engloba las fuentes de descarga de frecuencia entre 1 MHz y 1 GHz. Típicamente se trata de fuentes de 13.56 MHz. Pueden operar con ondas continuas (plasmas de acoplamiento inductivo, ICP) o pulsadas. La adaptación de impedancias puede ser inductiva (descargas de alta potencia) o capacitiva (descargas de baja potencia; equipos de plasma de vacío de electrodos planos, de cátodos huecos, antorchas de plasma frío, micro plasmas).

c) Microondas (MW). Comprende las fuentes de descarga de frecuencias superiores 1GHz. Típicamente este tipo de fuente son de 2.3 GHz. Las fuentes de plasma de microondas están formadas por una fuente de potencia, un equipo de microondas, un sistema de ignición y un sistema de inyección de gas. Los plasmas inducidos por microondas se clasifican en tres categorías: plasmas de cavidades resonantes, antorchas de expansión libre (metálicas o semi-metálicas) y plasmas microstrip (Fridman et al., 2010).

1.4.4 Características y propiedades de la descarga de doble barrera dieléctrica.

El reactor empleado en el presente trabajo es el de Descarga de Barrera Dieléctrica (DBD), debido a su eficiencia en la degradación de los gases tóxicos (Valdivia et al., 2006), (M. Pacheco, 2005), (Song et al., 2000).

La Descarga de Barrera Dieléctrica (DBD) o descarga silenciosa, se conoce desde hace más de un siglo. Los primeros reportes fueron realizados por Siemens en 1857 (Suschem, 2008), centrandose en la generación de ozono, la cual hasta hace unos pocos años era la principal aplicación de la DBD, razón por lo cual también es conocida como descarga de ozonización.

La DBD consiste en dos electrodos separados por una o más capas dieléctricas como se ilustra en la figura 14. Debido a la presencia del material dieléctrico entre ambos electrodos, éste tipo de descargas requieren voltajes alternos para su operación ya que por tratarse de un material aislante no permite el paso de la corriente directa. Los materiales más empleados para conformar la barrera dieléctrica son vidrio, sílice, polímeros y cerámicos, entre otros (Kogelschatz, 2003), (Valdivia et al., 2006).

La descarga eléctrica que forma en el espacio cerrado entre los dos electrodos aislados por el material dieléctrico. En la actualidad las DBD a presión atmosférica son comúnmente empleadas en aplicaciones industriales como la producción de ozono, tratamiento de gases tóxicos, modificación o esterilización de superficies (Chang,1991). Este tipo de descargas también han sido utilizadas para degradar compuestos como NO_x, SO_x, CO, CO₂, vapor de mercurio y compuestos orgánicos volátiles (Song et al., 2000).

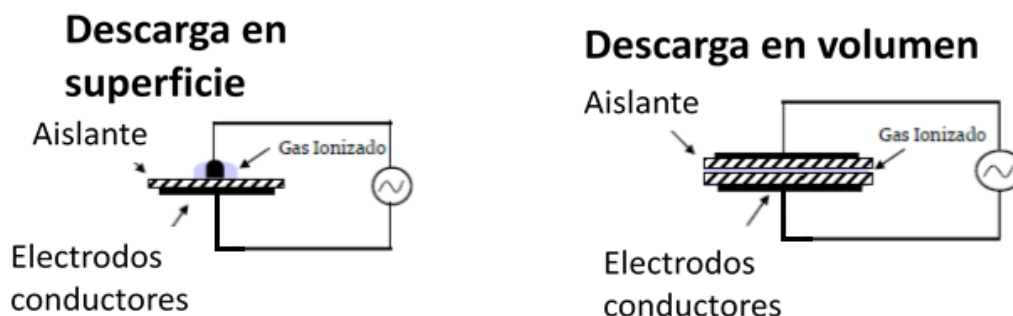


Figura 14 Configuraciones de descarga de barrera dieléctrica

El plasma frío se genera cuando se aplica una descarga eléctrica al gas, que en este caso son los gases tóxicos. La descarga se forma entre los electrodos, uno de los cuales es un filamento metálico que está en la parte central del reactor cilíndrico y el otro se encuentra envolviendo la pared exterior (dieléctrico) del reactor.

Las descargas formadas tienen la apariencia de filamentos luminosos, los cuales tienen una alta densidad de electrones que chocan con moléculas y átomos provocando su ionización. La generación de radicales ($O\bullet$ y $OH\bullet$ principalmente) es la base de la remoción de los contaminantes (Kim et al., 2003).

1.5 NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Los nanotubos de carbón y los materiales carbonosos en general presentan propiedades interesantes desde el punto de vista tecnológico, ya sea como medio para almacenamiento de hidrógeno y metano, que son fuentes de energía ambientalmente favorables, o bien como membranas para la separación de gases como oxígeno y nitrógeno. Las propiedades adsorción de los nanotubos y fullerenos difieren de otros carbones gráficos debido a la curvatura (es decir, ángulos en enlace del C-C-C) de la superficie del carbón (Sandler, 2007), (Niyogi et al., 2002).

Habitualmente se suele distinguir entre dos grandes clases de nanotubos de carbono: Nanotubos de pared o capa única (SWNTs) y nanotubos de pared o capa múltiple (MWNTs), como se muestra en la figura 15. Los nanotubos de capa múltiple son, en realidad, una serie de dos o más nanotubos de capa única distribuidos de manera concéntrica. Sin embargo, por razones relacionadas con las diferencias en los métodos de

producción y las propiedades de los nanotubos de pared única y múltiple, se usa dicha clasificación.

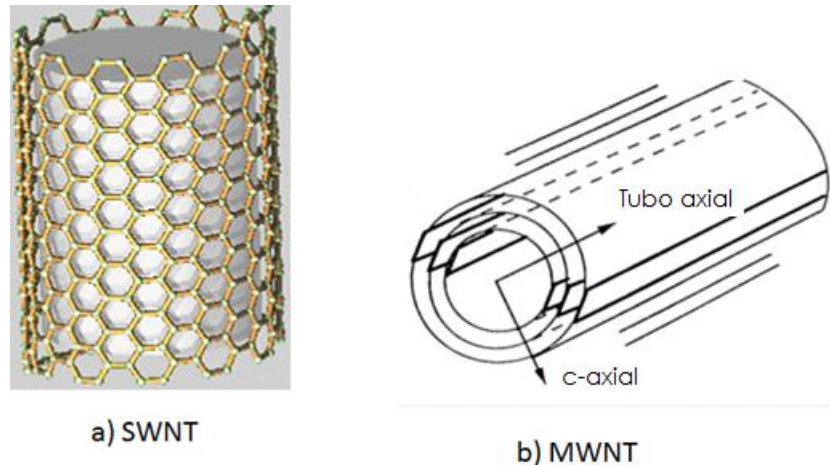


Figura 15 Nanoestructuras de carbono a) Capa simple, b) Multicapa

Las láminas de grafeno que constituyen los nanotubos pueden enrollarse según diferentes orientaciones para dar nanotubos con diferentes grados de helicida. En un nanotubo de pared múltiple, cada una de las capas puede presentar una helicida diferente y pueden ser de tipo “armchair”, tipo zigzag y tipo quiral. Dependiendo de dicha forma serán conductores o semiconductores como se muestra en la figura 16.

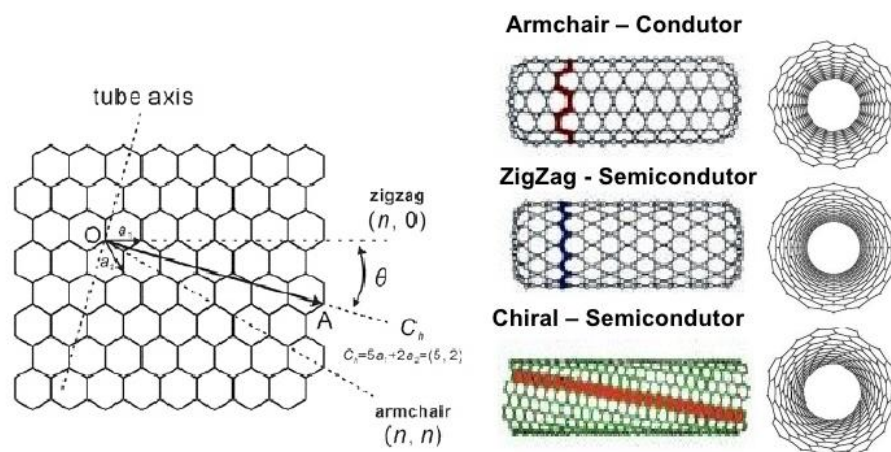


Figura. 16 Tipos de morfología de nanotubos de carbono de pared simple

1.5.1 Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

Existen varios métodos para producir nanotubos y nanofibras de carbono, se pueden mencionar cuatro en general: arco de descarga eléctrica (grafito a 3000° C), ablación o erosión láser (1200° C), pirolisis de

hidrocarburos ($\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la deposición química en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) ($\sim 600\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$) utilizando metano e H_2 como reactivos (Züttel et al., 2005), (Saucedo, 2008).

Este último tiene la ventaja de que las estructuras de los catalizadores que inician el crecimiento pueden ser definidos litográficamente, así los métodos catalíticos parecen ser de los más prometedores para su producción a gran escala (Jong et al., 2000). Además, las propiedades de estos materiales están fuertemente ligados a su morfología y estructura, por lo que la síntesis de grandes cantidades de nanotubos y/o nanofibras de morfología y estructura específicas, pueden ser esenciales en vista de sus aplicaciones (Kroto et al., 1985), (Charles et al., 1985).

Para los objetivos de este trabajo se profundizó en la síntesis por descarga de arco eléctrico dado que es la técnica empleada en el laboratorio de aplicación de plasma del ININ para sintetizar las nanoestructuras de carbono, mismas que fueron empleadas para adsorber los contaminantes gaseosos del presente trabajo de investigación.

1.5.1.1 Síntesis por descargas de arco eléctrico

Esta técnica que se usó inicialmente para producir fullerenos y es la comúnmente usada para la síntesis de nanotubos, produce una mezcla de componentes y requiere de purificación para separar los nanotubos del hollín formado, así como de los residuos de partículas de catalizadores.

En este método se forman nanotubos de carbono por medio de la vaporización en el arco de dos electrodos de grafito situado uno frente al otro y separados entre ellos aproximadamente 1 mm, para que entre ambos se genere una descarga de arco eléctrico a una presión baja de 50-700 mbar en una atmósfera inerte de Helio o Argón, como se muestra en la figura 17. La corriente de la descarga eléctrica está en el rango de 50 a 100 Amperes con un diferencial de potencial de aproximadamente 20 volts, generando una temperatura de aproximadamente $10\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre los dos electrodos de grafito. Por lo que el sistema debe contar con cámara de enfriamiento como se muestra en la figura 17; para controlar la temperatura en reactor.

La temperatura del arco eléctrico, superior al punto de sublimación del grafito (de $3600\text{-}3700\text{ }^{\circ}\text{C}$), (NIST,2016), permite la evaporación del electrodo de grafito que funge como ánodo y forma un depósito sobre el segundo electrodo (cátodo). El rendimiento en la producción de nanotubos de carbono depende de la uniformidad del arco de plasma, de la

homogeneidad de los electrodos de grafito y de la temperatura a la que se forma el depósito de carbono (Ebbesen et al., 1992), (Pacheco, 2003). Dependiendo de la técnica usada (utilización de un ánodo dopado con partículas catalíticas de Fe, Co, Y, Mo o Ni, o bien sin dopar) es posible producir selectivamente nanotubos de carbono de capa única o multicapa. Si no se usa catalizador los nanotubos se forman sobre las partículas de C_2 que se forman con el plasma.

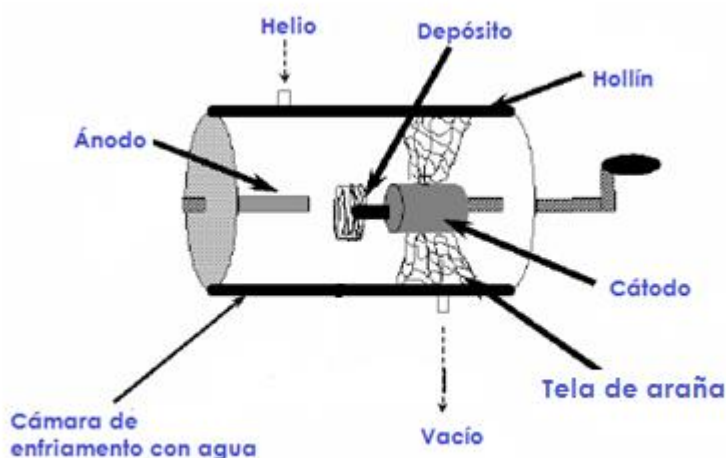


Figura 17 Esquema del dispositivo para síntesis de nanotubos mediante la técnica de descarga de arco (Melechko et al., 2003)

1.5.1.2 Crecimiento de nanotubos de carbono

Las investigaciones de los 70's permitieron proponer modelos del crecimiento de nanotubos, sin embargo, aún se desconocen varios aspectos que permitirían mejorar la calidad y cantidad de nanotubos sintetizados. Baker estudió el crecimiento de los filamentos de carbono por microscopía electrónica en atmósfera controlada a partir de pirolisis de acetileno sobre partículas de níquel, (Baker et al., 1972). A través de este trabajo propuso el modelo de crecimiento cuyo principio es la difusión de carbono a través de las partículas catalíticas que se ilustra en la figura 18. El proceso de crecimiento de nanotubos se detiene cuando la partícula catalítica es envenenada o recubierta por un exceso de carbono.

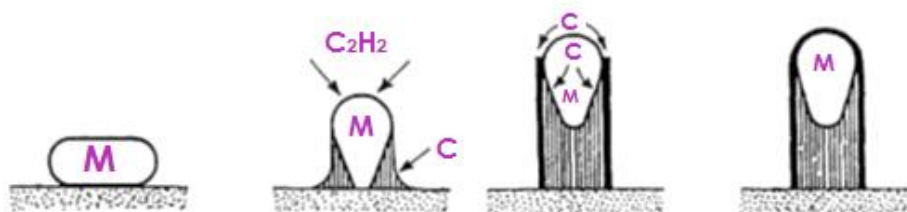


Figura 18 Modelo de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas propuestas por Baker

1.5.2 Aplicaciones de Nanoestructuras de Carbono

Para poder emplear los nanotubos de carbono sintetizados por la técnica arco eléctrico no necesitan un manejo adicional para sorción de gases; solamente requieren un proceso de limpieza o purificación para retirar hollín y residuos de catalizadores. Una de sus aplicaciones puede ser la introducción de nanotubos de carbono en matrices poliméricas debido a la capacidad de las NEC de impartir propiedades térmicas y eléctricas, como moderadoras del coeficiente de expansión térmica, y a la capacidad de reforzar una determinada matriz. Existen otras aplicaciones, relacionadas principalmente con el almacenamiento de energía, que requieren de procesos posteriores a su síntesis más complejos para adecuar a las NEC para tal propósito. En resumen, las aplicaciones de las NEC actuales y futuras se deben a las propiedades particulares que presentan las cuales se mencionan en la tabla 6.

Tabla 6 Propiedades de NEC

Propiedades	Nanotubos de Pared Simple (SWNT)	Por comparación
Tamaño	0.6-1.8 nanómetros de diámetro	La litografía de haz electrónica puede crear líneas de 50 nm de ancho.
Densidad	1.33-1.4 g/cm ³	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm ³
Resistencia a la tracción	45 mil millones de pascales	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a alrededor de 2 mil millones de pascales.
Elasticidad de campo	Pueden activar fósforo con 1-3 voltios si, los electrodos están espaciados una mica.	Las puntas de molibdeno requieren campos de 50-100 voltios/m y tienen tiempo de vida muy limitado.
Estabilidad Térmica	Estable aún a 2800 °C en el vacío y 750 °C	Los alambres metálicos en un microchip funden a 600-1000°C.

Elaboración propia con información de (Alcca, 2012).

Dada la elevada área superficial y gran capacidad de adsorción de las NEC, fueron usadas para este trabajo de investigación como filtro a la salida del reactor de plasma con el propósito de incrementar la eficiencia en la remoción de gases contaminantes provenientes del reactor de plasma; así como para adsorber los subproductos que se formen en el tratamiento de los gases emitidos por los automóviles.

1.6 REFERENCIAS

(Agudo,2014) Agudo Daniel, 2014, Emisiones contaminantes en motores diésel y gasolina, revista mecánica.

(Bahamonde, 2004) Bahamonde A., 2004, Eliminación de NOx en gases de combustión, reducción catalítica selectiva, Reporte técnico, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, 13–21.

(Baker et al.,1972) Baker R.T.K., Barber M.A., Feates F.S., Harris P.S., 1972. White R. J., *Jornaul of Catalysis*, 26, 51,

(Beck, 2007) Beck George Ernst, 2007. "180 Años de análisis de CO₂ atmosférico por medio de métodos químicos".

(Bethunne et al., 1993) D. Bethunne, C. Kiang, M. Gorman, M.S. deVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vázquez, R. Beyers, 1993, *Nature*. 363, 605.

(BM,2000) Banco Mundial 2000, Faiz y Gautam 2004; *Global Environment Outlook O4, environment for development*.

(Boulos,994) Boulos Fauchais Pfender, 1994, *Thermal Plasmas Fundamentals and Applications*, Vol. I, Editorial Plenum Press, New York, USA, 281–308.

(Bravo et al.,1987) Bravo H., Lomas G., Saavedra I., Tirado y Torres R., 1986, Carbón elemental en partículas suspendidas totales y su posible efecto en la reducción de la visibilidad en la atmósfera de la Ciudad de México, V Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y ambiental, Puebla, Puebla, pp. 309-318.

(CAM,1996) Comisión ambiental metropolitana, 1996, *Ciclo fotoquímico de la formación de ozono troposférico*.

(Cassel et al., 1999), A.M Cassell, N.R Franklin, T.W Tombler, E.M Chan, J. Han, H.J Dai, 1999, *Journal of American Chemistry Society*. 121, 7975.

(Chang et al.,1991) J. S Chang, P. A. Lawless y T. Yamamoto, 1991, *Corona Discharge Processes*, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19(6), 1152-1166.

(Charles et al.,2007) Charles P. Poole, Frank J. Owens, 2007, *Introducción a la nanotecnología*, ed. Reverte, Barcelona, España. Pp 125-127.

(Cao et al.,2004) C.B. Cao, F.L. Huang, C.T. Cao, J. Li, H. Zhu, 2004, *Chemistry of Materials*. 16, 5213.

(Coats et al.,1963) Coats, A. W.; Redfern, J. P., 1963, Thermogravimetric Analysis: A Review, Analyst 88: 906–924.

(Collins, 2001) P.G. Collins, P. Avouris, 2001. Introducción de los nanotubos en el dominio de la electrónica. Investigación y ciencia ; febrero, p 12-20.

(De Lora et al.,1978) De Lora y Miró, 1978. Técnicas de defensa del Medio Ambiente Vol. I y II, pp1334, España.

(DOF,1994) Diario Oficial de la Federación, 1994. NOM-020-SSA1, NOM-021-SSA1, NOM-022-SSA1, NOM-023-SSA1, NOM-025-SSA. 1993.

(Ebbesen et al.,1992) T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, 1992, Nature 358, 220.

(EPA, 1999) U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1999, The Benefits and Costs of the Clean Air Act, 1990 to 2010, Informe EPA-410-R-99-001, preparado para el Congreso de los Estados Unidos.

(Finlayson et al.,1996) Finlayson & Pitts, 1986; Derwent, 1996. Atmospheric Chemistry, fundamentals and experimental techniques, John Wiley. USA.

(Fridman, 2008) Fridman A., 2008, Plasma Chemistry, Cambridge University Press, first published, 23–63.

(Fridman et al., 2010) Fridman A. and Y.I. Cho, 2010, Transport Phenomena in Plasma, Advances in Heat Transfer, Vol. 40 Elsevier, pág. 1-70.

(Gardiner,1989) Gardiner, D.J. 1989, Practical Raman spectroscopy. Springer-Verlag.

(Geim - 2007] A. Geim, K. Novoselov, 2007, Nature Materials. 6(3), 183.

(Gordillo et al.,2001) Gordillo Vázquez, J.M. Albella, 2003, Distinct no equilibrium plasma chemistry of C₂ affecting the synthesis of nanodiamond thin film from C₂H₂ (1%) AR/rich plasmas. Journal of applied physics, vol. 94, pág. 6085-6090.

(Holgates, 1999) Holgate S.T., 1999, Clinical and experimental allergy, University Medicine, Southampton General Hospital, volumen 29, supplement 2, pág. 3-7.

(Holgates et al.,2002) Holgates S.T., Amato G., 2002, The impacts of air pollution on respiratory health. European Respiratory Monograph; 7: 1-282.

(IAQS,2014) Indoor air quality portal, 2014, Las partículas en suspensión y material particulado, IAQS, <http://www.iaqs.info>.

(INEM, 1999) Instituto Nacional de Ecología de México, 1999, Contribución de las fuentes móviles en las emisiones a la atmósfera en México.

(Jiménez,2001) Jiménez Cisneros Blanca E., 2001, La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada, Editorial LIMUSA, México D.F, 320–371, 321-322.

(Journet et al.,1997) C. Journet, W.K. Maser, P. Berbier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, 1997. Nature. 388, 756.

(Kim et al.,2003) J. D. Kim y S. K. Kim, 2003. Analysis on Plasma Chemistry and Particle Growth in Corona Discharge Process for NO_x Removal Using Discrete-Sectional Method. IEEE transactions on plasma science, vol. 31 (2).227-235.

(Kogelschatz, 2003) Kogelschatz U, 2003. Dielectric barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23, No.1, 236-24.

(Kroto et al., 1985) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, 1985, Nature. 318, 162.

(LGEEPA-1998) Ley General de Equilibrio Ecológico y de Protección al Ambiente,1998, México.

(Liu et al., 2004) Y.Q. Liu, A. Adronov, 2004. Macromolecules. 37, 4755.

(Melechko et al.,2003) Melechko A.V., McKnight T. E., Hensley D. K., Guillorn M. A., Borisevich A. Y., Merkulov V.I., Lowndes D. H., M. L. ,2003. Simpson, Nanotechnology, 14, 1029.

(Niyogi, 2002) Niyogi, S. 2002. Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, Acc. Chem. Res., 35(12), 1105 – 1113.

(Novoselov et al., 2004) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, 2004, Science. 306, 666.

(Pacheco,2003) Pacheco Pacheco Marquidia, 2003. Tesis Doctoral, Synthèse des nanotubes de carbone Par arc électrique. Universidad Paul Sabatier Toulouse III.

(Pacheco,2005) Marquidia Pacheco Pacheco, 2005. Aplicaciones de Descargas de Plasmas. del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. No 39, México, pág. 10-1334.

(Payri et al.,2010) Payri F, J.M. Desantes; 2010. Motores de combustión interna alternativos, Universidad Politécnica de Valencia, Editorial Reverte, pág. 8-10.

(Peavy et al.,1985) Peavy H. Rowe D. y Tchobanoglous G. 1985. Environmental Engineering, Ed. McGraw-Hill 2ª Ed., Singapore pag. 699.

(Plasma,2012) Plasma: What are the plasma, 2012, <http://www.plasmas.org/what-are-plasmas.htm>, Última consulta en marzo de 2013.

(Ramos, 2006) Ramos Rodríguez G., 2006, Gestión Ambiental del Aire en el Distrito Federal 2000–2006, Secretaría del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal, Reporte ambiental, 58–73.

(Ruiz et al.,1996) Ruiz M.E., Arriaga J.L. y García I. 1996. Determinación de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la ciudad de México mediante el uso de sistemas ópticos y métodos convencionales. *Atmósfera* 9: pág. 119-135.

(Sandler et al.,2007) Arora, G. y Sandler, S.,2007. Nanoporous carbon membranes for separation of nitrogen y oxygen: Insight from molecular simulations, *Fluid Phase Equilibrium*, 259(1), 3-8.

(Saucedo, 2008) Saucedo D. (2008). "Síntesis de nuevas nanoestructuras de carbono por descarga de arco eléctrico". Tesis Maestría, Instituto Politécnico Nacional.

(SEMARNAT et al.,2010) Secretaria de Ecología del Estado de México, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Secretaria de Salud. 2010, programa para mejorar la calidad del aire en la zona metropolitana del Valle de México.

(SEMARNAT,2005) Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2005. Inventario Nacional de Emisiones de México

(SEMARNAT,2006) Secretaria del medio ambiente, 2006, Inventario de emisiones de contaminantes tóxicos en la ZMVM, 67–92.

(SEMARNAT,2007) Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2007, ¿Y el medio ambiente?: Problemas en México y el mundo”, Reporte de la Sistema Nacional de Información Ambiental y de Recursos Naturales (SNIARN) 2007, 23–78.

(SETRAVI,2006) Informe SETRAVI 2005-2006. SETRAVI 2006. Numeraria del Distrito Federal RTP 2006.

(SIMAT,2006) Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), 2006. “Reporte del Estado y Tendencias de los Contaminantes Atmosféricos en la ZMVM, 1990-2005, México.

(SMA-D.F.,2000) Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México [SMA-D.F.-2000].

(Strauss,2000) S.J. Mainwaring, 2000.Contaminación del aire, causas, efectos y soluciones. Strauss, , editorial Trillas, , pag10-11.

(Song- et al.,2000) Y. Song. D. Shin. W. Shin, K. Kim. Y. Choi. W. Lee, and S. Kim, 2000. Characteristics of no thermal plasma processes for air pollution control. J. Korean Soc. Atmos. Environ., 16,247-256,.

(Taylor,1984) Taylor K. C., 1984. Automobiles and Catalytic Converters, Catalysis Science Technology, Vol. 5, No. 2, 119–126.

(Theodore et al.,1994) Theodore L., Buonicore A. J., 1994, “Air pollution control equipment, selection, design, operation and maintenance”, Environmental engineering, Vol. 7, No. 9, 119–127.

(Thess et al., 1996) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Lee, S. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, 1996. Science. 273, 483.

(Valdivia et al.,2006) R. Valdivia-Barrientos, J. Pacheco-Sotelo, M. Pacheco-Pacheco, J. S. Benitez-Read, R. López-Callejas, “Analysis and electrical

modelling of a cylindrical DBD configuration at different operating frequencies", Plasma Sources Science and Technology, Vol. 15, No. 2, 2006, pp 237-245.

(Züttel et al.,2005) A. Züttel, P.Sudan, Ph.Mauron, T. Kiyobayashi, Ch. Emmenegger, L.Schlapbach. 2005. Hydrogen Storage in Carbón Nanostructures. Journal of Hydrogen Energy, , vol 27, pp 203-212.

CAPÍTULO II



**Justificación, hipótesis,
objetivos, alcances**

2.1 JUSTIFICACIÓN

En México, la mayor parte de las emisiones contaminantes provienen de vehículos que, de origen, no cuentan con sistemas de control anticontaminantes, lo que se agrava por la escasa cultura del mantenimiento que tenemos.

Entre las emisiones contaminantes producidas por los motores de combustión interna destacan, por cantidad y toxicidad, el monóxido de carbono (CO) en los motores a gasolina y las partículas sólidas en forma de cenizas y hollín en los motores diésel, resultantes de mezclas excesivamente ricas y/o con exceso de combustible y déficit de aire (Agudo, 2014).

Otros contaminantes emitidos en la combustión de los motores son los óxidos de nitrógeno (NOx), resultantes de las altas temperaturas de la combustión y los hidrocarburos no quemados (HC), resultantes de combustión incompleta. Aunque la cantidad de emisiones nocivas emitidas por un solo automóvil puede resultar insignificante, la concentración de los automóviles en las grandes urbes implica un riesgo significativo; al incrementarse los niveles de contaminación atmosférica se afecta la salud humana, los ecosistemas, los bienes y en consecuencia el bienestar del ser humano, (Agudo, 2014).

Cabe destacar que la contaminación atmosférica produce varios impactos sobre la salud, algunos de corto plazo como irritación nasal, irritación ocular; otros de mayor alcance como eventos de bronquitis crónica y, por último, un incremento en el riesgo de muerte prematura. La población percibe solo algunos de estos efectos de manera inmediata y los vincula con la calidad del aire; sin embargo, difícilmente puede relacionar la disminución en la expectativa de vida con la calidad del aire. La mala calidad del aire produce, también, efectos negativos sobre la estética visual urbana, ya sea por menor visibilidad y/o por suciedad acumulada sobre las fachadas de los edificios y la consiguiente sensación de un ambiente degradado. Desde el punto de vista productivo, la calidad del aire afecta el rendimiento de ciertas cosechas, aumenta la frecuencia con que deben limpiarse los frentes de los edificios, impacta en el mantenimiento de ciertas obras civiles y degrada sitios turísticos. Todos estos efectos implican importantes pérdidas económicas que suelen ser ignoradas en las transacciones de mercado y en los sistemas de cuentas nacionales.

La contaminación atmosférica se origina en actividades económicas que emiten contaminantes a una tasa mayor a la que la atmósfera puede naturalmente removerlos. Dado que la emisión de estos contaminantes tienen un costo nulo para quienes los emiten (o incluso puede significar un ahorro), los agentes económicos no disponen de incentivos para su reducción.

Por esto resulta importante el poder desarrollar tecnología como es el sistema aquí propuesto de control postcombustión que permita reducir y/o controlar las emisiones de contaminantes atmosférico de la principal fuente emisora como son los automóviles.

El control de las fuentes emisoras conlleva el riesgo de transferir la contaminación de un medio a otro, donde pueden causar problemas ambientales igual de graves, o incluso acabar actuando como fuente indirecta de contaminación para el mismo medio. Por lo que el reactor de plasma frío de doble barrera dieléctrica para tratar los gases emitidos por el automóvil fue acoplado con un filtro de NEC que permitió adsorber los subproductos formados en reactor de plasma.

Otro aspecto importante a mencionar es que este sistema pretender ser un sistema económico y accesible, por lo que se construyó con materiales económicos y con bajos consumos de energía. Considerando que muchos sistemas o políticas de control de las fuentes emisoras puede aumentar considerablemente los costos de los procesos de producción o sistemas de combustión que además como no añaden valor al proceso; la mayor parte de la población se resiste a su implementación; porque regularmente este tipo de controles conllevan costos adicionales que regularmente se ven forzados a implementar en la gran mayoría de las veces para el cumplimiento de la normatividad vigente. Por lo que el sistema a desarrollar en este trabajo puede llegar a ser una tecnología viable económica y técnicamente.

Respecto al aspecto técnico es importante destacar que los procesos de plasma son un método efectivo para inducir reacciones químicas para la degradación de contaminantes del aire, tales como óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2) y compuestos orgánicos volátiles (COV's) (Blanco et al., 2005, Ekchian et al., 2001).

La tecnología de plasma es una opción tecnológicamente viables y eficiente para el tratamiento de los gases de escape de automóviles, Rajanikanth y Sushman en el 2006 determinaron eficiencias de

degradación de 97% para NO y 38% para NO_x, provenientes de un motor diésel (Peugeot, 2001), (Bahamonde, 2004).

En un plasma frío, los electrones tienen temperaturas altas (Temperaturas electrónicas de 10 000-100 000 K), (Suschem, 2008) debido a su masa pequeña comparado con la masa del resto de partículas presentes en el plasma como los iones que se pueden formar, los electrones son muy energéticos químicamente, por lo que al chocar con moléculas como N₂, O₂, y H₂O originan la formación de radicales N•, O• y •OH, estos radicales se utilizan para reaccionar con los contaminantes.

El contenido innovador de la propuesta es la generación de tecnología mexicana, que con respecto a la tecnología extranjera presenta innovaciones que permiten la disminución del costo energético y aumento en los porcentajes de degradación de gases tóxicos.

Entre las medidas que se han tomado para la disminución de contaminantes de fuentes móviles, están el “hoy no circula”, las de disminución de temperatura del motor, el uso del catalizador de 3 vías, mejoras en la calidad de combustibles, modificación del motor de automóviles, entre otros (Molina, 2000); sin embargo a la fecha no se tiene una reducción significativa en las emisiones de los motores de combustión interna.

Los diferentes dispositivos como válvulas de ventilación positiva (PCV), cánister, sonda lambda, etc., los cuales se presentan en la tabla 5 se colocan en automóviles para mejorar proceso de combustión, dichos sistemas tienen limitantes, pues no tratan todos los tipos de gases, trabajan en rangos determinados de temperatura y tienen tiempos de vida cortos.

La tecnología de plasma aquí propuesta, puede resolver las deficiencias mencionadas anteriormente, ya que se trata de un proceso continuo, que no requiere manejar grandes cantidades de sustancias químicas peligrosas, además de que requiere de bajas energías para su alimentación. Por ejemplo, para la alimentación del dispositivo que se emplea para tratar gases de escape de autos (menos de 100W), con la energía proporcionada de la batería bastaría para iniciar el proceso de remoción (Yamamoto et al., 2003), (Mok et al., 1999).

En general el impacto del dispositivo propuesto sería de interés, inicialmente, para la población mexicana y comparable al desarrollo de tecnología extranjera debido a que la totalidad del dispositivo (fuentes de

alimentación, reactor, nanoestructuras) será producido en México. Los gases tóxicos, como los NO_x , SO_2 , COV, CO, CO_2 etc., tienen una influencia directa en la salud, pues provocan enfermedades bronco-respiratorias. Al reducir las emisiones de automóviles, el beneficio consistiría entonces en la reducción de la dosis-riesgo por exposiciones prolongadas a la emisión de contaminantes del aire con afecciones a la salud y disminución de costos en el sector salud.

2.2 HIPÓTESIS.

Lograr diseñar, construir y valorar un sistema para tratar las emisiones contaminantes de un automóvil a gasolina, el sistema estará basado en un reactor de plasma frío de doble barrera dieléctrica y un filtro de nanoestructuras de carbono con el cual se busca alcanzar reducir en un 90% las emisiones totales de los automóviles, y lograr un arreglo del reactor DBD de consumo energético menor a los 100 watts.

2.3 OBJETIVO GENERAL: Construir y evaluar un sistema anticontaminante vehicular con tecnología de plasma frío acoplado a un lecho de nanoestructuras.

2.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar y construir reactores de doble barrera dieléctrica, con diferentes configuraciones que permita reducir o eliminar el uso de gas inerte (helio) para generar plasma; para sustituir por aire.
- Evaluar reactores DBD a nivel laboratorio en la degradación de gases y material particulado característicos de las emisiones de motores de combustión interna.
- Desarrollar la metodología para la adecuada ionización del aire con el propósito de generar descarga de plasma en la degradación de contaminantes a fin de adaptar sistema a vehículos.
- Desarrollar y evaluar modelación de la cinética química de NO_x y un hidrocarburo para deducir mecanismo de reacción de estos contaminantes en su degradación con el plasma frío.
- Sintetizar, caracterizar y usar nanoestructuras de carbono como adsorbentes y evaluar proceso de sorción con subproductos formados en reactor de plasma para su posterior empleo en el tratamiento de emisiones con plasma; y mejorar la remoción de contaminantes.

➤ Adaptar reactor a motor de combustión interna y evaluar la degradación de los contaminantes emitidos por motor de combustión interna considerando el lecho de nanoestructuras a la salida del reactor.

2.5.- ALCANCES.

El presente proyecto presenta una alternativa tecnológica para el tratamiento y control de contaminantes atmosféricos de fuentes móviles, con la finalidad de mejorar el desempeño ambiental de medios de transporte; logrando así, la disminución de las emisiones nocivas a la atmósfera

Dicha propuesta conduciría a tener una alternativa tecnológica accesible por ser tecnología mexicana que permita reducir emisiones y por tanto el poder reducir el impacto ambiental y en salud de gases contaminantes emitidos por automóviles.

La presente propuesta generará las bases tecnológicas para poder tener un sistema anticontaminante vehicular a mediano plazo que permitirá, tratar los gases de automóviles con lo cual por una parte, disminuir costos de producción y la disminución de emisiones tóxicas gaseosas con el inherente mejoramiento de la calidad de vida de los mexicanos.

El contenido innovador de la propuesta es la generación de tecnología mexicana, que con respecto a la tecnología extranjera presenta innovaciones que permiten la disminución del costo energético y aumento en los porcentajes de degradación de gases tóxicos. Si como un sistema construido con materiales económicos para que sea accesible a la mayoría de la población y con bajos consumos de energía.

En forma específica se evaluarán las emisiones de un motor a gasolina para determinar los flujos y emisiones de gases que se generan en cualquier modo de conducción de un motor, dado que esta emisión no solo depende del tipo de motor, condiciones mecánicas sino también de los modos de conducción (frenado-aceleración del motor). Por lo que para este trabajo resulta relevante determinar condiciones críticas de flujos y concentraciones de contaminantes a los cuales deberá funcionar el sistema propuesto.

Igualmente, en este trabajo se determinará cual es el mejor arreglo y material para la construcción del reactor de plasma buscando alta

eficiencia en la degradación de los contaminantes y un bajo consumo de energía para el funcionamiento del sistema anticontaminante.

En general se pretende lograr al final de esta investigación un prototipo de un sistema anticontaminante para vehículos que permita reducir drásticamente los gases de postcombustión con bajos consumos energéticos para ser adaptado al automóvil y que dicha energía provenga de la batería del mismo auto. De igual manera se tendrá un reactor con materiales resistentes que soporten vibraciones propias de operación de un automóvil.

2.6 REFERENCIAS

(Agudo,2014) Agudo Daniel, 2014, Emisiones contaminantes en motores diésel y gasolina, revista mecánica.

(Bahamonde,2004) Bahamonde A., 2004, "Eliminación de NO_x en gases de combustión, reducción catalítica selectiva", Reporte técnico, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, 13–21.

(Blanco et al.,2005), Blanco J., Bahamonde A., Álvarez E., Ávila P., 2005. Advances in NO_x/SO_x. Reduction, ACS Symp., Vol. 42, No. 4, 818–822.

(Ekchian et al.,2001) Ekchian J., Nowak V., Rush J., 2001, "A compact corona discharge device for non-thermal plasma generation in gasoline or diesel engine exhaust", SAE, Vol. 36, No.1, 101–107.

(Molina,2000) Molina M. 2000. Resumen Ejecutivo del Proyecto para el Diseño de una Estrategia Integral de Gestión de la Calidad del Aire en el Valle de México 2001-2010. Instituto Tecnológico de Massachusetts.

(Mok et al.,1999) Mok Y. S. y Nam I-S 1999. Positive Pulsed Corona Discharge Process for Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x from Iron-Ore Sintering Flue Gas. IEEE. Transactions on Plasma Science 27. 1188-1196.

(Pacheco et al.,2007) M. Pacheco, J. Pacheco, H. Moreno, A. Mercado, Diaz, M. Yousfi, 2007, DBDCorona Discharge for degradation of toxic gases, Plasma Science and Technology, Vol.9, No.6, pp 682-685.

(Peugeot,2001) Peugeot Citroën and Delphi AutomotiveSystems (PSA), 2001, "Tres vehículos de demostración", Reporte técnico de colaboración técnica, 21–36.

(Yamamoto et al.,2003)Yamamoto T. Rajanikanth B.S. Okubo M. Kuroki T. y Nishino M.,2003. Performance Evaluation of Nonthermal Plasma Reactor for NO Oxidation in Diesel Engine Exhaust Gas Treatment. IEEE Transactions on Industry Applications 39. 1608-1613.

CAPÍTULO III

Evaluación de emisiones en motor de combustión interna



3.1 PRECEDENTES

El motor de combustión interna, tiene como principio el quemado de una mezcla comprimida de aire y combustible dentro de una cámara cerrada o cilindro, con el fin de incrementar la presión y generar suficiente potencia para el movimiento alternativo del pistón (Heywood, 1998).

Con el proceso de la combustión desarrollado en el cilindro, la energía química contenida en el combustible es transformada primero en energía calorífica, parte de la cual se transforma en energía cinética (movimiento), la que a su vez se convierte en trabajo útil aplicable a las ruedas propulsoras; la otra parte se disipa en el sistema de refrigeración y el sistema de escape, en el accionamiento de accesorios y en pérdidas por fricción (Mierlo et al., 2006).

En este tipo de motor es preciso contar con una mezcla de aire y combustible adecuada, para mejorar eficiencia de combustión y disminuir emisiones contaminantes, lo que anteriormente se realizaba en el carburador y hoy día se realiza en los inyectores con el sistema de control electrónico. Después de introducir la mezcla en el cilindro, es necesario provocar la combustión en la cámara del cilindro por medio de una chispa de ignición que la proporciona el sistema de encendido; en la figura 19 se muestra los componentes de un motor de combustión interna de 4 tiempos (Kim et al., 2007).

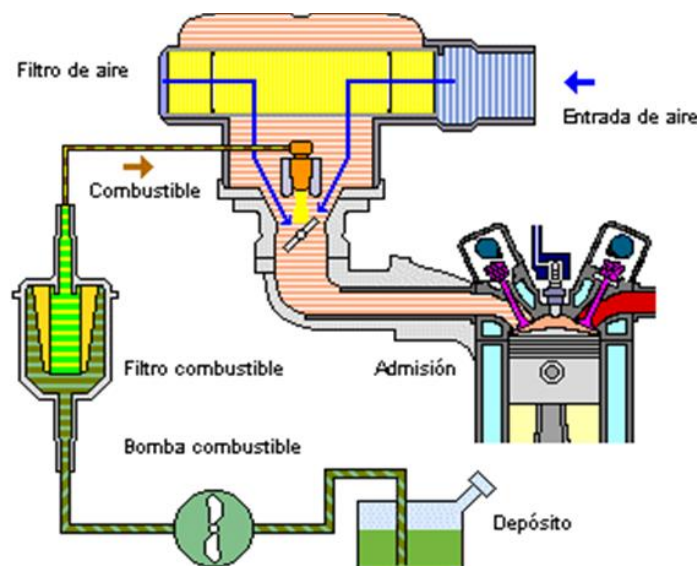


Figura. 19 Componentes de motor de combustión interna de 4 tiempos (ISAMCI,2016)

El adecuado funcionamiento de un motor de combustión interna permite reducir emisiones contaminantes; sin embargo, existen variables como el estilo en conducción, la frecuencia de aceleración y frenado, las condiciones del área de rodado, siendo determinantes en proceso de combustión, por lo tanto, de las concentraciones y flujos de emisiones gaseosas (Rhys et al., 2011). De ahí la importancia de efectuar una evaluación de las emisiones según condiciones de operación de motor y conocer las condiciones a las que tendrá que funcionar el sistema anticontaminante propuesto particularmente en cuanto a flujos y concentraciones de emisiones que genera un motor de combustión interna; para lo cual se efectuaron diversas pruebas variando parámetros de la operación del motor, monitoreando emisiones en cada caso.

3.2 METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE EMISIONES DE MOTORES DE COMBUSTIÓN.

Para evaluar los contaminantes, concentraciones y condiciones de operación de un automóvil se trabajó en el laboratorio del Centro de Investigación en Mecatrónica Automotriz (CIMA) de Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey campus Toluca con un motor automatizado 2002/Z16SE de 4 Cilindro, Chevrolet-Chevy que utiliza gasolina magna como combustible. Se controlaron las revoluciones por minuto y la carga en el motor. Todos los muestreos se realizaron a:

Una $T = 20^{\circ}\text{C}$ a la entrada en el analizador de gases; para lo cual se tuvo que usar sistema de enfriamiento previo a la entrada de gases al analizador ya que temperatura de gases en escape es mayor de 100°C , con un flujo de muestra = $2\text{ft}^3/\text{min}$, a presión atmosférica, se usó combustible de gasolina magna y se operó con válvula de mariposa: Abierta al 100%, abierta al 50% o cerrada, dicha válvula tiene como función regular la inyección del combustible por medio de constricción y obstrucción del conducto de admisión.

En la primera etapa de la evaluación se efectuaron 5 corridas con las mismas condiciones, obteniendo resultados similares, por lo que se reporta el promedio de las lecturas obtenidas en cada una de las corridas y mediciones efectuadas. Las condiciones de operación de un automóvil determinan las emisiones, por lo que para evaluar los contaminantes emitidos se operó el motor a diferentes revoluciones por minuto, además de variar la carga o torque, que es la fuerza que producen los cuerpos en rotación, para medirlo se usó un freno dinamométrico, que consiste una instalación en la que el motor puede girar a toda su capacidad y está

conectado mediante un eje a un freno o balanza que lo frena y mide la fuerza con lo cual se está frenando y sus unidades son en newton metro (Nm).

En la segunda etapa de evaluación, se tomaron mediciones de emisiones, variando la relación de la mezcla hidrocarburos-Aire, al variar el factor lambda λ_s entre 0.85, 1 y 1.15; (el cual establece la relación estequiometría aire/combustible); así como la válvula mariposa que se operó abierta al 15% y 100%.

Como se puede apreciar en la figura 20, a la salida de los gases de combustión se estableció puerto de muestreo con el propósito de sensar las emisiones del motor a través del analizador de gases PG-250 y un analizador IR-FGA400XDS; dado que las temperatura de gases a escasos 15 cm del motor son por encima de los 100°C, por lo que se instaló un serpentín inmerso en agua con el propósito de reducir la temperatura por debajo de los 40°C ya que el analizador de gases PG-250 no permite el análisis de gases arriba de estas temperaturas.



Figura 20 Sistema para caracterización de emisiones de motor de 4 cilindros Chevy-Chevrolet modelo 2002

El analizador de gases PG-250 Horiba puede analizar simultáneamente NO_x , SO_2 , CO_2 , CO y O_2 , estimando su concentración en ppm o por ciento en volumen. Este utiliza un método de quimiluminiscencia para los NO_x , infrarrojo no-dispersivo para el SO_2 , CO_2 y CO y una celda galvánica para

el O_2 . Simultáneamente se usó el analizador de gases Equipo IR-FGA400XDS con el cual se determinó la concentración de hidrocarburos totales a la salida del escape del motor, ver figura 21.

Cabe destacar que este método es similar al aplicado por la NOM-047-SEMARNAT-2014 para medición de los gases (HC, CO, CO_2 , O_2 y NO_x) en el escape de los vehículos en circulación equipados con motores que usen gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos, bajo condiciones de aceleraciones simuladas mediante la aplicación de una carga externa controlada por el dinamómetro; conocido como método dinámico; a $2500 \text{ rpm} \pm 250 \text{ rpm}$. La diferencia básicamente con lo que contempla dicha norma es que se trabajó a bajas y altas rpm (1500-400 rpm), así como variando λ_s por debajo y encima de la relación estequiometría de aire-hidrocarburos ($\lambda_s=1$); esto permite conocer los máximos y mínimos en concentración y flujos en la diferentes formas de operación de un automóvil (DOF, 2014).

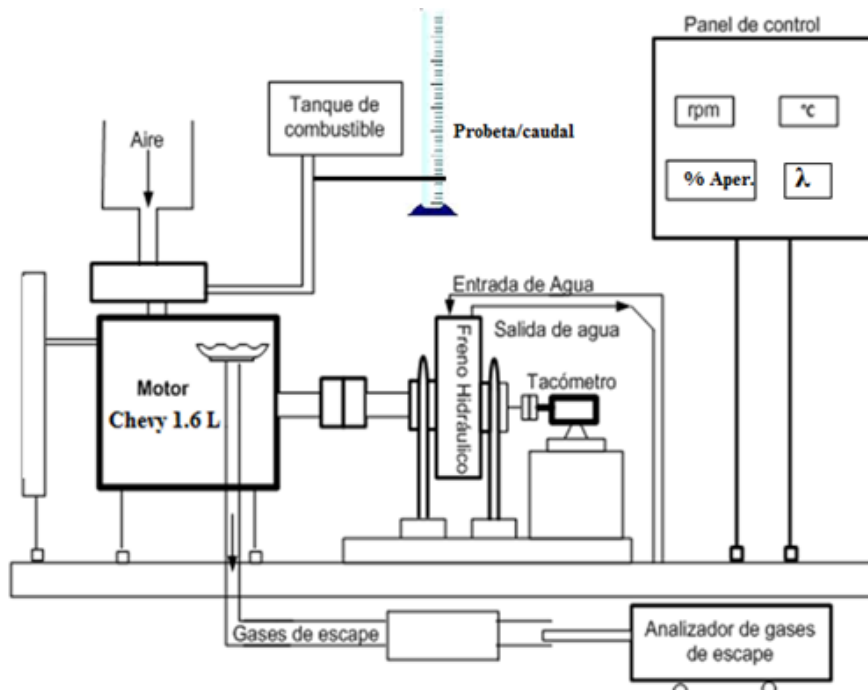


Figura 21 Montaje experimental de mediciones de emisiones en motor de CIMA

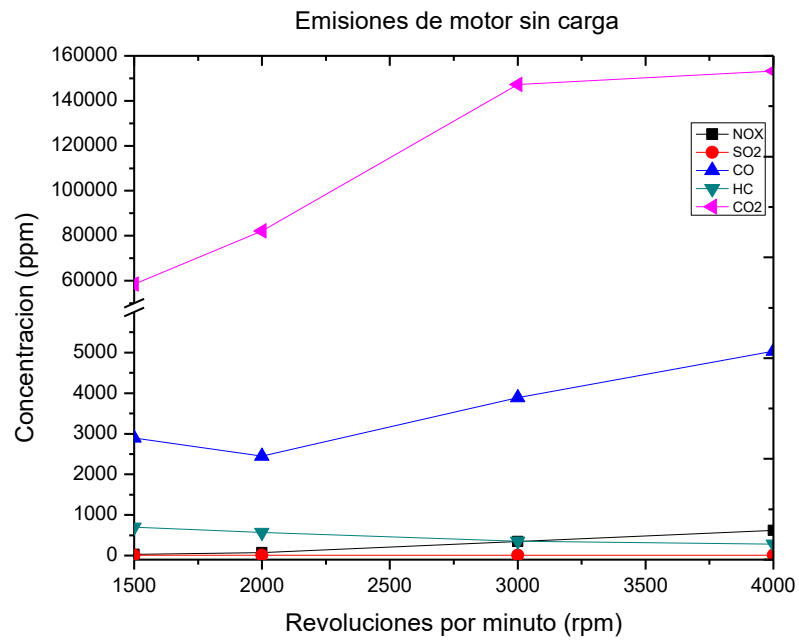
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se efectuaron 5 corridas para cada condición, que básicamente fue variar las revoluciones por minuto, así como operación de motor con y sin carga, con mariposa abierta y cerrada. Dichos resultados de mediciones de emisiones en motor se presentan en la tabla 7.

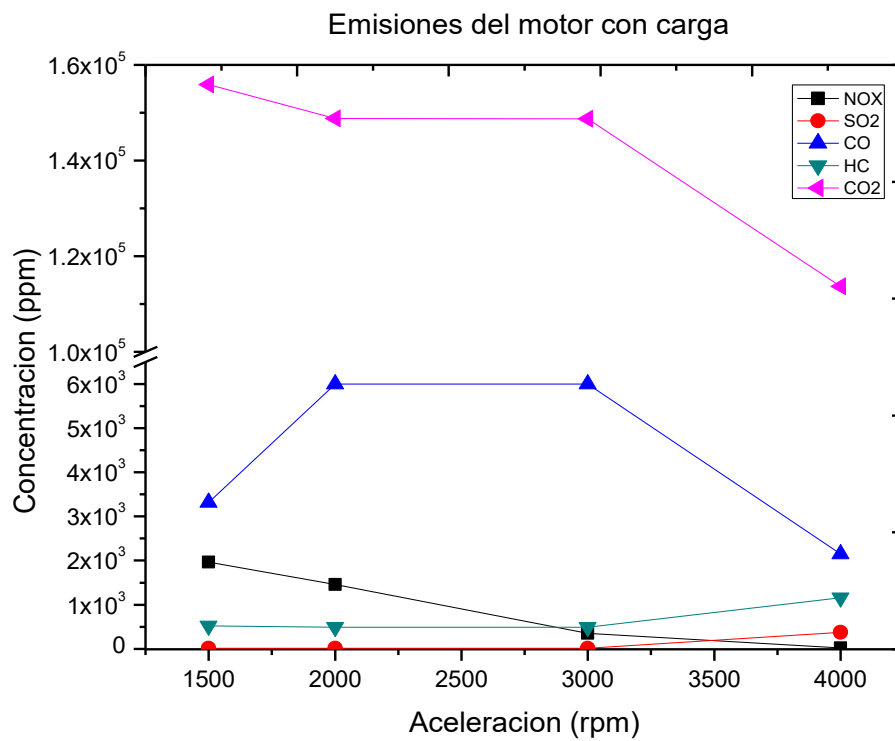
Tabla 7 Mediciones de emisiones de motor

NO _x ppm	SO ₂ ppm	CO ppm	HC ppm	CO ₂ %v/v	RPM	Carga o torque Nm	Apertura de Válvula mariposa (%)
29.6	10.3	2850	799.66	5.84	1500	0	10
75	10.3	2452	567	8.21	2000	0	5
349	11.3	3887	354.3	14.72	3000	0	10
619	10.60	5032	282.3	15.33	4000	0	15
1965	12.30	3318	517.6	15.59	1500	53	100
1457	10	Over	490	14.88	2000	58	100
354.4	16	Over	487.6	14.87	3000	55	100
20.6	372.3	2153	1160.6	11.37	4000	50	100

Las variaciones en condiciones del motor y sus emisiones se presentan en la figura 22 a y b; donde se puede apreciar, un aumento de emisiones de gases contaminantes cuando se tiene un aumento en las rpm. Esto podría explicarse por el hecho de que un mayor número de rpm es el resultado de la apertura de la válvula de mariposa y, por tanto existe, una mayor cantidad combustible y aire (Qianli et al., 2008). De igual manera la concentración de NO_x varía de 30 ppm a 2000 ppm, el CO aumenta desde 2500-5000 ppm, las concentraciones medidas de los hidrocarburos totales (HC) varían entre 500 ppm a 1200 ppm y el rango cubierto por la concentración de CO₂ es de 5% a 15% volumen-volumen. Donde los errores experimentales fluctúan desde 2 a 4,5%; según sensibilidad de analizadores de gases. Todas estas concentraciones son más importantes a 2000 rpm, con apertura del 100% de la válvula mariposa y con transferencia de peso o carga superior.



