

156
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE INGENIERIA

**MUESTREO, MEDICION Y ANALISIS DE
PARTICULAS DIESEL.**

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA
P R E S E N T A N
ALEJANDRO ROJAS TAPIA
CAYETANO PADILLA MARTINEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. ROGELIO GONZALEZ OROPEZA



CD. UNIVERSITARIA,

OCTUBRE DE 1988

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria.

**A NUESTRO DIRECTOR DE TESIS
Dr. ROGELIO GONZÁLEZ OROPEZA.**

*Por su paciencia y amabilidad al dedicar parte de su valioso tiempo en la
revisión y corrección de este trabajo.*

**CON ETERNA GRATITUD A LA FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

Con cariño a mis padres:

MARTA y JOSÉ NATIVIDAD.

Con amor a mi esposa e hijos:

JOSEFINA, ERNESTO y JOSÉ PABLO.

*A mis hermanos y personas que de alguna u
otra manera me apoyaron durante el desarrollo
del presente trabajo.*

Alejandro Rojas Tapia

A MI PADRE
CAYETANO PADILLA JIMÉNEZ
(Q.E.P.D.).

*Por haber sido mi ejemplo de trabajo,
perseverancia y honestidad, principios
fundamentales que me permitieron
concluir mi carrera.*

A MI MADRE
MARÍA MARTÍNEZ CASTILLO.

*Fuente inagotable de amor y paciencia
para sus hijos y pilar indiscutible para
resolver los problemas que la vida nos
presenta.*

A MIS HERMANOS.

*Que siempre me estimularon a seguir
adelante brindándome su apoyo y
confianza.*

Cayetano Padilla Martínez.

CONTENIDO GENERAL.

	Página
INTRODUCCIÓN.	1
CAPITULO I EMISIONES CONTAMINANTES DE LOS MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA.	
I.1 Emisiones Contaminantes en los Motores de Combustión Interna Alternativos.	5
I.2 Las Emisiones Contaminantes en los Motores Diesel.	7
I.3 Políticas de Restricción Respecto a la Emisión de las Partículas Diesel.	9
I.3.1 Normativa de la Comunidad Europea.	9
I.3.2 Normativa de los Estados Unidos.	13
I.3.3 Normativa del Japón.	16
I.3.4 Normativa Mexicana.	17
CAPITULO II DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PARTÍCULAS DIESEL.	
II.1 Definiciones.	21
II.2 Comportamiento Dinámico de las Partículas.	22
II.3 Tamaño y Forma de las Partículas.	24
II.4 El Hollín.	28
II.5 Fracción Orgánica Soluble.	30
II.6 Sulfatos y Agua.	34
II.7 Otros Componentes.	36
II.8 Efectos Fisiológicos.	38
CAPITULO III TÉCNICAS DE MUESTREO DE LA PARTÍCULAS DIESEL.	
III.1 Túnel de Dilución.	43

III.2	Minitúnel de Dilución.	49
III.3	Sonda de Muestreo.	51
III.4	Métodos de Medida y Caracterización de las Partículas.	54
III.4.1	Métodos de Medida sin Recolección.	54
III.4.2	Caracterización Física de las Partículas.	57
III.4.3	Caracterización Química de las Partículas.	58

CAPITULO IV TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LAS PARTÍCULAS DIESEL.

IV.1	Parámetros de Funcionamiento del Motor que influyen en las Características de las Partículas.	63
IV.2	Técnica Soxhlet.	67
IV.2.1	Equipo Utilizado.	72
IV.2.2	Descripción del Funcionamiento del equipo.	74
IV.3	Solventes Utilizados para la Extracción y Análisis de Partículas.	76
IV.3.1	Solvente utilizado en la Extracción de Partículas.	77
IV.3.2	Extracción de la SOF.	77
IV.3.3	Análisis de la SOF.	80

CAPITULO V ANÁLISIS DE RESULTADOS.

V.1	El Cromatógrafo de Gases.	84
V.2	Características del Cromatógrafo Utilizado.	88
V.3	Tipos de Cromatogramas.	90
V.3.1	Cromatograma de Escalones.	90
V.3.2	Cromatograma de Picos.	91
V.4	Interpretación de los Cromatogramas.	92
V.5	Estándares de los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs).	96

V.6	Análisis de Resultados.	106
V.7	Análisis de la Fracción Orgánica Volátil.	108
CAPITULO VI	CONCLUSIONES.	120
CAPITULO VII	REFERENCIAS.	126

INTRODUCCIÓN.

La contaminación del aire no es un fenómeno nuevo, ya que el humo liberado por el fuego de la cocina o del calefactor, los olores que provienen de los desechos domésticos (aguas negras y basura) han sido una característica de los lugares que el hombre ha habitado desde que comenzó a agruparse en comunidades. Sin embargo durante el siglo XIX, en los países desarrollados, dado que cambiaron los métodos de eliminación de basura, tratamientos de aguas negras, calefacción y cocción doméstica disminuyeron las formas tradicionales de contaminación del aire (humo y olores) y fueron reemplazados por un grupo nuevo de contaminantes del aire, los cuales son producto de la cambiante sociedad urbana industrial. En conjunto la mayor parte de los problemas de contaminación del aire son hoy día resultado de las actividades industriales y de los medios de transporte, en otras palabras, consecuencia del uso de la energía.

Contaminación Atmosférica.

La naturaleza actúa como una unidad, en ella todo es interdependiente. La contaminación atmosférica repercute en el agua, en el suelo y en general en la biosfera que es el sistema que engloba a los elementos anteriores y todos los seres vivos de nuestro planeta.

La atmósfera es la envoltura gaseosa, de unos 200 km de espesor (en promedio) que rodea la Tierra. Constituye el principal mecanismo de defensa de las distintas formas de vida. Filtra las radiaciones ultravioleta (de alta energía) de todo el amplio espectro de radiaciones que la Tierra recibe del Sol y que, de no ser por el ozono y el oxígeno, terminaría con todo tipo de vida existente sobre la superficie. 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.

El aire es una mezcla de gases que rodean la Tierra en una capa relativamente delgada. La mayor parte de aire (95%) se encuentra dentro de los

primeros 20 km sobre el nivel del mar, por encima de los cuales disminuyen en densidad hasta desvanecerse de manera gradual en el vacío del espacio, algunos cientos de kilómetros sobre la superficie de la Tierra. La parte más baja de dicha capa, la troposfera, tiene aproximadamente 8 km de espesor en los polos de la Tierra, y cerca del doble en el ecuador. En su mayor parte, las actividades del hombre se realizan dentro de los primeros 2 km de la atmósfera; los contaminantes generados por estas actividades se filtran directamente en la troposfera donde son mezclados y transportados.

La proporción aproximada, en volumen, en que aparecen el aire limpio y seco es la que se muestra en la siguiente tabla 1.

Tabla 1 Composición del Aire Limpio y Seco_[13]

Componente	(%)
Nitrógeno (N₂)	78.1
Oxígeno (O₂)	20.9
Argón (Ar)	0.93
Bióxido de Carbono (CO₂)	0.03
Monóxido de Carbono (CO)	0.00001
Ozono (O₃)	0.000002
Bióxido de Azufre (SO₂)	0.00000002
Bióxido de Nitrógeno (NO₂)	0.0000001
Oxido Nítrico (NO)	0.00000006

La contaminación atmosférica es un serio problema que enfrentan las grandes urbes, debido al uso irracional de energéticos y al creciente desarrollo industrial que se ha venido dando en las dos últimas décadas. Por lo que ha obligado a imponer normativas sobre emisiones (tanto a fuentes fijas como a fuentes móviles) cada vez más estrictas.

En ciudades como Los Ángeles, México, El Cairo, París, Atenas, Madrid, Río de Janeiro... el aire presenta una calidad inaceptable, según los últimos informes de la ONU.

Se entiende por contaminación atmosférica^[14] "la presencia en el aire de sustancias y formas de energía que alteran la calidad del mismo, de modo que implique riesgos, daños o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza".

En cuanto a las formas de energía, se consideran contaminantes el ruido y las radiaciones ionizantes, emitidas por radionúclidos que pueden ser de 3 tipos: núcleos de helio (partículas α), electrones (radiación β) y ondas electromagnéticas (radiación γ), debido a que tienen una gran importancia en determinados procesos de degradación ambiental.

En cuanto a las sustancias, se distinguen contaminantes primarios y secundarios, los primarios se vierten directamente a la atmósfera desde los focos contaminantes, generalmente como partículas (sólidas y líquidas) o como gases. Los contaminantes secundarios se producen como consecuencia de las transformaciones, reacciones químicas y fotoquímicas de los contaminantes primarios en el seno de la misma atmósfera.

La tabla 2 muestra las diferencias de concentración típicas entre aire limpio y aire contaminado para los principales contaminantes atmosféricos.

Tabla 2 Comparación de Niveles de Concentración entre Aire Limpio y Aire Contaminado.

Componentes	Aire Limpio	Aire Contaminado
SO ₂	0.001-0.01 ppm	0.02-2 ppm
CO ₂	310-330 ppm	350-700 ppm
CO	< 1 ppm	5-2000 ppm
NO _x	0.001-0.01 ppm	0.01-0.5 ppm
Hidrocarburos	1 ppm	1-20 ppm
Partículas	10-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	70-700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Capítulo I. Emisiones Contaminantes en los Motores de Combustión Interna

Capítulo I

Emisiones Contaminantes de los Motores de Combustión Interna.

I.1 Emisiones Contaminantes en los Motores de Combustión Interna Alternativos.

Después de la Segunda Guerra Mundial se da en forma masiva el uso de vehículos automotores, que surge como una necesidad debido al incremento que se genera por el desarrollo social e industrial.

El desarrollo del transporte ha estado íntimamente ligado al avance tecnológico que a su vez, ha permitido lograr los niveles actuales de desarrollo económico industrial de los países.

De acuerdo a lo anterior, las características que ha presentado la industria en el devenir del tiempo han sido las mismas para el transporte, al igual que cuando la industria conseguía su producción sin importar medios o consecuencias adversas al medio ambiente, el transporte también se efectuaba con las mismas consideraciones.

