



---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**REMOCIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS SO<sub>x</sub> Y NO<sub>x</sub>**  
**MEDIANTE NANOTUBOS DE CARBONO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**  
**MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:**  
**ERIKA SAAVEDRA LABASTIDA**

**DIRIGIDO POR:**  
**DR. ARTURO COLÍN CRUZ**  
**DRA. ELIZABETH TERESITA ROMERO GUZMÁN**



**TOLUCA, EDO. DE MÉXICO; DICIEMBRE 2013**



**UAEM** | Universidad Autónoma del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)  
OFICIO NO 527/2013

Toluca, México, 14 de noviembre de 2013

**P. DE MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES**  
**ERIKA SAAVEDRA LABASTIDA**  
**FACULTAD DE QUIMICA**  
**P R E S E N T E**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Arturo Colín Cruz  
**PRESIDENTE**

Dra. Edith Eriela Gutiérrez Segura  
**SECRETARIO**

Dr. Juan Carlos Sánchez Meza  
**PRIMER VOCAL**

Dr. Víctor Sánchez Mendieta  
**SEGUNDO VOCAL**

Dra. Elizabeth Teresita Romero Guzmán  
**TERCER VOCAL**

Dr. Jorge Javier Ramírez García  
**SUPLENTE**

Dra. Patricia Balderas Hernández  
**SUPLENTE**

**FIRMA**

*(Handwritten signatures of the jury members)*

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**

*"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"*

*(Handwritten signature of Guadalupe Ofelia Santamaría González)*  
**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ**  
**DIRECTORA**



U. A. E. M.  
FACULTAD DE QUIMICA  
DIRECCION



c.c.p. Archivo

[www.uaemex.mx](http://www.uaemex.mx)

El presente trabajo fue desarrollado en los laboratorios del Departamento de Química de la Gerencia de Ciencias Básicas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares bajo la dirección de la Dra. Elizabeth Teresita Romero Guzmán y del Dr. Arturo Colín Cruz de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. El número de registro del protocolo es MACIAS-1211, en el área y línea de investigación de Calidad Ambiental.

## DEDICATORIAS

*A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.*

*A mis padres Justino y Aurora, por darme la vida, su amor, creer en mí, y por muchas razones más, sería interminable escribir cuán agradecida estoy por ser su hija.*

*A mis hermanos, Juan Carlos, Antonio y Aurora, por estar conmigo, quererme y apoyarme siempre.*

*Al amor de mi vida, Arturo, por darme ánimo, apoyarme en todo, acompañarme en los momentos de crisis y en los momentos de felicidad.*

## AGRADECIMIENTOS

*Al CONACyT por la beca otorgada para el desarrollo de esta investigación.*

*Al ININ por permitirme desarrollar la experimentación en sus instalaciones.*

*Al Verificentro TO-913 Macrover Auto SAQ, Inc. de C.V por brindarme amablemente las instalaciones en la realización de este proyecto de investigación.*

*Agradezco a la Dra. Elizabeth Teresita Romero Guzmán por haber confiado en mi persona, por la dirección de este trabajo y sus atinadas correcciones.*

*Al Dr. Arturo Colín Cruz por sus comentarios, así como el apoyo durante el proceso de elaboración de la Tesis.*

*Al Dr. Carlos Velasco del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada en el Campus UNAM Juriquilla Querétaro, por su generosa y amable colaboración.*

*A mi familia, mi esposo y amigos que me apoyaron en la parte experimental, ¡muchas gracias!*

ÍNDICE

	Página
Acrónimos.....	ix
Resumen.....	x
Introducción.....	1

**CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO**

1	Atmósfera terrestre.....	5
1.1	Contaminación atmosférica.....	7
1.1.1	Óxidos de Azufre (SO <sub>x</sub> ).....	9
1.1.2	Óxidos de Nitrógeno (NO <sub>x</sub> ).....	10
1.1.3	Contribución de los SO <sub>x</sub> y NO <sub>x</sub> en la contaminación de la atmósfera.....	11
1.1.3.1	Lluvia ácida.....	11
1.1.3.2	Ozono (O <sub>3</sub> ).....	13
1.3	Control de la contaminación del aire en México.....	14
1.3.1	Análisis de gases en el verificentro.....	14
1.3.2	Normas para el control de la contaminación del aire.....	15
1.4	Nanotubos de carbono (NTC).....	17
1.4.1	Síntesis de NTC.....	19
1.4.2	Técnicas de caracterización de los NTC.....	21
	Hipótesis.....	22
	Objetivo general.....	22
	Objetivos específicos.....	22

**CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA**

2.1	NTC utilizados.....	25
2.2	Caracterización de los NTC.....	25
2.2.1	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	25
2.2.2	Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	26
2.2.3	Espectroscopia Raman.....	27
2.2.4	Análisis termogravimétrico (ATG).....	28
2.2.5	Difracción de rayos X (DRX).....	29
2.2.6	Análisis del área superficial específica BET.....	30
2.3	Preparación del dispositivo de sorción.....	32
2.4	Empacado de NTC en el dispositivo.....	33
2.5	Fuentes móviles generadoras de gases contaminantes.....	34
2.6	Obtención de los gases contaminantes.....	36
2.7	Determinación de los N-NO <sub>3</sub> mediante espectrofotometría UV-Vis....	37

	Página
2.8 Instalación del dispositivo en los escapes de fuentes móviles.....	37
2.9 Sorción de gases contaminantes.....	39
2.9.1 Análisis de gases contaminantes en el verificentro.....	39
2.9.2 Pruebas en el verificentro.....	40
2.10 Caracterización de los NTC empleados en la sorción.....	42

### **CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

3.1 Artículo Científico	
Artículo enviado a la revista: ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY TAYLOR & FRANCIS.....	43
3.2 Discusión.....	69
3.2.1. Caracterización de los NTC.....	71
3.2.2. Cuantificación de óxidos de nitrógeno por Espectroscopia UV-Vis	71
3.2.3. Análisis de los gases contaminantes en el verificentro.....	73
3.2.3.1 Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 1997.....	74
3.2.3.2 Emisiones del vehículo Chevrolet Chevy 1998.....	75
3.2.3.4 Emisiones del vehículo Chevrolet Corsa 2007.....	77
3.2.3.5 Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 2008.....	78
3.3 Caracterización de los NTC empleados en la sorción.....	81
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>82</b>
<b>LITERATURA.....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>93</b>

**Índice de Tablas**

	Página
Tabla 1.1 Capas de la atmósfera terrestre.....	6
Tabla 1.2 Clasificación de los contaminantes emitidos a la atmósfera.	
Tabla 1.3 Normas Oficiales Mexicanas de calidad del aire.....	8
Tabla 1.4 Propiedades de los nanotubos de carbono.....	16
Tabla 2.1 Vehículos utilizados en el verificentro.....	20
Tabla 3.1 Emisiones en ppm del vehículo Nissan Tsuru 1997, en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F).....	35
Tabla 3.2 Emisiones en ppm del vehículo Chevrolet Chevy 1998, en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F) .....	75
Tabla 3.3 Emisiones en ppm del vehículo Nissan Tsuru 1999, en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F).....	76
Tabla 3.4 Emisiones en ppm del vehículo Chevrolet Corsa 2007, en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F).....	77
Tabla 3.5 Emisiones en ppm del vehículo Chevrolet Corsa 2007, en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F) .....	79

**Índice de Figuras**

	Página
Figura 1.1	Capas de la atmósfera..... 5
Figura 1.2	Nanotubos de carbono (Keat G. Ong y Crai A. Grimes, 2001). 18
Figura 1.3	Representación esquemática de: a) Nanotubos de pared simple (SWCNT), b) Nanotubos de pared múltiple (MWCNT)..... 18
Figura 2.1	Etapas del desarrollo experimental..... 24
Figura 2.2	Prototipos del dispositivo de sorción: a) Columna y b) Filtro de cuarzo..... 32
Figura 2.3	Diagrama del dispositivo de sorción..... 33
Figura 2.4	Dispositivo de sorción empacado con NTC..... 34
Figura 2.5	Fuentes móviles generadoras de gases contaminantes..... 35
Figura 2.6	Gases colectados emitidos por diferentes fuentes móviles.. 36
Figura 2.7	a) Interacción gas-líquido, b) Determinación de pH de solución obtenida ..... 37
Figura 2.8	Sistema experimental diseñado para la captura de gases emitidos de escapes vehiculares..... 38
Figura 2.9	Instalación del dispositivo en las fuentes móviles para proceder a su análisis en el verificentro..... 38
Figura 2.10	Analizador de gases del verificentro..... 40
Figura 3.1	Curva de calibración para N-NO <sub>3</sub> ..... 72
Figura 3.2	Gráfica la concentración de nitratos de las emisiones contaminantes provenientes por fuentes móviles..... 73
Figura 3.3	Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 1997 en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)..... 74
Figura 3.4	Emisiones del vehículo Chevrolet Chevy 1998 en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)..... 75
Figura 3.5	Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 1999 en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)..... 76
Figura 3.6	Emisiones del vehículo Chevrolet Corsa 2007 en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)..... 77
Figura 3.7	Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 2008 en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)..... 77
Figura 3.8	Porcentaje de remoción de gases, en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F) de acuerdo al tipo de vehículo..... 78
Figura 3.9	Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 2008 en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)..... 79

**ACRÓNIMOS**

<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>MEB</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>MET</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>NTC</b>	Nanotubos de carbono
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de Nitrógeno
<b>SO<sub>x</sub></b>	Óxidos de Azufre

## Resumen

En el presente proyecto de investigación se realizó la evaluación de la remoción de los contaminantes atmosféricos provenientes de fuentes móviles, mediante nanotubos de carbono (NTC) comerciales. Para conocer las propiedades de los NTC empleados, fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante diferentes análisis tales como MEB, MET, Raman, DRX y BET, los resultados que se obtuvieron mostraron óptimas propiedades fisicoquímicas las cuales permiten que sean empleados como adsorbentes efectivos de contaminantes atmosféricos. Posteriormente, se realizaron dos técnicas, la primera se llevó a cabo en el laboratorio, en donde se efectuaron pruebas mediante espectrofotometría UV-Vis de los gases contaminantes provenientes del escape de fuentes móviles con y sin el dispositivo de sorción, estos gases se captaron en globos con sello en un rango de tiempo de 20 a 47 segundos, a continuación cada globo se burbujeó en 25 mL de agua, para su posterior proceso de análisis, los espectros obtenidos indicaron el porcentaje de remoción de nitratos que sorbieron los NTC y de acuerdo a los resultados se concluye que los vehículos de modelos más atrasados presentan mayores emisiones contaminantes. En la segunda técnica los NTC se empacaron en un dispositivo de sorción elaborado de acero inoxidable, posteriormente se midieron las emisiones de gases tóxicos provenientes de los escapes de 5 vehículos marca Nissan y Chevrolet, con y sin el dispositivo de sorción en el verificentro TO-913 Macrover Auto SAQ. S.A. de C.V, la temperatura máxima que alcanzaron las emisiones durante el desarrollo experimental fue de 100 °C, cada prueba llevada a cabo se realizó por triplicado, el promedio de los resultados de sorción obtenidos de cada vehículos muestran que la aplicación del NTC como material sorbente es eficiente, ya que se removió en marcha ralentí el 89% de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) provenientes del vehículo marca Chevrolet Corsa 2007, así mismo a marcha cruceo removió el 93% de  $\text{NO}_x$  provenientes del vehículo marca Chevrolet Chevy 1998, además de remover los  $\text{NO}_x$ , se removieron eficientemente otros gases criterio como son monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC). El porcentaje de remoción para el CO fue del 100% a marcha ralentí proveniente del vehículo marca Chevrolet Chevy 1998, 96% a marcha cruceo proveniente del vehículo marca Nissan Tsuru 2008, 99% a marcha ralentí de HC provenientes del vehículo marca Chevrolet Chevy 1998 y el 33% a marcha cruceo proveniente del vehículo marca Chevrolet Corsa 2007. La información obtenida puede ser utilizada en futuras investigaciones para el control de la contaminación atmosférica.

### Abstract

Increased combustion of fossil fuels in the last century is responsible for the progressive change in the atmospheric composition. Hazardous chemicals escape to the environment by anthropogenic activities like mobile sources; it is the principal sector because is a serious air pollution problem for the human health and the environment. In this work was the assessment of the removal of air pollutants from mobile sources by commercial carbon nanotubes (CNTs). The nanomaterial was characterized by different techniques: SEM, TEM, Raman, XRD and BET, based on these analyses we conclude that it is multiwalled NTC, specifically of two layers, show a nonlinear growth and morphology varied since they are of different diameters and longitudes, it was observed that half of the nanotubes were coated with amorphous carbon. The composition is mainly carbon and oxygen, iron is also present, however, is likely due to this was used as catalyst in the synthesis. Subsequently, two techniques were used, the first was conducted in the laboratory, tests were performed by UV-Vis spectrophotometry of pollutants from the exhaust gases from mobile sources with and without the device sorption, the gas were collected in balloons seal in a time range of 20 to 47 seconds, then each balloon was bubbled into 25 mL of water for subsequent analysis process, the spectra obtained indicated the rate of removal of nitrate and sipped according NTC results, concluded that the vehicle backward models have higher emissions. In the second technique the NTC were packed in a stainless steel filters which was designed from different prototypes that were developed during the investigation. Tests were performed in the TO-913 Verificenter Macrover Auto SAQ. Inc. de CV. The adsorption capacity of CNTs was significantly influenced by the different aspects, like model, brand, fuel, year and the conditions of each car. The removal efficiencies of CNTs filters were shown to range from 10% to 95% in average for the CNT loadings of 0.2–1.6 mg/cm<sup>2</sup>. When collecting CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HC, the efficiencies were shown to range from 5% to 60% given similar CNT loadings used. The results revealed that particle type sand CNT loading had greater effects on the efficiencies than the membrane type sand pore sizes tested. When collecting NO<sub>x</sub>, the efficiencies were observed relatively lower, below 20% for loadings of 0.3–1.5 mg/cm<sup>2</sup>. The information obtained here can be used to develop future indoor air pollution control measures.

# **INTRODUCCIÓN**

## Introducción

De acuerdo a los inventarios de emisiones, los vehículos son la principal fuente antropogénica de emisión de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), entre otros. Si bien estas emisiones son el resultado directo del uso de combustibles fósiles, como la gasolina y el diesel, existen otros factores determinantes en la cantidad de contaminantes que un vehículo automotor puede generar, como la edad, la tecnología, el uso y mantenimiento del vehículo.

Los gases tóxicos, representan un problema grave para la salud y el bienestar de los seres vivos en periodos de exposición a corto y largo plazo, en ese sentido la remoción de los mismos mediante nanotubos de carbono (NTC) es una alternativa latente para control de emisiones, ya que repercutirán en la modificación de la calidad del aire en el futuro.

Investigaciones previas a nivel laboratorio han demostrado alta eficiencia en la remoción de gases tóxicos mediante nanotubos de carbono (Juanico, 2004; Thai, *et al.*, 2010). Sin embargo, no se han realizado estudios sobre la remoción de los gases tóxicos del aire como son los  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ , provenientes de fuentes móviles, aplicando nanotubos de carbono (NTC). Es por ello que en este trabajo se plantea trabajar con nanotubos de carbono para la remoción de los gases tóxicos, emitidos por fuentes móviles.

El trabajo está dividido en tres capítulos, el primero presenta el marco teórico general que describe la problemática de la contaminación atmosférica a la cual se pretende proponer una solución, así mismo se detallan las características y algunos métodos de síntesis de los NTC.

En el capítulo 2, se describen las técnicas empleadas en la caracterización de los NTC empleados en este trabajo de investigación, esto con el fin de establecer las

condiciones experimentales de los NTC, estas técnicas son las siguientes: microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de la transmisión (MET), análisis de difracción de rayos X (DRX), área superficial BET, análisis termogravimétrico (ATG), así mismo se presentan los resultados obtenidos del equipo UV-Vis en la determinación del porcentaje de sorción de nitrógeno de los iones nitrato ( $\text{NO}_3$ ) presentes en las muestras de gases obtenidas de fuentes móviles mediante el empleo filtro empacado con NTC, del mismo modo se hace una descripción detallada del dispositivo experimental de sorción, así como su aplicación directa en el sistema para la remoción de gases contaminantes a la atmósfera.

En el capítulo 3, se presenta el artículo científico producto del desarrollo del trabajo de investigación, en el cual se muestran los resultados obtenidos, así como su discusión.

Finalmente, se presentan las conclusiones a las que se llegó en este trabajo, la literatura consultada y los anexos.

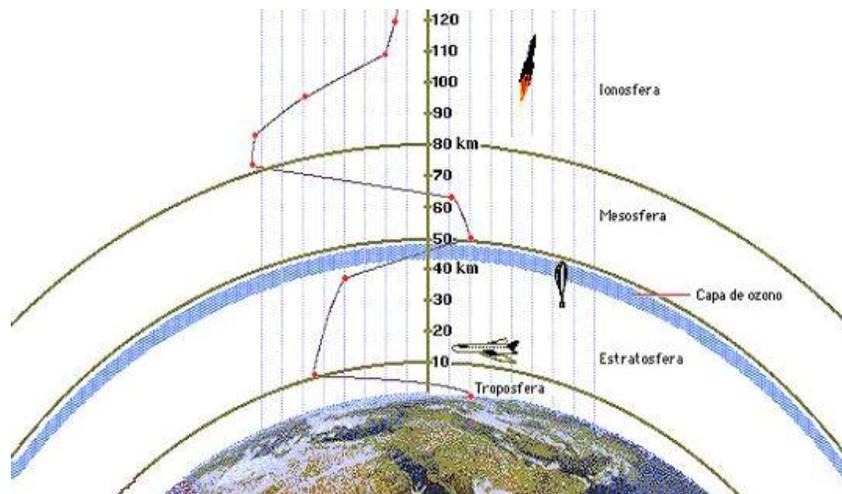
# **CAPÍTULO 1**

## **MARCO TEÓRICO**

## 1. Atmósfera Terrestre

La atmósfera es una mezcla de gases que rodea a la Tierra y actúa como regulador del clima térmico, trae lluvia, calor de los desiertos y trópicos y frío de los polos. Con frecuencia se mueve tranquilamente, pero a veces muestra su fuerza por medio de fenómenos meteorológicos, tales como; tornados, huracanes y ciclones. Una de las funciones más importantes de la atmósfera es proteger a los seres vivos de los efectos nocivos de la radiación ultravioleta (Inche, 2004).

La atmósfera ha necesitado miles de millones de años para alcanzar su actual composición y estructura que la hacen apta para la respiración de los seres vivos que la habitan. La atmósfera terrestre está constituida principalmente por un 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% restante de argón, dióxido de carbono, vapor de agua, hidrógeno, monóxido de carbono, helio, neón, kriptón, xenón, entre otros (Solís y López, 2003; Inche, 2004). La atmósfera se divide teóricamente en varias capas concéntricas sucesivas, como se muestra en la Figura 1.1 y Tabla 1.1.



**Figura 1.1** Capas de la atmósfera, imagen de Generalitat Valenciana, 2010

**Tabla 1.1** Capas de la atmósfera terrestre

Capas	Características
Tropósfera	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capa más cercana a la Tierra.</li> <li>- Se extiende de 10 a 16 km sobre el nivel del mar.</li> <li>- Cerca del 95% de la masa de aire del planeta se encuentra en esta capa</li> <li>- Su temperatura varía en promedio de 15°C al nivel del mar a -56°C en su capa superior.</li> <li>- En ella es donde se llevan a cabo los fenómenos meteorológicos las nubes, los vientos, la vida, el vuelo de los aviones, etc.</li> </ul>
Estratósfera	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se localiza entre 17 y 26 km sobre el nivel del mar.</li> <li>- Un componente importante de esta capa es el ozono estratosférico (O<sub>3</sub>), este O<sub>3</sub> se forma como resultado de la interacción entre los rayos ultravioleta del sol y las moléculas de O<sub>2</sub>.</li> <li>- La absorción de la radiación UV por el ozono crea capas calientes de aire en lo alto de la estratósfera, que evita que los gases agitados en la tropósfera entren a la estratósfera.</li> <li>- El promedio de temperatura aumenta de -56°C en su límite inferior a -2°C en su capa superior. Este casquete térmico es un factor importante en la determinación de la temperatura media de la tropósfera y por lo tanto de los climas ordinarios de la Tierra.</li> </ul>
Mesósfera	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se localiza entre los 50 y los 85 kilómetros de altitud.</li> <li>- Su temperatura es de -2°C en su capa inferior a -92°C en su capa superior.</li> <li>- Esta capa es cruzada por los meteoritos y en ella se producen las nubes las nubes luminiscentes nocturnas formadas por polvo envuelto de helio.</li> </ul>
Ionósfera	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se extiende entre los 85 y los 500 km de altitud.</li> <li>- Los rayos X y ultravioleta ionizan esta capa y originan átomos eléctricamente cargados.</li> <li>- Su temperatura es de aproximadamente 1200°C.</li> <li>- Es la zona de las auroras boreales, en ella se incendian los meteoritos.</li> </ul>
Exósfera	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se extiende a partir de los 500 km.</li> <li>- Está constituida por una capa de helio rodeada por otra de hidrógeno que se extiende por más de 6000 km.</li> </ul>

Fuente: (Solís y López, 2003; Inche, 2004)

## 1.1 Contaminación atmosférica

La contaminación del aire, consiste en la presencia de materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas que al incorporarse al aire, altera o modifica su composición y condición natural (Solís y López, 2003). El aumento del consumo de combustibles fósiles por la industria, la concentración de la población en áreas urbanas, la continua y acelerada deforestación de bosques y tierras, así como el advenimiento de vehículos con motor de combustión ha provocado la alteración del equilibrio atmosférico, que tiene como consecuencia la degradación de la calidad del aire (Lira, 1999; Gob. Edo. Méx. Secretaria del Medio Ambiente, 2007). Entre las diferentes fuentes de emisiones contaminantes a la atmósfera se distinguen dos grandes tipos: las fuentes fijas y las fuentes móviles.