(a)



(b)

Figura. 22 Emisiones del motor a) Sin carga, b) Con carga

Cuando la transferencia de carga o torque en el motor es más grande (figura 22 (b)) a 4000 rpm se puede observar; que las concentraciones de CO₂ y CO disminuyen, la oxidación de compuestos de nitrógeno y azufre para NO_x y SO₂, parece ser favorecido. A temperaturas más altas el mecanismo de Zeldovich, 1946 o térmico en la formación de los NO_x podría ser dominante (Yousef, 2012), (Kuburovic et al., 2002).

El mecanismo ampliado de Zeldovich en la formación de NO_x, comprende las siguientes reacciones:



Dichas reacciones tienen una fuerte dependencia con la temperatura, por lo que el mecanismo térmico en la formación de NO_x deja de ser importante a temperaturas inferiores a 1800 o 2000 K (Kaspar et al., 2003).

Para emisiones de motor con y sin catalizador, así como al variar la relación estequiometría del combustible-comburente (λ_s), se tiene que cuando las condiciones mecánicas son óptimas es de esperarse que con un $\lambda_s < 1$ se tengan una mezcla rica en hidrocarburos por tanto se tendrán emisiones altas de CO e Hidrocarburos y con un bajo contenido en CO₂, lo cual es congruente con el comportamiento que se puede observar en figuras 23, 24 y 25.

En la figura 23a, se puede observar que con el motor frío no actúa el convertidor catalítico, específicamente sobre las emisiones de hidrocarburos, se observa que la acción del convertidor catalítico se da a mayores revoluciones por minuto es decir cuando motor alcanza cierta temperatura (aproximadamente 500 °C).

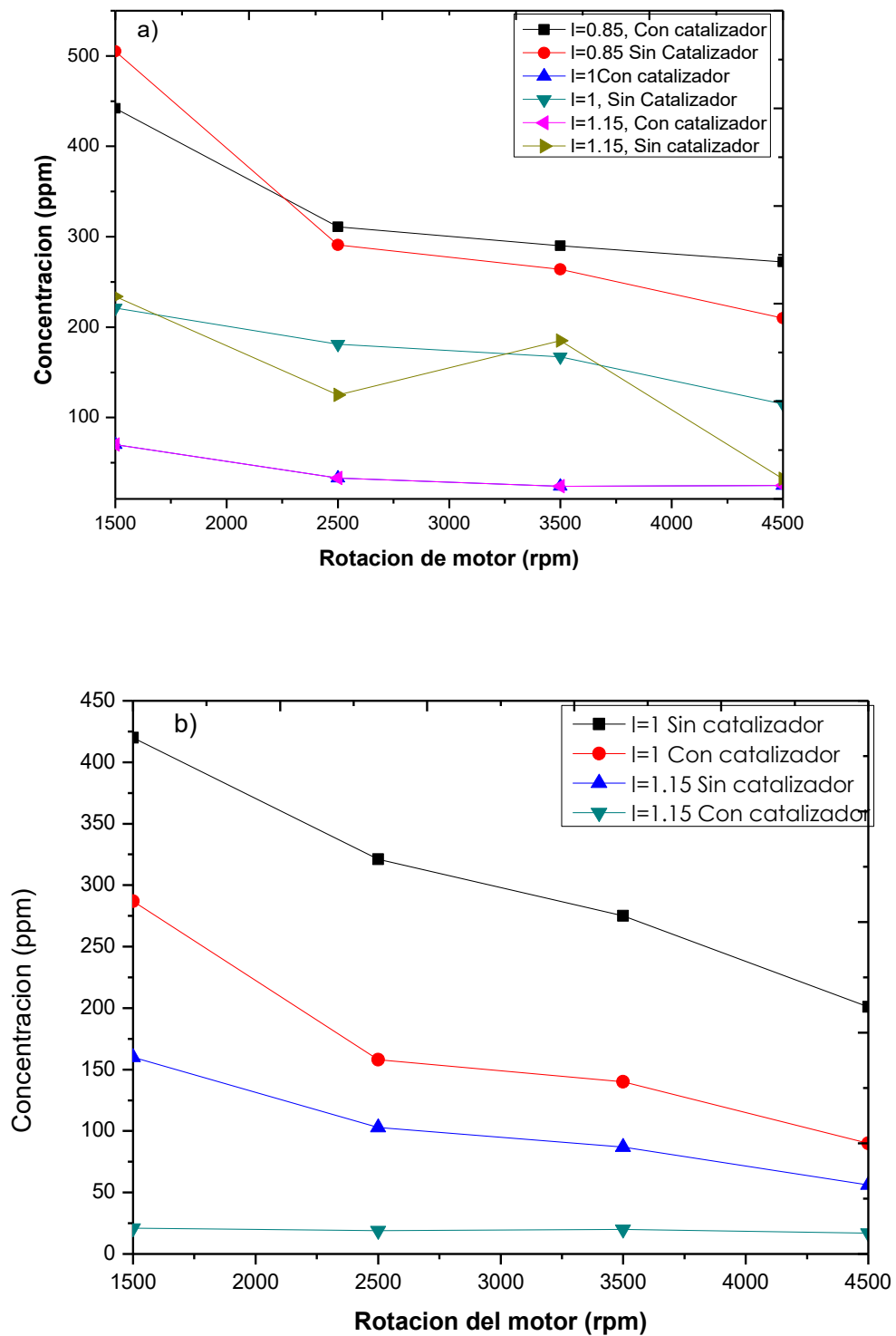


Figura. 23 Emisiones de hidrocarburos a) Con mariposa al 50%, b) Mariposa al 100%. Nota: $\lambda_s = \lambda$

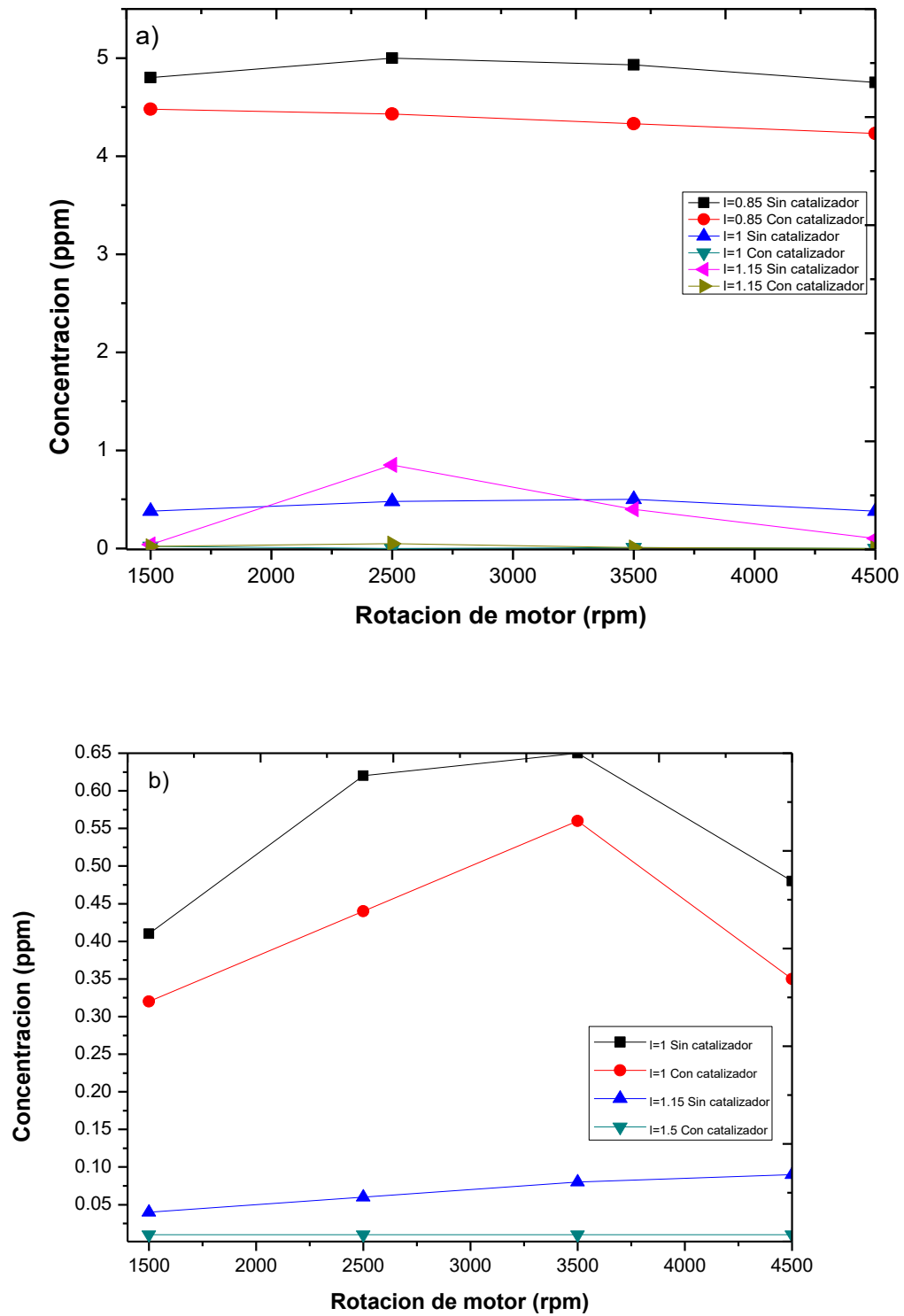


Figura. 24 Emisiones de CO a) Mariposa al 50%. b) Mariposa al 100%. Nota $\lambda_s=1$

Como se puede observar en figura 24a las emisiones de monóxido de carbono en general son bajas, sin embargo, cuando $\lambda_s < 0.85$, las emisiones se incrementan, esto indica un exceso de gasolina en la mezcla.

La falta de oxígeno para formar el dióxido de carbono origina que se incrementen las concentraciones de monóxido de carbono, esto se debe a que las mezclas ricas en hidrocarburos originando depósitos de hollín en la culata, en los electrodos de las bujías, en las válvulas y en la cabeza del pistón (Kim et al., 2007).

El filtro de aire sucio o conductos de aire son obstruidos por la formación de hollín, incrementándose con ello las emisiones de CO por la falta de aire en la combustión (Matsui et al., 2003).

Una mezcla pobre (hidrocarburos) es decir con $\lambda_s > 1$, presenta menores niveles de CO y CO₂; con un promedio de 0.188 ppm para el CO y de 18.6%v de CO₂; como se puede observar en las figuras 24 y 25. Sin embargo también se tiene un ligero incremento en los niveles de HC a 90 ppm, pese a tener mezcla pobre en hidrocarburos, según trabajos de (Twingg, 2007), (Amneus et al., 2005) debido a:

- Mal ajuste del sistema de alimentación.
- Inyectores sucios o bloqueados, tanto en posición abierta como cerrada.
- Entradas de aire por la zona de admisión.
- Incorrecto reglaje de válvulas.
- Periodo de inyección incorrecto, por defecto o por exceso.
- Presión de combustible insuficiente.
- Sensores de temperatura con funcionamiento incorrecto.

En general los valores de hidrocarburos se incrementan según el uso del vehículo y el desgaste de sus piezas, pero se pueden considerar valores estimados entre 50 y 150 ppm para motores alimentados por inyección; y de menos de 50 ppm para motores provistos de catalizador según lo reportado por SAE, (SAE, 2008).

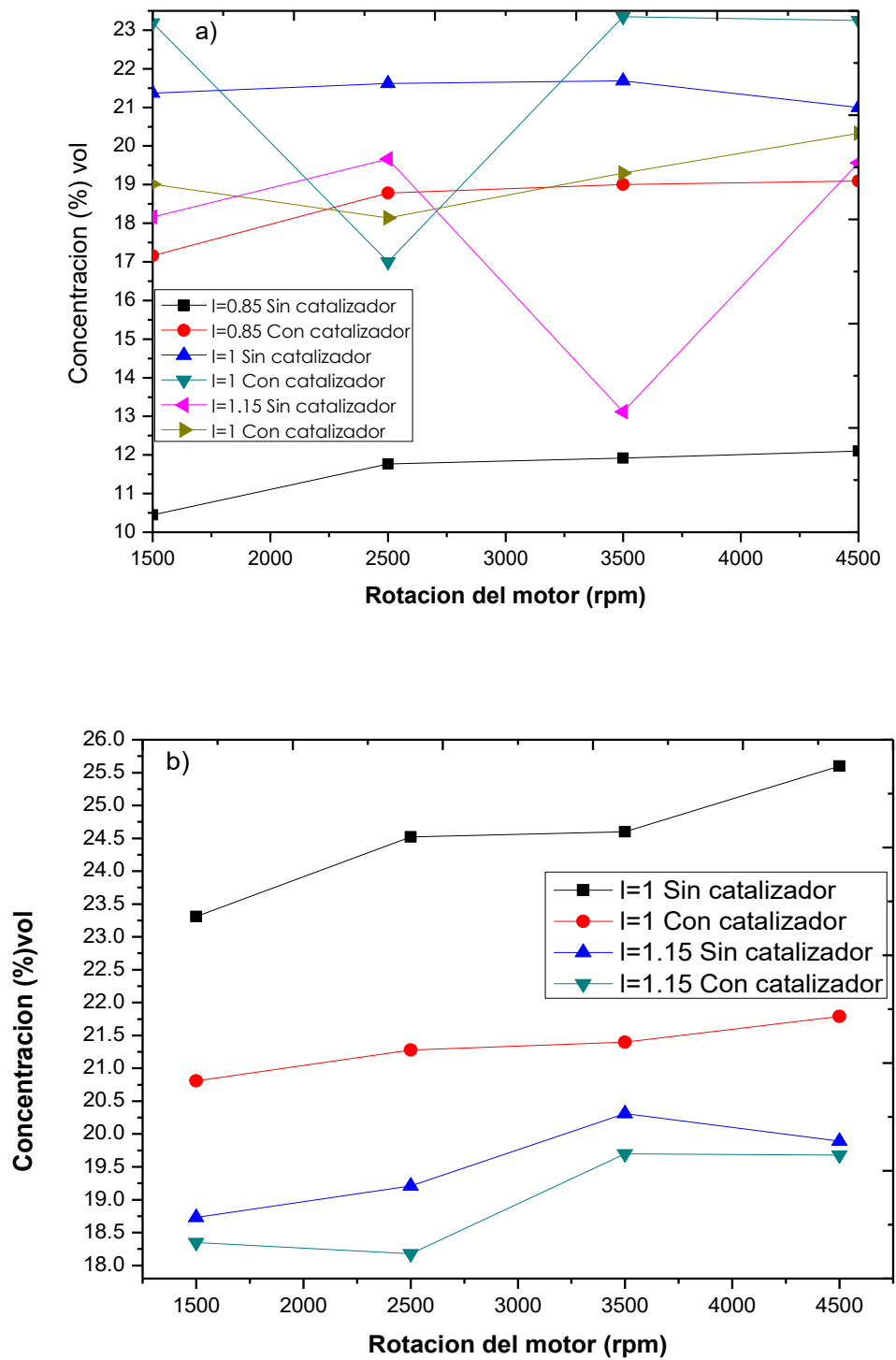


Figura. 25 Emisiones de CO2 con a) Mariposa al 50%, b) Mariposa al 100%. Nota $\lambda_s=l$

De la figura 25a se puede notar que sólo se tienen emisiones por debajo de 50 ppm, cuando $\lambda_s = 1$ y con $\lambda_s = 1.15$ ambos con catalizador, y en la figura 25b cuando mariposa está abierta al 100%, se presentan emisiones de hidrocarburos por debajo de las 25ppm.

En general las emisiones tanto de CO, CO₂ e HC se elevan con mezcla rica, es decir con $\lambda_s = 0.85$; (Twingg, 2007).

Cabe destacar que las mediciones de NO_x no se pudieron registrar cuantitativamente ya que los valores de concentración de salida del motor rebasaban el máximo nivel de detección (5000 ppm) del analizador usado para dicho estudio.

Según las proporciones de los diferentes gases emitidos por el escape del motor se puede realizar un diagnóstico de posibles anomalías en funcionamiento y manejo, que regularmente deriva en mayores emisiones vehiculares. En este caso se tienen elevados niveles de CO derivado de tener una mezcla rica en hidrocarburos, y con válvula mariposa abierta al 100% a niveles mayores de 5000 ppm como se puede observar en figura 22.

3.4 CONCLUSIONES

1.- Se puede concluir de manera general que las emisiones de gases contaminantes por parte de un motor de combustión interna tienen diversas variantes, entre las más importantes a considerar son las condiciones mecánicas del motor, la óptima relación que se tenga entre combustible y comburente (factor λ_s), así como las condiciones de manejo del motor (aceleración y desaceleración frecuente).

2.- Con estas pruebas del desempeño de motor se concluye que el sistema anticontaminante que se propone en este trabajo deberá soportar y responder a diversas condiciones de operación de motor, es decir a constante variaciones en aceleración, frenado u operación con carga y sin carga del motor; y que deberá funcionar ante rangos muy variables tanto en las concentraciones de los diferentes gases contaminantes, así como los flujos de emisiones gaseosas que deberá manejar.

3.- Las condiciones de conducción son determinantes en las emisiones de los motores de combustión interna, específicamente en el constante proceso de aceleración y desaceleración, que si bien influye el estilo de conducir, también las condiciones de las superficies de rodamiento son básicas para emitir mayores o menores gases a la atmósfera, ya que los

constantes baches, topes, o irregularidades incrementa el constante frenado-aceleración de auto lo que lleva a mayor consumo de combustibles y por ende a un incremento en la concentración de los gases emitidos.

3.5 REFERENCIAS

(Amneus et al.,2005) Amneus P, Mauss F, Kraft M, Vressner A and Johansson B.,2005. SAE Technical Paper 2005-01-0126

(EPA,2005) EPA, U. E., 2005. Usando Plasma no Térmico para Controlar Contaminantes del Aire. EPA-456/R-05-006, Clean Air Technology Center (CATC), North Carolina.

(Heywood,1998) Heywood, J. B. 1988. Internal combustion engine fundamentals (Vol. 930). New York: McGraw-Hill.

(Hoard,2000)]Hoard, J.,2000. "Plasma Assisted Catalysis", SAE Diesel Engine TOPTec. September 26-27,; Indianapolis, IN.

(Inoue et al.,2003) Inoue, Y., & Kikuchi, M.,20003. Present and future trends of stainless steel for automotive exhaust system. High-temperature, 950, 750.

(ISAMCI, 2016) Índice Sistemas Auxiliares del Motor de Combustión Interna, sistemas auxiliares del motor.

<https://sites.google.com/site/auxiliareoscarmelendez21020/>, consultada febrero 2016.

([Kaspar et al.,2003) Kaspar J, Fornasiero P and Hickey N 2003 Catalysis Today 77 419-49

(Kim et al.,2007) Kim Y, Naito K, Fujikawa H, Ogawa T, Tan I, Hasegawa K and Tanaka H 2007 SAE Technical, Paper 2007-01-0236

(Kuburovic et al.,2002) Kuburovic M, Duric S, Jovovic A and Karan M 2002 Thermal Sci. 6 71-9

(Martínez et al.,2004) Martínez Ataz Ernesto, D. D. M. Y., 2004. Contaminación Atmosférica. Universidad de la Castilla La Mancha ed. Castilla: s.n.

(Matsui et al.,2003) Matsui Y, Sato S, Takashima K, Katsura S and Mizuno A., 2003. SAE Technical Paper 2003-01-1185.

(Mierlo et al.,2006) Mierlo J, Maggetto G and Lataire P., 2006. Energy Conversion and Management 47 2748-60.

(Ortiz et al.,2002) Ortiz, M. A. G., Echeverría, J. Á. B., Velasco, J. R. G., & Marcos, M. P. G. , 2002. Ortiz, M. A. G., Echeverría, J. Á. B., Velasco, J. Catálisis, automóvil y medio ambiente. In Anales de la Real Sociedad Española de Química . No. 4, pp. 24-35. Real Sociedad Española de Química.

(Twigg,2007) Twigg M., 2007 Appl Cat. B: Env. 70 2-15

(Qianli et al.,2008) Qianli W, Chaochen M, Lei Z and Jing H., 2008. SAE Technical Paper 2008-01-1793

(Rhys et al.,2011) G.A Rhys-Tyler, W. Legassick, M.C. Bell, 2011.The significance of vehicle emissions standards for levels of exhaust pollution from light vehicles in an urban area., Atmospheric Environment, 45, 2011, pag3286-3293.

(SAE,2008) International SAE S, 2008. Engine Power Test Code-Spark Ignition and Compression Ignition Net Power Rating, . SAE J1349.

(SCT,2012) Secretaria de Comunicaciones y transportes, 2012. Principales estadísticas del sector de comunicaciones y transportes. Gobierno Federal.

(Xing et al.,2008) Xing Y, Liu Z, Couttenye R, Willis W, Suib S, Fanson P, Hirata H and Ibe M 2008 J. Cat. 253, 28-36

(Yousef,2012) Yousef B. 2012Numerical Simulation of Nitrous Oxide and Carbon Monoxide Abatement in the Catalytic Converter. . Advances in Mechanical Engineering and its Applications, págs. 3(1), 284-293.

(Zeldovich, 1946) Zeldovich J. T.,1946. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. Acta physicochimica; 21:577- 628.

CAPÍTULO IV

Descargas de Doble Barrera Dieléctrica (DBD)



4.1 PRECEDENTES

El plasma de barrera dieléctrica (DBD) fue registrado por primera vez en 1857 por Werner von Siemens. En un DBD el plasma se genera al aplicar una descarga eléctrica a un gas contenido entre dos electrodos, de los que al menos uno está aislado eléctricamente del gas por un material dieléctrico. Este tipo de plasma desde el punto de vista industrial tiene algunas ventajas como la posibilidad de operar a temperatura y presión atmosférica; reduciendo con ello enormes costos.

Entre las aplicaciones de este tipo de descargas podemos encontrar la modificación o limpieza de las superficies de los materiales, esterilización, tratamiento de agua, tratamiento de textiles, etc. (Boulous, 1994).

Debido a la doble barrera dieléctrica presente se requiere de una fuente de energía que permita el uso de voltajes alterno de alta frecuencia para lograr generar las descargas; en el momento que se inician las micro descargas el dieléctrico juega una doble función; por un lado extingue las micro descargas debido a la carga que se acumula en su superficie, la cual genera un campo eléctrico local opuesto al que existe entre los electrodos de esta manera la duración de las micro descargas es del orden de nanosegundos, esta corta duración evita un calentamiento excesivo del gas, o partículas pesadas, de manera que la mayor parte de la energía de los electrones se emplea para excitar a los átomos y moléculas del gas. Por otro lado, el dieléctrico distribuye de manera más o menos homogénea las micro descargas por toda la superficie lográndose un tratamiento más uniforme que en otro tipo de descargas (Eliasson et al., 1994).

4.2 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE REACTORES 2DBD CON DIFERENTES CONFIGURACIONES

Para este trabajo se usó una geometría cilíndrica-coaxial con dos electrodos de acero inoxidable y dos dieléctricos, donde los electrodos se encuentran separados por un espacio donde se llevará a cabo la ionización del gas plasmageno.

Una fuente de alto voltaje genera el campo eléctrico con una intensidad en el rango de 1×10^5 V/m y favorecer así la formación de la descarga dieléctrica (DBD) en el reactor. Para este trabajo de investigación se requiere que el reactor pueda soportar las condiciones de temperatura y resistencia para el desgaste propio en el tubo de escape de los automóviles; por tanto, se debe construir el sistema anticontaminante o

reactor con un material resistente a golpes y vibraciones. De igual manera el material para su construcción, debe tener propiedades eléctricas que permiten mantener la descarga de plasma con baja potencia o consumo de energía.

Debido a lo anterior se analizaron diferentes materiales y diseño de reactores buscando encontrar el idóneo como prototipo para usar en escape de automóviles.

En estudios previos con plasma 2DB efectuados en el LAP del ININ se cuentan con datos del reactor de 2DBD construido con vidrio Pyrex®, (Moreno, 2008), (Estrada, 2010), (Alva, 2012), el cual presenta buenos resultados experimentales en el tratamiento de gases; sin embargo, en el tratamiento conjunto de gases y de mayores flujos, la eficiencia se ve comprometida dado que se requiere suministrar una mayor energía, lo que en ocasiones por la fragilidad del reactor no se logra. Otro inconveniente de este material es la imposibilidad de instalarlos a la salida del escape de un automóvil como se propone en este trabajo, dado que las fuertes vibraciones y el uso rudo a la cual el sistema anticontaminante será sometido puede provocar su ruptura. Por lo que se requiere un reactor con materiales resistente, así como reducir en lo posible el consumo energético, para generar la descarga de doble barrera dieléctrica.

Por otro lado, las descargas de doble barrera dieléctrica pueden ser generadas con reactores construidos con diferentes geometrías dependiendo de su aplicación, siendo las más comunes las configuraciones planas y cilíndricas.

Para el diseño y construcción del reactor se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones, según recomendaciones de diversos autores:

- En cualquier arreglo de una DBD, la geometría del electrodo está dictada por la configuración dieléctrica (Martinie,2003), (Nersisyan,2004). Para aplicaciones de conversión de gas a menudo se prefiere la configuración cilíndrica, ya que es más adecuada para el tratamiento uniforme de gas que pasa a través del volumen del reactor y es simple de implementar; particularmente en el escape de automóvil, que tiene forma cilíndrica.
- Un reactor de DBD puede construirse con uno o ambos electrodos cubiertos por un material dieléctrico, entonces se hace referencia a tener una configuración de barrera simple o doble. Sin embargo, para aplicaciones de conversión de gases, donde es posible la formación de

reactivos intermedios, una doble barrera es la configuración preferida, ya que aísla químicamente los electrodos de los gases a tratar y del sistema de reacciones; lo cual evita la degradación y/o interacción de electrodos con reacciones.

- Al seleccionar los materiales dieléctricos, se deben considerar las pérdidas debido a los gastos generales de conductividad y polarización eléctrica.
- Las pérdidas dieléctricas resultan de la disipación de potencia por el dieléctrico y se expresan como la relación de la potencia perdida en contra la potencia reactiva total; el llamado factor de disipación. En general, el factor de disipación aumenta con la frecuencia y cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase en el ángulo de pérdida dieléctrica, por lo que se pierde energía en forma de calor. Mientras que los gastos generales de polarización dieléctrica aumentan con la temperatura debido al aumento de la vibración térmica de dipolos inducidos que trabajan contra el campo eléctrico de polarización, en el caso del cuarzo, vidrios y cerámicos, estas pérdidas de polarización están dominadas por los aumentos no lineales en la conductividad eléctrica con el aumento de la temperatura (Nasser, 1999), (Valdivia, 2008).
- En algunos trabajos de investigación, se suele dar preferencia a alta resistencia dieléctrica y baja pérdida de disipación de materiales, típicamente de cuarzo o de vidrio, aunque el uso de la alúmina existe una menor resistencia dieléctrica (Magureanu et al., 2007).
- En general para este trabajo además de tomar en cuenta los puntos antes referidos, se adaptó la construcción y diseño de reactores a la disponibilidad de los materiales, porque no en todos los casos se pudo obtener el material ideal para mejorar los resultados experimentales.

4.2.1 Características y dimensiones de los reactores construidos

Las configuraciones analizadas fueron aquellas con electrodos que están alineado en forma paralela, que presenta una geometría cilíndrica con el objeto de adaptar a escape de automóviles; como se muestra en figura 26; donde se tiene un esquema de sección transversal del arreglo del reactor.

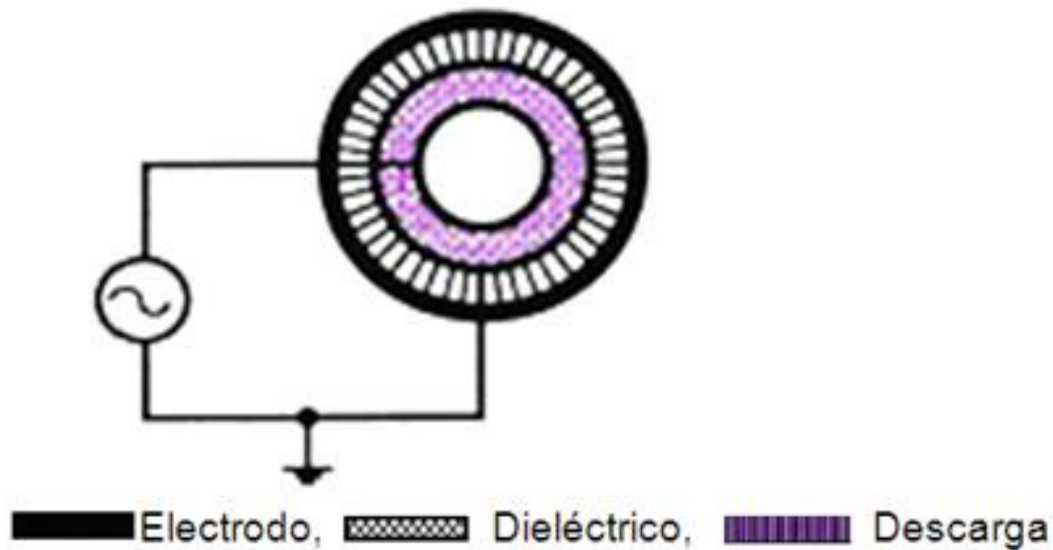


Figura 26 Arreglo de DBD con geometría cilíndrica

En la figura 27 se puede apreciar el esquema de los reactores DBD sólo se varió material y grosor de los dieléctricos. Donde su principal característica es que consta de dos electrodos el interno y externo de acero inoxidable que tienen forma cilíndrica, los cuales están cubiertos por un dieléctrico.



Figura 27 Estructura general de reactor para descarga DBD

Destacando que la función del dieléctrico es proporcionar un medio mecánico para separar los dos conductores, que deben estar muy próximos con objeto de obtener una mayor capacidad de almacenar carga eléctrica o energía de tipo eléctrica (Chaozong, 2006).

En esta etapa en los talleres de LAP se construyeron cuatro reactores de DBD con alúmina de diferentes grosores y longitudes, de cuarzo-alúmina y cuarzo empacado con perlas de vidrio. Buscando el material óptimo de construcción para el reactor prototipo y para tratar emisiones de gases emitidos por motor de combustión interna, por lo que dichos sistemas tienen que presentar características para que se pueda acoplar a un automóvil, como son contar con características de rigidez, resistencia a impactos, presión y temperatura, tener características propias de un dieléctrico que permita la formación del plasma fuera de equilibrio termodinámico y con bajos consumos de energía. Considerando que el voltaje mínimo necesario para la ignición del plasma es el que se puede disponer del excedente de la batería del mismo automóvil que es de 100 W.

Para que exista conducción de corriente de un electrodo a otro es necesario que el campo eléctrico entre ambos electrodos sea suficientemente elevado para generar un voltaje de rompimiento en el gas plasmageno y así generar la ionización en el *gap* (*espacio entre dieléctricos*). Una vez generado el rompimiento eléctrico, en este tipo de descargas se generan filamento de conducción llamados microdescargas, muy comunes en las DBD generadas a presión atmosférica (Valdivia; 2008).

Para este propósito el área de electrónica del LAP diseñó y construyó una fuente de energía que alimenta los electrodos del reactor y permite ionizar el gas plasmageno. La fuente de energía usada para generar descarga en doble barrera dieléctrica es una fuente de poder bipolar compuesta por dos transistores MOSFET IRFP450 y un controlador PWM MC34025; la cual se puede observar en la figura 28.

La fuente de energía permite el uso de voltajes alterno de alta frecuencia para lograr la ionización del gas plasmageno y poder mantener la descarga del plasma durante el tratamiento de los gases, dado que el dieléctrico impide el paso de la corriente continua.

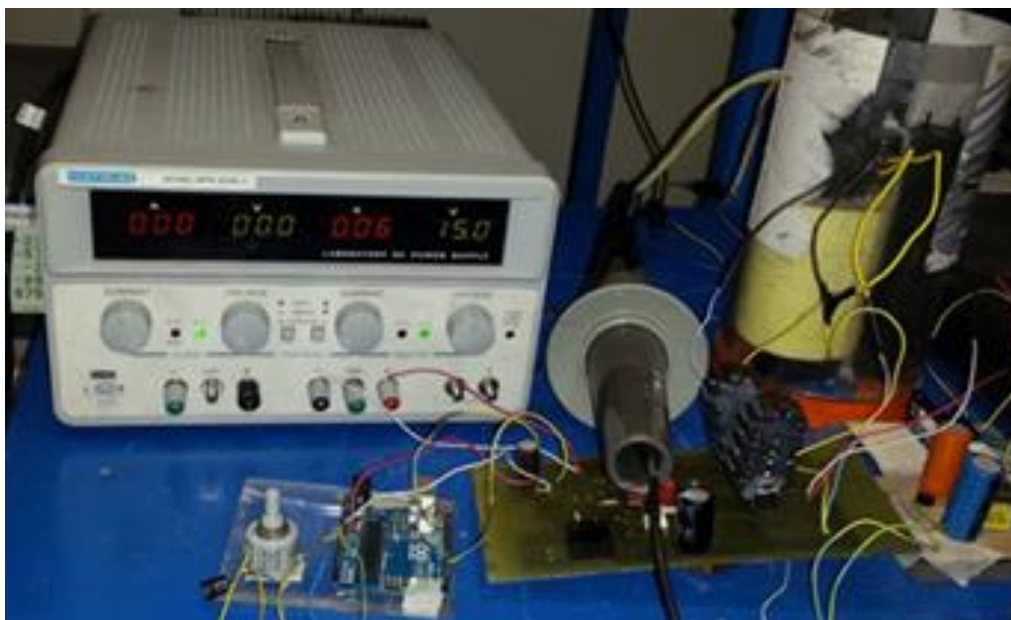


Figura 28 Fuente para alimentación de corriente alterna para generar descarga DBD, (Soria, 2015)

La corriente de desplazamiento que puede atravesar el dieléctrico está determinada tanto por la constante dieléctrica como por el grosor del material empleado como por la variación del voltaje aplicado. Para que se tenga conducción de corriente diferente capacitiva entre los electrodos, el campo eléctrico debe ser lo suficientemente intenso como para producir la ionización del gas.

4.2.2 Reactor 1: Dieléctrico de cuarzo empacado con perlas de vidrio.

Se construyó un reactor de cuarzo con dos electros internos de cobre separados 4 cm, y en su interior se rellenó con perlas de vidrio que actúan como dieléctricos, como se muestra en figura 29, el cual tiene una longitud de 212 mm y un diámetro externo de 26.6 mm, el electrodo externo en una malla de acero inoxidable de 152 mm de longitud.

Con este tipo de reactor se busca mejorar la degradación de contaminantes ya que aumenta el tiempo de residencia de los gases a tratar en el reactor; así como mejorar el tratamiento por la formación de microdescargas que se presentan en la superficie de las perlas de vidrio, como es reportado por (Linga et al., 2012).

El cuarzo o dióxido de silicio existe naturalmente como arena o piedra una vez fundido se obtiene el cuarzo, el cual tiene una buena resistencia química, una buena resistencia al impacto térmico y es muy duro en compresión; con bajo coeficiente de expansión térmica por lo que es ideal

para espejos y planos ópticos, se utiliza en ventanas de observación por su transparencia a las longitudes de onda alrededor de 0,2 hasta 3,5 μm y es un buen aislante eléctrico (Pacheco, 2010); características que son una ventaja para el objetivo de este trabajo, en la figura 29 se muestra el reactor 1 que consiste de un tubo de cuarzo con diámetro interno de 2.5cm, de longitud de 212mm y un grosor de 1.5 mm. En el interior del tubo están dos electrodos de cobre separados una distancia de 4 cm, el tubo de cuarzo se rellena con perlas de vidrio de diámetro de 1mm, que funciona como dieléctrico interno. El tubo de cuarzo está rodeado por una malla de acero inoxidable que actúa como electrodo externo.

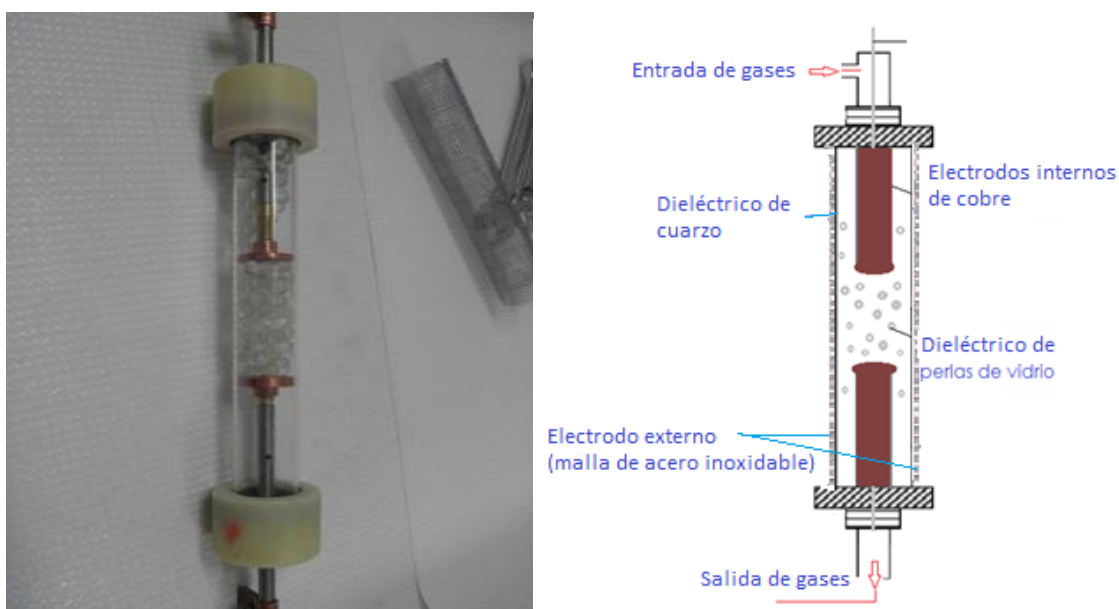


Figura 29 Reactor 1 de cuarzo empacado con perlas de vidrio

Las dimensiones de este reactor son:

Dieléctrico interno: Perlas de vidrio con diámetros de 1mm.

Dieléctrico externo de cuarzo

Longitud de 212 mm

Diámetro externo de 26.6 mm (tubo cuarzo)

Electrodo externo de malla de acero inoxidable de 152 mm de longitud.

Electrodos internos de cobre. Dos separados por 4 cm.

Los reactores empacados con materiales dieléctricos tienen una excelente capacidad de mejorar los campos eléctricos en los puntos de contacto entre las perlas, o pellets usados (Linga, 2012). Motivo por el cual se diseñó y construyó en el LAP el reactor mostrado en la figura 29.

4.2.3 Reactores 2DBD con dieléctrico de Alúmina

En estudios previos efectuados entre LAP y en el Institut Supérieur de l'Automobile et des Transports de Nevers (ISAT) se efectuaron simulaciones para determinar el material óptimo para construcción de reactor para descarga DBD, encontrando que la alúmina es ideal por ser térmica y químicamente estable ya que su temperatura de fusión es de 2040°C, además de ser resistente para el propósito de esta investigación (Pacheco, 2010). En estos trabajos se efectuaron estudios de esfuerzo y fatiga de la alúmina, así como la simulación para determinar característica eléctrica del reactor construido con dicho material; en este trabajo se evaluaron 9 diferentes tipos de alúmina cuya diferencia está basada en la pureza del material. Determinándose que las diferentes purezas de alúmina no intervienen en la transferencia de calor, ni en fuerzas cortantes debido a que la presión es similar en todos los grados de alúmina; dado que todas las alúminas tienen una distribución homogénea de temperaturas, en este trabajo se decidió efectuar distribución de voltaje sólo con la alúmina A5 por ser más económica. De igual manera se encontró que la distribución de voltaje es homogénea en sección lateral y frontal del material. Por tanto, por ser un material relativamente económico y por contar con la pureza suficiente para los trabajos de interés se concluyó que la alúmina A5 es adecuada para construir el reactor para descarga DBD en el tratamiento de gases contaminantes es una alúmina que cuenta con un 99% de Al_2O_3 , con bajas pérdidas dieléctricas, con porosidad de 1-5% y una densidad de 3.76-3.94 g/cm³ (Dörre et al., 1984).

a) Reactor 2: Dieléctrico externo de Alúmina grueso

Se construyó un reactor de alúmina A5, con 99% de Al_2O_3 con las características que se mencionan en siguiente párrafo y que se puede ver en la figura 30. El cual consta de un electrodo interno que es un tornillo sin fin de acero inoxidable de 190mm de longitud, un electrodo externo que es una malla de acero inoxidable, así como por dos dieléctricos de alúmina el interno de 2.34mm de grosor y el externo de 3.17 mm de grosor que separan a los electrodos.

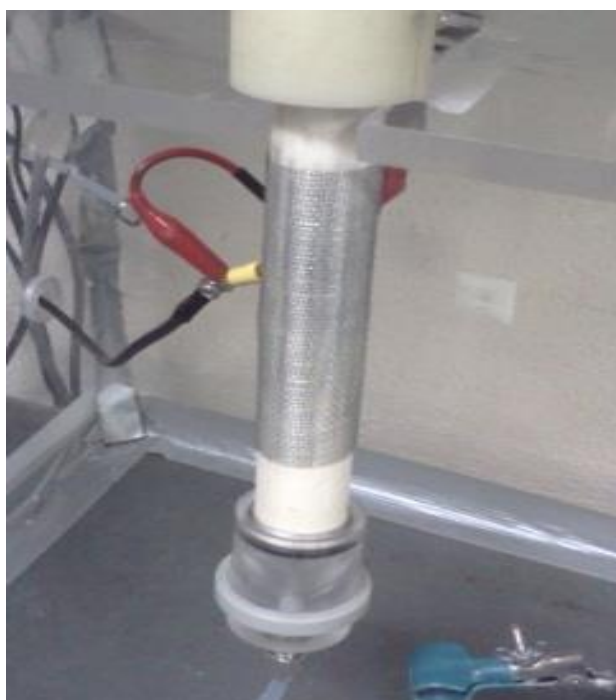


Figura 30 Reactor 2 de Alúmina-Alúmina (grueso)

Con dos dieléctricos de alúmina

Grosor dieléctrico exterior = 3.17 mm

Grosor dieléctrico interior = 2.34mm

Diámetro = 30.17mm

Longitud = 192.85 mm

GAP = 7.855

Electrodo exterior = 111.51 mm

Electrodo interno tornillo sin fin de acero inoxidable, longitud = 190 mm

b) Reactor 3: Alúmina-Alúmina delgado

Al igual que el reactor 2 se construyó otro reactor con alúmina con 99% de Al_2O_3 , pero con menor diámetro y grosor, buscando reducir el consumo de energía; que como se observa en la sección de resultados, el reactor alúmina-alúmina grueso demanda de consumo de energía entre (76-87 W) para la formación del plasma debido al grosor de las paredes del dieléctrico. Por lo tanto, se buscó dentro de las opciones comerciales obtener un cerámico de alúmina A5 menos grueso, por lo que se construyó el reactor que se muestra en la figura 31 y cuyas dimensiones se mencionan al pie de la figura que nos muestra este reactor.



Figura 31 Reactor 3 Alúmina-Alúmina delgado

Reactor 3: de alúmina, delgado con:
Diámetro = 8.70
Longitud = 189.49
GAP = 2.02 mm
Electrodo externo malla = 126.45 mm
Grosor dieléctrico externo = 1.92 mm
Grosor dieléctrico interno = 1.20 mm

c) Reactor 4: Alúmina y Cuarzo.

Se construyó este reactor dado que cuando ambos dieléctricos son de alúmina no es posible evaluar el plasma por espectroscopia óptica, e incluso visualizar la descarga y comprobar si existe una descarga homogénea sin la formación de filamentos en algunos puntos del reactor, por lo cual se buscó un material dieléctrico con propiedades ópticas similares al vidrio Pyrex® pero con mayor resistencia, para lo cual se buscó la construcción de reactor con tubo de cuarzo.

El cuarzo fundido es dióxido de silicio (SiO_2); el cual muestra características únicas que lo hacen el material idóneo para una gran variedad de aplicaciones como su uso en procesos a altas temperaturas, debido a su baja expansión térmica y su excelente resistencia a choques térmicos, ya que puede soportar temperaturas superiores los 1300 °C, y debido al bajo coeficiente medio de dilatación térmica puede ser calentado y enfriado

sin riesgo de rotura por choque térmico. Debido a sus excelentes propiedades de transmisión óptica de los rayos ultravioleta hace al vidrio de cuarzo un material esencial para la industria de la iluminación.

Para este trabajo se consideró que el cuarzo presenta una resistencia dieléctrica de 25-40 kV/mm, conductividad eléctrica baja de 1.33×10^{-18} s/m y buena transmisión para las microondas, incluso en altas temperaturas; ya que presenta una constante dieléctrica de 3.8, una resistividad de 10^{14} a $10^{17} \Omega \text{ cm}$. Debido a su resistencia al agua, a las soluciones salinas y a los ácidos (UNED, 2015).

Por todas estas características fisicoquímicas se construyó un reactor con dieléctrico interno de alúmina y el externo de cuarzo, el cual se puede apreciar en figura 32. El cual tiene un diámetro de 26.8 cm, y una longitud de 210 mm, con un espacio entre electrodos (GAP) de 6.5 mm.



Figura 32 Reactor 4: Cuarzo-alúmina

Como ya se mencionó anteriormente, la configuración de doble barrera dieléctrica sirve para aislar químicamente los electrodos de especies reactivas presentes en los gases a tratar y asegura que todos los reactivos que pasan a través de la región de plasma sean uniformemente tratadas. El gas entra en el espacio anular delimitado por los dieléctricos llamado GAP.

En este caso se construyó reactor con dieléctrico interno de alúmina y dieléctrico externo de cuarzo, buscando la eficiencia energética por debajo del consumo de 100 W, pero principal aprovechar las propiedades ópticas del cuarzo para observar la descarga para evaluar características de plasma principalmente temperatura de plasma; a través de análisis de espectroscopia óptica.

4.3 METODOLOGÍA PARA VALORACIÓN DE REACTORES EN TRATAMIENTO DE NO

Una vez construidos los reactores se efectuaron diversas pruebas para el tratamiento de NO, buscando las condiciones optima experimentales que permitan una eficiente degradación del gas contaminante, con bajo consumo energético. En la figura 33 se muestra diagrama de desarrollo experimental, que de manera general consiste en las siguientes etapas:

1.-La primera etapa comprende la preparación del gas a tratar, que básicamente consiste en controlar flujos tanto de gas plasmageno (Helio) como del gas a tratar (NO), mediante un medidor de flujo Marca OMEGA del tipo FMA5400 con regulador electrónico de caudal másico de gases, que tienen una precisión de $\pm 1.5\%$. Siendo importante controlar los flujos a fin de tener alimentaciones estables de ambos gases.

2.- La segunda etapa consiste en la ignición del plasma y la degradación del NO. Esta etapa inicia con la alimentación de Helio al reactor, posteriormente se efectúa la alimentación de energía, buscando generar un diferencial de potencial entre los electrodos interno y externo, con los cual se inicia la ionización del gas y por tanto del plasma. Una vez formado el plasma y que se logra estabilizar la descarga de plasma, se introduce al reactor el gas a tratar que en este caso es el NO, para lo cual se va ajustando la potencia suministrada a través de la fuente a fin de lograr mantener la descarga para lograr el tratamiento del NO. Siempre buscando mantener flujos constantes tanto de Helio como del gas a tratar (monóxido de nitrógeno); aunque tratando de reducir en lo posible el Helio.

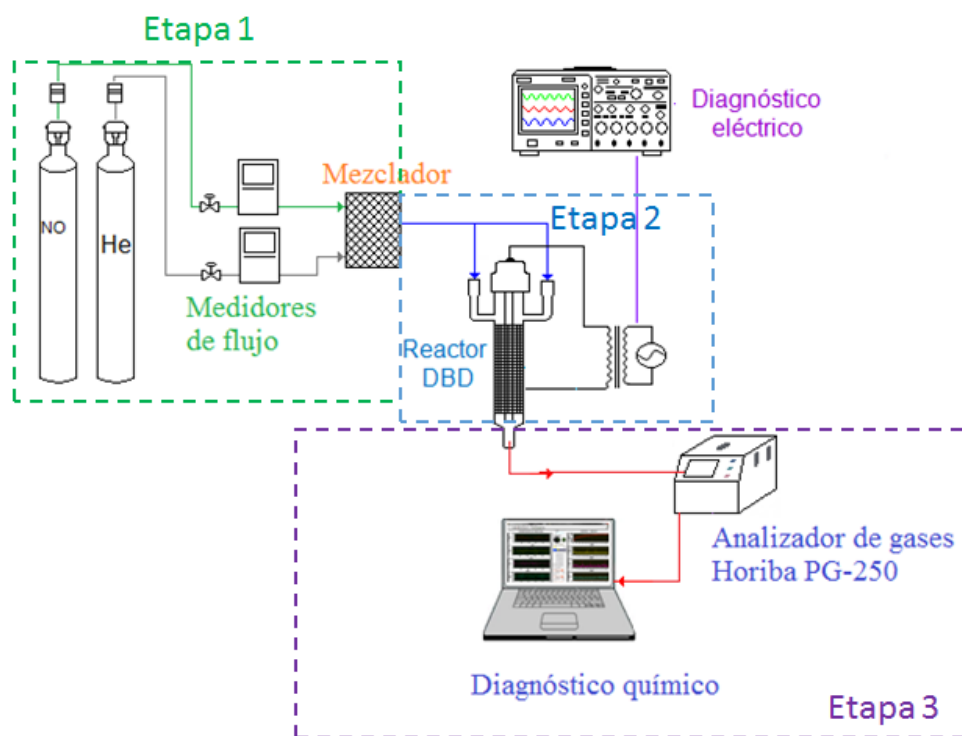


Figura 33 Metodología experimental para degradar NO con diferentes configuraciones de reactor

3.- La tercera etapa consiste en el monitoreo y diagnóstico tanto eléctrico como químicos del sistema. Para el primero se empleó un osciloscopio digital para sensar la frecuencia de operación y la evolución de las señales de voltaje y corriente; a fin de tener datos como la potencia y la energía requerida tanto para generar plasma como para la degradación del gas contaminante.

En el caso del diagnóstico químico, se llevó a cabo tanto análisis cualitativo como cuantitativo a través del analizador de gases Horiba PG-250, el cual emplea un método de quimioluminiscencia, para identificar y cuantificar los NO_x , que a su vez los puede diferenciar entre NO y NO_2 . Con dicha información se puede determinar el porcentaje de degradación de dicho contaminante, ya que se efectúan lecturas de concentraciones de NO con tratamiento de plasma y sin el tratamiento.

4.- Cuarta etapa, una vez estabilizado tratamiento de gas y efectuadas las lecturas de diagnóstico eléctrico y químicos, se interrumpe la alimentación de corriente directa, manteniendo flujos de gases a fin de efectuar lecturas de concentraciones iniciales de gases sin la presencia de plasma.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla ocho se presentan los resultados obtenidos de las pruebas experimentales efectuadas para tratar NO en cada uno de los reactores diseñados y construidos, donde se registró voltaje, corriente y potencia requeridos por el sistema, así como la concentración de NO inicial y posterior al tratamiento.

En cada prueba se buscó mantener los flujos tanto de NO como de Helio, pero incrementado flujo de NO y reduciendo al mínimo el flujo de Helio. Sin embargo, no siempre se logró estabilizar flujos y concentraciones de gases, por lo que se puede observar que cada reactor trabajó a diferentes flujos; esto en gran medida se debe a las dimensiones de los reactores, refiriéndonos concretamente a diámetro y longitud.

De la tabla 8 se aprecia que el reactor 1 (Cuarzo-empacado) se manejan mayores (2.9 L/min de helio y 0.18 L/min de NO) flujos con respecto a los otros arreglos, esto en gran medida por los espacios y tiempos de retención que se pueden dar entre las esferas de vidrio; así como eficiencia en tratamiento de gases. Sin embargo, es mucho mayor el flujo de helio; por lo que la mejor relación de gas Helio-NO se obtiene en el reactor 3 de alúmina-alúmina delgado (0.9 L/min de helio y 0.35 L/min de NO), ya que como se mencionó anteriormente se busca reducir lo más posible el flujo de Helio e incrementar el flujo del gas a tratar (NO); para este reactor se introdujeron 0.9 L/min de Helio contra 0.35 L/min de NO; que es la mejor relación He-NO; con respecto a los demás reactores.