El crecimiento demográfico, las grandes concentraciones urbanas, el deterioro por el ineficiente uso de los recursos naturales, pero sobre todo, el reconocimiento universal de que carece de sentido el producir satisfactores para la humanidad cuando al mismo tiempo se generan condiciones que ponen en peligro su supervivencia, ha obligado a los gobiernos a preocuparse y ocuparse por tomar medidas que impiden lo anteriormente mencionado.

Es así como desde hace dos décadas, el transporte, los países desarrollados, y también en los países que se encuentran en vías de desarrollo, han efectuado acciones orientadas fundamentalmente "a disminuir las emisiones contaminantes" nocivas a la salud provenientes de los motores de combustión interna, además de lograr una evolución tecnológica en los diseños de los automotores que han hecho disminuir el consumo de combustible; recordando que aún la eficiencia termodinámica de los motores de combustión interna a gasolina y a diesel sigue baja, de tal forma que de cada kg de combustible, solamente se aprovecha del 30 a

35% de su energía, así mismo, han evolucionado y ha aumentado la calidad en estos combustibles.

Respecto a la emisión de contaminantes, los datos registrados en algunas ciudades, las emisiones de las fuentes móviles es muy variada, se estima desde un 15 hasta un 80% dependiendo de las características del lugar, de la distribución de sus industrias y del tipo de contaminante: CO, CO₂, NO_x, HC, Pb, SO₂, Partículas.

Las normativas actuales y futuras que se imponen a los productores de motores de combustión interna prevén una reducción importante en óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), bióxido de carbono (CO₂), hidrocarburos sin quemar (HC), plomo (Pb), óxidos de azufre (SO_x) y partículas.

Las exigencias de las normativas, junto con la reducción de ruidos y un mejoramiento constante de los combustible utilizables en los motores, permiten prever no solamente una importante evolución de estos motores, si no también la adopción de nuevas técnicas como por citar algunas que afectan directamente al proceso de combustión: un sistema de inyección, nuevas geometrias de cámaras de combustión, sistemas de escape, y sistemas de postratamiento de gases, entre otros.

La gasolina es un combustible derivado del petróleo elaborado para utilizarse en motores de combustión interna con encendido por chispa; es una mezcla de hidrocarburos parafínicos, oleofínicos, naftenicos y aromáticos y sus niveles de calidad son función de los requerimientos de los usuarios, según el tipo de motor del vehículo y de los reglamentos que se establezcan para preservar la calidad del aire.

En los motores de encendido provocado (o encendido por chispa) se ha podido tener un control significativo en la emisión de óxidos de nitrógeno (generalmente NO y NO₂), de monóxido de carbono (CO) y de hidrocarburos sin quemar (HC). Esto mediante el sistema de inyección del combustible, en el cual, un microprocesador indica la cantidad de combustible que se debe inyectar para mantener una relación aire/combustible en un entorno, muy cerca al valor estequiométrico.

Esta condición es necesaria para que un catalizador de tres vías pueda oxidar el CO y los HC y, reducir los NO_x, simultáneamente.

La disminución del contenido de plomo de la gasolina, se ha reflejado a nivel mundial y los avances en este sentido han dependido de las políticas particulares de cada país. Sin embargo, la tendencia global es eliminarlo.

México no se podía quedar atrás en esta tendencia y uno de los objetivos más importantes, es el de mejorar la calidad de la gasolina, eliminando el plomo, acción que desde 1982 se está llevando a cabo.

Los automóviles que funcionan con gasolina que contiene plomo, emiten partículas a razón de 0.1 a 0.15 (g/km) de las cuales, del 25 al 60% es plomo; la tasa de emisión es considerablemente mayor cuando el motor está frío.

El diesel es un combustible más pesado que la gasolina. Tiene un rango de destilación que va de 180 a 380 °C y su calidad de encendido se correlaciona con el índice de cetano, lo cual tiene que ver con la ignición en el motor.

La presencia de azufre en el diesel tiene influencia en el desgaste de partes internas del motor además, forma depósitos en el mismo y contribuye con emisiones de dióxido de azufre en los gases de escape, lo que deteriora la atmósfera.

En cuanto al motor diesel, existe hoy en día un gran interés en los centros de investigación tratando de reducir, principalmente, la emisión de partículas, ya sea mediante el diseño adecuado del motor o mediante el postratamiento de gases de escape.

1.2 Las Emisiones Contaminantes en Motores Diesel.

Las emisiones del motor diesel comprenden una gran variedad de compuestos, algunos de los cuales salen a la atmósfera en fase gaseosa y otros, que

forman parte de las partículas, pueden condensar y sumarse en la fase líquida o sólida.

Dentro de las emisiones gaseosas se encuentran los HC, CO, CO₂, NO_x, etc.

En fase líquida, los sulfatos y agua ligada e hidrocarburos. En fase sólida, el hollín, compuestos metálicos, cenizas, etc.

Las características que engloba el proceso de combustión en los motores diesel (mezcla heterogénea, reacciones pirolíticas, altas temperaturas, compuestos hidrocarburos pesados, azufre, etc.) favorecen la formación de óxidos de nitrógeno y de los elementos que constituyen las partículas, uno de los principales contaminantes que emiten estos motores.

Los procesos, tanto físicos como químicos que se desarrollan para la formación de partículas, se inician tan pronto se inyecta el combustible en el cilindro y continúan en la atmósfera durante y después de la dilución de los gases de escape.

Socialmente, el motor diesel no ha sido bien aceptado debido al ruido y al humo del escape, su olor es muy fuerte y desagradable. Causa náusea y dolor de cabeza, irritación en los ojos, nariz y garganta, sin embargo, en la medida en que se pueda controlar la emisión de contaminantes, también se reducirán estos efectos nocivos.

A pesar de que las partículas no dejan de ser el "talón de Aquiles" del motor Diesel, se señalan considerables ventajas con respecto al motor de encendido provocado_[16,20], entre otras muchas, su alto rendimiento térmico y bajo consumo específico de combustible.

Dichas características han motivado el desarrollo de nuevos y mejores diseños y, al mismo tiempo, se redoblan esfuerzos a fin de controlar de una manera efectiva y duradera, sus emisiones.

Hasta la fecha, la gran mayoría de los sistemas que parecían más prometedores de postratamiento de gases de escape (trampas de partículas autorregenerables) no han reportado éxitos comerciales. Y aquellos que son factibles de uso son excesivamente caros.

El motor Diesel tiene un gran futuro, aunque este se dará en la medida en que se reduzcan las partículas. En este sentido, ha adquirido una importancia fundamental la medición y control de dichas partículas.

1.3 Políticas de Restricción Respecto a la Emisión de Partículas Diesel.

Debido a que las partículas diesel participan en el deterioro ambiental y pueden ocasionar problemas específicos de salud, se han adoptado ciertas políticas que limitan su emisión.

Dichas políticas se han establecido en casi todo el mundo. Actualmente, se tienen básicamente tres normativas diferentes que regulan las emisiones de los motores diesel de servicio pesado (Heavy-Duty, HD), la de la Comunidad Europea, la de los Estados Unidos de América y la de Japón. En el presente trabajo se proporcionan y comentan las tres normativas, referente a las emisiones de los motores diesel de servicio pesado HD.

1.3.1 Normativa de la Comunidad Europea.

En Europa, la adopción de estas normativas inicia en junio de 1985, con el "Compromiso de Luxemburgo" aunque, debido a la falta de requisitos legales, no es sino hasta finales de 1987 cuando la Directiva 88/77/CE_[19] instituye por primera vez las normas de emisiones de gases contaminantes, procedentes de motores diesel destinados a la propulsión de camiones y autobuses.

La evolución de estas normas a través de cambios y modificaciones, a dado como resultado la reglamentación actualmente vigente:

Directiva 91/441/CE_[21] la cual, define las características de homologación de vehículos mediante el ciclo transitorio, partes I y II que se muestran en la figura I.2.

Directiva 88/77/CE_[20] la cual, define las características de homologación de motores mediante un ciclo de 13 modos de operación a régimen estabilizado, que se muestra en la figura I.1.

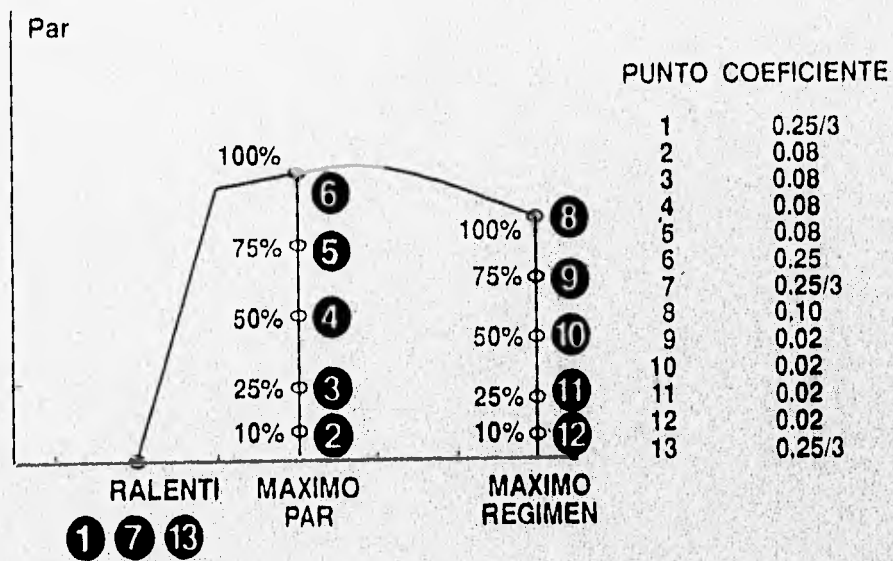


Fig. I.1 Ciclo 13 Modos Para Ensayos en Motor.

Tabla I.1 Normativa de Emisión de Partículas para Ensayos en Motor mediante el Ciclo 13 Modos.

