



UDEEC
UNIVERSIDAD DE
CUNDINAMARCA

**Evaluación de la eficiencia del método de fotocatalisis
heterogénea para la eliminación de etileno, presente en las
emisiones de gases vehiculares en áreas urbanas**

Yuli Tatiana Angarita Salazar

Universidad de Cundinamarca

Facultad de Ciencias Agropecuarias, Programa de Ingeniería Ambiental

Facatativá, Colombia

2020

Evaluación de la eficiencia del método de fotocatalisis heterogénea para la eliminación de etileno, presente en las emisiones de gases vehiculares en áreas urbanas

Yuli Tatiana Angarita Salazar

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al

título de:

Ingeniero Ambiental

Director (a):

Ing, Rolando Mendoza Rincón

Universidad de Cundinamarca

Facultad de Ciencias Agropecuarias, Programa de Ingeniería Ambiental

Facatativá, Colombia

2020

“La próxima vez que alguien se queje de que ha cometido un error, dígame que puede ser algo bueno. Porque sin imperfección, ni tú ni yo existiríamos.”

Stephen Hawking

Agradecimientos

Quiero agradecer al grupo de investigación liderado por el Dr. Aníbal Herrera quien me brindo la posibilidad de realizar esta tesis dentro de las instalaciones del Laboratorio de Calidad y Poscosecha de Productos Agrícolas adscrito a la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional de Colombia, así como de facilitarme el acceso y colaboración a las técnicas instrumentales y equipos que dispone dicho laboratorio, y muy especialmente a las colaboradoras Yaneth Alberto y Sandra Mendoza por sus aportes en la parte experimental de este trabajo.

Expreso mi reconocimiento y gratitud hacia mi director de Tesis, el Ing. Rolando Mendoza Rincón, del que en todo momento he recibido la asesoría y el apoyo necesario durante el desarrollo de las diferentes etapas del trabajo de investigación.

A mis padres, por la paciencia y el apoyo incondicional que siempre me han brindado para el logro de mis metas personales y que gracias a su dedicación he aprendido el valor de la familia.

Por último, agradezco a Dios por permitirme vivir las circunstancias que me direccionaron a estudiar esta carrera profesional, de la cual me llevo grandes experiencias tanto académicas como personales, además de haber contado con la bendición de tener a mi lado a seres humanos extraordinarios durante este proceso educativo, con los cuales no simplemente se compartió un aula de clase, sino que cada uno hizo parte de una gran familia.

Resumen

El presente proyecto de investigación tiene por objetivo evaluar la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea como una técnica alternativa para la eliminación de etileno, cuya presencia en la atmosfera participa en la formación del ozono troposférico, causando afectaciones a la salud humana y deterioro ambiental, debido al aporte de este componente en el Smog fotoquímico. Para este propósito, fue necesario realizar estudios previos en campo desarrollados a 5 automóviles en condición de marcha mínima o ralentí, lo que permitió recopilar datos de las emisiones de gas de escape vehicular; a partir de lo anterior, se planteó el diseño de un reactor continuo que simuló las condiciones reales de emisión.

Para el desarrollo experimental, se determinó la metodología general para la toma de muestras a diferentes concentraciones de etileno (5, 10, 15, 20, 25, 30 y 50 $\mu\text{l/L}$), con el fin de evaluar el porcentaje de remoción de etileno, la influencia del contenido de anatasa presente en el catalizador y la descomposición de etileno en función a la temperatura. A partir de los datos obtenidos se halló un porcentaje de remoción de etileno del 49,74 %, esto corrobora que la fotocatalisis heterogénea es una tecnología idónea para la descomposición de etileno. Finalmente, se estableció que el proceso de oxidación de etileno es aplicable a un sistema de postratamiento de gases de escape vehicular como los catalizadores de oxidación Diésel o DOC.

Palabras claves: Fotocatalisis heterogénea, oxidación, etileno, TiO_2 , conversión, temperatura y postratamiento.

Abstract

The objective of this research project is to evaluate the efficiency of the heterogeneous photocatalysis as an alternative technique for the elimination of ethylene; whose presence in the atmosphere participates in the formation of tropospheric ozone, which causes damage to human health and environmental deterioration, mainly due to the contribution of this component in the photochemical Smog. For this purpose, it was necessary to carry out previous field studies over 5 cars in idle condition, which allowed to collect data from vehicular gas emissions. Based on the above, the design of a continuous reactor was proposed that simulates the actual emission conditions.

For experimental development, it was stated to take samples at different ethylene at different concentrations (5, 10, 15, 20, 25, 30 and 50 $\mu\text{l/L}$), in order to evaluate the percentage of ethylene removal, the influence of the anatase content present in the catalyst and the decomposition of ethylene as a function of temperature. From the data obtained, an ethylene removal percentage of about 49.74% was found. This corroborates that heterogeneous photocatalysis is an ideal technology for the decomposition of ethylene. Finally, it was established that the ethylene oxidation process is applicable to a vehicle exhaust gas after-treatment system such as DOC or Diesel oxidation catalysts.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, oxidation, ethylene, TiO_2 , conversion, temperature, post-treatment.

Tabla de Contenido

1	Introducción	11
2	Planteamiento del problema	14
3	Justificación de la investigación	16
4	Objetivos	18
4.1	Objetivo general.....	18
4.2	Objetivos específicos.....	18
5	Marco Teórico	19
5.1	Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's)	21
5.2	Etileno	24
5.3	Ozono troposférico.....	26
5.4	Métodos de eliminación de etileno atmosférico	30
5.5	Normativa de emisiones	33
6	Metodología	36
6.1	Objetivo 1. Identificar las condiciones adecuadas para que se lleve a cabo el proceso de oxidación de etileno por fotocatalisis heterogénea.	36
6.2	Objetivo 2. Diseñar a escala conceptual el proceso de eliminación del etileno (concentración del etileno, características del catalizador, intensidad de la luz UV y contenido de agua).....	40
6.3	Objetivo 3. Evaluar a escala laboratorio el proceso de oxidación de etileno por fotocatalisis heterogénea.....	41
6.3.1	Porcentaje de remoción y Orden de la reacción.....	41
6.3.2	Validación del modelo.....	44
6.3.3	Influencia del porcentaje de anatasa en la conversión de etileno.....	44
6.3.4	Descomposición de etileno en función a la temperatura	45
6.4	Objetivo 4. Determinar los rendimientos de remoción de etileno durante el proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea.	46

7	Resultados y Discusión de Resultados	49
7.1	Identificación de condiciones iniciales de reacción.....	49
7.2	Montaje a escala laboratorio del proceso de eliminación de etileno.....	51
7.3	Evaluación del proceso de oxidación de etileno por fotocatalisis heterogénea.....	57
7.3.1	Porcentaje de remoción de etileno	57
7.3.2	Factores que afectan la conversión de etileno.....	61
7.3.2.1	Orden de la reacción	61
7.3.2.2	Validación del modelo	65
7.3.2.3	Influencia del porcentaje de anatasa en la conversión de etileno	66
7.3.2.4	Descomposición de etileno en función a la temperatura.....	70
7.4	Determinación de la cantidad de catalizador necesario para la oxidación de etileno en un sistema de postratamiento de gases de escape.	74
8	Conclusiones y recomendaciones	78
8.1	Conclusiones.....	78
8.2	Recomendaciones.....	80
9	Referencias	81

Lista de figuras

Pág.

Figura 1 Concentración de especies de COV's emitidos por vehículos dentro del túnel en (ppb). <i>Fuente: Zhang, y otros, 2017.</i>	23
Figura 2 Muestreo del gas de escape a través de un embudo y un globo de caucho. <i>Fuente: Autor.</i>	38
Figura 3 Determinación del porcentaje (%) de CO ₂ Y O ₂ de las muestras del escape vehicular, a través del analizador de gas OXYBABY 6.0. <i>Fuente: Autor.</i>	38
Figura 4 Muestreo del gas de escape a través de una jeringa de 1 ml. <i>Fuente: Autor.</i>	40
Figura 5 Proceso de eliminación de etileno por fotorreactor oxidativo diseño conceptual. <i>Fuente: Autor.</i>	41
Figura 6 Extracción del gas compuesto a fuera del fotorreactor a través de una jeringa de 1 ml. <i>Fuente: Autor.</i>	42
Figura 7 Inyección del gas compuesto al cromatógrafo de gases con detector FID Agilent Technologies 7890A GC System. <i>Fuente: Autor.</i>	43
Figura 8 Metodología utilizada en el desarrollo del proyecto. <i>Fuente: Autor.</i>	47
Figura 9 Montaje experimental del proceso de eliminación de etileno por fotorreactor oxidativo. <i>Fuente: Autor.</i>	54
Figura 10 Direccionamiento de flujos dentro del montaje de eliminación de etileno. <i>Fuente: Autor.</i>	55
Figura 11 Calibración y control de fugas del montaje experimental, a partir del medidor de flujo Agilent ADM Flow Meter. <i>Fuente: Autor.</i>	56
Figura 12 Porcentaje de remoción de etileno por fotocatalisis heterogénea. <i>Fuente: Autor.</i>	60
Figura 13 Velocidad de la reacción de remoción de etileno. <i>Fuente: Autor.</i>	64
Figura 14 Variación de temperatura, según encendido de lámpara y termostato. <i>Fuente: Autor.</i>	71
Figura 15 Ecuación de Arrhenius. <i>Fuente: Autor.</i>	73
Figura 16 Cantidad de catalizador según temperatura de reacción. <i>Fuente: Autor.</i>	75

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1. Resumen de reacciones químicas para la formación de O ₃ troposférico a partir de etileno.....	25
Tabla 2 Síntesis de las reacciones químicas para la formación de O ₃ troposférico a partir de NO ₂	27
Tabla 3 Formación del radical <i>OH</i>	29
Tabla 4 Formación de agentes oxidantes a través del radical hidroxilo <i>OH</i>	29
Tabla 5 Reacción neta de la producción de ozono troposférico a partir de etileno.	30
Tabla 6 Descripción de la evolución de la norma EURO.	33
Tabla 7 Normativa Colombiana para fuentes móviles.	35
Tabla 8 Ecuación concentración de etileno en µl/L.....	39
Tabla 9 Ecuación para la obtención de porcentaje de remoción de etileno.	42
Tabla 10 Ecuación de velocidad del modelo fotocatalítico.	43
Tabla 11 Ecuación de Arrhenius.....	45
Tabla 12 Ecuación cantidad de catalizador necesario para condiciones determinadas.	46
Tabla 13 Automóviles muestreados en prueba de marcha mínima o ralentí.	49
Tabla 14 Resultados de las emisiones de etileno y los caudales de salida de los automóviles muestreados.....	50
Tabla 15 Ecuación lineal para los controladores de flujo de aire seco y etileno.	50
Tabla 16 Despeje del flujo y la apertura del controlador de flujo de aire seco y etileno.....	51
Tabla 17 Flujo de etileno y aire seco para cada concentración de etileno (µl/L).	51
Tabla 18 Partes del montaje experimental.	53
Tabla 19 Esquema de oxidación de etileno por catálisis heterogénea.	58
Tabla 20 Esquema de ecuaciones participantes dentro del despeje de la Ecuación de la velocidad de reacción.	62
Tabla 21 Constante de velocidad por cada prueba.....	63
Tabla 22 Variación de la cantidad de catalizador TiO ₂ Degussa P25.	65
Tabla 23 Variación de catalizador y concentración de Anatasa a 0,8 g de TiO ₂	67
Tabla 24 Ecuación relación diámetro medio de partícula de TiO ₂	68

1 Introducción

Actualmente se entiende por contaminación atmosférica la alteración de su composición natural, mediante la incorporación o retiro de algunos elementos en cantidades necesarias para producir efectos negativos en personas, animales y otros sistemas (Román A, Prieto, & Mancilla, 2004). A partir de lo anterior, se debe considerar que una sustancia es contaminante, dependiendo de los efectos que produzca sobre los receptores, de aquí radica la importancia de conocer los gases contaminantes y sus efectos en la calidad del aire con el fin de generar estrategias de mitigación y control de emisiones atmosféricas.

Los principales mecanismos que aumentan la polución atmosférica son las actividades desarrolladas antrópicamente, no obstante, es de resaltar que existen gases contaminantes de origen natural en la troposfera, derivados de fenómenos naturales que producen emisiones de gases, vapores, polvos y aerosoles. Sin embargo, dentro de los procesos antrópicos causantes de la contaminación atmosférica están los procesos de combustión, originados por fuentes fijas como industrias y fuentes móviles correspondientes al parque automotor (Ballester, 2005), estas últimas presentan mayor impacto contaminante debido al tipo y tiempo de exposición.

El origen de las emisiones vehiculares se basa en la quema del combustible que alimenta el motor, destacándose así, los motores de combustión interna alternativa de explosión ciclo Otto y Diésel. El primero realiza una conversión de energía química en energía mecánica, mientras que

el segundo ciclo emplea una compresión para el encendido en vez de una chispa (Moreno Navarrete, 2016). El combustible al ser mezclado con el aire produce una combustión incompleta para luego generar los gases de escape, dentro de los cuales se encuentran el Monóxido de carbono (CO), Hidrocarburos (HC), Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's), Óxidos de Nitrógeno (NO_x), Material Particulado (Mp), sulfatos entre otros.

Dentro de los compuestos relacionados anteriormente, se resalta que los COV's reaccionan fácilmente en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x) y luz para formar ozono troposférico (O₃), el cual al acumularse y mezclarse posteriormente con COV's y material particulado, puede ocasionar de manera significativa la generación del Smog Fotoquímico (Padilla Estrada & Muñoz Patiño, 2018). De este modo, los COV's con mayor emisión vehicular según un estudio realizado dentro del Túnel de la Montaña Fu Gui en Nanjing – China, elaborado por Zhang y otros, 2017, son el Etano, Etileno, Propano, Isopentano, Acetileno, Propileno y Tolueno; a pesar que el etileno no es el hidrocarburo con mayor emisión, sí es el gas que presenta mayor aporte en la formación de ozono troposférico (O₃).

A causa de esta relación, se han propuesto diferentes metodologías para la eliminación de los COV's, como la tecnología de fotocátalisis heterogénea, la cual se fundamenta en la oxidación de sustancias contaminantes presentes en el aire mediante un catalizador semiconductor como el dióxido de titanio (TiO₂) activado a través de luz artificial o natural. Esta técnica de eliminación de compuestos contaminantes atmosféricos acentúa una línea investigativa en el área de calidad del aire fomentando la innovación de tecnologías fotocatalíticas aplicadas al parque automotor y/o similar. Por tal motivo, se desarrolló este proyecto de investigación con el fin de evaluar la

eficiencia de la tecnología de fotocatalisis heterogénea como alternativa para la eliminación de COV's como el etileno, derivado de la combustión vehicular.

2 Planteamiento del problema

El ozono estratosférico constituye un filtro de protección contra los efectos de los rayos ultravioleta provenientes del sol, sin embargo, como resultado del incremento del consumo de los combustibles fósiles, su formación y concentración ha aumentado en la troposfera; este compuesto es considerado un contaminante secundario debido a que su generación involucra óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COV's), los cuales provienen en mayor medida de emisiones industriales y fuentes móviles a nivel antropogénico (León Aristizabal, 2014).

De este modo, el ozono troposférico al ser un agente fuertemente oxidante y persistente en la troposfera, se considera uno de los gases participes de la formación del Smog fotoquímico, junto a otros productos químicos como óxidos de nitrógeno (NO_x), Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) y Nitrato peroxiacetílico (PAN), que finalmente reaccionan a través de factores como la radiación solar y la temperatura.

Actualmente, se atribuye al Smog impactos asociados a la salud humana con enfermedades respiratorias y cardíacas e impactos al medio ambiente relacionados con la generación de lluvia ácida, disminución de la capa de ozono y aumento de los gases de efecto invernadero, entre otros. Estos efectos pueden verse incrementados en escenarios de inversión térmica, con escasez de vientos y precipitaciones, lo que impide la dispersión del aire contaminado y crea consigo la famosa “Boina de contaminación” (Chavadej, Saktrakool, Rangsunvigit, Lobban, & Sreethawong, 2007).

Debido a su alta reactividad y concentración atmosférica, los COV's se han destacado como los contaminantes prioridad en tratamientos de control y eliminación de contaminantes atmosféricos. Éstos presentan un origen tanto natural como antropogénico, consistiendo en una gran cantidad de compuestos orgánicos e hidrocarburos en estado gaseoso a temperatura ambiente, dentro de los más abundantes se encuentran: el metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno, cuyas fuentes con mayor aporte son los gases de escape de combustión vehicular (Portela Rodríguez, 2008).

Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), el etileno es el compuesto de la familia de los alquenos más reactivo presente en las emisiones vehiculares, dado que tiene el potencial de producir más masa de ozono por unidad de masa de hidrocarburo (Morgott, 2015). El doble enlace del etileno reacciona rápidamente con un radical hidroxilo y monóxido de nitrógeno entre 2 a 4 días, presentando una vida atmosférica muy corta, lo que indica que alrededor del 97 % del etileno atmosférico se destruye en la tropósfera, contribuyendo a la formación del ozono troposférico (Lai & Peng, 2011). Dado lo anterior, se presenta la necesidad de reducir sus emisiones para limitar la formación de ozono troposférico, que aporta directamente a la generación del smog fotoquímico.

¿La fotocatalisis heterogénea es un método adecuado para eliminación de etileno presente en las emisiones de gases vehiculares?

3 Justificación de la investigación

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), destacan que la contaminación del aire es un problema que causa una de cada nueve muertes al año a nivel mundial y es responsable de alrededor de un tercio de las muertes por accidente cerebrovascular (Dolan, Payne, Kualwik, & Bowman, 2016). Por lo anterior, es necesario disminuir la concentración de gases contaminantes atmosféricos entre los que se encuentran los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's).

La eliminación de este tipo de contaminantes se puede llevar a cabo a través de diferentes técnicas de tratamientos de gases, dentro de las que se destacan la incineración, la oxidación catalítica, la adsorción y la condensación, entre otros; la selección de determinada tecnología depende de la concentración y la naturaleza de los COV's. Diferentes autores han propuesto la oxidación catalítica como la tecnología más aplicable para la eliminación de los COV's, debido que se observa una eliminación individual dependiendo de la velocidad de oxidación que presente cada compuesto a partir de la interacción de éste y el catalizador (Chavadej, Saktrakool, Rangsunvigit, Lobban, & Sreethawong, 2007).