Algo que se debe considerar al generar descarga de plasma es que un gas, tiene cierta densidad de partículas (presión) y comienza a ionizarse cuando el voltaje aplicado entre los electrodos, sea mayor o igual al voltaje crítico, o, voltaje de rompimiento. El voltaje de rompimiento del gas según demostración Paschen en 1889 está en función del producto de la presión por la distancia entre los electrodos (pd). Por tanto, la descarga está en función del voltaje aplicado, presión de los gases y la distancia entre los electrodos (Llewellyn et al., 1996).

De las curvas de Paschen (Ver anexo C) se sabe que el voltaje de rompimiento para el Helio es menor que para el aire y nitrógeno. Además, entre mayor sea (pd) mayor voltaje se requiere para la ionización de aire y nitrógeno mientras que el voltaje de rompimiento del helio se mantiene casi constante; de ahí la importancia de conservar cierta relación entre el Helio y el resto de la mezcla considerando que el NO.

En el tratamiento se busca tener la menor cantidad de Helio posible y mayor NO a tratar; ya que se reduce la dependencia del gas plasmageno, que en muchas ocasiones se requiere para dar inicio al desprendimiento (ignición) de un primer electrón que posteriormente dan paso a reacciones en cascada que requieren menor energía y por tanto de la presencia de gas plasmageno.

En la figura 35 se graficaron resultados de porcentaje de remoción de NO con respecto a la potencia aplicada al reactor, para cada uno de los reactores, de esta podemos observar que el mejor reactor en cuanto a porcentaje de remoción de NO y consumo de energía es el de cuarzo empacado.

Cabe mencionar que los resultados reportados son las medias de 5 lecturas efectuadas, con porcentos de desviación con respecto al valor medio de $\pm 2-4\%$. Donde la repetibilidad de los resultados es $\pm 5\%$ de fondo de la escala. Donde el límite mínimo de detección del PG-250 para el NO es de 0.01 ppm.

En la tabla 8 también se incluyen resultados de trabajo preliminar efectuado en el LAP, para el tratamiento de NO, sólo que en este se usó un reactor 2DBD compuesto por una pare dieléctrica de vidrio Pírex® de 175 mm de longitud, el electrodo interno es un filamento de acero inoxidable de 2.5 mm de radio, el cual está cubierto por un dieléctrico cerámico de alúmina de 0.6 mmm de espesor (Estrada, 2010).

Tabla 8 Resultados experimentales de tratamiento de NO con diferentes reactores DBD

TIPO DE REACTOR	Voltaje (V)	Watts (W)	Corriente (A)	NO Inicial (ppm)	NO Final (ppm)	(%) Remoción NO	Flujos gases, promedio (L/min)
REACTOR 1 Cuarzo empacado con perlas de vidrio.	21	14.2	0.67	80	1	99	He = 2.9 NO = 0.18
	23	16.79	0.73	200	11	95	
	19	15.39	0.81	195	0.01	100	
	25	18.75	0.75	150	2	99	
REACTOR 2 Alúmina-Alúmina grueso.	20	14.4	0.72	210	9.5	96	He = 0.9 NO = 0.05
	19	76	4	125	9	93	
	17	82	4.8	146.8	5	97	
	16.3	65	3.98	200	18	91	
REACTOR 3 De Alúmina-Alúmina-delgado.	21.75	87	4	156.9	6	96	He = 0.9 NO = 0.35
	19.5	78	4	208.7	10	95	
	11	84	7.7	1264	173	86	
	12.5	81.5	6.52	1115	101	91	
	12.9	90	6.97	1251	56	96	
REACTOR 4 Dieléctrico interno de alúmina, dieléctrico externo de cuarzo	11.9	83.3	7	1260	67	95	He = 2 NO = 0.16
	12.7	81.28	6.40	1225	91.87	92	
	22.5	45	2	84	1.5	99	
	15.5	31	2	200	5	98	
	21	37.8	1.8	193	2	99	
REACTOR 5 Reactor de vidrio Pyrex® con dieléctrico interno de alúmina,	30	36	1.2	179	3	98	Nota: Datos obtenido en estudios previos en LAP
	20	30	1.5	195	6.5	97	
		22.08		100	0.07	100	
		23.76		150	1.72	99	
	24.00		250	4.4	98		
	23.76		300	8.07	97		

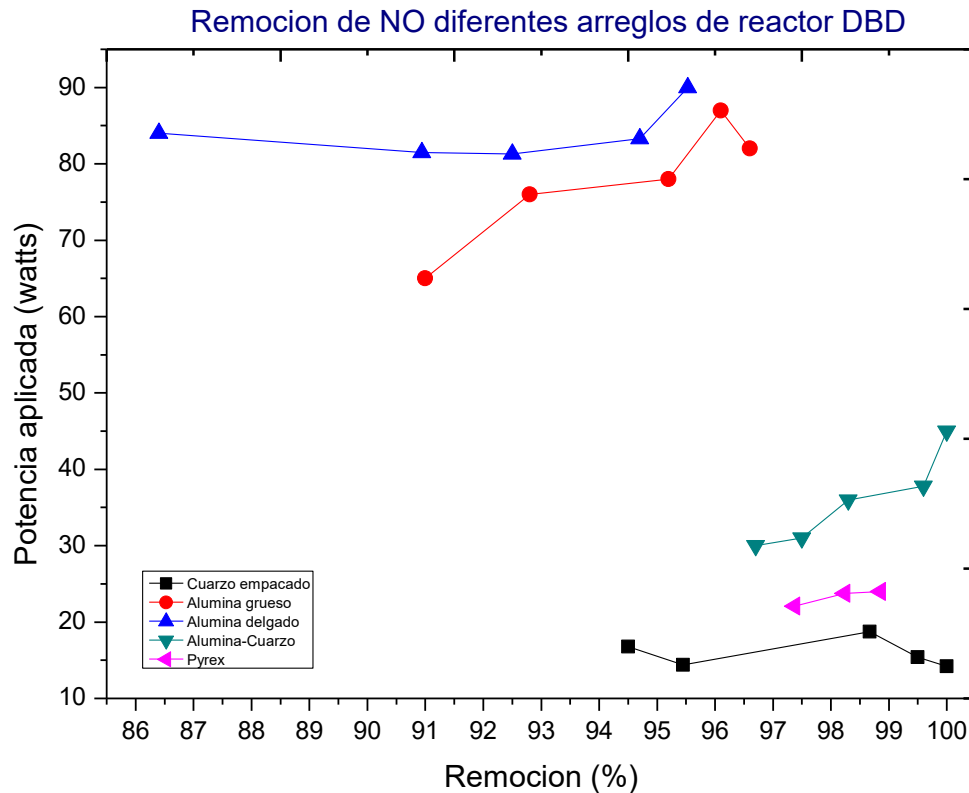


Figura 34 Remoción de NO contra potencia aplicada en los diferentes reactores

En la figura 34 se puede apreciar que el reactor que requiere menor potencia para degradar NO es el de cuarzo empacado, con un consumo menor a los 20 watts, en gran medida por la eficiencia energética que se ve favorecida por las microdescargas que se dan entre las superficies de cada perla de vidrio favoreciendo la ionización de los gases. De igual manera se obtuvo un porcentaje de degradación de NO entre 94-100%.

Mientras que el reactor de alúmina delgado fue al que se le aplicó mayor potencia y los rangos de degradación del NO que se lograron fue entre 86-96%. Por otro lado, el reactor de alumina-cuarzo casi logra el 100% de degradación del NO, sólo que tiene mayor consumo de energía hasta 45W respecto al de cuarzo empacado que consume casi la mitad del de alúmina-cuarzo.

Conociendo la potencia de la descarga y la cantidad de flujo de gas a tratar, es posible estimar la energía de entrada específica (SIE), expresada en la ecuación (4.1) (NanJiang et al., 2013). Donde P es la potencia de la

descarga en Joule por segundo [J/s] o Watts y F_a es el flujo de alimentación en litros por segundo (L/s).

$$SIE = \frac{P}{F_a} [=] \frac{J}{L} \quad (4.1)$$

Igualmente se determinó la eficiencia energética en (g/kWh), en cada uno de los arreglos de reactor DBD, a través de la siguiente ecuación:

$$EY = \frac{[\text{Concentración inicial}] - [\text{Concentración final}]}{SIE} * 100 \quad (4.2)$$

A continuación, se presenta un ejemplo de los cálculos efectuados para determinar la SIE y EY, para lo cual se tomó la primera lectura del reactor 1 que se tiene en la tabla 8:

$$P = 14.2 \text{ W} = 14.2 \text{ J/s}$$

$$F_a = 2.9 \text{ L/min} + 0.18 \text{ L/min} = (3.08 \text{ L/min}) * (1 \text{ min}/60 \text{ s}) = 0.05133 \text{ L/s}$$

$$SIE = \frac{(14.2 \text{ J/s})}{(0.05133 \text{ L/s})} = 276.6 \text{ J/L}$$

$$EY = \frac{(80-1)}{276.6} * 100 = 28.5\%$$

En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos del cálculo de eficiencia energética y de energía de entrada específica.

Es importante destacar que la eficiencia energética que se determinó y que se presentan en la tabla 9 es para ionizar tanto el gas plasmageno (helio) como para el tratamiento del gas que en este caso se trató del NO, sin embargo, para poder tener los datos del consumo de energía exclusivamente para degradar el NO, se deben evaluar los reactores cuando están únicamente ionizando o formando el plasma.

Tabla 9 Cálculos de eficiencia energética

TIPO DE REACTOR	Watts (W)	Voltaje (V)	NO Inicial (ppm)	NO Final (ppm)	SIE (J/L)	EY(g/kWh)
REACTOR 1 Cuarzo empacado con perlas de vidrio.	14.2	21	80	1	276.6	28.5
	16.79	23	200	11	327	57.8
	15.39	19	195	1	299.8	64.7
	18.75	25	150	2	365.2	40.5
	14.4	20	210	9.5	280.5	71.4
REACTOR 2 Alúmina-Alúmina grueso.	76	19	125	9	4890	2.37
	82	17	146.8	5	5178	2.73
	65	16.3	200	18	4105.2	4.5
	87	21.75	156.9	6	5494.73	2.74
	78	19.5	208.7	10	4926.3	4.0
REACTOR 3 De Alúmina-Alúmina-delgado.	84	11	1264	173	4064.5	26.9
	81.5	12.5	1115	101	3943.5	25.7
	90	12.9	1251	56	4354.8	27.4
	83.3	11.9	1260	67	4030.6	29.6
	81.28	12.7	1225	91.87	3932.9	28.8
REACTOR 4 Dieléctrico interno de alúmina, dieléctrico externo de cuarzo	45	22.5	84	1.5	1250	5.1
	31	15.5	200	5	861.1	22.64
	37.8	21	193	2	1050	18
	36	30	179	3	1000	17.6
	30	20	195	6.5	833.3	22.6

En la figura 35 se puede apreciar la variación de la potencia de descarga en función del voltaje aplicado en las diferentes configuraciones de reactores DBD, donde se puede apreciar que el de menor consumo es el de cuarzo empacado seguido por el de cuarzo-alúmina, que resultaron presentar una mayor eficiencia energética, en gran medida como ya se explicó en antecedentes de este capítulo, en el caso del reactor empacado por el efecto de perlas de vidrio que favorecen las micro

descargas y gran cantidad de puntos altamente energéticos sobre la superficie de las perlas.

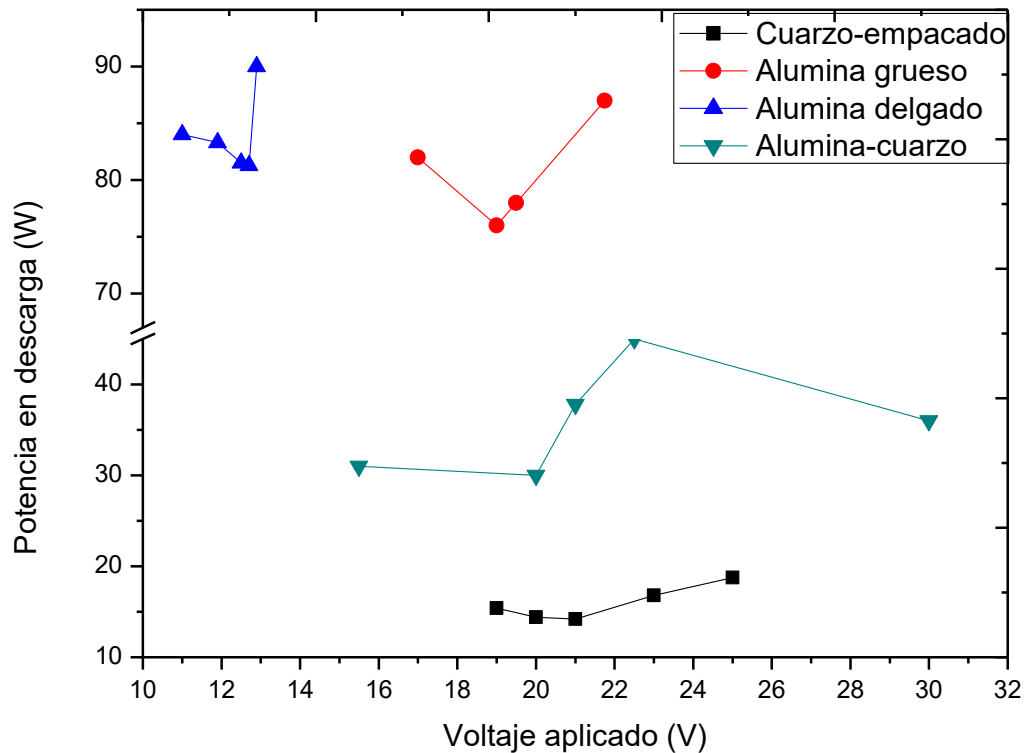


Figura 35 Variación de la potencia de descarga en función de la tensión aplicada en las diferentes configuraciones de reactores DBD

Sin embargo, para confirmar la eficiencia de cada reactor se elaboró el gráfico de la figura 36, en el cual se tiene el rendimiento de la energía como función de la energía específica de entrada en los diferentes arreglos de reactores DBD. Donde básicamente la eficiencia energética está en función de la concentración y flujos tanto del gas tratado; como del Helio.

Con lo que se puede llegar a la conclusión que el sistema más eficiente para el tratamiento de NO, así como por su eficiencia energética es el reactor de cuarzo empacado dado que se logra una eficiencia en el tratamiento entre 98-100%, con una eficiencia energética entre 60-70 g/kWh. En segundo lugar el mejor reactor es el de cuarzo-alumina como se puede observar en figuras 35 y 36. Destacando que según investigación de (Sazal et al., 2012), se puede incrementar eficiencia con empaque con

huecos. Por lo que se pueden probar otros materiales para empaque particularmente aquellos con huecos como son los pellets huecos de vidrio o los cerámicos, ya que en los huecos se favorecen las microdescargas, así como una mayor interacción entre los gases a tratar y el plasma, favoreciendo con ello la eficiencia de remoción de los gases a tratar.

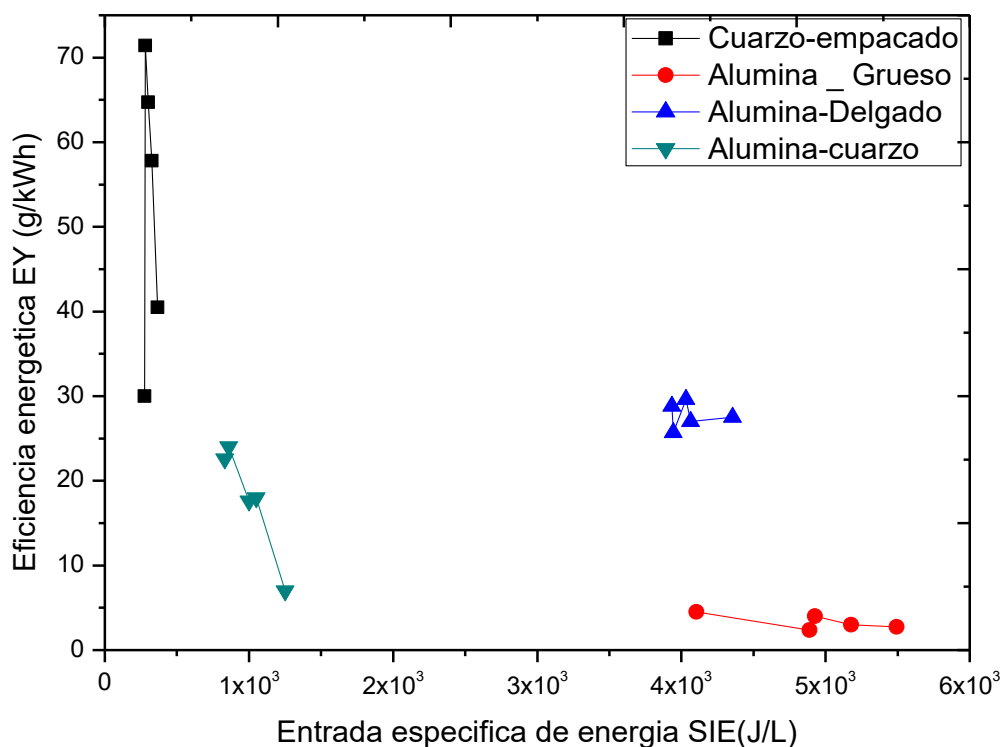


Figura 36 Rendimiento de la energía como función de la energía específica de entrada en los diferentes arreglos de reactores DBD

El reactor de alúmina-cuarzo fue el que presentó mayores niveles de remoción de NO con rangos entre 97-100%, aunque con un mayor consumo de energía como se puede apreciar en la figura 37 es entre 30-40 watts.

Sin embargo, la mejor relación de flujos Helio-NO la presenta el reactor de cuarzo- alúmina con 2 L/min de Helio y 0.18 L/min de NO; contra 2.9 L/min de Helio y 0.18 L/min de NO en el de cuarzo empacado. Esto no es concluyente, por lo que deberían efectuarse mayores estudios con dichos reactores buscando mejorar condiciones físicas y de operación.

Los reactores con menor eficiencia energética y en degradación de NO fueron los de alúmina-alúmina delgado y grueso, tanto en el consumo de potencia como el porcentaje de remoción de gases.

El reactor de alúmina-alúmina delgada remueven entre 96-97 % del NO con mayor consumo de energía, el delgado consume entre 85-90 watts, con remociones de NO entre 86 y 96%, mientras el de alúmina grueso remueve entre 91-97% de NO a una potencia aplicada entre 65 y 85 watts; sin embargo, en el reactor de alúmina-alúmina delgado se manejaron concentraciones de NO entre 1100-1200 ppm. Cabe destacar que las pruebas efectuadas en los otros reactores se manejaron concentraciones de NO entre 100-300 ppm.

En el reactor de alúmina-alúmina grueso se tuvo un mayor consumo de energía esto se debe en gran medida al mayor grosor de pared del dieléctrico; debida a la resistencia del dieléctrico la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{L}{A} * \rho$$

Dónde:

L= longitud del dieléctrico en metros (m)

A = Área de sección transversal del reactor en metros cuadrados (m²)

ρ = Resistividad del material en Ω -m

Es decir, a mayor grosor se tiene mayor área transversal, y por tanto mayor resistencia; en consecuencia, se requiere un mayor consumo de energía.

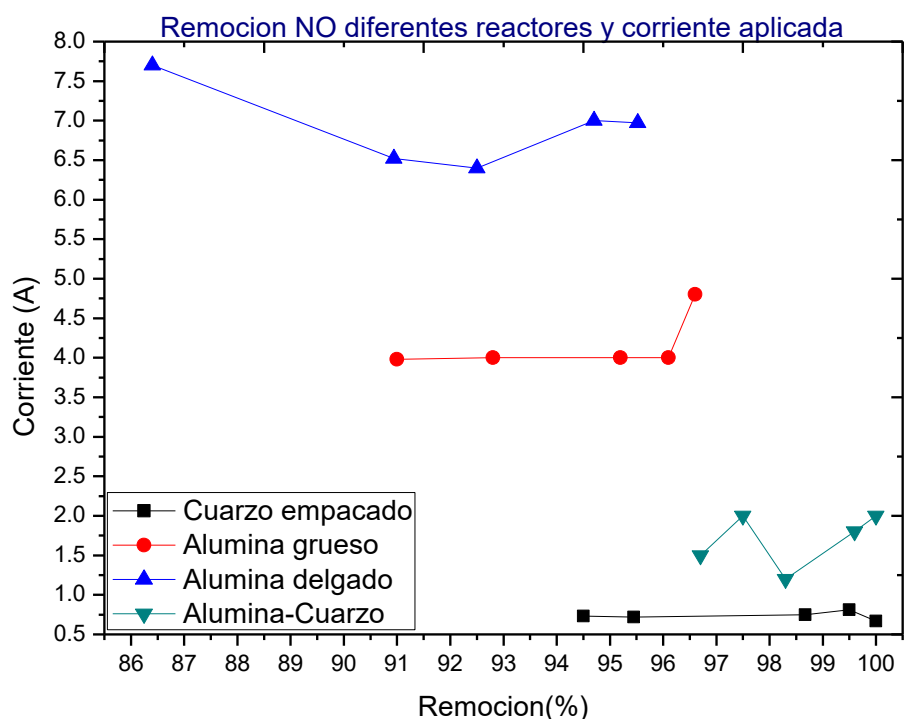


Figura 37 Remoción de NO en diferentes arreglos de reactor en función de la corriente aplicada

Sin embargo, la eficiencia energética de cada uno de los reactores depende en gran medida del voltaje de rompimiento para cada uno de los gases presentes en el sistema. El voltaje de ruptura (V_r), también llamado potencial de ignición depende del gas utilizado; (se pueden consultar curvas de Paschen para conocer V_r para diversos gases (anexo C)), de la presión (p) y de la distancia entre los electrodos (d) o GAP. Considerando que para la evaluación de los reactores se mantuvo la presión constante ya que fue a presión atmosférica, tenemos que voltaje de rompimientos depende sólo de la distancia entre los electrodos (GAP), y del tipo de gas.

Por tanto, la distancia entre electrodos de reactor es crítica respecto a la eficiencia energética. En este trabajo se tiene que:

- 1.- El reactor de Alúmina-Alúmina grueso tiene un GAP de 10 mm.
- 2.- El de Alúmina-Alúmina delgado tiene un GAP de 2.02 mm
- 3.- El de Alúmina-Cuarzo tiene un GAP de 7 mm.

Considerando que para valores de pd (presión por distancia entre electrodos) menores (10 Torr cm) (zona izquierda de la curva de Paschen), la probabilidad de colisión entre los electrones y las partículas del gas es muy pequeña y, por lo tanto, es necesario aumentar el campo eléctrico para lograr una amplificación que desencadene una descarga auto sostenida.

Para valores grandes de pd (rama derecha de la curva de Paschen) se aumenta el voltaje necesario para obtener el voltaje de rompimiento (V_r) esto es causado por un aumento de las pérdidas de electrones en el sistema.

Por tanto se puede decir que entre mayor sea el GAP se requiere mayor alimentación de voltaje para alcanzar el voltaje de rompimiento de cualquier gas, de ahí que el reactor de alúmina-alúmina grueso con GAP de 10mm tuvo eficiencia energéticas tan bajas de apenas 3-5 g/kWh, seguido por el cuarzo-alúmina con un GAP de 7 mm se obtuvo una eficiencia entre 18-23 g/kWh, aunque aquí se debe mencionar que este reactor tenía una longitud mucho mayor con respecto a los otros reactores (210.7 mm). Considerando que reacciones son casi instantáneas del orden de 1×10^{-7} s, se consumía energía a lo largo del reactor para ionizar los gases.

En el trabajo de (Muhammad et al., 2014) se reportan conversiones de NO de 10-95% con reactores de diferentes configuraciones en dieléctricos, donde básicamente se usaron diferentes capas de dieléctrico y electrodos en forma de serpentín, teniendo una SIE de 20-750J/L, teniendo una relación directa con su eficiencia en la degradación de NO con la eficiencia de la energía de entrada específica (SIE). En otros trabajos se reporta la conversión de 33% y 51% de NO_x a N_2 mediante un sistema catalítico asistido con plasma frío y la variación de conversión depende del catalizador usado ya se con B_2O_3 o Al_2O_3 (Quinqin et al., 2012).

Por tanto, resulta alentador saber que los sistemas aquí propuestos independientemente del arreglo y material de los reactores usados, todos son eficientes en cuanto a la degradación del NO, y con mejoras en los sistemas propuestos respecto a modificaciones en dimensiones y GAP se puede incrementar la eficiencia energética. De manera general se puede decir que el mejor diseño fue el reactor de cuarzo empacado con perlas de vidrio, con el cual se obtuvieron remociones de 95-100% de NO con una SIE de 300 J/L y con una eficiencia energética promedio de 53 g/kWh.

4.5 CONCLUSIONES

A través de los resultados y gráficos anteriormente expuestos se determinó que independientemente del arreglo de los reactores y el material de construcción, el sistema anticontaminante es muy eficiente en la degradación de NO ya que se tienen remociones por arriba del 90%, con variaciones en el consumo de energía; que están dentro del rango que puede suministrar la batería de un automóvil (100 Watts) sin afectar su funcionamiento.

Resulta relevante dichos resultados considerando que los óxidos de nitrógeno son las principales emisiones de las fuentes móviles con un aporte del 49%, mientras las empresas de electricidad aportan el (27%), centros industriales, comerciales, residenciales (19%) y todas las demás fuentes que queman combustibles contribuyen con el 5% de NO_x.

En las pruebas de degradación de NO, se encontró prácticamente el 100% de remoción en el reactor de cuarzo empacado, como ya se mencionó en gran medida debido al tiempo de retención e interacción del contaminante con el plasma, que se da en los espacios intersticiales que se tienen entre las perlas, así como la formación de miles de microdescargas que se producen sobre la superficie de las perlas de vidrio; favoreciendo así la formación de especies altamente reactivas que reaccionan con el NO.

En el caso del reactor de alúmina-cuarzo se obtienen buena degradación, sin embargo, resultó ser de una longitud muy grande, no necesaria dado que reacciones son casi instantáneas del orden de nanosegundos (1×10^{-7} segundos); por tanto, se consume mayor energía por la mayor longitud y área del reactor. Además, el espesor de la alúmina en el reactor llevó a un mayor consumo de energía ya que se tenía que ionizar gas en todo el reactor; pero no por demanda en tratamiento de gases contaminantes;

Cabe destacar que en una descarga DBD resulta más relevante la superficie de la descarga más que el volumen de la misma, por tanto, la eficiencia de un reactor DBD se determina por la superficie sobre la cual se pueda desarrollar la descarga más que por el volumen es decir dimensiones de reactor. Por lo tanto, se recomienda reducir la longitud del reactor de cuarzo-alúmina; a fin de mejorar su eficiencia energética.

4.6 REFERENCIAS

(Alva, 2012) Alva R.E., 2012. Tesina tratamiento de emisiones de fuentes móviles con plasma frío, para obtener grado de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.

(Chaozong et al.,2006) L. Chaozong, N. M. D. Brown, B.J. Meena,2006. Dielectric barrier discharge (DBD), processing of PMMA surface: Optimization of operational parameters, Surface and coatings technology, 2341-2350.

(Dörre et al.,1984) Dörre, E. & Hübner, H. 1984. Alumina - Processing, Properties and Applications.Berlin: Springer-Verlag. Pp. 1 - 267.

(Eliasson et al.,1994) B. Eliasson, W. Egli, U. Kogelschatz,1994. Modeling of dielectric barrier discharge chemistry, Pure and Applied Chemistry 66 ,1275–1286.

(Estrada et al.,2009) N. Estrada, M. Pacheco, J. Pacheco, R. Valdivia, 2009. Double and single dielectric barrier discharge for toxic gas removal, International Conference on Phenomena in Ionized Gases, July.

(Kogelschatz, 2003) U. Kogelschatz, 2003. Dielectric Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23, 1-46.

(Linga et al.,2012) Linga Reddy, V.M. Biju, Ch., 2012.Subrahmanyam, Hydrogen production from hydrogen sulfide in a packed-bed DBD reactor, International Journal of Hydrogen Energy, International Conference: Photosynthesis Research for Sustainability. Volume 37, Pages 8217–8222,

(Llewellyn,1996) Llewellyn-Jones 1966. The Glow Discharge and an Introduction to Plasma Physics, Methuen's Monographs on Physical subjects,.

(Magureabu et al.,2007) M. Magureanu, N.B. Mandache, V.I. Parvulescu, Ch. Subrahmanyam, A. Renken, L. Kiwi-Minsker,2007. Improved performance of non-thermal plasma reactor during decomposition of trichloroethylene: optimization of the reactor geometry and introduction of catalytic electrode, Appl. Catal. B 74, 270–277.

(Martinie et al.,2003) O. Martinie, J.D. Cormier, A. Khacef, 2003.Comparative study of energy deposition estimation in dielectric barrier discharge reactor, in Proc. 16th Int. Symp. Plasma Chemistry, Taormina, Italia.

(Moreno,2008) Moreno Saavedra H., 2008, Degradación de gases tóxicos, NOx y SOx, mediante la tecnología DBD–Corona, Tesis de doctorado, Instituto Tecnológico de Toluca, México, 30–86.

(Muhammad et al.,2014) Muhammad Arif Malik, Karl H. Shoenbach, Richard Heller, 2014.Coupled surface dielectric barrier discharge reactor ozone synthesis and nitric oxide conversion from air. Chemical engineering Journal, 256, 222-229.

(Nasser,1999) Nasser E., 199. Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics, Springer.

(Nersisyan et al.,2004) G. Nersisyan, W.G. Graham,2004. Characterization of a dielectric barrier discharge operating in an open reactor with flowing helium, Plasma Source Science and Technology, 13.

(Pacheco,2010) Pacheco P. M.,2010. Rapport Depollution de composants toxiques par plasma, ISAT e ININ.

(Qinqin, et al.,2012) Yu Qinqin, Liu Tong, Wang Hui Li Ping, Chen Min, Jiang Xiaoyuan, Zheng Xiaoming, 2012. Cold plasma assted selective catalytic reduction of NO over B2O3/Y-Al2O3. Chinese Journal of catalysis, vol.33, 783-789.

(Sazal et al.,2012] Sazal K. Kundu, Erick M. Kennedy, Vaibhav V. Gaikwad, Thomas S. Molloy, Bogdan Z. Dlugogorski, 2012. Experimental Investigation of alumina and quartz as dielectrics for a cylindrical double dielectric barrier discharge reactor in argon diluted methane plasma; Chemical Engineering Journal, 180, page. 178-189.

(UNED,2015)www.uned.es/cristamine/fichas/albita/albita.htm, consultada 15 de diciembre del 2015

(Valdivia,2008) Valdivia R.,2008. Efecto de la frecuencia de excitación en la conductividad eléctrica de gases ionizados: Estudio y desarrollo electrotécnico, PhD Thesis Dissertation, Instituto Tecnológico de Toluca, México, 69-75.

Capítulo V

Tratamiento de NO-CH₄ con reactor DBD



5.1 PRECEDENTES

Para esta etapa del trabajo de investigación se efectuó un análisis de degradación de NO y Metano (CH_4); con el objetivo de comprender el comportamiento y degradación de hidrocarburos en presencia de NO_x , y la posible competitividad de estos por los radicales formados en la descarga del plasma. Se decidió seleccionar al metano por ser el hidrocarburo con estructura molecular más simple que permite predecir mejor su comportamiento cinético en combinación con los NO_x .

Es de resaltar que el tratamiento tanto para el NO como el CH_4 es importante porque son constituyentes importantes en las emisiones de los procesos de combustión, y en el caso de los NO_x son precursores en la formación de ozono troposférico (SEMARNAT, 2006). Los NO_x son además responsables de problemas ambientales, tal como la lluvia ácida, y algunas enfermedades como bronquitis y neumonía. En el caso del metano es ampliamente conocido el papel que juega en el cambio climático global, por el alto potencial de calentamiento que posee, 23 veces más potente que el CO_2 , es responsable del 30% del calentamiento global (FAO, 2015). Pese a que el objetivo de este trabajo no es precisamente el tratamiento de metano, sino la de HC y en este caso se seleccionó metano por ser la molécula más simple de este grupo de contaminantes, a fin de evaluar la interacción NO_x -HC en el proceso de degradación con el plasma frío.

Aclarando que, si bien el metano no es emitido principalmente por fuentes móviles, sin embargo, puede ser interesante para otras investigaciones conocer su comportamiento y posible tratamiento con plasma. Sobre todo, considerando que este gas además de ser un gas de efecto invernadero potente, tiene una vida atmosférica corta, su reducción puede producir importantes resultados a corto plazo. El metano es el constituyente principal del gas natural; por lo tanto, la recolección y utilización del metano provee una valiosa fuente de energía de combustión limpia que mejora la calidad de vida en las comunidades locales y puede generar beneficios económicos. Producir energía a partir del metano recuperado también puede evitar el uso de recursos de mayor emisión de energía, como la madera, el carbón o el petróleo (Methanetomarkets, 2008).

Como ya se había mencionado los NO_x se refieren a un conjunto de emisiones de óxido nítrico NO, de dióxido nítrico NO_2 y trazas de otros, generados en la combustión de cualquier combustible, debido a las altas

temperaturas y a la disponibilidad de oxígeno y nitrógeno, tanto en el aire comburente, como en el combustible (Kikuchi et al., 1996).

Las emisiones de NO_x generadas en los procesos de combustión están constituidas por un 80 - 95% de NO, y el resto por NO₂. Cuando los gases abandonan la chimenea, o escapes en automóviles una gran parte del NO se oxida en la atmósfera, pasando a NO₂ (Colvile et al., 2001).

Durante el día (en particular soleados) el dióxido de nitrógeno se disocia en monóxido de nitrógeno y radicales de oxígeno:



El O[•] se combina con oxígeno molecular generando ozono:



La presencia del ozono en la atmósfera de las zonas urbanas es uno de los contaminantes que mayores problemas están ocasionando, sobre todo por los efectos que tiene en la salud humana y en la calidad de vida de las personas, ya que implica costos económicos asociados incluyendo la pérdida de días laborales causados por la atención de enfermedades bronco respiratorias (Evans, 2002).

Por esto, resulta importante de buscar alternativas en el control de las emisiones tanto de NO_x como de Hidrocarburos (metano) (Grande et al., 2014).

5.2 METODOLOGÍA

5.2.1 Metodología para la modelación de la cinética química en la degradación de NO-CH₄

Esta etapa de la investigación se enfoca al desarrollo de la modelación de la cinética química para el tratamiento del NO y el CH₄.

Esencialmente el modelo teórico consiste en el estudio cinético químico que se lleva en el reactor DBD, mostrando las reacciones que se dan y las especies que van desapareciendo, así como las nuevas especies formadas conforme el tiempo transcurre, además se presentan los radicales que intervienen en el proceso de degradación y algunos factores que se toman en cuenta para que se lleve a cabo una correcta degradación.

De forma general el desarrollo de la modelación de la cinética química se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Inicialmente se debe conocer el principio químico de la descarga y el tipo de reacciones con las cuales se van a trabajar.
- Posteriormente se debe conocer la concentración inicial que lleva la mezcla para su degradación y se obtiene la densidad de partículas de cada especie.
- Se hace un reconocimiento de reacciones que intervienen en el proceso de degradación.
- Producción de radicales por impacto directo del electrón
- Se identifican los radicales producidos por des-excitación
- Tiempo de producción de radicales
- Tiempo de tratamiento
- Degradación de NO
- Degradación del CH₄.
- Se muestra un esquema general del proceso de degradación del NO y el CH₄ en el cual se muestran que reacciones intervienen, así como el mecanismo de oxidación que se lleva a cabo y al final se evalúa experimentalmente la modelación matemática que se propone y observar la eficiencia de remoción de los gases tratados.

5.2.1.1 Principios Químicos para la degradación de NO-CH₄

El proceso químico mediante el cual ocurre la degradación del NO y CH₄ se da al momento de aplicar una tensión (15-100 volts) a un gas entre dos electrodos, provocando la movilización de electrones libres arrancados mayoritariamente del gas plasmageno; en una segunda etapa la mezcla de gases (helio, vapor de agua, aire, NO y CH₄) ganan energía del campo eléctrico que se forma, y pierden parte de ella cuando colisionan con moléculas neutras de los gases atmosféricos (N₂, O₂ y H₂O).

Las moléculas neutras al colisionar con los electrones producen especies altamente reactivas como son los radiales •N, •O y •OH los cuales reaccionan con el NO y CH₄ para dar lugar a su degradación.

El proceso químico de la degradación de NO y CH₄ se efectúa en dos etapas:

- 1) La primera etapa se da en la cabeza de la microdescarga, donde se da el desprendimiento de electrones cabe destacar que esta etapa se realiza en el orden de 1×10^{-8} s y presenta elevados valores de campo eléctrico (600Td) (Kim et al., 2002). En ésta etapa se llevan

a cabo procesos de ionización, excitación, disociación y transferencia de carga, generando electrones, radicales, iones de polaridad negativa y positiva, así como especies excitadas. Dado que el campo eléctrico y los electrones altamente energéticos reaccionan por choque directo con las moléculas neutras de N_2 , O_2 y H_2O presentes en el reactor; esto da paso a la formación de especies activas de $\cdot OH$, $O\cdot$, $N\cdot$ ya que las excitan a niveles de energía más altos, y donde los electrones pierden parte de su energía. Las moléculas excitadas, debido a su energía interna, pueden disociarse para formar radicales activos o iniciar otras reacciones (Estrada, 2012).

- 2) La segunda etapa se realiza en el canal de la microdescarga (streamer), donde los radicales formados en la primera etapa reaccionan con NO y CH_4 , generando una serie de reacciones químicas intermedias necesarias para la remoción de los contaminantes gaseosos mediante los productos primarios (electrones, radicales, iones y moléculas excitadas) (Kim et al., 2000), (Moreno, 2000).

A través de recombinaciones radicales-especies neutras es posible generar radicales secundarios como el ozono. Las reacciones que se efectúan en ésta etapa van encaminadas a generar especies no contaminantes o de menor impacto a la salud y al ambiente o de fácil manejo y control.

En la figura 38 se representa esquemáticamente el principio de la degradación de contaminantes.

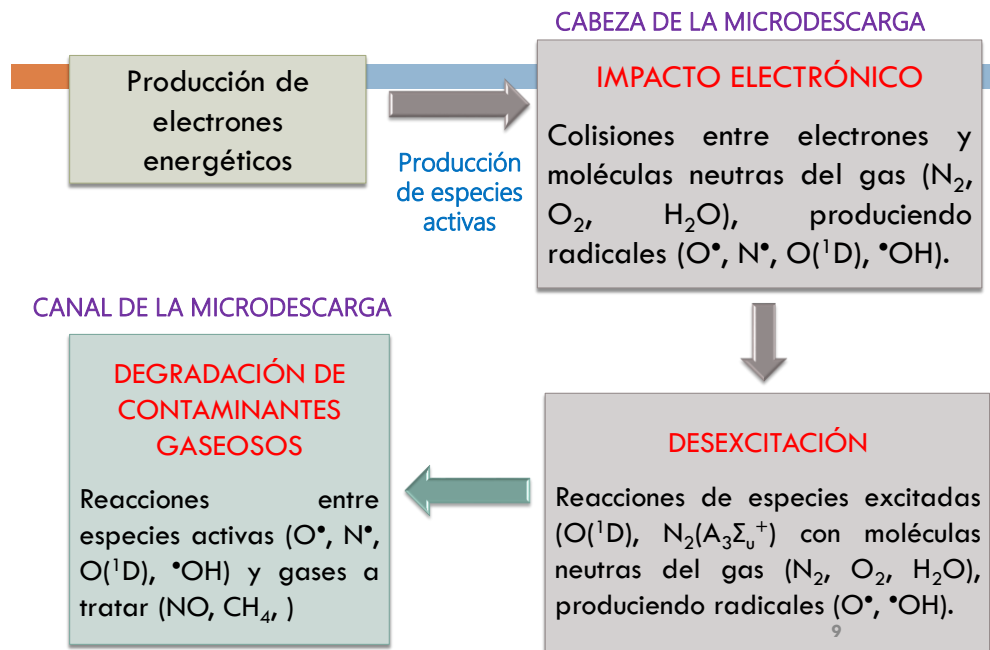


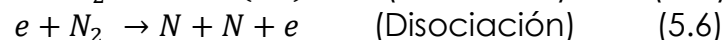
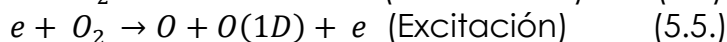
Figura 38 Esquema general del principio básico de la degradación de contaminantes

Para hacer un modelo cinético de remoción es necesario conocer las reacciones que se llevan a cabo en la degradación de los gases al aplicarse la descarga, así como los coeficientes de reacción de cada una de las reacciones.

Para conocer la concentración total de radicales producidos se suman la formación de radicales por impacto directo del electrón y formación de radicales por des-excitación.

a) **Producción de radicales por disociación.**

La formación de radicales se inicia a partir del choque de los electrones con las moléculas, lo que provoca su disociación (Chang et al., 991), (Díaz, 2008). Cabe mencionar que las constantes de reacción se usaron para diferentes campos eléctricos (E/N). Algunas de las reacciones que se llevan a cabo para la formación de radicales son:



(Li et al., 1995), (Rosocha et al., 1993), (Penetrante et al., 1995)

Para conocer la producción de radicales por disociación por impacto directo del electrón es necesario conocer todas estas reacciones y las densidades iniciales de los *radicales* producidos al iniciar la descarga. Se consideran solamente las reacciones de disociación por impacto directo del electrón con moléculas neutras, unos ejemplos de moléculas neutras pueden presentes en el sistema son (H_2O , O_2 y N_2)

Ejemplo:

Electrón + molécula neutra = producción de radicales

En anexo A se muestra cada una de las reacciones que se consideraron para el desarrollo del modelo químico, junto con sus respectivas constantes de velocidad. Así mismo en el anexo A se presentan la totalidad de las reacciones tomadas en cuenta.

El siguiente paso es calcular la producción total de radicales por disociación de impacto directo del electrón.

$$R_T = 2[e]\{(k_1 + k_2 + k_3 + k_5 + k_9 + k_{55})[O_2] + (k_{13} + k_{87})[H_2O] + (k_{33} + k_{41})[N_2]\}$$

$$R_1 = (k_1 + k_2 + k_3 + k_5 + k_9 + k_{55})[O_2] + (k_{13} + k_{87})[H_2O] + (k_{33} + k_{41})[N_2] \quad (5.7a)$$

Una vez calculada la formación de radicales totales, se obtiene la fracción inicial para cada radical producido en la descarga.

La fracción inicial (X_i) de cada radical que se produce mediante las colisiones de electrones con moléculas neutras, se determina con la ecuación (5.7b).

$$X_i = \frac{[N_2] \sum k + [O_2] \sum k + [H_2O] \sum k}{R} \quad (5.7b)$$

Donde (X_i) es la fracción del radical i . $[N_2]$, $[O_2]$, $[H_2O]$ son las concentraciones en partículas cm^{-3} de las moléculas neutras.

$$X_{OH} = \frac{(k_{13} + k_{87})[H_2O]}{2R_T} \quad (5.8)$$

$$X_{O_2^-} = \frac{(k_1)[O_2]}{2R_T} \quad (5.9)$$

$$X_{O^-} = \frac{(K2)[H_2O]}{2R_T} \quad (5.10)$$

$$X_O = \frac{(K2+2K5+K55)[O_2]}{2R_T} \quad (5.11)$$

$$X_{O_2^{(a \Delta g)}} = \frac{(k3)[O_2]}{2R_T} \quad (5.12)$$

$$X_{O_2^+} = \frac{(k9)[O_2]}{2R_T} \quad (5.13)$$

$$X_{H^-} = \frac{(K13)[H_2O]}{2R_T} \quad (5.14)$$

$$X_N = \frac{(K33)[N_2]}{2R_T} \quad (5.15)$$

$$X_{N(A)} = \frac{(K41)[N_2]}{2R_T} \quad (5.16)$$

$$X_{O^{(D)}} = \frac{(K55)[O_2]}{2R_T} \quad (5.17)$$

b) **Producción de radicales •OH y O por des-excitación del O¹(D)**

Como se puede apreciar en las reacciones de disociación y excitación (5.4 y 5.5), el choque de un electrón con una molécula de oxígeno puede separarse en dos átomos de oxígeno, donde uno puede estar en un estado de mayor energía (excitado). El oxígeno atómico excitado O¹(D) se des-excita rápidamente dando paso a la formación de oxígeno en su estado fundamental y casi instantáneamente forma los radicales de nuestro interés. Algunas de las reacciones que se llevan a cabo en la des-excitación del oxígeno son:



(Penetrante et al., 1993), (Rosocha et al., 1993), (Chang et al., 1991)

Para conocer la evolución de las concentraciones de las especies en el plasma se realizó un balance de materia, que consiste ver cuántas especies se forman y cuántas desaparecen. Con las reacciones de producción de radicales y en las que intervienen los gases a tratar NO y CH₄ se efectuó un balance de materia, obteniendo para cada especie presente en el plasma una ecuación diferencial en función de concentración y tiempo; como la que se muestra:

$$-\frac{d[O^1(D)]}{dt} = \{(k56 + k57)[H_2O] + (k62 + k65)[N_2] + (k63 + k64)[O_2]\}[O^1(D)] \quad (5.22)$$

Dónde:

$$-\frac{d[O^1(D)]}{dt}$$

Es la evolución de la concentración del oxígeno excitado con respecto al tiempo, y el signo (-) indica que esta especie se está consumiendo conforme el tiempo transcurre.

[H₂O], [N₂], [O₂]; son las concentraciones del agua, nitrógeno y oxígeno atmosféricos; son las variables que intervienen en la desaparición o formación de O¹(D). Las reacciones completas se encuentran en el anexo A.

La evolución de las demás especies (H•, •N, O, •OH, HO₂, H₂O, HNO₂, HNO₃, H₂O₂, etc.) se expresa de manera similar a la ecuación (5.22), generando un sistema de ecuaciones diferenciales que se resuelven utilizando métodos numéricos de Runge Kutta para su resolución.

Conociendo el balance de materia se procedió a encontrar la producción de radicales por des-excitación:

Donde la velocidad de des-excitación de [O¹(D)] puede ser expresada como:

$$-\frac{d[O^1(D)]}{dt} = \{(k56 + k57)[H_2O] + (k62 + k65)[N_2] + (k63 + k64)[O_2]\}[O^1(D)] \quad (5.23)$$

Integrando la ecuación 5.23 se tiene:

$$-\ln \frac{[O^1(D)]}{[O^1(D)]_0} = \{(k56 + k57)[H_2O] + (k62 + k65)[N_2] + (k63 + k64)[O_2]\}t \quad (5.24)$$

Donde en un estado inicial $[O^1(D)]_d$ es igual $XO^1(D) * [Ni]_d$ y la ecuación (5.24) puede ser reordenada como sigue:

$$[O^1(D)] = X_{O(1D)} N_i \exp[-\{(k56 + k57)[H_2O] + (k62 + k65)[N_2] + (k63 + k64)[O_2]\}t] \quad (5.25)$$

Dónde:

$[Ni]_d$ = Concentración total de la producción de radicales por disociación

El siguiente paso es obtener la concentración de los radicales $\bullet OH$ y $\bullet O$ por des-excitación del $O(^1D)$.

Para el $\bullet OH$ se tiene:

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2 * k56[H_2][O(1D)] \quad (5.26)$$

Como se conoce la concentración de $[O(1D)]$ se sustituye en la ecuación 5.26, integrando y reordenando términos se obtiene:

$$[OH]_c = 2 * k56 * X_{O(1D)} * [H_2O][Ni]_d * \frac{\exp[-\{(k56+k57)[H_2O] + (k62+k65)[N_2] + (k63+k64)[O_2]\} * t - 1]}{-\{(k56+k57)[H_2O] + (k62+k65)[N_2] + (k63+k64)[O_2]\}} + X_{OH-} [Ni] \quad (5.27)$$

Para el O se tiene:

$$\frac{d[O]}{dt} = \{k56 [H_2O] + (k62 + k65)[N_2] + (k63 + k64)[O_2]\}[O(1D)] \quad (5.28)$$

Como $[O(1D)]$ ya se conoce se sustituye en la ecuación 5.28, quedando de la siguiente manera:

$$[O]_c = \{k56[H_2O] + (k62 + k65)[N_2] + (k63 + k64)[O_2]\} * X_{O(1D)} [Ni]_d * \frac{\exp[-\{(k56 + k57)[H_2O] + (k62 + k65)[N_2] + (k63 + k64)[O_2]\} * t - 1]}{-\{(k56 + k57)[H_2O] + (k62 + k65)[N_2] + (k63 + k64)[O_2]\}} \quad (5.29)$$

La des-excitación por $[N_2(A)]$ puede ser expresada como:

$$[N_2(A)] = X_{N_2(A)} [N1]_d * \exp[-\{k43 + k44 + k45\} [O_2] + k51[N_2]] \quad (5.30)$$

Aquí solo se muestra se muestra el balance para O, el balance para los demás compuestos está comprendido en el modelo.

$$\frac{d[O]}{dt} = \{(2 * k44 + k45)[O_2]\}[N_2 (A)] \quad (5.31)$$

Sustituyendo $[N_2 (A)]$ se tiene:

$$[O]c = \{(2 * k44 + k45)[O_2]\}X_{N_2(A)} [N1]d * \frac{\exp[-\{(k43+k44+k45)[O_2] + k51[N_2]\}t-1]}{-\{(k43+k44+k45)[O_2] + k51[N_2]\}} + X_o[N1]d \quad (5.32)$$

Una vez establecido el sistema de ecuaciones diferenciales a partir de los balances de materia tanto en la fase de impacto directo del electrón como en la fase por des-excitación, estas ecuaciones de orden superior se resuelven a través de la herramienta OD45 del software MATLAB, que usa el método Runge-Kutta en su resolución encontrándose las concentraciones de los radicales producidos en el plasma.

c) Degradación de NO y CH₄

Una vez que se ha obtenido la producción de radicales •OH y •O en el reactor, al interactuar estos radicales con el NO y CH₄ producen una infinidad de reacciones y los productos obtenidos a su vez interactúan con otras especies químicas dando lugar a una serie de reacciones.

En la tabla 10 y 11 se muestran las principales reacciones que se llevan a cabo en el reactor para la degradación de NO-CH₄; así como con sus respectivas constantes de velocidad, estas constantes son a un campo eléctrico de 600Td, las constantes de velocidad se obtuvieron de las siguientes referencias bibliográficas: (Kim et al., 2000), (Pacheco et al., 2007), (Pacheco et al., 2008), (Lowke et al., 1995), (Moreno ,2007), (Rauf et al., 1999), (Shon et al., 1994), (Sommer et al., 1992), (Xiauhui et al., 2008), (Indarto et al., 2008), (Nozaki et al., 2013), (Atkinson, 2006).

Tabla 10 Principales reacciones en la degradación de NO

Reacciones	Coefficientes de reacción
$\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$k_1 = 5.0 \times 10^{-33} \exp(900/T)$
$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$k_2 = 7.4 \times 10^{-31} \exp(T/300)$
$\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_3 = 1.8 \times 10^{-11} \exp(-390/T)$
$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$k_4 = 2.6 \times 10^{-30} \exp(T/300)$
$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$k_5 = 3.7 \times 10^{-12} \exp(240/T)$
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_6 = 2.3 \times 10^{-12} \exp(-1450/T)$
$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_7 = 6.5 \times 10^{-31} \exp(T/300)$
$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_8 = 1.3 \times 10^{-12} \exp(-956/T)$
$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$k_9 = 2.3 \times 10^{-11} \exp(110/T)$
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$k_{10} = 1.0 \times 10^{-32} \exp(T/1000)$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{11} = 4.8 \times 10^{-11} \exp(250/T)$
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$k_{12} = 2.9 \times 10^{-11} \exp(200/T)$
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$k_{13} = 5.6 \times 10^{-34} \exp(T/300)$
$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO} + \text{O}_2$	$k_{14} = 1.4 \times 10^{-10} \exp(-480/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	$k_{15} = 3.0 \times 10^{-10} \exp(-500/T)$

Nota: Los coeficientes de reacciones están dados en $\text{cm}^3 \cdot \text{moleculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, para las reacciones con dos cuerpos de reacción; y de $\text{cm}^6 \cdot \text{moleculas}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ para tres cuerpos de reacción. (Kim et al., 2000), (Pacheco et al., 2007), (Pacheco et al., 2008), (Lowke et al., 1995), (Moreno, 2007), (Rauf et al., 1999), (Shon et al., 1994), (Sommerer et al., 1992), (Xiaohui et al., 2008), (Indarto et al., 2008), (Nozaki et al., 2013), (Atkinson, 2006).