Fuentes fijas: emisión situada en un lugar determinado e inamovible, aun cuando la descarga de contaminantes se produzca en forma dispersa, como por ejemplo: actividades industriales, consumo de disolventes, limpieza de superficies y equipos, recubrimiento de superficies arquitectónicas, industriales, lavado en seco, panaderías, distribución y almacenamiento de gas LP, emisiones de volcanes, océanos, plantas, suspensión de suelos, emisiones por digestión anaerobia y aerobia de sistemas naturales.

Fuentes móviles: vehículos automotores, como por ejemplo aviones, helicópteros, ferrocarriles, tranvías, tractocamiones, autobuses, camiones, automóviles, motocicletas, embarcaciones, equipo y maquinarias no fijas con motores de combustión y similares, que por su operación generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera, los motores de los vehículos son los responsables de las emisiones de monóxido de carbono (CO), de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), producidos durante la combustión (INE, 2007).

Existen numerosas clasificaciones para los contaminantes atmosféricos, las más usadas son por su origen, por su estado físico, por su composición química y por el sitio en donde se encuentran, esta última clasificación se divide en aire del exterior y aire interior, Tabla 1.2 (Solís y López, 2003).

**Tabla 1.2** Clasificación de los contaminantes emitidos a la atmósfera

<b>Por su origen</b>	
<b>Contaminantes primarios</b>	Son emitidos a la atmósfera como resultado de un proceso natural o antropogénico. Se encuentran en la atmósfera en la misma forma como fueron emitidos. Ejemplo: CO, SO <sub>2</sub>
<b>Contaminantes secundarios</b>	Se forman en la atmósfera como el producto de alguna reacción. Ejemplo: SO <sub>3</sub> <sup>=</sup> , O <sub>3</sub>
<b>Por su estado físico</b>	
<b>Gases y Vapores</b>	Una vez difundidos no tienden a depositarse, sino que permanecen en la atmósfera, transformándose en compuestos más simples o más complejos.
<b>Partículas</b>	Pueden ser líquidas o sólidas, incluyen polvo, humo y cenizas. Miden entre 500 y 0.0002 micras, las de mayor tamaño se depositan con más rapidez y producen sus efectos cerca de la fuente de emisión, las de tamaño mediano se alejan más y se depositan lejos de la fuente y las más pequeñas se comportan casi igual a un gas, es decir, se mantienen suspendidas y son transportadas por los vientos a distancias mayores.
<b>Por su composición química</b>	
<b>Orgánicos</b>	Son aquellos que contienen carbono e hidrógeno, como los hidrocarburos y sus derivados, pudiendo contener otros elementos.
<b>Inorgánicos</b>	Son aquellos que no contienen compuestos con carbono, excepto los compuestos simples de carbono como son el monóxido de carbono (CO), así como partículas metálicas, óxidos de azufre (SO <sub>x</sub> ), óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> ), etc.

Una de las principales causas de la contaminación del aire es la combustión incompleta de los autos. Las impurezas del combustible, una incorrecta relación entre el combustible y el aire, o temperaturas de combustión altas o bajas son causa de la formación de productos secundarios, tales como: óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), entre otros (Wark y Warner, 1994).

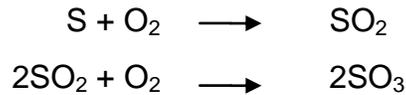
Los efectos de la contaminación del aire se manifiestan en el deterioro del ecosistema, de la salud humana y sobre los seres vivos en general. La contaminación atmosférica en la salud humana, provoca diversos efectos tales como: dolores de cabeza, reducción de la capacidad de reacción y concentración, falta de visibilidad, enfermedades crónicas de las vías respiratorias, pulmones, corazón, sistema digestivo, cerebro, etc., (Lira, 1999; Ballester et al., 1999).

Cabe aclarar que este trabajo de investigación se enfocó únicamente en el estudio de los gases  $\text{NO}_x$  provenientes de fuentes móviles, específicamente automóviles que utilizan como combustible gasolina, ya que de acuerdo a estudios previos estos vehículos son los que contribuyen en mayor medida a la contaminación ambiental, por esta razón es que no se observó la remoción de  $\text{SO}_x$ , ya que sólo el diesel es el que contiene compuestos de azufre, no obstante se consideran también los  $\text{SO}_{x\text{es}}$  por su relación  $\text{NO}_x + \text{SO}_x$  como precursores de la lluvia ácida. Sin embargo se obtuvo la remoción de otros contaminantes criterio, como son hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ .

### **1.1.1 Óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ )**

El bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), son los óxidos dominantes del azufre presentes en la atmósfera. El  $\text{SO}_2$  es un gas incoloro, no flamable y no explosivo que produce una sensación gustatoria a concentraciones de 0.3 a 1.0 ppm en el aire. A concentraciones mayores de 3.0 ppm, el gas tiene un olor acre e

irritable. El  $\text{SO}_2$  se convierte parcialmente en  $\text{SO}_3$ , ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y sus sales mediante procesos fotoquímicos o catalíticos en la atmósfera.



El  $\text{SO}_2$  se produce principalmente por la quema de combustibles fósiles, parte del  $\text{SO}_2$  proviene de erupciones volcánicas, originalmente como ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), así como de la acción de bacterias sobre la materia orgánica.

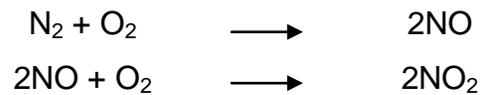
Los compuestos de azufre son responsables de los daños más importantes ocasionados a edificios y otros materiales (Wark y Warner, 1994).

También puede tener efectos significativos en el sistema respiratorio humano. La inhalación de altas concentraciones de  $\text{SO}_2$  puede causar estimulación de los nervios en los conductos de aire, resultando en un reflejo de la tos, la irritación y la opresión en el pecho. Además, el  $\text{SO}_2$  puede causar estrechamiento de las vías respiratorias, sobre todo en personas que sufren de asma y enfermedad pulmonar crónica. En estas personas con frecuencia se han reducido las vías respiratorias y cualquier restricción adicional tendrá un efecto más significativo en comparación con personas sin compromisos con el sistema respiratorio (GEMS, 2009).

### 1.1.2 Óxidos de Nitrógeno ( $\text{NO}_x$ )

El óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) es un gas incoloro y no inflamable, pero inodoro y tóxico. El bióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) es un gas pardo-rojizo, no es inflamable pero sí tóxico y se caracteriza por un olor muy asfixiante. Se utiliza normalmente la notación  $\text{NO}_x$  para representar colectivamente al  $\text{NO}$  y al  $\text{NO}_2$  implicados en la contaminación del aire.

La mayor parte de los óxidos de nitrógeno se forman por la oxidación del nitrógeno atmosférico durante los procesos de combustión incompleta tanto de fuentes antropogénicas como fuentes naturales a temperaturas elevadas. El oxígeno y el nitrógeno del aire reaccionan para formar NO, oxidándose éste posteriormente a NO<sub>2</sub>. La mayor parte de los NO<sub>x</sub> emitidos a la atmósfera lo son en la forma NO.



El NO<sub>2</sub> es un gas de color marrón rojizo y tiene efectos sinérgicos de la salud con otros contaminantes como el SO<sub>2</sub> y partículas (GEMS, 2009).

Entre los efectos de los NO<sub>x</sub> al hombre se encuentran la irritación pulmonar y el ataque al sistema cardiovascular. En los materiales, provoca la corrosión, en las plantas provoca inhibición de crecimiento (Wark y Warner, 1994).

Los NO<sub>x</sub> son también un importante contaminante del aire debido a su papel en el smog fotoquímico. Las emisiones de los vehículos de motor son la principal fuente de NO<sub>x</sub> a pesar de las centrales eléctricas y otras unidades de combustión de gran tamaño.

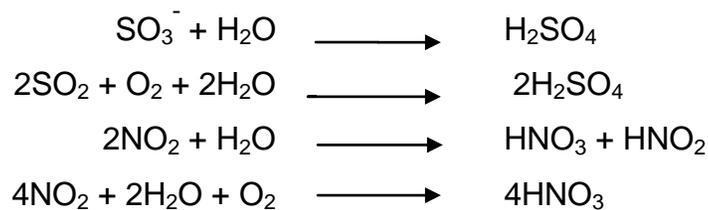
### 1.1.3 Contribución de los SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> en la contaminación atmosférica

#### 1.1.3.1 Lluvia ácida

La lluvia ácida es un fenómeno característico de la atmósfera contaminada, se identifica cuando el agua de lluvia presenta un pH= 5.6 o inferior, este fenómeno, definido técnicamente como depósito húmedo, se presenta cuando el bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) reaccionan con la humedad de la

atmósfera y propician la formación de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), respectivamente (Garcés y Hernández, 2004).

Estos ácidos fuertes que dan el carácter ácido a la lluvia, nieve, niebla o rocío, se miden en las muestras de agua recolectadas en forma de iones sulfatos ( $\text{SO}_4^-$ ) y nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), respectivamente. Otros elementos que propician este fenómeno son: cloro, amoníaco, Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) y partículas alcalinas. La lluvia ácida se forma generalmente en las nubes altas donde el  $\text{SO}_2$  y los  $\text{NO}_x$  reaccionan con el agua y el oxígeno, formando una solución diluida de ácido sulfúrico y ácido nítrico. La radiación solar aumenta la velocidad de esta reacción.



La lluvia, la nieve, la niebla y otras formas de precipitación arrastran estos contaminantes hacia las partes bajas de la atmósfera, depositándolos sobre las hojas de las plantas, los edificios, los monumentos y el suelo (Secretaría del Medio Ambiente, 2000).

Ninguna ciudad, país o región está exenta de este escenario adverso, para el caso de la Ciudad de México la acidez de la lluvia aumenta significativamente debido a las concentraciones crecientes de sulfuro y óxidos de nitrógeno en el aire. En las partes urbanas de la cuenca, el pH promedio de la lluvia es de alrededor de 5.6 (Garcés y Hernández, 2004), no obstante, en unos pocos casos, se han registrado valores tan bajos como 3.0. Los efectos de la contaminación del aire no están restringidos a las áreas urbanas y tiene un impacto considerable

sobre los ecosistemas que rodean a la Ciudad de México. Este fenómeno preocupa a la comunidad internacional, debido al riesgo que representa para la conservación y desarrollo de los ecosistemas existentes (Ezcurra y Mazari, 1996).

### **1.1.3.2 Ozono (O<sub>3</sub>)**

Se considera que el proceso más importante para la formación del ozono es la combinación de los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos volátiles que actúan como precursores en presencia de radiación ultravioleta (Samet and Speizer, 1993).

El óxido de nitrógeno es un compuesto que tiene la propiedad de adsorber de manera sobresaliente la radiación ultravioleta del sol que llega a la atmósfera de la Tierra. La radiación provoca que las moléculas de NO<sub>2</sub> se rompan en dos, a saber, NO• + O•, y de esa manera se inicia la formación de ozono, puesto que los radicales de oxígeno (O•) que quedaron libres pueden unirse a otros para formar moléculas de ozono (O<sub>3</sub>), (Solís y López, 2003).

El ozono es un compuesto altamente oxidante, es capaz de afectar materiales orgánicos e inorgánicos. Su toxicidad biológica es muy compleja, pues son muchos los sistemas que pueden resultar afectados por la interacción entre éste y los componentes celulares.

Altos niveles de O<sub>3</sub> en la tropósfera baja son tóxicos y representan una amenaza para el hombre, los efectos adversos van desde cambios transitorios de la función pulmonar, aumento en la incidencia de enfermedades y síntomas respiratorios, mayor susceptibilidad para la aparición de infecciones respiratorias, lo que indirectamente se refleja en el aumento de ingresos hospitalarios y de visitas a salas de emergencia.

Estudios recientes también han encontrado asociaciones entre la exposición al ozono y el aumento de la mortalidad diaria que se presenta particularmente entre personas con enfermedades respiratorias o cardiovasculares previas (Samet and Speizer, 1993).

### **1.3 Control de la contaminación del aire en México**

Para disminuir las emisiones vehiculares se han establecido diferentes sistemas de control, tales como el uso de combustibles alternativos (gas natural y gas licuado de petróleo), mejora en la logística de los sitios, modificación del motor y catalizadores de tres vías, así como programas de verificación vehicular. Cabe aclarar que este último se utiliza en el presente trabajo para medir las emisiones de los contaminantes atmosféricos en estudio.

#### **1.3.1 Análisis de gases contaminantes en el verificentro**

El verificentro es un centro donde se somete a verificación periódica a los vehículos para asegurar que están en buenas condiciones para circular sin contaminar a su paso.

Para el servicio de verificación de vehículos con motor a gasolina o carburados a gas el equipo que necesita este centro es el siguiente:

- a) Un aparato analizador de gases: monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), oxígeno (O), y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), por infrarrojo de lectura digital.

- b) Los aparatos deberán disponer de un sistema computarizado para lectura de resultados en pantalla e impresión de los mismos; o en su caso, con salida a sistema computarizado, para lograr la impresión automática.
- c) Un tacómetro como auxiliar de las pruebas Ralenti (velocidad baja) y Crucero (velocidad alta).
- d) Accesorios internos y externos de los aparatos, como sondas para toma de gases y medición de temperatura, filtros y repuestos de refacciones, integrado al aparato de opacidad, SEMARNAT, 2007.

### **1.3.2 Normas para el control de la contaminación del aire**

En México, el gobierno federal, por conducto de la Secretaría de Salud, es quién establece los límites permisibles de concentración de contaminantes a través de las Normas Oficiales Mexicanas.

De esta manera, las normas de calidad del aire constituyen el elemento esencial para la evaluación, prevención y control de la contaminación atmosférica, dichas normas establecen los niveles o umbrales de concentración de contaminantes bajo los cuales se considera que no se presentan impactos adversos y significativos en la salud de la población.

Los valores normados establecidos para los contaminantes como el bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), el bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) en el territorio nacional se muestran en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3** Normas Oficiales Mexicanas de calidad del aire

Contaminante	Valores Límite			Normas Oficiales Mexicanas
	Exposición aguada		Exposición crónica	
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	Concentración y tiempo promedio	
SO <sub>2</sub>	0.13 ppm ó 341 µg/m <sup>3</sup> (24 horas)	1 vez al año	0.03 ppm Promedio aritmético anual	NOM-022-SSA1-1993 (DOF, 1994)
NO <sub>2</sub>	0.21 ppm ó 395 µg/m <sup>3</sup> (1 hora)	1 vez al año	—	NOM-023-SSA1-1993 (DOF, 1994)

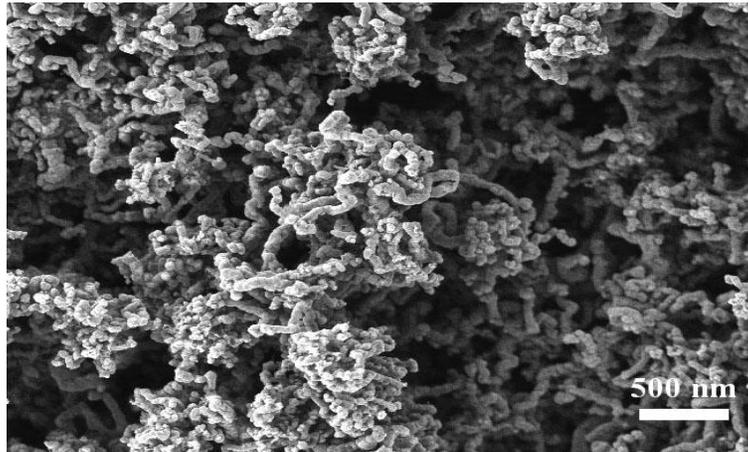
Se han propuesto programas para el control de la contaminación atmosférica en diferentes ciudades del mundo (Lacasaña et al., 1999). Entre las medidas que se han tomado para la disminución de contaminantes de fuentes móviles, se encuentran las de disminución de temperatura del motor y el catalizador de tres vías, cambio en el tipo de combustibles, para sorber gases se emplean los siguientes materiales: tierras de Fuller, bauxita, carbón activado, alúmina activada, tamices moleculares, entre otros, ya que los sólidos más adecuados para la adsorción son los que presentan grandes relaciones superficie-volumen, es decir, aquellos que tienen una elevada porosidad y área superficial para facilitar el contacto sólido-gas, periódicamente, es necesaria la sustitución o regeneración del adsorbente para que su actividad no descienda de determinados niveles, sin embargo también se están buscando tecnologías limpias, que sean costeables para la remoción de gases tóxicos en el ambiente, así como el control de las emisiones, dentro de las fuentes a que correspondan (Degobert, 1995; Harrison y Diwel, 1988).

Una de las nuevas tecnologías es la aplicación de nanotubos de carbono (NTC), debido a que poseen propiedades estructurales, físicas, eléctricas y mecánicas extraordinarias, lo que los ha hecho el blanco de estudios enfocados a explorar su uso potencial en diversas áreas, los NTC han despertado una gran atención como un nuevo tipo de adsorbente debido a su extraordinaria capacidad para la eliminación de diversos contaminantes inorgánicos y orgánicos (Ren et al., 2010), como en el tratamiento de aguas residuales, biotecnologías, tecnologías energéticas renovables, así como en el control de la contaminación del aire, en la que han presentado una alta eficiencia en la remoción de estos contaminantes (Thai et al., 2010).

#### **1.4 Nanotubos de carbono (NTC)**

El término “nanotubo de carbono” se usa normalmente para referirse a estructuras de carbono conformadas por planos de grafeno enrolladas paralelamente a un eje, Figura 1.2. Estos materiales poseen propiedades únicas como: resistencia a ácidos y bases fuertes, conductividad eléctrica, alta área superficial BET y gran resistencia mecánica (Escobar, 2005).

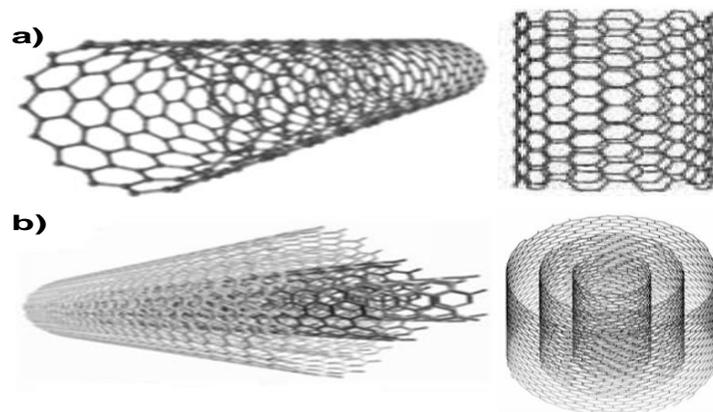
Estas propiedades se ven reflejadas en una amplia variedad de aplicaciones tales como: soportes catalíticos, adsorbentes selectivos, materiales para el almacenamiento de hidrógeno (Lijima, 1991), materiales compuestos (Tu et al., 2005), dispositivos nano-electrónicos y nano-mecánicos (Sierra et al., 2008), así como un nuevo tipo de adsorbente para aplicaciones ambientales (Fonseca et al., 2010; Nuñez, 2008, Ren et al., 2010; Shen y Bai, 2010).