Uno de los procesos catalíticos con mayor investigación en la actualidad es la fotocátalisis debido a su eficiencia y bajo costo, dado que utiliza una fuente de luz ultravioleta natural (proveniente del sol) o artificial (lámparas) y sus productos de oxidación son dióxido de carbono y agua. Su grado de efectividad se encuentra ligado a los parámetros que afectan el proceso fotocatalítico, como lo son: temperatura, intensidad de radiación, diseño del reactor, naturaleza y

concentración del contaminante, además de la cinética de reacción (Granda & Hincapié Mejía, 2015).

Los resultados del presente proyecto pueden ser un aporte para implementar una tecnología que disminuya la concentración de COV's en las emisiones tanto de vehículos diésel como a gasolina a través de la introducción de esta tecnología dentro del carburador del automóvil. Por lo tanto, el presente documento se orienta a mejorar la calidad del aire en las aglomeraciones urbanas con el fin de disminuir los efectos negativos a la salud que ocasiona un aire contaminado. Lo descrito anteriormente, es presentado por la ONU en el tercer objetivo de desarrollo sostenible de manera que el proyecto se enmarcará a cumplir la meta de reducir sustancialmente el número de muertes y enfermedades producidas por productos químicos peligrosos y la contaminación del aire, el agua y el suelo para el año 2030.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

Evaluar la eficiencia de la fotocátalisis heterogénea para la eliminación de etileno, generado en las emisiones de gases vehiculares.

4.2 Objetivos específicos

- Identificar las condiciones adecuadas para que se lleve a cabo el proceso de oxidación de etileno por fotocátalisis heterogénea.
- Diseñar a escala conceptual el proceso de eliminación del etileno (concentración del etileno, características del catalizador, intensidad de la luz UV y contenido de agua).
- Evaluar a escala laboratorio el proceso de oxidación de etileno por fotocátalisis heterogénea.
- Determinar los rendimientos de remoción de etileno durante el proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea.

5 Marco Teórico

Los mayores emisores contaminantes del aire que aportan a la formación del ozono troposférico, se subdividen en fuentes fijas y móviles. Las fuentes fijas cuyas emisiones son producidas por la industria principalmente, emiten dióxidos de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido y monóxido de carbono (CO₂ Y CO) e hidrocarburos (HC), mientras que, los motores de los vehículos o fuentes móviles son los responsables de las emisiones de CO, compuestos orgánicos volátiles (COV's), SO₂, y NO_x, producidos durante la combustión (Rojas, 2009). Sin embargo, al considerar la exposición de la población a la contaminación, es posible inferir que las fuentes móviles presentan un impacto más significativo.

Las mayores contribuciones de emisión de gases de combustión provenientes de fuentes móviles son aportadas por los vehículos con motores de combustión interna. Estos vehículos son responsables del 60 % de las emisiones de óxidos de nitrógeno, 35 % de dióxidos de azufre (SO_x) con un 35 % y 65 % de COV's (Pavón Domínguez, 2012), siendo estos últimos precursores del Smog fotoquímico, ozono troposférico y lluvia acida con la consecuente afectación de los ecosistemas terrestres y acuáticos.

El Registro Único Nacional de Tránsito - RUNT en colaboración con el Ministerio de Transporte – Mintransporte, publica anualmente el balance del parque automotor registrado a nivel nacional, donde para el mes de julio de 2019 existía un parque de 14.957.654, de los cuales el 58 % son motocicletas, 25 % vehículos particulares, 16 % otras clases de vehículos como camionetas, camión y busetas y un 1 % maquinaria, remolques y semirremolques (MinTransporte, 2019).

Se debe agregar además, que la Asociación Nacional de Movilidad Sostenible - ANDEMOS publica informes mensuales del sector automotor en Colombia con base en las estadísticas del sector automotriz del Registro Único Nacional de Tránsito – RUNT, donde para el mes de diciembre de 2019 mostro el número de vehículos registrados por marca, evidenciando que los vehículos Chevrolet, Nissan, Toyota y Ford se encuentran dentro de las 8 marcas con mayor número de matriculadas a nivel nacional con un 17,6 %, 8,2 %, 6,1 % y 4,1 % respectivamente, además, presenta los departamentos con el mayor índice de matrícula vehicular para los años 2018 y 2019, destacándose Cundinamarca y Bogotá D.C. con 41,4 % y 40,3 %, Antioquia con 16,7 % y 17,3 % y Valle del Cauca con 11,6 % y 11,0 % correspondientemente (Andemos, 2020).

Cabe resaltar que, para la ciudad de Bogotá D.C. se hizo público el inventario de movilidad en cifras del 2016 presentado por la Secretaría Distrital de Movilidad de la Alcaldía Mayor de Bogotá D.C, donde se evidencia un aumento del 42,20 % de vehículos registrados en un periodo de cinco años, pasando de 1.572.711 automóviles registrados en el 2011 a 2.236.363 para el 2016, de los cuales el 94,07 % son de clase particular.

Dentro de esta categoría vehicular destacan los autos cuyo año de fabricación se encuentra entre el 2008 y el 2013 con un 34,1 % con relación al total muestreado, de los cuales el 99,8 % corresponde a vehículos con combustible a gasolina. En cuanto a camionetas y camperos de servicio particular para este mismo periodo de tiempo se representan en un 32,1 % y 37,7 % respectivamente, evidenciándose que más del 79 % de la población opera con combustible a gasolina (SecretaríaMovilidad, 2017).

Finalmente, el incremento exponencial en el sector de tránsito y transporte además del atraso de la malla vial en el país, aporta de manera significativa al aumento de las emisiones totales

por fuentes móviles, no obstante en la actualidad se viene desarrollando tecnologías de control de emisiones vehiculares, las cuales pueden generar una disminución en los contaminantes emitidos por vehículo, donde su efectividad está ligada al uso de combustibles y la renovación del parque automotor (Granada & Cabrera, 2007). **Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's)**

Son compuestos orgánicos constituidos fundamentalmente por una estructura hidrocarbonada de cinco (5) a dieciséis (16) átomos de carbono y uno o más de los siguientes elementos: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno. Salvo los carbonatos y bicarbonatos inorgánicos, estos son convertidos fácilmente en vapor o gas con una presión de vapor igual o mayor a 0,01 KPa a 293,15 K. Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) más abundantes en el aire son el metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno, de los cuales son considerados carcinógenos en humanos el benceno, cloruro de vinilo, formaldehído, tricloroetileno, cloroformo, 1,3 butadieno y otros como mutagénicos como el alfa-pineno (Saldarriaga Elorza, 2009).

Existen dos grupos principales de compuestos orgánicos: los tradicionales (*Major Air Pollutants*, MAP o principales agentes contaminantes) que comprenden dióxido de azufre (SO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂), monóxido de carbono (CO), y material particulado (Mp); y por otra parte, están los contaminantes secundarios de ozono y los agentes contaminantes peligrosos (*Hazardous Air Pollutants* o HAP) comprendidos por agentes químicos, físicos y biológicos de diferentes tipos. Los HAP se encuentran generalmente en la atmósfera en menor concentración que los MAP, pero tienen la característica que son más difíciles de controlar debido a que en muchas ocasiones no logran ser identificados. Entre los HAP más importantes se encuentran COV's y los hidrocarburos poliaromáticos (PAH):

- Compuestos orgánicos volátiles (COV's): Son emitidos principalmente a través de la combustión parcial de carburantes y a través de la evaporación de disolventes orgánicos. Entre ellos se destacan el benceno y el 1,3 – butadieno debido a que son potencialmente cancerígenos. Ambos son generados principalmente a través de la combustión de petróleo y sus derivados.
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs): Son compuestos de más de 100 sustancias químicas emitidas durante la combustión incompleta del carbón, petróleo y gasolina, basuras y otras sustancias orgánicas.

La liberación de COV's al aire puede ser comparada sobre la base de su capacidad para la producción de ozono también denominado factor de producción de ozono troposférico (*Photochemical Ozone Creation Potential*, POCP). Dicho control se fundamenta en el acuerdo denominado Protocolo de MONTREAL y posteriormente firmado por todos los Estados miembros de UNECE (*United Nations Economic Commission for Europe*) el 21 de noviembre de 1991. El POCP para un COV es establecido, cuantificando el efecto de un incremento en su emisión con base en la cantidad calculada de ozono formado, relativo a un aumento en la emisión de un COV de referencia que se toma como etileno definido sobre 100 (Jenkin, 2017).

En zonas urbanas las principales fuentes antropogénicas de COV's son las fuentes móviles, principalmente los gases de escape producto de la quema del combustible (sea éste gasolina, diésel u otros como gas licuado o biocombustibles), de las pérdidas por evaporación y de los derrames de gasolina líquida. Dichas emisiones no dependen sólo del tipo de motor, sino que también de su funcionamiento, el tipo de combustible y la edad del vehículo (Mendoza Domínguez A., 2010).

Los COV's con mayor emisión por parte de las fuentes móviles a gasolina y diésel se pueden observar en la **Figura 1**. El etileno a pesar de no ser el hidrocarburo con el mayor factor de emisión, sí es el gas que más aporta a la formación de ozono junto con el propileno, m/p-xileno, tolueno e isopentano dada su alta reactividad (Zhang, y otros, 2017).

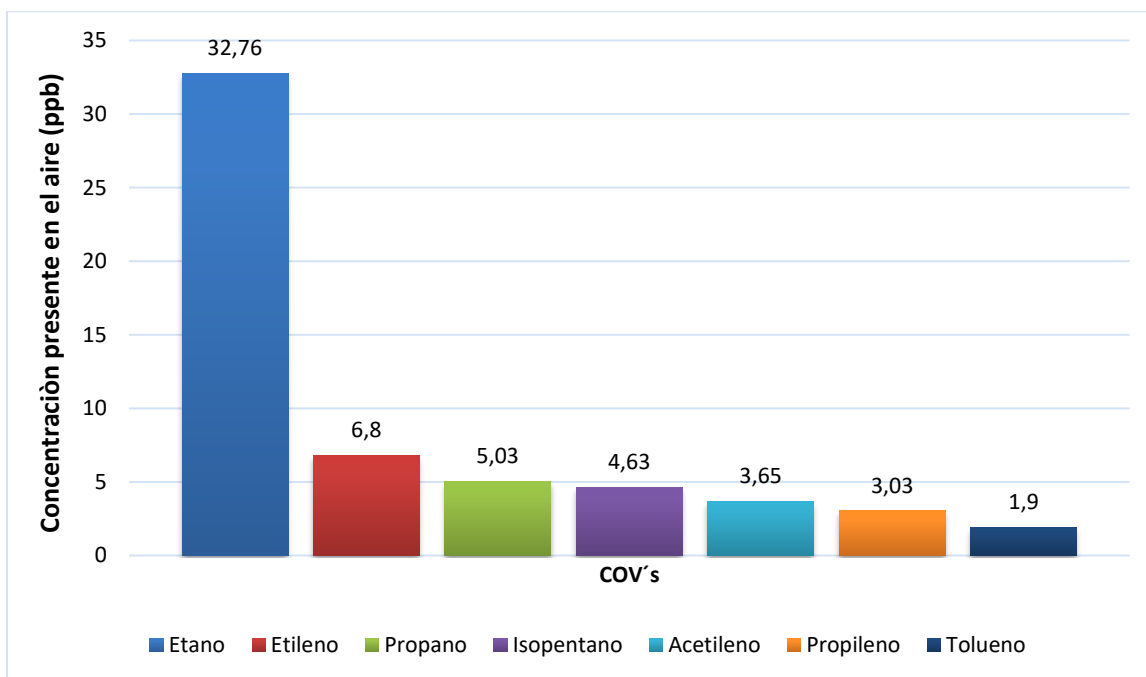


Figura 1 Concentración de especies de COV's emitidos por vehículos dentro del túnel en (ppb). *Fuente:* Zhang, y otros, 2017.

El etileno emitido en el escape de motores de combustión interna a gasolina y diésel, puede ser una fuente dominante del etileno atmosférico en entornos urbanos. Para la medición de este gas se han realizado investigaciones en túneles de carreteras, con el fin de evaluar su composición en combustibles de gasolina y diésel; dentro de un túnel de Taiwán se encontraron un promedio de emisiones de 16 y 25 ppb (18,3 y 26,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) respectivamente. Otro estudio realizado en un túnel Suizo donde solo se usaban vehículos a gasolina y diésel, determinó los factores de emisión para cada tipo de vehículo, arrojando valores de 24,1 y 45,2 mg/km respectivamente,

referenciándose los dos estudios en (Morgott, 2015). Estos resultados indican que los motores diésel son capaces de emitir más etileno que los alimentados por gasolina.

5.2 Etileno

El origen del etileno presenta causas tanto naturales como antropogénicas, incluyéndose dentro de las primeras el gas natural, el petróleo, descargas eléctricas, algunos hongos y bacterias, además de considerarse en las plantas una hormona vegetal (fitohormona), la cual es responsable de los procesos de estrés así como la maduración de los frutos, mientras que, para las segundas se presentan las quemas de biomasa, procesos de craqueo a vapor de la industria petroquímica, emisiones vehiculares por combustión incompleta, incineración de basura y emisiones biogénicas.

A presión y temperatura ambiente, el etileno se comporta como un gas incoloro que se licua a $-103,7\text{ °C}$ y se solidifica a $-169,2\text{ °C}$, al considerar su punto crítico de temperatura y presión de $9,2\text{ °C}$ y $50,4\text{ bar}$, se establece que el etileno es un fluido supercrítico, que tiene propiedades de un gas y un líquido al mismo tiempo, además de no presentar tensión superficial debido a que no existen un límite de fase líquida o gaseosa, ser miscible entre sí y tener una alta capacidad de solvatación debido a la preferencia de interacción con cualquier otra molécula (Grau, 2010).

Este compuesto químico orgánico está formado por dos átomos de carbono enlazados mediante un doble enlace, dichos átomos pueden girar en torno a él, encontrándose todos en un mismo plano. El ángulo entre los dos enlaces carbono – hidrógeno es de 117° . La zona del doble enlace es relativamente rica en densidad electrónica por lo que es un centro nucleófilo, de tal forma que puede reaccionar con electrófilos, lo anterior le confiere al etileno una alta reactividad.

Su vida útil en la troposfera es relativamente corta, debido a su alta reactividad con el ozono troposférico (O_3), radical hidroxilo ($OH\cdot$) y el radical nitrato ($NO_3\cdot$), colaborando a través de una reacción diurna con la producción de pequeñas cantidades de gases contaminantes como el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), formaldehído (CH_2O) y el birradical de Criegee o intermediario Criegee, los cuales aumentan la concentración de los gases de efecto invernadero como consecuencia de sus reacciones químicas en la atmósfera (Atkinson, Arey, Hoover, & Preston, 2006).

La reacción del etileno atmosférico con el radical libre óxido nítrico $NO\cdot$ emitido localmente a la atmosfera por los automóviles, forma una molécula de ozono troposférico (O_3) por cada enlace C – H que se rompe y dos más por el doble enlace C = C. La formación de ozono troposférico (O_3) a través del radical $OH\cdot$ se evidencia en la (**Tabla 1**). Este tipo de hidrocarburos es oxidado por el ataque del radical hidroxilo ($OH\cdot$) producido durante el día a causa de la fotólisis del ozono troposférico (Peiró García, 2004), dando lugar a la formación de un radical hidrocarbonado (**Ecuación 1**) que en presencia de oxígeno molecular forma un radical peróxido (**Ecuación 2**), que reaccionará posteriormente con el monóxido de nitrógeno NO (**Ecuación 3**), para formar dióxido de nitrógeno NO_2 y que, en última instancia, conducirá a la formación de ozono troposférico, como se observa en la (**Ecuación 4**) (Pavón Domínguez, 2012).

Tabla 1.

Resumen de reacciones químicas para la formación de O_3 troposférico a partir de etileno.

$C_2H_4 + OH \cdot \rightarrow C_2H_4OH \cdot$	Ecuación 1
$C_2H_4OH \cdot + O_2 \rightarrow C_2H_5O_3 \cdot$	Ecuación 2
$C_2H_5O_3 \cdot + NO \rightarrow C_2H_5O_2 \cdot + NO_2$	Ecuación 3
$NO_2 + O_2 \xrightarrow{C_2H_5O_2 \cdot} NO + O_3$	Ecuación 4

Fuente: Pavón Domínguez, 2012.

5.3 Ozono troposférico

La distribución del ozono en la atmósfera comprende un 90 % en la estratósfera, y el 10 % en la tropósfera, el ozono estratosférico cumple una función esencial para la protección de la vida en la tierra dado que actúa como un filtro de rayos ultravioleta. En contraste, el ozono encontrado cerca de la superficie (tropósfera) se comporta como un gas incoloro y muy irritante creado por reacciones fotoquímicas entre los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (COV's) producidos principalmente por la quema de combustibles, vapores de gasolina y solventes químicos. Dentro de las fuentes naturales precursoras del ozono troposférico (O₃) se incluyen las emisiones de plantas y suelos, incendios forestales y rayos durante las tormentas eléctricas.

La formación de ozono troposférico (O₃) a partir de dióxido de nitrógeno (NO₂) se muestra en la **(Tabla 2)** Este mecanismo ocurre de la siguiente manera: (1) el NO₂ absorbe radiación solar y se produce su fotodisociación en monóxido de nitrógeno (NO) y oxígeno (O) **(Ecuación 5)**; (2) un átomo de oxígeno de la anterior reacción se combina con una molécula de oxígeno molecular (O₂) y forma O₃ **(Ecuación 6)**; en ausencia de COV's, el O₃ de la Ecuación 6 reacciona con el NO de la Ecuación 5, regenerando los compuestos iniciales **(Ecuación 7)**. Finalmente, cuando existe una emisión de COV's, su oxidación genera radicales libres (RO₂·) que reaccionan con el NO para

producir NO_2 (**Ecuación 8**) sin el consumo y por tanto con la acumulación de O_3 (León Aristizabal, 2014).

Tabla 2

Síntesis de las reacciones químicas para la formación de O_3 troposférico a partir de NO_2 .