Fecha de Aplicación	Potencias menores de 85 kW	Potencias mayores de 85 kW
1º de enero de 1993	0.63 (g/kW-h)	0.36 (g/kW-h)
1º de enero de 1996	0.30 (g/kW-h)	0.15 (g/kW-h)

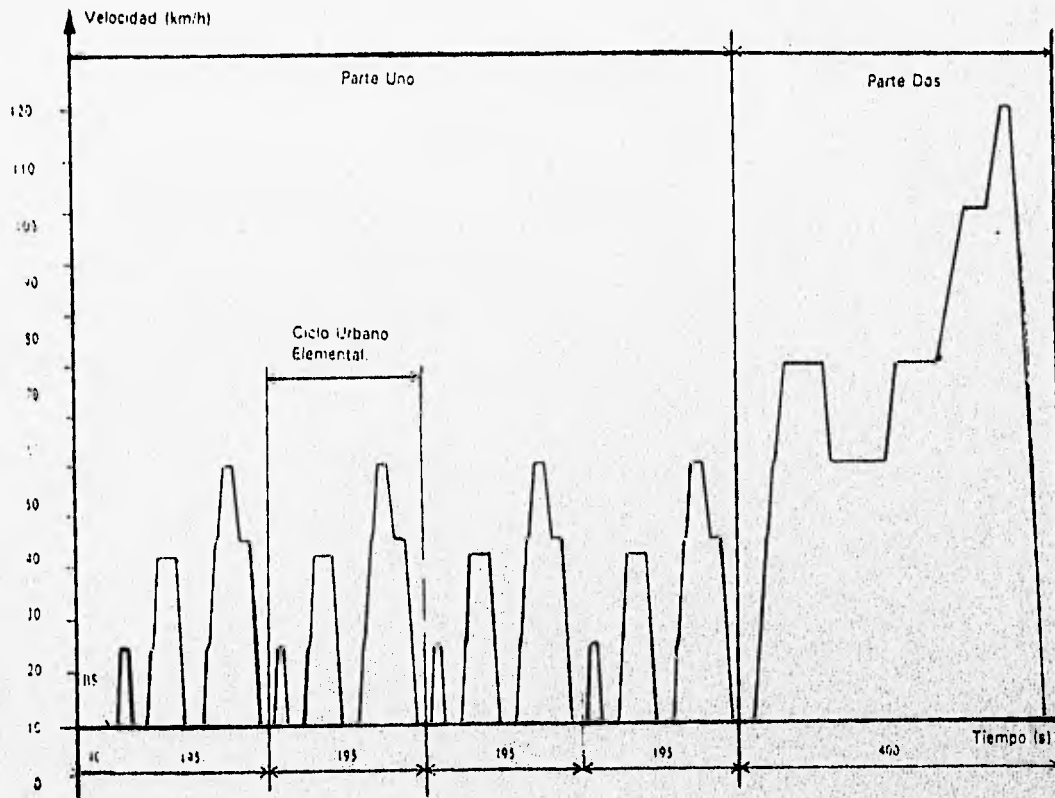
Para la interpretación de que vehículos deben ser sometidos a una u otra reglamentación, se especifican las categorías de interés que deben ser consideradas en la CE:

- Categoría M₁: transporte de personas con capacidad de 8 plazas como máximo además de la del conductor y no exceda de 2840 kg.
- Categoría M₂: transporte de personas con capacidad de más de 8 plazas además de la del conductor y que no exceda de 5 toneladas.
- Categoría M₃: transporte de personas con capacidad de más de 8 plazas además de la del conductor y con un peso superior a las 5 toneladas.
- Categoría N₁: transporte de mercancías, con un peso que no exceda de 3.5 toneladas.
- Categoría N₂: transporte de mercancías, con un peso superior a 3.5 toneladas sin que exceda de 12 toneladas.
- Categoría N₃: transporte de mercancías, con un peso superior a 12 toneladas.

Respecto a las pruebas para vehículos, el ciclo de ensayos transitorio para vehículo toma en cuenta las características de éste y no sólo las del motor. Es aplicable principalmente para vehículos ligeros destinados al transporte de personas. Si su peso no exceda de 2840 kg (categoría M₁) se aplicarán las partes I y II. Si su peso es igual o menor a 3.5 toneladas (categoría M₂), se aplicará la parte I.

Las categorías N₁ y N₂ pueden optar para ser homologadas en banco de rodillos en vez del banco de motor, si su peso no excede de 2840 kg.

A su vez, la categoría M₂ puede optar por el banco de motor. Esta flexibilidad para la homologación de los vehículos se basa en la aplicación de incentivos fiscales y en que, los niveles de emisiones sean inferiores a los previstos en la normativa vigente.



CARACTERÍSTICAS DEL CICLO

PARTE I		PARTE II	
velocidad promedio:	19 km/h	velocidad promedio:	62,6 km/h
tiempo efvo de rodaje:	195 s	tiempo efvo de rodaje :	400 s
distancia recorrida		distancia recorrida:	6,955 km
por ciclo:	1,013 km	máxima velocidad:	120 km/h
por 4 ciclos:	4,052 km	máxima aceleración:	0,833 m/s ²
		máx. deceleración:	-1,389 m/s ²

Fig. 1.2 Ciclo de Manejo Partes Urbana y Extraurbana Directiva 91/441/CE.

Tabla 1.2 Normativa de Emisión de Partículas para Ensayos con Vehículos mediante Ciclo de Manejo.

Fecha de Aplicación	Vehículos de la categoría Correspondiente	Límite
1 ^o de enero de 1993	Principalmente M ₁ y M ₂	0.14 (g/km)

En cuanto a motores que se homologan en banco de motor, son principalmente los motores de servicio pesado que corresponden a las categorías: M₂, M₃, N₂ y N₃ respectivamente.

La masa de partículas que se obtenga en la prueba de ciclo transitorio (en dinamómetro de rodillos) y en banco de motor, se definen en las tablas I.2 y I.1 respectivamente.

1.3.2 Normativa de los Estados Unidos.

En lo que respecta a la política de los Estados Unidos, el ciclo 13 modos para emisiones gaseosas fue desarrollado en los años 60's, al tiempo que se establecieron los estándares para el nivel de humos.

En los años 70's fue desarrollado el ciclo transitorio para evaluar las emisiones y se establecen los factores de vida útil. En esta misma década, se establecieron dos políticas, la de la Environment Protection Agency (EPA) aplicable a la Unión Americana y la de California Air Resources Board aplicable al Estado de California. En los 80's ambas instituciones aplicaron sus estándares particulares que habían definido.

El ciclo de procedimiento de pruebas para motores diesel de servicio pesado HD se realiza en banco de ensayos y es el denominado: Ciclo US Heavy Duty Diesel Transient Test Cycle (US HDDTC), que se muestra en la figura I.3₍₃₁₎.

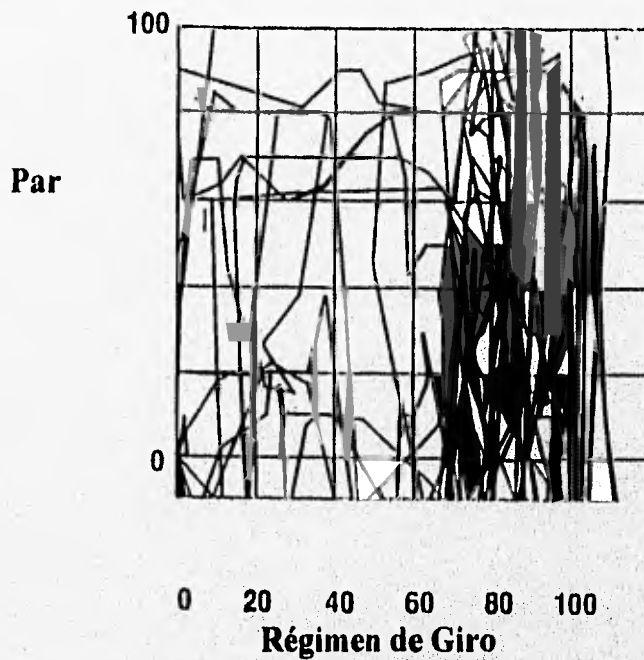


Fig. 1.3 Ciclo Transitorio para Camiones Diesel Servicio Pesado(US HDDTC).

Tabla 1.3 Estándares de la EPA para la Emisión de Camiones de Servicio Pesado (heavy-duty) y Autobuses Urbanos (menor de 8500 lb)⁽³⁷⁾.

Modelo-Año del Motor	HC (g/bhp-h)	NO _x (g/bhp-h)	Partículas (g/bhp-h)
1990	1.3	6.0	0.60
1991	1.3	5.0	0.25
1994	1.3	5.0	0.10
1996 ^a	1.3	5.0	0.05
1998	1.3	4.0	0.10

^a Autobuses Urbanos Nuevos.

La evolución de los estándares de servicio pesado (heavy-duty) y autobuses urbanos nuevos se pueden observar en las tablas I.3. En la figura I.4, además de señalar los límites de emisión de partículas, así como las fechas de su aplicación, se observan los valores "objetivo" que están relacionados con la producción. A ese respecto se toman en cuenta, la variabilidad de unos motores respecto a otros y el deterioro que sufren éstos durante su vida útil.

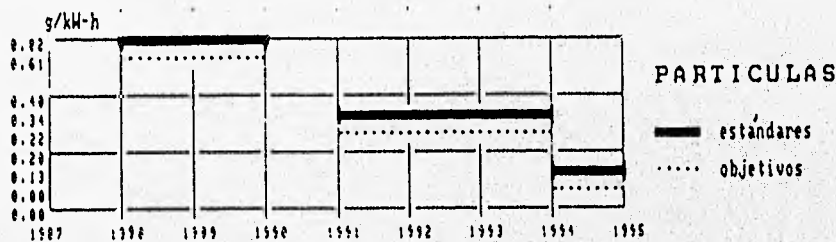


Fig. 1.4 Regulación de Emisiones en los Motores Diesel Según EPA y Desarrollo de Objetivos.

La industria manufacturera de motores diesel de este país ha declarado que, estos motores alcanzarán estos niveles no sólo cuando estén nuevos, sino también durante su vida útil que, son períodos de rodaje de 110 000 millas para motores de servicio ligero-pesado y de 290 000 millas para motores de servicio pesado^[17].

En este sentido se han definido políticas muy concretas como por ejemplo, fijar un límite de deterioro de 0.05 g/km al transcurrir 5 años o 50 000 millas. Aplicable para los años 2004/2007.