**Figura 1.2** Imagen de nanotubos de carbono (Keat G. Ongy Craig A. Grimes, 2001)

Un nanotubo ideal puede ser pensado como una red hexagonal de átomos de carbono que ha sido enrollada en forma de cilindro. Presentan diámetros nanométricos y pueden tener una longitud de decenas de micrómetros. Cada extremo del nanotubo es cerrado con la mitad de una molécula tipo fullereno (Dresselhaus *et al.*, 2001).

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar por el número de paredes que éstos contienen, así, los nanotubos de carbono pueden ser de pared simple (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT), Figura 1.3.



**Figura 1.3** Representación esquemática de: **a)** Nanotubos de pared simple, **b)** Nanotubos de pared múltiple

Las propiedades son diferentes en los SWCNT y los MWCNT, dependen fuertemente de sus dimensiones: diámetro y longitud, así como de los defectos presentes en el nanotubo, es decir vacantes o impurezas ocupando el lugar de un átomo de carbono, deformaciones, inclinaciones y de la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de grafito (Rivas *et al.*, 2011).

Las principales propiedades de los NTC son: propiedades térmicas, químicas, mecánicas y electrónicas.

Propiedades térmicas: conductividad térmica estable a altas temperaturas en comparación al diamante. Propiedades químicas: fuerzas de capilaridad de los NTC para almacenar gases y fluidos y la capacidad de enlazar en la superficie grupos funcionales hidroxilos así como compuestos metálicos y servir como adsorbentes (Ebbesen *et al.*, 1996). Propiedades mecánicas: resistencia y flexibilidad, se dice que estos materiales son 10 veces más resistentes y 10 veces más ligeros que el acero (Hiura *et al.*, 1995).

#### **1.4.1 Síntesis de NTC**

Los NTC de pared simple o de pared múltiple pueden ser producidos usando diferentes métodos. La mayoría de ellos se basan en la sublimación del carbón bajo una atmósfera inerte, como el proceso de descarga por arco eléctrico, el método de ablación laser (Rostrup y Trimm, 1999), o la técnica solar, pero también los métodos químicos pueden ser utilizados para sintetizar estos nanomateriales, como la deposición catalítica de hidrocarburos, la producción por electrólisis o el tratamiento térmico de polimerización. En la Tabla 1.4 (González y González, 2009; Zilli *et al.*, 2003), se presentan características de algunos métodos más comunes para la síntesis de nanotubos de carbono.

Tabla 1.4 Propiedades de los nanotubos de carbono

	Descripción	Producto	ventajas	Desventajas
<b>Ablación Láser</b>	Condensación de átomos producidos por la evaporación de un precursor sólido tal como el grafito. La fuente de energía es un láser de alta potencia. Temperatura: 1200, 3000 y 4000°C.	SWCNT: longitudes de 5 a 20 micrones y diámetro de 1-2 nm. MWCNT: longitudes de 300 nm, con un número entre 4-24 capas y diámetros internos entre 1,5-3 nm.	Los nanotubos de carbono presentan pocos defectos.	Método costoso ya que requiere un láser de alta potencia.
<b>Descarga de arco</b>	Condensación de átomos de carbono producidos por la evaporación de grafito haciendo uso de una descarga eléctrica entre dos electrodos de grafito, bajo una atmósfera de helio o argón.	SWCNT: Tubos cortos con diámetros entre 0.6 y 1.4 nm. Se requiere catalítico metálico- MWCNT: Tubos cortos con diámetros internos entre 1 y 3 nm y diámetros externos del orden de los 10 nm.	Pocos defectos estructurales para los SWCNT. Para los MWCNT no se requieren catalíticos en el precursor. Es un método económico.	No se pueden controlar las dimensiones de los nanotubos, resultan tubos muy cortos y crecen de manera desordenada en todas direcciones.
<b>Deposición química por vapor</b>	Descomposición de un vapor o gas precursor que contiene átomos de carbono (hidrocarburo) en la presencia de un catalizador metálico sobre un sustrato. Temperatura: 780 a 1050 °C.	SWCNT: tubos largos con diámetros entre 0.6y 4 nm. MWCNT: tubos largos con diámetros entre 10-240 nm.	Método simple y económico para producción a escala industrial NTC, se hace posible controlar el diámetro de NTC de pared simple, se pueden producir NTC alineados verticalmente.	Los tubos suelen ser de pared múltiple y con defectos estructurales.
<b>Spraypirólisis</b>	Una solución de ferroceno y tolueno se alimenta por medio de un nebulizador con flujo de argón en un tubo vicor el cual se calienta a 900°C dentro de un horno cilíndrico.	MWCNT con alineación vertical	MWCNT con buena calidad, proceso sencillo y de bajo costo	—

SWCNT= Single-walled carbon nanotubes = Nanotubos de carbono de pared simple

MWCNT= Multi-walled carbon nanotubes = Nanotubos de carbono de pared múltiple

Existen diferentes técnicas para conocer las características físicas y químicas de los nanotubos de carbono sintetizados por diferentes métodos.

#### **1.4.2 Técnicas de caracterización de los NTC**

Las técnicas fisicoquímicas que se utilizan comúnmente para caracterización de los NTC son: la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), la técnica de Espectroscopia Raman, Análisis Termogravimétrico (ATG), Difracción de Rayos X (DRX) y el Análisis del Área Superficial Específica (BET), cada técnica se describirá en el capítulo 2.

### **Hipótesis**

La aplicación de NTC es una alternativa eficiente en la remoción de los gases tóxicos provenientes de fuentes móviles.

### **Objetivo general**

Utilizar nanotubos de carbono para reducir la concentración de emisiones de gases contaminantes en la atmósfera, provenientes de los vehículos automotores y mejorar la calidad del aire.

### **Objetivos específicos**

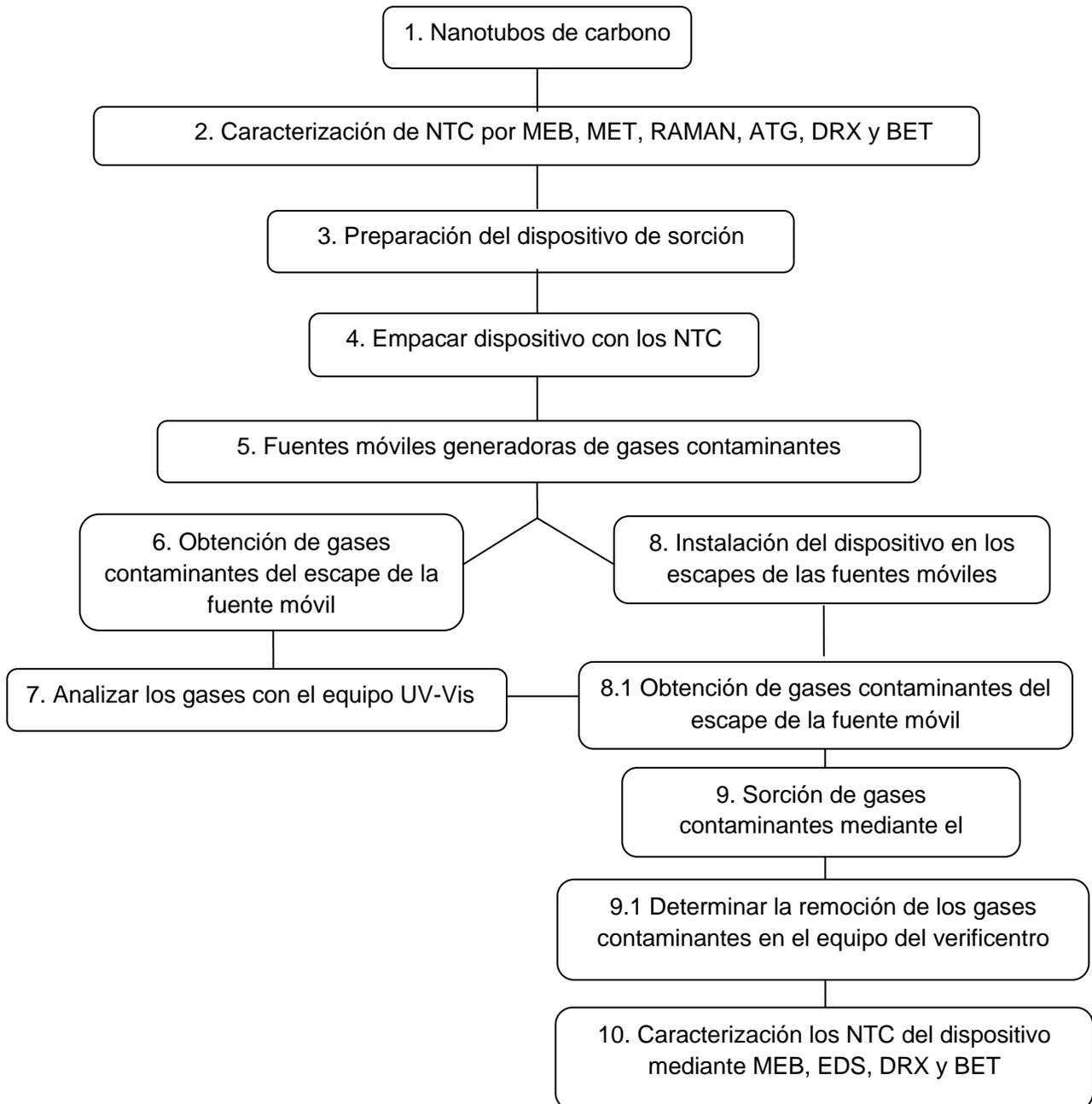
- 1.- Caracterizar los nanotubos de carbono, mediante las técnicas de MEB, MET, Espectroscopia Raman, ATG, DRX y BET.
- 2.- Preparar el dispositivo de sorción y acondicionar a los diferentes escapes.
- 3.- Emplear los nanotubos de carbono, en la remoción de gases tóxicos provenientes de las fuentes móviles.
- 4.- Determinar la capacidad de los nanotubos de carbono para remover los gases tóxicos provenientes de las fuentes móviles, empleando el equipo de medición para gases contaminantes de un verificentro.
- 5.- Caracterizar los nanotubos de carbono, después de la remoción de los gases contaminantes, mediante las técnicas de MEB, EDS, DRX y BET.

# **CAPÍTULO 2**

## **METODOLOGÍA**

## 2. METODOLOGÍA

En este apartado se presentan las actividades desarrolladas durante la realización del presente proyecto, Figura 2.1.



**Figura 2.1** Etapas del desarrollo experimental

## **2.1 NTC utilizados**

Para el presente trabajo se utilizaron nanotubos de carbono comerciales, los cuales se obtuvieron de la colaboración con el Dr. Carlos Velasco del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada en el Campus UNAM Juriquilla Querétaro.

## **2.2 Caracterización de los NTC**

### **2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Utiliza los electrones retrodispersados (BSE) y los secundarios (SE) para formar la imagen de la muestra. El haz de electrones tiene energías en el intervalo de 5 a 30 keV. La imagen se construye barriendo la muestra con el haz incidente, de manera que en cada punto se generan BSE y SE, los cuales son colectados formando con ellos mapas de intensidad. Cada elemento en la tabla periódica tiene una sección eficaz para la producción de BSE y SE: de esta manera es posible distinguir un contraste en la imagen y con ello identificar la composición química de la muestra.

Es importante tomar en cuenta las propiedades eléctricas de la muestra, es decir si ésta es conductora o no, debido a que esto afecta de manera directa la calidad de las micrografías (Saucedo, 2008).

Para este caso, los nanotubos se fijaron sobre un porta muestras de aluminio para que no hubiera interferencias, se introdujo al microscopio y se procedió al análisis morfológico y químico elemental de las características de los nanotubos de carbono. Para el análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM 5900 LV con microsonda EDAX marca OXFORD modelo 7274.

### 2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Con este tipo de análisis se obtienen imágenes a nanoescala de la estructura interna de la muestra. Utiliza los electrones transmitidos, así como los difractados por los planos cristalinos de la muestra. El haz de electrones incidentes tiene una energía de aproximadamente 100 keV a 400 keV, con lo cual se puede lograr un poder de resolución grande debido a que la longitud de onda de los electrones es más pequeña que en la microscopía electrónica de barrido.

En microscopía de transmisión se ocupan dos lentes condensadoras que permiten la variación de apertura de iluminación de la muestra. La distribución de intensidad de electrones después de interactuar con la muestra es proyectada a una pantalla fluorescente por medio de un sistema de lentes y aperturas. La formación de la imagen se hace básicamente con tres lentes: la lente objetiva, la lente proyectora y la lente magnificadora, aunque los microscopios modernos contienen más lentes, ya sea para obtener un patrón de difracción o para corregir las aberraciones antes mencionadas. En MET, se requiere que la muestra sea muy delgada, de orden de magnitud de 5-500 nm (Saucedo, 2008).

Las muestras para MET se prepararon de la siguiente forma: se pulveriza con un mortero ágata una muestra de NTC. Este polvo fue mezclado con 4 mL de alcohol etílico y se utiliza un baño ultrasónico para homogenizar por un periodo de 30 a 45 min. Se coloca una gota en una rejilla de cobre previamente cubierta con una membrana de carbón, se deja secar a temperatura ambiente y se procede a su análisis. Esta membrana consiste en un patrón de intersticios de diferentes tamaños y formas, los cuales proveen un soporte sin interferir con la observación del espécimen.

La microscopía se realizó en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JEM-2010, con filamento, equipado con un analizador de energía de dispersión de rayos X. Las condiciones de operación son: un vacío de aproximadamente 30 minutos, voltaje de aceleración de 400 kV y longitud de cámara de 120 cm. Se obtiene la imagen, el patrón de difracción y un espectro incluyendo el análisis EDS.

### **2.2.3 Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman es una herramienta analítica que detecta y cuantifica moléculas orgánicas e inorgánicas a bajas concentraciones. El análisis mediante esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre un haz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia los cuales son característicos del material analizado y serán independientes de la luz incidente siempre y cuando el proceso no sea resonante. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente es la que se conoce como dispersión Raman. Las variaciones de frecuencia observadas son equivalentes a variaciones de energía, de manera que el fotón dispersado puede tener igual, menor o mayor energía que el fotón incidente. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien definidas, en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular y por tanto un efecto sobre el espectro Raman. La espectroscopia Raman es una poderosa herramienta que permite caracterizar la estructura, el diámetro y propiedades de nanotubos de carbono.

Los nanotubos se consideran como sistemas unidimensionales y tienen una respuesta Raman resonante asociada a transiciones ópticas permitidas en la densidad de estados electrónicos en el rango visible (VIS) e infrarrojo (IR), (Vivas C., 2009).

Para este trabajo de investigación, se utilizó un equipo Raman marca: Horiba Jobin Yvon, modelo: HR Lab Ram 800 con longitud de onda de excitación de 532 nm, el cual se encuentra en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

#### **2.2.4 Análisis termogravimétrico (ATG)**

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura.

Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

Este consiste en una balanza que se usa en combinación con un horno con el cual se puede calentar la muestra en una atmósfera controlada, típicamente hasta 1100°C. El montaje de la balanza tiene un punto de apoyo en forma de X, esto ayuda a que el dispositivo este diseñado a prueba de vibraciones aunque estas sean muy tenues. En la parte interna del dispositivo se tiene un ventilador que proporciona enfriamiento además de que el horno es ligero, estos dos factores hacen que el sistema se enfríe más rápidamente.

Una curva termogravimétrica simple muestra un gráfico de temperatura contra pérdida de peso (designada como ATG) y otra de la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura llamada DATG por separado o juntas (Guggenheim, et al., 2001).

### **2.2.5 Difracción de rayos X (DRX)**

Esta técnica se utiliza para caracterizar el material identificando las especies mineralógicas que lo forman. Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un material. Se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente  $10^{-5}$  a  $100 \text{ \AA}$ , aunque para fines experimentales en difracción de rayos X,  $0.5$  a  $2.5 \text{ \AA}$  es suficiente.

Los patrones de difracción de rayos X se tomaron con un difractómetro de polvos Siemens D-5000 equipado con ánodo de cobre ( $\text{Cu } K_{\alpha 1} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) operado a  $40 \text{ kV}$  y  $30 \text{ mA}$ . Un monocromador permanente elimina la radiación  $K_{\beta}$ . La adquisición de datos se realizó para ángulos  $2\theta$  entre  $10$ - $90^\circ$ , con paso de  $0.01^\circ$  y tiempo de adquisición de  $1 \text{ s/paso}$  (Mazuelas, 1992).

La muestra de nanotubos de carbón se colocó en un porta muestras, el cual fue situado en un goniómetro en donde se hizo incidir el haz de rayos X sobre la muestra, obteniéndose así una gráfica de intensidad contra el ángulo de difracción, a lo que se denomina difractograma (Carapia, 2004).

Los difractogramas, se obtuvieron en un difractómetro de rayos X, marca SIEMENS D-5000, a 25 kV, acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre. Los resultados obtenidos se confrontaron con las tarjetas de los patrones reportados por el “Joint Comité on Powder Diffraction Standards” (tarjeta JCPDS 01-073-5918 y tarjeta JCPDS 01-075-2078).

### **2.2.6 Análisis del área superficial específica BET**

El área superficial de un sólido es un parámetro vinculado a su estructura porosa y de gran importancia analítica. La magnitud de la superficie activa es condicionante de muchos procesos en catálisis, separación y purificación, así como de otros.

En el ámbito experimental, el concepto de área superficial va ligado al de monocapa orientada, formulado por Langmuir a raíz de las investigaciones que realizó entre 1909 y 1916. En una monocapa orientada, una sola capa de moléculas o átomos recubre idealmente toda la superficie del sólido que está expuesta al exterior. Así, si se determina la cantidad de adsorbato necesaria para completar una monocapa y se conoce el área de la sección de las unidades elementales (átomos o moléculas) del mismo, se puede saber la magnitud de la superficie del sólido. Esto es relativamente sencillo en el caso de que se produzca quimisorción, con una isoterma de adsorción de tipo I, en la que la parte final plana de la isoterma da el volumen adsorbido en monocapa. Sin embargo, para la determinación del área superficial de un sólido cualquiera, es necesario pensar en un fenómeno más general que la quimisorción, como es la adsorción física, que ocurre para todo tipo de sólidos (Epstein, 1995).

La fisorción es adsorción no muy energética y no específica, es decir, que no ocurre por interacción directa de la molécula que se adsorbe con un centro de la

superficie, sino con todo el campo de fuerzas del sólido. Esto trae consigo que el adsorbato cubra la superficie del sólido de una forma continua, para constituir una capa de moléculas empaquetadas como en el líquido. Sobre esa capa se adsorben capas sucesivas para constituir lo que se conoce como adsorción en multicapas. Estas características de la adsorción física, principalmente que el empaquetamiento venga determinado por el adsorbato, favorecen su utilidad para la determinación del área superficial y de la distribución de tamaño de poro.

La casi totalidad de los adsorbentes presentan superficies más o menos heterogéneas. La adsorción ocurre en primer lugar en los centros más energéticos, en una primera, segunda o más capas, cuando es posible que aún no haya habido adsorción en otras partes de la superficie. La determinación del valor de la monocapa se ha de hacer de forma indirecta, mediante un modelo que permita analizar los datos de equilibrio de adsorción, concretamente, isothermas de adsorción. El tratamiento más inmediato era extender los postulados de la isoterma de Langmuir, algo que este autor ya había intentado sin éxito.

Ese fue el camino seguido por Brunauer, Emmet y Teller, que en 1938 publicaron el famoso modelo BET. El modelo, como se ha dicho, parte inicialmente de las suposiciones de Langmuir: 1) Los centros de adsorción son equivalentes. El calor de adsorción es constante con el recubrimiento. 2) Hay una molécula adsorbida por cada centro. 3) No hay interacciones laterales. A estas suposiciones se añaden las del propio modelo, para tener en cuenta la formación de multicapas, 4) Hay adsorción en capas superiores sin haberse completado las inferiores. 5) A cualquier presión relativa, hay equilibrio de adsorción en cada capa. La velocidad de adsorción es igual a la de desorción en cada capa. 6) A partir de la segunda capa de adsorción, las propiedades de todas las capas son iguales (Guil, 2004).

Se coloca la muestra en un pretratamiento de secado y desgasificación en el equipo Bel prep II flow, posteriormente para su lectura se coloca en el equipo Bel sormax, marca BEL, JAPAN, INC., los resultados se analizaron en un software Bel Master.