$\text{NO}_2 + \text{radiación solar} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	Ecuación 5
$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	Ecuación 6
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	Ecuación 7
$\text{RO}_2^* + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}^*$	Ecuación 8

Fuente: León Aristizabal, 2014.

Respecto a los efectos del ozono troposférico, estos pueden llegar a ser nocivos, afectando la salud humana, la vegetación y el clima debido a su alto potencial de generación de radicales libres de oxígeno que presentan un electrón desapareado, el cual tiene la facilidad de unirse fácilmente a otras moléculas. Los efectos por la exposición al ozono troposférico (O_3) se han vinculado a la mortalidad prematura, enfermedades cardiovasculares, cáncer en la piel, cataratas, reducción de la función pulmonar y una mayor incidencia de síntomas respiratorios. En tejidos de seres vivos, los radicales libres reaccionan con las uniones insaturadas de los ácidos grasos de la membrana causando peroxidación y a la vez mayor producción de radicales libres, lo cual afecta a las células pulmonares, los macrófagos y las epiteliales (Jacob, 2000).

En lo que respecta a los impactos de mayor relevancia en la vegetación se destaca lesiones foliares, clorosis, disminución del rendimiento agrícola y de la producción de semillas; estas últimas son asociadas con la exposición a largo plazo, aunque la sensibilidad de las plantas a los daños considerables derivados por el ozono troposférico depende de diversos factores climáticos

(Asensi Fabado, 2008). Lo anterior ocasiona una afectación en el crecimiento y la productividad agrícola o mediante la manifestación de daños visibles, producto de cambios inducidos en la composición de las especies, pérdida de biodiversidad y modificaciones en la composición genética.

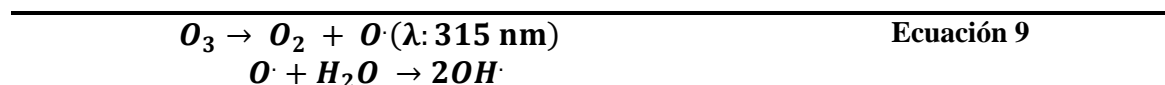
El ozono troposférico (O_3) es uno de los contaminantes con mayor contribución al efecto invernadero, considerando que, aporta 1,1 % en el aumento de la temperatura global. Lo anterior se debe principalmente al tiempo de residencia del gas a nivel troposférico y a la vibración por tensión antisimétrica de las moléculas de ozono las cuales adquieren cargas positivas a un lado y negativas en el otro formando dipolos, esto ocurre entre $\nu = 1043 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 9,6 \text{ }\mu\text{m}$), es decir, en la ventana del espectro de emisión IR (infrarroja) térmica saliente de la tierra, por lo tanto, al ser la frecuencia de la radiación bastante cercana a la frecuencia de la vibración del ozono, se le confiere la capacidad a este gas de absorber o emitir radiación IR (Ortiz, 2015). El aumento de la temperatura ambiental se encuentra relacionado directamente con el incremento de las reacciones químicas, lo que favorece el mecanismo de formación de foto-oxidantes en la troposfera (Delgado Saborit, 2005).

Uno de los productos más reactivos del ozono troposférico es el radical hidroxilo ($OH\cdot$), el cual es obtenido al degradar ozono en presencia de luz ($\lambda 315 \text{ nm}$) produciendo oxígeno molecular y un átomo de oxígeno en estado excitado. Este último reacciona con el vapor de agua (

Tabla 3) para formar finalmente dos radicales $OH\cdot$ (**Ecuación 9**).

Tabla 3

Formación del radical $OH\cdot$.

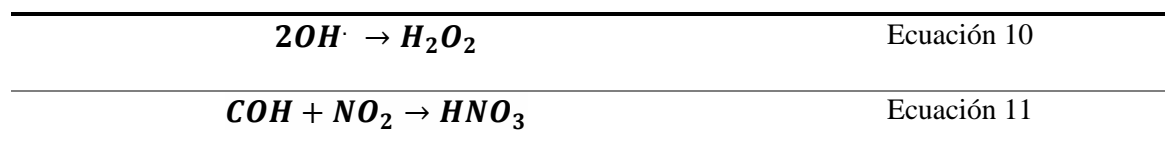


Fuente: Pavón Domínguez, 2012.

El radical hidroxilo ($OH\cdot$) por tener características de inestabilidad promueve la generación de otros agentes oxidantes en el proceso de formación del Smog fotoquímico (**Tabla 4**). Por ejemplo, participa en la generación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), donde reaccionan dos radicales hidroxilos (**Ecuación 10**) y del ácido nítrico (HNO_3), cuya síntesis se basa en la interacción del radical hidroxilo ($OH\cdot$) y dióxido de nitrógeno (NO_2) (**Ecuación 11**) (Pavón Domínguez, 2012). El 90 % de las reacciones que ocurren en la atmosfera interviene el radical hidroxilo, determinando el tiempo de residencia de las sustancias.

Tabla 4

Formación de agentes oxidantes a través del radical hidroxilo $OH\cdot$.



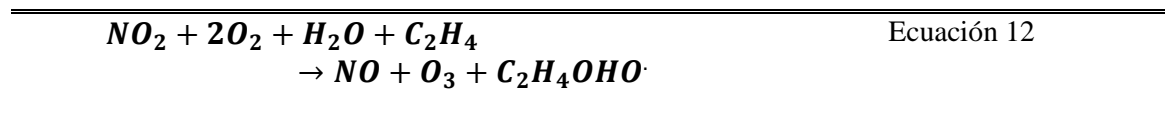
Fuente: Pavón Domínguez, 2012.

Otra reacción de oxidación con $OH\cdot$ a nivel troposférico que interviene en la formación del smog, es la oxidación de los COV's para producción de ozono troposférico. Los hidrocarburos son oxidados por el ataque del radical hidroxilo ($OH\cdot$) y el óxido de nitrógeno ($NO\cdot$). Estos gases son representativos al presentar emisiones significativas en áreas urbanas, debido al tráfico rodado, principalmente emisiones por el tubo de escape y pérdidas por evaporación (Gómez Navazo, 2010).

Considerando el mecanismo descrito anteriormente, la reacción neta se puede escribir como:

Tabla 5

Reacción neta de la producción de ozono troposférico a partir de etileno.



Fuente: Pavón Domínguez, 2012.

La reacción anterior, representa una simplificación del proceso de producción de ozono, sin embargo, como se muestra en el mecanismo, las reacciones son más complejas puesto que se producen más especies reactivas a medida que los radicales se van oxidando hasta dióxido de carbono y agua.

5.4 Métodos de eliminación de etileno atmosférico

Con relación al alcance que presentan los compuestos orgánicos volátiles (COV's) en la formación del ozono troposférico, actualmente existen una gran variedad de métodos disponibles

para la eliminación o control de los COV's; la eliminación por combustión térmica, térmica no regenerativa, térmica regenerativa, catalítica, oxidación térmica catalítica recuperativa, oxidación avanzada de la fase gas (GPAO). No obstante, algunos autores (Chavadej, Saktrakool, Rangsunvigit, Lobban, & Sreethawong, 2007) y (Lin, y otros, 2014), definen que la oxidación fotocatalítica heterogénea (PCO) es una herramienta eficiente para la purificación de contaminantes atmosféricos, que permite la eliminación económica de compuestos orgánicos volátiles dado que puede operar en condiciones ambientales a niveles seguros.

Así mismo, en el año 2004, Wan-Kuen & Kun-Ho, dentro de su estudio evaluaron la viabilidad técnica de aplicar la fotocatalisis heterogénea de dióxido de titanio (TiO_2) para la eliminación de concentraciones bajas de ppb de compuestos orgánicos volátiles (COV's), con cinco parámetros significativos como humedad relativa (HR), diámetro hidráulico (HD), tipo de alimentación (FT) para COV's, material del reactor (RM) de oxidación fotocatalítica (PCO) y tamaño del puerto de entrada (IPS) del reactor, donde los resultados demostraron que la eliminación de COV's fue independiente a la HR, pero dependiente de HD, RM, FT e IPS a través de una baja presión y temperatura ambiente, teniendo una eficiencia de remoción de casi 100 % en aire de interiores.

Del mismo modo, Hajaghazadeh *et al.*, para el año 2013, evaluaron en su investigación la oxidación fotocatalítica de metil etil cetona (MEK) atmosférico a través de tres catalizadores comerciales de dióxido de titanio (TiO_2 - PC500, PC50 y P25), dentro de un reactor de lecho fluidizado bajo luz UV-A. La cantidad de MEK adsorbido se relacionó con el área superficial de los catalizadores, debido a que el área compensaba los defectos en la superficie (mayor cristalinidad) arrojando que el TiO_2 - PC500 presentaba una mayor superficie lo permitió lograr una alta fotorreactividad bajo condiciones de estado constante (Hajaghazadeh, y otros, 2013).

En los últimos trece años el tema de oxidación de etileno por medio de fotocatalisis heterogénea ha sido de gran interés, debido al aporte que tiene este hidrocarburo en la producción del ozono troposférico. Para el año 2007 Chavadej *et al.*, aportaron una investigación sobre un sistema combinado de plasma y reactor catalítico para la eliminación de etileno, empleando un sistema con electrodos de alambre y placa para oxidar el etileno como contaminante modelo en condiciones de exceso de oxígeno. Cuando el TiO_2 estaba presente en el sistema de reactor de plasma, mejoró la reacción de oxidación de etileno, sus resultados arrojaron que en presencia de 1 % de Pt en TiO_2 se aumentó la selectividad hacia CO_2 debido a que el catalizador ayuda a la producción del anión radical superóxido, O_2^- (Chavadej *et al.*, 2007).

Para el año 2012, Tytgat *et al.*, establecieron un rendimiento mejorado del proceso fotocatalítico con un uso limitado de catalizador, donde evaluaron que un reactor con una cantidad más baja de catalizador conduce a un mayor rendimiento de degradación si se compara con un reactor completamente lleno. Teniendo en cuenta esta simple optimización del proceso mediante una mejor distribución del catalizador, se logra un proceso de purificación de aire fotocatalítico más sostenible (Tytgat, y otros, 2012).

Por último Lin *et al.*, en 2014, evaluaron los parámetros clave que afectan la tasa de oxidación, incluida la alimentación de composición (etileno, oxígeno y vapor de agua), la intensidad de la luz visible y la temperatura de reacción. Los resultados revelaron que la reactividad del etileno se incrementó al aumentar la temperatura, intensidad de luz, etileno y concentración de oxígeno. Sus resultados están basados en el modelo cinético de eliminación de etileno L-H, donde la entalpía de adsorción de etileno, vapor de agua y oxígeno con el catalizador de TiO_2 fue 2,61, 12,09 y 3,81 kcal mol^{-1} , respectivamente (Lin *et al.*, 2014).

La degradación fotocatalítica del etileno bajo luz visible sigue siendo un desafío en las fronteras de la Química, los antecedentes sobre esta investigación proporcionan un valor potencial para estudios adicionales, como el que se desarrolla en el presente proyecto donde se evalúa el proceso fotocatalítico para la eliminación del etileno generado en las emisiones de gases de escape vehicular, cumpliendo de este modo con los parámetros estipulados en el Protocolo de Gotemburgo de 1999, el cual tiene por objeto la reducción de la acidificación, eutrofización y ozono troposférico, minimizando los niveles de emisión de sus cuatro contaminantes precursores: dióxido sulfúrico (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV's), amoníaco (NH₃).

5.5 Normativa de emisiones

A nivel mundial la legislación con mayor relevancia para el control de emisiones de hidrocarburos (HC) es la normativa ambiental europea conocida como EURO, aplicada dentro de la Unión Europea desde 1988, por medio de esta se regulan los límites máximos permisibles de emisiones contaminantes por vehículos, destacándose los estándares de emisión para vehículos de pasajeros, comerciales ligeros y Diésel de uso pesado (García Ramos, 2017). La norma EURO ha ido evolucionando desde su primera versión, incrementando la rigidez de las emisiones aceptables para contaminantes derivados de la combustión. En la (Tabla 6) se presenta el desarrollo de esta norma desde su incorporación hasta la actualidad.

Tabla 6

Descripción de la evolución de la norma EURO.

Límites de emisiones por contaminantes en la Unión Europea (g/km)							
Tipo	Fecha	CO	HCT (g/km)	NMHC	HC + NO _x	NO _x	PM (ppm)

DIÉSEL							
Euro I	Julio de 1992	2,72 (3,16)	-	-	0,97 (1,13)	-	0,14 (0,18)
Euro II	Enero de 1996	1,0	-	-	0,7	-	0,08
Euro III	Enero de 2000	0,64	-	-	0,56	0,50	0,05
Euro IV	Enero de 2005	0,50	-	-	0,30	0,25	0,025
Euro Va	Septiembre de 2009	0,50	-	-	0,23	0,18	0,005
Euro Vb	Septiembre de 2011	0,50	-	-	0,23	0,18	0,005
Euro VI	Septiembre de 2014	0,50	-	-	0,17	0,08	0,005
GASOLINA							
Euro I	Julio de 1992	2,72 (2,16)	-	-	0,97 (1,13)	-	-
Euro II	Enero de 1996	2,2	-	-	0,5	-	-
Euro III	Enero de 2000	2,3	0,20	-	-	0,15	-
Euro IV	Enero de 2005	1,0	0,10	-	-	0,08	-
Euro V	Septiembre de 2009	1,0	0,10	0,068	-	0,06	0,005 ^b
Euro VI	Septiembre de 2014	1,0	0,10	0,068	-	0,06	0,005

Fuente: García Ramos, 2017.

CO: Monóxido de Carbono
HCT: Hidrocarburos Totales
NMHC: Hidrocarburos No Metánicos
HC: Hidrocarburos
NO_x: Óxidos de Nitrógeno
PM: Material Particulado

Actualmente, Colombia basa su normativa para fuentes móviles en el cumplimiento de la norma Euro IV y V, exigiendo la fabricación y/o comercialización de motores que reduzcan las emisiones contaminantes por medio de sistemas de control de gases o mejoras en los combustibles. A continuación, se muestra la normativa Colombiana aplicable para fuentes móviles, según su fecha de publicación ver (**Tabla 7**):

Tabla 7

Normativa Colombiana para fuentes móviles.

Normativa	Descripción	Fuente o Emisor
Decreto 948 de 1995	<i>“El presente Decreto contiene el Reglamento de Protección y Control de la Calidad del Aire, de alcance general y aplicable en todo el territorio nacional, mediante el cual se establecen las normas y principios generales para la protección atmosférica, los mecanismos de prevención, control y atención de episodios por contaminación del aire, generada por fuentes contaminantes fijas y móviles.”</i>	Ministerio del Medio Ambiente
Decreto 1228 de 1997	<i>“Por el cual se determinó que para la importación de vehículos automotores, el Instituto Colombiano de Comercio Exterior INCOMEX, exigirá a los fabricantes, ensambladores e importadores de vehículos automotores, la presentación de una certificación expedida por la casa fabricante o la que sea propietaria del diseño, en donde se acredite que los vehículos cumplen con las normas de emisión por peso vehicular establecidas por el Ministerio del Medio Ambiente.”</i>	Ministerio del Medio Ambiente
Resolución 0910 del 2008	<i>“La presente resolución establece los niveles máximos permisibles de emisión de contaminantes que deben cumplir las fuentes móviles terrestres, reglamenta los requisitos y certificaciones a las que están sujetos los</i>	Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial

vehículos y demás fuentes móviles, sean importadas o de fabricación nacional, y se adoptan otras disposiciones.”

Normativa	Descripción	Fuente o Emisor
Resolución 1111 del 2013	<p><i>“Modifica las excepciones de que trata el artículo 2 de la Resolución 910 de 2008, de conformidad con la parte motiva del presente proyecto, el cual quedara así:</i></p> <p>Artículo 2. Excepciones: <i>Se exceptúa del cumplimiento de las disposiciones de la presente resolución las locomotoras, equipos fuera de carretera para combate o defensa, equipos o maquinaria para obras civiles...”</i></p>	<p>Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible</p>
Ley 1972 del 18 de Julio de 2019	<p><i>“La presente ley tiene por objeto establecer medidas tendientes a la reducción de emisiones contaminantes al aire provenientes de fuentes móviles que circulen por el territorio nacional, haciendo énfasis en el material particulado, con el fin de resguardar la vida, la salud y goce de ambiente sano.”</i></p>	<p>Congreso de Colombia</p>

6 Metodología

Objetivo 1. Identificar las condiciones adecuadas para que se lleve a cabo el proceso de oxidación de etileno por fotocátalisis heterogénea.

Para la identificación de las condiciones de emisión de los gases de escape vehicular, se realizó la toma de muestras de gases de escape a tres vehículos Ciclo Otto y dos Ciclo Diésel cuyo año de fabricación se encuentran entre 2007 y 2014, el muestreo fue realizado con base en la medición de emisiones a través de un Sistema de Muestreo de Volumen Constante (CVS) (Miranda Vizuite, 2016), este mecanismo funciona extrayendo un volumen constante de aire superior a la cantidad de gases emitidos por el vehículo en condiciones de marcha mínima o ralentí mediante un ducto de muestreo.

Luego de comprobar los requisitos de estabilidad y temperatura de operación estándares durante una marcha mínima o ralentí, se procedió a colocar un embudo en la boquilla del tubo de escape del vehículo, almacenando el gas de escape en tres globos de caucho por cada automóvil de prueba como se evidencia en la **Figura 2** para un total de 15 muestras, el primer globo o muestra recolectó gas durante los primeros 240 segundos de la prueba, el segundo globo hasta 480 segundos, por último el tercer globo hasta los 720 segundos de la prueba. El gas de escape del vehículo fue extraído y analizado por medio del instrumento electrónico analizador de gas OXYBABY 6.0 Witt – Gasetechnik GmbH & Co KG como se observa en la **Figura 3**, obteniendo el porcentaje de O₂ y CO₂ de cada muestra.