Tabla 11 Principales reacciones en degradación de Metano usando Helio como gas plasmageno

Reacciones	Coefficientes de reacción (cm^3/s)
$e + \text{He}^* \rightarrow \text{He}^+ + 2e$	3.5503×10^{-10}
$\text{He}^* + \text{He}^* \rightarrow \text{He}^+ + \text{He} + e$	2.7×10^{-10}
$\text{He}^* + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{He} + e$	7×10^{-11}
$e + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + 2e$	2.0842×10^{-12}
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$	4.5×10^{-8}
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CH}_2 + e$	7.3×10^{-9}
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	3.7×10^{-9}
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	3.7×10^{-11}
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	4.88×10^{-9}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	5.85×10^{-21}
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	0.21
$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	1.0×10^{-15}
$\text{O}(\text{D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HO} \cdot + \text{CH}_3$	1×10^{-10}
$\text{HO} \cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	6.4×10^{-15}
$\text{NO}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{CH}_3$	1×10^{-18}
$\text{C} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$	1×10^{-5}
$\text{C} + 2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{O}_2$	3.86×10^{-9}
$\text{C} + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NO}$	5.42×10^{-10}
$\cdot\text{CH}_3 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H} \cdot$	0.40
$\text{CH}_3\text{O} \cdot + \text{O} \cdot \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$	1×10^{-11}

(Rauf, 1999), (Shon, 1994), (Sommerer, 1992), (Xiaohui, 2003), (Indarto, 2008), (Atkinson, 2006)

En el anexo B se muestra el programa que se desarrolló en MATLAB, para lo cual se usó la herramienta ODE45 la cual permite dar una solución numérica a las ecuaciones diferenciales de primer y segundo orden que se obtuvieron del balance de materia para cada uno de los reactivos y su evolución de la concentración contra tiempo, que intervienen en la degradación de NO-CH₄.

5.2.2 Metodología experimental en degradación de NO-CH₄

Para validar el modelo químico en la degradación de NO-CH₄, se efectuaron pruebas experimentales en el laboratorio de aplicación de plasma, empleando reactor de cuarzo-empacado; dado que fue el reactor que mejores resultados arrojó en el desarrollo del capítulo IV.

También se empleó una fuente que proporciona corriente alterna de alta frecuencia (20 kHz a 180 kHz) producida por un convertidor resonante paralelo-serie (Valdivia; 2006); la cual es usada para suministrar energía a los electrodos del reactor DBD y poder generar el plasma.

La descarga se puede sostener a la presión atmosférica, utilizando helio como gas plasmageno; con un consumo de 21V, 0.7-1A a 30 kHz. Se alimentó un flujo de 0.35 L / min para el NO, de 0.25 L / min de CH₄ y 1L / min de helio. Se utilizaron concentraciones de aproximadamente 1000 ppm de NO y 0,6% CH₄. Todos estos flujos se controlaron con medidores de flujo Marca OMEGA del tipo FMA5400 con regulador electrónico de caudal másico de gases, que tienen una precisión de $\pm 1.5\%$.

Para el diagnóstico de emisión óptica (OES), se empleó un espectrómetro digital de Ocean Optics Jaz el cual tiene una resolución óptica de 0,3 nm longitud de onda con un rango de lecturas que van de 200 nm a 1100 nm. Esto es importante ya que permite conocer las características de la descarga de plasma básicamente la temperatura electrónica del plasma.

La entrada y salida de los gases se analizaron con un analizador de gases Horiba PG-250 capaz de identificar y cuantificar CO, CO₂, NO_x, SO₂ y O₂, así como por un espectrómetro de masas (productos MKS Spectra Cirrus) y un cromatógrafo de gases (Thermo Scientific GC Ultra).

Para identificar los compuestos que se forman después del tratamiento de NO-CH₄, básicamente metano e hidrógeno se usó el analizador Gasboard 3200L que utiliza la técnica de infrarrojo no dispersivo (NDIR); para

cuantificar metano. El hidrógeno se cuantificó a través del analizador iBrid MX6, que utiliza el método de análisis electroquímico.

El sistema experimental utilizado en la degradación de la mezcla NO, CH₄ y He se muestra en la Figura 39; donde se tienen gases en tanque separados, pero se mandan flujos a un mezclador para que posteriormente entren al reactor, buscando homogeneizar la entrada de los gases al reactor para favorecer las reacciones con todos los componentes. Por lo que el sistema consta de tres tanques de gases que alimentan el gas plasmageno (helio), el CH₄ y el NO, cada tanque cuenta con su respectivo medidor de flujo .

Una vez definido el flujo, cada gas se introduce al mezclador a fin de obtener una mezcla homogénea la cual se conduce al reactor DBD. Los electros del reactor son conectados a la fuente de alimentación de corriente alterna.

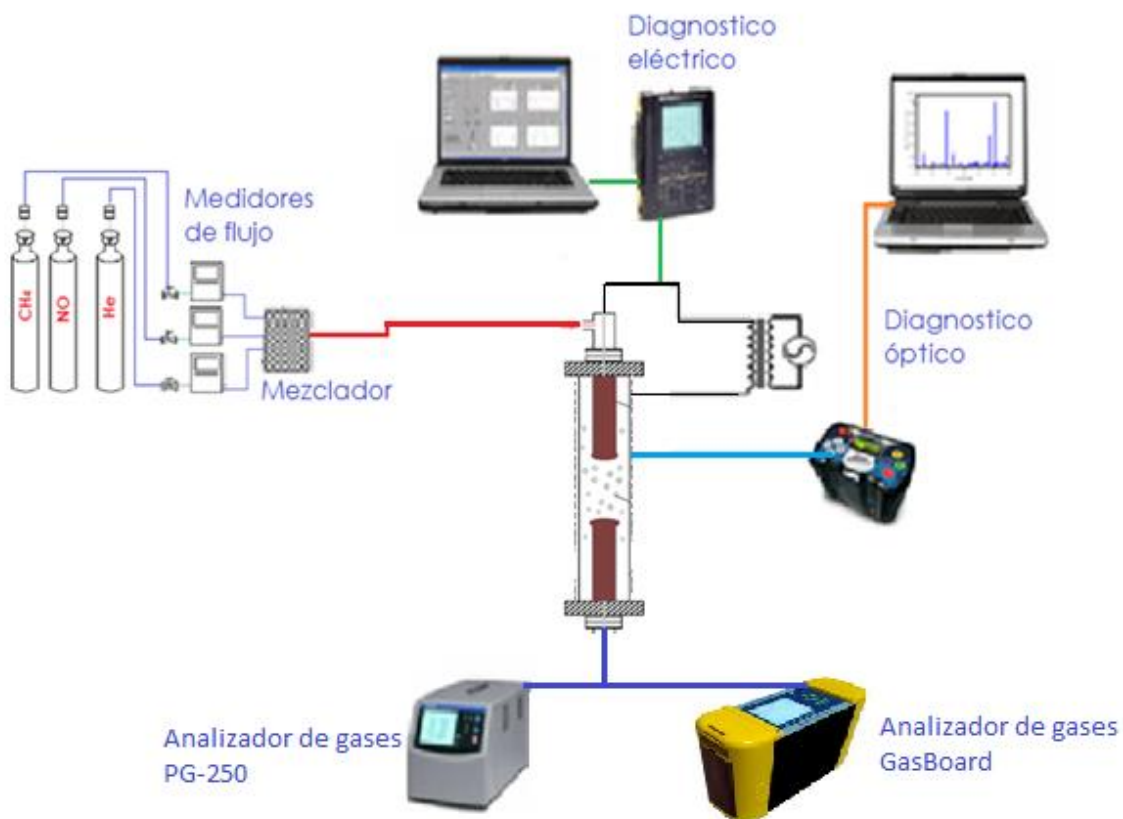


Figura 39 Sistema experimental para degradación de NO-CH₄

Durante todas las pruebas se efectúa monitoreo de la frecuencia y de las señales eléctricas empleando un osciloscopio digital Tektronix TPS2014 y una sonda de alto voltaje Tektronix P6015A para obtener el diagnóstico eléctrico y calcular el consumo de energía. Igualmente, a la salida de reactor se conectaron analizadores de gases para efectuar el análisis químico cualitativo y cuantitativo.

El esquema del reactor de plasma se muestra en la Figura 40, que consiste en un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 2.5 cm, longitud 21.2 cm y un grosor de 1.5 mm. En el interior del tubo, se tienen dos electrodos internos de cobre y varias perlas de se introducen para permitir una distribución uniforme de plasma; el electrodo externo que en una malla de acero inoxidable.

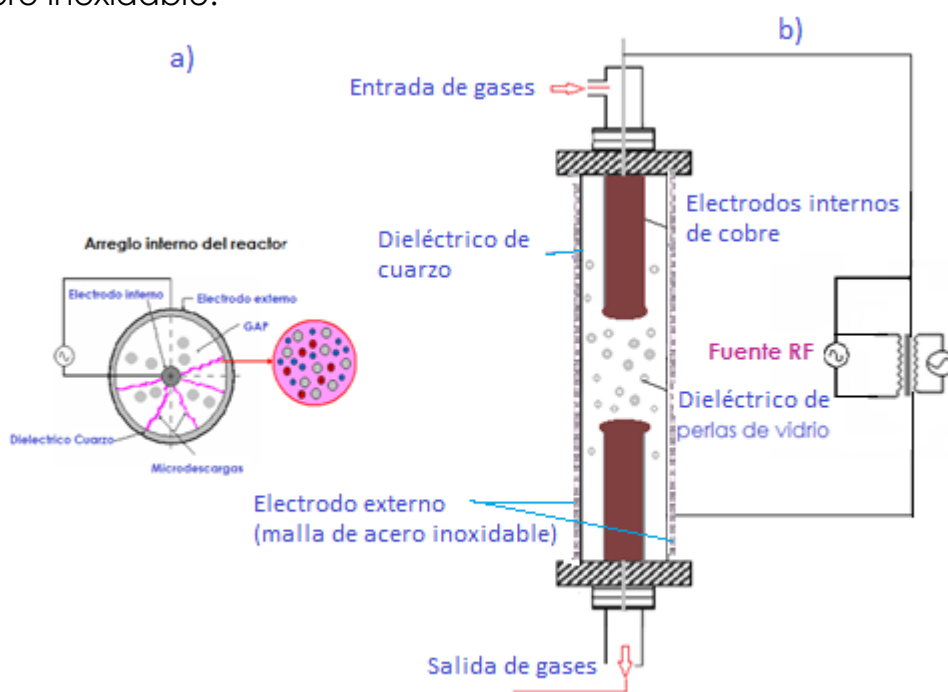


Figura 40 Esquema general de reactor DBD a) Arreglo interno, b) Reactor DBD y fuente de corriente alterna

El reactor se rellena con gránulos esféricos de vidrio ya que, con ellos, el campo eléctrico se concentra dando lugar a la formación de numerosas descargas filamentosas sobre su superficie, mejorando la interacción y tiempo de contacto entre el plasma y los gases a tratar (Atkinson, 2006).

Una malla metálica que cubre el tubo de cuarzo desempeña el papel de electrodo externo.

Para obtener la temperatura electrónica del plasma (T) se empleó el método de diagrama de Boltzmann, en el cual es necesario conocer al menos tres puntos para reducir el error del ajuste a una recta de los datos de la ecuación 5.35, o para que el coeficiente de correlación que mide el grado de ajuste de la recta a los datos reales sea lo más cercano 1 o -1 según pendiente de la recta; y esto se aplica a los datos obtenidos a partir de los estudios OES.

Partiendo de la ecuación de la emisividad se tiene:

$$\varepsilon = \frac{hA_{ul}g_{ul}}{4\pi\lambda} \frac{N(T)}{U(T)} e^{(-E_u/kT_e)} \quad (5.32) \quad (\text{Beiser, 1995})$$

Dónde:

ε = Coeficiente de emisión o intensidad de una línea atómica correspondiente a una transición de un nivel de energía superior (u) a un nivel inferior (l),

λ = Longitud de onda,

g_{ul} = Peso estadístico del nivel u,

E_u = Energía de excitación del nivel u,

$N(T)$ = La densidad de los átomos a una temperatura T,

$U(T)$ = Función de partición a una temperatura T,

k = Constante de Boltzmann (8.6773324×10^{-5} eV K⁻¹)

T_e = Temperatura de electrones o de excitación,

h = Constante de Planck,

A_{ul} = es el coeficiente de Einstein

Se reacomoda la ecuación 5.32 para que los valores que son constantes se tengan de un solo lado y aplicando logaritmos la ecuación se reescribe de la siguiente manera:

$$\ln \left[\frac{\varepsilon\lambda}{A_{ul}g_{ul}} \right] = \ln \left[\frac{hN(T)}{4\pi U(T)} \right] - \frac{E_u}{kT_e} \quad (5.33)$$

Si se considera que $v = c / \lambda$, donde v velocidad de la luz y λ es la longitud de onda, la ecuación (5.33 se transforma en la ecuación empleada para construir el diagrama de Boltzmann.

$$\ln \left[\frac{\varepsilon\lambda}{A_{ul}g_{ul}} \right] = -\frac{1}{kT_e} E_u + \ln \left[\frac{hc}{4\pi} \right] \quad (5.34)$$

La ecuación (5.34) describe a una recta numérica, de la siguiente forma:

$$\ln \left[\frac{\epsilon \lambda}{A_{ul} g_{ul}} \right] = -\frac{1}{kT_e} E_u + \ln \left[\frac{hc}{4\pi} \right] \quad (5.35)$$

$$y = mx + b \quad (5.36)$$

Lo cual se aprecia más claramente en la figura 41, en donde se muestra el diagrama de Boltzmann.

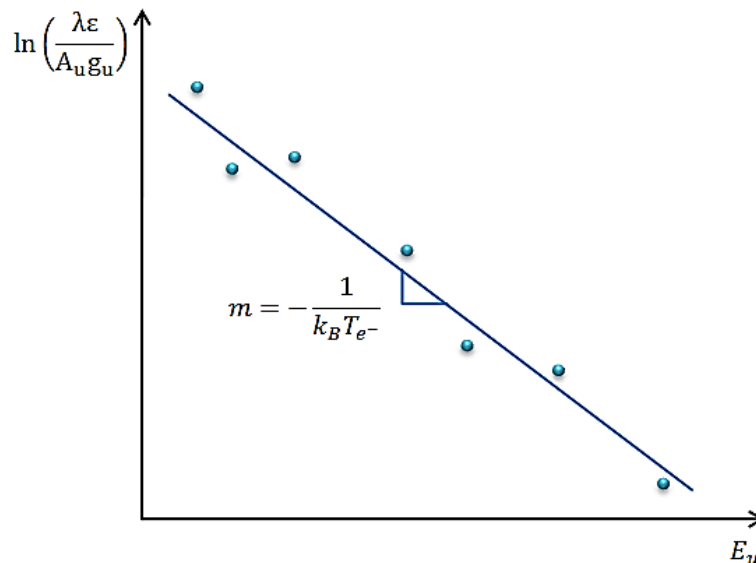


Figura 41 Diagrama de Boltzmann

Los datos de probabilidad de transición, pesos estadísticos y niveles de energía para cada línea, se encuentran reportados en la base de datos del NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología) (NIST, 2014).

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Cinética química

Como se mencionó en la sección de metodología, el modelo cinético fue desarrollado para simular el tratamiento de gases tóxicos con un reactor de descarga de barrera dieléctrica, que permite calcular la evolución de cada una de las especies introducidas en el reactor (Kikuchi et al., 1996), (Grande et al., 2014).

La formación de especies activas se mantiene durante la microdescarga y la eliminación de NO_x y CH_4 se produce cuando reaccionan con

especies activas (iones $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}$ y $\bullet\text{N}$ básicamente). El modelo tiene en cuenta 28 especies químicas (electrones, N_2 , O_2 , H_2O , O_3 , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , N_2O , HNO_3 , HNO_2 , C , $-\text{CH}_3$, CH_3 , CH_2 , CH_3O , \bullet , CH_2O , $\text{O}\bullet$, $\text{N}\bullet$, $\bullet\text{OH}$, $\text{H}\bullet$, O_2 (a1 g), O (1D), N_2 (A), O^{-2} , O^- , O^{+2} y H^-) (Kikuchi et al., 1996), (Grande et al., 2014), (Taghvaei et al., 2013), (Tang, 2015).

El modelo químico para la eliminación de NO_x y CH_4 , propone la formación de especies activas en la cabeza streamer con una densidad de electrones inicial de 1 cm^{-3} y al $1 \times 10^{-8} \text{ s}$. Diferentes coeficientes de velocidad se utilizaron a un campo eléctrico de 600Td para 2DBD. Los coeficientes de velocidad de reacción que involucran electrones y los coeficientes de velocidad de especies neutras fueron tomados de las referencias (Kim et al., 2000), (Pacheco et al., 2007), (Pacheco et al., 2008), (Lowke et al., 1995), (Moreno, 2007), (Rauf et al., 1999), (Shon et al., 1994), (Sommerer-1992), (Xiauhui- et al., 2008), (Indarto et al., 2008), (Nozaki et al., 2013), (Atkinson, 2006). El modelo, aquí aplicado, considera un equilibrio de las especies químicas mencionadas anteriormente. Igualmente se supone que los radicales producidos son homogéneos y están bien mezclados con los gases a tratar y distribuidos uniformemente dentro de todo el volumen del reactor.

Del análisis de la modelación de la cinética química y de su validación experimental del mismo se deduce el mecanismo para la degradación de $\text{NO}-\text{CH}_4$, el cual se muestra en la figura 42.

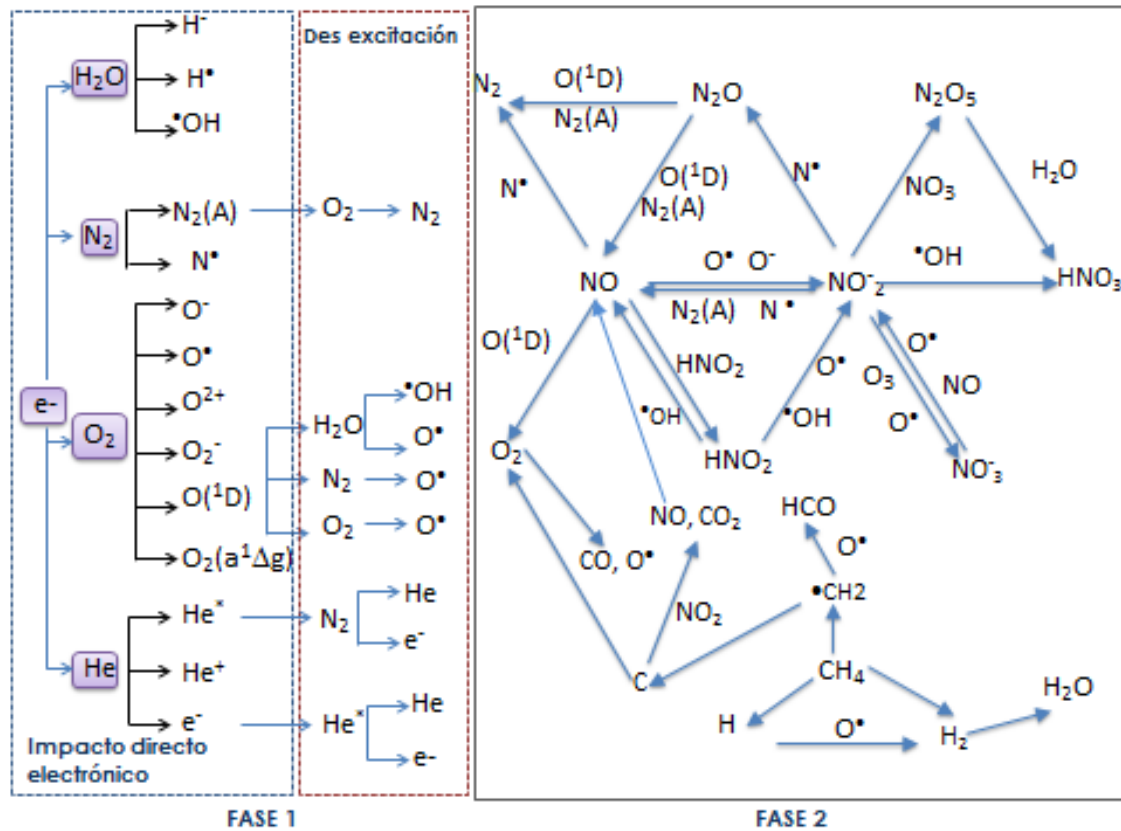


Figura 42 Mecanismo de degradación NO-CH₄

Durante los primeros nanosegundos, los electrones energéticos chocan con moléculas neutras dando lugar a la formación de radicales primarios ($\bullet OH$, $O\bullet$ y $N\bullet$). Iones y moléculas excitadas, como el oxígeno excitado, $O(^1D)$, producen radicales por enfriamiento rápido. La figura 43 muestra la formación de radicales y el tiempo de la formación de estos, que como se puede observar es casi instantánea del orden de 1 nanosegundo, siendo la formación de $\bullet O$ y $\bullet OH$ la de mayor crecimiento, lo cual favorece la degradación de NO y CH_4 ; basados en el mecanismo de degradación propuesta.

Poco después, las reacciones de electrones de iones y de ion-ion crean radicales secundarios. La degradación de NO y CH_4 es controlada principalmente por las reacciones de oxidación. El papel de $O\bullet$ radical es fundamental para la oxidación de NO a NO_2 ; posteriormente se da una reacción de reducción para formar N_2 .

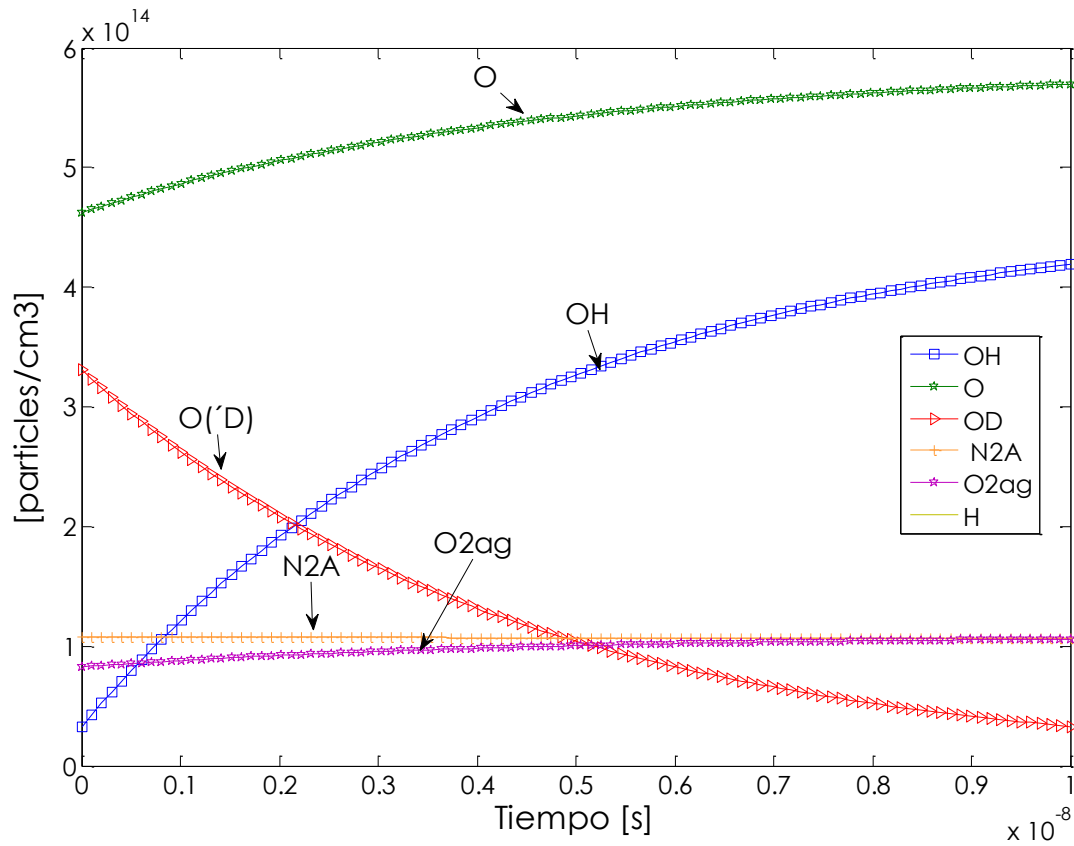


Figura 43 Formación de radicales en tratamiento NO-CH₄

NO y NO₂ podría ser removido por el •OH radical para formar HNO₂ y HNO₃, respectivamente OH, sino también NO se puede reducir para formar el radical N• (Tang et al., 2016), (Sommerer-et al., 1992). La evolución de las especies formadas en el reactor de plasma se puede ver en la Figura 44.

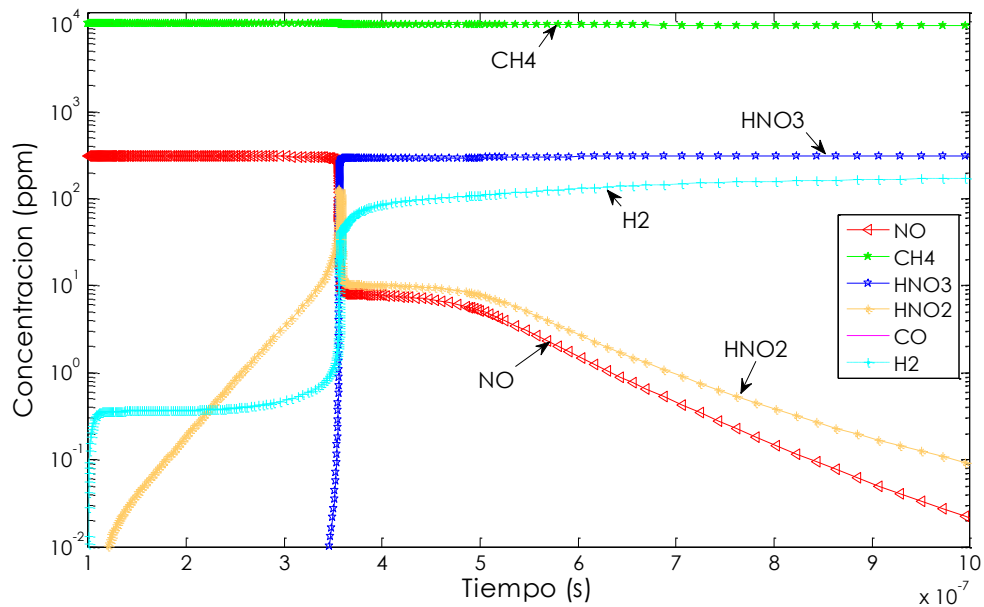
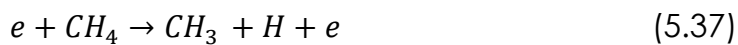


Figura 44 Simulación de la degradación de NO-CH₄

Como se aprecia en la figura 44, existe degradación de NO muy eficiente cerca del 100%. Que en gran parte da la formación de HNO₃ y en menor proporción la producción de HNO₂. La disminución de NO se presenta como consecuencia de la formación de estos ácidos, debido principalmente a las reacciones de NO con el radical •OH.

La disminución de la concentración de metano es de alrededor de 30%, como se puede ver en detalle en la figura 45.

Esto ocurre porque cuando se aplica la descarga eléctrica en reactor los electrones se impactan con la molécula de metano dando lugar a la reacción:



Para su posterior conversión y formación de H₂ y CO (Spasova et al., 2014).

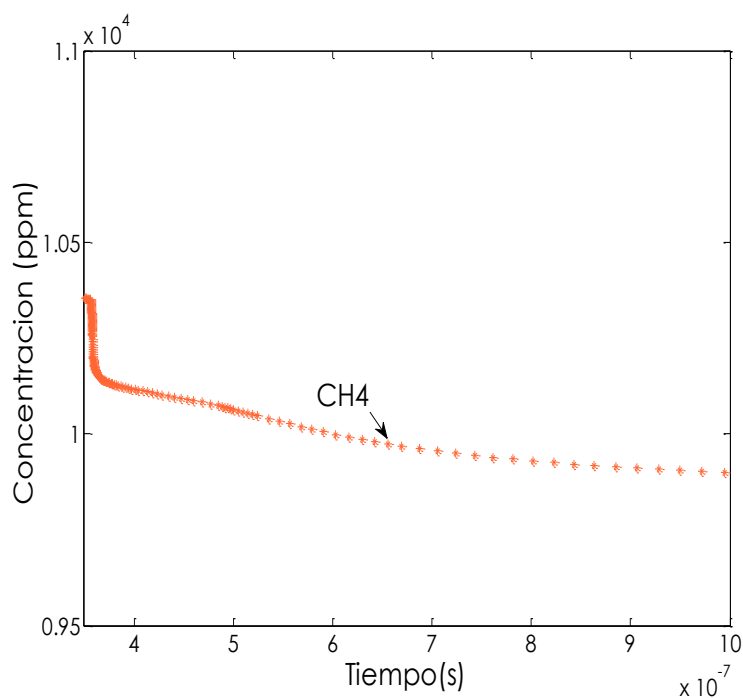


Figura 45 Degradación de CH₄

Como resultado de la degradación de NO-CH₄ se obtiene un producto interesante básicamente de la descomposición de metano que es el hidrógeno; en la figura 46 se observa la formación de hidrógeno, en una concentración de aproximadamente 400 ppm. La formación de CO se produce también de la descomposición de metano.

Basándose en los resultados de simulación (Figura 44,45 y 46), se obtiene una rápida disminución de NO, siendo notable el aumento de N₂, HNO₂ y HNO₃. La degradación de metano es menor, pero significativa, en las reacciones de óxido-reducción se da la formación de CO y su posterior reducción a carbono atómico. De igual manera en la degradación del metano se da la formación de hidrógeno.

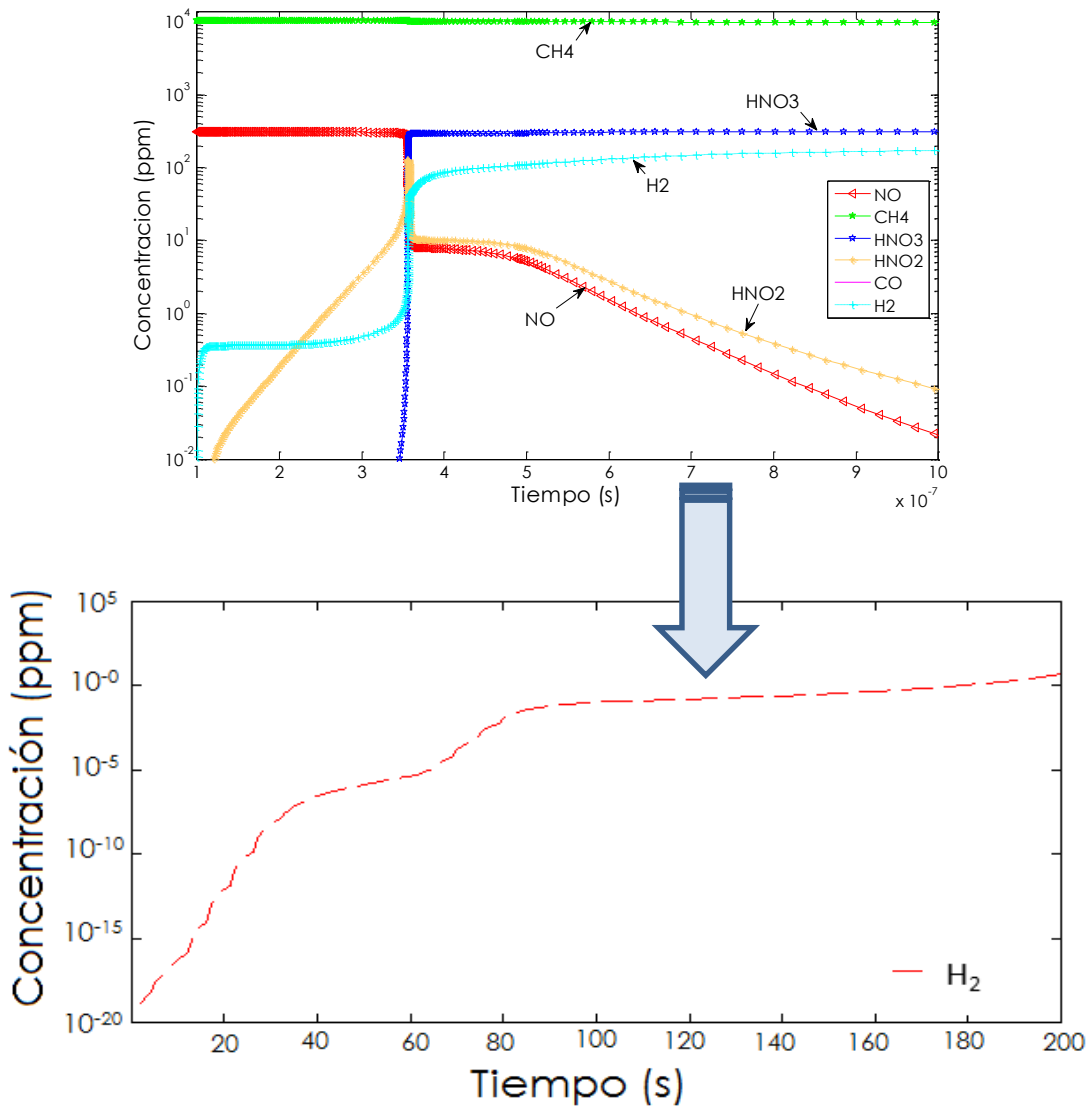


Figura 46 Producción de Hidrógeno en degradación de NO-CH₄

5.3.2 Resultados de pruebas experimentales

Se realizaron varias pruebas experimentales donde los productos gaseosos se analizaron con diferentes métodos. Para el análisis del metano se obtuvo una primera aproximación con cromatografía de gases. En la figura 47 se presentan dos cromatogramas correspondientes al análisis de muestra sometidas a tratamiento con plasma y sin tratamiento. En el cromatograma se observa el pico de metano con un tiempo de retención 4.10min el cual disminuye considerablemente cuando se aplica la

descarga de plasma y las intensidades de las líneas de oxígeno y nitrógeno aumentan, lo que podría explicarse por la disociación de NO en N₂ y O₂.

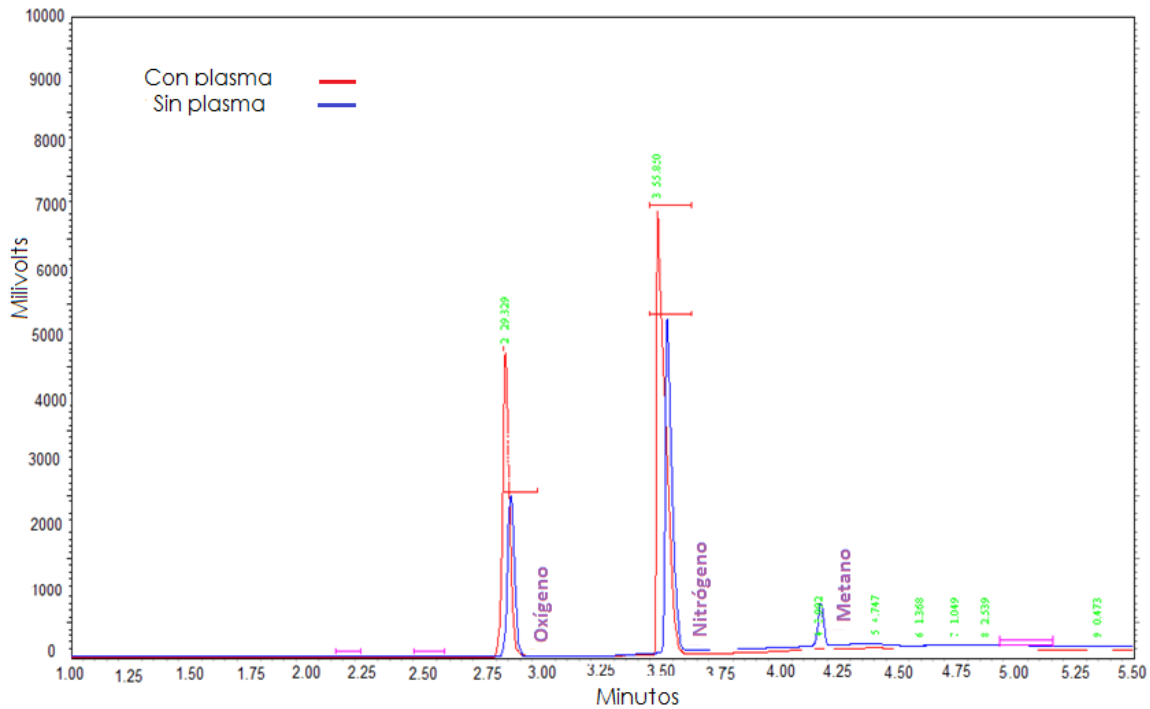


Figura 47 Cromatograma de muestras con y sin tratamiento con plasma de mezcla NO-CH₄

Adicionalmente las muestras fueron analizadas por espectrometría de masas con la finalidad de estimar cualitativamente la composición de los efluentes gaseosos, los resultados se muestran en las figuras 48 y 49.

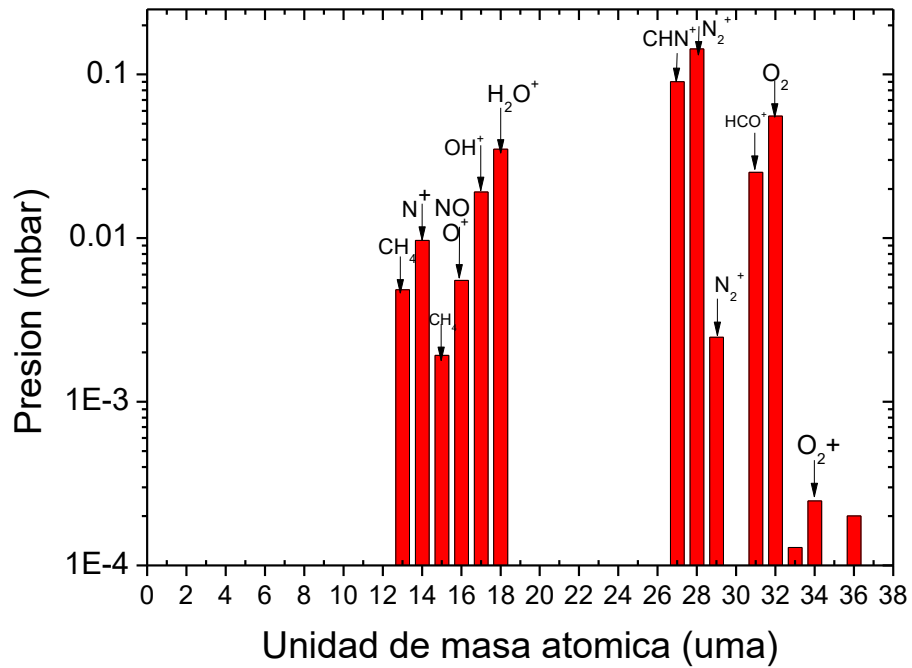


Figura 48 Espectrometría de masas NO-CH₄ SIN plasma

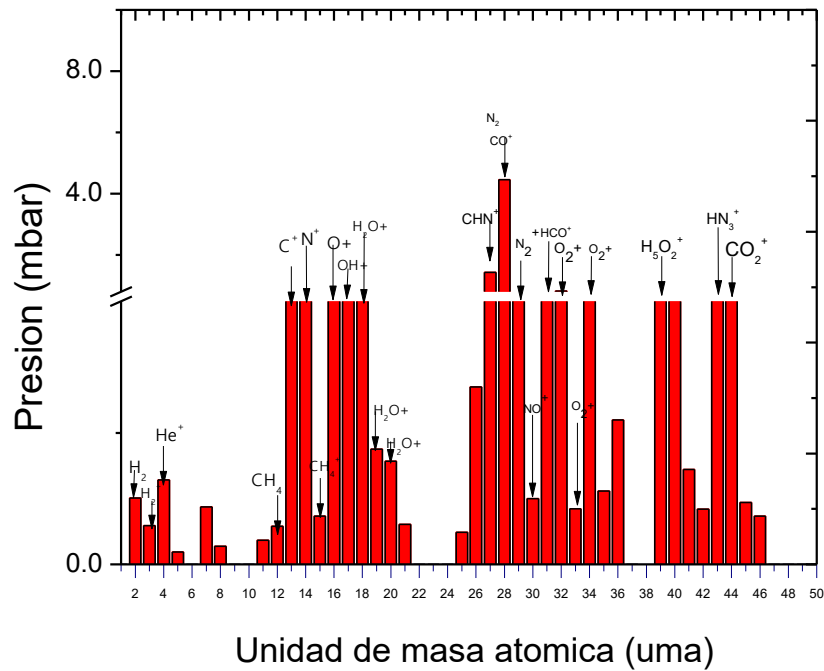


Figura 49 Espectrometría de masas NO-CH₄ CON plasma

Del análisis de espectrometría de masas llevado a cabo y comparando ambos espectros se aprecia que la intensidad de los picos característicos de NO (uma=30) y CH₄ (uma = 13 y 16) presentan una notable reducción, pero no existe formación de HNO₃ (uma = 63) y HNO₂ (uma = 47) como se propone en la cinética química, esto puede darse por que no existe la formación de estos ácidos o bien porque su concentración es muy baja, y tendría que emplearse otra técnica de análisis para su detección; o bien porque su formación se puede originar posteriormente del enfriamiento de la mezcla que sale del reactor por lo que su formación no es instantáneo y por consiguiente el sistema no lo detecta. Sin embargo, se detectó la formación del HCO⁺ (isotopo; uma = 31), en la espectrometría de masas de la figura 50, que puede indicar la formación de ácido carbónico; pese a que en modelo cinético no se tiene formación de este.

Después del tratamiento de plasma, se detecta una formación de HCO⁺, CO (uma = 28), C (uma=12) como se puede ver en la figura 50. La formación de H₂ (uma = 2) se detecta por espectrometría de masas y se puede observar en la figura 49.

A partir de los resultados de los espectros de masas y cromatográficos la disociación de NO por plasma frío puede explicarse a través de las siguientes reacciones (Penetrante et al., 1995):



Del análisis por espectroscopia óptica de emisión (OES), el cual se efectuó bajo tres condiciones experimentales que fueron: mezclas de CH₄ + He, NO + He y CH₄ + NO + He; los resultados de este análisis se pueden observar en las figuras 50,51 y 52 respectivamente.

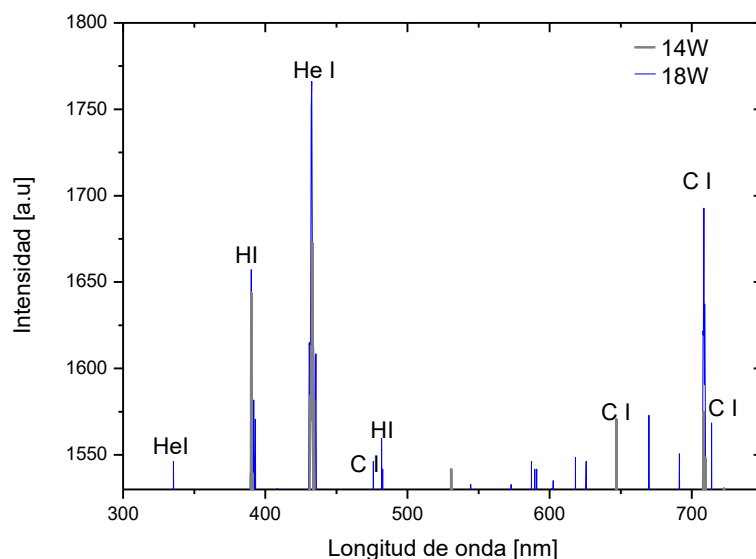


Figura 50 Espectroscopia óptica de mezcla CH₄ + He

En la figura 50 es posible apreciar algunas líneas de C, se observan las líneas de emisión características correspondientes a los átomos de H y He.

La banda característica de la vibración de la molécula C₂ se puede ver entre 513nm y 517nm. La ausencia de la banda de Swan en los análisis efectuados nos indica que no existe la formación de C sólido, es decir, que se tiene ausencia de formación de hollín en el reactor de plasma.

En la figura 51 las líneas espectrales son características del plasma formado con helio y la presencia de NO. Líneas de He y O atómico están presentes en el espectro. Se observa la banda de N₂ positiva entre las longitudes de onda 350 y 370 nm (NIST, 2016).

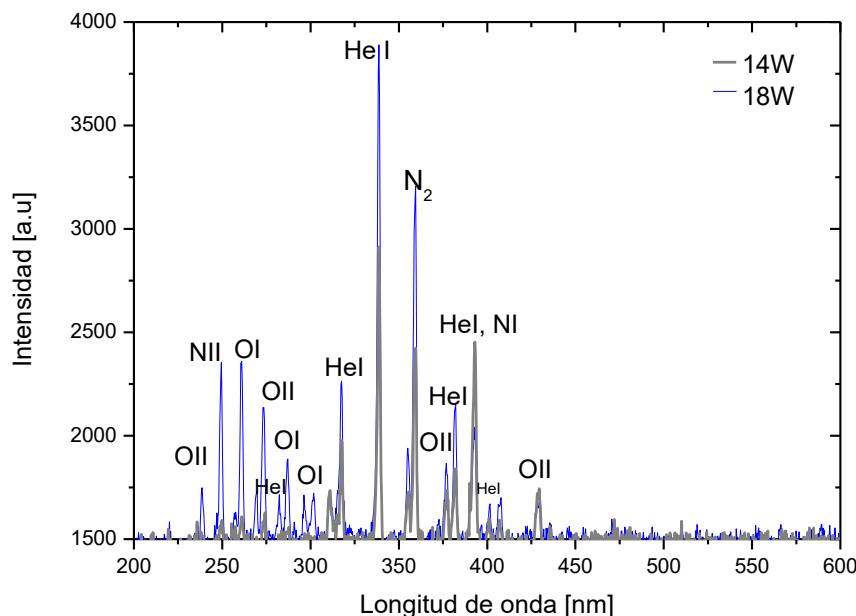


Figura 51 Espectroscopia óptica de emisión de la mezcla NO + He

Para obtener la temperatura electrónica (T_e) se empleó método de diagrama de Boltzmann, las temperaturas fueron calculadas a 14W y 18W; obteniendo una temperatura electrónica del plasma de 2.71 eV y 2.78 eV respectivamente. El cálculo se obtiene a partir de los datos de las líneas de la OII situadas en 274.73nm y 340.72 nm.

Cuando una mezcla de NO_x y CH_4 se introduce en el plasma las líneas atómicas de C casi desaparecen; mientras que las de He y N se vuelven más intensas y aparece nitrógeno ionizado. Con el fin de mantener la estabilidad en la descarga del plasma la potencia de entrada tiene que ser aumentada, esto podría explicar una mayor y mejor ionización del nitrógeno.

En este caso la temperatura electrónica disminuye de 2.71 y 2.78 eV hasta aproximadamente 2eV, y podría ser explicado por una pérdida de energía cinética de electrones por colisiones para formar iones. Los resultados obtenidos a partir del análisis espectroscopia óptica de emisión ilustran la influencia de la entrada de alimentación de energía; incluso si la variación en la potencia no es significativo (de 14W a 18W) las intensidades de las líneas aumentan considerablemente con el incremento en la potencia, en este caso la población de la especie ionizadas o estado en excitado tienen un crecimiento de las líneas espectrales (ver las figuras 50 a 52).

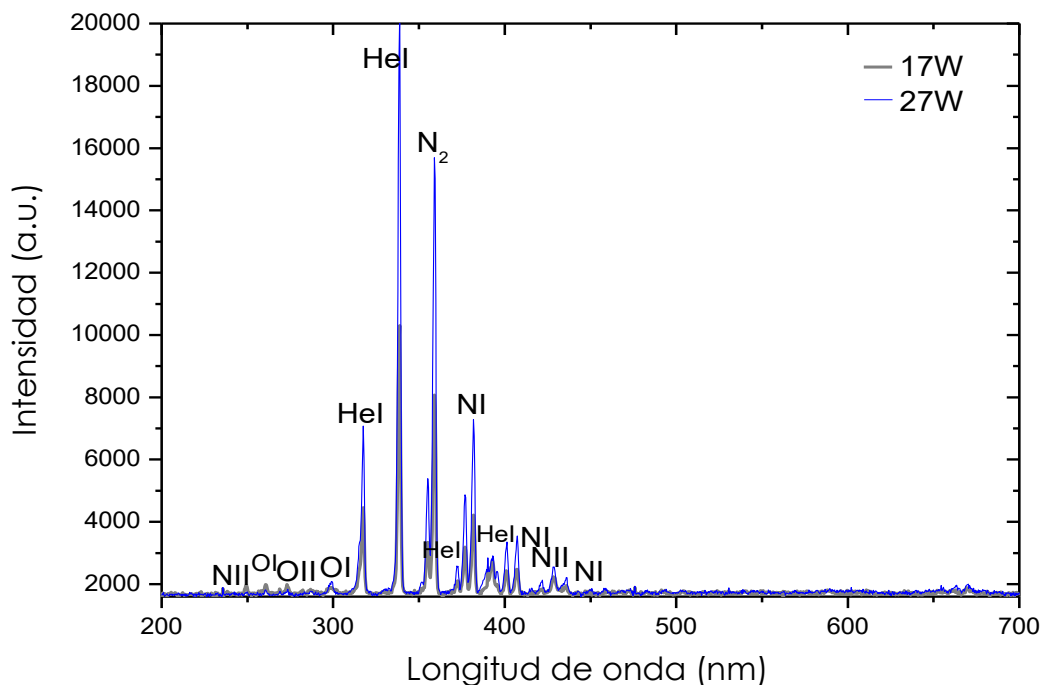


Figura 52 Espectroscopia óptica de emisión de la mezcla NO + CH₄ + He

Otra explicación a la disminución de la temperatura de excitación es que cuando se incrementa la concentración de moléculas aumenta el número de colisiones entre moléculas y electrones, ocasionando la pérdida de energía (Moreno ,2008).

De la Tabla 12 se puede observar que las mejores eficiencias de remoción de CH₄ y NO que fueron de 29% y 99% respectivamente, que representa aproximadamente 5-6 kJ/L. Como comparación, Okumoto y colaboradores (Okumoto et al., 2002) han obtenido conversiones de metano a partir de 5% a alrededor de un 30% a la SIE bajo 5kJ/L en plasma de descarga de impulsos.

En la tabla 12 se presentan los resultados experimentales de la degradación de NO-CH₄ y las condiciones en las que se efectuaron estos experimentos. De la degradación de NO-CH₄ se tiene la producción de H₂ y CO, la producción de estos dos gases se da casi en la orden de nano segundo, es decir que la degradación de metano y la producción de CO e H₂ casi son instantáneos; la mezcla de H₂-CO tiene una capacidad energética de 2265kcal / m³.

Se efectuaron 5 análisis con 5 repeticiones para cada uno, y en la tabla 12 se presentan las medias de cada prueba experimental. Donde el porcentaje de desviación respecto al valor medio es de 3 a 4%.

Tabla 12 Condiciones experimentales y eficiencia de degradación y la producción de CO y H₂ en tratamiento de la mezcla NO-CH₄.

Voltaje [V]	I [A]	Pa [W]	NO ppm inicial	NO ppm final	NO Removido (%)	CH ₄ Inicial %v	CH ₄ Final %v	CH ₄ Removido (%)	H ₂ ppm Producido	CO pmp producido
30	0.8	24	297	0.3	99.9	0.81	0.65	20	400	200
33	0.78	25.9	305	0.2	99.9	0.83	0.623	25	364	280
31	0.87	27	298	0.3	99.9	0.83	0.65	21.7	492	149
32	0.85	27.2	290	0.4	99.9	0.85	0.60	29.4	500	285
35	0.82	28.7	320	0.5	99.9	0.85	0.58	31.7	495	287

Se efectuaron experimentos adicionales con un tratamiento "individual" de NO y CH₄ (véase tabla 13); con el propósito de ver la interacción y sinergia en el tratamiento de los dos gases y de forma separada. Donde se aprecia que en la degradación de NO disminuye ligeramente, sin duda debido a un efecto catalítico del CH₄ sobre los NO_x. En (Dorai, 2000), el autor describe la influencia de los hidrocarburos en la eliminación de NO_x, destacando el efecto catalítico de hidrocarburos como precursores de especies activas. Y esto también se puede observar en los resultados que se presentan en el reactor 1 del capítulo I, en el cual se trata exclusivamente NO y en el cual se obtuvieron eficiencias de remoción en promedio del 97.8%, y en los datos de la tabla 12 se puede ver el efecto catalizador del metano sobre el NO ya que se incrementa casi al 100% la remoción del NO. Igualmente se puede ver en la tabla 13 donde se tiene una degradación de 98% para el NO sin la presencia del metano.

Tabla 13 Tratamiento NO-CH₄

Contaminantes	Voltaje [V]	I [A]	Pa [W]	C _{inicial}	C _{final}	Remoción (%)
NO (ppm)	25	0.75	18.75	280	5.6	98
CH ₄ (%v)	21	0.84	17.64	1	0.77	23

Finalmente, de la comparación entre el modelo de cinética química propuesto y de los datos obtenidos de las pruebas experimentales, la predicción efectuada con el modelo de la disminución tanto de NO como CH₄ se explica correctamente con el mecanismo propuesto (figura 42).