### 2.3 Preparación del dispositivo de sorción

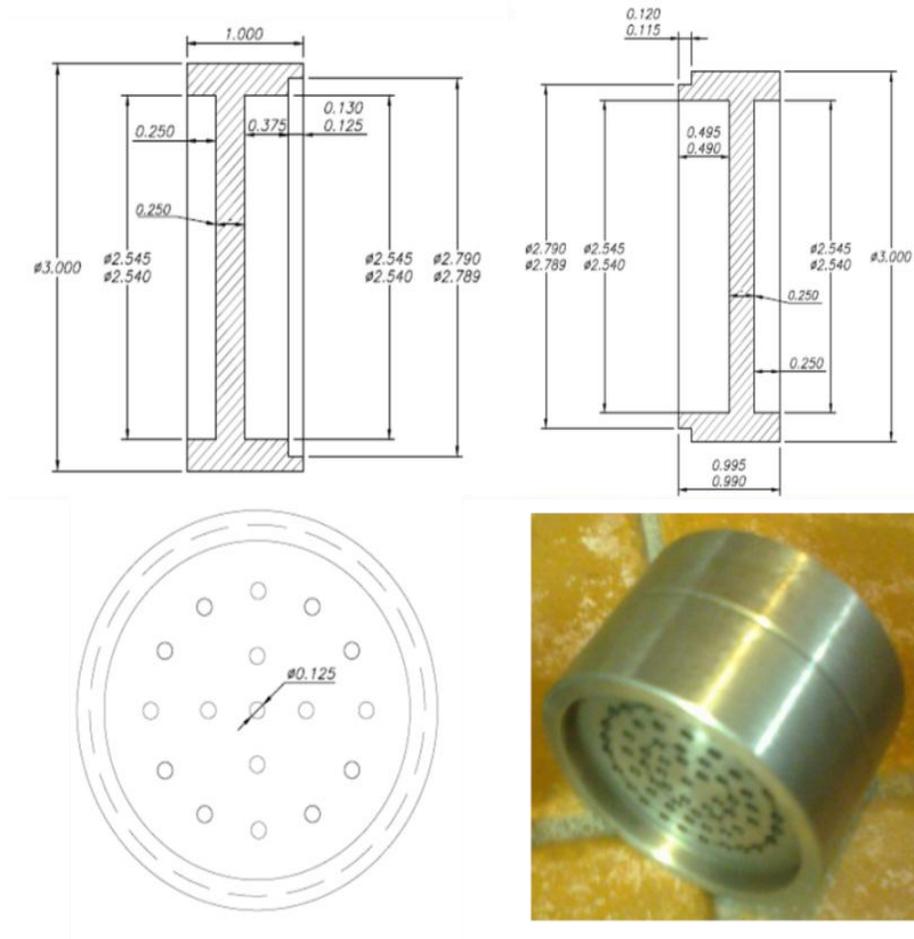
Durante el desarrollo del presente trabajo, se desarrollaron prototipos, como columnas y filtros de cuarzo, para empacar los NTC, pero éstos presentaron problemas al adaptarlos al escape, para el caso de las columnas, éstas producían mayor presión a la salida del escape, para el caso del filtro, éste requería mayor volumen de NTC, además de que ninguna de estas opciones eran seguras para su manipulación debido a su fragilidad, Figura 2.2.



**Figura 2.2** Prototipos del dispositivo de sorción:

**a)** Columna y **b)** Filtro de cuarzo

Por todo lo anterior, se modificó el dispositivo y se hizo de acero inoxidable, para que se ajustara a cualquier escape, su diámetro de 2 pulgadas, que embona en la salida del escape y su manipulación no presenta ningún riesgo, Figura 2.3.

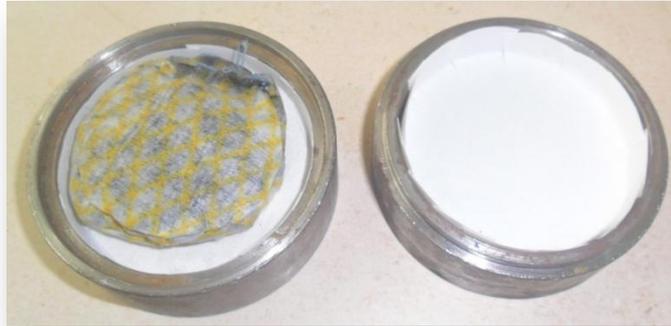


**Figura 2.3** Diagrama del dispositivo de sorción

#### 2.4 Empacado de NTC en el dispositivo

Se empaco 1 g de NTC en una bolsa porosa, con el fin de asegurar que los NTC cubrieran el área total del dispositivo, a éste se le coloco papel filtro Whatman

No.44 en la parte interior de cada cara Figura 2.4, para evitar que con la presión de los gases del escape los NTC se disgregasen.



**Figura 2.4** Dispositivo de sorción empacado con NTC

## 2.5 Fuentes móviles generadoras de gases contaminantes

De acuerdo al “Estudio de emisiones y actividad vehicular en tres ciudades mexicanas. Fase III: Guadalajara, Nogales y Toluca” a cargo de la Dirección General de Investigación sobre la Contaminación Urbana y Regional y de Dirección de Investigación sobre la Calidad del Aire (Centro de Transporte Sustentable de México, 2009), determinaron que en la ciudad de Toluca se estima un parque vehicular de alrededor de 500,553 vehículos, en general las marcas de vehículos con mayor presencia son, en primer lugar Nissan, seguida por Ford, Chevrolet y Volkswagen. Estas cuatro marcas tienen el 73.8% de la participación del parque vehicular.

El modelo de automóvil con mayor presencia es de Nissan-Tsuru, seguida por Chevrolet-Chevy y en tercer lugar los modelos de Volkswagen- Pointer, Jetta y Sedan. Entre las Pick-ups, las marcas Nissan, Ford y Chevrolet, en ese orden de

importancia, representan el 72% del parque. El 87% de los vehículos son de uso personal o particulares y cuatro quintas partes de ellos circulan durante los 7 días de la semana.

Por todo lo anterior, en las pruebas de sorción realizadas en el verificentro, se decidió utilizar las siguientes marcas de automóviles: Tabla 1.5 y Figura 2.5.

**Tabla 2.1** Vehículos utilizados en el verificentro

Marca	Modelo
Nissan-Tsuru	1997-1999-2008
Chevrolet-Chevy	1998
Chevrolet-Corsa	2007
Ford-Lobo	2006



**Figura 2.5** Fuentes móviles generadoras de gases contaminantes

## 2.6 Obtención de los gases contaminantes

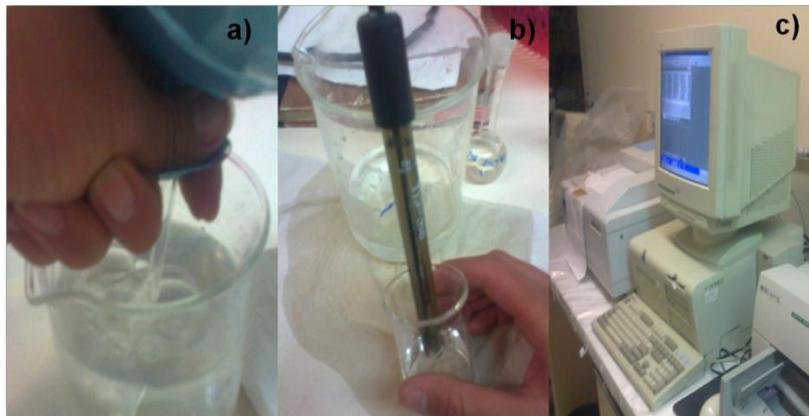
Los gases contaminantes provenientes de los escapes de los siguientes vehículos: Nissan Tsuru modelo 1997, Nissan Tsuru modelo 1999, camionetas Ford pick-up modelo 1997 y Ford pick-up modelo 2004, se capturaron en globos de plástico, todos estos vehículos utilizan gasolina magna como combustible. Así mismo se instaló el dispositivo empacado con NTC como se describe en el apartado 2.4 y también se capturaron los gases en globos, Figura 2.6. Cabe aclarar que estos vehículos no son los mismos que se llevaron al verificentro, debido a que los vehículos fueron prestados y se dependía del permiso de sus propietarios para realizar las pruebas.



**Figura 2.6** Gases colectados emitidos por diferentes fuentes móviles

### 2.7 Determinación de N-NO<sub>3</sub> mediante espectrofotometría UV-Vis

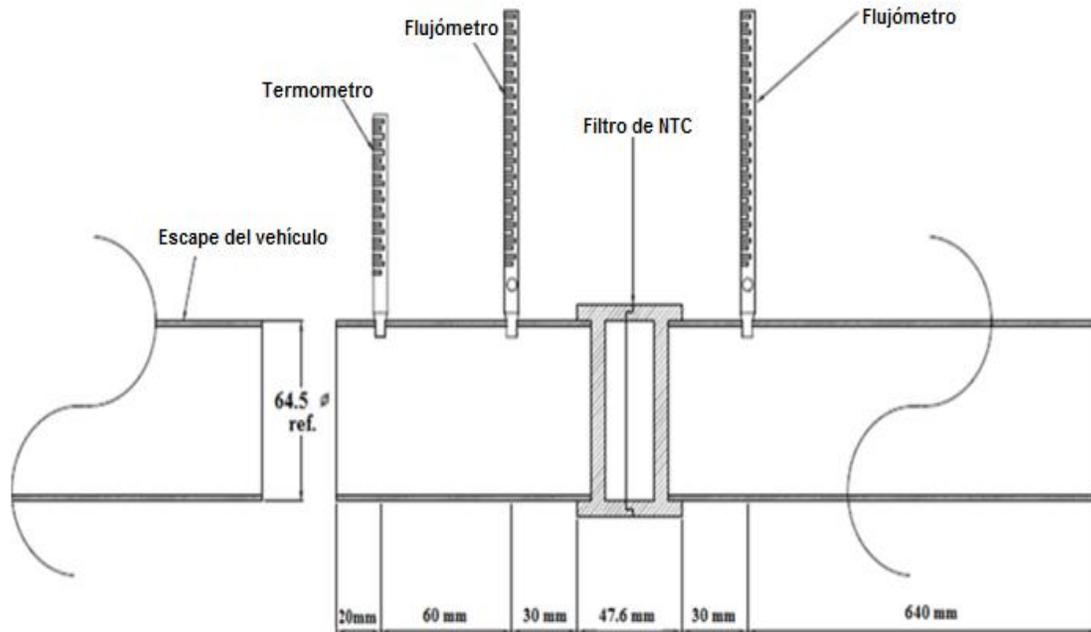
Los gases provenientes de fuentes móviles fueron colectados en globos sellados durante un intervalo de tiempo de 35 a 60 seg, posteriormente los gases de cada globo se hicieron burbujear en 25 mL de agua destilada, se midió el pH de cada muestra, Figura 2.7, después se determinó el nitrógeno de los nitratos que contenían las muestras, en el equipo UV-Vis de acuerdo a la NMX-AA-082-1986, Anexo III.



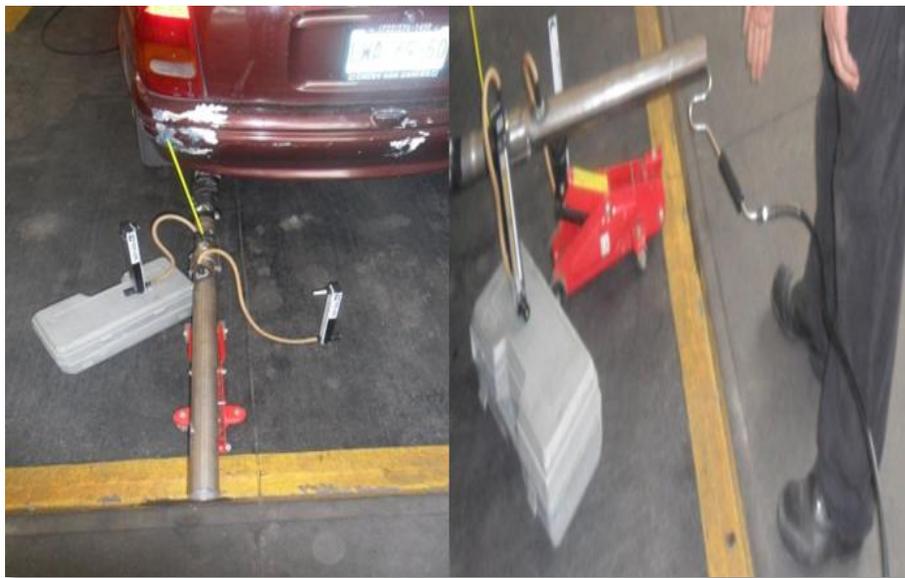
**Figura 2.7** a) Interacción gas-líquido, b) Determinación de pH de solución obtenida, c) Espectrofotómetro UV-Vis para la determinación de su concentración

### 2.8 Instalación del dispositivo en los escapes de las fuentes móviles

Se acondicionó una extensión de acero inoxidable al escape del vehículo, Figura 2.8 y 2.9, ya que la sonda que toma la muestra de gases, necesita como mínimo 30 cm para que pueda tomar la muestra de los gases.



**Figura 2.8** Sistema experimental diseñado para la captura de gases emitidos de escapes vehiculares



**Figura 2.9** Instalación del dispositivo en las fuentes móviles para proceder a su análisis en el verificentro

## **2.9 Sorción de gases contaminantes**

El dispositivo que se utilizó para generar los gases, son los motores de combustión procedentes de los vehículos mencionados en la sección 2.4. Los gases emitidos se hicieron pasar a través de un flujómetro que midió el volumen (mL/min) por el dispositivo empacado de NTC.

Para conocer la capacidad de sorción de gases contaminantes provenientes de fuentes móviles en los NTC, se analizaron los gases en el equipo del verificentro, en donde primero se realizaron las mediciones de emisiones de estos gases para cada vehículo sin el dispositivo de sorción, posteriormente se instaló el dispositivo de sorción a cada escape de los vehículos y se realizaron las mediciones correspondientes.

### **2.9.1 Análisis de gases contaminantes en el verificentro**

Estas pruebas se llevaron a cabo en el Verificentro TO-913 Macrover Auto SAQ. S.A. de C.V., ubicado en Avenida Ignacio Comonfort 114-A, Col. Santa Ana Tlapaltitlán, Toluca, México.



**Figura 2.10** Analizador de gases del verificentro

### 2.9.2 Pruebas en el verificentro

Se realizó el mismo procedimiento que establece el verificentro tanto para las mediciones sin y con el dispositivo de sorción de NTC, como a continuación se describe:

Primero se efectuó una inspección visual de los sistemas de alimentación de aire y combustible al motor, del sistema de escape. Se conectó el tacómetro del equipo de medición al sistema de encendido del motor del vehículo y se efectuó una aceleración a  $2500 \pm 250$  rpm, manteniendo ésta por un mínimo de 30 segundos para detectar la presencia de humo. Si se observaba emisión de humo negro o azul y éste se presentaba de manera constante por más de 10 segundos, no se debía continuar con el procedimiento de medición y se entendían por rebasados los límites máximos permisibles establecidos en la Norma Oficial Mexicana correspondiente; esta prueba no debía durar más de un minuto.

La emisión de humo azul es indicativo de la presencia de aceite en el sistema de combustión y la emisión de humo negro es indicativa de exceso de combustible no quemado, por lo tanto cualquiera de las dos emisiones, indicaron altos niveles de emisión de hidrocarburos entre otros contaminantes.

Si el vehículo pasaba satisfactoriamente la inspección visual preliminar, se procedía a llevar a cabo la siguiente etapa:

Marcha crucero.- Se introduce la sonda del equipo de medición de gases al tubo de escape del vehículo, se acelera el motor a  $2500 \pm 250$  rpm, manteniendo esta durante un mínimo de 30 segundos. Después de 25 segundos consecutivos bajo estas condiciones de operación, el técnico determinará las lecturas que aparezcan en analizador durante 5 segundos y registrará los valores. Esta prueba no debía durar más de un minuto.

Prueba de marcha ralentí en vacío.- Se procede a desacelerar el motor del vehículo a no mayor de 1100 rpm, manteniendo ésta durante un mínimo de 30 segundos.

Después de 25 segundos consecutivos se determinaron las lecturas promedio que aparecían en la pantalla del analizador durante los siguientes 5 segundos.

Se considera que un vehículo pasa la prueba cuando ninguno de los valores registrados en las lecturas de las pruebas de marcha lenta en vacío y marcha lenta en crucero rebasa los Límites Máximos Permisibles previstos en la Norma Oficial Mexicana respectiva.

### **2.10 Caracterización de los NTC empleados en la sorción**

Para identificar si a los NTC les ocurrieron cambios fisicoquímicos durante el proceso de sorción, se realizó la caracterización mediante las técnicas de MEB, EDS y BET después de haber sido utilizados en la sorción de los gases contaminantes.

# **CAPÍTULO 3**

## **RESULTADOS**

**Y**

## **DISCUSIÓN**

### **3. RESULTADOS**

Los resultados de esta investigación originaron un artículo, éste contiene los resultados pertenecientes a la caracterización de los nanotubos de carbono (NTC), y su aplicación en la remoción de contaminantes atmosféricos provenientes de fuentes móviles, se envió a la revista indexada Environmental Technology la cual tiene un factor de impacto de 1.606 hasta el 2012, este documento se presenta en la sección 3.1.

### 3.1 Artículo enviado

31/10/13 ScholarOne Manuscripts

**Environmental Technology**  
Environmental Technology Reviews  Taylor & Francis  
Taylor & Francis Group

[Edit Account](#) | [Instructions & Forms](#) | [Log Out](#) | [Get Help Now](#)

**SCHOLARONE™**  
Manuscripts

[Main Menu](#) → [Author Dashboard](#) → Submission Confirmation

You are logged in as ELIZABETH TERESITA ROMERO GUZMAN

#### Submission Confirmation

Thank you for submitting your manuscript to *Environmental Technology*.

Manuscript ID: TENT-TENT-2013-1322

Title: Carbon nanotube filters for removal of air pollutants from mobile sources

Authors: SAAVEDRA LABASTIDA, ERIKA  
ROMERO GUZMAN, ELIZABETH TERESITA  
VELASCO SANTOS, CARLOS  
Colín-Cruz, Arturo

Date Submitted: 31-Oct-2013

 Print  Return to Dashboard

ScholarOne Manuscripts™ v4.13 (patent #7,257,767 and #7,263,655). © ScholarOne, Inc., 2013. All Rights Reserved.  
ScholarOne Manuscripts is a trademark of ScholarOne, Inc. ScholarOne is a registered trademark of ScholarOne, Inc.

 Follow ScholarOne on Twitter

[Terms and Conditions of Use](#) - [ScholarOne Privacy Policy](#) - [Get Help Now](#)

## Environmental Technology



**Carbon nanotube filters for removal of air pollutants from mobile sources**

Journal:	<i>Environmental Technology</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	<p>           SAAVEDRA LABASTIDA, ERIKA; UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MEXICO, CIENCIAS AMBIENTALES            ROMERO GUZMAN, ELIZABETH TERESITA; INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, QUIMICA            VELASCO SANTOS, CARLOS; UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada            Colín-Cruz, Arturo; Facultad de Química,         </p>
Keywords:	Carbon nanotubes, NO <sub>x</sub> , air contamination, removal efficiency, mobile

SCHOLARONE™  
Manuscripts

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/tent>

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

### Carbon nanotube filters for removal of air pollutants from mobile sources

E. Saavedra-Labastida<sup>1,2</sup>, E. T. Romero-Guzmán<sup>1</sup>, C. Velasco-Santos<sup>3</sup>, A. Colín-Cruz<sup>2</sup>

*1 Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca S/N km 36.5. C.P. 52750. A.P. 18-1027. La Marquesa Ocoyoacac México. Phone: +52 55 53297200, ext. 2278, Fax: +52 55 53297301. E-mail: \*elizabeth.romero@inin.gob.mx*

*2 Universidad Autónoma del Estado de México. México. Facultad de Química, Paseo Colón y Paseo Tollocan S/N. C.P. 50000. Toluca, México. Phone: +52 722 217 38 90. E-mail: saav\_erika@hotmail.com; acolinc@uaemex.mx*

*3 Instituto Tecnológico de Querétaro. Av. Tecnológico S/N esquina Gral. Mariano Escobedo, Colonia Centro Histórico. C.P. 76000. México. Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada CFATA-UNAM Campus Juriquilla Querétaro. E-mail: carlosv@fata.unam.mx*

Corresponding author: E. T. Romero Guzmán. Departamento de Química, Gerencia de Ciencias Básicas. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca S/N km 36.5. C.P. 52750. A.P. 18-1027. La Marquesa Ocoyoacac México. Phone: +52 55 53297200, ext. 2278, Fax: +52 55 53297301. E-mail: elizabeth.romero@inin.gob.mx

#### Abstract

Increased combustion of fossil fuels in the last century is responsible for the progressive change in the atmospheric composition. Hazardous chemicals escape to the environment by anthropogenic activities like mobile sources; it is the principal sector because is a serious air pollution problem for the human

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

health and the environment. In this work was the assessment of the removal of air pollutants from mobile sources by commercial carbon nanotubes (CNTs). The nanomaterial was characterized by different techniques: SEM, TEM, Raman, XRD and BET, based on these analyses we conclude that it is multi-walled NTC, specifically of two layers, show a nonlinear growth and morphology varied since they are of different diameters and longitudes, it was observed that half of the nanotubes were coated with amorphous carbon. The composition is mainly carbon and oxygen, iron is also present, however, is likely due to this was used as catalyst in the synthesis. Subsequently, the NTC were packed in a stainless steel filters which was designed from different prototypes that were developed during the investigation. Tests were performed in the TO-913 Verificenter Macrover Auto SAQ. Inc. de CV. The adsorption capacity of CNTs was significantly influenced by the different aspects, like model, brand, fuel, year and the conditions of each car. The removal efficiencies of CNTs filters were shown to range from 10% to 95% in average for the CNT loadings of 0.2–1.6 mg/cm<sup>2</sup>. When collecting CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HC, the efficiencies were shown to range from 5% to 60% given similar CNT loadings used. The results revealed that particle type sand CNT loading had greater effects on the efficiencies than the membrane type sand pore sizes tested. When collecting NO<sub>x</sub>, the efficiencies were observed relatively lower, below 20% for loadings of 0.3–1.5 mg/cm<sup>2</sup>. The information obtained here can be used to develop future indoor air pollution control measures.