Figura 2 Muestreo del gas de escape a través de un embudo y un globo de caucho. *Fuente: Autor.*



Figura 3 Determinación del porcentaje (%) de CO₂ Y O₂ de las muestras del escape vehicular, a través del analizador de gas OXYBABY 6.0. *Fuente: Autor.*

Posteriormente, se tomó una muestra del gas de escape directamente de la boquilla del tubo por medio de la utilización de una jeringa de 1 ml como se observa en la **Figura 4**, reproduciendo esta toma tres veces por cada automóvil con un intervalo de tiempo de 120 segundos entre cada muestra para un total de 15 muestras, luego se procedió a inyectar cada una de ellas en la cámara del cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID) Agilent Technologies 7890A GC System, donde el gas muestra es separado en una corriente de gas inerte a elevada temperatura, relacionando el tiempo de retención y el área en la cual se evidencia el hidrocarburo, con la finalidad de obtener la concentración de etileno a partir de su relación de $\mu\text{l/L}$ y el área de visualización según (**Ecuación 13**):

Tabla 8Ecuación concentración de etileno en $\mu\text{l/L}$.

$\frac{\text{Area (Concentración de Etileno)}}{\text{Relación } \mu\text{l/L Etileno}}$	Ecuación 13
---	-------------

Fuente: Autor.



Figura 4 Muestreo del gas de escape a través de una jeringa de 1 ml. *Fuente: Autor.*

Una vez obtenidos los muestreos se procedió a la determinación de la temperatura de combustión vehicular a través de la medición con un termómetro de Weedless y el caudal del flujo al final del tubo de escape, por medio de la medición del diámetro del tubo con una cinta métrica y la velocidad del flujo de salida con un anemómetro Topker GM8908.

6.2 Objetivo 2. Diseñar a escala conceptual el proceso de eliminación del etileno (concentración del etileno, características del catalizador, intensidad de la luz UV y contenido de agua).

Para la realización del diseño conceptual del proceso oxidativo por fotocatalisis heterogénea, se consideró el muestreo realizado a los vehículos durante una marcha mínima o

ralentí descrito anteriormente en el primer objetivo, determinándose de allí las condiciones iniciales de operación para el proceso de remoción de etileno como lo son la concentración de etileno inicial, temperatura, cantidad de catalizador y el dimensionamiento del reactor, con base en estos datos se planteó un reactor continuo que permitiera controlar la temperatura y el flujo de gases a través de él como se visualiza en la **Figura 5**.

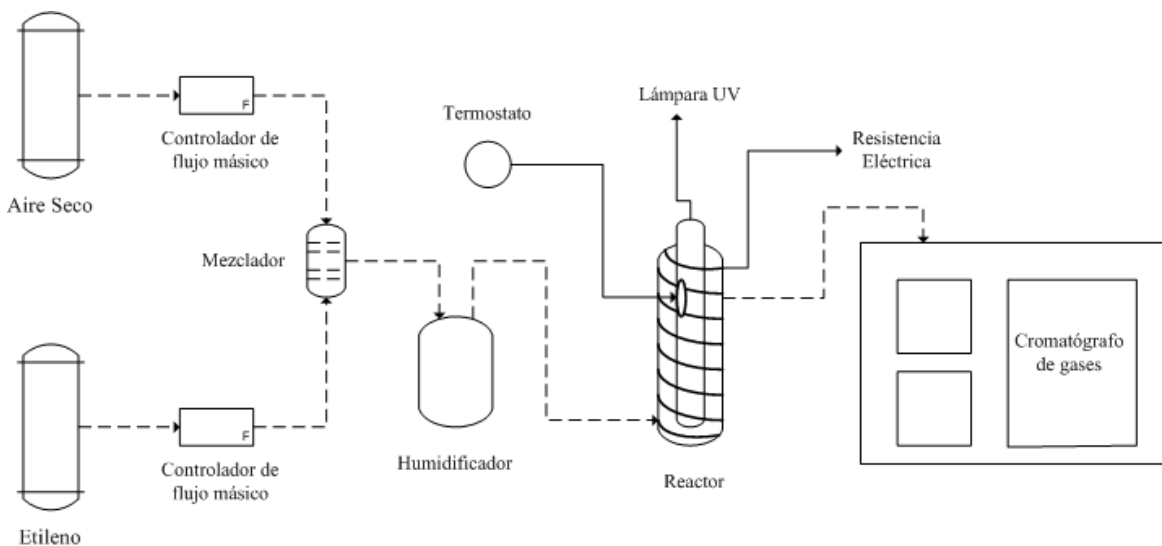


Figura 5 Proceso de eliminación de etileno por fotorreactor oxidativo diseño conceptual. *Fuente: Autor.*

6.3 Objetivo 3. Evaluar a escala laboratorio el proceso de oxidación de etileno por fotocátalisis heterogénea.

6.3.1 Porcentaje de remoción y Orden de la reacción

Para la determinación del orden de la reacción dentro del proceso de oxidación por fotocátalisis heterogénea, se halló la concentración final de etileno experimentalmente estableciéndose dentro del montaje las condiciones iniciales de operación con una temperatura de 70 °C, 1,6 g de TiO₂ Degussa P25, presión atmosférica de 560 mmHg y una radiación ultravioleta

de 8 vatios, luego se obtuvo la estabilización del flujo de etileno para cada concentración durante un periodo de dos horas hasta alcanzar la concentración inicial deseada. Al transcurrir este tiempo, se procedió a realizar 7 pruebas del gas compuesto a diferente concentración de etileno (5, 10, 15, 20, 25, 30 y 50 $\mu\text{l/L}$), recolectándose por cada prueba 5 muestras del gas resultante en el tubo de salida del reactor en jeringas de 1 ml ver **Figura 6**, para ser inyectadas al cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama FID cada 10 minutos ver **Figura 7**, con el objetivo de obtener el porcentaje de remoción de etileno empleado en el proceso de fotocatalisis heterogénea, a través de la (**Ecuación 14**).

Tabla 9

Ecuación para la obtención de porcentaje de remoción de etileno.

$$\frac{\text{Concentración Inicial} - \text{Concentración Final}}{\text{Concentración inicial}}$$

Ecuación 14

Fuente: Autor.



Figura 6 Extracción del gas compuesto a fuera del fotorreactor a través de una jeringa de 1 ml. *Fuente: Autor.*



Figura 7 Inyección del gas compuesto al cromatógrafo de gases con detector FID Agilent Technologies 7890A GC System. *Fuente: Autor.*

A partir de los datos de remoción de etileno se logró obtener la ecuación cinética de la reacción, por medio de la ecuación de diseño para reactores tubulares ver (**Ecuación 15**) (Fogler, 2001), con el fin de verificar la dependencia de la conversión de etileno con la concentración inicial partiendo del orden de reacción.

Tabla 10

Ecuación de velocidad del modelo fotocatalítico.

$\frac{dF_A}{dW} = -r_A$	Ecuación 15
$Q \frac{dC_A}{dW} = -r_A$	
$K = \frac{Q \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_{Af}} \right)}{W}$	Ecuación 16
$C_{Af} = C_{A0} e^{-\left(\frac{KW}{Q} \right)}$	Ecuación 17

Fuente: Fogler, 2001.

Donde F_A es el flujo molar a través del reactor expresado en (mol min^{-1}), W es el peso del catalizador dado en (g), C_A es la concentración de etileno en ($\mu\text{l/L}$), Q caudal mínimo de entrada

de etileno en (l/min), C_{A0} la concentración de etileno a la entrada del reactor en ($\mu\text{l/L}$), C_{Af} la concentración de etileno a la salida del reactor en ($\mu\text{l/L}$) y K & r_A es la constante de velocidad en la que se desarrolla la reacción ($\text{mol/min}\cdot\text{g}$).

6.3.2 Validación del modelo

Para realizar la validación del modelo de oxidación de etileno planteado en la prueba de orden de la reacción, se desarrolló una prueba con el anterior esquema experimental variando las condiciones iniciales de operación con respecto al catalizador y el caudal inicial de etileno, disminuyendo a la mitad la cantidad de catalizador utilizado pasando de 1,6 g a 0,8 g de TiO_2 Degussa P25 con un único flujo de etileno de 5 $\mu\text{l/L}$, esto con el fin de comprobar que la conversión se comportara de la misma manera que en la prueba de orden de reacción que maneja la misma concentración de etileno.

6.3.3 Influencia del porcentaje de anatasa en la conversión de etileno

Para establecer la influencia del porcentaje de anatasa de TiO_2 dentro de la reacción de oxidación, se tomaron los datos obtenidos de la prueba realizada para la validación del modelo como una muestra representativa del comportamiento oxidativo del catalizador TiO_2 Degussa P25 el cual contiene 80 % de anatasa, además se realizó una prueba adicional con las mismas condiciones iniciales y desarrollo experimental de la prueba anteriormente mencionada variando solamente el catalizador a TiO_2 con 100 % de anatasa, con el objetivo de señalar cuál catalizador presentó mayor efectividad dentro del proceso de conversión de etileno.

6.3.4 Descomposición de etileno en función a la temperatura

Para conocer la influencia que tiene la temperatura sobre el proceso de oxidación de etileno, se realizó una prueba con las condiciones iniciales y desarrollo experimental especificadas en la prueba de orden de reacción variaron únicamente la temperatura y el encendido de la lámpara ultravioleta, para esto se efectuaron 3 ensayos con un flujo de etileno de 5 µl/L y 0,8 g de TiO₂ Degussa P25, el primer ensayo se hizo con la lámpara encendida y el termostato apagado (temperatura de 35 °C), el segundo con la lámpara encendida y el termostato encendido a una (temperatura de 50 °C) y por último la lámpara encendida y el termostato encendido a una (temperatura de 70 °C). Además, se relacionó la constante de velocidad con el factor de temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 18**) (Atarés Huerta, 2009).

Tabla 11

Ecuación de Arrhenius.

$$k(T) = Ae^{\left(\frac{Ea}{RT}\right)}$$

Ecuación 18

Fuente: Atarés Huerta, 2009

Donde K es la constante de velocidad dada en (mol/min*g), A es el factor preexponencial o de frecuencia de colisión expresado en (mol/min*g), Ea es la energía de activación (KJ/mol), R constante universal de los gases en (KJ/mol*k), T es la temperatura absoluta en (K).

6.4 Objetivo 4. Determinar los rendimientos de remoción de etileno durante el proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea.

A partir de la constante de velocidad de reacción obtenida por medio de la ecuación de Arrhenius, se logró calcular (**Ecuación 19**) la cantidad de catalizador de TiO₂ Degussa P25 necesario para efectuar la reacción de fotocátalisis heterogénea dentro de un rango de temperatura de 350 a 850 °C, para cada uno de los automóviles inicialmente muestreados. Con la finalidad de evaluar la aplicabilidad de este proceso catalítico dentro de un postratamiento de gases de escape vehicular.

Tabla 12

Ecuación cantidad de catalizador necesario para condiciones determinadas.

$W = \frac{Q \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_{Af}} \right)}{K}$	Ecuación 19
--	-------------

Fuente: Fogler, 2001.

A continuación, la

Figura 8 muestra un diagrama de la metodología utilizada en el proyecto durante su desarrollo.

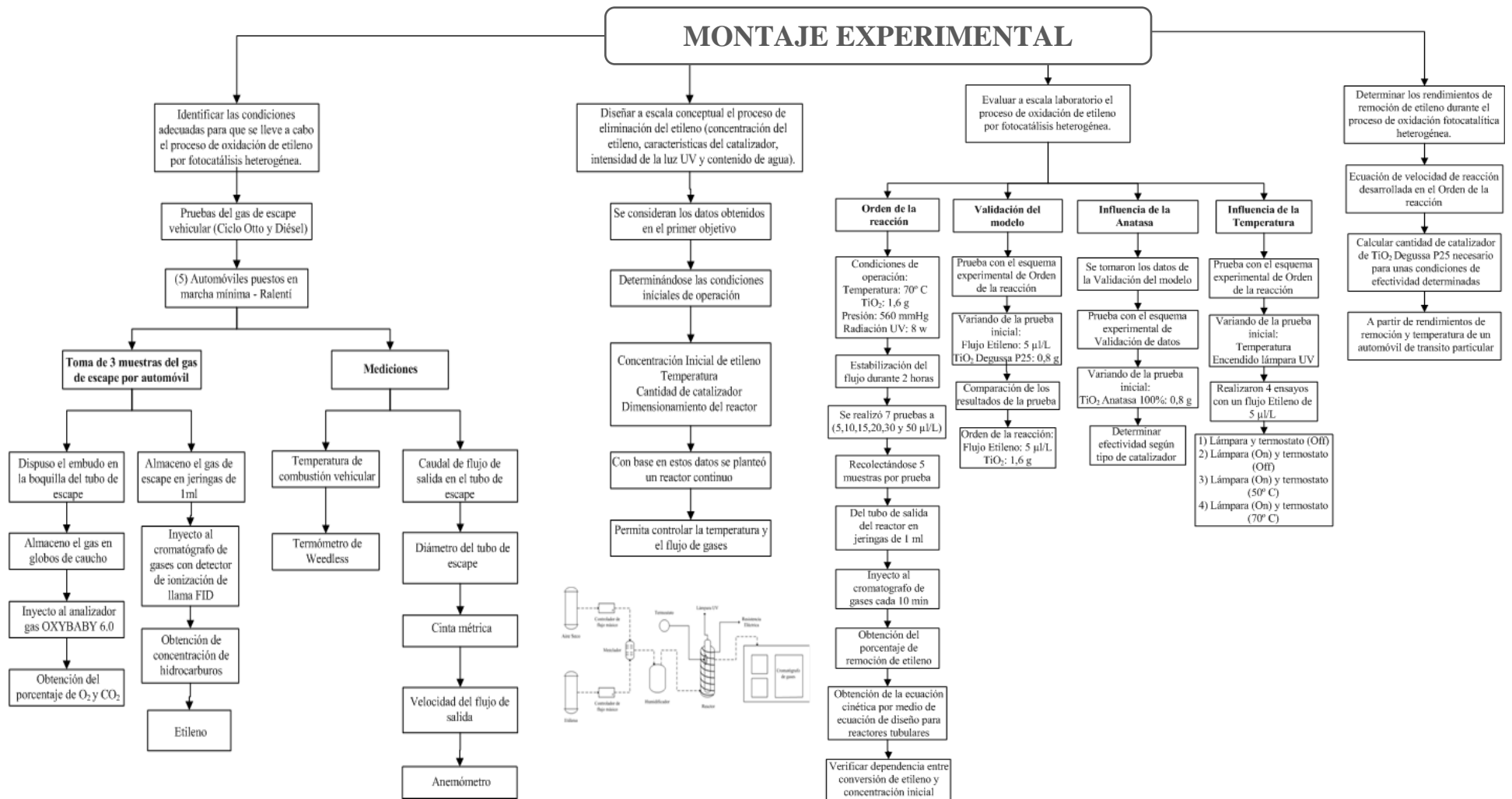


Figura 8 Metodología utilizada en el desarrollo del proyecto. *Fuente:* Autor

7 Resultados y Discusión de Resultados

7.1 Identificación de condiciones iniciales de reacción.

Para determinar el grupo de automóviles a muestrear, se tuvo en cuenta las características del parque automotor presentadas en las bases estadísticas del Registro Único Nacional de Tránsito – RUNT, el Ministerio de Transporte – Mintransporte y la Secretaría Distrital de Movilidad de la Alcaldía Mayor de Bogotá D.C a través del inventario de movilidad en cifras del 2016, destacándose dentro del parque automotor los vehículos particulares con año de fabricación entre el 2008 y 2013 y las marcas automotrices Chevrolet, Nissan, Toyota y Ford con los valores más altos del registro de matrícula a nivel nacional, estableciéndose así los vehículos a muestrear como se observa en la (Tabla 13).

Tabla 13

Automóviles muestreados en prueba de marcha mínima o ralentí.

Automóvil	Ciclo Otto	Año
A	Ford Fiesta	2014
B	Chevrolet 1,6 (Aveo)	2011
C	Toyota Prado Sumo	2007
Automóvil	Diésel	Año
D	Chevrolet NHR	2010
E	Nissan D22	2008

Fuente: Autor.

Tabla 14

Resultados de las emisiones de etileno y los caudales de salida de los automóviles muestreados.

Automóvil	Concen Etileno (µL/L)	% O ₂	% CO ₂	Diámetro (m)	Velocidad (m/s)	Caudal (m ³ /s)	Temperatura (°C)	Caudal de etileno (µL/s)	Flujo de Etileno (kg/s)
A	5,924	2,300	9,733	0,06	4,50	0,0140	70	83,094	6,102E-08
B	5,216	5,933	3,500	0,04	3,15	0,0040	70	20,647	1,516E-08
C	0,022	6,233	3,100	0,60	3,10	0,8765	45	19,534	1,547E-08
D	1,523	17,533	1,833	0,95	4,95	3,5087	70	5343,932	3,925E-06
E	1,677	16,867	1,700	0,05	10,05	0,0197	60	33,099	2,504E-08

Fuente: Autor.

Aplicando la metodología de muestreo anteriormente mencionada, se obtuvieron los datos de concentración de etileno en µL/L, el porcentaje de O₂ y CO₂, temperatura °C y caudal en m³/s del flujo de salida para cada automóvil como se evidencia en la (

Tabla 14), a partir de estos datos se determinó la concentración mínima de etileno de 5 µL/L como caudal de entrada al reactor. Mientras que los valores de flujo de etileno y aire seco dentro del gas compuesto como la apertura del potenciómetro para cada controlador de flujo másico ver (**Tabla 17**), se calcularon con base en los ensayos de calibración para cada controlador ver (**Anexo 1 y 2**) a través de las ecuaciones de línea de tendencia ver (**Tabla 15 y 16**), las cuales se presentan de la siguiente manera:

Tabla 15

Ecuación lineal para los controladores de flujo de aire seco y etileno.

Ecuación lineal de Aire Seco	Ecuación lineal de Etileno
$Y = 0,6975x + 2,0134$	$Y = 0,9461x$

Fuente: Autor.

Tabla 16

Flujo de Etileno	$= 50 * \left(\frac{\text{Conct Etileno } \mu\text{l/L}}{101} \right)$	$= 50 * \left(\frac{5}{101} \right)$
Flujo de Aire Seco	$= 50 - \text{Flujo de Etileno}$	$= 50 - 2,5$
Apertura del flujo de Etileno	$= \left(\frac{\text{Flujo de Etileno}}{0,9461} \right)$	$= \left(\frac{2,5}{0,9461} \right)$
Apertura del flujo de Aire Seco	$= \left(\frac{\text{Flujo de Aire Seco} - 2,0134}{0,6975} \right)$	$= \left(\frac{(47,5 - 2,0134)}{0,6975} \right)$

Despeje del flujo y la apertura del controlador de flujo de aire seco y etileno.