5.4 CONCLUSIONES

Los radicales $O\bullet$ y $\bullet OH$ generados en su gran parte por el impacto electrónico con moléculas neutras de O_2 y H_2O desempeñan un papel importante en la eliminación de NO_x . Los resultados obtenidos a partir del modelo ilustran que la ruta principal para la eliminación de NO es su oxidación a NO_2 y, poco después, a N_2 y una pequeña parte reacciona con el radical $\bullet OH$ para formar HNO_3 y HNO_2 .

Los resultados de la simulación numérica mostraron buena concordancia con los datos experimentales del proceso de eliminación, donde se logró más del 99.99% de eliminación de NO y de un promedio del 25% de degradación de CH_4 . La eficacia de la eliminación de contaminantes con plasma no térmico demuestra ser eficiente, principalmente para NO_x , sin desestimar la del CH_4 ; considerando el bajo consumo energético para dicho tratamiento. En cuanto a la disminución del CH_4 el impacto de electrones y la formación del radical $\bullet CH_3$ son cruciales.

Los resultados de eficiencia de eliminación de la mezcla $NO-CH_4$ representa la posibilidad de utilizar esta tecnología para el tratamiento de gases contaminantes tóxicos del automóvil; con el valor añadido de la obtención de productos de alto valor energético, como el H_2 .

La disminución de la temperatura electrónica del plasma (solo helio) fue 2.78 eV y se reduce a 2 eV cuando se introducen los gases contaminantes, puede explicarse porque el aumento en la potencia y por ende un aumento inherente de la temperatura, así como por la pérdida de calor por colisiones es muy importante. Otra explicación a la disminución de la temperatura de excitación es que cuando se incrementa la concentración de moléculas (helio más NO y CH_4), al adicionar los contaminantes también aumenta el número de colisiones entre moléculas y electrones, provocando pérdida de energía de los electrones.

5.5 REFERENCIAS

(Atkinson,2006) Atkinson R., 2006. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. *Atmos. Chem. Phys.*; 6:3625-4055.

(Beiser,1995) Beiser Arthur, 1995, *Concepts of modern physics*, 5 edición, McGraw-Hill.

(Colvile et al.,2001) Colvile RN, Hutchinson EJ, Mindell JS, Warren RF, 2001. The transport sector as a source of air pollution. *Atmospheric Environment*; 35:1537-65.

(Chang et al.,1991) M.B. Chang, J.H. Balbach, M.J. Rood, M.J. Kushner, 1991. Removal of SO₂ from gas streams using a dielectric barrier discharger and combined plasma photolysis, *J. Appl. Phys.* 69, 4409-4417.

(Dorai,2000) Dorai R., 2000. Modeling of plasma remediation of NO_x using global kinetic Models accounting for hydrocarbons. Dissertation PhD Thesis University of Illinois.

(Díaz, 2008) Díaz Gómez Juan Antonio, 2008. Tesis Licenciatura, Tratamiento de gases tóxicos, Instituto Tecnológico de Toluca.

(FAO, 2015]Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la Agricultura, FAO, 2015.Estimación de emisiones de gases de efecto invernadero en la agricultura, Roma, ISBN 978-92-5-308674-0

(Garduño et al.,2012) Garduño M, Pacheco M, Pacheco J, Valdivia R, Santana A, Lefort B, Estrada N, Rivera C.,2012. Hydrogen production from methane conversion in a gliding arc. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. ISSN: 1941-7012 4, 021202.

(Grande, 2014) Grande, C. A., & Blom, R.,2014. Cryogenic Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Zeolites 4A and 13X. *Energy & Fuels*, 28(10), 6688-6693.

(Indarto et al.,2008) Indarto A, Coowanitwong N, Choi JW, Lee H, Song H K., 2008.Kinetic modeling of plasma methane conversion in a dielectric barrier discharge. *Fuel Processing Technology*; 89:214-19.

(Indarto et al.,2008) Indarto A, Choi J-W, Lee H, Song H K., 2008. The kinetic studies of direct methane oxidation to methanol in the plasma process. *Chinese Science Bulletin*; 53:2783-92.

(Kikuchi et al.,1996) Kikuchi, E., Ogura, M., Terasaki, I., & Goto, Y.,1996. Selective reduction of nitric oxide with methane on gallium and indium containing H-ZSM-5 catalysts: Formation of active sites by solid-state ion exchange. *Journal of Catalysis*, 161(1), 465-470.

(Khacef et al.,2013) Khacef A, Da Costa P, Djéga-Mariadassou G., 2013. Plasma assisted catalyst for NO_x remediation from lean gas exhaust. *Journal of Engineering and Technology Research*; 1:112-22.

(Kim et al.,2000) Kim Y, Woo S, Hong S, Young H., 2000. Comparative study of pulsed corona and dielectric barrier discharges using single-streamer modeling and NO decomposition experiment. *IEEE Trans. Plasma Science*; 22:305-9.

(Kogelschatz, 2003) Kogelschatz U., 2003. Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23(1): 1-46.

(Kramida et al.,2014) Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, 2014. NIST ASD. *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.1)*, Available: <http://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Accessed.

(Li et al., 2004) Li, X. S., Zhu, A. M., Wang, K. J., Xu, Y., & Song, Z. M.,2004. Methane conversion to C₂ hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques. *Catalysis Today*, 98(4), 617-624.

(Li et al.,1995) Li, J., Sun, W., Pashaie, B. and Dhali, S. K.,1995. Streamer discharge simulation in flue gas. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 23, 672-678.

(Li et al.,2011) Li, K., Tang, X. L., Yi, H. H., Ping, N., Ye, Z. Q., Kang, D. J., & Song, J. H.,2011. Non-Thermal Plasma Assisted Catalytic Oxidation NO over Mn-Co-Ox Catalysts at Low-Temperature. *Advanced Materials Research*, 160, 336-341.

(Liu et al.,2008) Liu, G., Li, Y., Chu, W., Shi, X., Dai, X., & Yin, Y., 2008. Plasma-assisted preparation of Ni/SiO₂ catalyst using atmospheric high frequency cold plasma jet. *Catalysis Communications*, 9(6), 1087-1091.

(Lowke et al.,1995) Lowke J, Morrow R., 1995. Theoretical analysis of removal of oxides of sulfur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators. *IEEE Trans. Plasma Science*; 23:661–71.

(Methanetomarkets,2008) La importancia del metano y las actividades de reducción de sus emisiones, 2008. www.methanetomarkets.org,2008.

(Moreno et al.,2007) Moreno H, Pacheco M, Pacheco JO, Torres CE, Díaz JA, 2007. Modeling and Experimental Study on Nitric Oxide Treatment Using Dielectric Barrier Discharge. *IEEE Trans. Plasma Science*; 35:1533–40.

(Nozaki,2013) Nozaki T, Okazaki K.,2013. Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications. *Catalysis Today*; 211: 29–38.

(Okumoto et al.,2002) Okumoto M, Takashima K, Katsura S, Mizuno A. (2002). Reactivity of methane in nonthermal plasma in the presence of oxygen and inert gases at atmospheric pressure, *Industry Applications. IEEE Transactions*; 37:1618-24.

(Pacheco,2003) Pacheco M, (2003). Synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique. Dissertation PhD Thesis Paul Sabatier. France, 45-58.

(Pacheco et al.,2007) Pacheco M, Pacheco J, Moreno H, Diaz J, Mercado A, Yousfi M., 2007. DBD-Corona discharge for degradation of toxic gases. *Plasma Science and Technology*; 9:682–5.

(Pacheco et al.,2008) Pacheco M, Pacheco J, Moreno H, Santana A.,2008. Application of non-thermal plasma on gas cleansing. *Physica Scripta*; 131:114–17.

(Pacheco et al.,2008) Pacheco M, Pacheco J, Moreno H, Mercado A, Valdivia R, Santana A., 2008. OES Analysis in a Nonthermal plasma used for toxic gas removal: Rotational and excitation temperature estimation. *Laser Physics*; 18:303–7.

(Penetrante, 1993) Penetrante B.M., 1993. Plasma chemistry and power consumption in non-thermal DeNOx. In Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, pp 65-89 Springer Berlin.

(Penetrante et al., 1995) Penetrante, B.M., Hsiao, M.C., Merritt, B. T., Vogtlin, G.E., and Wallmand, P. H., 1995. Comparison of electrical discharge techniques for non-thermal plasma processing of NO in N₂. IEEE Trans. Plasma Sci., 23, 679-687.

(Rauf et al., 1999) Rauf S, Kushner MJ., 1999 Dynamics of a coplanar-electrode plasma display panel cell. J. Appl. Phys., 85:3460-69.

(Rosocha et al., 1993) Rosocha, L.A., Anderson, G.K., Bechtold, L.A., Coogan, J.J., Heck, H.G., Kang, M., McCulla, W., 1993. Treatment of hazardous organic waste using silent discharge plasma. Non thermal Plasma Techniques for pollution Control: Part B, pp. 281-308. Springer Berlin.

(Shon et al., 1994) Shon JW, Kushner MJ., 1994. Excitation mechanism and gain modeling of the high-pressure atomic Ar laser in He/Ar mixtures. J. Appl. Phys., 75:1883-90.

(SMA, 2006) Secretaria del medio ambiente (SMA), 2006. Inventario de emisiones de contaminantes tóxicos en la ZMVM, 67-92, México D.F.

(Sommerer et al., 1992) Sommerer TJ, Kushner MJ., 1992. Numerical investigation of the Kinetics and Chemistry of RF glow discharge plasmas sustained in He, N₂, O₂, He/N₂/O₂, He/CF₄/O₂ and SiH₄/NH₃ using a Monte Carlo fluid hybrid model. J. Appl. Phys.; 71:1654-73.

(Spasova et al., 2014) Spasova B., Tiemann D, O'Connell M, Ziogas A., Kolb G., Hessel V., 2014. Synthesis gas production from methane and propane in miniature glind arc reformer, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39.

(Taghvaei et al., 2013) Taghvaei, H., Jahanmiri, A., Rahimpour, M. R., Shirazi, M. M., & Hooshmand, N., 2013. Hydrogen production through plasma cracking of hydrocarbons: Effect of carrier gas and hydrocarbon type. Chemical Engineering Journal, 226, 384-392.

(Tang et al., 2015) Tang, X., Gao, F., Xiang, Y., Yi, H., & Zhao, S., 2015. Low temperature catalytic oxidation of nitric oxide over the Mn-CoOx catalyst modified by nonthermal plasma. Catalysis Communications.

(Valdivia et al.,2006) Valdivia R, Pacheco J, Pacheco M, Benítez J S, López R., 2006. Analysis and electrical modelling of a cylindrical DBD configuration at different operating frequencies, *Plasma Sources Science and Technology*;15:237–45.

(Valdivia,2008) Valdivia R., 2008. Efecto de la frecuencia de excitación en la conductividad eléctrica de gases ionizados: Estudio y desarrollo electrotécnico, PhD Thesis Dissertation, Instituto Tecnológico de Toluca, México, 69-75.

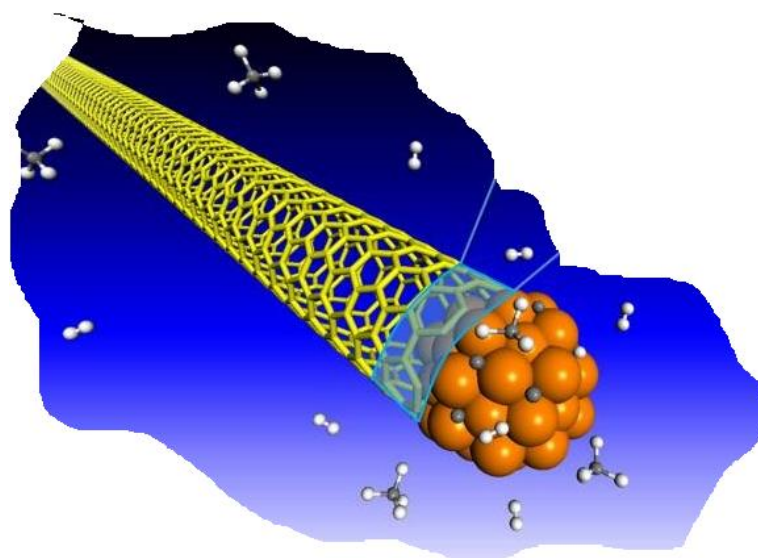
(Woo et al.,2003) Woo S, Park J, Kim Y, and Hong S.,2003. Numerical study on influence of barrier arrangements on dielectric barrier discharge characteristics. *IEEE Trans. Plasma Science*; 31:504-10.

(Xiaohui et al.,2003) Xiaohui Y, Laxminavayan L., 2003. Computational study of capacitive coupled high-pressure glow discharges in Helium, *IEEE, Trans. Plasma Science*; 31:495-503.

(Zhang et al.,2010) Zhang, H., Chu, W., Xu, H., & Zhou, J.,2010. Plasma-assisted preparation of Fe–Cu bimetal catalyst for higher alcohols synthesis from carbon monoxide hydrogenation. *Fuel*, 89(10), 3127-3131.

CAPÍTULO VI

SORCIÓN DE GASES CONTAMINANTES CON NEC



6.1 PRECEDENTES

Durante las últimas décadas se ha hecho evidente que los contaminantes producidos por los seres humanos rebasan la capacidad natural de limpieza de la atmósfera; lo que está provocando graves impactos a la salud humana, a los ecosistemas y alterando el clima del planeta.

Debido a su área y formación estructural algunas nanoestructuras de carbono pueden adsorber hidrógeno y por ello el almacenamiento de dicho elemento ha sido objeto de innumerables estudios (Blackman et al., 2006, Lee et al., 2005).

Se ha investigado, también, la adsorción de sustancias como amoniaco, sulfuro de hidrógeno, acetona y n-hexano en fase vapor en nanofibras (Hsieh et al., 2003). Se han realizado mediciones volumétricas de adsorción de Xe, CF₄, NO₂, SF₆ sobre nanotubos de carbono (Liu et al., 1999) y en todos ellos se ha mostrado que la adsorción depende de sus defectos estructurales, del ordenamiento de los nanotubos, de su densidad, de su porosidad y del carácter endotérmico o exotérmico del proceso de adsorción.

La adsorción es un proceso de transferencia de masa en el que el gas se une con un sólido, como se muestra en la figura 53. Es un fenómeno de superficie. El gas (adsorbato) penetra en los poros del sólido (el adsorbente), pero no su red cristalina. El enlace puede ser físico (fisorción) o químico (quimisorción). En el físico las fuerzas electrostáticas son importantes y en el químico existe reacción con la superficie del adsorbente.

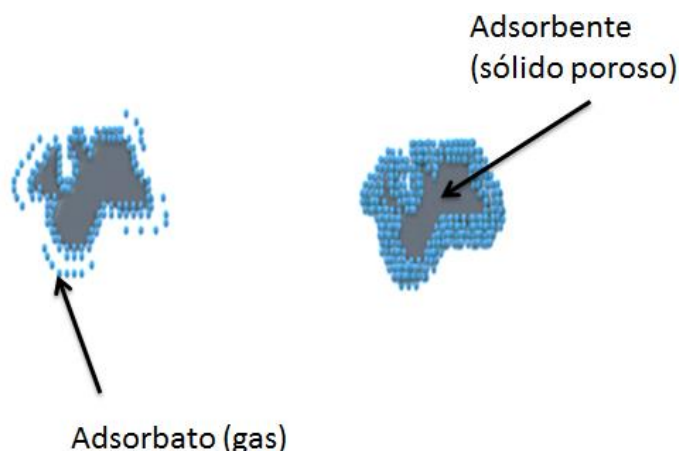


Figura 53 Proceso de adsorción

6.2 METODOLOGÍA DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NEC

6.2.1 Síntesis de NEC por descarga de arco

Para llevar a cabo la síntesis de NEC, se empleó la técnica de descarga de arco eléctrico. En la cual se genera una descarga entre dos electrodos de grafito (ánodo y cátodo), los cuales miden aproximadamente 6 mm de diámetro y 7 cm de longitud, el electrodo inferior (Ánodo) tiene una perforación de 35.5 mm de profundidad y un diámetro de 4 mm el cual contiene a los catalizadores en forma de polvo, en la figura 54 se muestran dimensiones de electrodos de grafito. Los catalizadores con los cuales se rellena el hueco central de electrodo consiste en una mezcla de Y_2O_3 / Ni / C; cuyas proporciones se muestran en la tabla 14.

En este método se forman nanotubos de carbono por medio de la vaporización del ánodo generado por la descarga. Los electrodos son dos tubos de grafito alineados de forma vertical, para que entre ambos se genere descarga de arco eléctrico a una presión de 500-600 mbar en una atmósfera inerte de Helio.

La descarga eléctrica es de 50-70 Amperes con un diferencial de potencial de aproximadamente 27-30 volts, creando una temperatura alta entre los dos electrodos de grafito. El reactor funciona con corriente directa (CD) en la descarga, es decir, que la corriente fluye de negativo a positivo, haciendo que el ánodo se erosione, formando un depósito de NEC en el cátodo.

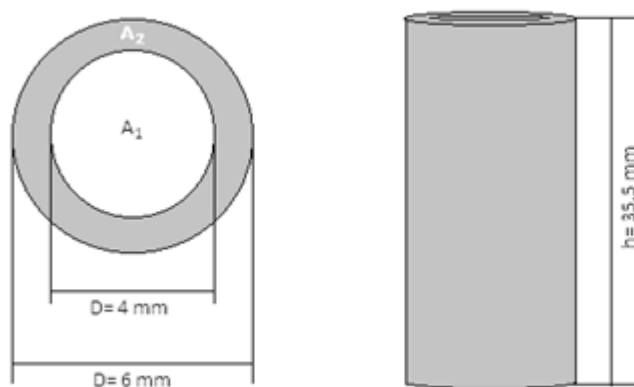


Figura 54 Medidas de electrodo (ánodo) de grafito usados en la síntesis de NEC

Nota: El electrodo tiene una masa de 1.466 gr

Tabla 14 Preparación de electrodos (ánodo) de grafito con catalizadores

Elemento	PM (g/mol)	% Mol	Masa (gr)	Electrodo
Y ₂ O ₃	225.811 6	1	2.2581	0.0552
Ni	58.6934	4.2	2.4651	0.0602
C	12.011	94.8	11.3864	0.2784
		100	16.1096	0.3948

El reactor donde se efectúa la síntesis de las NEC (ver figura 55) en un cilindro de acero inoxidable que consta de dos mirillas de cuarzo, una delantera de 100mm de diámetro y otra trasera de 45 mm, que permiten efectuar estudios de espectroscopia óptica y observar para controlar la distancia entre los dos electrodos, así como controlar el proceso de erosión del ánodo. La longitud del reactor es de 364 mm y un diámetro de 279 mm.

El reactor es de doble pared, que permite circular agua entre paredes para enfriamiento y control de temperatura de la síntesis de NEC, ya que se logran alcanzar temperaturas por encima de los 3000 K.

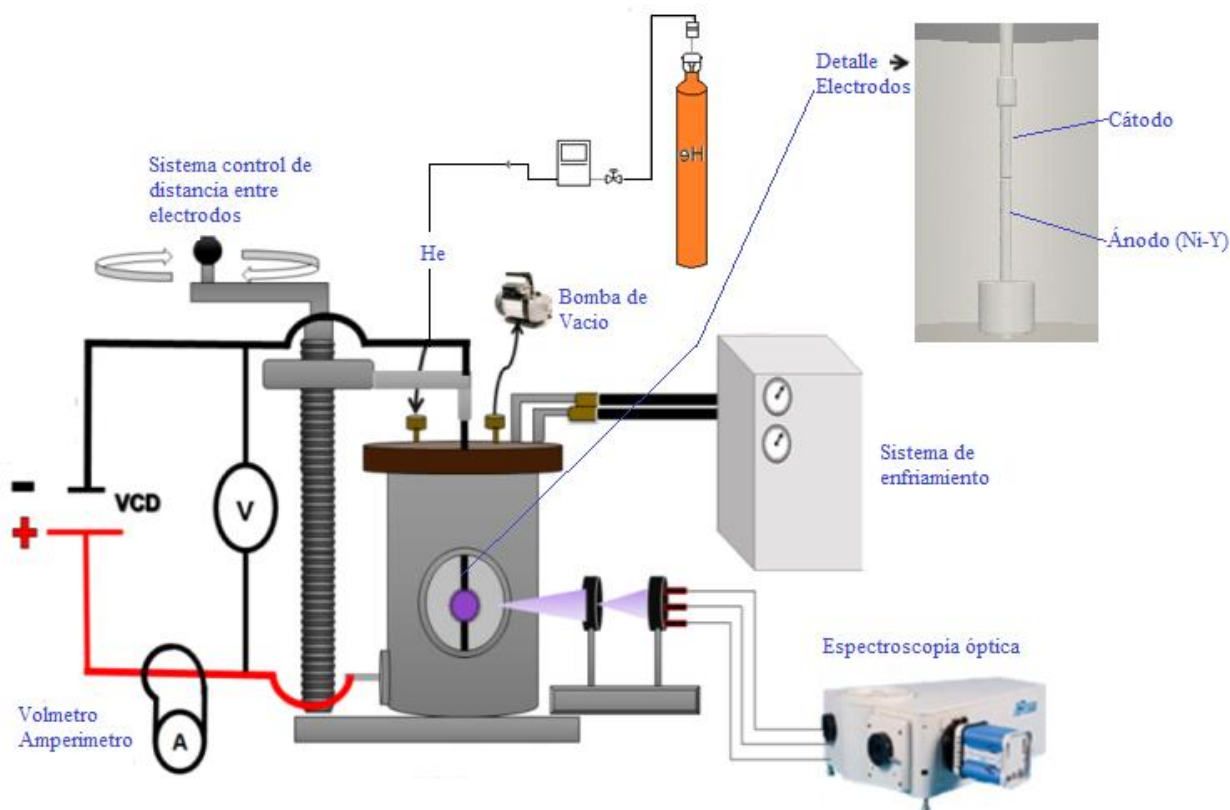


Figura 55 Sistema de síntesis de NEC por descarga de arco eléctrico [Silva-2013].

6.2.2 Caracterización de NEC

Una vez obtenidas las NEC se caracterizaron mediante las técnicas analíticas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y análisis de poro.

6.2.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para esta técnica las NEC se molieron en mortero de ágata, y posteriormente se purificaron con tolueno a la vez que se colocaron en ultrasonido a fin de eliminar la mayor cantidad de carbono amorfo. Finalmente se colocaron sobre un porta muestras cilíndrico metálico para ser recubiertas con oro durante 1 min, de esta manera se fija la muestra al soporte. Posteriormente se introdujo al microscopio electrónico de barrido marca-Jeol JSM 6610 LV y se procedió a su análisis. Las condiciones de operación para las muestras analizadas fueron: modo de alto vacío, alta resolución, con apertura de la lente de 1mm esto es la apertura circular de diámetro centrada en el ápice del filamento; distancia de la cámara 7mm, voltaje de 30 kV, aumento: desde 60,000X hasta 300 000X.

6.2.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Para la caracterización de NEC por esta técnica, la muestra se pulverizó en un mortero de ágata para obtener pequeñas partículas con el espesor adecuado para observar en el microscopio electrónico de transmisión, al polvo obtenido se le agrega alcohol iso-propílico y se coloca en un baño ultrasónico para homogeneizar la muestra.

Se coloca una gota de las NEC preparadas en una rejilla de cobre previamente cubierta con una membrana de carbón, la muestra se deja reposar hasta la evaporación del alcohol a temperatura ambiente, para posteriormente efectuar su análisis.

El equipo utilizado para el análisis de las NEC fue un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol modelo 2010. Las condiciones de operación fueron: vacío de 1×10^{-6} Pa, voltaje de aceleración de 200 kV y longitud de cámara de 120 cm.

Con este tipo de análisis se obtienen imágenes de la estructura interna de la muestra de nanoestructuras de carbono.

6.2.2.3 Análisis de poro y área específica de NEC

Cuando se estudia la adsorción de un gas es importante determinar el área de la superficie del adsorbente ya que regula los procesos de difusión, la capacidad de adsorción y controla la actividad catalítica. Asimismo, un parámetro importante a considerar es el tamaño de poro predominante en el adsorbente, el cual se relaciona directamente con la facilidad que tendrán las moléculas del reactivo de acceso al interior de los poros (Lowell et al., 2004).

El análisis se llevó a cabo con un peso inicial de la muestra de 0.05 g, con secado de muestra de 9 horas, a una temperatura de 200 K, trabajando con una rampa de temperatura de 120°C, usando el nitrógeno como gas de análisis y helio como gas de prueba en el Autosorb iQ ASiQwin, Quantachrome Instrument.

6.3 METODOLOGÍA DE ADSORCIÓN DE GASES EN NEC

El método experimental para la adsorción de gases contaminantes se muestra en la figura 56. El procedimiento para poner en contacto las NEC con gases contaminantes de manera general es:

- a. Se abre el tanque del gas de estudio (óxidos de nitrógeno o dióxido de carbono) y se abre la válvula 1.
- b. Se establece una concentración conocida del gas a ser removido y si se requiere se efectúa dilución con Helio.
- c. El gas llega al analizador de gases HORIBA-PG250 y una vez estabilizada la concentración deseada se registra como concentración inicial.
- d. Posteriormente se cierra la válvula 1 y se abre la válvula 2 para que el gas a tratar pase a través de las nanoestructuras de carbono y se registra la concentración como concentración final; con los datos obtenidos es posible estimar el porcentaje de remoción alcanzada del gas contaminante.
- e. Durante el proceso de adsorción de los gases contaminantes en las NEC se registra el tiempo. A fin de conocer el tiempo de saturación de las NEC.
- f. En la adsorción de NO se empleó un flujo de 0.5 L/min y de 2 L/min de Helio para diluir con el propósito de introducir a la cámara de NEC concentraciones entre 250-350 ppm de NO.
- g. Para el caso de CO₂ se alimentaron 1L/min y 3 L/min de Helio



Figura 56 Sistema de adsorción de gases contaminantes con NEC

6.4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1 Síntesis y caracterización de NEC

Durante la síntesis de nanoestructuras de carbono se logró establecer el plasma manteniendo la descarga durante el tiempo en que se lleva a cabo la erosión del ánodo, sin embargo, la formación de NEC en cada una de las pruebas realizadas no fue constante en cantidad y calidad de NEC.

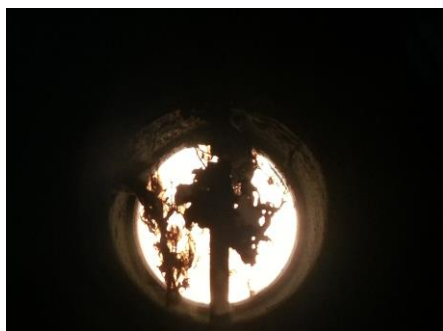
La variación en la síntesis de NEC se puede explicar por la calidad del grafito que se usó para la elaboración de electrodos (Ánodo-Cátodo), ya que en el momento de perforar ánodo para dopar con catalizadores se pudo apreciar que no se tenía una composición heterogénea, ya que se tenían zonas blandas y otras de gran dureza. De igual manera resulta fundamental el control de presión en el reactor para lograr la generación de un plasma que permita formar NEC.

Es de resaltar que resulta de vital importante durante el proceso de síntesis de NEC se pueda tener una alimentación estable de la corriente para generar el arco eléctrico que como se pudo determinar experimentalmente es de 75 A, debido a que una mayor intensidad incrementa la velocidad de erosión del ánodo sin dar tiempo a la organización de las estructuras de carbono, dando por resultado una mayor formación de carbono amorfo (Pacheco, 2003).

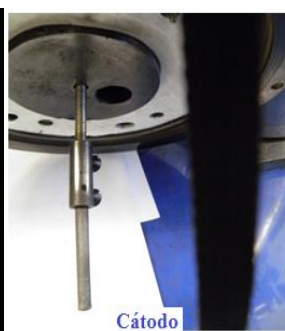
Como se puede apreciar en figura 57, se tuvo la formación de NEC tanto en paredes de reactor como la deposición de estas en el cátodo. Sin embargo, cuando se trabaja ligeramente fuera de las condiciones de los 75 A de síntesis ya mencionadas se ve afectada la cantidad y calidad de NEC obtenidas. Si se efectúa una rápida erosión de ánodo, no se tendrán NEC, ya que los nanotubos crecen por adsorción de C2 y C3 que se van uniendo a las puntas o extremos de los defectos de sus formas hexagonales y de no tenerse el tiempo de contacto no se une el C2 y C3 o se obtienen NEC cortas. De igual manera si no se logran las temperaturas elevadas del plasma (3000 K) no se logra el proceso de evaporación del carbono del grafito y su posterior condensación en forma de NEC.



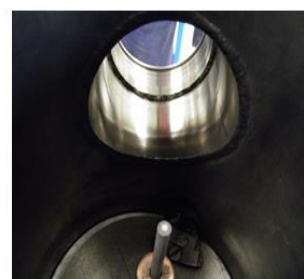
a)



b)



c)



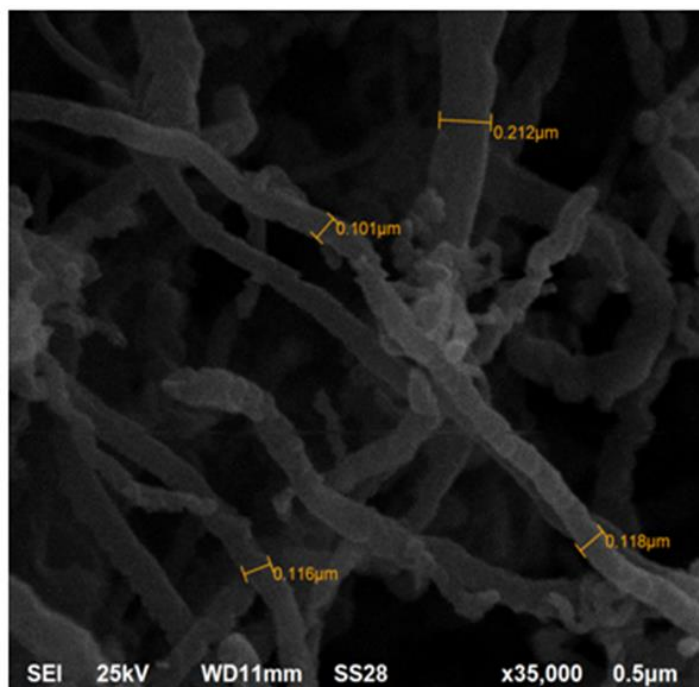
Ánodo (Ni-Y)

Figura 57 a) Formación de NEC en paredes de reactor, b) Adhesión de NEC en cátodo, c) Electrodo de grafito antes de síntesis de NEC

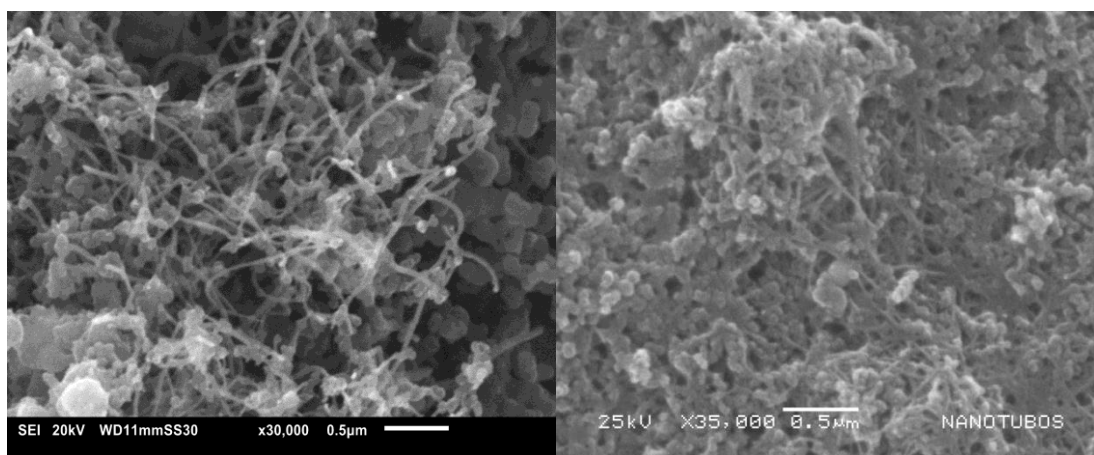
6.4.2 Caracterización de NEC

6.4.2.1 Microscopia electrónica de barrido.

En las micrografías obtenidas del análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) a las muestras obtenidas de la síntesis de NEC se observa la presencia de nanoestructuras de carbono y trazas de carbón amorfo como se puede ver en la figura 58. En la figura 58a se pueden observar NEC con diámetros de 0.1-0.2 μm . En la figura 58b se observa la micrografía correspondiente a NEC purificadas con Tolueno y sonicadas. En la figura 58c se presenta la micrografía de NEC sin purificar, donde se puede observar que la diferencia en ambas figuras es la disminución de carbono amorfo en la muestra purificada.



a)



b)

c)

Figura. 58 Análisis por MEB a) NEC con medición de diámetros, b) NEC purificadas c) NEC sin purificar

6.4.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las micrografías obtenidas mediante TEM se presentan en la figura 59 (a, b y c) donde se observan nanotubos de pared simple SWNT homogéneas con secciones con diámetros que varían entre 1.15nm y 1.42 nm.

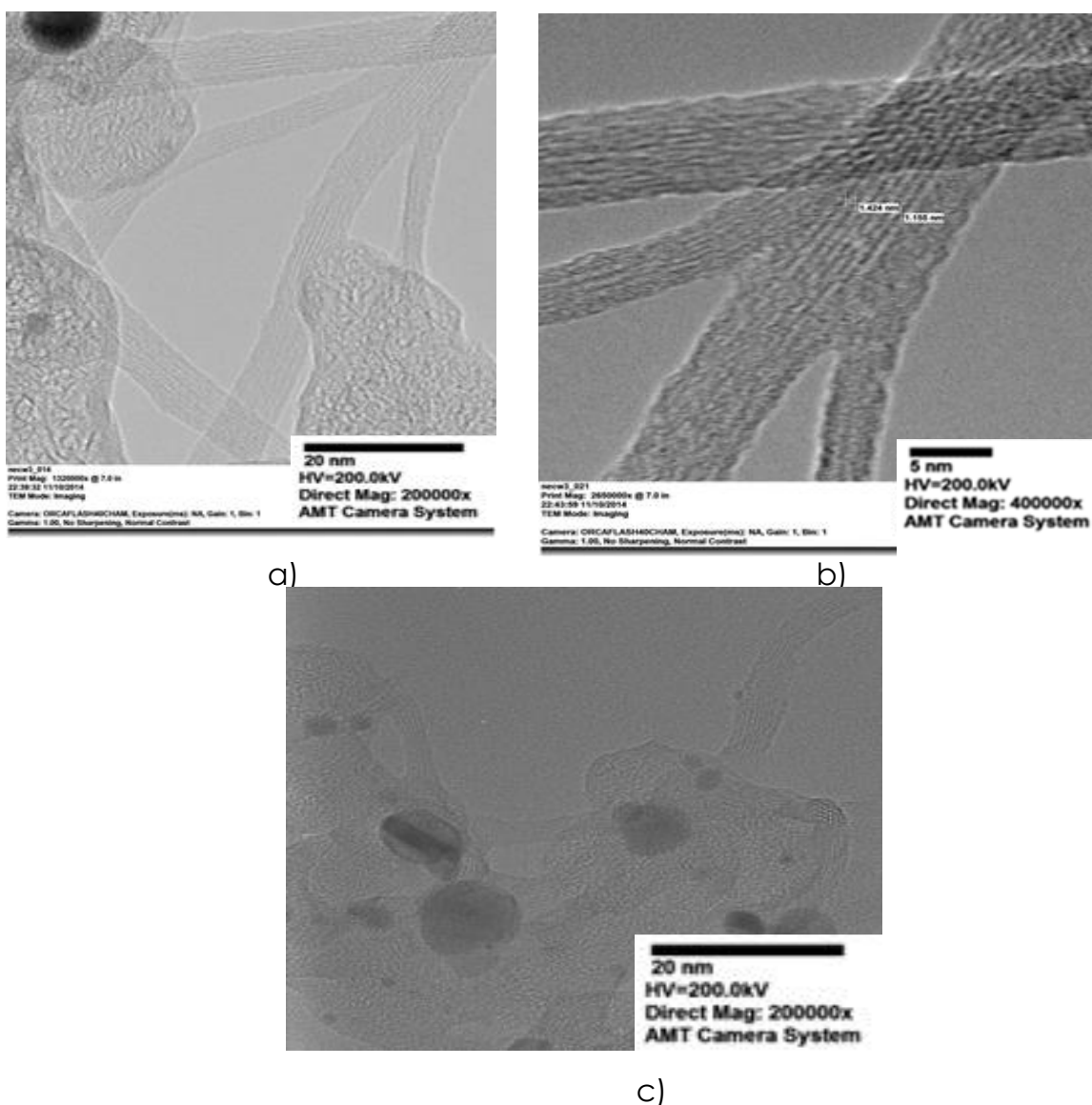


Figura 59 a), b) y c) Análisis de NEC por microscopía electrónica de transmisión TEM

6.4.2.3 Análisis de poro y área superficial

Algunos de los parámetros más importantes de los adsorbentes son tamaño de poro y área superficial. La determinación de dichos parámetros se realizó empleando el equipo Quantachrome Instrument Autosorb iQ ASiQwin y los métodos contenidos en su respectivo software (ASiQwin).

En la figura 60 se presenta la isoterma de adsorción-desorción; para lo cual fueron empleados los modelos de las isotermas de Langmuir y Brunauer, Emmett and Teller (BET). En ambos casos se presentan microporos y un área

característica de nanoestructuras de carbono de cientos de m^2/gr (Leofanti et al., 2011).

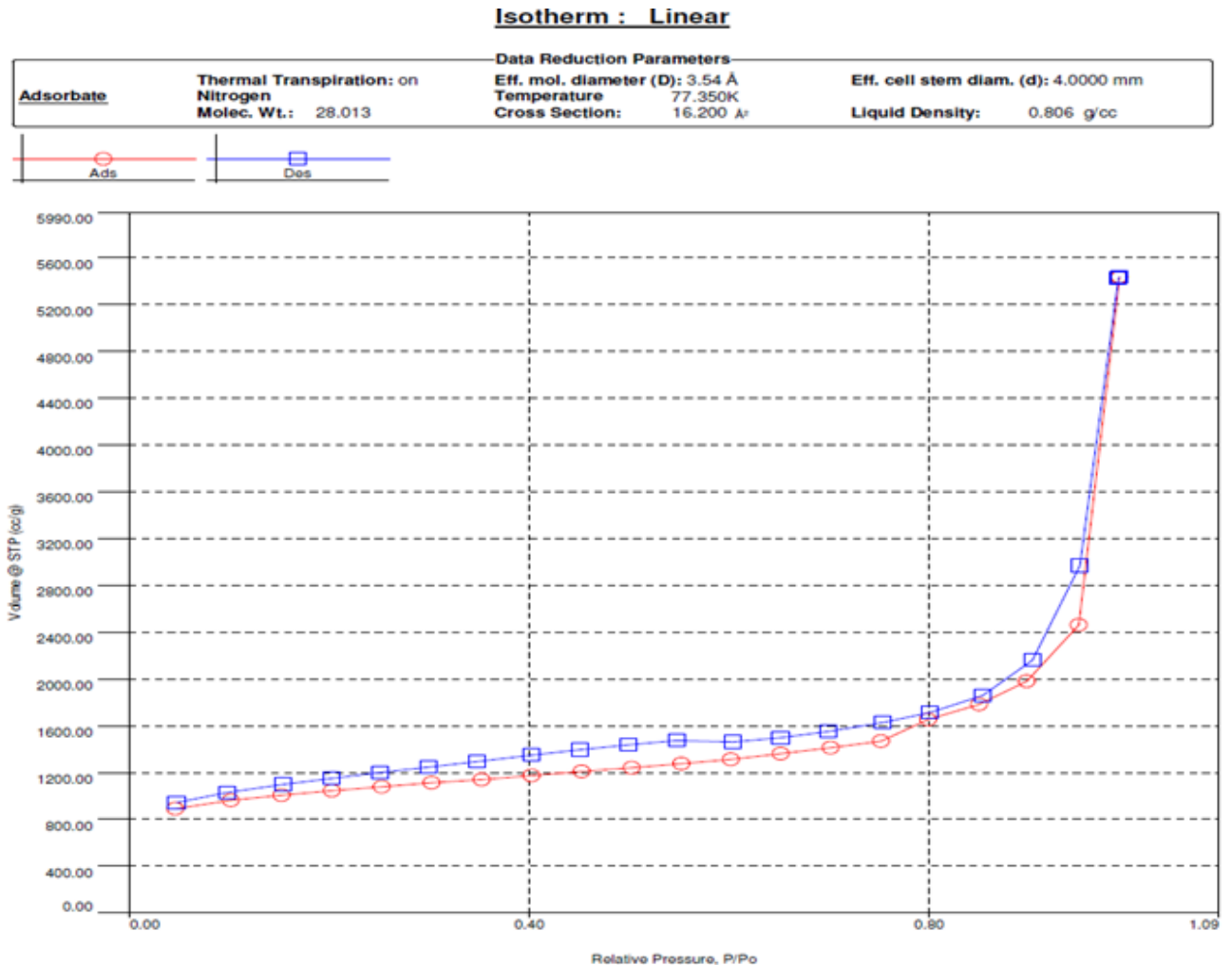


Figura 60 Isotherma de adsorción-desorción

En la figura 60 se presenta la adsorción y desorción de las NEC, características donde se aprecia se tiene una isoterma tipo IV; según clasificación de la IUPAC; lo que nos indica que se tienen material del tipo meso poroso cuyos poros tienen diámetros de 2 a 50 nanómetros (Leofanti et al., 2011).

Para calcular del tamaño de poro y la superficie del área, se analizaron los datos mediante el modelo Langmuir y BET. Encontrándose un área superficial de $1305 m^2/g$, con tamaños de poro entre 2-50 nm.

La teoría de Brunauer, Emmett, y Teller (BET) puede predecir la cantidad de moléculas adsorbidas de un gas(nitrógeno) formando monocapas en torno al sorbato o sólido. Cuando el valor de número de monocapas se multiplica por el valor de área de la sección de la molécula de adsorción (N_2), el resultado es el área de superficie del adsorbente. Mientras que el método de Lagmuir, aplica la ecuación de Lagmuir o isoterma de adsorción y consiste en relacionar la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la presión de un gas o la concentración de un medio que se encuentre encima de la superficie sólida a una temperatura constante. El equipo de Quantachrome Instrument Autosorb iQ ASiQwin que se empleó en este trabajo cuenta con software con estos modelos matemático que determinan el tamaño de poro y la superficie de área que se tiene en el material analizado.

En la tabla 15 se muestra que se obtuvo una mayor área superficial por el modelo de Lagmuir, sin embargo, el método BET indicó que existe mayor factor de correlación para la isoterma de adsorción con este método.

Tabla 15 Comparación método BET -Lagmuir

Modelo para isoterma	Área superficial (m^2/g)	Coefficiente de correlación
BET	200	0.7365
Lagmuir	1305	0.6057

6.4.3 Adsorción de gases contaminantes con NEC

Como se observa en la figura 61 la influencia de las NEC en el proceso de adsorción de contaminantes gaseosos es diferente según el tiempo de contacto con NEC y sobre todo según las condiciones de inmovilización del adsorbente. Los principales factores que afectan la cantidad de gas adsorbido son el área de la superficie, la porosidad del material y las propiedades del gas (adsorbato) (Lowell et al., 2004).

Las NEC son materiales con elevada área superficial y altamente porosos, con respecto a otros materiales como el carbón activado, arcillas y zeolitas, por lo cual los poros son ocupados de inmediato por los gases con menor diámetro cinético, llegando casi de inmediato a la saturación del material sin dejar sitios activos para la adsorción (Harper, 1993).

Tomando en cuenta lo anterior y que el gas empleado en la dilución es el helio, gas con alta afinidad para los microporos y con menor diámetro cinético que el NO y CO₂ (Lowell et al., 2004), una explicación a la baja adsorción de los gases por las NEC es que el helio ocupó los sitios activos antes que estos gases contaminantes.

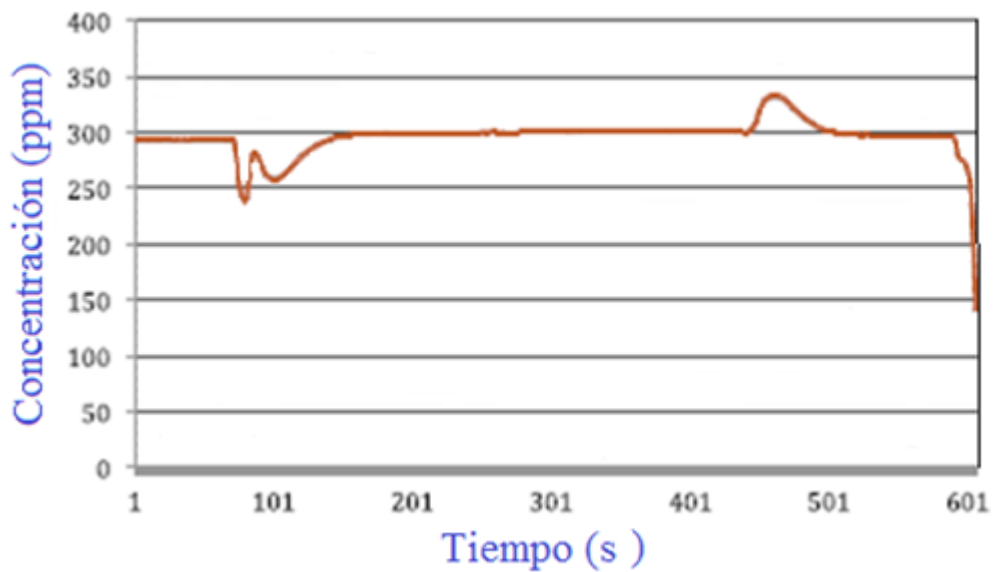
Como se puede observar en gráficos de figura 61 después de los 100 segundos existe una adsorción de 23.5% de NO y en la figura 62 que muestra dos pruebas de adsorción de CO₂, se puede observar prácticamente el mismo comportamiento, con una remoción del 70% de CO₂, por corto tiempo, de 2 min aproximadamente.

Después de la adsorción se satura el filtro dado que no existe una adecuada interacción entre contaminantes y NEC, en gran medida por la dispersión u aglomeración de los nanotubos. O bien como se mencionaba los sitios activos de las NEC son ocupados por el helio, gas en el cual se diluyen los contaminantes (Estrada, 2010).

Debido a la baja adsorción de gases contaminantes, se efectuaron pruebas donde las NEC se inmovilizaron en alginato de sodio en forma de perlas, las cuales fueron sometidas a pruebas de adsorción con NO. De igual manera, las NEC empleadas para este proceso fueron purificadas eliminando la mayor cantidad de carbono amorfo. En el caso de las perlas hechas de NEC y alginato de sodio se emplearon secas y húmedas en proceso de sorción de NO.

Cabe mencionar que la inmovilización de NEC con alginato de sodio fue utilizando la técnica de esterificación; la cual consiste en dar forma esférica a las NEC donde se forma una fina capa exterior con apariencia de gelatina que se da por la reacción de alginato de sodio (actúa como espesante, gelificante natural y emulsificante) y por otro lado con una solución rica en calcio, que permite formar una especie de malla que da soporte y da forma esférica a las NEC. Esto se efectuó buscando la inmovilización de las NEC al momento de poner en contacto con gases contaminantes; sin que estas se dispersen o aglomeren, y con el propósito de incrementar el tiempo de contacto de las NEC con los gases contaminantes.

Adsorción de NO en NEC-1



Adsorción de NO en NEC-2

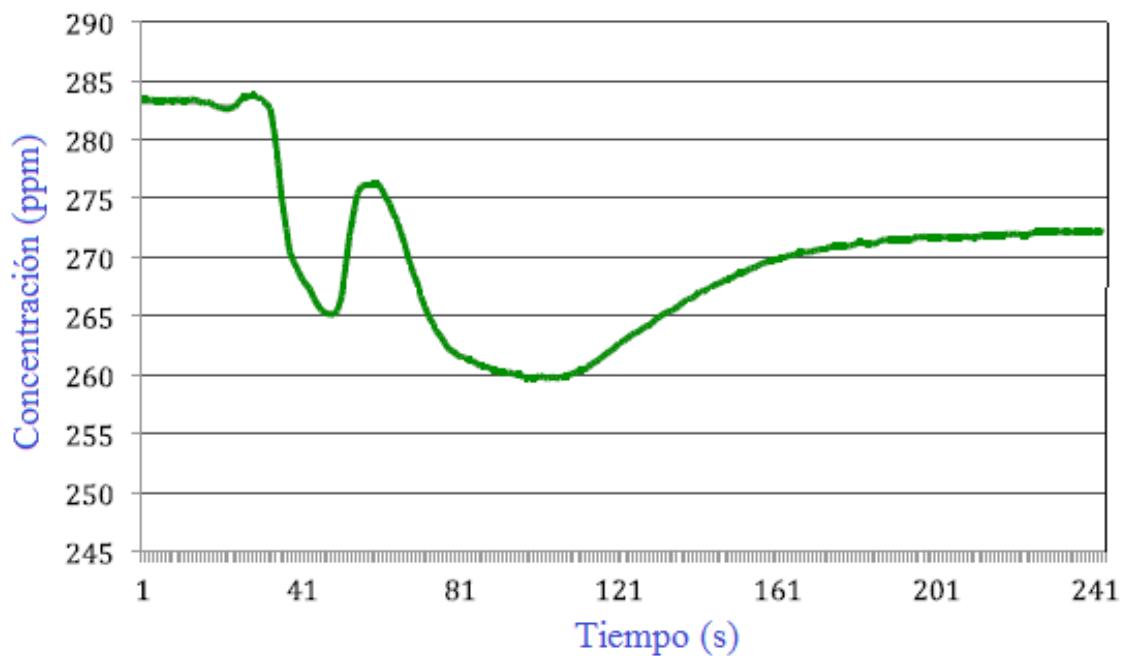
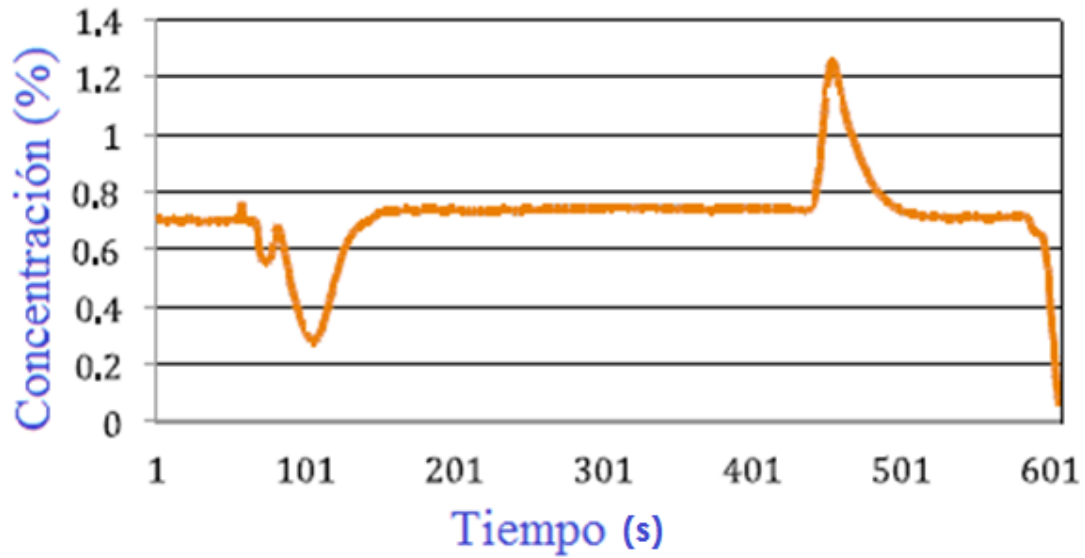


Figura 61 Pruebas de adsorción de NO

Adsorción de CO₂ en NEC-1



Adsorción de CO₂ en NEC-2

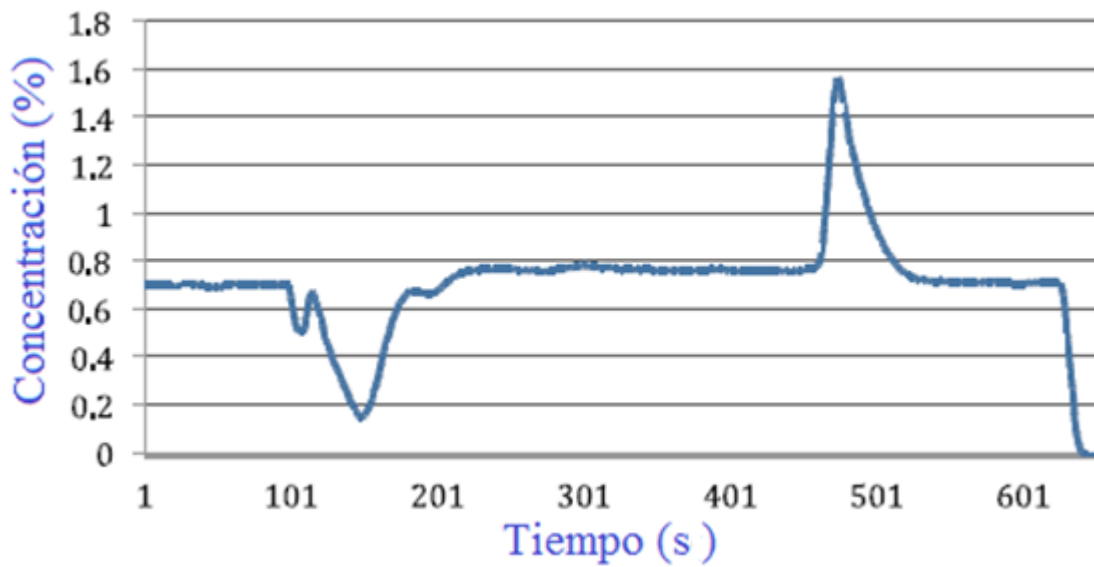


Figura 62 Pruebas de adsorción de CO₂

En la tabla 16 se presentan los resultados de dichas pruebas, donde las NEC sintetizadas tal como se obtuvieron sin ser sometidas a procesos de purificación o funcionalización fueron usadas; así como las inmovilizadas con alginato de sodio para remover NO.