Para que se cumplan estas normas la EPA requiere que los combustibles diesel no contengan más del 0.05% de sulfatos en masa con un índice de cetano 40 como límite máximo y un contenido de aromáticos de 35 % en volumen.

En este caso, la puesta a punto de dispositivos de postratamiento (trampas de partículas y catalizadores) será definitiva.

1.3.3 Normativa del Japón.

En Japón hasta hace algunos años no se tenía una regulación sobre las emisiones de partículas provenientes de motores diesel de servicio pesado (Heavy-Duty HD). Sin embargo, se tienen estándares sobre las emisiones de humo aplicadas a vehículos nuevos y en uso, desde 1972.

En los últimos años se ha iniciado la implementación de un ciclo de procedimiento de pruebas para motores de servicio pesados HD, éste es el Ciclo 13 Modos Para Ensayos en Motor a Régimen Estabilizado, que se muestra en la figura 1.4.

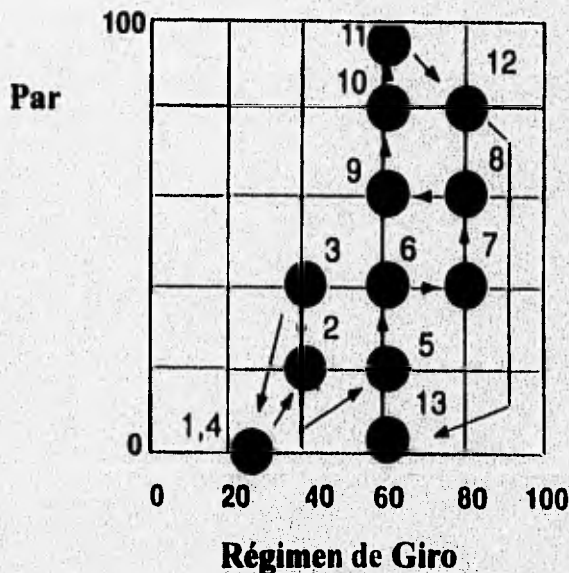


Fig. 1.4 Ciclo Japonés 13 Modos Para Ensayos en Motor [31].

Tabla I.4 Estándares del Japón para la Emisión Partículas de Camiones de Servicio Pesado (Heavy-Duty HD)_[31].

Año	NO _x (g/kW-h)	Partículas (g/kW-h)
1994	6.0	0.7
2000	4.3	0.23

La normativa japonesa sobre emisiones diesel de año 1994 y para el año 2000, en lo que se refiere a camiones de servicio pasado HD, se muestran en la tabla I.4.

1.3.4 Normativa Mexicana

Los límites de la normativa que actualmente está vigente en México, en cuanto a la emisión de partículas diesel, son los mismos que impone la EPA en los Estados Unidos de América. Sin embargo, debido a que las unidades que ya se encuentran en servicio no necesitan homologarse y se tiene poco control sobre sus emisiones, el problema persiste.

Dados los altos niveles de emisiones provenientes de motores diesel que circulan en la Ciudad de México, aunado con las otras fuentes de contaminación, han creado una situación intolerable para la salud humana. Para tener un control sobre las emisiones de los motores diesel, la Secretaria de Desarrollo Social, publicó la norma oficial mexicana NOM-PA-CCAT-007/93, que establece los niveles máximos permisibles **“De la emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas suspendidas totales y opacidad de**

humo, provenientes del escape de motores nuevos, que usan diesel como combustible y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores, con peso bruto vehicular mayor de 3, 857 kilogramos.”

Esta norma de observancia obligatoria para los fabricantes e importadores de los motores que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores nacionales o importados.

Algunas definiciones importantes de la norma se dan a continuación:

Año-Modelo del motor: El período comprendido entre el 1o. de enero del año en curso al 31 de diciembre del mismo año.

Autobús urbano de servicio ligero-pesado y mediano-pesado: El vehículo de transporte pesado para pasajeros con motor diesel de hasta 250 HP y peso bruto vehicular de hasta 33,000 libras (14,969 kilogramos), con capacidad de quince o más pasajeros.

Autobús urbano de servicio extra-pesado: El vehículo de transporte pesado para pasajeros con motor diesel que generalmente excede de 250 HP y con un peso bruto vehicular de más de 33,000 libras (14,969 kilogramos), con capacidad de quince o más pasajeros.

Peso bruto vehicular: El peso real del vehículo expresado en kilogramos, sumado al de su máxima capacidad de carga conforme a las especificaciones del fabricante y al de su tanque de combustible lleno.

Los niveles máximos permisibles de emisiones provenientes del escape de los motores nuevos a que se refiere esta norma, tomando en consideración el año-modelo en que se comercializan, se muestran en la tabla I.5.

Los valores establecidos en la tabla I.5 entrarán en vigor cuando Petróleos Mexicanos esté en condiciones de suministrar en todo el territorio nacional el combustible diesel con las especificaciones establecidas por la EPA, es decir, con un contenido de azufre de 0.05%_[32].

Tabla I.5 Niveles Máximos Permisibles de Emisión de Motores Utilizados en Vehículos con Peso Bruto Vehicular Mayor de 3,857 kg que Usan Diesel como Combustible_[32].

Año-Modelo del Motor	HC g/bhp-h	CO g/bhp-h	NO _x g/bhp-h	Partículas g/bhp-h
1993	1.3	15.5	5.0	0.25
1994-1997				
Autobús urbano extra-pesado	1.3	15.5	5.0	0.07
Autobús urbano mediano-pesado ligero pesado y otros	1.3	15.5	5.0	0.10
1998 en adelante				
Autobús urbano extra-pesado	1.3	15.5	4.0	0.05
Autobús urbano mediano-pesado ligero pesado y otros	1.3	15.5	4.0	0.10

Actualmente, en México no existe ninguna norma correspondiente a emisiones contaminantes provenientes de motores de combustión interna alternativos, por lo que, la norma que se encuentra vigente es la misma que establece la EPA en EUA.

Capítulo II. Definición y Características de las Partículas Diesel

Capítulo II

Definición y Características de las Partículas Diesel.

Una de las principales características de las partículas emitidas por los motores diesel, es su elevada inestabilidad que depende no sólo de las condiciones en que se efectúe la combustión, sino de la fase y composición del combustible, de las condiciones de lubricación y de las trazas de impurezas o aditivos, que también tienen implicaciones considerables.

Su medición en un sistema: **gas-partículas** durante el proceso de escape, no sólo depende de como se haga sino también de donde y cuándo se realice para lograr una correcta e imparcial descripción de su naturaleza.

Por todas estas consideraciones, es necesario conocer la terminología utilizada en este contexto y, consecuentemente las características a que obedecen dichos términos.

II.1 Definiciones.

Se considera **partícula**, en el ámbito de las emisiones contaminantes por motores de combustión interna alternativos, a_[1]:

"Cualquier materia, sólida o líquida, que esté presente en los gases de escape diluidos, en condiciones aproximadamente ambientales o bien, que se hayan recolectado en un filtro especificado tras de haber diluido los gases de escape a una temperatura inferior o igual a 325 K (52 °C) con aire limpio filtrado".

El propósito de realizar el muestreo de partículas a esa temperatura tope y a la cual obedece la definición anterior, es el de aproximarse a las condiciones atmosféricas en las que dichas partículas completan los procesos, físicos y químicos, de su formación.

El concepto de dilución tiene especial importancia por la gran inestabilidad que tienen las partículas respecto a la variabilidad de sus características, a medida que los gases de escape van mezclándose con el aire, difundiendo el calor del escape desde su salida de la cámara de combustión, hasta que alcanzan el equilibrio térmico en la atmósfera.

Por ello, para medir la masa de partículas emitidas por un motor diesel, se requiere de un proceso de dilución, simulando lo que ocurre durante su formación en la atmósfera.

Algunas partículas, como las que se forman sobre una base de nitrógeno o azufre pueden no estar totalmente desarrolladas hasta que los gases estén "fríos".

Una descripción amplia de las partículas diesel, requiere el uso de términos relacionados con su formación y con otras de sus características. Con esta idea, parece adecuado definir los siguientes conceptos:

Agregados, son partículas o grupos de partículas unidas por fuerzas intermoleculares o fuerzas atómicas de cohesión. Son muy estables.

Aglomerados, son dos o más partículas unidas por fuerzas de cohesión relativamente débiles.

Aerosoles, dispersión de partículas microscópicas, sólidas o líquidas en un medio gaseoso, generalmente menores de 50 μm de diámetro.

II.2 Comportamiento Dinámico de las Partículas

Las emisiones gaseosas contaminantes (HC, NO_x, CO y CO₂) se pueden medir con exactitud, directamente en los gases de escape crudos (sin diluir) debido a que, a la temperatura a la que son medidos, las reacciones de formación o descomposición están congeladas, en cambio, las partículas tiene una dinámica de formación totalmente diferente.

Obedeciendo por una parte a la dinámica de formación y por otro, a la separación entre los contaminantes primarios y secundarios, las partículas se han clasificado en **primarias y secundarias**.

Las primarias, son aquellas que resultan de los procesos que ocurren en el motor mismo, es decir, directamente en la combustión.

Las partículas secundarias, son formadas como consecuencia de las interacciones de nucleación, agregación, etc. en la fase gas-vapor o gas-vapor-sólido, en el sistema de escape del motor o, finalmente, en la atmósfera.

Las trayectorias de formación que siguen las partículas diesel pueden ser distintas, desde la composición del combustible hasta los procesos que se dan en el escape y asimismo, las interacciones que existen entre ellas: sedimentación, difusión, evaporación, condensación, crecimiento y colisión, ganancia o pérdida de carga eléctrica en la superficie, reacciones en las fases líquida y sólida, adsorción, procesos fotoquímicos etc., que pueden ocurrir en algunas de ellas en forma simultánea y en otras, en forma secuenciada.

Algunos fragmentos de combustible sólido o líquido, pueden pasar a través del sistema de combustión virtualmente inalterados, o bien, pueden evaporarse y subsecuentemente condensarse como partículas sólidas o líquidas. Asimismo, las cenizas y otros fragmentos no combustibles pueden emitirse como partículas muy finas.