Fuente: Autor.

Tabla 17

Concentración de Etileno ($\mu\text{l/L}$)	Flujo de Etileno ($\mu\text{l/L}$)	Flujo de Aire Seco ($\mu\text{l/L}$)	Apertura del flujo de Etileno	Apertura del flujo de Aire Seco
5	2,5	47,5	2,6	65,2
10	5,0	45,0	5,2	61,7
15	7,4	42,6	7,8	58,2
20	9,9	40,1	10,5	54,6
25	12,4	37,6	13,1	51,1
30	14,9	35,1	15,7	47,5
50	24,8	25,2	26,2	33,3

Flujo de etileno y aire seco para cada concentración de etileno ($\mu\text{l/L}$).

Fuente: Autor.

7.2 Montaje a escala laboratorio del proceso de eliminación de etileno.



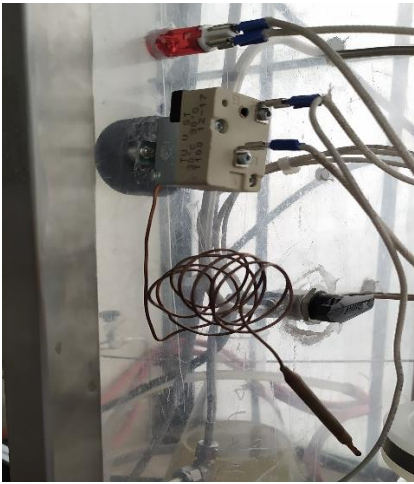
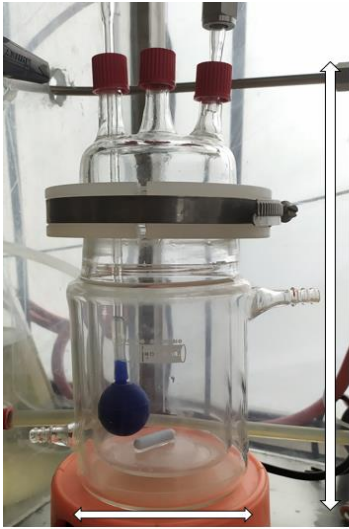
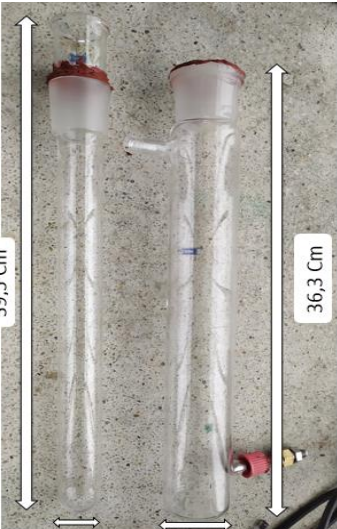

El desarrollo práctico del procedimiento experimental de eliminación de etileno por fotocátalisis heterogénea, se llevó a cabo en el Laboratorio de Calidad y Poscosecha de Productos Agrícolas adscrito a la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional de Colombia, donde se instaló el montaje a escala laboratorio del diseño conceptual planteado para dicho proceso, en el cual se utilizó:

- Bala de Etileno 101 μL a base de nitrógeno del proveedor de gases industriales Linde.
- Bala de Aire Seco al 21 % de O_2 con base de nitrógeno del proveedor de gases industriales Linde.
- Un controlador de flujo másico de etileno y uno de aire seco respectivamente.
- Un mezclador de gases y una llave de tres vías.
- Humidificador con piedra difusora para burbujeo, elaborado en vidrio borosilicato con un volumen de 750 ml y una longitud de 23 cm por un diámetro de 9 cm.
- Reactor tubular elaborado en vidrio borosilicato de 36,3 cm de largo por 4,5 cm de diámetro y un volumen de 300 ml de espacio activo donde fueron ubicadas las perlas de vidrio, además de un tubo interno de 39,5 cm de longitud por 3,5 cm de diámetro y 250 ml de volumen, donde se dispuso la lámpara ultravioleta.
- Fuente de luz ultravioleta emitida por la lámpara ultraviolet G8W Sylvania, con longitud de 27,5cm y diámetro de 1,6 cm y una potencia eléctrica de 8 vatios.
- Catalizador TiO_2 Degussa Titanium (IV) oxide, Aeroxide P25 del laboratorio Acros organic.
- Perlas de vidrio de 4 mm de diámetro, las cuales fueron cubiertas con 1,6 g de TiO_2 Degussa P25 antes de realizar la instalación del montaje. La cantidad de catalizador utilizado en el proceso experimental fue tomado de la investigación desarrollada por (Hurum, Agrios, & Gray, 2003).
- Resistencia eléctrica o cable calefactor de cacho de silicona de 110 voltios por 2 m de longitud.
- Termostato o controlador de temperatura de la resistencia.

- Cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID) Agilent Technologies 7890A GC System.

Tabla 18

Partes del montaje experimental.

Sistema de control de flujo	Controladores de flujo másico	Termostato
		
Humidificador	Fotorreactor	Catalizador TiO ₂ Degussa P25
		
Perlas de vidrio	Lámpara UV	Cromatógrafo de gases



Fuente: Autor.

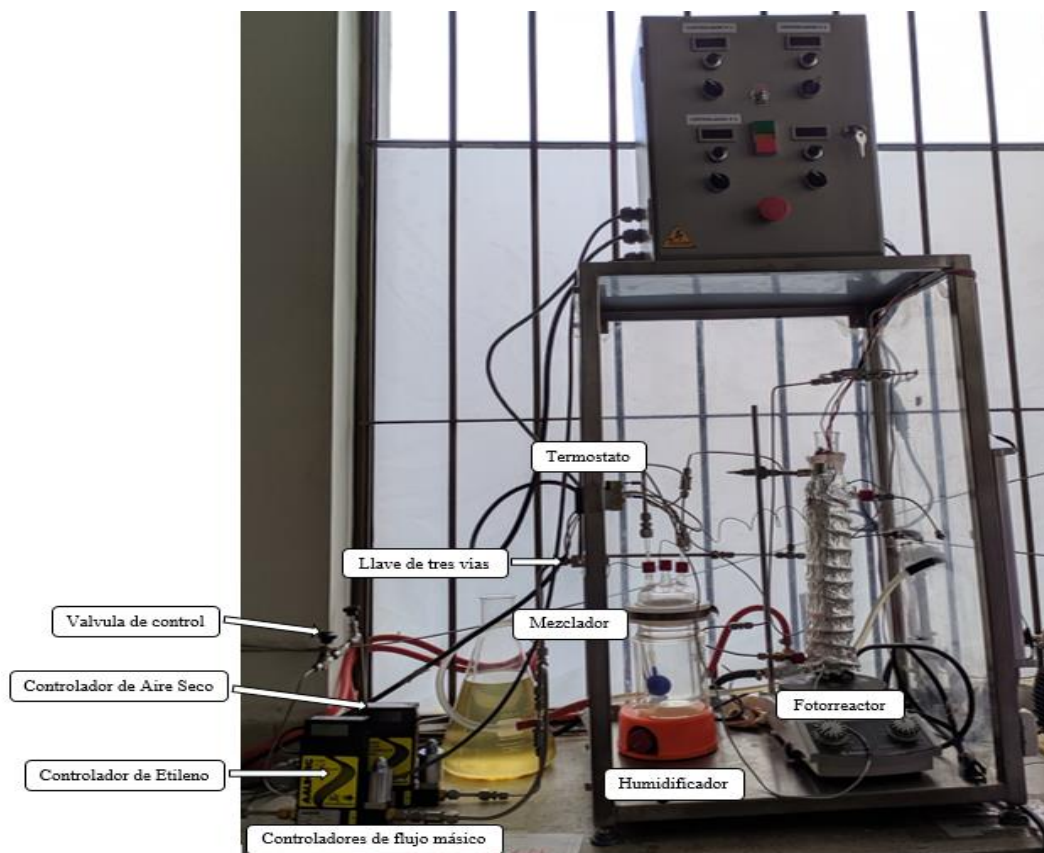


Figura 9 Montaje experimental del proceso de eliminación de etileno por fotorreactor oxidativo. *Fuente: Autor.*

Luego de realizar el montaje con las conexiones adecuadas para el mismo como se ilustra en la **Figura 9** se desarrollaron las pruebas de control y direccionamiento de flujos, inicialmente se encendió el sistema de control de caudal, por el cual se controló y direccionó el flujo a través de un potenciómetro hasta llegar a su máxima apertura, luego se procedió a abrir las válvulas de control para permitir el paso del caudal de las balas de aire seco y etileno a los controladores de flujo másico de cada gas, desde allí este flujo fue conducido hasta un mezclador de gases donde se unifica el caudal a un gas compuesto y se direcciona a través de una llave de tres vías al humidificador, en el cual ingresa y se humedece con ayuda de una piedra difusora, para salir y dirigirse a una válvula de antirretorno donde es conducido directamente hacía el reactor, el caudal ingresa por la parte inferior y reacciona con el catalizador que se encuentra en la superficie de las perlas de vidrio, finalmente este gas sale por la parte superior del reactor por medio de un tubo de salida ver **Figura 10**.



Figura 10 Direccionamiento de flujos dentro del montaje de eliminación de etileno. *Fuente:* Autor.

Posteriormente, se efectuaron los ensayos preliminares de calibración y control de fugas, teniendo en cuenta los factores de temperatura, concentración de etileno y catalizador, además del potencial lumínico determinados en el primer objetivo, para realizar esta prueba se desarrollaron dos mediciones de flujo seguido del control y direccionamiento del flujo realizado anteriormente, en el primer ensayo se midió aire seco y etileno a la entrada y salida del humidificador y en el segundo se midió el gas compuesto humidificado a la entrada y salida del reactor, estas mediciones se realizaron a través del medidor de flujo Agilent ADM Flow Meter como se muestra en la **Figura 11**, por el cual se comprobó la relación entre el flujo inicial y el final, ayudando a identificar y corregir las fugas que se presentaron dentro del sistema ver **Anexo 3 y 4**.



Figura 11 Calibración y control de fugas del montaje experimental, a partir del medidor de flujo Agilent ADM Flow

Meter. *Fuente: Autor.*

7.3 Evaluación del proceso de oxidación de etileno por fotocatalisis heterogénea.

7.3.1 Porcentaje de remoción de etileno

Con el objetivo de realizar la conversión de etileno, en el presente estudio fue implementado el proceso de oxidación por medio de fotocatalisis heterogénea teniendo en cuenta que, “principalmente se da en dos fases distintas dado que el catalizador se encuentra en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gaseosa, esta reacción contiene los siguientes procesos: (1) transferencia de masa de reactivos al catalizador de superficie, (2) adsorción de reactivos en la superficie, (3) reacción química en la superficie, (4) desorción de productos desde la superficie, y (5) la transferencia masiva de productos desde la superficie en la mayor parte del fluido” (Yamazaki, Tanaka, & Tsukamoto, 1999).

En otras palabras, las moléculas del gas se absorben sobre la superficie del sólido (catalizador) por medio de un enlace químico fuerte, para generar el rompimiento de enlaces de las moléculas gaseosas derivado de la energía de activación y abrir paso a la formación de productos a partir de una reacción superficial que involucra un sitio único o sitios duales según la cinética de Langmuir – Hinshelwood, finalmente los productos generados son expulsados de nuevo a la fase gaseosa y reincorporados al fluido. A continuación, se relaciona el esquema de reacciones que estructura el modelo cinético adoptado por Langmuir – Hinshelwood:

Tabla 19

Esquema de oxidación de etileno por catálisis heterogénea.

$C_2H_4 + \sigma \rightarrow C_2H_4\sigma$	Ecuación 19
$H_2O + \sigma \rightarrow H_2O\sigma$	Ecuación 20
$O_2 + \sigma \rightarrow O_2\sigma$	Ecuación 21
$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+(VB) + e^-(CB)$	Ecuación 22
$Ti(IV) + e^- \rightarrow Ti(III)$	Ecuación 23
$Ti(III) + O_2 \rightarrow Ti(IV) + O_2^-$	Ecuación 24
$H_2O\sigma + h^+(VB) \rightarrow OH\sigma + H^+\sigma$	Ecuación 25
$OH\sigma + C_2H_4\sigma \leftrightarrow C_2H_4OH\sigma$	Ecuación 26
$C_2H_4OH\sigma + O_2\sigma \rightarrow \text{Mineralización a } CO_2$	Ecuación 27
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	Ecuación 28

Fuente: Yamazaki, Tanaka, & Tsukamoto, 1999.

De esta manera, dentro del esquema de reacción se ubican σ y σ los cuales indican diferentes sitios activos del TiO_2 en el fotocatalizador, partiendo de ello, las ecuaciones 20, 21 y 22 muestran en equilibrio la adsorción y desorción para cada reactivo. Los electrones fotoexcitados están atrapados por $Ti(IV)$ para formar $Ti(III)$, cuando el O_2 está presente en la superficie de $Ti(III)$ este se oxida fácilmente mediante oxígeno molecular para formar un anión superóxido. Por ende, al estar en estado estacionario bajo fotoiluminación el oxígeno se adsorbe exclusivamente en los sitios activos de $Ti(III)$ (**Ecuación 21**), mientras que el H_2O y C_2H_4 se adsorben en el sitio $Ti(IV)$ (**Ecuación 19 y 21**), estos sitios corresponden σ y σ respectivamente. Así, los electrones

fotogenerados son consumidos rápidamente por las (**Ecuación 23 y 25**) en condiciones de oxígeno en exceso (Yamazaki, Tanaka, & Tsukamoto, 1999).

Por otra parte, los agujeros activos oxidan las moléculas de H₂O adsorbidas en la superficie del catalizador para formar radicales OH activos (**Ecuación 25**), cuando el etileno es adsorbido por el TiO₂ estos radicales activos de OH reaccionan con el C₂H₄ para formar radicales C₂H₄OH (**Ecuación 26**) transformándose este último en radicales peroxi, posteriormente, el radical C₂H₄OH en presencia de O₂ en el sitio activo de σ , reaccionan para generar un proceso de mineralización y dar como producto CO₂ (**Ecuación 27**). Por tanto, en el mecanismo de reacción descrito, la reacción neta del proceso de oxidación de etileno por fotocatalisis heterogénea se puede describir con la (**Ecuación 28**) (Yamazaki, Tanaka, & Tsukamoto, 1999).

Cabe destacar que, los procesos para productos intermedios dentro de la reacción de catálisis heterogénea no fueron tomados en cuenta, dado que al oxidarse los radicales se produce una mayor cantidad de especies reactivas que ocasiona una reacción más extensa y compleja hasta llegar a la formación de los productos principales CO₂ + H₂O.

Para establecer el rango de conversión de etileno en el presente estudio, fue necesario desarrollar la metodología de orden de la reacción, basada en realizar 7 pruebas con diferente cantidad de etileno a la entrada del reactor, las cuales fueron determinadas a través del primer objetivo de caracterización de las emisiones vehiculares a través de un rango de incremento de 5 μ l/L hasta llegar a 30 μ l/L y un valor máximo de 50 μ l/L para verificación del comportamiento, finalmente, se estableció el porcentaje de remoción de etileno expresándolo como la diferencia entre la concentración de etileno en la entrada y la salida en cada periodo de muestreo, a partir del

cual se graficó la influencia de la concentración de etileno sobre los resultados de remoción del mismo como se observa en la **Figura 12**.

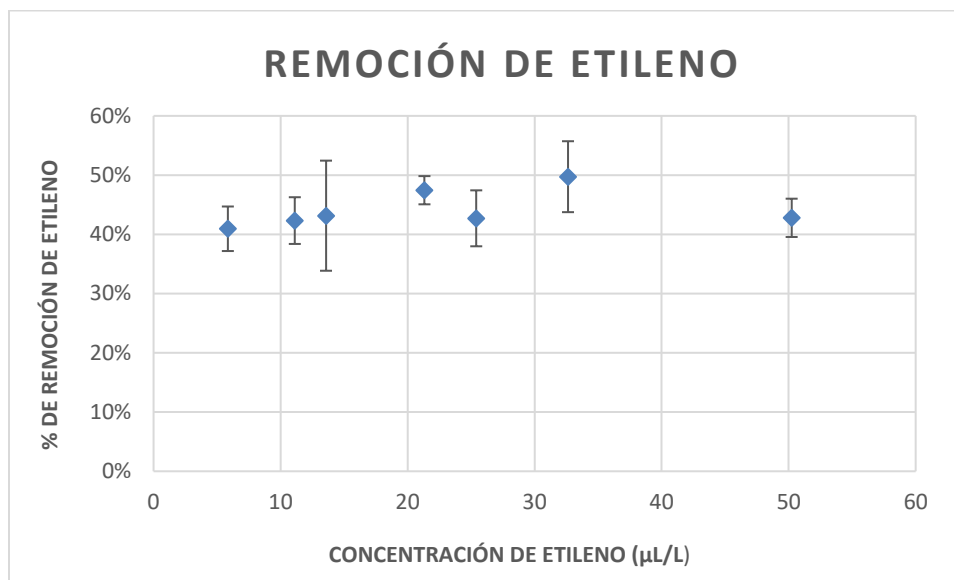


Figura 12 Porcentaje de remoción de etileno por fotocatalisis heterogénea. *Fuente:* Autor.

Para evaluar los resultados obtenidos se realizó un análisis de varianza con base en los valores de remoción de etileno, en los cuales fue posible evidenciar que el porcentaje de conversión de etileno es independiente a la concentración inicial de etileno, esto se determinó considerando que la remoción no mostró un cambio significativo con relación al aumento de la concentración inicial lo cual mantiene una tendencia constante en el estado de conversión, esto quiere decir que según lo establecido en el modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood, la concentración del gas en el caudal de entrada o transferencia de masa no tendría que ser un limitante de la tasa de degradación de etileno, mientras que si lo sería la disponibilidad de sitios con superficie activa dentro del catalizador, donde a partir de ellos se podría determinar un rendimiento fotoquímico constante.