En la figura 63 se aprecia el porcentaje de adsorción de NO y el tiempo en que las NEC se saturan con el NO. Se puede observar que las NEC en forma de perla y secas no presentan gran adsorción de NO entre 10-16%; aunque se incrementó el tiempo de adsorción a más de 2 minutos; con respecto a las pruebas efectuadas con NEC directas.

Tabla 16 Adsorción de NO en polvo de NEC y con NEC en forma de perlas aglutinadas con alginato de sodio

Gas tratado	C inicial (ppm)	C final (ppm)	% Adsorción	Tiempo (min)
NO NEC sin purificar en polvo	256	217	15	2.16
	362	270	25.4	2
	400	280	30	2.5
	300	240	20	3.5
NO (perla NEC + alginato de sodio secas)	179	150	16	3
	200	176	12	3.5
	155	138.5	10.6	4
	250	200	18	4
NO (perlas NEC + alginato de sodio húmedas)	359	198	44	4
	370	240.5	35	5
	246	147.6	40	4.5
	266	164.9	38	6

Las perlas de NEC húmedas, presentan mayor adsorción de NO (35-40%); esto pudiera deberse a que el NO con el H₂O que contienen las perlas de NEC dando lugar a la reacción entre NO + H₂O y formar HNO₃; considerando la alta solubilidad de los NO_x en agua (Ammann et al., 1998), incrementándose considerablemente la remoción de NO, sin embargo, se tendrían que efectuar más estudios para determinar el mecanismo de sorción de NO en nanotubos de carbono de pared simple.

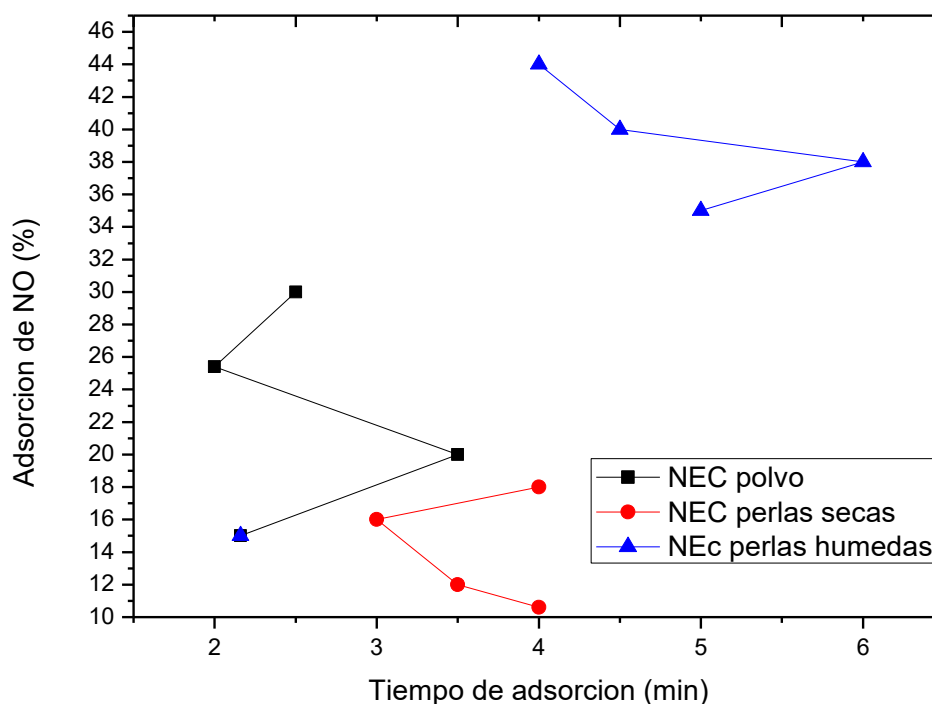


Figura 63 Adsorción de NO en diferentes presentaciones de NEC

Diversos trabajos experimentales y modelaciones han demostrado que los nanotubos de carbono pueden actuar rápidamente sobre los NO_x, incluso se trabaja para emplear nanotubos de carbono de pared simple como sondas sensibles a tales gases (Valentini et al., 2003), (Goldoni et al., 2003), (Ueda et al., 2008), (Shendin et al., 2007), (Helbling et al., 2008), (Bai et al., 2007).

Aún no se conoce o comprende completamente el mecanismo de sorción de las NEC. Pero se destaca la sensibilidad de las NEC a los NO_x, en condiciones de temperatura ambiente se sugiere que debe existir algún

tipo de quimisorción; las cuales se dan más por reacciones con impurezas de NEC o por reacciones con los residuos de catalizadores de la síntesis de NEC que por las propias NEC [Bai-2007, Wehling-2008].

En la referencia (Larciprete et al., 2007) se sugiere que sólo con nanotubos de carbono altamente purificados y a bajas temperaturas (200 K) se puede adsorber NO_2 .

En el trabajo de (Jiayu et al., 2009) se encontró que, en presencia de un solo gas de los NO_x con nanotubos de carbono, existe fisorción, pero cuando existe más de una molécula de NO_x , existe quimisorción débil. Este mismo autor sugiere que debe existir un equilibrio geométrico entre NEC- NO_x para que exista el proceso de fisorción, en la figura 64 se muestra modelación de geometrías en equilibrio de cada molécula de NO_x con nanotubos de carbono de pared simple donde se da la fisorción de contaminantes conforme propone Jiayu. Esto nos puede explicar la baja remoción de NO básicamente porque si no se tiene un equilibrio geométrico de tamaño de diámetros y forma geométrica entre NO, He y NEC simplemente existe un paso directo del gas contaminante sin que exista alguna interacción con las NEC.

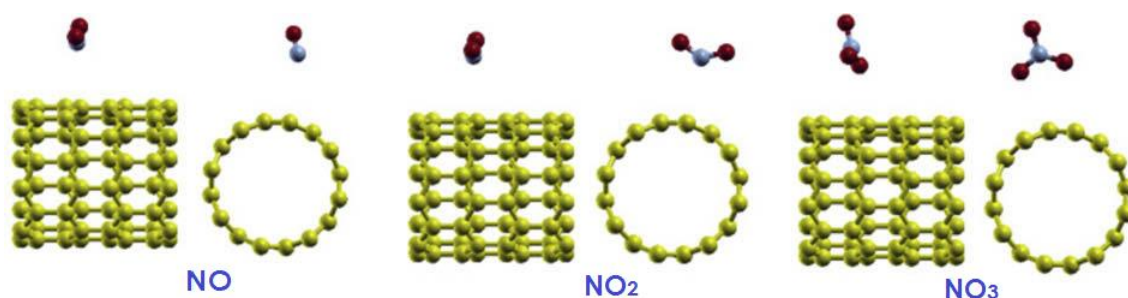


Figura 64 Modelación de geometría en equilibrio de moléculas de NO_x con NTC, [Jiayu-2009]

En el trabajo de modelación de (El-Barbary et al., 2014), se demostró que la adsorción de CO, CO_2 y NO en nanotubos de carbono depende en gran medida de la quiralidades y diámetros de los nanotubos de carbono de pared simple, donde el carácter electrónico de los NTC no se ve afectada por la adsorción de CO y CO_2 mientras que es fuertemente afectado por el NO y NO_2 . Dicho autor encontró que los nanotubos de carbono en zig-zag son más eficientes como sensores de gas que la forma geometría del sillón de nanotubos de carbono, especialmente para la detección de moléculas de NO y NO_2 gas. Destacando que los átomos de carbono se enroscan de forma paralela al eje del tubo de NEC

obteniéndose una configuración que se conoce como en zig-zag y en el caso contrario donde los átomos de carbono se unen en forma perpendicular al eje del tubo de NEC, se obtiene una configuración llamada armchair.

6.5 Conclusiones

En conclusión, para mejorar la eficiencia de remoción de gases contaminantes con NEC, se debe efectuar una mayor investigación considerando condiciones de proceso de sorción como temperaturas y pureza de NEC, así como su quiralidad y equilibrio geométrico con respecto al gas a sorber, sin embargo, no se tiene contemplado para los objetivos de este trabajo.

Es de resaltar que se tiene una adsorción de CO_2 , entre 25-30%, algo importante considerando los esfuerzos que hoy día se realizan para reducir o capturar este gas de efecto invernadero.

Sin embargo, los tiempos de contacto antes de la saturación son muy bajos dado que tampoco se tiene un conocimiento profundo para poder mejorar el proceso de contacto entre NEC - CO_2 a fin de lograr una mayor remoción e incrementar los tiempos de sorción; previos a la saturación de las NEC con el CO_2 .

De las micrografías obtenidas por TEM se puede apreciar que se tiene una alta presencia de carbono amorfo, pero también de nanotubos de carbono de pared simple SWNT. Es de resaltar que con el análisis de poro se pudo determinar que se cuenta con un material con una alta área superficial para poder usar como adsorbente ya que esta fue de 1305 m^2/g . Sin embargo, se debe conocer aún el mecanismo de sorción de las NEC con el NO y CO_2 , así como las condiciones a las cuales se puede mejorar el proceso.

La cantidad de NEC varía entre prueba y prueba esto se debe a la calidad del grafito, al preparar electrodos de grafito se pudo detectar que la calidad no es uniforme, ya que algunos presentan impurezas, lo que hace que tengan una mayor o menor dureza, lo que afecta el proceso de erosión en el momento de síntesis de NEC. Se tienen mejores resultados con grafito de alta densidad, ya que se logran obtener mayores cantidades de NEC.

Sin embargo es de destacar que pese a tener un área superficial de 1305 m^2/g en las NEC sin purificar, no se logró una considerable adsorción de los

gases contaminantes (NO y CO₂), en gran medida porque las NEC se aglomeran y permiten el paso del gas a tratar sin entrar en contacto con NEC o no existe tiempo de contacto suficiente para que se dé un proceso de fisisorción o quimisorción en la superficie de las NEC. O bien como lo reportan diversos autores se debe tener cierto equilibrio geométrico entre la estructura del gas a sorber y la quiralidad del nanotubos de carbono.

6.6 REFERENCIAS

(Ammann et al.,1998) Ammann M., Kalberer M., Jost D.T., Tobler L., Rössler E., Piguet D., Gâggeler H.W., and Baltensperger U.,1998. Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses. *Nature*. 395, pp. 157-160

(Blackman et al.,2006) J. M. Blackman, J. W. Patrick, A. Arenillas, W. Shi, and C. E. Snape, 2006. Activation of carbon nanofibres for hydrogen storage *Carbon*, vol. 44, no. 8, pp. 1376–1385.

(Bai et al.,2007) L. Bai, Z. Zhou, 2007.*Carbon* 45, 2105.

(El-Barbary et al.,2014) A. EL-Barbary, Kh. M. Eid, M. A. Kamel, H. M. Osman, G. H. G. H. Ismail,2014. Effect of Tubular Chiralities and Diameters of Single Carbon Nanotubes on Gas Sensing Behavior: A DFT Analysis, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, DOI 10.4236.

(García,2011) García Estrada R., 2011, Síntesis de nanoestructuras de carbono y estudio de sus propiedades de adsorción de NO_x, SO₂ y CO₂, Tesis de Licenciatura: Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Toluca, 25–42.

(Goldoni et al.,2003) A. Goldoni, R. Larciprete, L. Petaccia, S. Lizzit, *J. Am. Chem. Soc.* 125,11329.

(Harper,1993) Harper M., 1993. Methods of Characterizing Sorbents for Air Sampling Purposes, *Proc. IVth Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption*. Kyoto, 267–274.

([Helbling et al.,2008) T. Helbling, R. Pohle, L. Durrer, C. Stampfer, C. Roman, A. Jungen, M. Fleischer, C. Hierold, 2008. *Sensors Actuat. B* 132, 491.

(Hsieh et al.,2003) Hsieh C. T., Chen J.M., Kuo R., R, Huang Y. H., 2003. Formation and field emission properties of carbon nanofibers by a simplified thermal growth, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol. 5, No. 5, 459–463.

(Jiayu et al.,2009) Jiayu Dai a, Paolo Giannozzi b,c, Jianmin Yuan; 2009.Adsorption of pairs of NO_x molecules on single-walled carbon nanotubes and formation of NO + NO₃ from NO₂, *Surface Science* 603 3234–3238.

(Larciprete et al.,2007) R. Larciprete ,L. Petaccia , S. Lizzit , and A. Goldoni, 2007.The Role of Metal Contact in the Sensitivity of Single-Walled Carbon Nanotubes to NO₂CNR, J. Phys. Chem. C, 111 (33), pp 12169–12174, DOI: 10.1021/jp067673.

(Lee et al.,2005) Lee J. Y., Lee H. L., Kim S., 2005. A Study on Hydrogen desorption properties of Multiwall Carbon Nanotubes, Materials Science Forum, 475–479.

(Leofanti et al.,1998) G. Leofantia, M. Padovanb, G. Tozzolac, B. Venturellic, 2008. Surface area and pore texture of catalysts, Catalysis Today 41 (1998) 207-219

(Liu et al.,1999) C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus, 1999. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. Science, 286(5442):1127- 1129.

(Lowell et al.,2004) Lowell S., Shields E. J., Thoms A. M., Thommes M., 2004. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Particle Technology series, Springer, 7–92.

(Pacheco, 2003) M. Pacheco, 2003. Synthèse de nanotubes de carbone par arc électrique, Tesis Doctorado, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

(Shendin et al.,2007) F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov,2007. Nat. Mater. 6 ,652.

(Ueda et al.,2008) T. Ueda, M.M.H. Bhuiyan, H. Norimatsu, S. Katsuki, T. Ikegami, F. Mitsugi, 2008. Physica E 40, 2272.

(Valentini et al.,2003) L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, S. Santucci, 2003.Appl. Phys. Lett. 82, 961.

(Wehling et al.,2008) T.O. Wehling, K.S. Noveselov, S.V. Morozov, E.E. Vdovin, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, A.I. Lichtenstein,2008. Nano Lett. 8 ,173.

CAPÍTULO VII TRATAMIENTO DE EMISIONES CONTAMINANTES DE MOTOR HONDA



7.1 PRECEDENTES

En México, al igual que en la gran mayoría de ciudades del mundo, el problema de la contaminación atmosférica, es cada día más crítico con graves repercusiones en la salud, flora y fauna.

El aporte de las emisiones de los automóviles en México en relación a las emisiones totales a nivel nacional es significativo. De acuerdo con el primer Inventario Nacional de Emisiones de México, 1999, los vehículos automotores contribuyeron con el 31% de las emisiones de óxidos de nitrógeno, 62% de monóxido de carbono y 22% de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles. Asimismo, son una fuente importante de emisión de partículas cuyo impacto en la salud es grave (SMA D.F, 2006).

Por eso es importante poder desarrollar un sistema de control que permita reducir y/o controlar las emisiones de contaminantes atmosféricos de las fuentes móviles. El proyecto aquí descrito usa el plasma frío que se genera por una descarga en reactor de barrera dieléctrica (DBD) para generar radicales libres en el tratamiento de gases emitidos por automotores.

El sistema que hasta el momento ha sido utilizado con mayor frecuencia para el tratamiento de gases de escape en un vehículo con motores a gasolina, es el convertidor catalítico de dos o tres vías [Theodore-1994], sin embargo, las normativas de emisiones más estrictas han obligado a explorar otros sistemas como el aquí propuesto.

7.2 METODOLOGÍA

Previo a las pruebas se llevó a cabo la caracterización de emisiones del motor a fin de conocer los flujos y concentraciones de las emisiones, variando básicamente las revoluciones por minuto. A fin de conocer el comportamiento de la operación del motor y las emisiones con la variación de las revoluciones, como se puede ver en capítulo III. En la tabla 17, se presentan las características de motor empleado para este estudio, bajo diferentes parámetros de funcionamiento.

Los experimentos se realizaron tratando de simular el funcionamiento del motor como si estuviese montado sobre un banco dinamométrico (Twigg, 2007). La adecuación del montaje para la experimentación está compuesta por dos salas, la sala de pruebas (donde se encuentra el motor) y la sala de control (donde está el reactor de plasma y el equipo de medición).

Tabla 17 Especificaciones de motor HONDA

ESPECIFICACIÓN	VALOR
Tipo de Motor	4 tiempos / refrigerado por aire / válvulas a la cabeza (OHV)
Diámetro por Carrera	68 mm x 45 mm
Cilindrada	196 cm ³
Potencia Neta al Eje	4,1 KW (5,5 HP) @ 3600 rpm
Torque Neto	12,4 Nm (1,26 Kgm) @ 2500 rpm
Rotación del Eje (PTO)	Anti horario (del lado del PTO)
Relación de compresión	8,5:1
Carburador	Horizontal a mariposa
Sistema de ignición	Transistorizado
Sistema de Arranque	Manual con retráctil
Sistema de Filtrado	Doble elemento
Capacidad de Combustible	3,1 L

La figura 66 muestra el reactor de plasma que fue usado durante el proceso de tratamiento de los gases del escape. El reactor empleado en estas pruebas fue con el que se obtuvo mayor eficiencia energética y degradación de NO, que se presentó en sección IV, que fue el de cuarzo empacado el cual está constituido por la pared dieléctrica está hecha de cuarzo 212 mm de longitud, 26,6 mm de diámetro exterior, y 1 mm de espesor. Las perlas de vidrio actúan como dieléctricos internos son de aproximadamente 1 mm de diámetro. El electrodo exterior es una malla de acero inoxidable de 152 mm de largo.

Para el tratamiento se tomaron varias muestras de la emisión de gases en el tubo de escape, antes y después del reactor. De igual manera se controla la frecuencia y voltaje aplicado al reactor con el propósito de mantener el plasma y el tratamiento de los gases; como se muestra en la Figura 65.

Durante el proceso de degradación; se efectúa el análisis y/o caracterización de los gases a la salida del reactor con el analizador de gases Horiba PG-250; de igual manera se efectuó un conteo de material particulado con el contador de partículas Fluke 983. En la tabla 18 se muestran especificaciones de los equipos empleados para evaluaciones de pruebas experimentales.

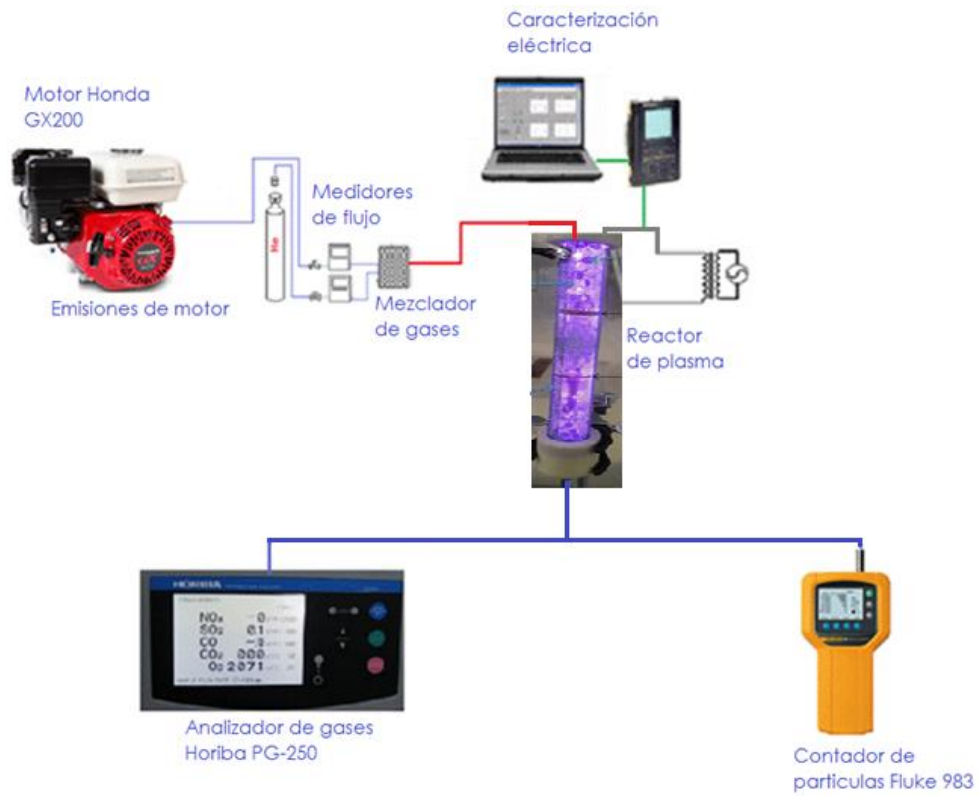


Figura 65 Sistema experimental para la degradación de emisiones de motor de combustión interna en reactor 2DBD empacado

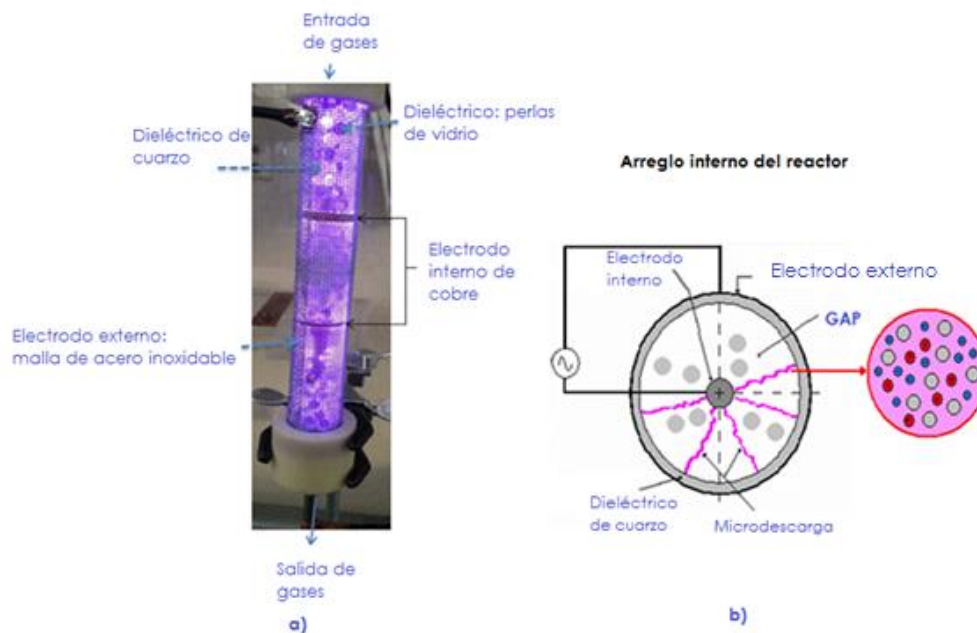


Figura 66 Reactor 2DBD a) Reactor durante tratamiento, b) Arreglo interno de reactor 2DBD

Cabe destacar que para instalar el reactor con empaque al escape de un automóvil se puede presentar el efecto de la contrapresión, con lo cual se puede tener una caída de presión en la salida, de los gases variando con ello los flujos y generando una especie de tapón que evite la salida de los gases de escape particularmente en un flujo elevado. Sin embargo, el estudio de este fenómeno está más allá del alcance del presente trabajo.

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se efectuaron pruebas individuales siguiendo el mismo procedimiento; buscando mantener constantes las variables que fueron las rpm y condiciones de motor. La Figura 67 muestra la degradación de NO_x a diferentes velocidades de rotación. En la misma figura se muestran el error en mediciones que fue de 5%, junto con sus respectivos intervalos de confianza que fue del 95%; donde el error de cálculo con el porcentaje de desviación respecto al valor medio.

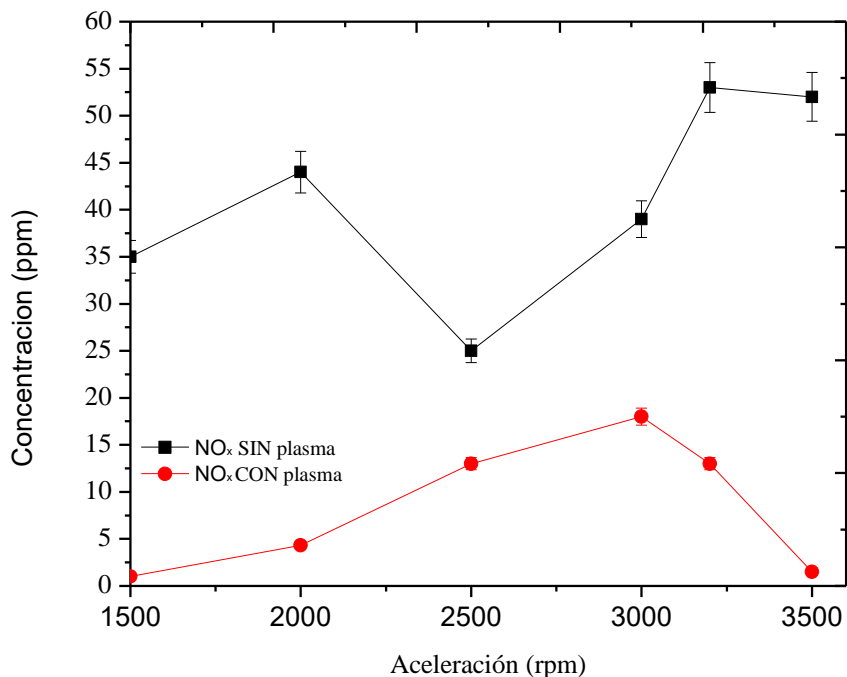


Figura 67 Degradación de NO_x a diferentes revoluciones

En la figura 67 se puede observar que la degradación de óxidos de nitrógeno a la salida del escape y probado a diferentes revoluciones del motor tiene un porcentaje de degradación de 97.14% a 1500 rpm, de 90.90

% a 2000 rpm, 48% a 2500 rpm, 53.84% a 3000 rpm, 75.47% a 3200 rpm y 92.3 % a 3500rpm. Como se puede observar existe un comportamiento muy errático tanto en las emisiones como en la degradación, en gran medida por que no se trabajó en un motor no automatizado que permitiera controlar las variables de operación del mismo; como es la correcta carburación y mayor control en el cambio de las revoluciones por minuto del motor; y en gran medida porque no se trabajó sobre un dinamómetro.

En la figura 68 se muestran las mediciones del tratamiento del CO₂ a diferentes revoluciones por minuto, donde se pueden observar que la degradación de los gases de escape en la composición de Dióxido de Carbono, probado a diferentes revoluciones del motor tiene un porcentaje de degradación de 78.43% a 1500 rpm, de 3.57 % a 2000 rpm, 0.26% a 2500 rpm, 0.34% a 3000 rpm, 1.47% a 3200 rpm y 73.67 % a 3500rpm.

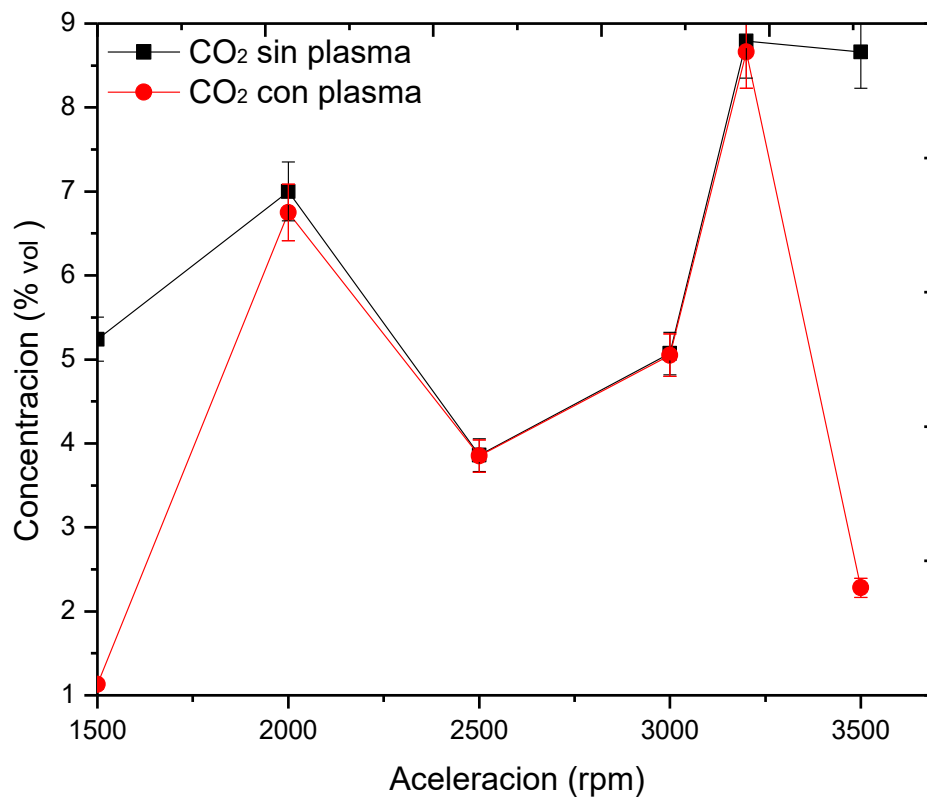


Figura 68 Degradación de CO₂ a diferentes revoluciones

Se observa que la degradación de CO₂ es casi nula en los intervalos medios de velocidad de giro del motor y sigue existiendo un mayor

porcentaje de degradación a bajas y altas revoluciones de Dióxido de Carbono.

En la figura 69 se presentan el tratamiento con y sin plasma de las emisiones de CO, donde se puede observar que la degradación de los gases de escape en la composición de monóxido de carbono, probado a diferentes revoluciones tiene un porcentaje de degradación de 3.57% a 1500 rpm, de 0.39 % a 2000 rpm, 0.42% a 2500 rpm, 1.51% a 3000 rpm, 1.29% a 3200 rpm y 26.37 % a 3500rpm. Se aprecia una mayor degradación de CO a 3500 rpm.

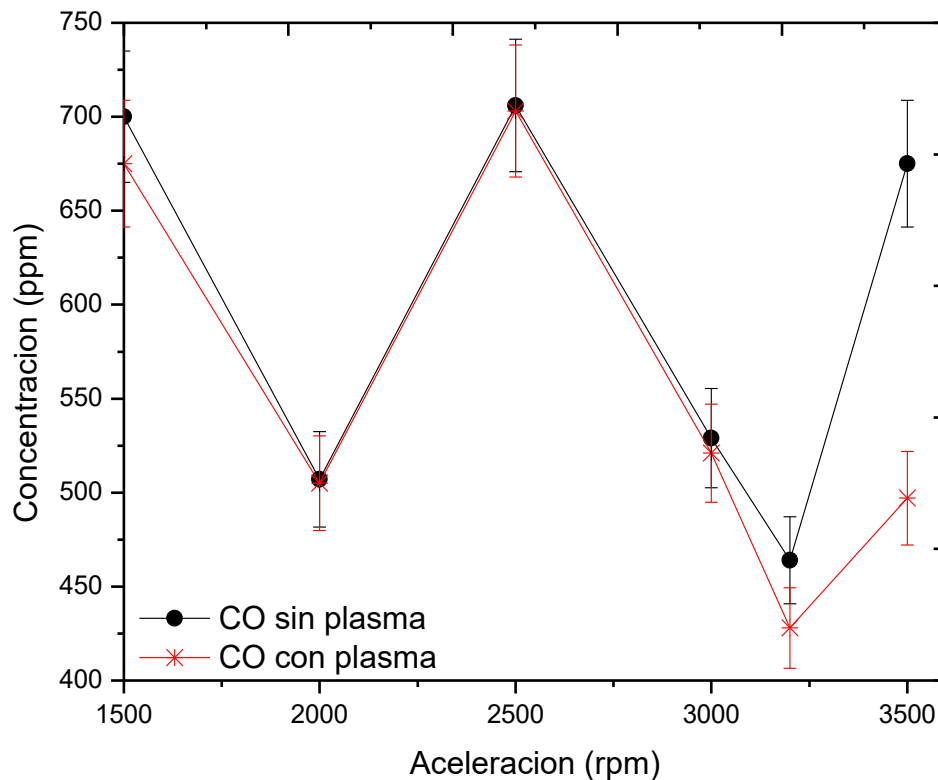


Figura 69 Degradación de CO a diferentes revoluciones

A baja velocidad de rotación, la composición de la humedad en el escape del motor es suficiente (5% de humedad relativa) para aumentar la producción de radicales energéticos ($\bullet\text{OH}$) que favorecen la degradación del CO_2 . A partir de las simulaciones realizadas en trabajos anteriores (Pacheco et al., 2007) en el LAP, se demostró que el tratamiento del CO_2 está fuertemente influenciado por la presencia de agua ya que

favorece la formación de iones $\cdot\text{OH}$, lo cuales reaccionan con el CO_2 para formar el ácido fórmico en su mayoría, y ácido carbónico. Sin embargo, cuando se tiene un exceso de humedad (arriba del 5%; al momento de realizar pruebas se tenía una humedad relativa de 85%) la cual interfiere con la descarga del plasma e incluso llega a extinguirla, dado que se requiere mayor energía para la ionización del vapor de agua presente en el sistema. Por lo tanto, se recomienda una trampa de humedad que permita controlar la presencia de agua a la salida de escape del automóvil.

Cabe destacar que en promedio se tuvo un consumo de energía entre 20 y 47 Watts lo cual es aceptable ya que en un momento dado se busca que la alimentación de energía provenga de la batería del mismo automóvil, sin que se comprometa su funcionamiento como es el consumo de energía en el arranque del motor, para el funcionamiento de sensores, radio, aire acondicionado, vidrio eléctricos, computadora, etc., y según (Gómez, 2014) se tienen un excedente de 100 watts sin que se afecta el funcionamiento propio del automóvil.

Las figuras 67, 68 y 69 muestran que a regímenes intermedios (entre 2000 y 3200 rpm), la eficiencia en la eliminación NO_x , CO_2 y CO son reducidas. Este hecho se debe al efecto físico de la acumulación de agua en el reactor de plasma; agua líquida que disminuye el volumen de plasma afectando la eficiencia en la degradación de contaminantes. Destacando que en todo proceso de combustión u oxidación de un combustible en presencia de comburente (oxígeno) se forma dióxido de carbono y agua. Por lo que el agua procedente del proceso de combustión del motor y que sale por escape en forma de vapor afecta el funcionamiento del plasma.

Las emisiones de NO_x , CO_2 y CO son inestables (Figuras 67, 68 y 69), esto se debe a la caída de presión (Pesansky et al., 2009) provocada por las perlas de vidrio que rellenaban el reactor de plasma. Cuando en el escape del motor se tiene algo que obstruya la salida de gases provoca que los gases que tratan de salir no logren salir todos los gases ya que pierden presión por lo una parte puede retornar a la cámara de combustión, generando sacudidas, ralenti brusco (mínimo de rpm para funcionamiento del automóvil) o potencia deficiente.

En la figura 70 se muestra el tratamiento de material particulado, con el plasma el cual se efectuó a 1500 rpm, ya que en esta velocidad se podía

estabilizar mejor el funcionamiento del motor para poder cuantificar el MP con y sin tratamiento.

El análisis de degradación de material particulado se efectuó en función del tamaño de partículas de 0.5µm-10µm, se obtuvo también un porcentaje de degradación considerable para material de 1 micra con el 66% de remoción y de 85% para material de 2 micras.

En la figura 70 se puede apreciar que existe una mayor degradación de material particulado de tamaño de 1 y 2 micras. Esto pudiera ser por las condiciones experimentales donde la concentración de $O\bullet$ y O_3 son mayores y estas especies químicas son muy reactivas con el material carbonoso ya que oxidan el C a CO_2 (Okubo et al., 2008).

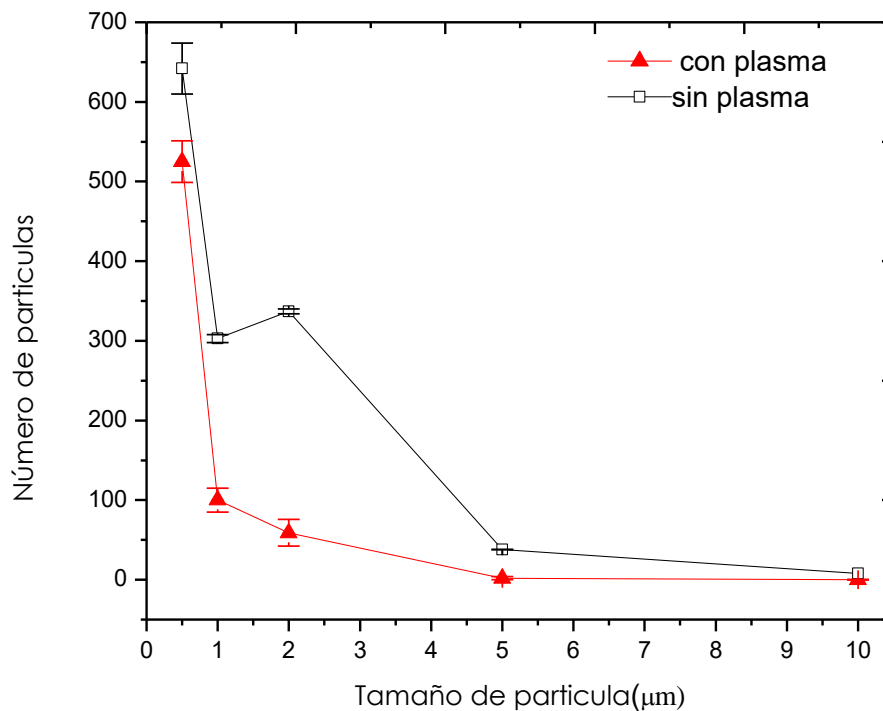


Figura 70 Tratamiento de material particulado a 1500 rpm

Con los resultados obtenidos se puede determinar que, de acuerdo a los estudios y simulaciones realizadas, el mayor efecto en cuanto a degradación se obtiene con respecto al PM y NO_x .

Cabe resaltar que no se puede efectuar una comparación confiable con respecto a la norma oficial mexicana NOM-041-SEMARNAT-2015, que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, oxígeno, óxido de nitrógeno, límites mínimos y máximos de dilución, así como el valor de lambda provenientes de vehículos de pasajeros en circulación que usan gasolina como combustible, en función del año-modelo y los resultados obtenidos en las pruebas efectuadas con el sistema propuesto en este trabajo; dado que el motor usado para probar el sistema anticontaminante con plasma frío se probó en motor de 196 cm³ de cilindrada y de 5.5 HP, que es motor muy pequeño comparado con lo establecido en la norma .

Primordialmente debido a que las condiciones de operación del motor usado para pruebas experimentales fueron a las mínimas y máximas rpm a las cuales podía funcionar el motor, (1500-3500 rpm); mientras que en todas las verificaciones vehiculares según establece la NOM-041-SEMARNAT-2015 son a 2500 rpm \pm 250 rpm. De igual manera en las pruebas con el dispositivo propuesto en este trabajo no existió una dilución de gases emitidos; y en dicha norma se establece un factor de dilución de los contaminantes CO y CO₂ que son del 13 y 16.5% como mínimo y máximo.

Sin embargo, respecto a los NO_x, el sistema propuesto logra llegar a la reducción de estas emisiones entre 2-15 ppm, la norma establece emisiones de 1500 y 2500 ppm de NO_x dependiendo del modelo del automóvil. Para el caso de CO₂ dependiendo de las condiciones de operación se tiene un rango por debajo de lo establecido por la norma, ya que se obtuvieron concentraciones de 1.5 - 8.7 %vol.; para este gas la norma permite una concentración de 11 y 15.5%vol. de CO₂ dependiendo del modelo de fabricación del automóvil. Para el caso del CO no se tienen resultados concluyentes dado que se tienen muy bajas remociones básicamente no existe tratamiento de este. En el caso de MP la norma no contempla para automóviles a gasolina estos contaminantes.

7.4 CONCLUSIONES

El plasma no térmico demostró ser eficiente para el tratamiento de material particulado y de NO_x. En el caso de los NO_x sería muy oportuno el sistema aquí propuesto, ya que se logran bajar a concentraciones de hasta 15 ppm con lo cual se puede cumplir con lo establecido por la NOM-041.

En cuanto a tratamiento de CO y CO₂ con el reactor de plasma fuera de equilibrio termodinámico, las tasas de descomposición son menores de un

5% -10%. Estos resultados, sin embargo, son alentadores para la reducción de emisión de gases de efecto invernadero; particularmente por los bajos consumo de energía en el tratamiento del CO₂ y el bajo costo del sistema aquí propuesto.

Para obtener una evaluación adecuada del dispositivo, se debe contar con un control del acelerador para mantener los parámetros de funcionamiento del automóvil constante.

Experimentos adicionales deben efectuarse para estudiar el dispositivo y ver cómo afecta la pérdida de presión en el funcionamiento del motor por la presencia del plasma, así como evaluar dispositivos de plasma sin gránulos para tratar los gases tóxicos de una manera continua que minimice la interferencia, por el reactor empacado con perlas de vidrio, que ocasiona la pérdida de presión en la salida de los gases del escape provocando fluctuaciones de flujos de los gases.

Así mismo se recomienda colocar una trampa de humedad previa al ingreso de gases a reactor ya que se tiene 85% de humedad relativa en gases que provienen de motor, lo que afecta la formación de plasma y consumo energético, así como la eficiencia en tratamiento de gases.

7. 5 REFERENCIAS

(Bahamonde,2004) Bahamonde A., 2004. Eliminación de NOx en gases de combustión, reducción catalítica selectiva. Reporte técnico, Instituto de Catálisis y Petroquímica, Madrid, 13–21 (in).

(Climent et al.,1992) Climent M D, Aznar P, Climent V, Fernández I, Flores J, Galan S, Gallo L., 1992. Conocer la química del medio ambiente. La atmósfera. Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, 30–133.

(Estrada,2010) Estrada N. 2010. Estudio de un reactor de doble barrera dieléctrica y su aplicación en el tratamiento de efluentes gaseosos. Tesis Doctoral. Instituto Tecnológico de Toluca.

(Fridman,2008) Fridman A., 2008. Plasma Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 23–63.

(Jiang et al.,2013) Jiang N, Lu N, Shang K., 2013. Effects of electrode geometry on the performance of dielectric barrier/packed-bed discharge plasmas in benzene degradation. Journal of Hazardous Materials, 262: 387–393 doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.08.072 PMID: 24061216.

(Kogelschatz,2003) Kogelschatz U., 2003, Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23(1): 1–46 doi: 10.1023/a: 1022470901385.

(Kašpas et al.,2003) Kašpar J, Fonasiero P, Hickey N., 2003. Automotive Catalytic converters: Current status and some perspectives. Catalysis Today, 77(4): 419–449 doi: 10.1016/S0920-5861(02)00384-X.

(Mierlo et al.,2006) Van Mierlo J, Maggetto G, Lataire P., 2006. Which energy source for road transport in the future? A comparison of battery, hybrid and fuel cell vehicles. Energy Conversion and Management, 47(17): 2748–2760 doi: 10.1016/j.enconman.2006.02.004.

(Pacheco et al.,2007) Pacheco-Pacheco M, Pacheco-Sotelo J, Moreno-Saavedra H., 2007. DBD-corona discharge for degradation of toxic gases. Plasma Sources Science & Technology, 9(6): 82–85.

(Pacheco, et al.,2012) Pacheco M, Alva E, Valdivia R, et al.2012. Removal of main exhaust gases of vehicles by a double dielectric barrier discharge.

Journal of Physics: Conference Series, 370: 012023 doi:10.1088/1742-6596/370/1/012023

(Pesansky et al.,2009) Pesansky J D, Majiros N A, Sorensen M C, et al.2009. The effect of three-way catalyst selection on component pressure drop and system performance. SAE International, 2009(1): 1072.

(Plaksin et al.,2008) Plaksin V Y, Penkov O V, Lee H J., 2008. Application of the DBD in the cleaning of diesel engine exhausts. Journal of the Korean Physical Society, 53(5): 2607–2611 doi:10.3938/jkps.53.2607

(SMA-DF,2006) Secretaria del medio ambiente; 2006. Inventario de emisiones de contaminantes tóxicos en la ZMVM, 67–92.

(Theodore et al.,1994) Theodore L, Buonicore A J., 1994. Air Pollution Control Equipment: Selection, Design, Operation and Maintenance. Berlin: Springer.

(Twigg,2007) Twigg M V., 2007. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. Applied Catalysis B: Environmental, 70(1-4): 2–15 doi: 10.1016/j.apcatb.2006.02.029

(Okubo et al.,2008) Okubo M, Arita N, Kuroki T, et al., 2008.Total diesel emission control technology using ozone injection and plasma desorption. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 28(2): 173–187 doi: 10.1007/s11090-008-9121-7.

(Valdivia et al.,2006] Valdivia-Barrientos R, Pacheco-Sotelo J, Pacheco-Pacheco M, Analysis and electrical modeling of a cylindrical DBD configuration at different operating frequencies. Plasma Sources Science & Technology, 2006, 15(2): 237–245 doi:10.1088/0963-0252/15/2/008.

CAPÍTULO VIII CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES GENERALES

La tecnología de plasma fuera de equilibrio termodinámico generado mediante una descarga de barrera dieléctrica, es una opción eficaz para el tratamiento de diversos contaminantes atmosféricos generados en los motores de los automóviles.

En este trabajo de investigación se logró el tratamiento de los gases provenientes de un motor Honda de 4 tiempos, de 193 cm³ y 5.5. HP, el cual se operó a diferentes revoluciones por minuto; logrando una degradación promedio de 80.4% para los gases NO_x, 58% para el CO₂ y del 80% para el material particulado de tamaño 1-2µm.

En las pruebas con el dispositivo de plasma acoplado al motor, se encontró que a altas cantidades de material particulado proveniente del motor existe menor degradación ya que se tienen una menor concentración de oxígeno en los gases de escape, lo que ocasiona una menor presencia de radicales O• y de O₃ en el dispositivo de plasma, cuya función es la de oxidar el carbono del material particulado.

El sistema de reactor de plasma frío propuesto en este trabajo es eficiente energéticamente ya que consume en promedio entre 15-50W; dicho sistema podría ser alimentado por la misma batería del automóvil, sin que esto afecte las funciones propias del automóvil (como es el encendido, el sistema de accesorios, sistema de iluminación etc.,).

En la modelación de la cinética química se determinó que es importante tener 5% de humedad relativa para asegurar la formación de iones •OH, los cuales son necesarios para las reacciones de degradación; sin embargo, en el motor se detectó que la presencia de humedad es del 85%, lo que afecta seriamente el funcionamiento del reactor de plasma extinguiéndolo (apagándolo) o bien consumiendo mayor energía para sostener la descarga. Por lo que el exceso de humedad proveniente de los gases de combustión se debe eliminar con una trampa de humedad que deberá colocarse entre el escape del automóvil previo a la entrada de los gases al reactor de plasma frío.

Con respecto a las pruebas efectuadas para la adsorción de NO con perlas de NEC se logró una adsorción de NO (35-40%). Con respecto al CO₂ se obtuvieron remociones de entre 20-30%.

Se propone desarrollar un filtro que soporte las NEC a fin de asegurar el contacto con los gases contaminantes empleando, por ejemplo, un material cerámico.

Respecto a las pruebas preliminares realizadas para el tratamiento de NO y del CH₄, se obtuvieron remociones respectivamente 29% y 99%, con la obtención de un subproducto interesante que es el hidrógeno.

La modelación matemática de la cinética química es una herramienta útil que permite predecir los porcentajes de remoción de los gases contaminantes y definir la cantidad de agua requerida en el sistema para asegurar la presencia del ion $\cdot\text{OH}$ el cual es el que tiene mayor influencia en el tratamiento de CO y CO₂. Se pudo concluir que el sistema requiere solamente el 5% de humedad, y que los tiempos de reacción son del orden de 1×10^{-8} segundos, por lo que prácticamente las reacciones son instantáneas lo que nos permite tener un dispositivo capaz de trabajar de forma continua.

Respecto a los reactores propuestos se determinó que el material y el espacio entre los electrodos son fundamentales para lograr una eficiencia energética en el tratamiento de los gases contaminantes, se encontró que se debe reducir lo más posible el grosor de las paredes dieléctricas con el objetivo de tener una mayor eficiencia energética.

CAPÍTULO IX

APORTACIONES

9.1 ARTÍCULO 1 PUBLICADO

De los trabajos y experimentación efectuada en este trabajo de investigación, se desarrollaron y fueron publicados dos artículos. El primero comprende la investigación y los resultados en el tratamiento de NO-CH₄, en reactor de cuarzo empacado con perlas de vidrio.

En esta etapa se trabajó con NO y metano (CH₄) dado que son constituyentes importantes en las emisiones de los procesos de combustión de hidrocarburos y a la vez por su importancia en la formación de ozono troposférico. Estos gases están involucrados en problemas ambientales, tal como la lluvia ácida, y algunas enfermedades como bronquitis y neumonía. En el caso del metano es ampliamente conocida su importancia en el cambio climático global, y actualmente es responsable del 30% del calentamiento global. También se desarrolló la cinética química en la degradación de ambos contaminantes y se comprobó ésta modelación a nivel experimental.

Se estudió el principio básico de la cinética química en el proceso de degradación de los gases NO y CH₄, donde al aplicar la descarga eléctrica a la mezcla de gases (Helio, vapor de agua, aire, NO, y CH₄) los electrones libres (e⁻) formados, ganan energía del campo eléctrico aplicado y pierden parte de ella a través de colisiones con moléculas neutras (aire y agua), cuyos componentes mayoritarios en aire húmedo a presión atmosférica son: N₂, O₂ y H₂O. Estas moléculas producen especies reactivas tales como radicales libres N[•], O[•] y [•]OH, estos radicales son muy eficientes para la degradación de NO, y CH₄. El objetivo para realizar la simulación de la degradación; es predecir información experimental, tal como el porcentaje de humedad necesaria agregar al sistema, el comportamiento cinético de las especies que participan en la degradación; las eficiencias de degradación de los gases contaminantes en estudio, los productos formados en el tratamiento, etc. Con la simulación se puede observar el comportamiento de las principales especies dentro del sistema.

Como resultado de este trabajo se puede concluir que; la viabilidad de la tecnología de plasma frío de 2DBD, para el tratamiento de estos gases. Es importante destacar que los resultados obtenidos a partir del modelo teórico sugieren la formación de HNO₃ y HNO₂. De igual manera el modelo demuestra que una mezcla de NO con aire húmedo el NO es oxidado a NO₂ y poco después y con el agua se forma HNO₃. En cuanto a la degradación del CH₄ la formación de electrones y el impacto con esta molécula es fundamental, para la oxidación y formación de CO e H₂.

Nitrogen oxides and methane treatment by non-thermal plasma

E Alva², M Pacheco¹, A Colín², V Sánchez², J Pacheco¹, R Valdivia¹, G Soria³

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, México

²Universidad Autónoma del Estado de México, Instituto Literario # 100. Col. Centro Toluca, México

³Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Instituto Tecnológico s/n, Metepec, México

E-mail: marquidia.pacheco@inin.gob.mx

Abstract. Non thermal plasma was used to treat nitrogen oxides (NO_x) and methane (CH₄), since they are important constituents of hydrocarbon combustion emissions processes and, both gases, play a key role in the formation of tropospheric ozone. These gases are involved in environmental problems like acid rain and some diseases such as bronchitis and pneumonia. In the case of methane is widely known its importance in the global climate change, and currently accounts for 30% of global warming.

There is a growing concern for methane leaks, associated with a rapid expansion of unconventional oil and gas extraction techniques as well as a large-scale methane release from Arctic because of ice melting and the subsequent methane production of decaying organic matter. Therefore, methane mitigation is a key to avoid dangerous levels of global warming.

The research, here reported, deals about the generation of non-thermal plasma with a double dielectric barrier (2DBD) at atmospheric pressure with alternating current (AC) for NO_x and CH₄ treatment. The degradation efficiencies and their respective power consumption for different reactor configurations (cylindrical and planar) are also reported.

Qualitative and quantitative analysis of gases degradation are reported before and after treatment with cold plasma. Experimental and theoretical results are compared obtaining good removal efficiencies, superior to 90% and to 20% respectively for NO_x and CH₄.