La fase gas-vapor de inicio a la formación de núcleos embriones o partículas precursoras. Estas partículas son muy pequeñas y crecen mediante el proceso de agregación, de un tamaño ($0.01 \mu\text{m}$) otro intermedio ($0.1 \mu\text{m}$)₍₂₎.

A partir de la expulsión de los productos de la combustión, las moléculas que normalmente tienen una forma esferoidal (glóbulos), experimentan un crecimiento de su superficie y se unen mediante un proceso de aglomeración formando cadenas (fig. II.1). Dichas partículas al diluirse en el aire atmosférico, completan su formación.

11.3 Tamaño y Forma de las Partículas.

El tamaño de una partícula es la dimensión más representativa que mejor describe el grado de subdivisión de la partícula misma, si la partícula es esférica, el diámetro puede ser llamado su tamaño. Si la partícula es muy irregular o bien es un aglomerado, se tiene que especificar el diámetro significativo.

Se utilizan diversos métodos para determinar el tamaño promedio de las partículas, desde la media aritmética hasta un manejo estadístico más completo de los datos.

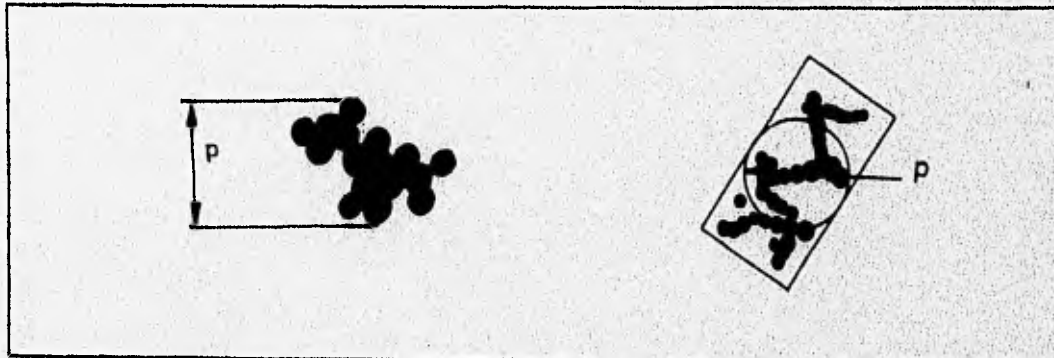


Fig.II.1 Definición del Tamaño de la Partícula.

Un sistema monodisperso está compuesto de partículas del mismo tamaño, mientras que diferentes tamaños de partículas forman sistemas polidispersos.

Lo más común, es un muestreo, es que se tengan sistemas polidispersos y, la descripción de los tamaños debe ser dado en términos estadísticos con distribuciones de número, área, volumen, masa, etc.

En cualquier caso, el tamaño de las partículas diesel se ajusta a distribuciones del tipo logaritmo-logaritmo o logarítmico hiperbólico^[2,22] como se muestra en la figura II.2

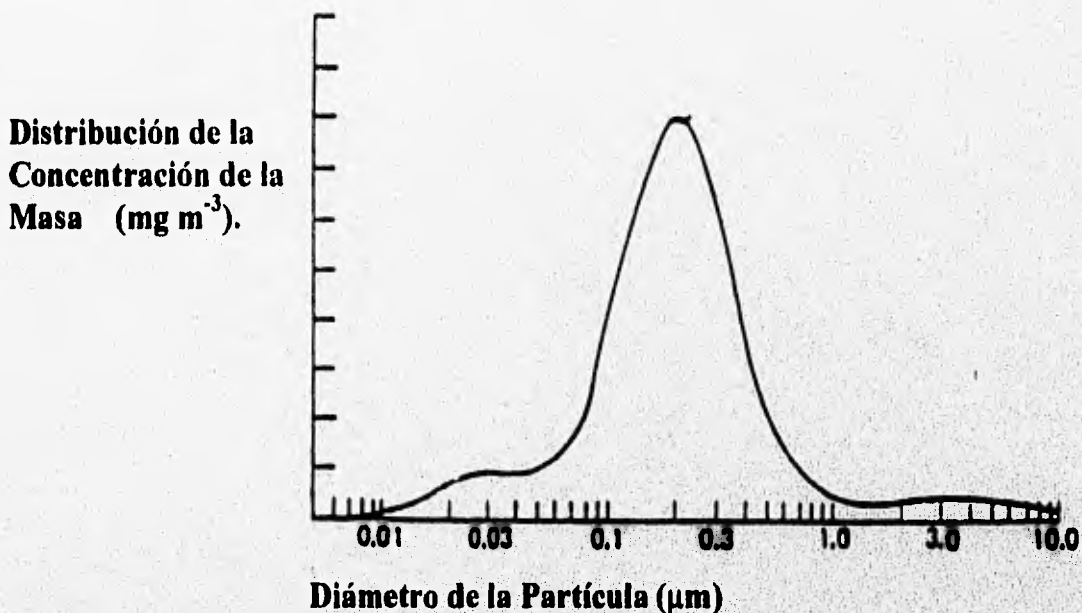


Fig. II.2 Distribución Típica del Tamaño de las Partículas Diesel.

Ensayos experimentales han demostrado que la temperatura en los gases de escape influye significativamente en el tamaño de las cadenas que forman los aglomerados.

Se recolectan menos partículas grandes cuando la temperatura de los gases de escape es alta.

Existen cambios apreciables cuando dicha temperatura desciende alrededor de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el cambio es aún más significativo cuando llega a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Estos cambios son debidos probablemente a la consideración y subsecuente adsorción de los hidrocarburos, que se encuentran en fase gaseosa, sobre los aglomerados o agregados sólidos.

Existen fuerzas interatómicas e intermoleculares que son responsables del crecimiento de las partículas y a su vez, definen el tamaño final de éstas.

La ecuación (2.1) permite calcular el radio promedio de los glóbulos (spherules)₍₉₎:

$$r_{\text{sph}} = \left[\left(\frac{3M}{4A\pi\rho} \right) \exp\left(\frac{4\pi\sigma r_c^2}{3KT} \right) \right]^{1/3} \quad (2.1)$$

donde:

M es el peso molecular de la especie precursora condensable,

A es el número de Avogadro,

ρ es la densidad de la especie,

r_c es el radio de un núcleo crítico,

k es la constante de Boltzmann y

T es la temperatura absoluta.

El tamaño determina mucho del comportamiento óptico y aerodinámico de las partículas, lo cual redunda en posibles técnicas de medida.

El tamaño de las partículas emitidas por un motor diesel oscila en un rango de 0.005 a 30 μm , es decir desde una magnitud molecular hasta magnitudes visibles.

El efecto del tamaño sobre el cuerpo humano es especialmente importante ya que, las partículas finas (menores de 10 μm)₍₂₎ se mantienen en suspensión en el aire atmosférico por largos períodos de tiempo y, su comportamiento aerodinámico facilita su inhalación y deposición en el sistema respiratorio.

A manera de comparar el tamaño de las partículas diesel con otras partículas, la tabla II.1 indica los tamaños de algunas de ellas y los métodos de análisis utilizados, de acuerdo precisamente a su tamaño.

Tabla II.1 Partículas Típicas y Métodos de Análisis de Tamaño.

PARTÍCULA	Rango del tamaño en μm
humo de aceites	0.03-1.0
humo de tabaco	0.01-1.0
niebla de ácido sulfúrico	0.3-3.0
carbón negro	0.01-0.3
polvo en la atmósfera	0.001-20
virus	0.003-0.05
bacterias	0.3-200
aire	30-200

MÉTODOS DE ANÁLISIS	Rango de Utilización en μm
impactadores	0.1-5.0
microscopio electrónico	0.001-20
ultra-centrifugado	0.001-1.0
difracción rayos-x	0.002-0.1
esparcimiento de luz	0.01-10
conductividad eléctrica	1-100
precipitación térmica	0.001-5
visible al ojo	60-30 000

La composición de las partículas que emite un motor diesel depende del tipo de motor, de sus condiciones de funcionamiento y del combustible utilizado. La fig. II.5 corresponde a un promedio de las muestras tomadas en un motor sobrealimentado, de inyección directa potencia media y en un cierto ciclo de utilización.

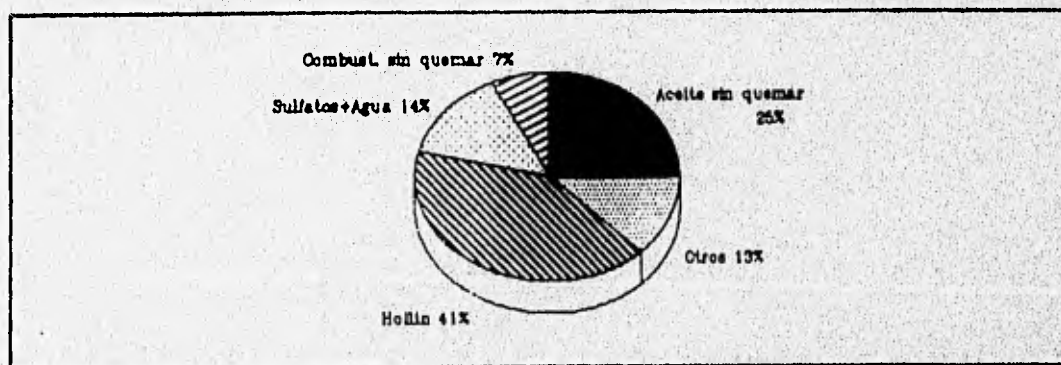


Fig.II.3 Composición Media de las Partículas Emitidas por un Motor Diesel.

II.4 El Hollín.

Se puede observar que el componente mayoritario es el hollín, el cual, propiamente dicho, es carbón con una parte mínima de hidrógeno (aproximadamente el 1% en peso)_[10]. Esta composición corresponde a la fórmula empírica C_8H .

Mucha gente ha utilizado las palabras "carbón" y "hollín" para describir un amplio rango de materiales procedentes de la combustión de combustibles fósiles, sin embargo, éstos contienen además, considerables cantidades de hidrógeno y otros elementos y compuestos.

La fuente del carbón, base del hollín, es el mismo combustible y, en mínima parte, el aceite lubricante.