7.3.2 Factores que afectan la conversión de etileno.

7.3.2.1 Orden de la reacción

Siguiendo la metodología propuesta para determinar de forma experimental el orden de la reacción por medio de la velocidad, se obtuvo los datos de concentración de etileno a la entrada y salida del reactor, determinándose así la ecuación cinética para la constante de velocidad a través de la ecuación de diseño para reactores de flujo tubular como se observa en el esquema de ecuaciones (**Tabla 20**). A partir de la (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) se obtuvo los valores de velocidad para cada prueba con diferente concentración inicial de etileno como se evidencia en la (**Tabla 21**).

Tabla 20

$\frac{dF_{C_2H_4}}{dW} = -r_{C_2H_4}$	Ecuación 29
$F_{C_2H_4} = QC_{C_2H_4}$	Ecuación 30
$\frac{d(QC_{C_2H_4})}{dW} = -r_{C_2H_4}$	Ecuación 31
$Q \frac{d(C_{C_2H_4})}{dW} = -r_{C_2H_4}$	Ecuación 32
$-r_{C_2H_4} = kC_{C_2H_4}$	Ecuación 33
$Q \frac{dC_{C_2H_4}}{dW} = -kC_{C_2H_4}$	Ecuación 34
$X = \frac{C_{C_2H_4_0} - C_{C_2H_4}}{C_{C_2H_4_0}}$	Ecuación 35
$C_{C_2H_4} = C_{C_2H_4_0} - XC_{C_2H_4_0}$	Ecuación 36
$\frac{dC_{C_2H_4}}{dX} = -C_{C_2H_4_0}$	Ecuación 37
$dC_{C_2H_4} = -C_{C_2H_4_0} dX$	Ecuación 38
$C_{C_2H_4} = C_{C_2H_4_0}(1 - X)$	Ecuación 39
$-QC_{C_2H_4_0} \frac{dX}{dW} = -kC_{C_2H_4_0}(1 - X)$	Ecuación 40
$-Q \frac{dX}{dW} = -k(1 - X)$	Ecuación 41
$Q \frac{dC_{C_2H_4}}{C_{C_2H_4}} = -kdW$	Ecuación 42
$Q \int_{C_{C_2H_4_0}}^{C_{C_2H_4}} \frac{dC_{C_2H_4}}{C_{C_2H_4}} = -k \int_0^W dW$	Ecuación 43

$$Q \ln \left(\frac{C_{C_2H_4o}}{C_{C_2H_4}} \right) = kW$$

Ecuación 44

$$k = \frac{Q \ln \left(\frac{C_{C_2H_4o}}{C_{C_2H_4}} \right)}{W}$$

Ecuación 45

Esquema de ecuaciones participantes dentro del despeje de la Ecuación de la velocidad de reacción.

Fuente: Autor.

Tabla 21

Constante de velocidad por cada prueba.

Concentración inicial de Etileno (µl/L)	Concentración final de Etileno (µl/L)	% Remoción	Velocidad (mol/min*g)
5,85	3,45	40,94	0,0165
11,12	6,41	42,33	0,0172
13,58	7,72	43,15	0,0176
21,33	11,21	47,45	0,0201
25,41	14,56	42,71	0,0174
32,63	16,40	49,74	0,0215
50,24	28,74	42,79	0,0175
Promedio			0,0183

Fuente: Autor.

Cabe resaltar que, cada prueba fue desarrollada a una temperatura de 70 °C, 1,6 g de TiO₂ Degussa P25, presión atmosférica de 560 mmHg y una radiación ultravioleta de 8 vatios.

Partiendo de lo mencionado anteriormente, dentro del esquema de ecuaciones para la determinación de la ecuación cinética de velocidad, se comprueba de forma teórica que la velocidad de reacción dentro del proceso fotocatalítico es independiente a la concentración inicial de etileno si se cumple con las condiciones de estabilidad de las variables de temperatura y cantidad de catalizador, determinándose a partir de la (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) d

onde al cancelar la concentración inicial la reacción se relaciona con un modelo de primer orden, siendo este un modelo representativo de reacciones de descomposición o isomerización de una especie química con acción de calor o radiación.

Lo expuesto anteriormente, es corroborado experimentalmente al obtener valores para la constante de velocidad con una diferencia de 0,0010 (mol/min*g) entre la primera y la última concentración inicial de etileno muestreada, expresando que para el proceso de oxidación de etileno por fotocátalisis heterogénea planteado en la presente investigación fue posible obtener una velocidad de reacción de 0,0183 (mol/min*g).

A partir de la ecuación velocidad de reacción obtenida se calculó la concentración final de etileno teóricamente a través de la (**Ecuación 17**), la cual permitió realizar la siguiente relación entre la concentración final obtenida experimentalmente y la concentración final calculada de forma teórica, esto con el fin de validar la efectividad del modelo de reacción obtenido.

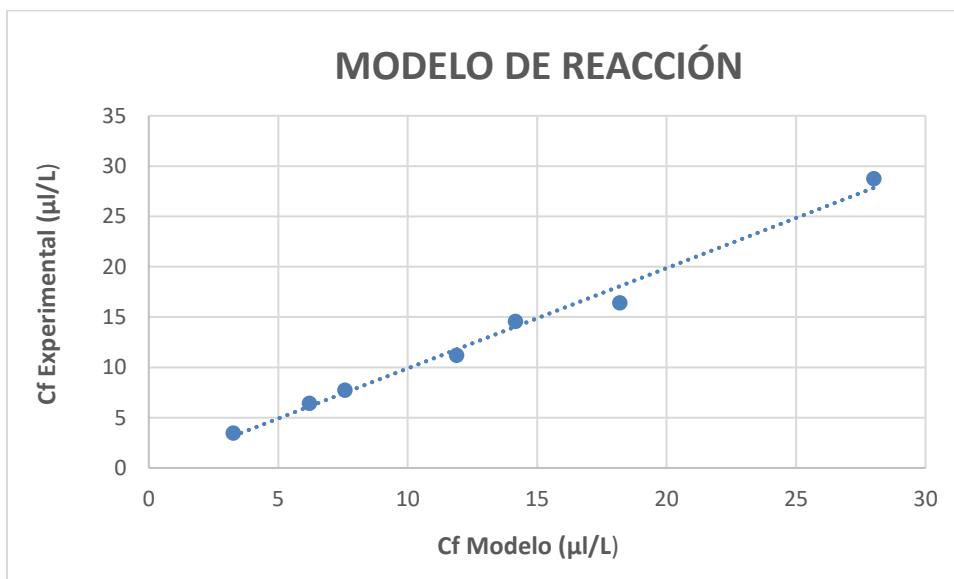


Figura 13 Velocidad de la reacción de remoción de etileno. *Fuente:* Autor.

Al analizar la **Figura 13** se evidencia que los datos de concentración final obtenidos teóricamente mediante la ecuación cinética de velocidad, permiten establecer conversiones similares a las mostradas experimentalmente para las diferentes concentraciones de etileno, concordando así los resultados del experimento con la teoría, obteniendo validez en el modelo de reacción planteado para el proceso de fotocatalisis heterogénea.

Al considerar la funcionalidad de una reacción de primer orden, sería necesario evaluar la posibilidad de que al aumentar la concentración inicial de etileno se podría efectuar una variación en el orden de la reacción haciendo posible una extrapolación a otras concentraciones, partiendo de este hecho, los autores Stroe & Rosendahl afirman que según lo expuesto “Para un estudio que siga este comportamiento se esperaría que el orden de la reacción cambie hacia un orden cero a medida que la concentración aumente, lo cual generará posiblemente un cambio en la dependencia entre la concentración y la velocidad de reacción” (Stroe & Rosendahl, 2009).

7.3.2.2 Validación del modelo

Para validar el modelo de reacción de primer orden a diferentes condiciones, fue necesario comparar los datos de concentración final obtenidos experimentalmente fuera del reactor y de forma teórica a partir de la ecuación cinética de velocidad, para una misma concentración inicial de etileno de 5 μL , donde varía únicamente la cantidad de catalizador utilizado entre 0,8 y 1,6 g de TiO_2 Degussa P25, a continuación, se evidencia los valores obtenidos:

Tabla 22

Variación de la cantidad de catalizador TiO_2 Degussa P25.

TiO_2 (g)	Concentración Inicial de Etileno (μL)	Concentración Final de Etileno Experimental (μL)	Concentración Final de Etileno Modelo (μL)	% Error
0,8	5,81	4,48	4,34	3,16

1,6	5,85	3,45	3,26	5,45
-----	------	------	------	------

Fuente: Autor.

Cabe resaltar que, cada prueba fue desarrollada a una temperatura de 70 °C, 0,8 y 1,6 g de TiO₂ Degussa P25, presión atmosférica de 560 mmHg y una radiación ultravioleta de 8 vatios.

De acuerdo con la (**Tabla 22**), se comprueba que el modelo de reacción de primer orden establecido a través de la velocidad de la reacción es el que mejor se ajusta a la reacción de oxidación de etileno por fotocátalisis heterogénea a diferentes condiciones de operación. Observándose que al relacionar las concentraciones finales de etileno alcanzadas experimental y teóricamente para una cantidad diferente de catalizador (TiO₂ Degussa P25), se obtuvieron porcentajes de error considerablemente bajos, lo que demuestra que para una cantidad de catalizador de 0,8 g de TiO₂ se obtiene un 3,1 % de error y para 1,6 g de TiO₂ un 5,45 % de error, presentando una diferencia de 2,29 % de error entre las dos cantidades de catalizador, deduciéndose así que al ajustar el modelo a los datos experimentales la degradación se puede simular con una mayor precisión.

7.3.2.3 Influencia del porcentaje de anatasa en la conversión de etileno

El material de activación empleado en la presente investigación es el dióxido de titanio (TiO₂) fabricado por Degussa y denominado P25, este catalizador se ha caracterizado por ser un material inerte, estable bajo irradiación UV, insoluble, baja toxicidad, fácil de producir y accesible económicamente, además, con una alta tasa de eficiencia en procesos de fotocátalisis heterogénea para el tratamiento de contaminantes tanto en aire como en agua. “El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre, al presentarse en su forma más estable como óxido metálico, se puede encontrar en tres formas cristalinas la brookita, rutilo y anatasa” (Fernández Ibáñez,

2003), de las cuales las que muestran mayor actividad de semiconductor para procesos fotocatalíticos en presencia de luz ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm) son el rutilo y la anatasa, siendo esta última la más activa.

Para determinar la influencia de la anatasa presente en el catalizador TiO_2 dentro del proceso de oxidación de etileno, fue necesario contrastar los datos de conversión de etileno para dos tipos de catalizadores con diferente porcentaje de anatasa en su estructura, arrojando los siguientes valores:

Tabla 23

Variación de catalizador y concentración de Anatasa a 0,8 g de TiO_2 .

TiO_2	Concentración Inicial de Etileno ($\mu\text{l/L}$)	Concentración Final de Etileno ($\mu\text{l/L}$)	% REMOCIÓN
Degussa P25 (Anatasa 80 %)	5,81	4,48	22,89
Anatasa Nabond (Anatasa 100 %)	7,76	4,53	41,65

Fuente: Autor.

Cabe resaltar que, cada prueba fue desarrollada a una temperatura de 70 °C, 0,8 g de TiO_2 , presión atmosférica de 560 mmHg y una radiación ultravioleta de 8 vatios.

Con el objetivo de comprobar el porcentaje de las formas cristalinas que componen al TiO_2 Degussa P25, esta investigación basa su información en los estudios experimentales realizados en el trabajo doctoral por Pilar Fernández Ibáñez, en donde utilizan la difracción de Rayos X (XRC) con un difractómetro de polvo para establecer los picos de intensidad de las formas cristalinas, mostrándose en los ángulos de ($2\theta = 25,37^\circ$) para la anatasa y ($2\theta = 25,37^\circ$) para el rutilo, obteniendo como resultado los valores de 80:20 respectivamente (Fernández Ibáñez, 2003).

En este mismo estudio fue calculado el tamaño medio de partícula de TiO₂ Degussa P25 en seco tomando el catalizador como una muestra monodispersa, esférica y de rugosidad nula, para ello utilizaron su densidad de masa de 3,5 g/cm³ y el valor del área superficial por unidad de masa de muestra o área específica, este último lo obtuvieron a partir del método de BET de adsorción de gases dando un resultado de 55±5 m²/g. Finalmente, obtuvieron una relación sencilla entre el área específica (S_e), la densidad (P_p) y el radio medio (a) de partícula ver (**Ecuación 46**), señalando de esta manera, que el diámetro medio de partícula en la muestra seca sería de 31±3 nm (Fernández Ibáñez, 2003).

Tabla 24

Ecuación relación diámetro medio de partícula de TiO₂.

$Se * Pp = 3/a$	Ecuación 46
-----------------------------------	-------------

Fuente: Fernández Ibáñez, 2003.

En contraste a lo anterior, se debe aclarar que no se tiene información específica de la estructura del segundo catalizador muestreado, del cual solo se conoce su porcentaje de anatasa que es representado por el 100 %, en vista de que este catalizador fue desarrollo dentro de los laboratorios de la Universidad Nacional Sede Medellín, dicho de esta manera se fundamentará el estudio en las características de la anatasa y en la divergencia del rutilo y la anatasa en procesos fotocatalíticos.

De acuerdo con la (**Tabla 23**) para 0,8 g del catalizador TiO₂ Degussa P25 con anatasa al 80 %, después de 170 minutos de tratamiento fotocatalítico alcanzó un porcentaje de degradación de etileno de 22,89 %, mientras que para 0,8 g del catalizador TiO₂ con anatasa al 100 % arrojo un resultado de conversión de 41,65 % en el mismo periodo de tiempo, deduciéndose según estos

valores que el aporte de la anatasa al proceso de oxidación de etileno por fotocátalisis heterogénea es representativo según el porcentaje en que se encuentre dentro del catalizador, dicho de otra manera se podría presumir que al aumentar el contenido de anatasa presente dentro del TiO_2 incrementaría la tasa de descomposición de etileno.

El resultado de remoción de etileno del TiO_2 con anatasa al 100 %, puede deberse a la geometría del cristal de la anatasa, debido a que este puede ser un factor importante en la superficie específica o área específica, dado que al reducir el tamaño del cristal y aumentar la temperatura incrementa la proporción de átomos en posiciones superficiales accesibles como la tasa de transferencia de masa para la adsorción de contaminantes, donde para el caso específico de la anatasa como material activo el porcentaje de átomos superficiales crece de forma casi exponencial para tamaños de partícula menores de 10 nm, lo que resulta en un mejor rendimiento fotocatalítico. (Madonado Rubio, Suárez Gil, & Miranda García, 2015).

Mientras que para la fase de rutilo al incrementar la temperatura se presenta un incremento en el tamaño de los cristales, expresando una disminución en el área superficial que interacciona con el reactivo. Es decir, que la anatasa al presentar un tamaño de partícula menor con respecto al rutilo puede tener una mayor área de contacto entre el etileno y la superficie activa del catalizador, debido que, para este tipo de reactores el caudal que reacciona en su mayoría no fluye de una manera uniforme, lo cual quiere decir que las moléculas de etileno que tengan mayor contacto con secciones de alta resistencia al flujo tendrán un mayor tiempo de contacto con el catalizador, lo que aumenta la actividad de oxidación y optimiza la eficiencia fotocatalítica del semiconductor (Fogler, 2001).

Se debe agregar que, según estudios el factor térmico es una variable a considerar en procesos de degradación puesto que esta determina la transición de la fase anatasa - rutilo dentro del catalizador, esta transformación inicia con el incremento de la temperatura, donde la fase cristalina de la anatasa desaparece gradualmente sobre los 600 °C debido al ordenamiento de átomos apareciendo en su totalidad la fase rutilo en los 700 u 800 °C (Mendoza Anaya, Salas, Angeles Chávez, Pérez Hernández, & Castaño, 2004). Lo anterior puede llegar a indicar que a temperaturas mayores de los 800 °C la tasa de remoción de etileno por medio del TiO₂ podría hacerse constante o disminuirse.

Se destaca además que, después de 170 minutos de exposición a la radiación UV, no se presentó una disminución considerable de la concentración de etileno para ninguno de los dos catalizadores, considerando que se podría implementar el diseño de un reactor continuo con un tiempo de retención determinado.

7.3.2.4 Descomposición de etileno en función a la temperatura

Para identificar la influencia de la temperatura dentro del proceso de oxidación de etileno, se realizaron 3 pruebas para evaluar el porcentaje de conversión de etileno en función de la temperatura de reacción con una concentración de etileno de 5 µl/L y 0,8 g de TiO₂ Degussa P25, considerando que esta variable térmica fue controlada a través de un termostato; cabe resaltar que la temperatura de la corriente del gas compuesto a la salida del reactor del primer ensayo fue medida mediante el dispositivo Data Logger Thermometer Center 309. Finalmente, se validaron los datos de temperatura obtenidos en las pruebas desarrolladas experimentalmente, donde se

visualiza el porcentaje de conversión de etileno según el aumento de temperatura aplicado para cada prueba, como se observa en la siguiente figura:

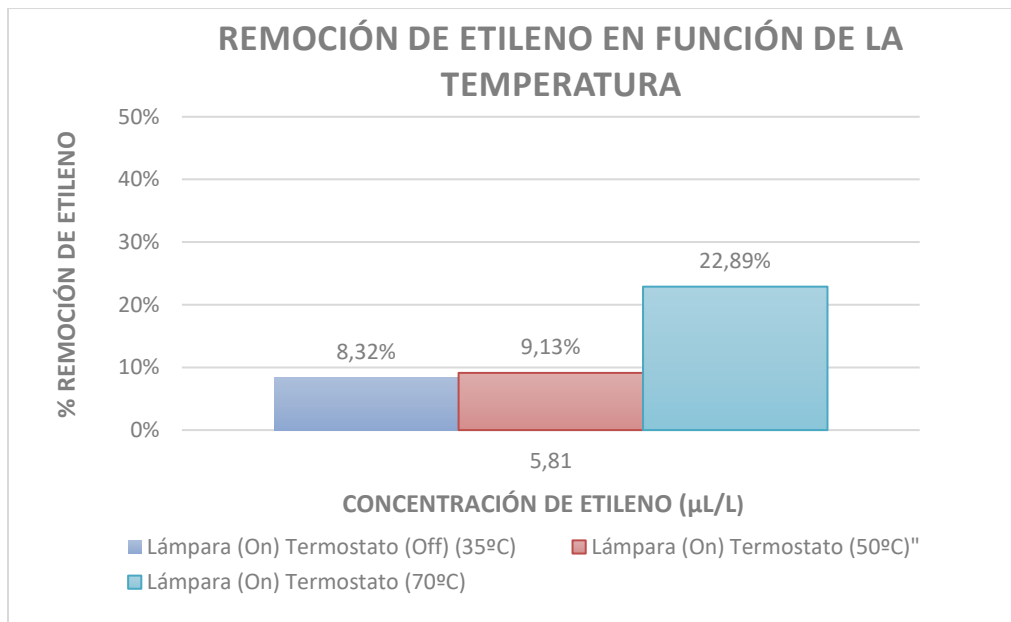


Figura 14 Variación de temperatura, según encendido de lámpara y termostato. *Fuente:* Autor.