1. Introduction

Nitrogen oxide (NO) and methane (CH₄) are important constituents in emissions from hydrocarbon combustion processes having a direct impact on formation of tropospheric ozone. The methane plays a key role in the global climate change; it is currently responsible for 30% of global warming. Concern about methane has increased due to leakage during extraction of unconventional combustibles, as well as the possibility of a large-scale discharge of methane from the Arctic: as the layer ice melts methane, product of decaying organic matter, is released into the atmosphere. Moreover, methane is a growing source of energy, and its mitigation is then necessary to diminish dangerous levels causing global warming.

NO_x refers to a set of emissions mostly composed of nitric oxide (NO), nitric dioxide (NO₂) and nitrous oxide (N₂O), generated in the combustion of any fuel, due to high temperatures and the



Content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.
Published under licence by IOP Publishing Ltd

availability of oxygen and nitrogen. When gases leave the chimney or exhausts cars, NO is oxidized in the atmosphere to NO₂.

Specifically combustion emissions from vehicles have numerous compounds; a characterization of these emissions mainly reports hydrocarbons (methane, ethane, pentane, octane) nitrogen monoxide, nitrogen monoxide, sulfur dioxide, carbon monoxide and carbon dioxide [1].

Regulations around the world are then continuously implemented in order to reduce these gases, European regulations [2, 3] are strictest and the necessity of green technologies becomes critical.

In our laboratory previous work of gas depollution with non-thermal plasma was realized [4-6]. In this work, in order to simplify and to better understand the effect of non-thermal plasma in this kind of emissions; a mixture of 1100ppm NO_x balanced in air and 5000ppm of CH₄ was used. The influence of the hydrocarbon on NO_x removal is evidenced with higher removal efficiencies when CH₄ concentration augments.

2. Chemical model

The model considers a gas mixture (NO, helium, air, water vapor, CH₄) and two principal phases in the discharge: the first one corresponds to a very energetic microdischarge head responsible of radicals' formation and, the second phase, the interaction of radicals with toxic compounds.

When electric discharge initiates, a seed electron is formed, gain energy from the applied electric field and lose some of it through collisions with neutral molecules (air and water). These molecules produce reactive species such as free radicals N[•], •OH, and O[•]. They interact, after with NO and CH₄ through thousands of reactions.

Time for noxious molecules degradation is very short, typical time to accomplish the first phase is approximately 1×10^{-8} s [7, 8], whereas the interaction of radicals with molecules takes place at around few seconds. The chemical process is outlined in Figure 1.

A more detailed description about theoretical model considerations is depicted by Moreno [Moreno 2008]; in this work the influence of helium in the discharge is taken into account. A very energetic metastable of helium is found at He(2³S), with approximately 20eV of intern energy and its interaction during the discharge would be then important by Penning effect. However, when water vapor is present in the discharge, this effect is strongly diminished [9] as well as the generation of O[•] radicals. Subsequently the influence of this metastable in NO_x treatment is not considered in this work.

Furthermore, the influence of He on electrons generation is essential. In several studies the electrons are assumed to be in equilibrium with local field, however this assumption is wrong on the sheath region and, moreover, taking into consideration that gas ionization in atmospheric DBD is significant only over timescale of 1μs [10]; the formation of electrons during the first phase of the microdischarge formation are then calculated in function of electronic temperatures.

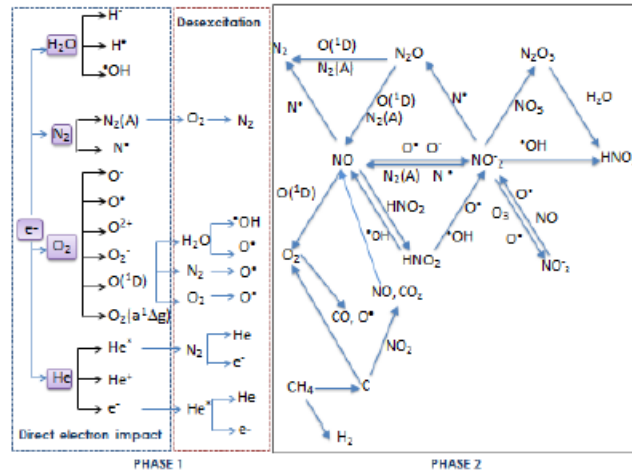


Figure 1. Mechanism of formation of active species in microdischarge head (phase 1) and microdischarge body (phase 2)

3. Experimental setup

To produce the non-thermal plasma, an AC power source was developed. This energy source works with a high frequency series resonant inverter in the range of 20 kHz to 180kHz, able to generate a voltage of 15 kV [11]. The discharge can be sustained at atmospheric pressure using nitrogen or air, as plasma gas. The experimental conditions of this special case were: 36V, 2-5A and 160kHz.

The reactor utilized to treat the gases has a double dielectric barrier configuration. Inlet and outlet gases were analyzed with a PG-250 able to identify and quantify CO, CO₂, NO_x, SO₂ and O₂, a mass spectrometer was also used to identify compounds formed. The experimental system used in the degradation of NO-CH₄ mixture is shown in Figure 2.

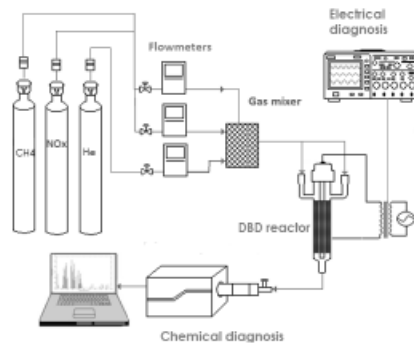


Figure 2. Experimental set up

4. Results

a) Kinetic model

To determinate the electronic temperature (T_e), an optical spectroscopy emission study was realized to the plasma, the Boltzmann plot method was employed with NII lines situated at 340.81nm, 391.90nm and 547.80nm. From this, the electronic temperature was deduced obtaining $T_e = 0.828\text{eV} \approx 9604.8\text{K}$. This temperature was used to subsequently calculate coefficients of reactions with helium [10], as detailed in table 1.

Table 1. Reaction coefficients of He reactions

Reaction	Reaction coefficient (cm^3/s)
$e + \text{He} \rightarrow \text{He}^* + e$	1.6277×10^{-19}
$e + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + 2e$	1.6429×10^{-22}
$e + \text{He}^* \rightarrow \text{He}^+ + 2e$	3.5503×10^{-10}
$\text{He}^* + \text{He}^* \rightarrow \text{He}^+ + \text{He} + e$	2.7×10^{-10}
$\text{He}^* + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{He} + e$	7×10^{-11}

The evolution of species formed in the plasma reactor can be appreciated in Figure 3a. A quasi instantaneous conversion of NO to HNO_3 can be observed. The diminution of methane concentration is not so important; it is around 20% as can be observed in figure 3b. An interesting product of methane decomposition is the hydrogen; in figure 3c a concentration of approximately 290ppm is obtained.

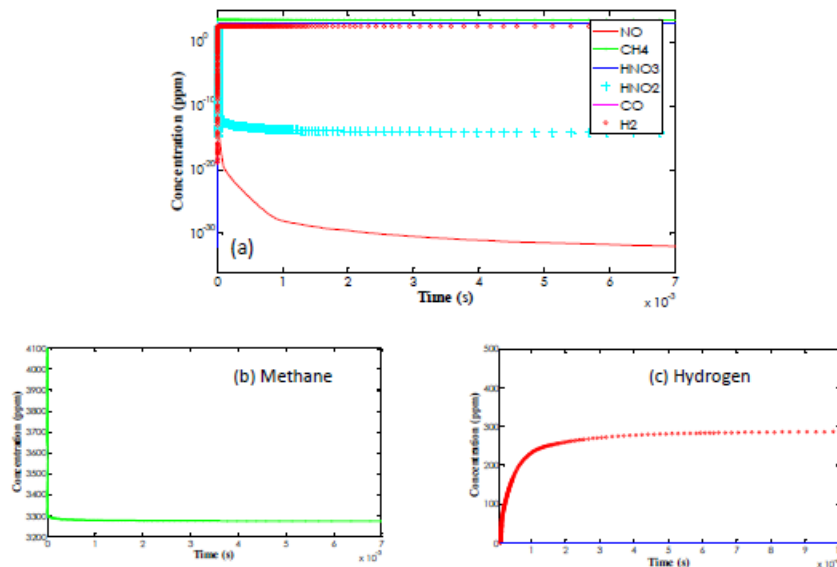


Figure 3 (a) Species concentration in plasma, (b) methane diminution, (c) H_2 production

b) Experimental results

Results from a qualitative analysis are showed in figure 4. A reduction of NO and CH₄ is visible and any acids (i.e HNO₃) cannot be observed.

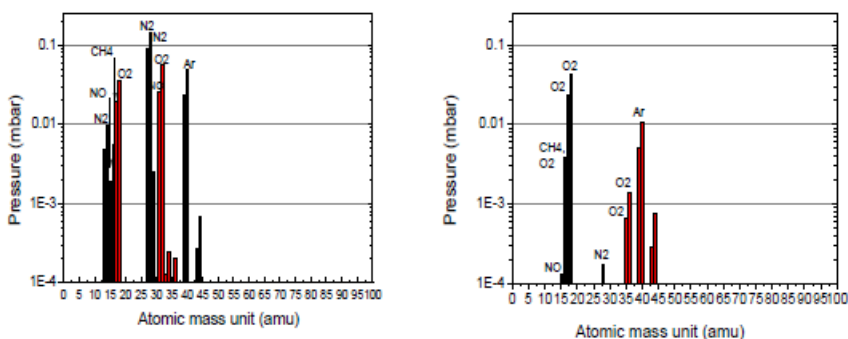


Figure 4. Mass spectra of methane and nitrogen monoxide (a) without plasma treatment (b) with plasma treatment.

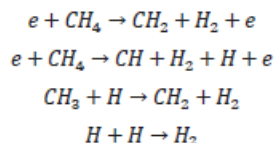
The experiences were achieved at 30-35volts and 2-5A; in table 2 the removal efficiencies and the formation of new species are also reported in function of input power. The specific input energy (SIE) is calculated as the relation of the discharge power and the flow rate of feed gas. The NO removal is reported as NO_x, an imperceptible, or any, concentration of NO₂ is obtained.

Table 2. Experimental conditions and removal efficiencies and production of CO, CO₂ and H₂

Voltage [V]	I [A]	Pa [W]	SIE [kJ/L]	NO _x removal (%)	CH ₄ removal (%)	H ₂ [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [ppm]
33.99	2.04	69.33	4.55	92.91	21.05	70	650	1000
29.52	2.57	75.86	4.55	95.23	22.30	76	610	1000
34.21	3.32	113.57	6.81	98.31	20.01	72	630	1150
35.00	3.33	116.55	6.99	99.33	24.07	75	600	1200
35.99	5.50	198.00	11.88	100	32.51	90	600	200

From Table 2, the best removal efficiencies at lower SIE of CH₄ and NO_x respectively are 22.3% and 95.23%. At these conditions the production of H₂ and CO are relatively higher, this gas mixture is characteristic for its high energetic capacity [12]. Okumoto et al [13] have obtained CH₄ conversions from 5% to around 30% at SIE under 5kJ/L.

From the comparison between the chemical model and experiences, the prediction about the NO diminution is explained correctly with the mechanism proposed. The generation of H₂ is overestimated in the model; at our experimental conditions the following equations [14] must be studied with more precision:



5. Conclusions

Results depict the feasibility to non-thermal plasma technology, specifically a 2DBD reactor, for the treatment of automotive toxic gas pollutants. It is important to remark that results obtained from theoretical model suggest the formation of acids (HNO₃, HNO₂), some studies are under development in our laboratory to resolve this problem with a nanostructured carbon filter. O[•] and [•]OH radicals mostly generated by O₂ and H₂ molecules play an important role in NO removal. Results obtained from the model, illustrate that in a mixture of NO in humid air, the main path for the NO removal is the oxidation to NO₂ and, soon after, to HNO₃. Concerning the diminution of CH₄ the electron impact is crucial.

Acknowledgements. The presentation of this work was financially supported by COMECYT–Gobierno del Estado de México 2009CO2-131982 and SENER CONACyT 127499 . And to CONACyT scholarship 71674. We are very indebted to Brigida Rojas, Jesús Rosas, E. Loza, A. Salazar, M. Ibañez , M. García and F. Gómez for the experimental and personal support.

References

- [1] M. Pacheco, J.Pacheco, R. Valdivia, B. Lefort, A. Santana, Non thermal plasma applied in automotive emissions control, 31st ICPiG, July 14-19, 2013, Granada, Spain (2013)
- [2] Kaspar J, Fornasiero P and Hickey N 2003 *Catalysis Today* 77 419-49
- [3] Mierlo J, Maggetto G and Lataire P 2006 *Energy Conversion and Management* 47 2748-60
- [4] Pacheco M., Pacheco J., Moreno H., Mercado A., Diaz J. y Yousfi M. (2007). DBD-Corona discharge for degradation of toxic gases. *Plasma Science and Tech.* 9, 682-685.
- [5] Moreno H., Pacheco M., Pacheco J., Torres C. y Diaz J. (2007). Modeling and experimental study on nitric oxide removal using DBD-Corona discharge. *IEEE Trans Plasma Sci.* 35, 1533-1540.
- [6] Moreno Saavedra H. (2008). Degradación de gases tóxicos, NOx y SOx, mediante la tecnología DBD-Corona, Tesis de doctorado. Doctorado en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Instituto Tecnológico de Toluca, Toluca México, 102 pp.

- [7] Y. Kim, W. S. Kang, J. M. Park, S. H. Hong, Y. H. Song, and S. J. Kim, "Experimental and numerical analysis of streamers in pulsed corona and dielectric barrier discharge," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 18–24, Feb. 2004.
- [8] Kim Y., Hong S H., Cha M. S., Song H. Y. y Kim S. J. (2003). Measurements of Electron Energy by Emission Spectroscopy in Pulsed Corona and Dielectric Barrier Discharge. *J. Adv. Oxidation Tech.* 6, 17-22.
- [9] Stadler K.R. Vidmar R.J. Nersisyan G. y Graham W. G. 2006. Modeling the Chemical Kinetics of High Pressure Glow Discharges in Mixtures of Helium with Air. *Journal Applied Physics.* 99. 093301-1 -093301-8.
- [10] X. M. Zhu, M. G. Kong, Electron kinetic effects in atmospheric dielectric-barrier glow discharges, *Journal of Applied Physics* 97, 083301 2005
- [11] J. Pacheco, R. Valdivia, M. Pacheco, J. Ramos, M. Durán, J. Benitez, R. Peña, R. López; "A Universal Resonant Converter for Equilibrium and Nonequilibrium Plasma Discharges", *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol 32, No. 5, pp 2105-2112, (2004).
- [12] J.Pacheco, J. Salazar, R. Valdivia, M.Pacheco, M. Ibañez, G. Soria, J Silva, *An Environmental Application in Acid Gas Cracking with a High Frequency Pulsed Gliding Arc.* *IEEE Transactions on Plasma Science*, V42(3) 767-773 (2014).
- [13] Okumoto, M. Hyun Ha Kim ; Takashima, K. ; Katsura, S. ; Mizuno, A. Reactivity of methane in nonthermal plasma in the presence of oxygen and inert gases at atmospheric pressure Industry Applications, *IEEE Transactions on* (Volume:37, Issue: 6) 1618 – 1624 2002
- [14] M. Garduño, M. Pacheco, J.Pacheco, R. Valdivia, A. Santana, B. Lefort, N. Estrada, C. Rivera, Hydrogen production from methane conversion in a gliding arc, *Journal Of Renewable And Sustainable Energy* ISSN: 1941-7012 4, 021202 (2012)

9.2 ARTÍCULO 2 PUBLICADO

En este artículo se publicó parte de la investigación donde se desarrolló el análisis, implementación y verificación del rendimiento de dispositivo de plasma frío para el tratamiento de los gases de escape en un motor de combustión interna de encendido por chispa.

En un motor Honda GX200-196cm³, se evaluaron las variables de funcionamiento del motor a diferentes números de revoluciones; variando la posición del acelerador. Se utilizó un único tipo de combustible, gasolina Magna, para controlar variable por calidad de combustibles.

En proceso de experimentación se verificaron condiciones de temperatura y flujo de gases de escape, así como la frecuencia (Hz) y potencia eléctrica (W) necesarias para la descarga del plasma.

Simultáneamente se utilizó un analizador de gases Horiba PG-250 con el cual se midieron los gases de escape para comparar el comportamiento del motor con y sin reactor y determinar el porcentaje de degradación de los gases de escape del motor.

El reactor de plasma demostró ser eficiente en la degradación de los óxidos de nitrógeno y material particulado. Para el monóxido y dióxido de carbono las degradaciones son bajas, sin embargo, el 20-25% de degradación puede ser interesante para disminuir la emisión de gases de efecto invernadero. En dichas pruebas el consumo de energía fue 25-400W para mantener al plasma, lo cual podría ser suministrado por la batería del automóvil, sin que esto afecte el correcto funcionamiento del automóvil.

RESEARCH ARTICLE

Elvia ALVA R., Marquidia PACHECO P., Fernando GÓMEZ B., Joel PACHECO P., Arturo COLÍN C., Víctor SÁNCHEZ-MENDIETA, Ricardo VALDIVIA B., Alfredo SANTANA D., José HUERTAS C., Hilda FRÍAS P.

Non-thermal plasma for exhaust gases treatment

© Higher Education Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract This article describes a study on a non-thermal plasma device to treat exhaust gases in an internal combustion engine. Several tests using a plasma device to treat exhaust gases are conducted on a Honda GX200-196 cm³ engine at different rotational speeds. A plasma reactor could be efficient in degrading nitrogen oxides and particulate matter. Monoxide and carbon dioxide treatment is minimal. However, achieving 1%–3% degradation may be interesting to reduce the emission of greenhouse gases.

Keywords plasma treatment, NO_x, CO, CO₂, particulate matter, vehicle

1 Introduction

An elementary component for human welfare and wildlife is air quality. Some natural disasters like volcanic eruptions and forest fires have an effect on air quality and may alter its chemical balance. The effects from human activities are greater than those from nature. Air quality is poorer in major cities where there is a high concentration of vehicles in a determined zone, especially during daily rush hours.

Air pollution has no boundaries and has harmful effects on everybody. It can alter the ozone concentration in the atmosphere, thus producing the greenhouse effect. For this reason, many environmental agreements have been signed to prevent, reduce, and gradually control greenhouse gases.

Received March 11, 2015; accepted July 1, 2015

Elvia ALVA R., Marquidia PACHECO P. (✉), Joel PACHECO P., Ricardo VALDIVIA B., Hilda FRÍAS P.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac 52750, México
E-mail: marquidia.pacheco@inin.gob.mx

Elvia ALVA R., Arturo COLÍN C., Víctor SÁNCHEZ-MENDIETA
Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca 50000, México

Fernando GÓMEZ B., Alfredo SANTANA D., José HUERTAS C.
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Toluca 50110, México

Mexico, as well as other developing countries, has severe air pollution problems. The main contributors to the country's air pollution are mobile and stationary sources. Cars, heavy trucks, buses, and motorcycles are major sources of air pollution, contributing 71% of the total gaseous emissions [1,2]. In Mexico, the daily amount of vehicles moving along roads is around 15 million. This sector represents 56% of the energy in Mexico, which is equivalent to 95 million liters of gasoline used daily [2].

The contribution of Mexico City to the national inventory of pollutants is very significant. The motorcar sector has a significant contribution of nitrogen oxides (NO_x), with 31% of the total emitted, 62% of carbon monoxide (CO), and 22% of volatile organic compounds (VOC). By contrast, this sector has a primary role in the emission of hydrocarbons (HC) and particulate matter, whose noxious effects are notorious on human welfare [3].

European regulations [4,5] are now focused on reducing greenhouse gases, mainly carbon dioxide (CO₂). Subsequently, modifications in vehicles have been applied to diminish CO₂ emission. A major result of these modifications is the improvement in diesel consumption.

Although the use of diesel successfully diminishes CO₂ emissions, the emissions of NO_x and particulate matter increase, and the use of conventional catalytic converters are no longer adequate [6].

The main gases produced from an internal combustion engine are CO, CO₂, and HC. For this reason, developing a system to reduce air pollutants from motorcars is important. In this research project, a dielectric barrier reactor (DBR) is proposed to reduce gaseous emissions from a Honda GX200-196 cm³ engine. The non-thermal plasma manufactured in this reactor produces active radicals capable of treating gaseous pollutants.

2 Fundamentals

The current effects of air pollution on the environment and on human health have forced the automotive industry to

prevent, reduce, and control the emission of pollutants. The most used device to treat gaseous pollutants is the three-way catalytic converter. However, because of the low performance of the converter under the presence of sulfur compounds and particulate matter, the exploration of other techniques has become essential. Table 1 [7–9] presents the different post-combustion systems.

In this research project, a non-thermal plasma device is used. The main energy is focused to generate highly energetic electrons, with approximately 1–3 eV of kinetic energy ($1 \text{ eV} \cong 11600 \text{ K}$). The electrons transfer their energy to the toxic gases to form radicals. During this process, toxic gases are transformed into simpler compounds [10,11].

The kinetic model consists of the interaction of energetic electrons (e^-) with neutral molecules (water and air). Free radicals (N^* , O^* , and $\cdot OH$) result from this interaction; these radicals are very active and allow the treatment of air pollutants and particulate matter.

Non-thermal plasma technology has the following advantages:

- 1) Low energetic requirements during operation;
- 2) High electronic temperature;
- 3) Ability to work at atmospheric pressure;
- 4) Non-thermal plasma temperature at room temperature [12,13];
- 5) Ability of the plasma to sulfur compounds, particulate matter, NO_x , and VOC.

3 Methodology

In this work, a plasma reactor is proposed to reduce gases from an internal combustion engine.

The experimental setup is depicted in Fig. 1. Pollutants generated by the Honda GX200-196 cm^3 engine are analyzed with the HORIBA PG-250 analyzer, which can detect NO_x , SO_2 , CO_2 , CO , and O_2 . A Fluke 883 counter is used to measure particulate matter. The plasma reactor is set to operate at 20 W and 18 kHz, and an electrical power analyzer is used to monitor its operating conditions.

The specifications of the instruments used in the experimental setup to measure gas and particle concentration are described in Table 2, where ppm is the abbreviation for parts per million.

Several samples are taken from the exhaust tube of the engine at the inlet and outlet of the reactor to determine its removal efficiency.

Figure 2 shows the plasma reactor during the treatment process of exhaust gases. The dielectric wall is made of quartz 212 mm in length, 26.6 mm in outside diameter, and 1 mm in thickness. The internal dielectric glass beads are approximately 1 mm in diameter. The outer electrode is stainless steel mesh 152 mm long. In the quartz tube, several glass pellets uniformly distribute the plasma. Spherical pellets are chosen because the electric field is concentrated and numerous filamentary discharge channels are formed along the pellet surface, enabling better

Table 1 Technologies to reduce emissions from vehicles using post-combustion processes

Technology	Pollutant	Effects	Application
Catalytic oxidation	Particle, HC, and CO	HC: 90% reduction CO: 88% reduction Particles: 15% reduction	Useful as a retrofit, inexpensive
Particle filter	Particle, HC, and CO	HC: 58%–82% reduction CO: 90% reduction Particles: 92% reduction	Retrofit and new vehicle technology
NO_x adsorbers	NO_x	NO_x : 78%–90% reduction	Lightweight and heavy vehicles
Catalytic reduction	NO_x	NO_x : 80%–85% reduction Poisoning problems: Requires periodic maintenance	Possible to incorporate into heavy vehicles
Three-way catalytic converter	CO, NO_x , HC	HC: 90% reduction CO: 80% reduction NO_x : 85% reduction Poisoning problems with sulfur	New vehicle technology
Non-thermal plasma	NO_x , SO_2 , HC, CO, and CO_2	HC: 95% reduction CO and CO_2 : 80% reduction NO_x : 98% reduction SO_2 : 90% reduction Compact, stable, similar to the costs of catalytic converters Research process	Possible to apply in light and heavy vehicles and as retrofit

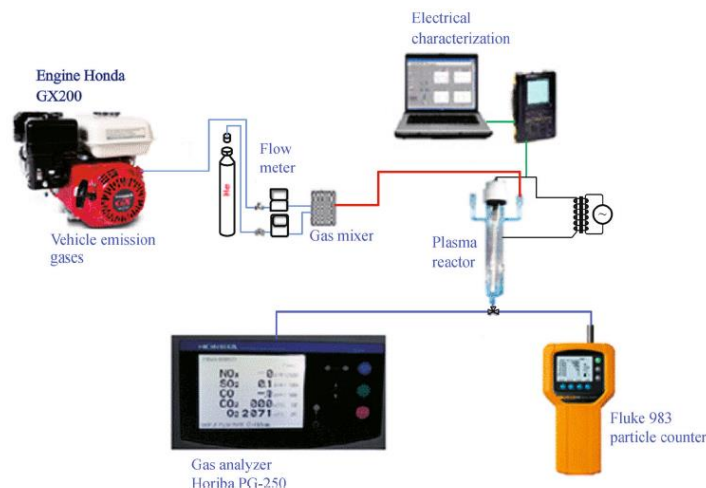


Fig. 1 Experimental setup to evaluate the performance of non-thermal plasma technology for treating the pollutants generated by an internal combustion engine

Table 2 Specifications of equipment used in gas analysis

Equipment	Specification
Gas analyzer Horiba PG-250	Range NO _x : 0–2500 ppm. Chemiluminescence SO ₂ : 0–3000 ppm. Non-dispersive infrared absorption CO ₂ : 0–20%. Non-dispersive infrared absorption CO: 0–5000 ppm. Non-dispersive infrared absorption O ₂ : 0–25%. Galvanic cell. Repeatability: ±0.5%
Fluke 983 particle counter	6 size channels: 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, and 10.0 µm Flow rate 2.83 L/min controlled by internal pump Counting efficiency 50% at 0.3 µm; 100% for particles > 0.45 µm Relative humidity ±7%, 20% to 90% non-condensing

interaction between the plasma and the gas to be treated [14]. Note that pellets in the reactor can result in backpressure at an elevated flow [15]. However, the study on this phenomena is beyond the scope of the present work.

4 Results and discussion

Individual tests are conducted several times during different days following the same procedure. Measurements are repeatable and steady. Figure 3 shows the decomposition of NO_x at different rotational speeds. It shows the average value of 5 and 10 measures, along with their respective intervals of 95% confidence.

At 1500 r/min, air pollutant decomposition of approxi-

mately 97% is measured, 90% at 2000 r/min, 48% at 2500 r/min, 53% at 3000 r/min, and finally, 92% at 3200 r/min. Generally, the best decomposition process is observed at low and high rotate speed.

Figure 4 shows a trend of CO₂ decomposition at different rotate speed. Generally, CO₂ decomposition is enhanced at low and high speeds, whereas at regimes between 2000 and 3200 r/min, no significant degradation is observed.

At a low rotate speed, the composition of humidity is adequate to enhance the production of energetic radicals that improve CO₂ transformation. From simulations performed in a previous work [13], the CO₂ treatment is strongly influenced by water and obtains mostly formic acid. Therefore, an activated carbon filter at the plasma reactor outlet is recommended.

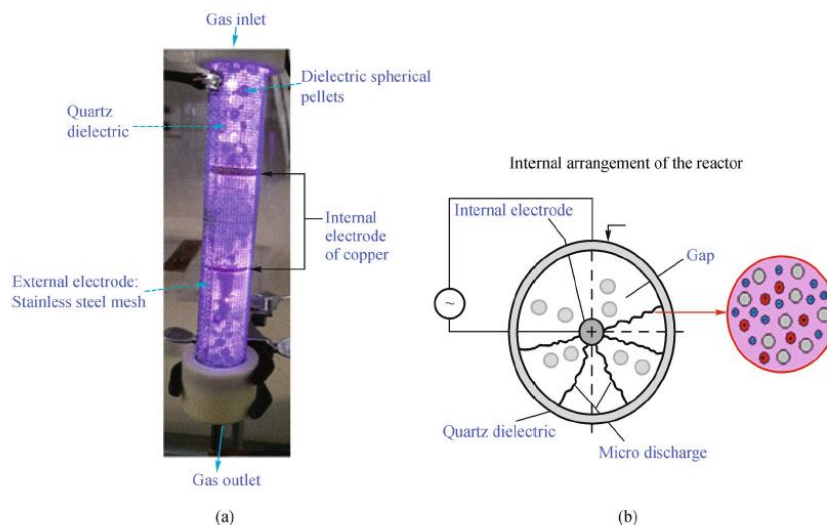


Fig. 2 DBD plasma reactor. (a) Plasma reactor during the treatment process; (b) schema of the plasma reactor

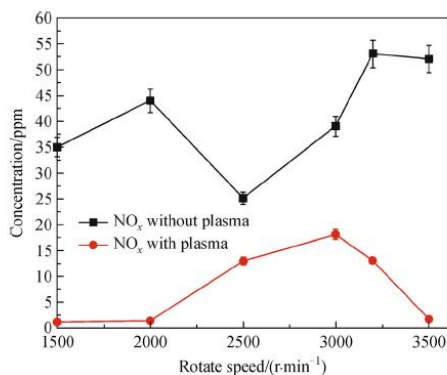


Fig. 3 Degradation of NO_x at different rotate speeds

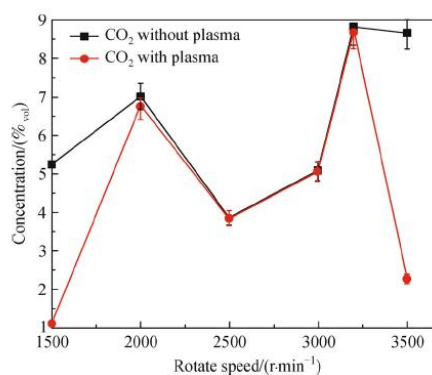


Fig. 4 Degradation of CO₂ at different rotate speeds

Figure 5 shows the influence of plasma during the CO treatment. The main CO degradation is observed at 3500 r/min.

Figures 3, 4 and 5 show that at intermediate regimes (between 2000 and 3200 r/min), the removal efficiencies of NO_x, CO₂, and CO are lower. This fact can be explained by the physical effect of water accumulation in the plasma reactor; liquid water diminishes the plasma volume and, subsequently, the removal of pollutants.

The emissions of NO_x, CO₂, and CO are unstable (Figs. 3, 4 and 5) and are explained by the pressure drop [16] originated by the pellets in the plasma reactor.

Particulate matter treatment is only studied at 1500 r/min. Figure 6 shows that the results obtained from

the treatment of particulate matter remove 1 and 2 μm particles better. A possible reason for such results is that at these experimental conditions, concentrations of O[•] and O₃ are more important. These chemical species are very reactive with carbonaceous materials [17].

5 Conclusions

Non-thermal plasma is suitable for particulate matter and NO_x treatment.

Regarding CO and CO₂ treatment with the plasma reactor, decomposition rates are lower by 1%–3%. These results, however, are encouraging for the reduction of

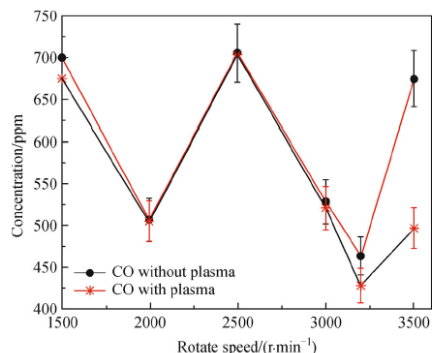


Fig. 5 Degradation of CO at different rotate speeds

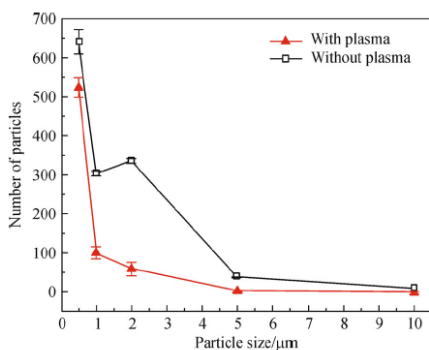


Fig. 6 Particulate matter treatment at 1500 r/min

greenhouse gases emissions.

The non-thermal plasma device coupled into the exhaust tube can easily perform at different rotational speeds at different throttle positions. To obtain a proper evaluation of the device, a throttle control must be coupled to the motor to keep the studied parameters constant. Additional experiments must be carried out to study the backpressure of the plasma device, and plasma devices without pellets should be tried and tested to treat toxic gases in a continuous way that minimizes interference.

Acknowledgements This work was financially supported by Gobierno del Estado de México 2009 CO2-131982, SENER CONACyT127499 (COMECYT), and ININ EA-002 2013. Thanks to CONACyT for the scholarship 71674. Thanks to Fidel Ramos, Miguel Hidalgo, Miguel Durán, and Gustavo Soria for their technical support.

References

1. Climent M D, Aznar P, Climent V, et al. Conocer la química del medio ambiente. La atmósfera. Valencia: Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, 1992, 30–133 (in Spanish)
2. Secretaría del medio ambiente. Inventario de Contaminantes Tóxicos de la Zona Metropolitana del Valle de México. 2006, 67–92
3. Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23(1): 1–46
4. Kašpar J, Fonasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives. *Catalysis Today*, 2003, 77(4): 419–449
5. Van Mierlo J, Maggetto G, Lataire P. Which energy source for road transport in the future? A comparison of battery, hybrid and fuel cell vehicles. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(17): 2748–2760
6. Twigg M V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70(1–4): 2–15
7. Theodore L, Buonicore A J. *Air Pollution Control Equipment: Selection, Design, Operation and Maintenance*. Berlin: Springer, 1994
8. Bahamonde A. Eliminación de NO_x en Gases de Combustión, Reducción Catalítica Selectiva. Reporte Técnico, Instituto de Catálisis y Petroquímica, 2004, Madrid, 13–21 (in Spanish)
9. Pacheco M, Alva E, Valdivia R, et al. Removal of main exhaust gases of vehicles by a double dielectric barrier discharge. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, 370: 012023
10. Fridman A. *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008, 23–63
11. Valdivia-Barrientos R, Pacheco-Sotelo J, Pacheco-Pacheco M, et al. Analysis and electrical modeling of a cylindrical DBD configuration at different operating frequencies. *Plasma Sources Science & Technology*, 2006, 15(2): 237–245
12. Estrada N. Estudio de un reactor de doble barrera dieléctrica y su aplicación en el tratamiento de efluentes gaseosos. Dissertation for the Doctoral Degree. Toluca: Instituto Tecnológico de Toluca, 2010 (in Spanish)
13. Pacheco-Pacheco M, Pacheco-Sotelo J, Moreno-Saavedra H, et al. DBD-corona discharge for degradation of toxic gases. *Plasma Sources Science & Technology*, 2007, 9(6): 82–85
14. Jiang N, Lu N, Shang K, et al. Effects of electrode geometry on the performance of dielectric barrier/packed-bed discharge plasmas in benzene degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 387–393
15. Plaksin V Y, Penkov O V, Lee H J. Application of the DBD in the cleaning of diesel engine exhausts. *Journal of the Korean Physical Society*, 2008, 53(5): 2607–2611
16. Pesansky J D, Majiros N A, Sorensen M C, et al. The effect of three-way catalyst selection on component pressure drop and system performance. *SAE International*, 2009, 2009(1): 1072
17. Okubo M, Arita N, Kuroki T, et al. Total diesel emission control technology using ozone injection and plasma desorption. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2008, 28(2): 173–187

9.3 ARTÍCULO ENVIADO

Nitrogen oxide and methane treatment by dielectric barrier discharge

Journal:	<i>IEEE Transactions on Plasma Science</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	5 Industrial, Commercial, and Medical Applications of Plasmas
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Elvia, Alva; Universidad Autonoma del Estado de México, Pacheco-Pacheco, Marquidia; Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Estudios del Ambiente Pacheco-Sotelo, Joel; Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Estudios del Ambiente Arturo, Colín; Universidad Autonoma del Estado de México, Víctor, Sanchez; Universidad Autonoma del Estado de México, Valdivia-Barrientos, Ricardo; Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Estudios del Ambiente
Key Words:	Air pollution, Arc discharges, Hydrogen compounds, Plasma applications, Chemistry
Specialty/Area of Expertise:	Thermal and nonthermal plasmas, Enviromental Applications, Power Electronics, Kinetic Chemical Models, Plasma Desiqn Reactors, Plasma Diagnosis

SCHOLARONE™
Manuscripts

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Nitrogen oxide and methane treatment by dielectric barrier discharge.

E. Alva R.^{1,2}, M. Pacheco P.¹, J. Pacheco S.¹, A. Colín C.², V. Sánchez M.², R. Valdivia B.¹

Abstract: In this project, a kinetic model and its experimental demonstration to produce hydrogen from nitrogen oxide (NO) and methane (CH₄) with a non-thermal plasma treatment are described.

To produce the non-thermal plasma, an AC power source was developed; it works with a high frequency series resonant inverter at a voltage of 15 kV. The discharge can be sustained at atmospheric pressure. The experimental conditions were: 30V, 1-2 A and 27 kHz. A reactor with dielectric pellets is used to enhance the electric field strength and to diminish the power input.

Chemical model elucidates the degradation of NO and CH₄ and their conversion to H₂, however theoretical results concerning hydrogen production are overestimated when compared to experimental results; therefore a set of additional equations are then proposed.

Results obtained from the model illustrate that in a mixture of NO in humid air, the main path for the NO removal is the oxidation to nitrogen dioxide (NO₂) and, soon after, to nitric acid (HNO₃). Concerning the diminution of CH₄, and formation of H₂, the electron impact reactions are crucial.

Key words: *Hydrogen, non-thermal plasma, noxious gases treatment.*

I. INTRODUCTION

The air quality is elementary to the human welfare and wildlife; some natural disasters like volcanoes eruptions and fire on forestry areas have an impact on it and might alter such balance. However, the continuous human footprint becomes more harmful, as an example, the air quality is poorer on the major populated cities with huge automobile vehicles, especially on the daily rush hour.

The air pollution has no boundaries and has adversely impacts on human health; besides it concentrations on atmosphere compounds also produce greenhouse effect and acid rain, among others. This effect has a direct impact on earth; for this reason many environment agreements to prevent, reduce and gradually control the noxious emissions like methane and nitrogen oxides (NO_x) have to be signed.

In Mexico, as in other countries, the automobile is the main source of air pollution, especially emissions of carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x), hydrocarbons (HC) and particle matter (PM) coming from Otto diesel engines.

In Mexico, the daily amount of vehicles moving along roads is around 15 millions. The transportation sector represents almost 56% of the total energy, which is equivalent to daily burn 95 million liters of gasoline. The main fuel used in Mexico is the Magna gasoline (87 octanes), followed by

Diesel fuel (mainly used in heavy trucks) and, finally, the Premium gasoline (92 octanes) [1].

From the uncompleted burning of hydrocarbons, slight portions of CO, CH₄ and volatile organic compounds (VOC's) are formed, besides the formation of nitrous oxide (N₂O) and nitrogen oxides (NO_x).

Higher methane concentrations from automobiles are part of an uncompleted combustion process. They are highly depending of temperature operation, especially in an automotive car with no maintenance program (tuned-up) the levels of methane pollution are greater.

In the case of nitrogen oxides (NO_x), they produce photochemical pollution that contributes to the formation of acid rain and leads to rivers acidification, lakes and other water bodies; this contaminant also damages vegetation and buildings. Furthermore NO_x are related to several adverse effects on human health, mainly in eyes, heart and lungs [2].

Zeolites have been successfully used to treat mixtures of NO and CH₄ [3, 4], however the currents treated still remain low; a plasma technology is then proposed to treat such mixtures.

Plasma technology has widely been used to treat CH₄; Li et al [5] converted methane into ethane and hydrogen, using alumina pellets to enhance ethane selectivity. Taghvae et al [6] were focused to obtain the highest rate from hydrocarbons cracking and the n-hexadecane result to have the highest energy efficiency. Concerning the NO treatment a considerable attention in the field of preparing high-efficient catalysts in plasma reactors has been aroused [7-10].

The development of research projects to create sustainable alternative technologies is imperative. Here a non-thermal plasma technology is proposed to treat CH₄ and NO_x and to produce higher value-added products (i.e. hydrogen and carbon monoxide).

Emissions of greenhouse gases like methane (CH₄) and nitrogen oxides (NO_x) are one of the major problems to solve; additionally methane conversion could offer a promising route to produce higher value-added products (i.e. hydrogen). For this reason, the development of research projects to create sustainable alternative technologies is imperative.

2 KINETIC MODEL

The basis of the kinetic model used to represent the treatment of toxic gases with a dielectric barrier discharge reactor is described elsewhere [11]. The model defines the micro discharge development in two phases: the first step concerns the formation of the streamer head at 1ns with high values of electric field (600Td); and the second one is the formation of a streamer channel, connected to the streamer head (see figure 1). During the first phase the active species

(OH•, O•, N•) are formed by direct electron impact with H₂O, N₂, O₂) and quenching of the excited states such as O(¹D) and N₂(A). The formation of active species is maintained during this phase and the removal of NO and CH₄ is realized when they react with these species in phase 2 [12].

L/min for NO, 0.25L/min of CH₄ and 1L/min of helium were utilized at concentrations of about 1000 ppm for NO and 0.6% CH₄.

For optical emission diagnosis (OES), a digital spectrometer Jaz Ocean Optics was used, this enables an optical resolution of 0.3 nm covering wavelengths from 200 nm to 1100 nm.

Inlet and outlet gases were analyzed with a PG-250 Horiba capable to identify and quantify CO, CO₂, NO_x, SO₂ and O₂. A mass spectrometer (Cirrus MKS Spectra products) and a gas chromatographer (Thermo Scientific Trace GC Ultra) were also used to identify formed compounds. Methane was evaluated with a non-dispersive infrared (NDIR) analyzer, a Gasboard 3200L. Hydrogen was quantified through the analyzer iBrid MX6, which uses the electrochemical analysis method.

The experimental system used in the degradation of NO-CH₄ mixture is shown in figure 2.

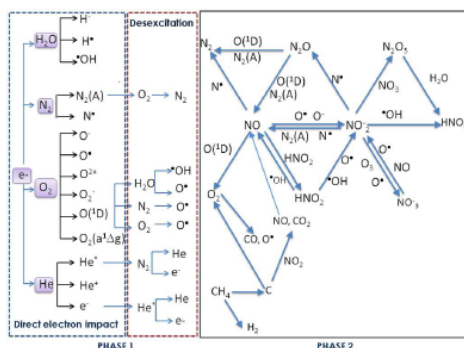


Figure 1. Chemical Model

When micro discharge is established, the electric field decreases by maintaining itself almost constant until the dielectric wall is reached [13]. The energetic electrons transfer their energy toward neutral molecules resulting in quenching, attachment, dissociation or ionization process; other species like free radicals, meta stables, atoms and ions will be also produced.

The formation of active species is maintained during this phase and the removal of NO_x and CH₄ is realized when they react with active species. The model takes into account 28 chemical species (e⁻, N₂, O₂, H₂O, O₃, NO₂, NO₃, N₂O₃, N₂O, HNO₃, HNO₂, C, CH₃, CH₃, CH₂, CH₃O, CH₂O, O⁻, N⁻, OH⁻, H⁺, O₂(a¹Δ g), O(¹D), N₂(A), O₂⁻, O⁻, O₂⁺ and H⁺).

The chemical model for NO_x and CH₄ removal, proposes the formation of active species in the streamer head with an initial electron density of 1 cm⁻³ and at 1×10⁻⁸ s. Rate coefficients were used at an electric field of 600Td. The reaction rate coefficients involving electrons and the rate coefficients between neutral species were taken from [14-27].

The model, here applied, considers a balance as a time function of the chemical species mentioned above. Radicals produced are supposed to be well mixed with the reactants and uniformly distributed within the whole volume. For the development of the kinetic model Matlab® simulation software was used, specifically an equation differential solver based on the Runge-Kutta method.

3 EXPERIMENTAL SETUP

To produce the non-thermal plasma an AC power source was developed. This energy source works with a high frequency series resonant inverter in the range of 20 kHz to 180 kHz, able to generate a voltage of 15 kV [27]. The discharge can be sustained at atmospheric pressure using helium as plasma gas. The experimental conditions of this special case were: 21V, 0.7-1A and 30 kHz. A flow of 0.35

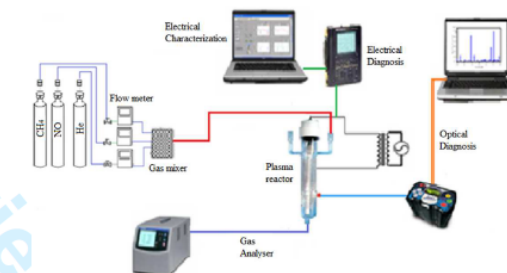


Figure 2. Experimental set up

The schema of plasma reactor is shown in figure. 3, it consists of a quartz tube with an internal diameter of 2.5 cm, 21.2 cm length and a thickness of 1.5mm. Inside the tube, two internal copper electrodes are facing each other and several glass pellets are introduced to allow a uniformly plasma distribution. Spherical pellets were chosen because the electric field is concentrated and numerous filamentary discharge channels are formed along their surface, enabling better interaction between plasma and the gas to be treated [26]. A metallic mesh covering the quartz tube plays the role of the external electrode.

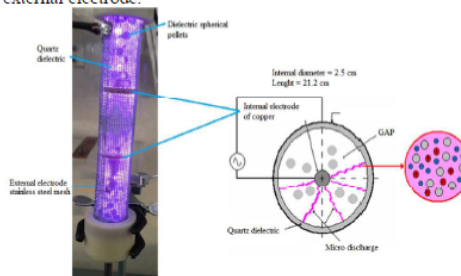


Figure 3. Plasma reactor

To obtain the electronic temperature (T), Boltzmann plot method is applied to data obtained from OES study. The spectroscopic data were obtained from [28]. This method plots

$\ln\left(\frac{\epsilon_{hb}\lambda}{g_h A_{hb}}\right)$ versus E_h , for every spectral line. The negative slope obtained from the line represents $1/kT$.

Where:

- ϵ_{hb} : Line emissivity
- λ : Wavelength (10^{-9} m)
- g_h : Statistical weight (upper level)
- A_{hb} : Spontaneous emission probability
- E_h : Excitation energy (upper level) in eV
- k : Boltzmann constant (8.6173324×10^{-5} eV K⁻¹).

4 RESULTS AND DISCUSSION

4.1 CHEMICAL MODEL

The evolution of species formed in the plasma reactor can be appreciated in figure 4a. The diminution of methane concentration is around 30%, as can be saw more detailed in figure. 4b.

An interesting product of methane decomposition is the hydrogen; in figure. 4c a concentration of approximately 400ppm is observed. The formation of CO is also formed from the decomposition of methane.

During first nanoseconds, the energetic electrons collide with neutral molecules appearing primary radicals ('OH, O' and N'). Ions and excited molecules, like excited oxygen, O¹(D), produce radicals by rapid quenching. Soon after, the electron-ion and ion-ion reactions create secondary radicals. NO and CH₄ removal is mainly controlled by oxidation reactions. The role of O' radical is the oxidation of NO to NO₂ and reduction to N₂.

NO and NO₂ could be removed by the 'OH radical to form HNO₂ and HNO₃, respectively, but also NO can be reduced by N' radical [14, 29].

Based on simulation results (figure. 4a, 4b and 4c), a rapid diminution of NO is obtained, being noticeable the increase of N₂ and formation of HNO₂ and HNO₃. The degradation of methane is lower, but significant, leading to the formation of atomic carbon and an added value: the hydrogen production at low power consumption (24 to 27W).

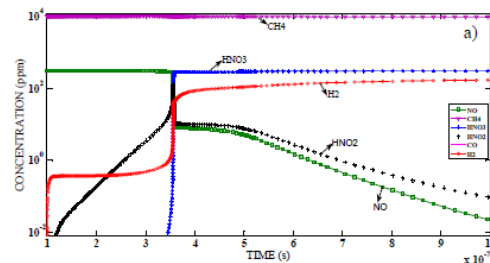


Figure 4(a) Degradation NO-CH₄

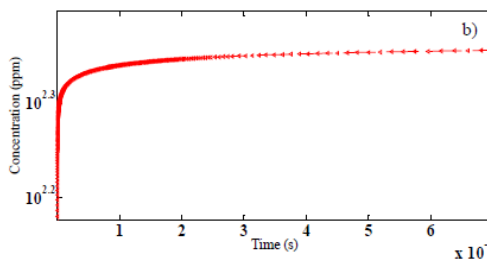


Figure 4(b) Degradation CH₄

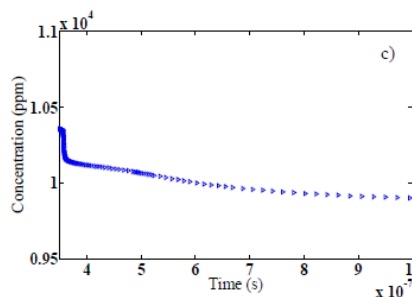


Figure 4 (c) Hydrogen production

4.2 EXPERIMENTAL RESULTS

Gaseous products obtained from CH₄ and NO_x treatment, were analyzed with different methods. For the methane analysis a first approach was obtained with gas chromatography. In figure 5, two chromatograms, with and without plasma treatment, were plotted. The methane peak at time retention of 4.10min considerably diminishes when plasma is applied and intensities of oxygen and nitrogen lines increase, it could probably explain the dissociation of NO into N₂ and O₂.

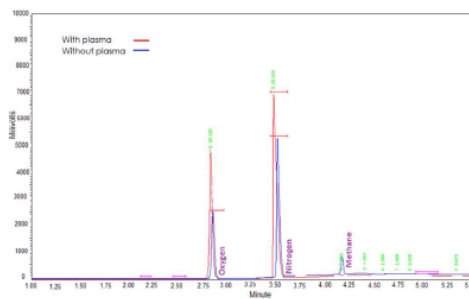


Figure 5: Gas chromatography with and without plasma treatment

Additional results from a qualitative analysis are showed in figure 6 (a and b). A reduction of NO and CH₄ is visible and any acids (i.e. HCO₂) cannot be observed. After the plasma treatment a formation of HCO⁺, CO, C is detected (figure 6b). The formation of H₂ is also reported on figure 6b.

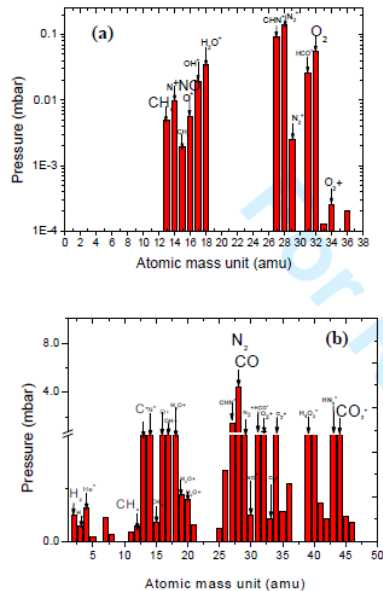
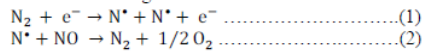


Figure 6. Mass spectra of CH₄ and NO (a) without plasma treatment (b) with plasma treatment.

From chromatographic and mass spectra results the dissociation of NO by non-thermal plasma could be explained with the following reactions:



OES analysis was achieved under three specific experimental conditions: plasmas with mixtures of CH₄+He (figure 7a), NO + He (figure 7b) and CH₄+NO + He (figure 7c).

In figure 7a is possible to appreciate few lines of C, H and He atoms. Any C₂ band can be appreciated between 513nm and 517nm. This band, normally knew as Swan band, is a precursor of carbon nanostructures in electric arc processes [28]. The absence of the C₂ band is consistent with the no formation of carbon soot in the plasma reactor.

In figure 7b the spectral lines are characteristic of helium plasma with NO. Atomic He and O are founded and N₂ positive band is observed between 350nm and 370nm.

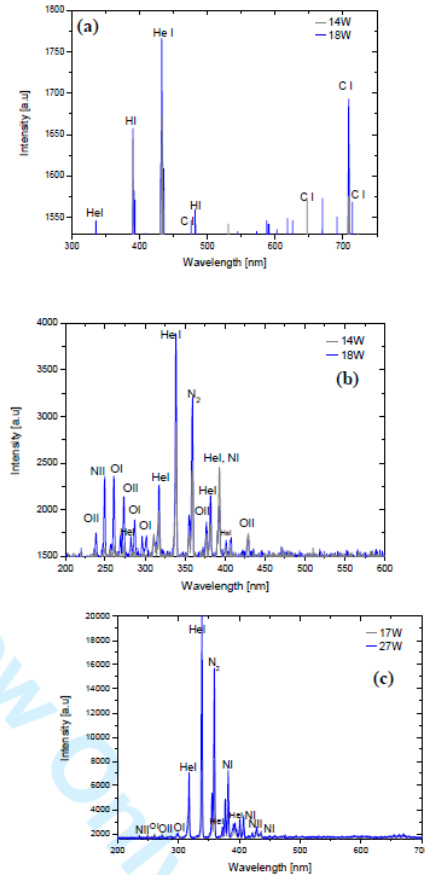


Figure 7. OES analysis. (a) He+CH₄ plasma. (b) He + NO plasma (c) He+CH₄+NO plasma

From Boltzmann plot method the electronic temperatures calculated at 14W and 17W respectively were 2.71eV and 2.78eV. The calculation was obtaining from OII lines situated at 274.73nm and 340.72nm. When a NO and CH₄ mixture is introduced into the He plasma, C atomic lines almost disappear, He and N become more intense and ionized nitrogen appears. In order to maintain the stability in the plasma discharge the input power had to be increased, this could explain a better ionization of nitrogen.