**Keywords:** Carbon nanotubes, NO<sub>x</sub>, air contamination, removal efficiency, mobile

### 1. Introduction

The atmosphere is essential for life so their disorders have a major impact on man and other living beings and, in general, worldwide, the health, environmental, and economic impacts of air pollution are significant (Chaaban et al., 2001). Nowadays, emission of greenhouse gases due to incomplete

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

combustion of fossil fuels which causes global warming is one of the most important environmental problems in the world (Shohreh et al., 2011). Air pollutants, such as carbon monoxide (CO), sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), Volatile Organic Compounds (VOCs), ozone (O<sub>3</sub>), heavy metals, and respirable particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), differ in their chemical composition, reaction properties, emission, time of disintegration and ability to diffuse in long or short distances (Marilena and Elias, 2008).

Gaseous pollutants contribute to a great extent in composition variations of the atmosphere and are mainly due to incomplete combustion of fossil fuels (Katsouyanni, 2003). A major source of air pollution in urban areas is the incomplete combustion of diesel and gasoline fuels in cars, buses, trucks and other on-road transportation sources (aircrafts) (Joellen, 2007). The main anthropogenic sources are mobile and stationary combustion sources. As a result of fuel incomplete combustion, automobiles emit various compounds into the atmosphere in the form of exhaust. Mobile sources have a significant influence on both NO<sub>x</sub> and VOC pollution (Guihua et al., 2008). Nitrogen oxides are emitted as NO which rapidly reacts with ozone or radicals in the atmosphere forming NO<sub>2</sub>. Moreover, ozone in the lower atmospheric layers is formed by a series of reactions involving NO<sub>2</sub> and volatile organic compounds, a process initiated by sun light. CO, on the other hand, is a product of incomplete combustion. Its major source is road transport too. A major class of compounds that fuel combustion and especially incomplete combustion processes for energy production and road transport are the major source of emission are the so called volatile organic compounds (VOCs). This is a class of compounds, which includes chemical species of organic nature such as benzene.

The complexity of spatial and temporal distributions of vehicle emissions/activities and the mobility of vehicles make it very hard to quantify the proportions of ambient air pollutant concentrations attributable to on-road mobile sources (Guihua et al., 2008). Ambient concentrations of pollutants are correlated with emissions, but the contribution to ambient air quality of on road

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

mobile sources is not necessarily equal to their contribution to regional emissions. This is true for several reasons such as the distribution of other pollution sources and regional topology, as well as meteorology.

Long-term epidemiologic studies have reported an increased risk of all causes of mortality, cardiopulmonary mortality, and lung cancer mortality associated with increasing exposures to air pollution. Adverse reproductive effects (risk for low birth weight) have also recently been reported in Eastern Europe and North America. Daily increments in the concentrations of air pollutants are associated, in the short term, an increase in the number of deaths in cities (Daponte et al., 2003).

For the developing countries there have been few or no monitoring programs to demonstrate the long term development, but in many cases there is indication of a rapidly deteriorating environment (Jes, 2009). In Mexico, state or local agencies can have more restrictive standards. The vehicle emissions verification program in Mexico is intended to reduce air pollution emissions from vehicles by ensuring that those vehicles with high emission levels are correctly repaired. In Mexico, to date, only the Mexico City has established extensive standards more restrictive and these only for gasoline powered automobiles. For the gasoline-engine equipped vehicle population, the emissions verification program targets four types of pollution: hydrocarbons (HC), oxides of nitrogen ( $\text{NO}_x$ ), carbon monoxide (CO) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ). The vehicle emissions verification program requires the measurement of the vehicles tail-pipe emissions together with various visual checks of the vehicles principal emission control components. The cut-points are established for each contaminant based on two main criteria; the technical feasibility of achieving the desired level of emissions from the different vehicle specifications that are found in the population and the reduction that is required to reach and maintain an acceptable air quality within the city.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

For all these reasons it is understood the urgency of seeking alternative technologies to avoid situations arise serious in the life of mankind and the entire biosphere. Sorbent-based processes for gas storage, separation, and purification have been the subjects of many research and studies during the past 50 years. Carbonaceous materials such as active carbon (Somy et al., 2009; Budaeva and Zoltoev, 2010) and carbon fiber (Thiruvengkatachariet al., 2009; Arrigo et al., 2010) have widely used in the gas sorption processes. Nanotechnology is nowadays one of the most important trends in science, perceived as one of the key technologies of the present century, its applications are variously. Nanotechnology includes the production of novel and revolutionary materials of the size of 100 nm or even smaller. Carbon nanotubes (CNTs) are part of these novel materials. In the recent years, one of the innovative proposals for controlling pollutant emissions are CNTs due to their distinctive chemical and physical properties like high BET area which enable them to be used in many applications, such as a new type of sorbent for environmental applications (Cinke et al., 2003; Fonseca et al., 2010; De Jong and Geus., 2000; Nunez, 2008, Ren et al., 2010; Shen and Bai, 2010; Takagi et al., 2004; Yamada and Ozaki, 2003). Recently, nanotube filter was successfully created and utilized to remove the biological agents from the water with filtration efficiency (Brady-Estevez et al., 2008) and removing bioaerosols (Guan et al., 2010). However, carbon nanotubes filter has not been evaluated in removing air pollutants of mobile sources despite its relevant advantages. In this study, carbon nanotubes filter were prepared by depositing carbon nanotubes on to membrane support of different materials with pore sizes of 10 mm. The removal efficiencies of the CNT filters prepared were investigated when collecting air pollutants of car exhausts. To our best knowledge, this study report the use of CNT filter in removing air pollutants of mobile sources and the information provided here is useful both in air pollutants study and air pollution control measures.

## 2. Experimental

### 2.1 Material and method

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

#### 2.1.1 CNTs

Commercially available CNTs were provided by the Dr. Carlos Velasco in Applied Physics and Center for Advanced Technology in the UNAM Campus Juriquilla Querétaro, México. The physical properties of CNTs were obtained using different techniques.

#### 2.2 CNTs characterization

The CNTs were characterized after and before that air pollutants sorption process, for techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectrometry (EDS), X-ray Diffraction (XRD) and Brunauer, Emmett and Teller (BET), most common method used to describe specific surface area to compare the physicochemical differences.

##### 2.2.1. Morphology and elemental composition

*Scanning Electron Microscopy (SEM)* was used to determine the morphology of the carbon nanotubes through a scanning electron microscope, model JEOL 5900LV, at 25 kV. The samples were mounted on an aluminium holder. In all cases, the images were obtained with a backscattered electron detector. Energy X-ray Dispersion Spectroscopy (EDS) determined the semi-quantitative elemental chemical compositions of the samples with an EDAX-4 spectrometer.

*Transmission Electron Microscopy (TEM)* is the most important and reliable technique for correctly identifying the nature and the form of carbon nanomaterials in academic research and in industry. The information provided by TEM directly reveals both the surface and the intrinsic structure of the nanotube (Wang et al., 2000). The observation for this research was carried out with a JEOL JEM-2010 TEM operating at 400 kV.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

#### 2.2.2. Crystalline components

An X-ray diffraction analysis was performed for CNTs. The samples were placed in a holder of Lucite and then on the goniometer of the diffractometer (Siemens D-5000 diffractometer with a copper anode X-ray tube with  $\lambda=1.543$  Å).  $K\alpha$  radiation was selected with a diffracted beam monochromator at 25 kV and  $2\theta$  steps of  $0.02^\circ$  for 50 min to acquire X-ray patterns from  $4^\circ$  to  $70^\circ$ , with high enough intensities to achieve the lines to identify in angle  $2\theta$  the mineral components of the analysed material. Compounds were identified by comparing the diffraction patterns to the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) using conventional methods (Bayliss, 1986).

#### 2.2.3. Thermal stability

5 mg of the samples were placed directly into platinum crucible, and the analysis was carried out under  $N_2$  flow at the heating rate of  $10^\circ C\ min^{-1}$ , with the temperature ranging from room temperature up to  $950^\circ C$  using a TGA-TDA 51 TA Instruments Thermo gravimetric Analyser.

#### 2.2.4 Specific surface

Specific surface ( $A_s, m^2g^{-1}$ ) were determined for both dry and degassed natural carbon nanotubes using a multipoint  $N_2$  adsorption/desorption Brunauer-Emmett-Teller (BET) method at room temperature in a Micrometrics BEL Japan INC surface area analyser.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

#### 2.2.5 Raman studies

Raman spectroscopy is one of the most powerful tools for characterization of CNTs. Without sample preparation, a fast and nondestructive analysis is possible. All allotropic forms of carbon are active in Raman spectroscopy (Arepalli et al., 2004), and the position, width, and relative intensity of bands are modified according to the carbon forms (Ferrari and Robertson, 2000). The Raman analysis was carried out using a Horiba JobinYvon spectrometer, HR Lab Ram 800. The laser was used to excite the sample, 532 nm. All the measurements were performed at room temperature.

#### 2.3 Preparation of CNTs filters

Removed system was built as presented in Figure 1, the filter was made of stainless steel with standard diameter of 0.05 m, inside it, on each side there was paper whatman No. 44 and 1g of packed bed of CNTs. One of the most important features of this apparatus is its direct flow measurement and temperature of air pollutants before and after passing through the CNTs filter. The apparatus was put in exit tail pipe to obtain each component of gaseous emissions, the results of sorption experiments were obtained by gas analyser of one verify center.

#### 2.4 Interaction CNTs – mobile emissions

A study in 2009, realized by the Center for Sustainable Transport in Mexico, found that in the Toluca city, the car brands: Nissan-Tsuru 1997, 1999, 2008, Chevrolet-Chevy 1998, Chevrolet-Corsa 2007, have more presence and 87% of the vehicles are personal and private and four-fifths of them run every day. For this reason in it investigation, the vehicles were randomly selected and were used five cars of these brands. The experiments were carried out in the verify center TO-913 Macrover Auto SAQ. S.A. de C.V., located in Ignacio Comonfort Avenue, Santa Ana Tlapaltitlán, Toluca, México. The car emissions of hydrocarbons (HC), oxides of nitrogen (NO<sub>x</sub>), carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), were verified according to program.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

#### 2.4 Removal efficiencies of CNTs filter

In this study, the concentrations of air pollutants after passing through the CNTs filter were calculated using the following equation reported by Guan and Yao in 2010:

$$\text{Removal efficiency of CNT filter} = \left(1 - \frac{C_{\text{with CNTs}}}{C_{\text{without CNTs}}}\right) \times 100\%$$

Where  $C_{\text{WITH-CNTs}}$  is the flow of air pollutants after passing through CNT filters, and  $C_{\text{WITHOUT-CNTs}}$  is the flow of air pollutants passing through membrane supports without CNTs loading.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Characterization of CNTs by several techniques

##### 3.1.1. Morphology and elemental composition (SEM & TEM)

###### Scanning Electron Microscopy before sorption process

The carbon nanotubes analysed in this work were colour black. The SEM image 20,000 magnification for CNTs is shown in Figure 2a, in this can be observed that the bulk of the material is mainly constituted by fibbers; the material has a variety in diameter from 25 to 130 nm and 15 to 50  $\mu\text{m}$  in length.

In conjunction with electron microscopy, elemental chemical composition was determined. The identification of surface feature was performed by qualitative EDS analyses. The EDS results are: for the NTCs were found: C (91.29 %), O (6.23 %) and Fe (2.48 %). In this cases iron nanoparticles were used as the catalyst, for this the presence or iron in this percentage.

###### Scanning Electron Microscopy after sorption process

Below are the micrographs of the NTC used in sorption of gaseous pollutant of exhaust from mobile sources, where it is observed that the morphology of the NTC representative is unchanged, Figure 2b, also in chemical composition, where in the initial percentage of unchanged: 82.70% C, 15.66% O, 1.24% Fe,

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

however was found the presence of silicon (Si), although at a low concentration of 0.38%.

#### Transmission Electron Microscopy analysis

These studies confirm the collected material consists of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), with the dominant tube diameter in the range 72.5 nm with length 50  $\mu\text{m}$  and the inter-tube spacing is of 0.34 nm, Figure 3.

#### 3.1.2. X-ray diffraction (XRD)

##### 3.5.1. Crystalline components

According to the Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS, card 01-075-2078), the main mineral compound present in CNTs is graphite. The intensity of the strongest peak to  $26^\circ$  for graphite is considered to represent the crystalline compound, and the intensity between  $43^\circ$  and  $46^\circ$  represents the background due to amorphous components. This behaviour indicates that the material does not suffer modification of its structure, Figure 4.

#### 3.1.2. Thermal stability

Thermal analysis involves a dynamic phenomenological approach to the study of materials by observing the response of these materials to a change in temperature. Thermal analysis methods are useful for identifying relative changes due to processing. It was used to study the degree of CNTs purification (Arepalli et al., 2004). The loss of weight were from 25 to  $800^\circ\text{C}$  of 3.78%, from 800 to  $870^\circ\text{C}$  of 0.46%, from 870 to  $900^\circ\text{C}$  of 2.34% and 900 to  $1000^\circ\text{C}$  of 3.71%. In agreement to the results, it is confirmed that the CNTs do not present a high loss of weight (10.5%), Figure 5.

#### 3.1.3. Specific surface of carbon nanotubes

The total surface area (TSA) determined from classical BET method by physisorption of nitrogen at 78 K is presented. The CNTs showed that specific surface area is of  $153 \text{ m}^2/\text{g}$ , the total pore volume of  $0.9534 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and an average pore diameter of 24.931 nm, classifying to the CNTs as mesoporous

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

material (2 to 50 nm) according to the IUPAC classification. The data were analysed using the Langmuir adsorption model. It was concluded that CNTs had greater adsorption capacity, Figure 4.

#### 3.1.4. Raman spectroscopy studies of carbon nanotubes

The Raman spectrum of CNTs sample is indicated in Figure 5. As shown, the band at  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G band) is due to tangential stretching of the carbon atoms in a two dimensional hexagonal lattice as a graphite sheet, this band reveals the presence of multi-walled nanotubes in the sample. The peak centered at around  $1349\text{ cm}^{-1}$  (D-band) indicates disturbances on the hybridization of  $sp^2$  carbon atoms and has its overtone at  $2681\text{ cm}^{-1}$ , is mainly due to the presence of amorphous carbon and defects in the sample (Vesali-Naseh et al., 2010). These two positions are close to  $1,346\text{ cm}^{-1}$  and  $1,578\text{ cm}^{-1}$  which have been reported in the literature as features for multi-walled nanotubes concentric hexagonal lattice (Zhang et al., 2002).

#### 3.2 Removal efficiencies of CNT filters

The table 1 and 2 lists vehicle models that were tested, presents the average removal efficiencies obtained, there can be seen that reduction of air pollutants using the sorption device packaged with the NTC it is different for each vehicle.

For the tests conducted Corsa 2007, the flow was maintained at  $80\text{ ml / min}$ , the temperature varied between  $40$  and  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . For 1998 Chevy, the flow was  $110\text{ ml / min}$  and the temperature at  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , to Nissan models 1997 and 1999, the flow varied between  $85$  and  $90\text{ ml / min}$ , the temperature was  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , 2008 model presents a flow of  $40\text{ mL / min}$ , and the temperature was  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

The maximum permissible emission of pollutants applies to vehicles that are evaluated under this test, are given by the Mexican Official Standards NOM-041-SEMARNAT-1999 and NOM-050-SEMARNAT-1993 that apply to gasoline vehicles.

1  
2  
3  
4  
5  
6 As shown in Tab.1, the summary Comparison of Average Emission Results,  
7 was significantly higher variability was observed for the removal efficiency of the  
8 MWNT filters when collecting CO and NO<sub>2</sub>. Nonetheless, the average removal  
9 efficiency of the CNT filters were observed for all air pollutants, but the removal  
10 efficiency was less. For the first test, the emissions were taken when vehicles  
11 were accelerated to 4 km/h.  
12  
13

14  
15  
16  
17 Tab. 2 shows summary Comparison of Average Emission Results for the test  
18 fast idle (40 km/ h) for different vehicles, shows the removal efficiencies of  
19 MWNT filters when collecting four air pollutants, CO, HC, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>. However  
20 the removal efficiency for the CNT, was found significantly higher for NO<sub>x</sub> in all  
21 vehicles.  
22  
23

24  
25  
26  
27 Nissan vehicles presented variability in its results; this is because they are  
28 different models. However the 2008 model had higher removal efficiency of the  
29 contaminants. The vehicle Corsa 2007 Chevy 1998 showed higher removal  
30 efficiency for NO<sub>x</sub>.  
31  
32

### 34 35 36 37 3.4 CNTs BET after sorption process

38  
39 After the remotion, the CNTs showed that decrease 16 % in BET surface area,  
40 it was 128 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. The total pore volume of 0.9999 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> and an average pore  
41 diameter of 31.06 nm, according to the IUPAC classification as mesoporous  
42 material (2 to 50 nm). The data were analysed using the Langmuir adsorption  
43 model. It was concluded that CNTs does not showed changes in adsorption  
44 capacity. Nitrogen adsorption isotherm of the NTC, after sorption, Fig. 8, follows  
45 the behavior of type IV and V of the physical adsorption isotherms IUPAC,  
46  
47  
48  
49  
50

### 51 52 Conclusions

53  
54 The efficiency of carbon nanotubes to remove air pollutants of mobile sources  
55 depends of different variants.  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

The emissions control technology found in new vehicles is more effective than that specified for older vehicles when they were originally manufactured and accordingly tighter standards can be applied to the newer vehicles without inflicting hardship.

Despite all its short comings and pitfalls the inspection program in Mexico has had an important impact on air quality improvement. But these programs are not sufficient, the environmental education is deficient and the people prefers pay than follow the rules or programs to meet the environmental quality.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank RAMAT, SEM, TEM, BET and ATG personal of ININ for their technical help.

#### References

Ahmad Aqel, Kholoud M.M. Abou El-Nour, Reda A.A. Ammar, Abdulrahman Al-Warthan. 2010. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2010.08.022.

Arepalli, S., Nikolaev, P., Gorelik, O., Hadjiev, V.G., Holmes, W., Files, B., Yowell, L., 2004. *Carbon* 42, 1783.

Arrigo, R., Havecker, M., Wrabetz, S., Blume, R., Lerch, M., McGregor, J., Parrott, E.P.J., Zeitler, J.A., Gladden, L.F., Knop-Gericke, A., Schlogl, R., Su, D.S., 2010.

Bayliss, P., 1986. *Mineral Powder Diffraction File Date Book*: Swarthmore, PA, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Budaeva, A.D., Zoltoev, E.V., 2010. Porous structure and sorption properties of nitrogen-containing activated carbon. *Fuel* 89, 2623–2627.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

Cinke, M., Li, J., Charles, W., Bauschlicher, J., Ricca, A., Meyyappan, M., 2003. CO<sub>2</sub> adsorption in single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 376, 761-766.