Secuencias fotográficas, tomadas con cámara de alta velocidad_[6] han demostrado que el hollín se presenta en los bordes del chorro de combustible antes de iniciarse la combustión, por lo que, algunos investigadores estiman que la pirólisis (descomposición química por el calor) es el mecanismo que lo genera.

La combustión de las partículas de hollín participa notablemente en el calor liberado durante la combustión puesto que, las nubes de partículas sólidas tienen una muy alta emisividad comparada con un sistema gaseoso puro.

La concentración de hollín en el cilindro durante la combustión, medida por medios ópticos_[6,33], es considerablemente más alta que la que se observa más tarde en el escape. Se infiere entonces que, se oxida en su mayor parte durante el proceso y sólo una parte de éste, es el que aparece como componente mayoritario en las partículas diesel.

Existen otras formas carbonosas (cenósfera y alquitrán) que son formadas también por pirólisis_[2], sus características son distintas a las del

hollín, sin embargo, por las cantidades formadas, son de mucho menor importancia que éste último.

Las micrografías tomadas a las partículas de hollín permiten observar una concentración laminar, similar a la microestructura perlítica que representan algunos materiales (aceros al carbón por ejemplo) sólo que éstas, en un arreglo esferoidal.



Fig. II.4 Esquema de la Microestructura de una Partícula de Hollín.

Los átomos de carbón se unen en un arreglo hexagonal formando planos, y éstos plaquetas. Dichas plaquetas se arreglan en forma de laminas y éstas a su vez, cristales. De 2 a 5 plaquetas por cristal y se agrupan en cantidades del orden de 10^3 cristales por glóbulo.

Los glóbulos tienen un tamaño de 10 a 50 μm de diámetro, se fusionan y forman partículas. Una sola partícula contiene de 10^5 a 10^6 átomos de carbón^[3].

Los cristales acomodan sus planos más o menos paralelos a la superficie de las partículas y la separación entre ellos (espesor de la plaqueta) es ligeramente mayor que la del grafito.

Es necesario analizar y conocer las características de hollín a fin de, entre otras cosas, diseñar adecuadamente los sistemas de postratamiento, en particular, la autorregeneración de los filtros.

El hollín se quema instantáneamente a una temperatura de 550 °C, por debajo de este valor (500 °C por ejemplo) también puede quemarse pero, de manera incompleta y expandiéndose por un cierto tiempo a dicha temperatura.

Cuidadosas observaciones de los cambios de estructura, durante su oxidación, han revelado tres etapas: a) oxidación de las especies absorbidas como la SOF (Fracción Orgánica Soluble), b) crecimiento de los cristales y, c) formación de partículas finas al deshacerse los cristales de la capa exterior_[34].

Cuando el hollín, procedente del motor diesel se oxida en aire, se forma una estructura porosa que libera la SOF absorbida por las partículas. Esto se confirma por el crecimiento de cristales en dirección de las capas de planos, donde la combustión ha sido incompleta, sin embargo, estas zonas presentan porciones onduladas que indican una relativa baja cristalinidad (desorientación de dichos cristales).

II.5 Fracción Soluble Orgánica.

Para su análisis, a las partículas se les separa en dos partes o fracciones:

La Fracción Soluble Orgánica (soluble organic fraction, SOF) y la Fracción Orgánica Insoluble (insoluble organic fraction, IOF).

Esta última (IOF) está representada principalmente por el hollín la cual, frecuentemente se le denomina material no extractable o material sólido.

La parte denominada SOF, reviste una gran importancia debido a que contiene compuestos que se presumen, son peligrosos para la salud (hidrocarburos poliaromáticos) y ha recibido mucha atención en los últimos años.

Esta fracción se determina por medio de la técnica Soxhlet, la cual es la parte esencial del presente trabajo, que consiste en disolver el material de las

partículas en cloruro de metileno durante 9 horas aproximadamente, el capítulo IV del presente trabajo explica ampliamente en que consiste.

Como ya se ha mencionado, la composición de las partículas puede variar y por tanto, también la SOF. Una distribución a grandes rasgos de dicha composición, tanto en partículas provenientes de motores de inyección directa como de inyección indirecta^[4], la constituyen hidrocarburos derivados del combustible no quemado, del aceite lubricante y de componentes térmicamente sintetizados.

Un esquema muy general de la composición de las partículas atendiendo a las fracciones orgánicas soluble e insoluble se muestra en la fig.II.5.

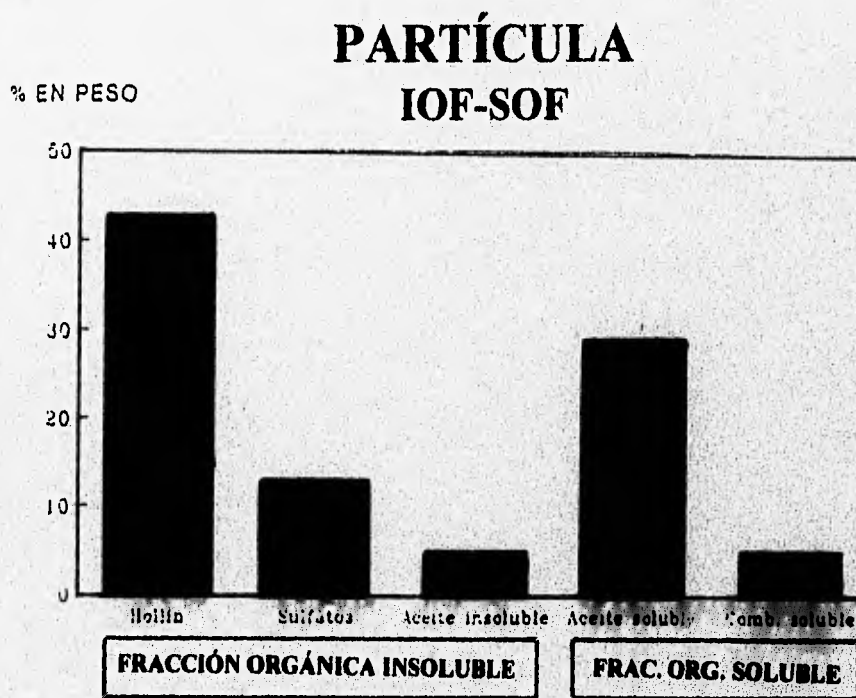


Fig.II.5 Composición Aproximada de la Fracción Soluble e Insoluble que Conforman a una Partícula Diesel Característica.

A diferencia del hollín, la naturaleza y mecanismos de formación de la fracción orgánica soluble, se conoce muy escasamente por ahora.

El peso molecular promedio del material extractable está en el rango de 360 a 400 para ciertas condiciones de operación y tipo de motor. El del aceite lubricante, es de aproximadamente 443 cuando es de recién elaboración y 489 cuando ya ha estado mucho tiempo almacenado. Respecto al combustible, su peso molecular es aproximadamente 199 luego como podrá observarse que el peso molecular de la SOF indica una composición entre aceite y combustible, predominando el primero^[3].

Técnicas de análisis utilizando trazas radioactivas, han permitido conocer, también aproximadamente la proporción con que contribuye el aceite de lubricación y el combustible para la formación de la SOF, sin embargo, se insiste, no es una proporción constante sino dependiente de multitud de factores.

La fracción soluble es significativamente dependiente del dosado y de las propiedades del combustible, ensayos experimentales han mostrado que a dosados pobres, la formación de SOF se incrementa debido a que se incrementa la descomposición de las fracciones pesadas y, cuando los dosados son ricos (por encima de 0.6), no solo se incrementa la formación de SOF sino también la fracción sólida (hollín).

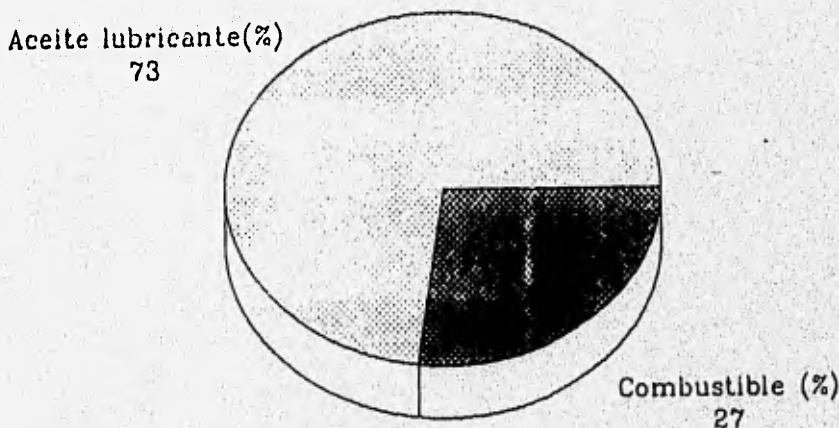


Fig. II.6 Procedencia Aproximada de la Fracción Orgánica Soluble.

Los hidrocarburos con alto peso molecular en el combustible afectan la generación de SOF en el rango en que, la formación de hollín es poco significativa. Esto puede ser atribuible a que son poco propensos a una descomposición térmica a bajas temperaturas y son recogidos como partículas durante el muestreo.

Se puede inferir que la imperfección de la mezcla, en diferentes zonas de la cámara de combustión, está sujeta a diferentes niveles de temperatura y ésto, es una de las causas principales de formación de SOF.

Aunque compuestos aromáticos pueden tener un gran potencial para formar SOF y materia carbonosa (más que las parafinas saturadas) el contenido de hidrocarburos aromáticos en el combustible es sólo una pequeña contribución a la formación de la SOF, sin embargo, es de un efecto significativo sobre los hidrocarburos no quemados.

Utilizando equipos como cromatografos de gas y espectrómetros de masas, se ha observado que la SOF consiste también de nitrógeno y especies no identificadas debido a la combustión.

Una vez que se ha extraído la fracción soluble de las partículas con diclorometano, ésta se le separa en ácidos orgánicos, bases orgánicas y compuestos neutrales. La fracción orgánica es separada o subfraccionada en parafinas, aromáticos y fracciones polares moderadas y altamente polares.

La suma de las fracciones polares, hidrocarburos aromáticos y de los hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrurados (NO_2 -PAHs), que se forman mediante las reacciones de poscombustión entre los PAHs y los óxidos de nitrógeno, constituyen la materia de la SOF donde se detecta el 90% de la actividad de mutación genética.