In this case the electronic temperature diminishes until approximately 2eV, and it could be explained by an electron kinetic energy loss by collisions to form ions. Results obtained from OES analysis illustrate the influence of power input; even if the variation in power is not significant (from 14W to 18W) the line emission considerably increases with power

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

input, in this case the species population in excited and ionized levels growth (see figures 7a to 7c).

From Table 1 it can be observed that best removal efficiencies of CH₄ and NO, respectively are 29% and 99% at approximately 5-6 kJ/L, as comparison, Okumoto and collaborators [31] have obtained conversions of methane from 5% to around 30% at SIE under 5kJ/L in pulsed discharge plasma

At conditions presented in this work, the production of H₂ and CO is relatively higher; this gas mixture has an energetic capacity of 2265kcal/m³.

Voltage [V]	I [A]	Pa [W]	NO removal (%)	CH ₄ removal (%)	H ₂ [ppm]	CO [ppm]
30	0.8	24	99.99	20	400	200
33	0.78	25.9	99.99	25	364	280
31	0.87	27	99.99	21	492	149
32	0.85	27.2	99.99	29	500	285

Table 1. Experimental conditions and removal efficiencies and production of CO, and H₂ (Treatment of NO-CH₄ mixture)

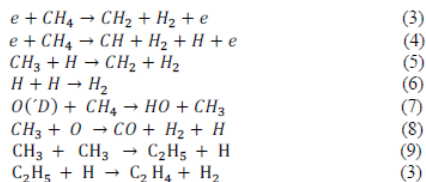
Additional experiments were done with an "individually" treatment of NO and CH₄ (see table 2). The NO removal slightly diminishes certainly due to a catalytic effect of the CH₄. In effect in [32] the author describes the influence of hydrocarbons in NO_x removal, highlighting the catalytic effect of hydrocarbons as precursors of active species.

Contaminants	Voltage [V]	I [A]	Pa [W]	Removal (%)
NO	25	0.75	18.75	98
CH ₄	21	0.84	17.64	23

Table 2: Treatment of NO and CH₄

From the comparison between the chemical model and experiences, the prediction of NO diminution is properly explained with the mechanism proposed (figure 1). However the generation of H₂ is overestimated in the model, so at our experimental conditions the following equations [33, 34] must be studied with more precision:

From the comparison between the chemical model and experiences, the prediction of NO diminution is properly explained with the mechanism proposed (figure 1). However the generation of H₂ is overestimated in the model, so at our experimental conditions the following equations [33, 34] must be studied with more precision:



4 CONCLUSIONS.

O[•] and [•]OH radicals mostly generated by O₂ and H₂O molecules play an important role in NO_x removal with non-thermal plasma. Results obtained from the model, illustrate that the main path for the NO removal is the oxidation to NO₂ and, soon after, to N₂ and HNO₃.

Results of the numerical simulation showed good agreement with experimental data of the removal process, achieving more than 99% removal of NO and 29-30% of CH₄. The efficiency of contaminants removal with non-thermal plasma is demonstrated. Concerning the diminution of CH₄ the electron impact and [•]CH₃ are crucial.

The removal efficiency results for the NO-CH₄ mixture depicts the feasibility to use this technology for the treatment of automotive toxic gas pollutants; what the added value of obtaining products with a high energetic value (formation of CO and H₂).

ACKNOWLEDGEMENTS.

The presentation of this work was financially supported by COMECYT- Gobierno del Estado de México 2009 CO2-131982, SENER CONACyT127499 and ININ EA-002 2013. Thanks to CONACyT for the scholarship 71674. We are very indebted to H. Frias P, F. Ramos F. M. Duran G. M. Hidalgo for the experimental support.

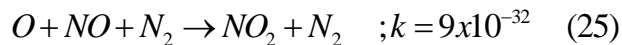
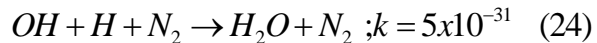
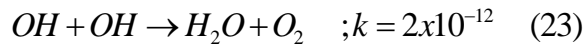
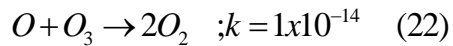
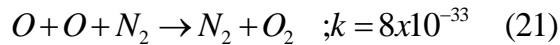
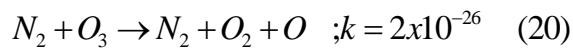
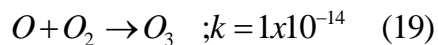
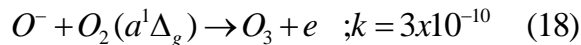
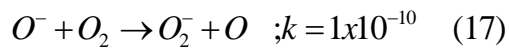
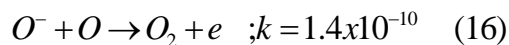
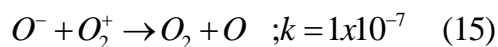
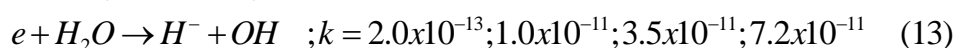
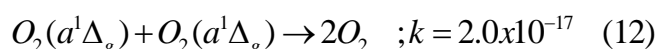
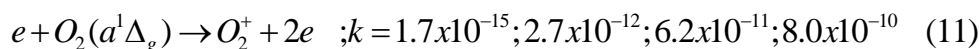
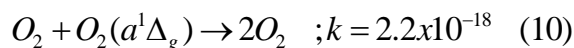
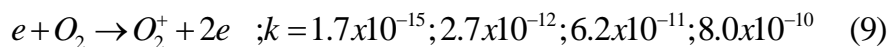
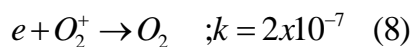
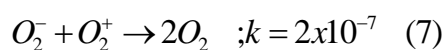
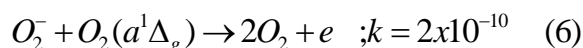
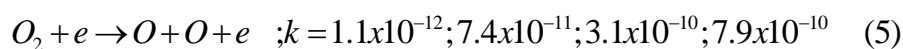
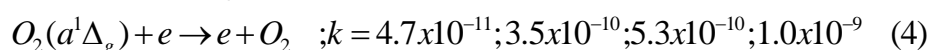
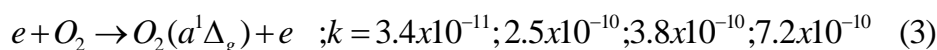
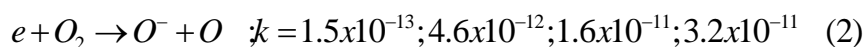
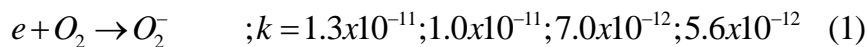
5 REFERENCES

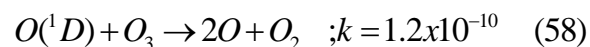
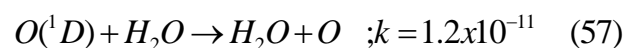
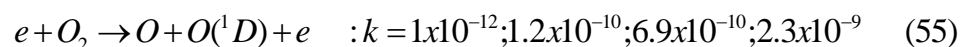
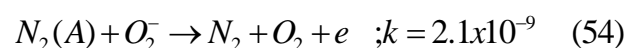
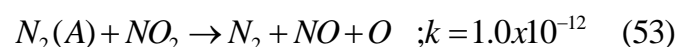
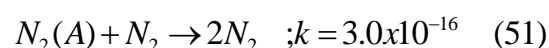
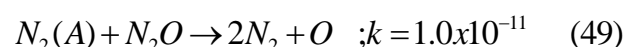
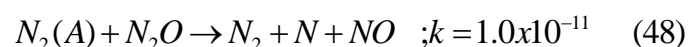
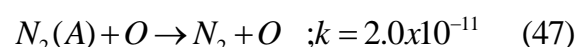
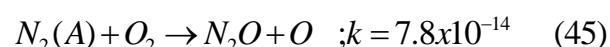
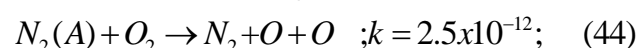
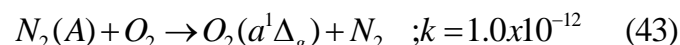
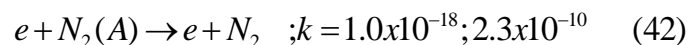
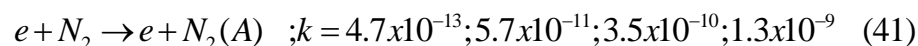
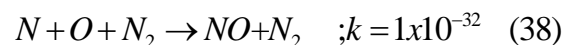
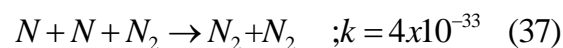
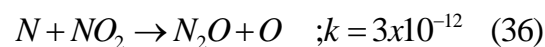
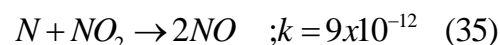
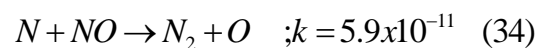
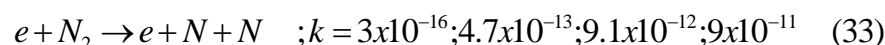
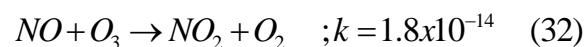
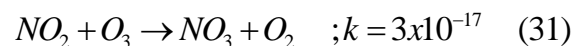
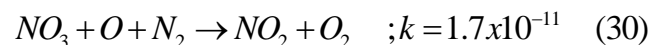
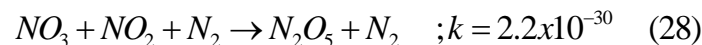
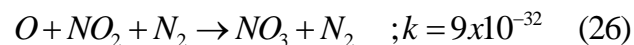
- [1] Secretaria del medio ambiente (SMA). (2006). Inventario de emisiones de contaminantes tóxicos en la ZMVM, 67-92, México D.F.
- [2] Colville RN, Hutchinson EJ, Mindell JS, Warren RF, (2001). The transport sector as a source of air pollution. *Atmospheric Environment*; 35:1537-65.
- [3] Kikuchi, E., Ogura, M., Terasaki, I., & Goto, Y. (1996). Selective reduction of nitric oxide with methane on gallium and indium containing H-ZSM-5 catalysts: Formation of active sites by solid-state ion exchange. *Journal of Catalysis*, 167(1), 465-470.
- [4] Grande, C. A., & Blom, R. (2014). Cryogenic Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Zeolites 4A and 13X. *Energy & Fuels*, 28(10), 6688-6693.
- [5] Li, X. S., Zhu, A. M., Wang, K. J., Xu, Y., & Song, Z. M. (2004). Methane conversion to C2 hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques. *Catalysis Today*, 98(4), 617-624.
- [6] Taghvaei, H., Jahanmiri, A., Rahimpour, M. R., Shirazi, M. M., & Hooshmand, N. (2013). Hydrogen production through plasma cracking of hydrocarbons: Effect of carrier gas and hydrocarbon type. *Chemical Engineering Journal*, 226, 384-392.
- [7] Tang, X., Gao, F., Xiang, Y., Yi, H., & Zhao, S. (2015). Low temperature catalytic oxidation of nitric oxide over the Mn-CoOx catalyst modified by nonthermal plasma. *Catalysis Communications*.

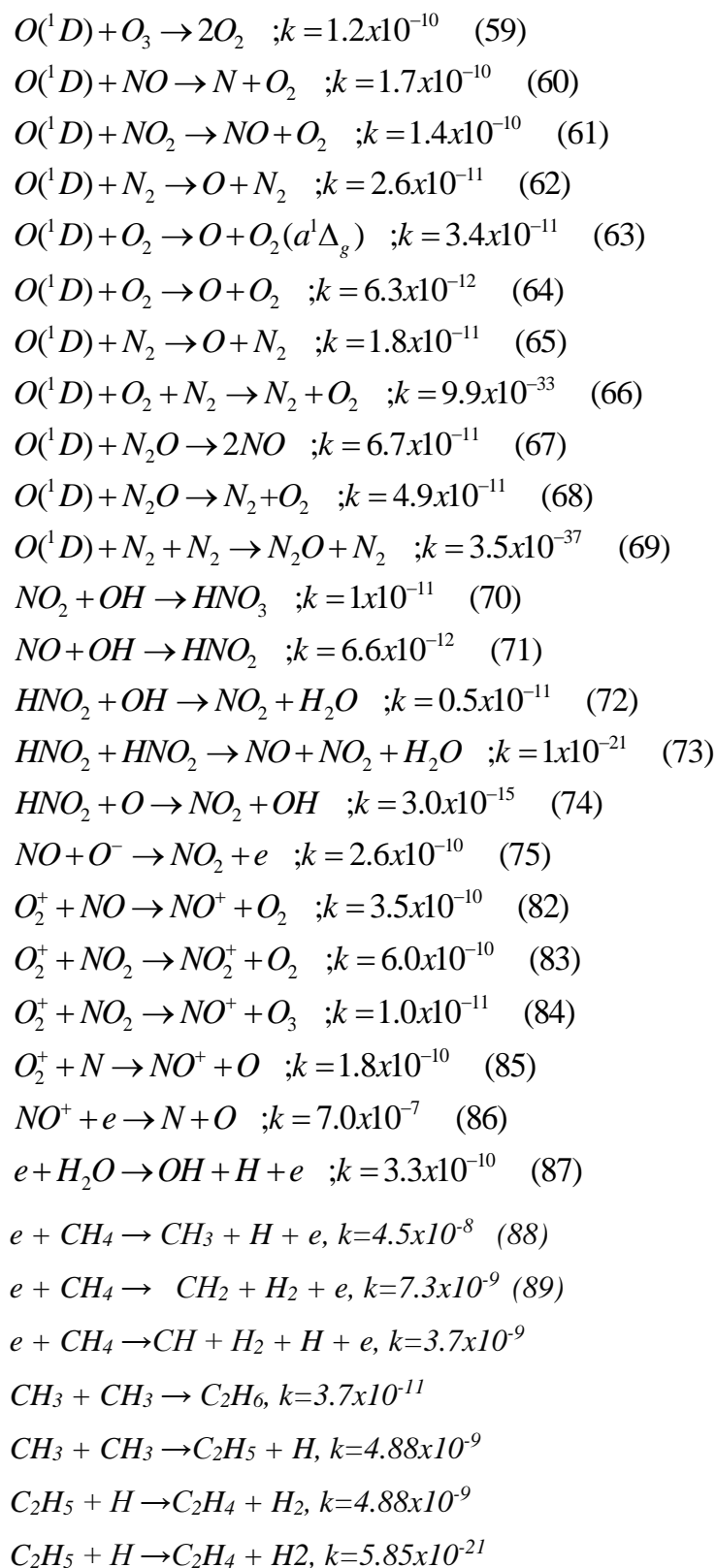
- 1
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
 - 6
 - 7
 - 8
 - 9
 - 10
 - 11
 - 12
 - 13
 - 14
 - 15
 - 16
 - 17
 - 18
 - 19
 - 20
 - 21
 - 22
 - 23
 - 24
 - 25
 - 26
 - 27
 - 28
 - 29
 - 30
 - 31
 - 32
 - 33
 - 34
 - 35
 - 36
 - 37
 - 38
 - 39
 - 40
 - 41
 - 42
 - 43
 - 44
 - 45
 - 46
 - 47
 - 48
 - 49
 - 50
 - 51
 - 52
 - 53
 - 54
 - 55
 - 56
 - 57
 - 58
 - 59
 - 60
- [8] Li, K., Tang, X. L., Yi, H. H., Ping, N., Ye, Z. Q., Kang, D. J., & Song, J. H. (2011). Non-Thermal Plasma Assisted Catalytic Oxidation NO over Mn-Co-Ox Catalysts at Low-Temperature. *Advanced Materials Research*, 160, 336-341.
- [9] Zhang, H., Chu, W., Xu, H., & Zhou, J. (2010). Plasma-assisted preparation of Fe-Cu bimetal catalyst for higher alcohols synthesis from carbon monoxide hydrogenation. *Fuel*, 89(10), 3127-3131.
- [10] Liu, G., Li, Y., Chu, W., Shi, X., Dai, X., & Yin, Y. (2008). Plasma-assisted preparation of Ni/SiO₂ catalyst using atmospheric high frequency cold plasma jet. *Catalysis Communications*, 9(6), 1087-1091.
- [11] Woo S, Park J, Kim Y, Hong S. (2003). Numerical study on influence of barrier arrangements on dielectric barrier discharge characteristics. *IEEE Trans. Plasma Science* ; 31:504-10.
- [12] Moreno H, Pacheco M, Pacheco JO, Torres CE, Díaz JA, (2007). Modeling and Experimental Study on Nitric Oxide Treatment Using Dielectric Barrier Discharge. *IEEE Trans. Plasma Science*; 35:1533-40.
- [13] Pacheco M, Pacheco J, Moreno H, Santana A. (2008). Application of non-thermal plasma on gas cleansing. *Physica Scripta*; 131:114-17.
- [14] Kim Y, Woo S, Hong S, Young H.(2000) Comparative study of pulsed corona and dielectric barrier discharges using single-streamer modeling and NO decomposition experiment. *IEEE Trans. Plasma Science*; 22:305-9.
- [15] Pacheco M, Pacheco J, Moreno H, Mercado A, Valdivia R, Santana A. (2008) OES Analysis in a Nonthermal plasma used for toxic gas removal: Rotational and excitation temperature estimation. *Laser Physics*; 18:303-7.
- [16] Pacheco M, Pacheco J, Moreno H, Diaz J, Mercado A, Yousfi M. (2007) DBD-Corona discharge for degradation of toxic gases. *Plasma Science and Technology*; 9:682-5.
- [17] Valdivia R. (2008). Efecto de la frecuencia de excitación en la conductividad eléctrica de gases ionizados: Estudio y desarrollo electrotécnico, PhD Thesis Dissertation, Instituto Tecnológico de Toluca, México, 69-75.
- [18] Lowke J, Morrow R. (1995) Theoretical analysis of removal of oxides of sulfur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators. *IEEE Trans. Plasma Science*; 23:661-71.
- [19] Moreno H, Pacheco M, Pacheco J, Torres C, Diaz J. (2007) Modeling and experimental study on nitric oxide treatment is using dielectric barrier discharge. *IEEE Trans. Plasma Science*; 35:1533-40. [Moreno, et al. 2007b]
- [20] Rauf S, Kushner MJ. (1999) Dynamics of a coplanar-electrode plasma display panel cell. *J. Appl. Phys.*, 85:3460-69.
- [21] Shon JW, Kushner MJ. (1994). Excitation mechanism and gain modeling of the high-pressure atomic Ar laser in He/Ar mixtures. *J. Appl. Phys.*, 75:1883-90.
- [22] Sommerer TJ, Kushner MJ. (1992). Numerical investigation of the Kinetics and Chemistry of RF glow discharge plasmas sustained in He, N₂, O₂, He/N₂/O₂, He/CF₄/O₂ and SiH₄/NH₃ using a Monte Carlo fluid hybrid model. *J. Appl. Phys.*; 71:1654-73.
- [23] Xiaohui Y, Laxminavayan L. (2003). Computational study of capacitive coupled high-pressure glow discharges in Helium, *IEEE, Trans. Plasma Science*; 31:495-503.
- [24] Indarto A, Choi J-W, Lee H, Song H K. (2008). The kinetic studies of direct methane oxidation to methanol in the plasma process. *Chinese Science Bulletin*; 53:2783-92.
- [25] Nozaki T, Okazaki K. (2013). Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications. *Catalysis Today*; 211: 29-38.
- [26] Atkinson R. (2006). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. *Atmos. Chem. Phys.*; 6:3625-4055.
- [27] Valdivia R, Pacheco J, Pacheco M, Benítez J S, López R.,(2006) Analysis and electrical modelling of a cylindrical DBD configuration at different operating frequencies. *Plasma Sources Science and Technology*;15:237-45.
- [28] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, NIST ASD. *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.1). [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Accessed .
- [29] Khacef A, Da Costa P, Djéga-Mariadassou G. (2013) Plasma assisted catalyst for NOx remediation from lean gas exhaust. *Journal of Engineering and Technology Research*; 1:112-22.
- [30] Pacheco M. (2003). Synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique. Dissertation PhD Thesis Paul Sabatier. France, 45-58.
- [31] Okumoto M, Takashima K, Katsura S, Mizuno A. (2002). Reactivity of methane in nonthermal plasma in the presence of oxygen and inert gases at atmospheric pressure. *Industry Applications. IEEE Transactions*; 37:1618-24.
- [32] Dorai R. (2000). Modeling of plasma remediation of NOx using global kinetic Models accounting for hydrocarbons. Dissertation PhD Thesis University of Illinois.
- [33] Garduño M, Pacheco M, Pacheco J, Valdivia R, Santana A, Lefort B, Estrada N, Rivera C. (2012). Hydrogen production from methane conversion in a gliding arc. *Journal of Renewable and Sustainable Energy. ISSN: 1941-7012* 4, 021202.
- [34] Indarto A, Coowanitwong N, Choi JW, Lee H, Song H K. (2008). Kinetic modeling of plasma methane conversion in a dielectric barrier discharge. *Fuel Processing Technology*; 89:214-19.

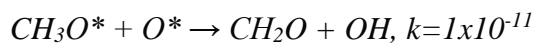
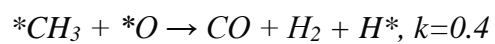
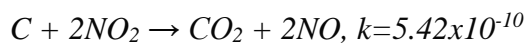
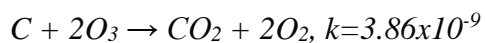
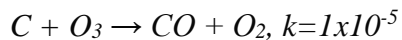
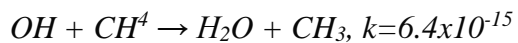
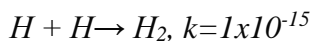
ANEXO A

Los coeficientes de reacción empleados están en unidades de $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ para dos cuerpos de reacción. Para las reacciones donde se involucra a los electrones los coeficientes de reacción k están en función del campo eléctrico. Para los 4 coeficientes de reacción que se presentan corresponden a valores de $E/N=40, 70, 100$ y 150 Td , respectivamente









ANEXO B

Programa de degradación de NO-CH₄

```

PROGRAMA DEGRADACION NO-CH4 (Mayo2015)
%clear all; Agrega una ecuación adicional O3+H->OH+O2 k139=2.83e-11
function NOCH4elvia2
tspan = [1e-7, 1e2];
y0 = [5.0897e13; 5.30637e17; 3.7814e10; 4.1354e12; 1e14; 1e14;
8.0897e13; 6.51111581e17; 7.0259e12; 1e14; 1.3944e15; 0; 7.61037e15; 0;
0; 0; 9.5848e12; 0; 1e14; 1.9962e18; 1e14; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0;
1.2986e5; 6.654e18; 131.0678; 0; 0; 2.5367e17; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0;
0; 0; 0];
%           y1           y2           y3           y4           y5           y6           y7
%
y8           y9           y10          y11          y12          y13          y14 y15y16          y17
y18 y19          y20           y21 y22y23y24y25y26y27y28y29          y30           y31
y32 y33 y34          y35           y36y37y38y39y40y41y42y43y44y45
[t,y] = ode15s(@f,tspan,y0);
%plot(t,y(:, 12)*200/4.9e15,'k')
plot(t,y(:, 13)*200/4.9e15,'-r', t,y(:, 35)*200/4.9e15,'-g', t,y(:,
22)*200/4.9e15,'-b', t,y(:, 23)*200/4.9e15,'-c', t,y(:,
25)*200/4.9e15,'-m', t,y(:, 38)*200/4.9e15, '--r',
t,y(:,29)*200/4.9e15,'--b');
%semilogy(t,y(:, 15),'k', t,y(:, 13),'--m', t,y(:, 14),'b', t,y(:,
22),'c', t,y(:, 23),'--r',...
    %t,y(:, 11),'m', t,y(:, 10),'r', t,y(:, 16),'--k', t,y(:, 2),'--c',
t,y(:, 8),'--g', t,y(:, 6),'g',...
    %t,y(:,18),'--b')
%[e]=y1, [O2]=y2, [O2-]=y3, [O-]=y4, [O2(a'g)]=y5, [O]=y6, [O2+]=y7,
[H2O]=y8, [H-]=y9, [OH]=y10, [H]=y11, [O3]=y12,
% [NO]=y13, [NO2]=y14, [NO3]=y15, [N2O5]=y16, [N]=y17, [N2O]=y18,
% [O('D)]=y19, [N2]=y20, [N2(A)]=y21, [HNO3]=y22,
% [HNO2]=y23,[HO2]=y24, [CO]=y25, [CO2]=y26, [CO3]=y27, [HCO2]=y28,
% [C]=y29, [He*]=y30, [He]=y31, [He+]=y32, [N2+]=y33,
% [N+]=y34, [CH4]=y35, [CH3]=y36, [CH2]=y37, [H2]=y38, [CH]=y39,
% [C2H6]=y40, [C2H5]=y41, [C2H4]=y42, [*CH3]=y44, [CH3O*]=y45,
[CH2O]=y46

set(gcf,'Color',[1,1,1]);
xlabel('Tiempo (s)'), ylabel('Concentracion (ppm)');
legend('NO','CH4','HNO3','HNO2','CO','H2','C'-1);
%xlabel('Time (s)'), ylabel('Concentracion (particulas/cm^3 s)')
% -----
function dydt = f(t,y)
g=1; %40Hz
k1=4.0e-36;%1 CO2
k2=1.59e-15;%2 CO
k3=1.39e-15;%3
k4=5e-15;%4 CO
k5=9.59e-12;%5
k6=4.17e-11;%6 CO
k7=2.04e-10;%7 CO
k8=1.0e-12;%8 CO2
    
```

```

k9=2.9e-10;%9 CO
k10=3.01e-10;%10
k11=2.09e-15;%11 CO
k12=7.97e-13;%12
k13=3.99e-14;%13
k14=5.03e-14;%14 CO2
k15=5.4e-14;%15 CO
k16=1.52e-14;%16 CO2
k17=8.0e-11;%17 CO
k18=3.47e-13;%18
k43=1.3e-11;%1
k44=1.5e-13;%2 CO2
k45=3.4e-11;%3 CO2
k46=4.7e-11;%4
k47=1.1e-12;%5
k48=2.0e-10;%6
k49=2.0e-7;%7 O2 + O2+ ---->2O2
k50=2.0e-7;%8 e- + O2+ ---->O2
k51=1.7e-15;%9 O2 + O2 (a'Dg) ---->O2+2e-
k52=2.2e-18;%10 O2 + O2 (a'Dg) ---->2O2
k53=1.7e-15;%11 e- + O2 (a'Dg) ---->O2+ 2e-
k54= 2.0e-17;%12 O2 (a'Dg) + O2 (a'Dg) ---->2O2
k55=2e-13;%13
k56=2.0e-7;%14 H- + O2+ ---->H- + O2
k57=1e-7;%15 O- + O2+ ---->O* + O2
k58=1.4e-10;%16 O- + O* ---->O* + O2
k59=1e-10;%17 O- + O2 ---->O2- + O2- + O*
k60=3e-10;%18 O- + O2 (a'Dg) ---->O3 + e-
k61=1e-14;%19 dos cuerpos
k62=2e-26;%20 N2 + O3 ---->O*+ N2 ---->O2
k63=8e-33;%21 O* + O* + N2 ----> O2 +N2
k64=1e-14;%22
k65=2e-12;%23 OH* + OH* ---->H2O ---->O*
k66=5e-31;%24 OH* + H* + N2 ---->H2O +N2
k67=9e-32;%25 O* + NO + N2 ---->NO2 + N2
k68=9e-32;%26 O* + NO2 + N2 ---->NO3 + N2
k69=1e-11;%27
k70=2.2e-30;%28 NO3 + NO2 + N2 ---->N2O5 + N2
k71=3e-11;%29
k72=1.7e-11;%30
k73=3e-17;%31 NO + O3 ---->NO2 +O2
k74=1.8e-14;%32 O3 + NO ----> NO2 + O2
k75=3e-16;%33
k76=5.9e-11;%34 N* + NO ---->N2 + O*
k77=9e-12;%35 N* + NO2 ----> 2NO
k78=3e-12;%36 N* + NO2 ---->N2O + O*
k79=4e-33;%37 N* + N* +N2 ---->N2 + N2
k80=1e-32;%38 N* +O* + N2 ----> N2 + NO
k81=1e-16;%39 N* + O2 ---->O* + NO
k82=1e-16;%40 N* + O3 ----> O2 + NO
k83=4.7e-13;%41
k84=2.3e-10;%42
k85=1e-12;%43
k86=2.5e-12;%44
k87=7.8e-14;%45 N2 (A) + O2 ----> N2O +O*

```

k88=7e-12;%46 O* +N2 (A) ---->NO + N
 k89=2e-11;%47 O* + N2 (A) ----> N2 + O
 k90=1e-11;%48 N2O + N2 (A) ---->> N2 + NO + N
 k91=1e-11;%49 N2O + N2 (A) ----> 2N2 + O
 k92=2e-12;%50 N2 (A) + N2 (A) ----> 2N2
 k93=3e-18;%51
 k94=7e-11;%52 NO + N2 (A) ----> N2 + NO
 k95=1e-12;%53 NO2 + N2 (A) ----> N2 + NO +O
 k96=2.1e-9;%54 O2- + N2 (A) ----> N2 + O2
 k97=1e-12;%55 O('D) + O3 ----> 2O* +O2
 k98=2.2e-10;%56
 k99=1.2e-11;%57
 k100=1.2e-10;%58 O('D) + O3 ----> 2O* +O2
 k101=1.2e-10;%59 O('D) + O3 ----> 2O2
 k102=1.7e-10;%60 O ('D) + NO ----> N + O2
 k103=1.4e-10;%61 O('D) + NO2 ----> NO + O2
 k104=2.6e-11;%62
 k105=3.4e-11;%63
 k106=6.3e-12;%64
 k107=1.8e-11;%65
 k108=9.9e-33;%66 O('D) + O + N2 ----> N2 + O2
 k109=6.7e-11;%67 O('D) + O +N2O ----> 2NO
 k110=4.9e-11;%68 O('D) + N2O ----> N2 + O2
 k111=3.5e-37;%69
 k112=1e-11;%70 NO2 + OH* ----> HNO3
 k113=6.6e-12;%71
 k114=0.5e-11;%72
 k115=1e-20;%73
 k116=3e-15;%74
 k117=2.6e-10;%75 NO + O- ----> NO2 + e-
 k134=1.6e-14;
 k135=4.7e-36;
 k136=1.5e-13;
 k137=5.2e-12;%CO
 k138=3.2e-16;
 k139=0;%2.83e-11;%76 O3+H->OH+O2
 k140=1.6e-19;%N2O5 + M --> NO2 + NO3 + M -artículo MOK!!!!
 k141=2.6e-12;%OH+NO3-->HO2+NO2-tesis de Rajesh-ms-thesis
 k142=3.6e-12;%HO2+NO3-->OH+NO2+O2-tesis de Rajesh-ms-thesis
 k143=9.2e-13;%HO2+NO3-->HNO3+O2-tesis de Rajesh-ms-thesis
 k144=1.7e-11;%O+NO3-->O2+NO2-Base de datos del NIST
 k145=1.8e-39;%N2O5+H2O+H2O-->HNO3+H2O-referencia Base de datos del nist
 k146=2.5e-22;%N2O5+H2O-->HNO3+HNO3-referencia Base de datos del nist
 k147=4.3e-46;%2H2O+N2O5-->HNO3+HNO3+H2O-referencia Base de datos del nist
 k148=3.5503e-10;%e + He* -->He+ + 2e
 k149=2.7e-10;%He* + He* ---->He+ + He + e
 k150=7e-11;%He* + N2 ----> N2+ + He + e
 k151=2.0842e-12;%e + N ----> N+ + 2e
 k152=4.5e-8;%e + CH4 ----> CH3 + H + e
 k153=7.3e-9;%e + CH4 ----> CH2 + H2 + e
 k154=3.7e-9;%e + CH4 ---->CH + H2 + H + e
 k155=3.7e-11;%CH3 + CH3 ----> C2H6
 k156=4.88e-9;%CH3 + CH3 ---->C2H5 + H
 k157=5.85e-21;%C2H5 + H ---->C2H4 + H2

```

k158=0.21;%CH3 + H ----> CH2 + H2
k159=1e-15;%H + H ----> H2
k160=1e-10;%O('D) + CH4 ----> OH + CH3
k161=6.4e-15;%OH + CH4 ----> H2O + CH3
k162=1e-18;%NO3 + CH4 ----> HNO3 + CH3
k163=1e-5;%C + O3 ----> CO + O2
k164=3.86e-9;%C + 2O3 ----> CO2 + 2O2
k165=5.42e-10;%C + 2NO2 ----> CO2 + 2NO
k166=0.40;%*CH3 + *O ----> CO + H2 + H*
k167=1e-11;%CH3O* + O* ----> CH2O + OH
dydt = [ ((-k43*y(1)*y(2)) - (k44*y(1)*y(2)) + (k48*y(3)*y(5)) -
(k50*y(1)*y(7)) + (k51*y(1)*y(2)) ...
+ (k53*y(1)*y(5)) -
(k55*y(1)*y(8)) + (k58*y(4)*y(6)) + (k60*y(4)*y(5)) + (k96*y(21)*y(3)) ...
+ (k117*y(13)*y(4)) -
(k134*y(1)*y(26)) + (k148*y(30)) + (k149*y(30)^2) + (k150*y(30)*y(20)) + (k151*y
(17)))*g%1e-
((-k43*y(1)*y(2)) - (k44*y(1)*y(2)) -
(k45*y(1)*y(2)) + (k46*y(5)*y(1)) - (k47*y(1)*y(2)) ...
+ (2*k48*y(3)*y(5)) + (2*k49*y(3)*y(7)) + (k50*y(1)*y(7)) -
(k51*y(1)*y(2)) + (k52*y(2)*y(5)) ...
+ (2*k54*y(5)^2) + (k56*y(9)*y(7)) + (k57*y(4)*y(7)) + (k58*y(4)*y(6)) -
(k59*y(4)*y(2)) ...
+ (k139*y(12)*y(11)) -
(k61*y(6)*y(2)) + (k62*y(20)*y(12)) + (k63*y(20)*y(6)^2) + (2*k64*y(6)*y(12)) .
.
+ (k69*y(6)*y(14)) + (k72*y(15)*y(6)) + (k73*y(14)*y(12)) + (k74*y(13)*y(12)) -
(k81*y(17)*y(2)) ...
+ (k82*y(17)*y(12)) - (k85*y(2)*y(21)) - (k86*y(2)*y(21)) -
(k87*y(2)*y(21)) - (k96*y(21)*y(3)) ...
-
(k97*y(2)*y(1)) + (k100*y(12)*y(19)) + (2*k101*y(12)*y(19)) + (k102*y(13)*y(19
)) + (k103*y(14)*y(19)) ...
- (k105*y(19)*y(2)) -
(k106*y(2)*y(19)) + (k108*y(19)*y(6)*y(20)) + (k110*y(19)*y(18)) ...
+ (k142*y(24)*y(15)) + (k143*y(24)*y(15)) + (k144*y(6)*y(15)) + (k163*y(29)*y(1
2)^2) + (2*k164*y(29)*y(12)^2))*g%202
((k43*y(1)*y(2)) - (k48*y(3)*y(5)) - (k49*y(3)*y(7)) + (k59*y(4)*y(2)) -
(k96*y(21)*y(3)))*g%302-
((k44*y(1)*y(2)) - (k57*y(4)*y(7)) - (k58*y(4)*y(6)) - (k59*y(4)*y(2)) -
(k60*y(4)*y(5)) ...
+ (k117*y(13)*y(4)) - (k166*y(43)*y(4)) - (k167*y(44)*y(4)))*g%40-
((k45*y(1)*y(2)) - (k46*y(5)*y(1)) - (k48*y(3)*y(5)) - (k52*y(2)*y(5)) -
(k53*y(1)*y(5)) - (k54*y(5)^2) ...
- (k60*y(4)*y(5)) + (k85*y(21)*y(2)) + (k105*y(19)*y(2)))*g%502 (a'g)
((k44*y(1)*y(2)) + (2*k47*y(1)*y(2)) + (k57*y(4)*y(7)) -
(k58*y(4)*y(6)) + (k59*y(4)*y(2)) ...
- (k61*y(6)*y(2)) + (k62*y(20)*y(12)) - (2*k63*y(20)*y(6)^2) -
(k64*y(6)*y(12)) + (k65*y(10)^2) ...
- (k67*y(6)*y(13)*y(20)) - (k68*y(6)*y(14)*y(20)) - (k69*y(6)*y(14)) -
(k72*y(6)*y(15)) ...
+ (k76*y(17)*y(13)) + (k78*y(17)*y(14)) -
(k80*y(17)*y(6)*y(20)) + (k81*y(17)*y(2)) ...

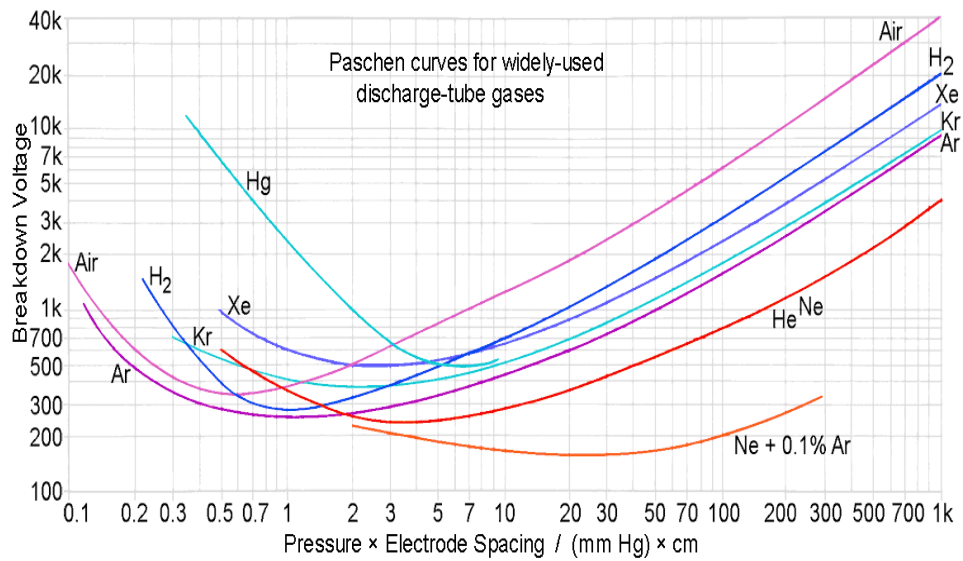
```

$$\begin{aligned}
 & + (2*k86*y(21)*y(2)) + (k87*y(21)*y(2)) - \\
 & (k88*y(21)*y(6)) + (k91*y(21)*y(18)) - (k95*y(21)*y(14)) \dots \\
 & + (k97*y(1)*y(2)) + (k99*y(19)*y(8)) + (2*k100*y(19)*y(12)) + (k104*y(19)*y(20)) \\
 & + (k105*y(19)*y(2)) \dots \\
 & + (k106*y(19)*y(2)) + (k107*y(19)*y(20)) - (k108*y(19)*y(6)*y(20)) - \\
 & (k116*y(23)*y(6)) \dots \\
 & - (k144*y(6)*y(15)) *g\%60 \\
 & ((-k49*y(3)*y(7)) - \\
 & (k50*y(1)*y(7)) + (k51*y(1)*y(2)) + (k53*y(1)*y(5)) - (k56*y(9)*y(7)) \dots \\
 & - (k57*y(4)*y(7)) *g\%702+ \\
 & ((-k55*y(1)*y(8)) + (k65*y(10)^2) + (k66*y(10)*y(11)*y(20)) - \\
 & (k98*y(19)*y(8)) + (k114*y(23)*y(10)) \dots \\
 & + (k115*y(23)^2) - (k145*y(16)*y(8)^2) - (k146*y(16)*y(8)) - \\
 & (k147*y(16)*y(8)^2) *g\%8H2O \\
 & ((k55*y(1)*y(8)) - (k56*y(9)*y(7))) *g\%9H- \\
 & ((k55*y(1)*y(8)) + (k139*y(11)*y(12)) - (2*k65*y(10)^2) - \\
 & (k66*y(10)*y(11)*y(20)) + (2*k98*y(19)*y(8)) \dots \\
 & - (k112*y(14)*y(10)) - (k113*y(13)*y(10)) - \\
 & (k141*y(10)*y(15)) + (k142*y(24)*y(15)) * (k160*y(35)*y(19)) \dots \\
 & - (k161*y(35)*y(10)) + (k167*y(4)*y(44)) *g\%100H \\
 & ((k56*y(9)*y(7)) - (k139*y(11)*y(12)) - \\
 & (k66*y(10)*y(11)*y(20)) + (k152*y(35)) + (k153*y(35)) + (k156*y(36)^2) - \\
 & (k157*y(41)*y(11)) - \dots \\
 & (k158*y(36)*y(11)) - (2*k159*y(11)^2) *g\%11H \\
 & ((-k139*y(11)*y(12)) + (k60*y(4)*y(5)) + (k61*y(6)*y(2)) - \\
 & (k62*y(20)*y(12)) - (k64*y(6)*y(12)) \dots \\
 & - (k73*y(14)*y(12)) - (k74*y(13)*y(12)) - (k82*y(17)*y(12)) - \\
 & (k100*y(19)*y(12)) \dots \\
 & - (k101*y(19)*y(12)) - (2*k164*y(29)*y(12)^2) - \\
 & (k163*y(29)*y(12)) *g\%1203 \\
 & ((-k67*y(6)*y(13)*y(20)) + (k69*y(6)*y(14)) - (k71*y(15)*y(13)) - \\
 & (k74*y(13)*y(12)) + (k76*y(17)*y(13)) \dots \\
 & + (2*k77*y(17)*y(14)) + (k80*y(17)*y(6)*y(20)) + (k81*y(17)*y(2)) + (k82*y(17)* \\
 & y(12)) \dots \\
 & + (k88*y(21)*y(6)) + (k90*y(21)*y(18)) + (k95*y(21)*y(14)) - \\
 & (k102*y(19)*y(13)) + (k103*y(19)*y(14)) \dots \\
 & + (2*k109*y(19)*y(18)) - (k113*y(13)*y(10)) + (k115*y(23)^2) - \\
 & (k117*y(13)*y(4)) - (k137*y(26)*y(17)) \dots \\
 & - (k4*y(26)*y(13)) + (2*k165*y(29)*y(14)^2) *g\%13NO \\
 & ((k67*y(6)*y(13)*y(20)) - (k68*y(6)*y(14)*y(20)) - (k69*y(6)*y(14)) - \\
 & (k70*y(15)*y(14)*y(20)) \dots \\
 & + (2*k71*y(15)*y(13)) + (k72*y(15)*y(6)) - \\
 & (k73*y(14)*y(12)) + (k74*y(13)*y(12)) - (k77*y(17)*y(14)) \dots \\
 & - (k78*y(17)*y(14)) - (k95*y(21)*y(14)) - (k103*y(19)*y(14)) - \\
 & (k112*y(14)*y(10)) + (k114*y(23)*y(10)) \dots \\
 & + (k115*y(23)^2) + (k116*y(23)*y(6)) + (k117*y(13)*y(4)) + (k140*y(16)*y(20)) \dots \\
 & \cdot \\
 & + (k141*y(10)*y(15)) + (k142*y(24)*y(15)) + (k144*y(6)*y(15)) + (k4*y(26)*y(13)) \\
 & - (k12*y(25)*y(14)) \dots \\
 & + (k138*y(15)*y(25)) - (2*k165*y(29)*y(14)^2) *g\%14NO2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & ((k68*y(6)*y(14)*y(20)) - (k70*y(15)*y(14)*y(20)) - \\
 & (k71*y(15)*y(13)) - (k72*y(15)*y(6)) \dots \\
 & + (k140*y(16)*y(20)) + (k73*y(14)*y(12)) - (k141*y(10)*y(15)) - \\
 & (k142*y(24)*y(15)) \dots \\
 & - (k143*y(24)*y(15)) - (k144*y(6)*y(15)) - \\
 & (k162*y(15)*y(35)) *g\%15NO3 \\
 & ((k70*y(15)*y(14)*y(20)) - (140*y(16)*y(20)) - (k145*y(16)*y(8)^2) - \\
 & (k146*y(16)*y(8)) \dots \\
 & - (k147*y(16)*y(8)^2)) *g\%16N2O5 \\
 & ((2*k75*y(1)*y(20)) - (k76*y(17)*y(13)) - (k77*y(17)*y(14)) - \\
 & (k78*y(17)*y(14)) - (2*k79*y(20)*y(17)^2) \dots \\
 & - (k80*y(17)*y(6)*y(20)) - (k81*y(17)*y(2)) \dots \\
 & - \\
 & (k82*y(17)*y(12)) + (k88*y(21)*y(6)) + (k90*y(21)*y(18)) + (k102*y(19)*y(13)) - \\
 & (k151*y(17)) *g\%17N \\
 & ((k78*y(17)*y(14)) + (k87*y(21)*y(2)) - (k90*y(21)*y(18)) - \\
 & (k91*y(21)*y(18)) - (k109*y(19)*y(18)) \dots \\
 & - (k110*y(19)*y(18)) + (k111*y(19)*y(20)^2)) *g\%18N2O \\
 & ((k97*y(1)*y(2)) - (k98*y(19)*y(8)) - (k99*y(19)*y(8)) - \\
 & (k100*y(19)*y(12)) - (k101*y(19)*y(12)) \dots \\
 & - (k102*y(19)*y(13)) - (k103*y(19)*y(14)) - (k104*y(19)*y(20)) - \\
 & (k105*y(19)*y(2)) - (k106*y(19)*y(2)) \dots \\
 & - (k107*y(19)*y(20)) - (k108*y(19)*y(6)*y(20)) - (k109*y(19)*y(18)) - \\
 & (k110*y(19)*y(18)) \dots \\
 & - (k111*y(19)*y(20)^2 - (k160*y(35)*y(19))) *g\%19O('D) \\
 & ((-k75*y(1)*y(20)) + (k76*y(17)*y(13)) - \\
 & (k83*y(20)*y(1)) + (k84*y(1)*y(21)) + (k85*y(21)*y(2)) \dots \\
 & + (k86*y(21)*y(2)) + (k89*y(21)*y(6)) + (k90*y(21)*y(18)) + (2*k91*y(21)*y(18)) \\
 & + (2*k92*y(21)^2) \dots \\
 & + (k93*y(21)*y(20)) + (k94*y(21)*y(13)) + (k95*y(21)*y(14)) + (k96*y(21)*y(3)) + \\
 & (k110*y(19)*y(18)) \dots \\
 & - (k111*y(19)*y(20)) - (k150*y(30)*y(20)) *g\%20N2 \\
 & ((k83*y(1)*y(20)) - (k84*y(1)*y(21)) - (k85*y(21)*y(2)) - \\
 & (k86*y(21)*y(2)) - (k87*y(21)*y(2)) \dots \\
 & - (k88*y(21)*y(6)) - (k89*y(21)*y(6)) - (k90*y(21)*y(18)) - \\
 & (k91*y(21)*y(18)) - (2*k92*y(21)^2) \dots \\
 & - (k93*y(21)*y(20)) - (k94*y(21)*y(13)) - (k95*y(21)*y(14)) - \\
 & (k96*y(21)*y(3)) *g\%21N2(A) \\
 & ((k112*y(14)*y(10)) + (k143*y(24)*y(15)) + (k145*y(16)*y(8)^2) + (2*k146*y(16) \\
 & *y(8)) \dots \\
 & + (2*k147*y(16)*y(8)^2) + (k162*y(15)*y(35))) *g\%22HNO3 \\
 & ((k113*y(13)*y(10)) - (k114*y(23)*y(10)) - (2*k115*y(23)^2) - \\
 & (k116*y(23)*y(6))) *g\%23HNO2 \\
 & ((k141*y(10)*y(15)) - (k142*y(24)*y(15)) - \\
 & (k143*y(24)*y(15)) + (k161*y(10)*y(35))) *g\%24HO2 \\
 & ((k135*y(25)*y(6)*y(20)) + (k136*y(25)*y(10)) + (k138*y(25)*y(15)) - \\
 & (k134*y(1)*y(26)) \dots \\
 & - (k137*y(17)*y(26)) - (k2*y(4)*y(26)) - (k4*y(13)*y(26)) - \\
 & (k6*y(26)) - (k7*y(26)) \dots \\
 & - (k9*y(19)*y(26)) - (k11*y(4)*y(25)) - (k14*y(10)*y(25)) - \\
 & (k15*y(10)*y(25)) \dots \\
 & - (k17*y(19)*y(25)) + (k163*y(29)*y(12)) * (k166*y(43)*y(4))) *g\%25CO
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & ((k137*y(17)*y(26)) + (k134*y(1)*y(26)) - (k138*y(25)*y(15)) - \\
 & (k136*y(25)*y(10)) \dots \\
 & \quad - (k135*y(25)*y(6)*y(20)) - (k1*y(26)*y(4)) - (k2*y(26)*y(4)) - \\
 & (k4*y(26)*y(13)) \dots \\
 & \quad - (k6*y(26)) - (k7*y(26)) - (k8*y(26)*y(19)) - (k9*y(26)*y(19)) - \\
 & (k10*y(26)*y(19)) \dots \\
 & + (k11*y(25)*y(4)) + (k15*y(25)*y(10)) + (k17*y(25)*y(19)) + (k17*y(25)*y(19)) + \\
 & (k164*y(29)*y(12)^2) + (k165*y(29)*y(13)^2) *g\%26CO2 \\
 & \quad ((k1*y(26)*y(4)) + (k8*y(26)*y(19))) *g\%27CO3 \\
 & \quad ((k14*y(25)*y(10))) *g\%28HCO2 \\
 & \quad ((k16*y(25)) - (k163*y(29)*y(12)) - (k164*y(29)*y(12)^2) - \\
 & (k165*y(29)*y(13)^2)) *g\%29C \\
 & \quad ((-2*k149*y(30)^2) - (k150*y(30)*y(20)) - (k148*y(30))) *g\%30He* \\
 & \quad ((k148*y(30)) + (k149*y(30)^2) + (k150*y(30)*y(20))) *g\%31He \\
 & \quad ((k149*y(30)^2) + (k148*y(30))) *g\%32He+ \\
 & \quad ((k150*y(30)*y(20))) *g\%33N2+ \\
 & \quad ((k151*y(17))) *g\%34N+ \\
 & \quad ((-k152*y(35)) - (k153*y(35)) - (k154*y(35)) - (k160*y(35)*y(19)) \dots \\
 & \quad - (k161*y(35)*y(10)) - (k162*y(35)*y(15))) *g\%35CH4 \\
 & \quad ((k152*y(35)) - (2*k155*y(36)^2) - (2*k156*y(36)^2) - \\
 & (k158*y(36)*y(11)) + (k160*y(19)*y(35)) \dots \\
 & \quad + (k161*y(10)*y(35))) *g\%36CH3 \\
 & \quad ((k153*y(35)) + (k158*y(36)*y(11))) *g\%37CH2 \\
 & ((k153*y(35)) + (k154*y(35)) + (k157*y(41)*y(11)) + (k158*y(36)*y(11)) + (k159*y \\
 & (11)^2) \dots \\
 & \quad + (k166*y(43)*y(4)) *g\%38H2 \\
 & \quad ((k154*y(35))) *g\%39CH \\
 & \quad ((k155*y(36)^2)) *g\%40C2H6 \\
 & \quad ((k156*y(36)^2) - (k157*y(41)*y(11))) *g\%41C2H5 \\
 & \quad ((k156*y(36)^2) - (k157*y(41)*y(11))) *g\%42C2H4 \\
 & \quad ((-k166*y(43)*y(4))) *g\%43*CH3 \\
 & \quad ((k166*y(43)*y(4))) *g\%44H* \\
 & \quad ((-k167*y(44)*y(4))) *g\%45CH3O* \\
 & \quad ((k167*y(44)*y(4))) *g];\%46CH2O \\
 & \% [e]=y1, [O2]=y2, [O2-]=y3, [O-]=y4, [O2(a'g)]=y5, [O]=y6, [O2+]=y7, \\
 & [H2O]=y8, [H-]=y9, [OH]=y10, [H]=y11, [O3]=y12, \\
 & \% [NO]=y13, [NO2]=y14, [NO3]=y15, [N2O5]=y16, [N]=y17, \\
 & [N2O]=y18, [O('D)]=y19, [N2]=y20, [N2(A)]=y21, [HNO3]=y22, \\
 & \% [HNO2]=y23, [HO2]=y24, [CO]=y25, [CO2]=y26
 \end{aligned}$$

ANEXO C Curvas Paschen



Fuente: Laila Kazimierski Cristian Ferreyra, 2011, Descarga Glow, Ciencias exactas y naturales de la Universidad de Buenos Aires.