Daponte C. A., M. Ordóñez José, Arribas F., Cambra K, Iñiguez C., Cañada A., Barceló M. A., Bellido J., Guillén J. J., Ballester F, Sáez M., Pérez H.S., Taracido T.M., 2003. *Medicina clínica*, ISSN 0025-7753, Vol. 121, Nº. 18, 684-689. <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=761442>

F. B. Chabaan, I. Nuwayhid, S. Djoundourian., 2001. A study of social and economic implications of mobile sources on air quality in Lebanon. *Transportation research Part D* 6, pp. 347-355.

Ferrari, A., Robertson, J., 2000. *Phys. Rev. B* 61, 14095.

Fonseca, A., Reijerkerk, S., Potreck, J., Nijmeijer, K., Mekhalif, Z., Delhalle, J., 2010. Very short functionalized carbon nanotubes for membrane applications. *Desalination* 250, 1150–1154.

Gommes, C., Blacher, S., Masenelli-Varlot, K., Bossuot, C., Mc Rae, E., Fonseca, A., Nagy, J.B., Pirard, J.P., 2003. *Carbon* 41, 2561.

H. B. Zhang, G. D. Lin, Z. H. Zhou, X. Dong, T. Chen., 2002. Raman spectra of MWCNTs and MWCNT based H<sub>2</sub>-adsorbing system. *Carbon*. Vol. 40. pp. 2429-2436.

JesFenger., 2009. Air pollution in the last 50 years – From local to global. *Original Atmospheric Environment*, Vol. 43, 13-22.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

Joellen L., 2007. Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. *MutationResearch*. 636, 95–133

Juanico Lorán F. José Antonio, 2004. Informe final de la idónea comunicación de resultados del proyecto de investigación

Guan Tianjia, Yao Maosheng, 2010. Use of carbón nanotube filter in removing bioaerosols. *Journal of Aerosol Science* 4, 611–620.

Guggenheim, S., Koster van Groos, A.F., 2001. *Clays Clay Miner.* 49 (5), 433.

Guihua W., Song B., Joan M. O., 2009. Identifying contributions of on-road motor vehicles to urban air pollution using travel demand model data. *Transportation Research Part D.* 14,168-179.

MarilenaKampa, Elias Castanas, 2008. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution.* 151, 362-367.

M.D Donohue, G.L Aranovich, 1998. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science.* Volumes 76–77, Pages 137–152.

Shen, Y., Bai, J., 2010. A new kind CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation material: open ended nitrogen doped carbon nanotubes formed by direct pyrolysis of metal organic frameworks. *Chem. Commun.* 46, 1308–1310.

Shohreh F., MasoudVesali-N., Mona C., Jalal H., 2011. Improving CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorptive selectivity of carbon nanotubes by functionalization with nitrogen-containing groups. *Chemical Engineering Research and Design.* 89, 1669–1675.

Somy, Afsaneh, Mehrnia, M.R., Delavari-Amrei, H., Ghanizadeh, A., Safari, M., 2009. Adsorption of carbon dioxide using impregnated activated carbon promoted by zinc. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 3, 249–254.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

Takagi, H., Hatori, H., Soneda, Y., Yoshizawa, N., Yamada, Y., 2004. Adsorptive hydrogen storage in carbon and porous materials. *Mater. Sci. Eng., B* 108, 143–147.

Thiruvengkatachari, R., Su, S., An, H., Yu, X.X., 2009. Post combustion CO<sub>2</sub> capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Prog. Energy Combust. Sci.* 35, 438–455.

Tuning the acid/base properties of nanocarbons by functionalization via amination. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 9616–9630.

Vesali-Naseh, M., Khodadadi, A.A., Mortazavi, Y., Pourfayaz, F., Alizadeh, O., Maghrebi, M., 2010. Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment. *Carbon* 48, 1369–1379.

Yamada, Y., Ozaki, J., 2003. Nanoporous carbons. In: Nalwa, H.S. (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, California, 237–262.

Q Liang, Qing Li, Lizhen Gao, Zuolong Yu. 2001. Carbon nanotubes prepared from CO on pre-reduced La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> perovskite precursor. *Materials Research Bulletin* 36 471–477.

Z. L. Wang, P. Poncharal, and W. A. de Heer., 2000. Nanomeasurements of individual carbon nanotubes by in situ TEM. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, Nos. 1–2, pp. 209–219.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

#### FIGURE CAPTIONS

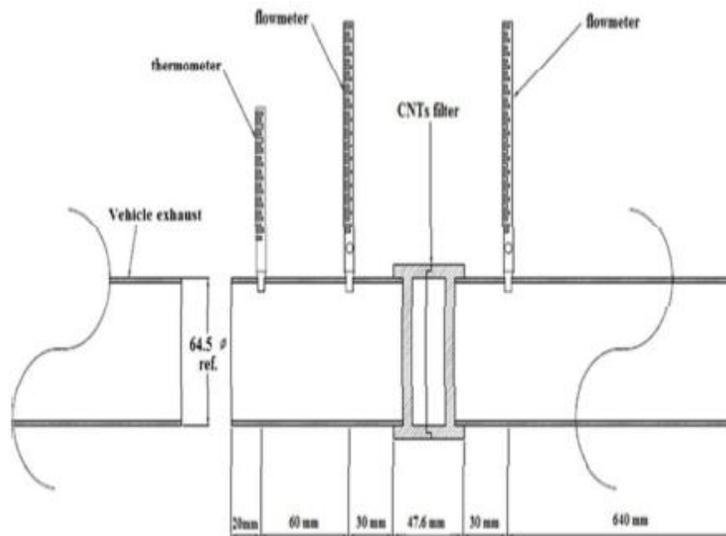
Figure 1. Experimental setup used for testing the removal efficiencies of CNTs filter

Figure 2. SEM image and EDS of carbon nanotubes a. Before and b. After sorption process

Figure 3. TEM images of CNTs. Internal and external diameter range: 2 -20 nm

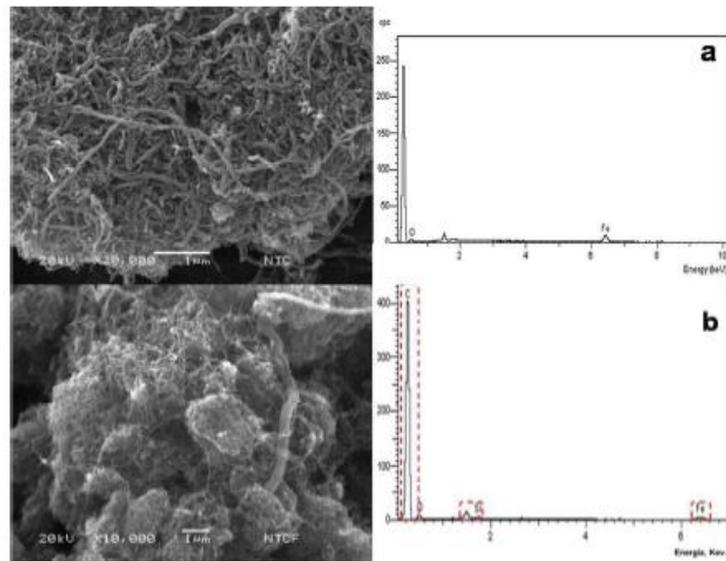
Figure 4. XRD patterns of CNTs before and after of contact with air pollutants

Figure 5. Thermogravimetric analysis (TGA) has demonstrated that nanotubes (CNTs) are stable



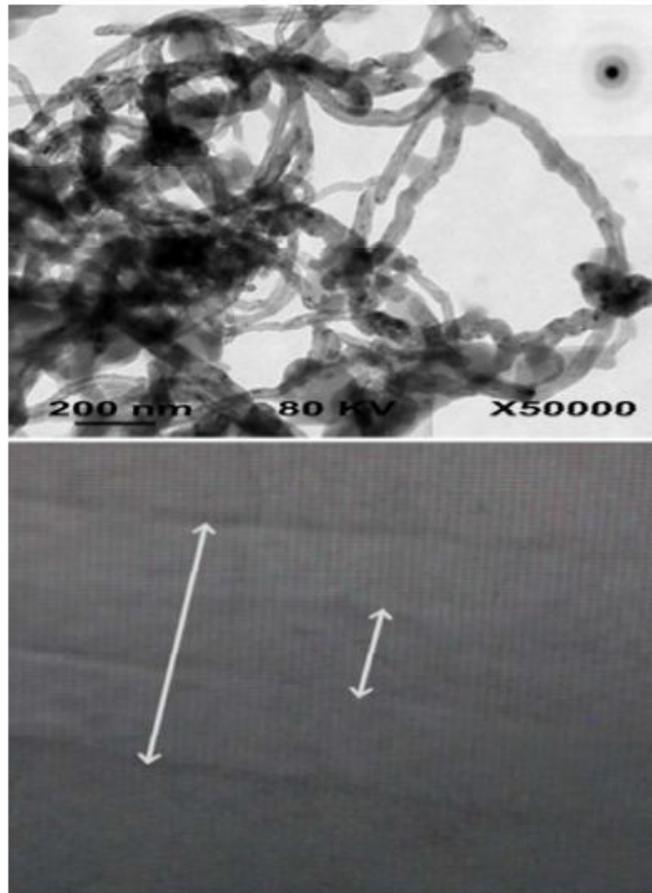
Experimental setup used for testing the removal efficiencies of CNTs filter  
254x190mm (96 x 96 DPI)

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



SEM image and EDS of carbon nanotubes a. Before and b. After sorption process  
254x190mm (96 x 96 DPI)

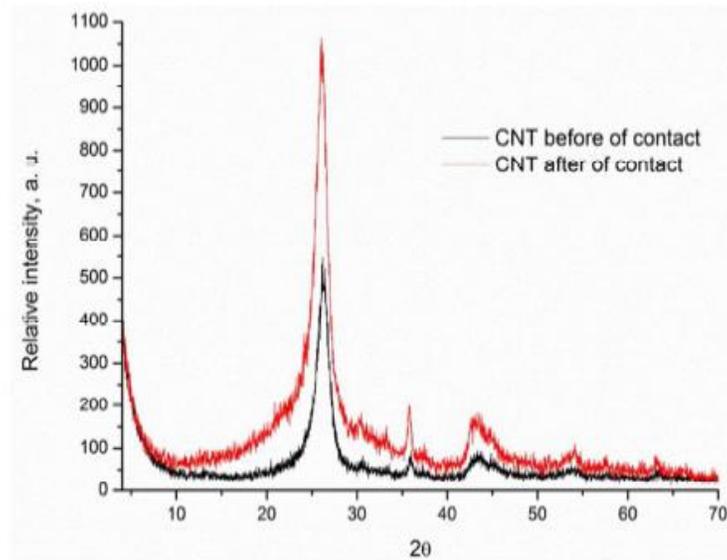
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



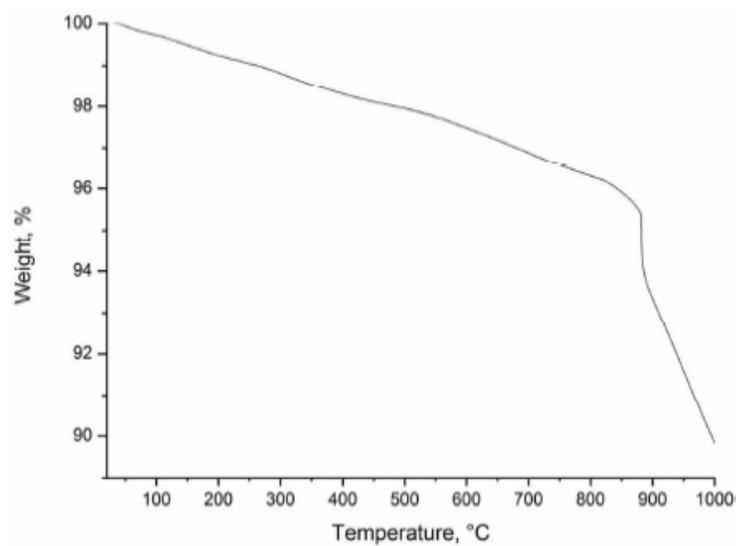
TEM images of CNTs. Internal and external diameter range: 2 -20 nm  
190x254mm (96 x 96 DPI)

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/tent>

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



XRD patterns of CNTs before and after of contact with air pollutants  
254x190mm (96 x 96 DPI)



Thermogravimetric analysis (TGA) has demonstrated that nanotubes (CNTs) are stable  
254x190mm (96 x 96 DPI)

Table 1. Summary Comparison of Average Emission Results

Vehicle	ModelYear	Gases		unfiltered	with filter	% Rem.
Corsa	2007	CO	% Vol	0.19	0.02	89
		HC	ppm	13	5	62
		CO <sub>2</sub>	% Vol	15.90	15.80	0.6
		NO <sub>x</sub>	ppm	335	16	89
Nissan Tsuru	1997	CO	% Vol	0.66	0.57	14
		HC	ppm	370.4	128	65
		CO <sub>2</sub>	% Vol	11.52	11.06	4
		NO <sub>x</sub>	ppm	108	83	23
Nissan Tsuru	1999	CO	% Vol	270	160	41
		HC	ppm	134	101	25
		CO <sub>2</sub>	% Vol	14.19	10.06	29
		NO <sub>x</sub>	ppm	468	6	57
Nissan Tsuru	2008	CO	% Vol	0.52	0.02	96
		HC	ppm	6	5	17
		CO <sub>2</sub>	% Vol	11.71	8.9	24
		NO <sub>x</sub>	ppm	19.2	5.6	70.8
Chevrolet Chevy	1998	CO	% Vol	3	0	100
		HC	ppm	2.4	0.02	99
		CO <sub>2</sub>	% Vol	14.69	14.02	4.6
		NO <sub>x</sub>	ppm	15	3	80

Table 2. Summary Comparison of Average Emission Results, fast idle

Vehicle	ModelYear	Gases		unfiltered	withfilter	% Rem.
CORSA	2007	CO	% Vol	0.02	0.02	0
		HC	ppm	12	8	33
		CO <sub>2</sub>	% Vol	16	15.80	1
		NO <sub>x</sub>	ppm	180	19	89
Nissan Tsuru	1997	CO	% Vol	0.69	0.69	0
		HC	ppm	173.2	159.8	8
		CO <sub>2</sub>	% Vol	11.96	11.89	0.6
		NO <sub>x</sub>	ppm	99.6	30.4	70
Nissan Tsuru	1999	CO	% Vol	0.05	0.04	20
		HC	ppm	7	6.9	2
		CO <sub>2</sub>	% Vol	12.4	9.7	22
		NO <sub>x</sub>	ppm	456	110	76
Nissan Tsuru	2008	CO	% Vol	0.5	0.02	96
		HC	ppm	8	6.7	16
		CO <sub>2</sub>	% Vol	16	11.02	31
		NO <sub>x</sub>	ppm	19	17.7	7
Chevrolet Chevy	1998	CO	% Vol	0.7	0.44	37
		HC	ppm	128	115	10
		CO <sub>2</sub>	% Vol	18.5	11	41
		NO <sub>x</sub>	ppm	84	6	93

## 3.2 DISCUSIÓN

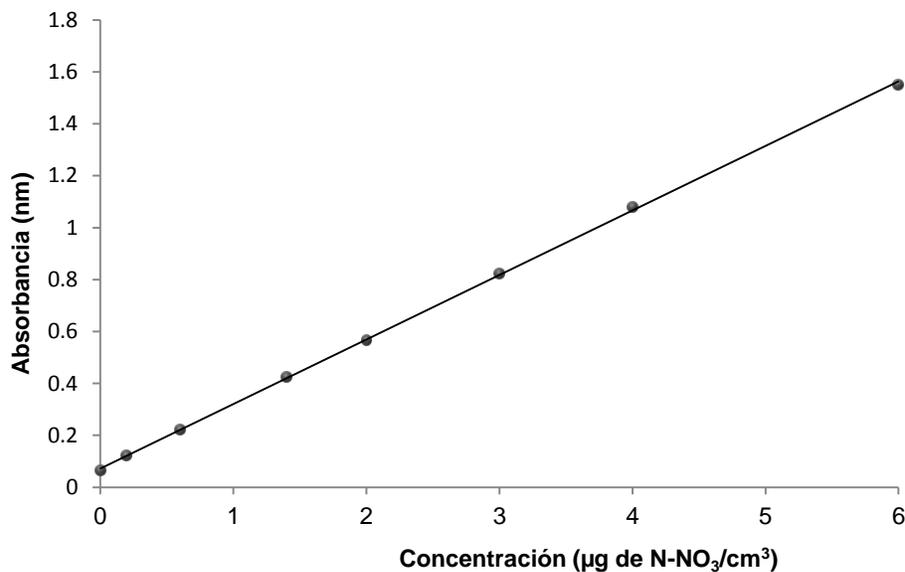
### 3.2.1. Caracterización de los NTC

Los análisis por MEB muestran que los nanotubos de carbono (NTC) presentan morfología variada y crecimiento desordenado, el análisis EDS reveló que la composición química es de C con un 91.28%, O 6.23% y Fe 2.47%, se encontró la presencia de hierro (Fe), ésta se puede deber a su uso como catalizador en la síntesis de los NTC. Así mismo el análisis Raman mostró que se trata de NTC de pared múltiple, esto se corrobora con los análisis MET en donde se observan dos paredes. Los patrones reportados por JCPDS para DRX muestran que la composición de los NTC es de grafito. El análisis BET mostró que el área superficial de los NTC es de  $153 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . De acuerdo al análisis ATG, los NTC son materiales estables, por lo que es factible su uso en el dispositivo para efectos de la temperatura a la que se podrían someter en un vehículo automotor, ya que los NTC sufren una modificación del 2.34% a una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ , la temperatura máxima que se alcanzó durante el desarrollo experimental fue de  $100^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2. Cuantificación de óxidos de nitrógeno por Espectroscopia UV-Vis

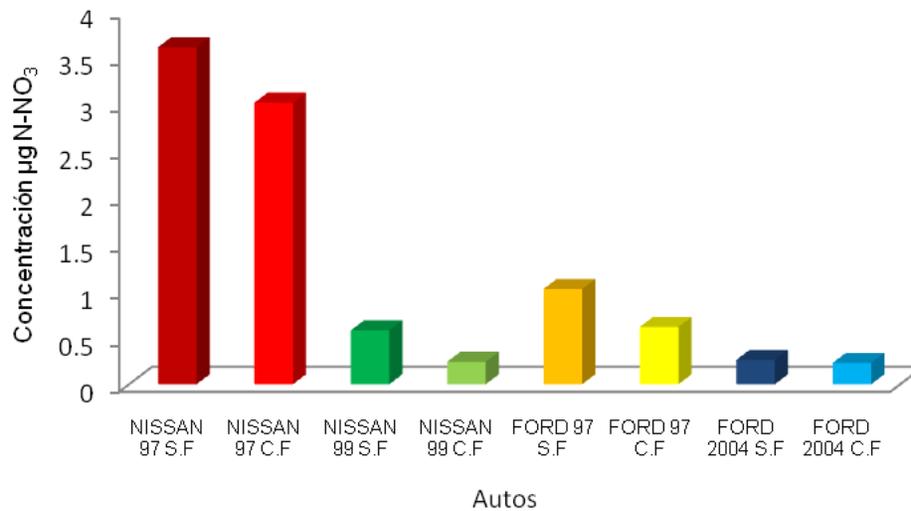
Los gases de las emisiones de escape de los vehículos estudiados fueron burbujeados en agua. El pH del agua destilada antes del burbujeo fue de 7.07 y después fue de  $\text{pH} = 3.8$ , indicando una disminución del valor del pH por la presencia de iones en solución, como los nitratos, que al reaccionar con el agua generan el ácido nítrico, disminuyendo el valor del pH, indicando su presencia en el agua.

Para la evaluación por espectroscopia UV-Vis de nitrógeno de nitratos (N-NO<sub>3</sub>) de los gases provenientes de los escapes de diferentes vehículos, se generó la curva de calibración, Figura 3.1, de acuerdo a la NMX-AA-082-1986 para determinar la concentración de nitratos (NO<sub>3</sub>), se obtuvo un coeficiente de correlación  $R^2= 0.999$  con la siguiente ecuación  $y=0.248x + 0.072$ . Se observó que la ecuación de la curva tiene un coeficiente de correlación superior al 99%, además la ordenada al origen fue positiva conduciendo a obtener concentraciones positivas.