II.6 Sulfatos y Agua.

De la fig. II.3 se puede observar que, una fracción de partículas está compuesta de sulfatos y agua (21% de la materia insoluble y 13% del total de la partícula, aproximadamente).

La fuente principal de esta porción es el combustible. En cualquier sistema de combustión, donde esté presente azufre o compuestos de azufre, el producto predominante es el dióxido de azufre (SO_2)_[10].

No se conoce el mecanismo mediante el cual el azufre se oxida sin embargo, cuando se quema el combustible, el azufre también se transforma en SO_2 que se su forma más estable termodinámicamente a elevadas temperaturas. Por el contrario, el SO_3 es más estable a bajas temperaturas y, en las llamas frías, el SO_2 puede convertirse a SO_3 pero dichas llamas se apagan rápidamente.

El motor diesel, más del 95 por ciento del azufre contenido en el combustible se convierte en dióxido de azufre y el resto sale como trióxido de azufre (SO_3), niebla de ácido sulfúrico o alguna otra forma de óxido.

Por la rapidez de reacción sólo una parte de dióxido de azufre se transforma en trióxido y el resto sale como SO_2 congelado; por ello, sólo una pequeña parte del azufre puede ser convertido mediante hidrólisis en ácido sulfúrico, en gotas o partículas.

El SO_2 e presencia de oxígeno reacciona y se transforma lentamente en SO_3 , cuando es expuesto a la radiación solar. El dióxido de azufre también juega un papel muy importante en la formación fotoquímica de aerosoles en la contaminación del aire.

Algunos investigadores han reportado que cerca del 2% del azufre contenido en el combustible se convierte en SO_3 y es recolectado como H_2SO_4 en el filtro de la prueba. Otros más, indican la presencia de H_2SO_4 en

porcentajes de 2 a 3% e inclusive, en ciclos transitorios en frío, el rango es de 2 a 5.2%^[7].

La niebla de ácido sulfúrico, recolectada por el filtro de la prueba, actúa como un agente desecador absorbiendo el vapor de agua e hidrocarburos de los gases de escape diluidos.

El ácido sulfúrico es higroscópico por naturaleza y, precisamente por esta situación, se requiere que los filtros utilizados en la recolección de partículas sean hidrófobos, además de que se les somete a una climatización con humedad controlada, antes y después de la prueba.

Los fabricantes de motores han impuesto como condición para alcanzar los estándares establecidos por la normativa de emisiones, el regular el contenido de azufre en el combustible.

Se tiene conocimiento de que, será necesario utilizar uno o más dispositivos de postratamiento de los gases de escape para alcanzarlos niveles mínimos de emisiones en los próximos años, sin embargo, al utilizar catalizadores en el sistema de escape (principalmente para terminar de oxidar hidrocarburos y aceite lubricante no quemados) y un combustible con alto contenido de azufre, la conversión de SO_3 a H_2SO_4 es igual o mayor que la reducción de la masa de hidrocarburos.

El porcentaje de sulfatos y agua asociada, presente en las partículas, se incrementará en proporción inversa a la reducción de otras fracciones, mientras no se reduzca el contenido de azufre en el combustible.

Mucho del conocimiento y comprensión del comportamiento de estos compuestos se obtiene mediante el estudio de sus estructuras mostradas en la tabla II.2.

De las estructuras mostradas en la tabla anterior, la que reviste mayor importancia es la del ácido sulfúrico ya que, es este compuesto el que se detecta en la composición de las partículas.

Se puede mencionar, en términos generales que, los átomos de oxígeno se agrupan alrededor de un átomo central, mediante enlaces covalentes formando con él un conjunto, que en solución, constituye el anión.

El sulfato es un éster del ácido sulfúrico, siendo éstos generalmente sólidos cristalizados y a menudo hidratados.

II.7 Otros Componentes.

Existen otros componentes, distintos de los que ya se han mencionado y que, a la vez que se incluyen como parte de las partículas recolectadas o que salen a la atmósfera, también participan en la formación de ellas.

Tabla II.2 Estructura de Algunos Compuestos de Azufre.

COMPUESTO	ESTRUCTURA
MONOXIDO DE AZUFRE	$S=O$
DIOXIDO DE AZUFRE	
TRIOXIDO DE AZUFRE	
SULFATOS (ACIDO SULFURICO)	<p style="text-align: center;">anión sulfato</p>

Como ejemplo, se pueden mencionar las cenizas que resultan de compuestos orgánicos e inorgánicos. Algunas de ellas, se forman desde los

crudos que son refinados y constituyen la mayoría de las trazas metálicas contaminantes.

El aceite lubricante, así como los aditivos que son tratados el mismo aceite como el combustible para mejorar sus prestaciones, también influyen en la formación de estas fracciones.

Los aditivos que se utilizan para mejorar el número de cetano o la ignición, para inhibir la corrosión, para suprimir el humo, etc, son compuestos orgánicos y orgánico-metálicos incluyendo algunos con nitrógeno o azufre.

El azufre, además de los sulfatos formados, puede estar combinado químicamente con el carbón, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno formando una amplia variedad de compuestos.

El nitrógeno, de forma análoga al azufre, está ligado al combustible y contribuye no sólo a la emisión de NO_x sino también como una fuente de emisión de partículas (nitratos y sulfatos).

Las trazas metálicas no sólo son peligrosas para la salud, sino que pueden actuar como catalizadores en los diferentes procesos de formación de partículas.

El Aluminio , Calcio, Hierro, Magnesio, Níquel, Sodio, Silicio, y Vanadio se pueden encontrar en una proporción de 0.01 a 0.05% de las cenizas mientras que, Estaño, Potasio, Manganeso, Cromo, Cobalto, Plata, Litio, Estroncio, Titanio, Bismuto, Cadmio y Molibdeno se encuentran en cantidades de 0.001 a 0.01%_[2].

Actualmente, se están utilizando algunos aditivos como los óxidos de Manganeso para disminuir la temperatura de regeneración en las trampas de partículas_[35], sin embargo éste y otros elementos (trazas metálicas) salen a la atmósfera constituyendo parte de las partículas formadas (en cantidades mayores si no hay postratamiento de los gases de escape) y tienen algún grado de toxicidad o bien, no se eliminan fácilmente del cuerpo humano.

II.8 Efectos Fisiológicos.

El punto de contacto entre el hombre y las partículas diesel están en el medio ambiente, después de los procesos de mezcla y dilución conocidos. No sólo afectan al cuerpo humano mediante una multitud de vías, sino que también alcanza a los animales y plantas que constituyen su alimento.

El efecto de la materia de las partículas que son inhaladas y depositadas en el sistema respiratorio, depende de su interacción con el tejido pulmonar, los mecanismos biológicos de defensa y la transportación y retención del material dentro del cuerpo humano.

El gas irritante puede ser absorbido sobre la superficie de la partícula que viene a tener contacto con la superficie de los tejidos del sistema respiratorio. La concentración de gas en el punto de contacto es tan grande como si estuviese el gas solo.

Se pretende adoptar un control muy estricto de emisiones (gases y partículas) no sólo por el riesgo de cáncer, sino por el amplio rango de enfermedades respiratorias que se pueden evitar y el deterioro ambiental correspondiente.

Las emisiones de los motores diesel han sido, desde los últimos 15 años, objeto de un considerable número de estudios sobre animales y en menor medida sobre hombres a fin de conocer su grado de peligrosidad.

El enfoque epidemiológico sobre las partículas distorsiona la idea de que en ausencia de éstas, desaparece todo riesgo de peligrosidad, sin embargo, los hidrocarburos policíclicos pueden estar presentes en forma de vapores, gases y otros productos de condensación que, no solamente son emitidos por los motores diesel.

El profesor Festy, del laboratorio de higiene de París, en su reporte más reciente ha indicado que:

Los bioensayos a corto plazo in vitro y en vivo, realizados con extractos de partículas diesel y expuestos sobre bacterias o células de mamíferos en cultivo, revela una actividad genética mutante y un efecto cancerígeno sobre la piel de ratones.

Los estudios directos sobre el hombre son difíciles de interpretar debido a que existen otras muchas causas potenciales de cáncer como el alcohol, tabaco, comida, riesgos profesionales o particulares, medicamentos y radiaciones de tratamientos médicos.

En 1989, CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) clasificó las emisiones diesel en el grupo 2A de los cancerígenos potenciales, admitiendo que las pruebas cancerígenas no son determinantes sobre los hombres pero sí suficientes sobre los animales, debido a los productos de condensación y no por las emisiones totales.

El profesor Bruce Ames de la Universidad de California ha hecho estudios de la influencia que tienen las partículas diesel en la actividad de mutación genética, aunque sólo se basa en comparaciones sin demostración. Si las partículas muestran actividad positiva sobre una bacteria-salmonela, se infiere que también tendrá efecto cancerígeno en seres humanos (silogismo sin demostración). Por su puesto, hay mucha controversia en el tema y sobre todo, los fabricantes de motores diesel se niegan a aceptar el carácter cancerígeno de las partículas.

La prueba Ames consiste en la extracción de hidrocarburos de las partículas con diclorometano y someter a una bacteria-salmonela a este soluto (SOF). Dicha bacteria a dado muestras de una respuesta de alta mutación genética, sin embargo, investigaciones más amplias han indicado que el uso de otros solventes, comúnmente usados en este tipo de trabajos para extraer el material de mutación genética, es muy limitado. Esto infiere que el diclorometano es mucho más potente que los fluidos naturales del pulmón humano^[16].

Una vez que se extraído la SOF de la partículas, se le fracciona mediante solventes en ácidos orgánicos, bases orgánicas y compuestos naturales. Los bioensayos en esas tres fracciones muestran que la fracción orgánica neutral se compone de parafinas y aromáticos que son moderadamente y altamente polares. Estas fracciones polares juntas suman el 90% de la mutación genética y solamente el 30% de la masa.

Estudios comparativos, exponiendo a la **SALMONELLA TYPHIMURIUM** con y sin deficiencia-nitrorreductiva (NR), presenta una reducción de la actividad mutante de ese organismo con NR, sugiriendo entonces que los hidrocarburos policíclicos aromáticos nitrurados (NO₂-PAHs) contribuyen a esta actividad de mutación.