Según la **Figura 14**, la prueba realizada con radiación UV y temperatura a 50 °C (temperatura controlada por medio del termostato) mostro una reducción ligeramente mayor en comparación con la configuración expuesta a luz ultravioleta y temperatura de 35 °C (temperatura alcanzada únicamente con la radiación UV), lo cual varía el contenido final de etileno en la mezcla gaseosa en un 0,81 %, no obstante al aumentar la temperatura a 70 °C (temperatura controlada por medio del termostato) el porcentaje de remoción incrementó en 13,76 % con respecto a las condiciones anteriores. Por otra parte, se destacan diferencias de remoción de etileno entre las pruebas desarrolladas en función a la temperatura, deduciendo que la tasa de oxidación fotocatalítica de etileno aumenta con el incremento de la temperatura hasta alcanzar una tasa de remoción del 22,89 %.

Cabe aclarar que, no se realizaron pruebas con temperaturas mayores a 70 °C dado que está fue la temperatura máxima obtenida a la salida del tubo de escape de los vehículos inicialmente muestreados, a partir de lo cual, fue posible determinar que para condiciones normales de combustión en motores Diésel y Gasolina, la tasa de descomposición de etileno puede llegar obtener los 22,89 % a partir de 0,8 g de TiO₂ Degussa P25.

Por otra parte, en la ley de tasas para reacciones catalíticas heterogéneas se explica que normalmente se presentan algunas constantes de velocidad y de equilibrio para adsorción del reactivo, donde el primero aumenta con el incremento de la temperatura de reacción mientras el último disminuye con la misma. Tal dependencia explica el aumento notable de la velocidad de reacción la cual se puede atribuir a que al incrementar la temperatura disminuye la adsorción de moléculas de agua que a su vez compiten con el reactivo por la superficie específica del catalizador, esto sugiere que al aumentar la desorción de agua en la superficie del catalizador el etileno es conducido a sitios reactivos desocupados (trampas de agujeros) disponibles para la fotooxidación (Yamazaki, Tanaka, & Tsukamoto, 1999). Finalmente se infiere que, el hecho de aumentar la temperatura de reacción incrementa principalmente la tasa de oxidación de etileno por catálisis heterogénea.

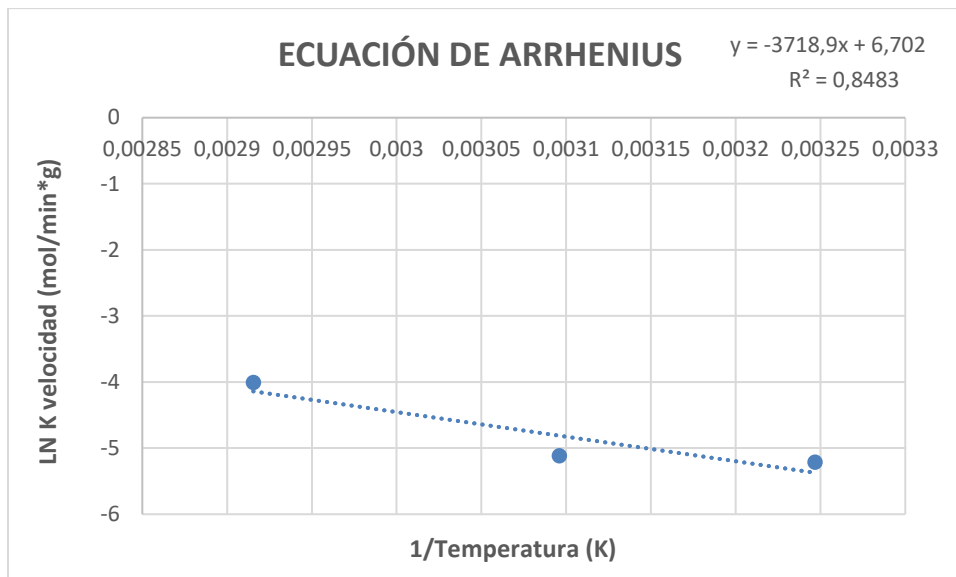


Figura 15 Ecuación de Arrhenius. *Fuente:* Autor.

Experimentalmente se puede comprobar la relación entre la constante de velocidad de reacción de catálisis heterogénea y la temperatura a través de un modelo con la ecuación de Arrhenius como se evidencia en la **Figura 15**, donde la velocidad aumenta de modo exponencial al incrementar la temperatura lo que implica una mayor energía cinética de las moléculas, encontrándose dos factores importantes para dicha relación. El primero es el factor de frecuencia que representa la frecuencia con la que se producen las colisiones entre las moléculas del gas (con orientación adecuada) para que estas se rompan y generen la reacción química.

Para la prueba realizada en el presente estudio el factor de frecuencia arrojó un valor de 6,7 (mol/min*g), lo cual es válido debido a que la energía de colisión es mayor o igual a la energía de activación que genera más colisiones efectivas y una velocidad de reacción mayor, a partir de este parámetro es posible obtener la constante de velocidad para una determinada temperatura dentro del proceso de oxidación de etileno a través de catálisis heterogénea con el objeto de establecer en que rango de temperatura la reacción catalítica presenta mayor efectividad.

De este modo, el segundo factor de relación dentro del modelo es la energía de activación, la cual fue obtenida a partir de la linealización en la ecuación de línea de tendencia como se observa en la **Figura 15**, esta energía de activación o energía cinética mínima de colisión necesaria para que se produzca una reacción funciona de manera directa a la constante de velocidad, donde para una energía de activación medianamente alta como la obtenida en el presente estudio de 30,90 KJ/mol la velocidad de reacción se comporta de una manera sensible a la temperatura, sin embargo, si se tratara de un valor menor a la velocidad de reacción sería casi insensible a cambios de temperatura (Morais Ezquerro & Atienza Boronat, 2019).

Cabe mencionar, que los productos finales de la reacción de oxidación de etileno como el CO₂ y H₂O poseen menor energía potencial que el reactivo inicial, esto puede ocasionarse debido a la liberación de calor que genera la ruptura de enlaces dentro del proceso de oxidación fotoquímico, a partir de este hecho, es posible afirmar que la transformación de C₂H₄ + O₂ → CO₂ y H₂O es una reacción exotérmica, en la que según la quimisorción los calores liberados son menores a las entalpías de condensación del reactivo absorbido (Morais Ezquerro & Atienza Boronat, 2019).

7.4 Determinación de la cantidad de catalizador necesario para la oxidación de etileno en un sistema de postratamiento de gases de escape.

Según consulta previa, la temperatura de combustión interna en los automóviles de ciclo Otto y Diésel presentan valores mínimos de 1227 °C y 600 °C respectivamente, a partir de esto se asimila que al llegar al proceso de escape los gases disminuyen su presión y temperatura mientras el pistón termina su carrera descendente (González B., Hervas T., & Gualoto, 2016), por tanto, para el presente estudio se estable un rango de temperatura de 350 °C a 850 °C con un intervalo de

aumento de 50 °C, este valor junto al de la constante de velocidad obtenida de la ecuación de Arrhenius y el caudal de cada vehículo muestreado inicialmente, fueron considerados para calcular la cantidad de catalizador necesario para realizar efectivamente la oxidación de etileno por catálisis heterogénea dentro de la tecnología de catalizadores de oxidación para vehículos Diésel, como se muestra en la **Figura 16**.

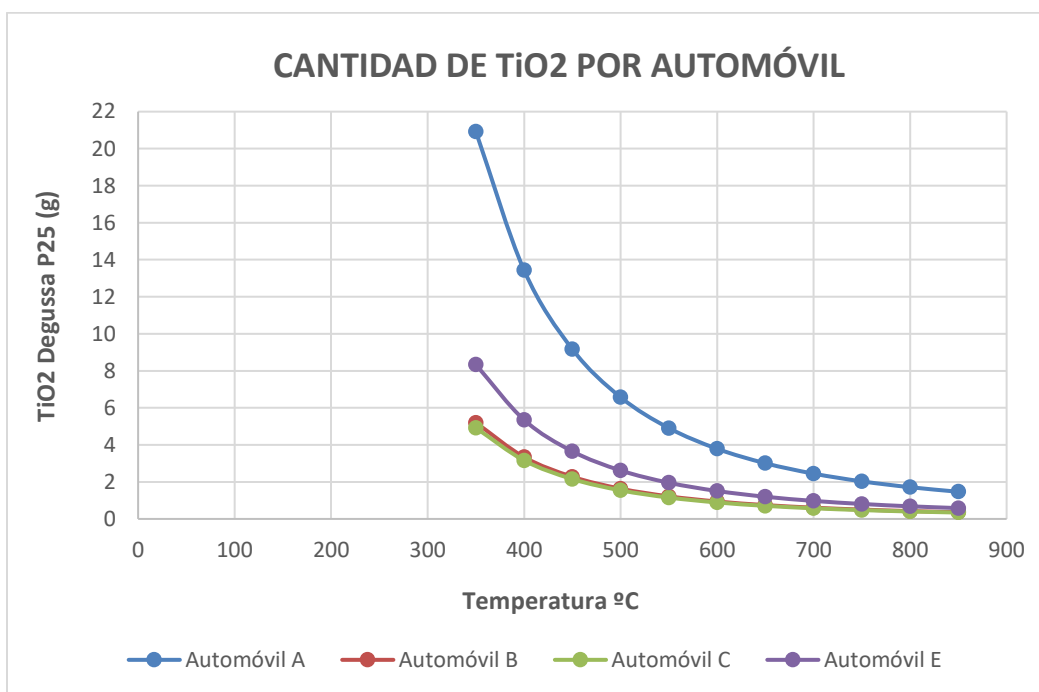


Figura 16 Cantidad de catalizador según temperatura de reacción. *Fuente: Autor.*

La nueva tecnología de catalizador de oxidación para vehículos Diésel presenta una estructura similar al sistema de tratamiento de hidrocarburos para motores ciclo Otto denominados catalizadores de 3 vías, eliminando el monóxido de carbono (CO) y los hidrocarburos que no son totalmente quemados en la cámara de combustión, la diferencia de estas dos tecnologías radica en que el ultima elimina además óxidos de nitrógeno (NO_x) dentro de su proceso de descomposición. No obstante, este trabajo basa su estudio en la eliminación de hidrocarburos por lo que se considera importante proceder con la explicación solo del funcionamiento del primer sistema de tratamiento.

Los catalizadores de oxidación Diésel o (DOC), son dispositivos para un postratamiento del proceso de escape el cual reduce las emisiones vehiculares, generalmente presentan una estructura de nido de abeja con flujo de metal precioso contenido en una carcasa de acero inoxidable. Explicando su funcionalidad de la siguiente manera, el gas de escape Diésel fluye a través de la estructura de panal a altas temperaturas, al tener contacto este gas con el revestimiento de metales preciosos provoca una reacción catalítica que descompone los compuestos contaminantes (Mallamo, Longhi, Millo, & Rolando, 2013).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y la junta de Recursos del Aire de California (CARB) han evaluado la tecnología de reducción de emisiones DOC identificando los criterios de funcionamiento y los porcentajes de remoción, donde se encontró que este sistema logra reducir el material particulado (PM) entre un 20 a 40 %, hidrocarburos (HC) entre un 40 a 75 % y monóxido de carbono (CO) de un 10 a 60 %, sin embargo la EPA y CARB han establecido un límite en aumentos de las emisiones de NO₂ para que en su proceso de tratamiento no se aumente la fracción de dióxido de nitrógeno (NO) de las emisiones totales de NO_x (EPA, 2010).

En su estudio Ralph H. Gonzales, afirma que el catalizador oxidante Diésel (DOC), requiere una temperatura al menos de 662 °F o 350 °C como base para su funcionamiento (Gonzales, 2008), respecto a lo anterior, este estudio tomo 350 °C como referencia de temperatura mínima para la determinación de cantidad de catalizador, asimilando las condiciones de reacción reales para este tipo de convertidores catalíticos.

Al examinar la **Figura 16**, se observa que, al aumentar la temperatura la cantidad de catalizador necesario para que se desarrolle el proceso fotocatalítico es menor en todos los

automóviles, cabe aclarar que no se consideró los valores del automóvil D al presentar un caudal significativamente mayor a los obtenidos para cada auto. De la misma manera, se identifica que los automóviles B y C son los que presentan una menor cantidad de catalizador en un mismo rango de temperatura, lo que permite inferir que para calcular la cantidad de catalizador a utilizar se debe considerar el caudal de etileno dentro de la emisión vehicular y la temperatura de reacción. Para el presente estudio a menor caudal de etileno $\mu\text{L/s}$ y a mayor temperatura, la cantidad de gramos (g) de TiO_2 Degussa P25 es menor, con aportes experimentales de 0,9 a 0,3 g de TiO_2 para temperaturas entre los 600 a 850 °C.

8 Conclusiones y recomendaciones

8.1 Conclusiones

A partir de la caracterización desarrollada en campo a cinco automóviles en condiciones de marcha mínima (ralentí), se comprobó la presencia de etileno dentro de las especies de hidrocarburos en las emisiones de escape vehicular, los cuales se caracterizan por aportar a la formación de ozono troposférico, uno de los principales componentes del fenómeno smog fotoquímico. Además, se logró establecer la temperatura y el caudal de salida de etileno para los gases de escape, tomados como variables de operación para el diseño del reactor fotocatalítico.

El montaje utilizado para el proceso de oxidación de etileno por fotocátalisis heterogénea, fue un sistema de fácil operación y mantenimiento, el cual evidenció un funcionamiento continuo, que permite la estabilización de flujos para obtener datos de remoción de una manera más precisa, además, se logró replicar las condiciones reales de la emisión de los gases de escape vehicular, por lo tanto, se considera que el montaje desarrollado a escala laboratorio cumplió con los parámetros de operación necesarios para evaluar de manera experimental la efectividad de esta tecnología en la remoción de etileno.

En función de los datos obtenidos experimentalmente se logró establecer que la tecnología de fotocátalisis heterogénea puede llegar alcanzar dentro su proceso un rendimiento de remoción de etileno del 49,74 %, lo cual la enlista como una tecnología idónea para la descomposición de etileno. A partir de lo anterior, se determinó que la tasa de conversión y la velocidad de reacción durante el proceso, no depende de la concentración de etileno dentro del flujo de escape, pero si de la temperatura de reacción y cantidad de anatasa presente en el catalizador, estableciendo estas

últimas como las variables a considerar dentro de la optimización del rendimiento fotoquímico de esta tecnología en sistemas de postratamiento de escape vehicular.

Finalmente, para evaluar la aplicabilidad de la tecnología de fotocatalisis heterogénea en un sistema de tratamiento de gases de escape vehicular, se consideró la variable de temperatura y el caudal de etileno tomado en campo, a partir del cual se determinó que la cantidad de catalizador de TiO_2 Degussa P25 a utilizar dentro del proceso de oxidación se encuentra en función de la temperatura de reacción. De modo tal que, el proceso fotocatalítico es viable para implementar en un postratamiento de escape que maneje altas temperaturas de reacción como los catalizadores de oxidación Diésel o DOC.

8.2 Recomendaciones

Es importante considerar que en un proyecto con fase experimental como el presente estudio, el tiempo estimado para su desarrollo puede variar por circunstancias internas del proceso relacionadas a la instalación del montaje, a la toma y desarrollo de las pruebas o a condiciones externas como alteraciones sociales, por tanto, se recomienda estimar un tiempo adicional al establecido inicialmente con el fin de generar respuestas de solución adecuadas y rápidas a cualquier eventualidad que se presente.

Se establece la necesidad de ampliar los estudios e investigaciones que aporten a comprobar la efectividad del proceso de oxidación de etileno por fotocatalisis heterogénea a través del catalizador de TiO₂ con Anatasa al 100 %, con el objeto de generar resultados de optimización a partir de las características estructurales del catalizador.

Es recomendable que se continúe investigaciones con miras de desarrollar pruebas experimentales en las cuales se pueda variar las condiciones de operación como la temperatura, intensidad lumínica y contenido de agua en el flujo de transición, con el fin de encontrar el punto máximo de eficiencia y declive de esta tecnología fotocatalítica, para lograr analizar el comportamiento de la reacción con relación a variables externas.

Durante el desarrollo del documento se evidenció vacíos en esta línea de investigación, partiendo del hecho de que se trata de una tecnología nueva dentro del campo exploración a tratamientos no convencionales de contaminantes atmosféricos, de esta manera, se recomienda continuar con el aporte de nuevos estudios que fortalezcan los avances investigativos ya existentes de la tecnología de oxidación de Compuestos Orgánicos Volátiles COV's por fotocatalisis heterogénea.