**Figura 3.1** Curva de calibración para N-NO<sub>3</sub>

De acuerdo a la Figura 3.2, se observó que los vehículos de modelos más atrasados (1997), presentan mayores emisiones contaminantes. Es importante resaltar que las muestras que se tomaron con el filtro de NTC presentaron una disminución de N-NO<sub>3</sub>, sin embargo, esta diferencia no es significativa como se esperaba, esto puede deberse a que la toma de muestra fue en tiempos muy cortos en un rango de 20 a 47 seg.



**Figura 3.2** Gráfica la concentración de nitratos de las emisiones contaminantes provenientes por fuentes móviles

### 3.2.3. Análisis de los gases contaminantes en el verificentro

Cada prueba llevada a cabo en el verificentro se realizó por triplicado, el promedio de los resultados de sorción obtenidos de los vehículos que se mencionan en la Tablas 2.1, los cuales utilizan gasolina magna como combustible, a la camioneta Ford-Lobo 2006, ya no se le realizaron las pruebas debido a que sus emisiones fueron mínimas, por lo cual ya no se probó el dispositivo de sorción en ésta, las pruebas consistieron en una revisión de humo por 30 seg, se acelera el vehículo durante 1 min a 24 km/hr (marcha ralentí), posteriormente un minuto más pero a una aceleración de 40 km/hr (marcha crucero).

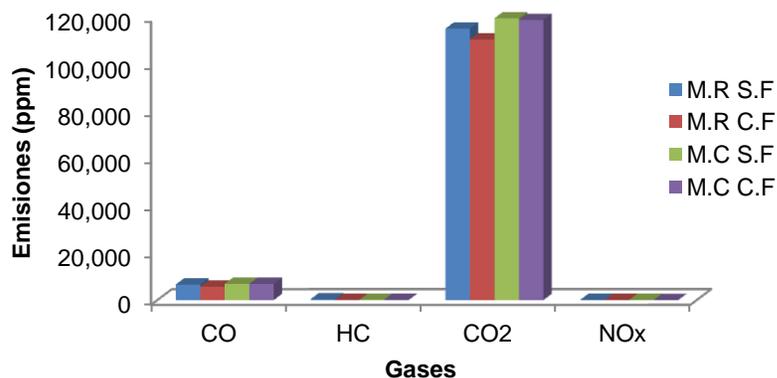
Las pruebas realizadas al Corsa 2007, muestran que el flujo se mantuvo en 80 mL/min, la temperatura varió entre 40 y 50°C. Para el Chevy 1998, el flujo fue de 110 mL/min y la temperatura en 70°C, para los modelos de Nissan 1997 y 1999,

los flujos variaron entre 85 y 90 mL/min, la temperatura fue de 85°C, el modelo 2008 presentó un flujo de 40 mL/min y su temperatura fue de 40°C.

En las siguientes figuras se puede apreciar la variación en la remoción de las emisiones de los gases provenientes de los vehículos en estudio.

### 3.2.3.1 Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 1997

La Figura 3.3 y la Tabla 3.1 del vehículo marca Nissan Tsuru 1997, muestra que este vehículo no presenta un buen mantenimiento, ya que como se puede apreciar, sin el filtro de NTC, las emisiones de los cuatro gases fueron altas, para el CO la NOM-021-SSA1-1993, marca 11 ppm durante 8 horas, Anexo II, lo cual indica que las emisiones de este vehículo son altas, ya que los resultados que se muestran en la tabla 3.1 son el resultado de un minuto. Así mismo al colocar el filtro de NTC, las emisiones de dichos contaminantes disminuyen, principalmente en los HC a marcha ralentí y los NO<sub>x</sub> a marcha crucero.



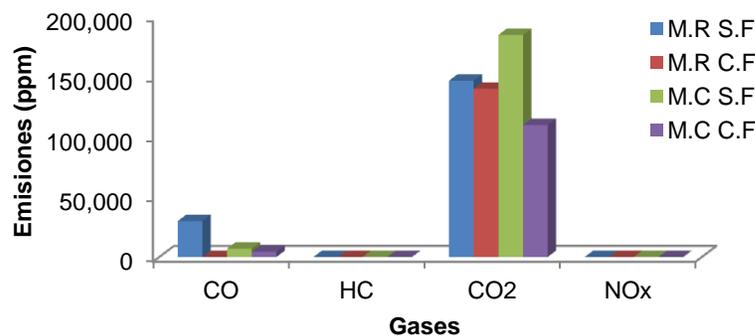
**Figura 3.3** Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 1997 en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)

**Tabla 3.1** Emisiones en ppm del vehículo Nissan Tsuru 1997, en marcha ralenti (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)

Marcha	M.R		M.C	
	S.F (ppm)	C.F (ppm)	S.F (ppm)	C.F (ppm)
CO	6.600	5.700	6.900	6.900
HC	370,4	128	173,2	159,8
CO <sub>2</sub>	115.200	110.600	119.600	118.900
NO <sub>x</sub>	108	83	99,6	30,4

### 3.2.3.2 Emisiones del vehículo Chevrolet Chevy 1998

En la Figura 3.4 y la Tabla 3.2 se presentan los resultados de las emisiones del vehículo marca Chevrolet Chevy modelo 1998, en donde se aprecia la disminución del CO al emplear el filtro de NTC, así mismo se aprecia que la cantidad de CO<sub>2</sub> es alta con y sin el uso del filtro, para los HC y NO<sub>x</sub> las emisiones son bajas en comparación con el CO<sub>2</sub>, lo que indica que este vehículo ha tenido buen mantenimiento, ya que la presencia de CO<sub>2</sub> es debida a la combustión completa.



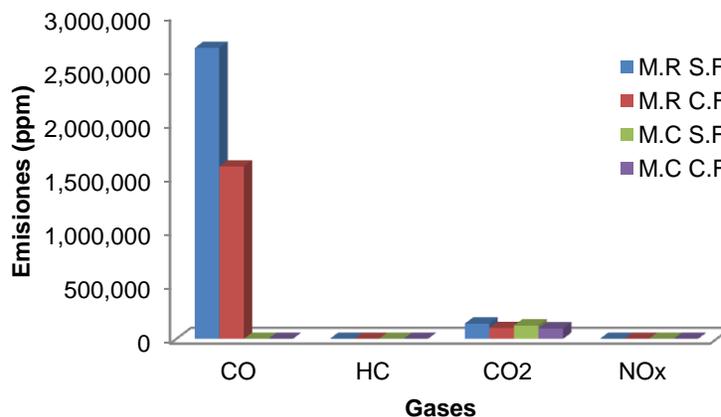
**Figura 3.4** Emisiones del vehículo Chevrolet Chevy 1998 en marcha ralenti (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)

**Tabla 3.2** Emisiones en ppm del vehículo Chevrolet Chevy 1998, en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)

Marcha	M.R		M.C	
	S.F (ppm)	C.F (ppm)	S.F (ppm)	C.F (ppm)
CO	30.000	0	7.000	4.400
HC	2,4	0,02	128	115
CO <sub>2</sub>	146.900	140.200	185.000	110.000
NOx	15	3	84	6

### 3.2.3.3 Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 1999

La Figura 3.5 y la Tabla 3.3 muestra las emisiones del vehículo Nissan Tsuru 1999, en el que se observa la disminución de los contaminantes al emplear el filtro de NTC, las emisiones de CO son elevadas, lo que indica que no se llevó a cabo la combustión completa durante la toma y lectura de la muestra debido al volumen insuficiente de oxígeno dentro de la cámara de combustión.



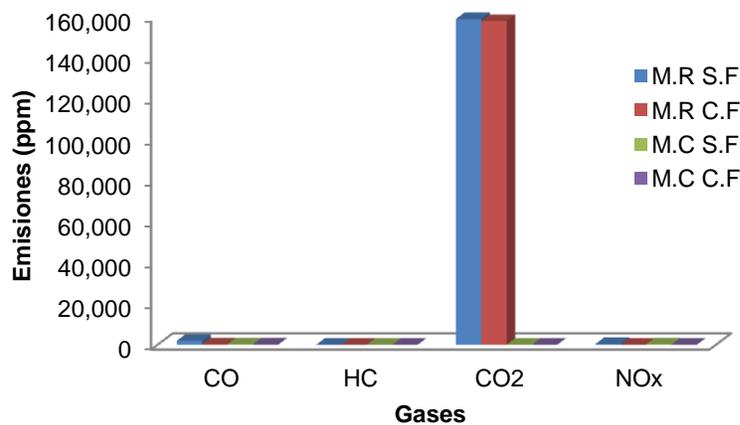
**Figura 3.5** Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 1999 en marcha ralentí (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)

**Tabla 3.3** Emisiones en ppm del vehículo Nissan Tsuru 1999, en marcha ralenti (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)

Marcha	M.R		M.C	
Gases (ppm)	S.F (ppm)	C.F (ppm)	S.F (ppm)	C.F (ppm)
CO	2.700.000	1.600.000	500	400
HC	134	101	7	6,9
CO <sub>2</sub>	141.900	100.600	124.000	97.000
NO <sub>x</sub>	468	6	456	110

### 3.2.3.4 Emisiones del vehículo Chevrolet Corsa 2007

Este vehículo presenta un comportamiento semejante al del Chevrolet Chevy 1998 las emisiones de CO<sub>2</sub> indican que se está llevando a cabo una combustión completa, cabe resaltar que en los otros contaminantes también se presentó la disminución de estos con el uso del filtro de NTC.



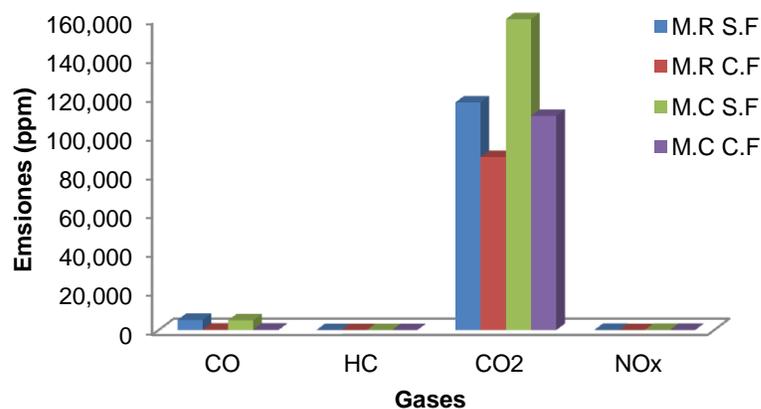
**Figura 3.6** Emisiones del vehículo Chevrolet Corsa 2007 en marcha ralenti (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)

**Tabla 3.4** Emisiones en ppm del vehículo Chevrolet Corsa 2007, en marcha ralenti (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)

Marcha	M.R		C	
	S.F (ppm)	C.F (ppm)	S.F (ppm)	C.F (ppm)
CO	1.900	200	200	200
HC	13	5	12	8
CO <sub>2</sub>	159.000	158.000	16	15,8
NOx	335	16	180	19

### 3.2.3.5 Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 2008

Se observa que las emisiones de los gases son bajas, excepto para el CO<sub>2</sub>, esto es probable que se deba al modelo del vehículo y a un buen mantenimiento. También se muestra la disminución de los otros gases en las dos marchas, al emplear el filtro de NTC.



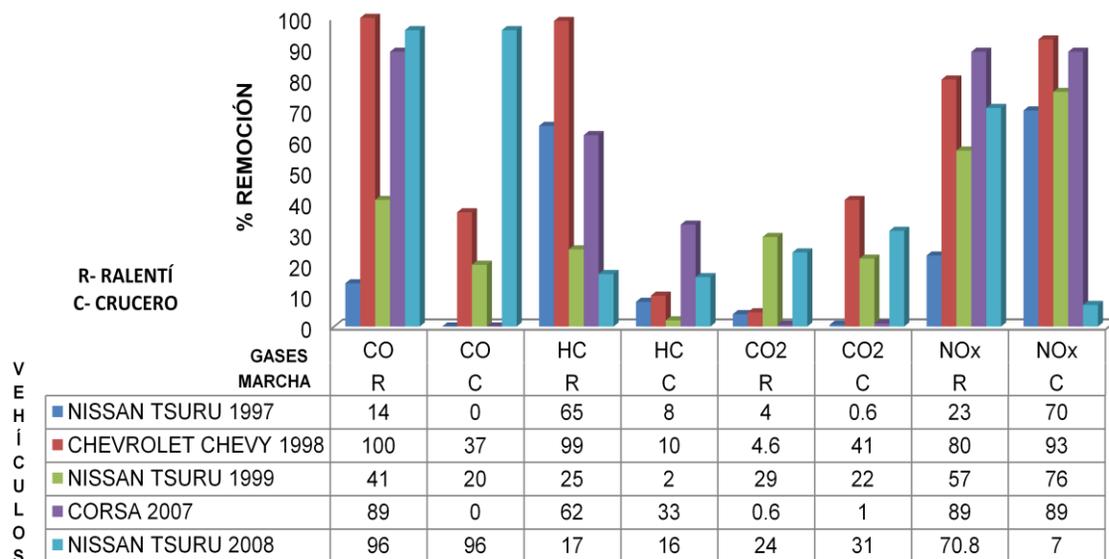
**Figura 3.7** Emisiones del vehículo Nissan Tsuru 2008 en marcha ralenti (M.R), marcha crucero (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)

**Tabla 3.5** Emisiones en ppm del vehículo Chevrolet Corsa 2007, en marcha ralentí (M.R), marcha cruceo (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F)

MARCHA	M.R		M.C	
Gases (ppm)	S.F (ppm)	C.F (ppm)	S.F (ppm)	C.F (ppm)
CO	5.200	200	5000	200
HC	6	5	8	6,7
CO <sub>2</sub>	117.100	89.000	160.000	110.200
NO <sub>x</sub>	19,2	5,6	19	17,7

**3.2.3.5 Remoción de contaminantes atmosféricos en las emisiones vehículos**

En la Figura 3.8 se presentan los resultados en porcentaje de remoción de gases tóxicos (CO, HC, CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>) provenientes de los escapes de los diferentes vehículos que se emplearon para el trabajo de investigación.



**Figura 3.8** Porcentaje de remoción de gases, en marcha ralentí (M.R), marcha cruceo (M.C), con filtro (C.F) y sin filtro (S.F) de acuerdo al tipo de vehículo

El filtro de NTC presento menor porcentaje de remoción de los gases tóxicos provenientes del vehículo marca Nissan-Tsuru modelo 1997, en marcha ralenti el mayor porcentaje de remoción fue de los HC con un 65%, también se removieron los NO<sub>x</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, con 23.1%, 14% y 4% respectivamente. En marcha crucero, el mayor porcentaje de remoción fue de los NO<sub>x</sub> con un 70%.

El vehículo marca Nissan-Tsuru 1999, presentó un porcentaje de remoción más alto en marcha ralenti en los NO<sub>x</sub> con un 57%, seguido del CO con el 41% de remoción, el CO<sub>2</sub> y los HC presentaron menor porcentaje de remoción, 29% y 25% respectivamente. Los NO<sub>x</sub> presentaron mayor porcentaje de remoción en la marcha crucero con un 76%.

El filtro empacado con NTC fue eficiente en la remoción de los gases tóxicos provenientes del escape del vehículo marca Corsa, modelo 2007, los porcentajes de remoción más altos se presentaron en marcha ralenti y crucero con el 89% en CO y NO<sub>x</sub> respectivamente, para los hidrocarburos (HC) el porcentaje de remoción fue del 62% a marcha ralenti y 33% en marcha crucero, la remoción del CO<sub>2</sub> fue menor con 0.6% en marcha ralenti, la remoción de CO<sub>2</sub> fue menor en comparación con los anteriores ya que solo alcanzo el 1.25% de remoción.

El vehículo marca Nissan Tsuru 2008, presentó una diferencia significativa, ya que las lecturas de los gases tóxicos fueron menores en comparación con los otros, los resultados de los porcentajes de remoción con el filtro empacado con NTC presentaron buena eficiencia, en marcha ralenti el CO tuvo un porcentaje de remoción del 96%, así mismo, se removió el 71% de NO<sub>x</sub>, en marcha crucero se removió el 96% de CO, 31% de CO<sub>2</sub> y 16% de remoción de los HC.

### 3.3 Caracterización de los NTC empleados en la sorción

De acuerdo a los análisis MEB, BET y DRX de los NTC posterior al proceso de remoción de contaminantes, los NTC no sufrieron cambios significativos, respecto a su composición química, el porcentaje no varía del inicial, con el 83% de Carbono (C), 16% de Oxígeno (O) y 1.2% de Hierro (Fe), sin embargo se encontró la presencia del Silicio (Si), aunque en una concentración baja, la cual puede deberse a las partículas corticales durante la salida de los gases de escape, el área superficial BET si presentó una disminución, ya que era inicialmente de  $153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y bajó a  $128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , lo que implica que los gases fueron removidos, el análisis por difracción de rayos X no mostró algún cambio estructural en la muestra de los NTC, su composición sigue siendo de grafito y la isoterma de adsorción de Nitrógeno sigue el comportamiento del tipo IV de las isotermas de adsorción física IUPAC.

# CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

Los resultados de los estudios experimentales llevados a cabo en la presente investigación nos llevaron a las siguientes conclusiones generales:

Los NTC comerciales que se utilizaron para este trabajo de investigación fueron sintetizados por la técnica CVD, se caracterizaron mediante el empleo de diferentes técnicas analíticas, mostrando óptimas propiedades fisicoquímicas las cuales permiten que sean empleados como adsorbentes efectivos de contaminantes atmosféricos.

Los resultados de la remoción de gases contaminantes mediante el filtro empacado con NTC, permiten comprobar la hipótesis de este trabajo, ya que el uso de NTC es una alternativa eficiente para la remoción de las emisiones de contaminantes atmosféricos provenientes de fuentes móviles.

El filtro empacado con NTC a marcha ralentí removió el 89% de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) provenientes del vehículo marca Chevrolet Corsa 2007, así mismo a marcha cruceo removió el 93% de  $\text{NO}_x$  provenientes del vehículo marca Chevrolet Chevy 1998.

La aplicación de filtros empacados con NTC en los escapes de los vehículos en estudio, además de remover los  $\text{NO}_x$ , removieron eficientemente otros gases criterio como son monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC). El porcentaje de remoción para el CO fue del 100% a marcha ralentí proveniente del vehículo marca Chevrolet Chevy 1998, 96% a marcha cruceo proveniente del vehículo marca Nissan Tsuru 2008, 99% a marcha ralentí de HC provenientes del vehículo marca Chevrolet Chevy 1998 y el 33% a marcha cruceo proveniente del vehículo marca Chevrolet Corsa 2007.

Así mismo se observó que el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) puede ser mitigado de las fuentes móviles a través del uso del filtro empacado con NTC, puesto que se remueve aunque en bajas concentraciones.

Son diversos los factores que permiten realizar una remoción total de contaminantes, tales como año del vehículo, mantenimiento del coche, tipo de combustible que emplea y el año, los cuales intervinieron en la remoción de los contaminantes atmosféricos empleando el filtro de NTC.

El deterioro constante al ambiente no es un tema preocupante porque esté de moda, es una realidad que afecta a la población global y su entorno. La falta de cultura y educación ambiental son los orígenes de este problema, sin embargo no se puede avanzar si no se cuenta con tres aspectos fundamentales: educación, concientización y recurso financiero. Cualquier programa o medida que se implemente para tratar de resolver este problema, no estará cumpliendo con el fin para el que fue diseñado sino se cuenta con la participación conjunta de estos tres aspectos.

# LITERATURA

### Literatura

Ballester D. F., María T. J. y Pérez H. S. (1999) Efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud: Una introducción. Rev. Esp. Salud Pública: 73: 109-121, No. 2. Valencia.

Degobert. (1995) Automobiles et pollution. Ed Technip, Paris.

Dresselhaus M. S., G. Dresselhaus, P. Avourios (Eds.). (2001) Carbon Nanotubes, Topics in applied physics, 80, 1-9. Springer - Verlag Berlin Heidelberg.

Epstein R. (1995). The Theory of Gambling and Statistical Logic (revised edition), Academic Press.

Ebbesen T., Hiura H., Bisher M., Tracy M., Shreeve K.J, Haushalter R. (1996). "Chemically modified carbon". Adv. Mater Vol. 8, 155.

Escobar J. (2005) Memorias de residencia profesional "Estudios de emisividad de fibras de carbón para propósitos de iluminación". Instituto Tecnológico de Toluca.

Ezcurra E. y Mazari H. M. (1996) Are Mega cities Viable? A Cautionary Tale from Mexico City en Environment, Vol. 38 (1): 6-35. Instituto de Ecología, UNAM.