9 Referencias

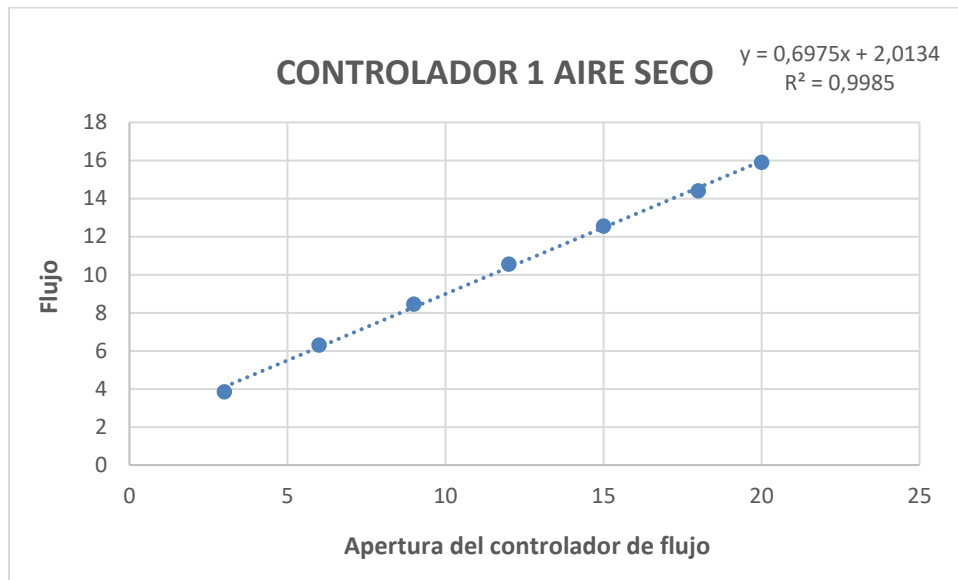
- Andemos. (9 de Enero de 2020). *Asociación Nacional de Movilidad Sostenible: Comunicado oficial Diciembre 2019*. Obtenido de <http://www.andemos.org/index.php/2020/01/09/diciembre-8/>
- Asensi Fabado, M. A. (2008). *Efectos del ozono troposférico sobre e cultivo de patata en Carcaixnt*. Valencia: <http://hdl.handle.net/10803/9507>.
- Atarés Huerta, L. (2009). *Problemas básicos de Cinética Química: ley de Arrhenius*. Valenca, España: ETSIA Universidad Politécnica de Valencia.
- Atkinson, R., Arey, J., Hoover, S., & Preston, K. (2006). *Atmospheric chemistry of gasoline - related Emissions: Formation of pollutants of potencial concern*. California, United States.: Office of Environmental Health Hazard Assessment - California Environmental Protection Agency .
- Balaguera Lopez, H. E., Martínez C, C. A., & Herrera Arévalo, A. (2014). *Papel del cáliz en el comportamiento poscosecha de frutos de uchuva (Physalis peruviana L.) ecotipo Colombia. The role of the calyx in the postharvest behavior of cape gooseberry (Physalis peruviana L.) fruits ecotype Colombia*. Bogotá D.C.: Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas Vol 8. No.2 - pp. 181-191. Doí: <http://dx.doi.org/10.17584/rcch.2014v8i2.3212>.
- Ballester, F. (2005). *Contaminación Atmosférica, Cambio Climático y Salud*. Valencia, España: Rev Esp Salud Pública 2005; 79: 159-175.
- Chavadej, S., Saktrakool, K., Rangsunvigit, P., Lobban, L. L., & Sreethawong, T. (2007). *Oxidation of ethylene by a multistage corona discharge system in the absence and presence of Pt/TiO2*. Norman, Oklahma: Chemical Engineering Journal 345-353. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.030>.
- Delgado Saborit, J. M. (2005). *Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea*. de Castellón de la Plana, España: Universitat Jaume I. Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. <http://hdl.handle.net/10803/10539>.
- Dolan, W., Payne, V., Kualwik, S., & Bowman, K. (2016). *Satellite observations of ethylene (C2H4) from the Aura Tropospheric Emission Spectrometer: A scoping study*. Pasadena, CA, USA: Atmospheric Environment 141 388-393.

- EPA, E. P. (Mayo de 2010). *Technical Bulletin Diesel Oxidation Catalyst General Information*. Obtenido de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-03/documents/420f10031.pdf>
- Fernández Ibáñez, P. (2003). *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Granada, España: Universidad de Granada.
- Fogler, H. S. (2001). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, 3a. ed.* México: Pearson Educación.
- García Ramos, M. L. (2017). *Evolución de la reglamentación europea sobre emisiones y homologación de los vehículos*. Sernauto.
- Gómez Navazo, M. C. (2010). *Evaluación de Compuestos Orgánicos Volátiles en Emplazamientos Urbanos, de Fondo Urbano e Industriales de la Capv*. Bilbao: Environment and Systems, S.A. .
- Gonzales, R. (2008). *Diesel Exhaust Emission System Temperature Test*. San Dimas, California: National Technology & Development program (U.S. Department of Agriculture).
- González B., D., Hervas T., G., & Gualoto, K. (2016). *Análisis del rendimiento térmico de un motor Diésel a partir de la presión atmosférica de la ciudad de Quito*. Quito, Ecuador: Universidad Internacional del Ecuador.
- Granada, L. F., & Cabrera, B. (2007). *Estimación de las Emisiones de Fuentes Móviles Utilizando el MOBILE 6 en Cali - Colombia*. Bogotá D.C.: AVANCES Investigación en Ingeniería No. 6.
- Granda, F., & Hincapié Mejía, G. (2015). *Sistemas fotocatalíticos para el tratamiento de VOCs en corrientes gaseosas: aspectos básicos y aplicables*. Medellín, Colombia: Revista Vector, 10:65-73.
- Grau, E. (2010). *Polymerization of ethylene: from free radical homopolymerization to hybrid radical / catalytic copolymerization*. Lyon - Francia: Université Claude Bernard.
- Hajaghazadeh, M., Vaiano, V., Sannino, D., Kakooei, H., Sotudeh-Gharebagh, R., & Ciambelli, P. (2013). *Heterogeneous photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone under UV-A light in an LED-fluidized bed reactor*. Fisciano, Italy: ELSEVIER.
- Hurum, D., Agrios, A., & Gray, K. (2003). *Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR*. Illinois, USA: J. Phys. Chem. B 2003, 107, 4545-4549.

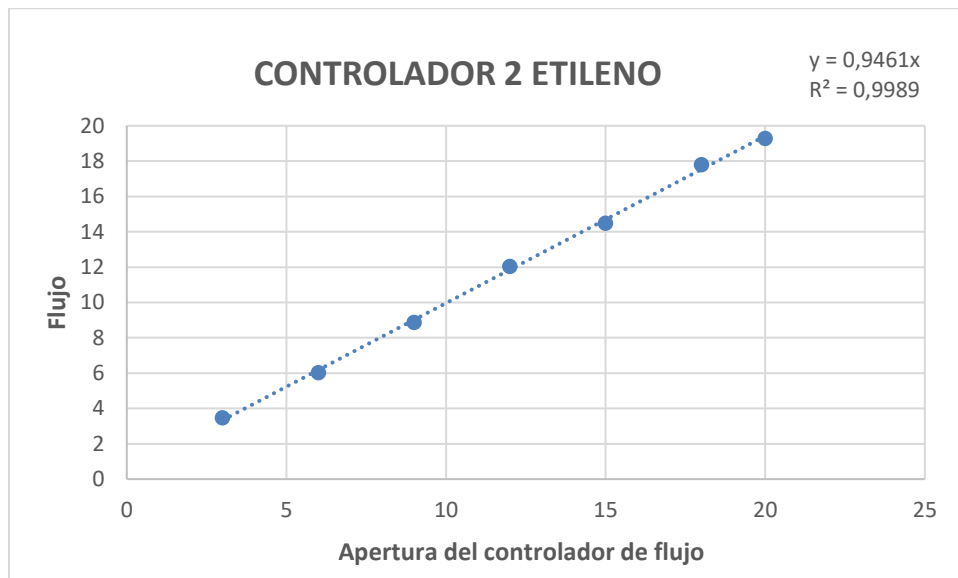
- Jacob, D. J. (2000). *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*. Cambridge, USA: Atmospheric Environment 34 (2000) 2131-2159. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00462-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00462-8).
- Jenkin, M. D. (2017). Photochemical ozone creation potentials for volatile organic compounds: Rationalization and estimation. *Atmospheric Environment* 163, 128-137.
- Lai, C., & Peng, Y. (2011). *Emissions of C2-C12 hydrocarbons in the Hsuehshan tunnel, Taiwan*. Taiwan, China: Journal of Environmental Sciences, 23(6), 941-948. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60500-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60500-1).
- León Aristizabal, G. E. (2014). *EL OZONO (Nota Técnica del IDEAM)*. Bogotá, D. C.
- Lin, Y. T., Weng, C. H., Hsu, H. J., Huang, J. W., Srivastav, A. L., & Shiesh, C. C. (2014). *Effect of oxygen, moisture, and temperature on the photo oxidation of ethylene on N-doped TiO2 catalyst*. Taiwan, China: Separation and Purification Technology, 134, 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.039>.
- Madonado Rubio, M. I., Suárez Gil, S., & Miranda García, N. (2015). *Degradación de Contaminantes Emergentes Mediante TiO2 Inmovilizado e Irradiación Solar*. Almería, España: Universidad de Almería.
- Mallamo, F., Longhi, S., Millo, F., & Rolando, L. (2013). *Modeling of diesel oxidation catalysts for calibration and control purpose*. Torino, Italy: International Journal of Engine Research.
- Mendoza Anaya, D., Salas, P., Angeles Chávez, C., Pérez Hernández, R., & Castaño, V. (2004). *Caracterización microestructural y morfología de TiO2 para aplicaciones termoluminiscentes*. Querétaro, México: Revista Mexicana de Física 50 suplemento 1, 12 - 16.
- Mendoza Domínguez A., L. R. (2010). *Emisiones de compuestos orgánicos volátiles durante arranques en frío de automóviles ligeros*. Nuevo León.
- MinTransporte. (7 de Octubre de 2019). *Registro Único Nacional de Tránsito*. Obtenido de <https://www.runt.com.co/node/400114>
- Miranda Vizueté, D. (2016). *Metodología de pruebas y su aplicación, para el diagnóstico de convertidores catalíticos, mediante ciclo ASM, en vehículos con motores de encendido provocado*. Quito, Ecuador: Escuela Politécnica Nacional.
- Morais Ezquerro, S., & Atienza Boronat, J. (2019). *Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción Ley de Arrhenius*. Valencia, España: Universitat Politècnica de València.

- Moreno Navarrete, M. (2016). *Identificación y diagnósticos de los MCIA mediante protocolos CAN - OBDII*. Ciudad de Mexico: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Morgott, D. (2015). *Anthropogenic and biogenic sources of Ethylene and the potencial for human exposure: A literature review*. Philadelphia, USA: Chemico-Biological Interactions, 241, 10–22. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2015.08.012>.
- Ortiz, F. (2015). *Cuantificación de dióxido de carbono generado por fuentes móviles en el sector norte del mercado central de San Miguel*. San Miguel, El Salvador: Unidversidad de El Salvador, Facultad Multidisciplinaria Oriental Departamento de Ciencias Naturales y Matemáticas.
- Padilla Estrada, O. J., & Muñoz Patiño, A. F. (2018). *Control Ambiental: El control de COV en procesos industriales*. . Medellín, Colombia: ISAGEN (ENERGÍA PRODUCTIVA) Primera entrega.
- Pavón Domínguez, P. (2012). *Estudio multifractal de la influencia de factores meteorológicos y químicos en la concentración de ozono troposférico (Tesis doctoral)*. Universidad de Córdoba. Córdoba, España.
- Peiró García, J. J. (2004). *Estudio teórico de reacciones del ozono con diferentes radicales de interés en química atmosférica*. Valencia, España: Servei de Publicacions Universitat de València.
- Portela Rodríguez, R. (2008). *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. . Santiago de Compostela, España: Universidad de Santiago de Compostela. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.
- Rojas, N. Y. (2009). *Aire y problemas ambientales de Bogotá*. Bogotá D.C., Colombia: Foro Nacional Ambiental, Documento de Políticas Públicas, 18 (Problemas ambientales de Bogotá), 12.
- Román A, O., Prieto, M. J., & Mancilla, P. (2004). *Contaminación atmosférica y daño cardiovascular*. Santiago de Chile, Chile: Rev. Méd. Chile v.132: 761-767 .
- Saldarriaga Elorza, J. F. (2009). *Compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en el proceso de compostaje de los residuos sólidos urbanos con separación en la fuente y su efecto en la salud humana*. Medellín.
- Secretaría Movilidad. (2017). *MOVILIDAD EN CIFRAS 2016*. Bogotá D.C.: Secretaría Distrital de Movilidad, Alcaldía Mayor de Bogotá D.C.

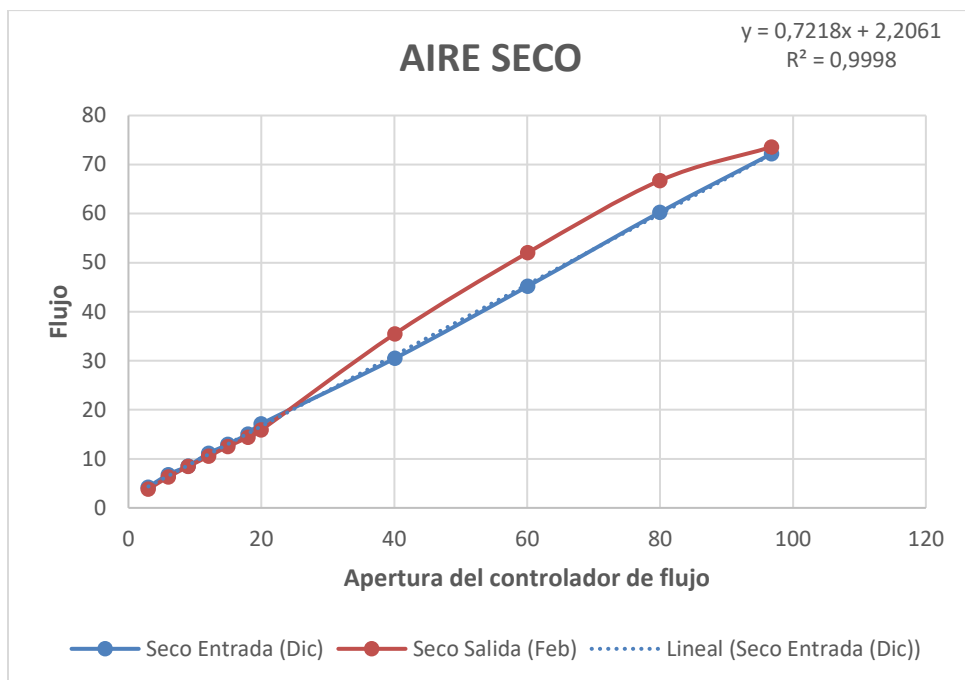
-
- Stroe, R. E., & Rosendahl, L. (2009). *Kinetic study of the photocatalytic oxidation of ethylene over TiO₂ thin films*. Aalborg, Denmark: Materials Science and Engineering
doi:10.1088/1757-899X/628/1/012009.
- Tytgat, T., Hauchecorne, B., Abakumov, A., Smits, M., Verbruggen, S., & Lenaerts, S. (2012). *Photocatalytic process optimisation for ethylene oxidation*. Belgium: Chemical Engineering Journal, 209, 494–500. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.032>.
- Wan-Kuen, J., & Kun-Ho, P. (2004). *Heterogeneous photocatalysis of aromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air application*. South Korea: Elsevier.
- Yamazaki, S., Tanaka, S., & Tsukamoto, H. (1999). *Kinetic studies of oxidation of ethylene over a TiO₂ photocatalyst*. Yamaguchi, Japan: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 121 .
- Zhang, Q., Lin, W., Fang, X., Liu, M., Zhang, J., Shao, M., . . . Mao, H. (2017). *Emission factors of volatile organic compounds (VOCs) based on the detailed vehicle classification in a tunnel study*. Tianjin: Science of the Total Environment, 624, 878–886.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.171>.

Anexo A: Tablas de calibración y control de flujos dentro del montaje

Anexo 1 Calibración del controlador de flujo de Aire Seco, por medio del medidor de flujo Agilent ADM Flow Meter. *Fuente: Autor.*

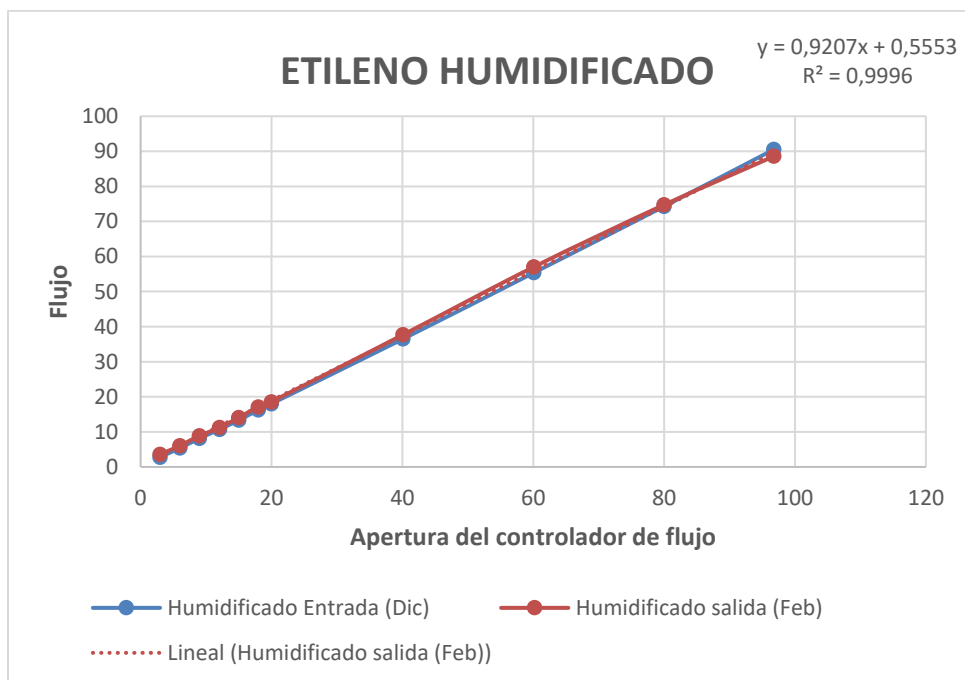


Anexo 2 Calibración del controlador de flujo de Etileno, a través del medidor de flujo Agilent ADM Flow Meter. *Fuente: Autor.*



Anexo 3 Control de fugas del sistema de Aire Seco, a través del medidor de flujo Agilent ADM Flow Meter.

Fuente: Autor.



Anexo 4 Control de fugas del sistema de Etileno Humidificado, por medio del medidor de flujo Agilent ADM Flow Meter. *Fuente: Autor.*