Fonseca, A., Reijerkerk, S., Potreck, J., Nijmeijer, K., Mekhalif, Z., Delhalle, J., (2010) Very short functionalized carbon nanotubes for membrane applications. Desalination 250, 1150–1154.

Garcés Giraldo Luis Fernando y Hernández. Ángel Martha Lucia. (2004) Lluvia ácida: Un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local. Revista Lasallista de Investigación, Vol.1, No. 002, Antioquia, Colombia.

Gobierno del Estado de México Secretaría del Medio Ambiente. (2007) Aire Limpio: Programa para el Valle de Toluca 2007-2011.

González E. y González F. (2009) Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono. Universitas Scientiarum, Vol. 13 No. 3, 259.

Guggenheim, S., Koster van Groos, A.F. (2001) Clays Clay Miner. 49 (5), 433.

Harrisson A., Diwel C. (1988) Platinum metal review 32, 73.

Hiura, Ebbesen, Tanigaki. (1995) "Nanotubes and nanofibers of coal". Adv. Mater. Vol.35 pp. 7, 275.

H. B. Zhang, G. D. Lin, Z. H. Zhou, X. Dong, T. Chen. (2002) Raman spectra of MWCNTs and MWCNT based H<sub>2</sub>-adsorbing system.' *Carbon*. Vol. 40. pp. 2429-2436.

Jeong Yong Lee and Cheol Jin Lee. (2007) Well-Aligned Carbon Nanotubes Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition of Acetylene on Cobalt Nanoparticles. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46, 3166-3166.

J.M. Guil. (2004). Adsorción en multicapas modelo BET y otros. Curso de especialización de postgrado, CSIC. Adsorción física y quimisorción: Aspectos fundamentales y aplicaciones. Oviedo, 22-26.

Keat G. Ong y Craig A. Grimes. (2001) A Carbon Nanotube-based Sensor for CO<sub>2</sub> Monitoring. Department of Electrical Engineering & Materials Research Institute, 208 Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, *Sensors*, 1, 193-205.

Lacasaña N. M., Aguilar G. C., Romieu I. (1999) Evolución de la contaminación del aire e impacto de los programas de control en tres mega ciudades de América Latina. *Salud Publica Méx*; 41:203-215.

Lijima. (1991) "Nanotubes" .*Nature* Vol. 105 p.158

Lira C. G. (1999) Impacto ambiental del parque automotor. *Hidráulica y termofluidos* 1 (1): 3-4. Facultad de Ciencias Físicas. Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central, Lima-Perú.

Mazuelas Esteban Angel. (1992) Caracterización por difracción de rayos X de Heteroestructuras de semiconductores III-V. Aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de Ga As/Si. Tesis de doctorado, Centro Nacional de microelectrónica, Madrid.

Nuñez G. A. (2008) Nanoquímica: Ingeniería de Nanomateriales. *Mundo Nano*, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Vol.1.

Q. Liang, L. Z. Gao, Q. Li, S. H. Tang, B. C. Liu, Z. L. Yu. (2001) Carbon nanotube growth on Ni-particles prepared in situ by reduction of La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, *Carbon*. Vol. 39. pp. 897–903.

Rivas M. M. J., Román G. J. y Cosme H.M. L. (2011) Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono. *Círculo de Innovación en Materiales*,

Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología. Informe de Vigilancia Tecnológica Madrid. Pg. 21-66.

Ren X., Changlun C., Masaaki N., Xiangke W. (2010) Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review, Chem. Eng. J. doi:10.1016/j.cej.2010.08.045

Rostrup N., and Trimm D. (1997) "Production of nanostructures". Nature Vol. 250.pp.48, 155.

Samet, J.M., and Speizer, F.E. 1993. Assessment of health effects in epidemiologic studies of air pollution. Environ Health Perspect. 101 (suppl.4):149-154.

Saucedo Jiménez David. (2008) Síntesis de nuevas nanoestructuras de carbono por descarga de arco eléctrico. Tesis de maestría en ciencias de materiales. Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional.

Secretaría del Medio Ambiente. (2000) Programa de precipitación ácida - Informe Anual 1999, Publicación de la Dirección General de Prevención y Control de la Contaminación. México D.F.

Shen, Y., Bai, J. (2010) A new kind CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation material: open ended nitrogen doped carbon nanotubes formed by direct pyrolysis of metal organic frameworks. Chem. Commun. 46, 1308–1310.

Sierra G., Batiot D., Barraultb J., Fanor M. (2008) Hydrogen and carbon nanotubes production by methane decomposition over Ni<sup>o</sup>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained from LaNiO<sub>3</sub>-δ perovskite. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 44. pp. 7-19. Medellín, Colombia.

Solís S. L. M y López A. J. A. (Compiladores). (2003) Principios básicos de contaminación ambiental. Ed. Emahaia, S.A de C.V. Dirección de Vinculación Investigación- Sociedad de la Coordinación General de Investigación y Estudios avanzados de la UAEM.

Thai O. Y., Latif A. A., Hussein S. Z. S. and Huat T. S. (2010) A review on carbon nanotubes in an environmental protection and green engineering perspective. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 27, No. 02, pp. 229-231.

Tu Z., and Ou Z., Yang J. (2005) "Nanotubes structure and characterization". Nature Vol. 138 p. 350.

Vivas Castro Juan Jesús. (2009) "Síntesis de Nanoestructuras de Carbono Vía Microondas", Tesis de Licenciatura, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional.

Vesali-Naseh, M., Khodadadi, A.A., Mortazavi, Y., Pourfayaz, F., Alizadeh, O., Maghrebi, M. (2010). Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment. Carbon 48, 1369-1379.

Wark K., y Warner C.F. (1994) Contaminación del aire, origen y control. Ed. LIMUSA. 2da. reimpresión.

Zilli D., Bozzano P., Goyanes S., Rubiolo G., Cukierman A. (2003) Síntesis de nanotubos de carbono mediante un proceso de deposición química en fase vapor. JORNADAS SAM/ CONAMET/ SIMPOSIO MATERIA/ Universidad de Buenos Aires Argentina.

**Citas de documentos electrónicos de acuerdo a la Norma ISO 690-2 SO/TC 46/SC, 1997**

Centro de Transporte Sustentable de México. (2009) Estudio de Emisiones y Actividad Vehicular en tres ciudades Mexicanas. Fase III: Guadalajara, Nogales y Toluca [internet]

Disponible desde:

<[http://www.ine.gob.mx/descargas/calaire/2009\\_reporte\\_lpn008.pdf](http://www.ine.gob.mx/descargas/calaire/2009_reporte_lpn008.pdf)>[Acceso 10 de julio 2012]

GEMS (Global Environmental Monitoring System). (2009) Annual Reports [internet]

Disponible desde:

<<http://www.mfe.govt.nz/publications/air/gems/>>[Acceso 27 de enero 2011]

Gobierno del Estado de México, Secretaría del Medio Ambiente. (2011) Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica [internet] Departamento de Monitoreo Atmosférico.

Disponible desde:

<<http://www.edomex.gob.mx/calidaddelaire/conceptos-contaminantes>>[Acceso 27 de enero 2011]

Inche, L. J. (2004). Gestión de la calidad del aire: causas, efectos y soluciones. [internet] Lima: Instituto de Investigación de Ingeniería Industrial-UNMSM

Disponible desde:

[http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/libros/geologia/gestion\\_calidad/Cap02.pdf](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/libros/geologia/gestion_calidad/Cap02.pdf) [Acceso 01 de febrero 2011]

INE (Instituto Nacional de Ecología). (2007) Tipos y fuentes de contaminantes atmosféricos [internet]

Disponible desde:

<<http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/396/tipos.html>>[Acceso 29 de mayo 2011]

Generalitat Valenciana. (2010) La atmósfera y sus capas [internet]

Disponible desde:

<<http://www.cma.gva.es/web/indice.aspx?nodo=4555&idioma=V>>[Acceso 11 de enero 2013]

# **ANEXOS**

## VERIFICENTRO

Procedimiento:

- 1.- Al presentar un vehículo a la verificación, el personal encargado debe cerciorarse de la identidad de éste.
- 2.- El conductor del vehículo presentará al encargado del Centro la tarjeta de circulación expedida por la Secretaría de Finanzas del Gobierno del Estado, o en su defecto, un documento que ampare la identidad del vehículo, con el objeto de cotejar que los datos contenidos sean los mismos, siendo iguales se procederá a la verificación.
- 3.- El operador del equipo cumplirá con el procedimiento para llevar a cabo la verificación establecido en este Reglamento.
- 4.- El personal encargado anotará los datos del vehículo y de su propietario en el certificado, que deberá ser expedido por triplicado, hecho lo anterior, indicará al conductor que estacione el vehículo en el lugar en el que se encuentren los equipos destinados a la verificación.
- 5.- En cada una de las fases de la verificación se realizará lo establecido en las Normas Oficiales Mexicanas según corresponda, para vehículos con motor a gasolina, carburados a gas o para vehículos que utilizan diesel como combustible.
- 6.- Para cada prueba en particular, los autorizados y el personal encargado deberán comprobar que dichos equipos reúnan las condiciones de calibración y que sus dispositivos no sean oxidables, tal y como lo señalan las condiciones de las normas antes citadas.
- 7.- Al verificar un vehículo, el personal encargado del centro debe cerciorarse que los aditamentos externos e internos de los equipos de medición estén libres de obstrucciones e impurezas y remanentes de pruebas anteriores, evitando falsas lecturas.

8.- La Verificación se realizará a través de la lectura de emisiones de humos y gases, conforme al siguiente procedimiento: Mide las emisiones de los gases de hidrocarburos, monóxido de carbono, bióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y oxígeno a la salida del escape de los vehículos en circulación equipados con motores que utilizan gasolina como combustible, gas licuado de petróleo, o gas natural y consiste en tres etapas; una revisión visual de humo, una prueba de marcha cruceo y una prueba de marcha lenta en vacío.

#### Analizadores de gases

##### Tipo de Analizador

El analizador debe ser compatible con todo tipo de ambiente operativo de servicio automotriz, además debe tener la capacidad de medir:

- Hidrocarburos (HC) en partes por millón de hexano ( $\mu\text{mol/mol}$ ).
- Monóxido de Carbono (CO) en porcentaje (cmol/mol).
- Bióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) en porcentaje (cmol/mol).
- Oxígeno (O<sub>2</sub>) en porcentaje (cmol/mol).
- Factor lambda (Relación aire-combustible)

## Normas para el control de la contaminación en México

### Normas constitucionales en materia ambiental

ARTICULO 4º. (Primer párrafo derogado)

Toda persona tiene derecho a un medio ambiente adecuado para su desarrollo y bienestar.

### Normas Oficiales Mexicanas vigentes

<p>NOM-037-ECOL-1993 NOM-037-SEMARNAT-1993</p> <p>Área responsable del diseño de la norma: DIRECCIÓN GENERAL DE FOMENTO AMBIENTAL, URBANO Y TURÍSTICO</p>	<p>Métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de nitrógeno en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.</p>	<p>18/OCT/93</p>
<p>NOM-038-ECOL-1993 NOM-038-SEMARNAT-1993</p> <p>Área responsable del diseño de la norma: DIRECCIÓN GENERAL DE FOMENTO AMBIENTAL, URBANO Y TURÍSTICO</p>	<p>Métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de azufre en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.</p>	<p>18/OCT/93</p>

### Emisiones de fuentes móviles

<p>NOM-041-SEMARNAT-2006</p> <p>Área responsable del diseño de la norma: DIRECCIÓN GENERAL DE FOMENTO AMBIENTAL, URBANO Y TURÍSTICO</p>	<p>QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE EMISIÓN DE GASES CONTAMINANTES PROVENIENTES DEL ESCAPE DE LOS VEHÍCULOS AUTOMOTORES EN CIRCULACIÓN QUE USAN GASOLINA COMO COMBUSTIBLE.</p>	<p>06/MAR/07</p>
<p>PUBLICACIÓN RECIENTE</p> <p>NOM-044-SEMARNAT-2006</p> <p>Área responsable del diseño de la norma: DIRECCIÓN GENERAL DE INDUSTRIA</p>	<p>QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE EMISIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES, HIDROCARBUROS NO METANO, MONÓXIDO DE CARBONO, ÓXIDOS DE NITRÓGENO, PARTÍCULAS Y OPACIDAD DE HUMO provenientes del escape de motores nuevos que usan diesel como combustible y que se</p>	<p>12/OCT/06</p>

	<p>utilizarán para la propulsión de vehículos automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos, así como para unidades nuevas con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kilogramos equipadas con este tipo de motores.</p> <p>ACUERDO QUE MODIFICA NUMERALES DE LA NOM 044 SEMARNAT 2006. DOF. 30 JUN 2011</p>	
<p>NOM-047-ECOL-1999 NOM-047-SEMARNAT-1999 Área responsable del diseño de la norma: DIRECCIÓN GENERAL DE FOMENTO AMBIENTAL, URBANO Y TURÍSTICO</p>	<p>Características del equipo y el procedimiento de medición para la verificación de los límites de emisión de contaminantes, provenientes de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos.</p>	10/MAY/00
<p>NOM-076-ECOL-1995 NOM-076-SEMARNAT-1995 Área responsable del diseño de la norma: DIRECCIÓN GENERAL DE INDUSTRIA</p>	<p>Niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno provenientes del escape, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y otros combustibles alternos y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos nuevos en planta. (Acuerdo d. o. f. 29-diciembre-2003).</p>	26/DIC/95

Valores límite			Normas Oficiales Mexicanas					
Exposición aguda		Exposición crónica						
Concentración y tiempo	Frecuencia máxima	(Para protección de la salud de la población susceptible)						
promedio	aceptable							
Ozono (O <sub>3</sub> )	0.11 ppm (1 hora) (216 mg/m <sup>3</sup> )	1 vez cada 3 años	-	NOM-020-SSA1-1993(2)				
	0.08 ppm (8 horas)	Quinto máximo en un año						
Monóxido de carbono (CO)	11 ppm (8 horas) (12595 mg/m <sup>3</sup> )	1 vez al año	-	NOM-021-SSA1-1993(1)				
Bióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )	0.13 ppm (24 horas) (341 mg/m <sup>3</sup> )	1 vez al año	0.03 ppm (media aritmética anual)	NOM-022-SSA1-1993(1)				
Bióxido de nitrógeno (NO <sub>2</sub> )	0.21 ppm (1 hora) (395 mg/m <sup>3</sup> )	1 vez al año	-	NOM-023-SSA1-1993(1)				
Partículas suspendidas totales (PST)	260 mg/m <sup>3</sup> (24 Horas)	1 vez al año	75 mg/m <sup>3</sup> (media aritmética anual)	NOM-024-SSA1-1993(1)				
Partículas con diámetro menor a 10 µm (PM10)	150 mg/m <sup>3</sup> (24 Horas)	1 vez al año	50 mg/m <sup>3</sup> (media aritmética anual)	NOM-025-SSA1-1993(1)				
Plomo (Pb)	-	-	1.5 mg/m <sup>3</sup> (promedio aritmético en 3 meses)	NOM-026-SSA1-1993(1)				

**NMX-AA-082-1986****CONTAMINACION DEL AGUA-DETERMINACION DE NITROGENO DE  
NITRATO METODO ESPECTROFOTOMETRICO ULTRAVIOLETA  
WATER CONTAMINATION-DETERMINATION OF NITROGEN  
NITRATE-ULTRAVIOLET SPECTROPHOTOMETRIC METHOD****1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION**

Esta Norma Oficial Mexicana establece el método para la determinación de nitrógeno de nitratos en agua, y es aplicable para agua potable que no presente turbiedad, color y con bajo contenido de materia orgánica.

**2 REFERENCIAS**

Esta norma se complementa con la siguientes Normas Mexicanas vigentes:

NOM-BB-014 Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio.

NOM-Z-001 Sistema Internacional de Unidades (SI).

**3 RESUMEN**

La concentración de nitratos en una muestra de agua se determina midiendo la absorbancia en el ámbito de ultravioleta a 220 nm y comparándola con una curva de calibración. La relación entre absorbancia y concentración es lineal hasta una concentración de 11 µg/L.

El mínimo detectable es de 0.01 µg /L.

El método es rápido y adecuado para pruebas de control rutinario.

**4 MATERIAL Y EQUIPO****4.1 Equipo**

4.1.1 Espectrofotómetro para usarse a 220 nm y 275 nm con celda de cuarzo de 1 cm o más de paso de luz.

#### 4.2 Material

4.2.1 Material común de laboratorio. NMX-AA-082-1986

### 5 REACTIVOS

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico a menos que se indique otra cosa.

#### 5.1 Solución madre de nitratos

Secar nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) en una estufa a 378 K (105 C) por 24 horas enfriar en un desecador. Pesar 0.7218 g de nitrato de potasio anhidro y diluir a 1000  $\text{cm}^3$  con agua destilada. Preservar con 2  $\text{cm}^3$  de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ); 1  $\text{cm}^3 = 100 \mu\text{g N-NO}_3$ . Esta solución es estable por seis meses.

#### 5.2 Solución patrón de nitrato

Diluir 50  $\text{cm}^3$  de solución madre de nitratos a 500  $\text{cm}^3$  con agua destilada; 1  $\text{cm}^3 = \mu\text{g N-NO}_3$ .

#### 5.3 Solución de ácido clorhídrico (densidad 1.19 $\text{g/cm}^3$ ) 1N

Diluir 83  $\text{cm}^3$  de ácido clorhídrico concentrado (HCl) a 1000  $\text{cm}^3$  con agua destilada.

### 6 CURVA DE CALIBRACION

- Diluir los siguientes volúmenes de la solución patrón y aforar a 50  $\text{cm}^3$ , 0, 1, 3, 7, 10, 15, 20, 30 y 35  $\text{cm}^3$  obteniéndose las siguientes concentraciones; 0, 0.2, 0.6, 1.4, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0, y 7.0  $\mu\text{g de N-NO}_3/\text{cm}^3$  ( de 0 a 350  $\mu\text{g de N-NO}_3$ ).

- Añadir 1 cm<sup>3</sup> de solución de HCl 1N a cada una de las soluciones de la curva y agitar vigorosamente.
- Trazar la curva de calibración graficando las absorbancias obtenidas contra las concentraciones correspondientes.

## 7 INTERFERENCIAS

Los nitratos absorben la luz a 220 nm, la materia orgánica absorbe la luz tanto a 220 como a 275 nm, por lo que una segunda medición a 275 nm se usa para corregir los valores de nitrógeno de nitratos.

## 8 MUESTREO Y ALMACENAMIENTO NMX-AA-082-1986

Las muestras deben ser representativas de las condiciones que existan en el punto y hora de muestreo y tener el volumen suficiente para efectuar las determinaciones correspondientes. En caso de requerir almacenamiento, mantener en refrigeración por un máximo de 48 horas entre 275 y 278 K (2 y °c ).

## 9 PROCEDIMIENTO

- Tomar 50 cm<sup>3</sup> de muestra clara
- Añadir 1 cm<sup>3</sup> de solución de HCl 1N y agitar vigorosamente.
- Hacer las lecturas de absorbancia en la misma forma que la curva de calibración.
- Leer las absorbancias de las muestras a 275 nm, para determinar interferencias debidas a materia orgánica.

## 10 CALCULOS

- Corrección por materia orgánica disuelta. Restar dos veces la lectura de absorbancia a 275 nm (A 275) de la lectura de absorbancia a 220 nm (A 220). Si el valor de la lectura a 275 nm es mayor del 10% del valor de la lectura a 220 nm, este método no es aplicable.  $AC = A_{220} - 2 A_{275}$

- Leer en la curva de calibración la concentración correspondiente a las observancias ya corregidas de las muestras y determinar el contenido de nitrógeno de nitratos en  $\mu\text{g N-NO}_3/\text{cm}^3$ .
- En caso de haber trazado la curva de calibración graficando las absorbancias obtenidas contra los  $\mu\text{g}$  correspondientes (de 0 a 350  $\mu\text{g}$ ), el contenido en  $\mu\text{g N-NO}_3/\text{cm}^3$  se determina mediante la siguiente fórmula:

$$\mu\text{g N - NO}_3/\text{cm}^3 = C/V$$

Donde:

C =  $\mu\text{g}$  leídos de la curva. NMX-AA-082-1986

V = Volumen de muestra en  $\text{cm}^3$  para el análisis.

#### BIBLIOGRAFIA

Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. 16 th Edition 1985, APHA.AWWA.WPCF. México, D.F., Abril 14, 1986