Los NO₂-PAHs son principalmente producidos por la unión de la estructura de los PAH con el óxido de nitrógeno, originados en la reacciones de postcombustión.

En un esfuerzo por cuantificar el riesgo de cáncer asociado con los motores diesel se ha desarrollado un modelo de cálculo:

$$\text{RIESGO}_{\text{relativo de cáncer pulmonar}} = 1 + (r \times C \times D)$$

donde **C** es la concentración de partículas en el ambiente, **D** es la duración de la exposición de las emisiones diesel (medida en años) y **r** es el parámetro que debería estimarse de una evidencia epidemiológica y de laboratorio. El autor del modelo^[36] ha estimado el valor de **r** en un rango de -0.00025 a 0.0005.

Respecto al azufre, elevados niveles de SO₂ coexistiendo con las partículas contaminantes, han sido asociados repetidas veces con enfermedades respiratorias y tasas de mortalidad.

Hay claras evidencias en la literatura epidemiológica que indican que, las partículas agravan las enfermedades relacionadas con bronquitis, padecimientos cardiovasculares y enfisema pulmonar.

El metabolismo y mecanismos de eliminación del cuerpo humano juegan un papel muy importante en este tema. Fracciones de las partículas son compuestos metálicos que no son fácilmente desalojados del cuerpo.

Estudios realizados sobre la asimilación, retención y expulsión del manganeso, utilizado en aditivos para el combustible, señalan que, pequeñas partículas pueden ser depositadas en la zona alveolar y pueden ser disueltas en la sangre. Las partículas grandes pueden ser limpiadas por la acción de la mucosa del sistema respiratorio y tragadas, teniendo una recepción gastrointestinal. Las formas en que son desalojadas son casi exclusivamente mediante las heces.

El manganeso es excretado con el flujo biliar dentro de los intestinos, donde parte es reabsorbido por la circulación enterohepática.

La excreción urinaria del manganeso inorgánico es del orden de 1.3% y mediante la excreción dérmica (sudor), aproximadamente un 2.3% de lo absorbido durante el día, cerca de 100 μg asumiendo que se suda un volumen de 2 litros por día.

Capítulo III

Técnicas de Muestreo de las Partículas Diesel.

El método utilizado para medir las partículas que son emitidas por los motores Diesel, trata de reproducir las condiciones en que éstas son expulsadas a la atmósfera. Dicho procedimiento se realiza con aire que previamente se a filtrado y desecado. De esta forma, se toman en cuenta los efectos dinámicos que sufren las partículas en su trayecto desde el cilindro hasta la atmósfera. Una vez que dichas partículas son recolectadas, se les puede analizar mediante microscopía electrónica, cromatografía, espectrometría y otras técnicas, a fin de obtener información de su comportamiento físico y químico.

III.1 Túnel de Dilución.

Las dimensiones de un túnel de dilución no son fijas, existen tantos diseños como necesidades se tengan de diluir y muestrear los gases de escape de un motor dado. La figura III.1 muestra las dimensiones de 2 túneles de un mismo modelo, de la firma Pierburg.

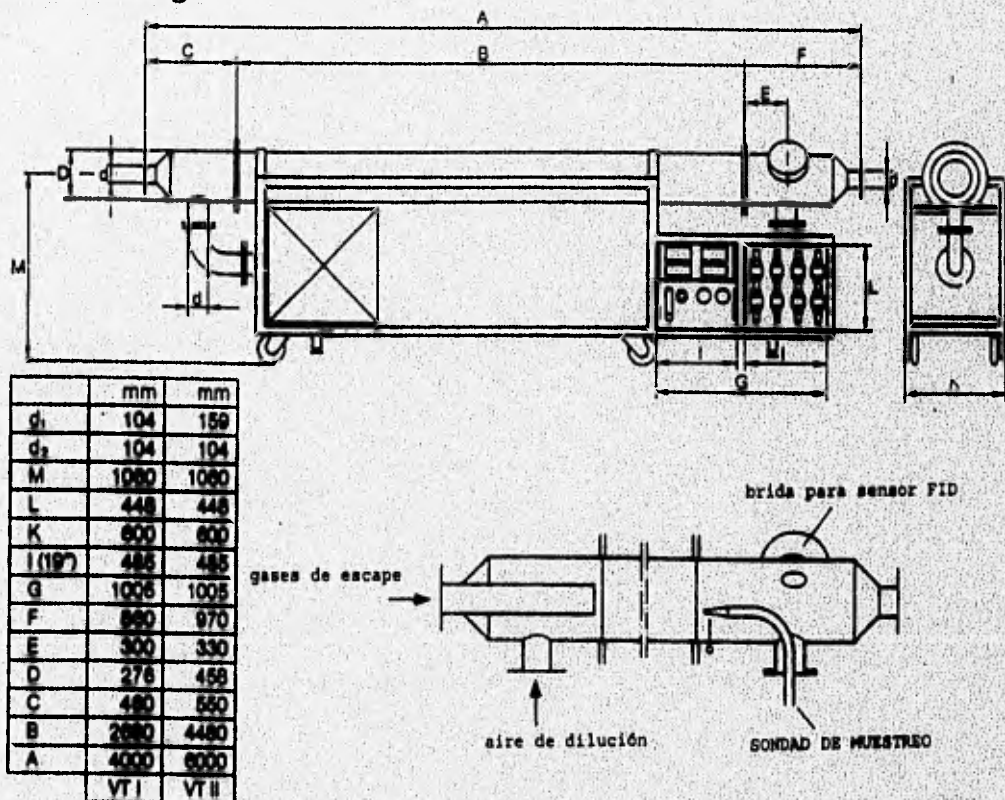


Fig. III.1 Túnel de Dilución Cuyas Dimensiones Corresponden al Utilizado por la EPA (VT-I).

Al usar un túnel de dilución se puede controlar, entre otros factores: la temperatura de muestreo (que no debe ser mayor de 52 °C), la humedad relativa y la tasa de dilución (τ), la cual se define como^[2,23]:

$$\tau = \text{gasto de gases diluidos/gasto de gases crudos } (m_{gd}/m_{gc})$$

o bien,

$$\tau = \text{caudal de gases diluidos/caudal de gases crudos } (q_{gd}/q_{gc})$$

Otro parámetro de interés en este punto, es el llamado "Split Ratio" que viene a ser la relación entre la fracción de los gases de escape que se diluye y el gasto total de éstos:

$$r_{gc} = m_{gc}/M_{gc}$$

Principios de Operación.

De acuerdo al tamaño del motor, se conduce hacia el túnel el caudal íntegro de los gases de escape o una fracción de este. Ya en su interior, se mezcla con aire limpio y fresco el cual es suministrado y medido por un soplador.

El lapso de tiempo que se requiere para que se diluya la muestra, desde el punto de inyección hasta el punto de filtrado, depende del caudal de gases, la longitud del túnel.

Ese tiempo de residencia, permite que se desarrollen los procesos físicos y químicos mediante los cuales las partículas crecen, se aglomeran y se completan las reacciones entre las fases.

El túnel debe calibrarse para asegurar una medida fiable. Una vez calibrado, el flujo puede variarse usando válvulas calibradas y medidores de gases secos.

y cuyos caudales respectivos son,

$$q_a + q_e = q_s + q_d \quad (3.2)$$

donde los subíndices indican:

- a aire de dilución
- e gases de escape crudos
- s muestra de gases diluidos
- d gases diluidos no muestreados.

El caudal q_s se conoce mediante el medidor de flujo del sistema de muestreo, q_d midiéndolos gases diluidos no muestreados y q_a mediante un orificio calibrado u otro dispositivo. De esta manera, q_e puede determinarse con:

$$q_e = q_s + q_d - q_a \quad (3.3)$$

Los gases que constituyen la muestra, se filtran para recolectar las partículas. Dichos filtros pueden clasificarse en 2 principales tipos: de fibra y de membrana.

Los de fibra, pueden recolectar un amplio rango de tamaño de partículas y provocan bajas caídas de presión. Sin embargo, las partículas se incrustan profundamente y no son fácilmente accesibles al microscopio.

Las membranas están hechas normalmente de fluorocarbonato, con un tamaño de poro muy regular, recolectan partículas de un cierto tamaño dependiendo de diámetro de dicho poro. Originan una relativamente elevada caída de presión.

El tamaño de los filtros puede variar, siendo común el de 47 mm de diámetro. Dichos filtros deben acondicionarse en una cámara de humedad controlada, antes y después de la recolección de partículas para ser pesados y así, con la diferencia, se obtiene la masa de partículas de la muestra (m_p).

La emisión total de partículas (M_p) se calcula a partir de la masa diferencial de partículas (m_p) y extrapolando linealmente la fracción muestreada. La secuencia, para determinar la emisión de partículas se muestra a continuación:

En caso de que el túnel opere con dilución parcial,

- se toma la masa de partículas recolectada con referencia a la fracción de gases muestreada,

$$m_p/q_s$$

- este resultado se extrapola a la masa que se recolectaría en todo el caudal diluido,

$$m_0 = (m_p/q_s)(q_s + q_d)$$

- análogamente al primer paso, se toma esta masa con respecto a la fracción de gases de escape del motor,

$$m_0/q_e$$

- y se multiplica por el caudal total de gases de escape del motor

$$M_p = (m_0/q_e) Q_e$$

- donde q_e se determina mediante (6.3) y Q_e por:

$$Q_e = (\dot{m}_{com} + \dot{m}_{aire}) / \rho_{gas.esc.} \quad (3.4)$$

Esto es:

$$\dot{M}_p = \dot{m}_p [Q_e(q_s + q_d)/(q_e q_s)] \quad (6.5)$$

En caso de que se diluya el total de los gases de escape,

$Q_e = q_e$ por tanto, (6.5) se reduce a:

$$\dot{M}_p = (\dot{m}_p/q_s)(q_s + q_d) \quad (3.6)$$

Existe otro método para calcular indirectamente el caudal de gases de escape que se diluye; mediante gases trazadores como los NO_x o el CO_2 que prácticamente están "congelados" en las condiciones que salen por el escape del motor.

Se mide la concentración de alguna de estas especies tanto en el escape como en el túnel de dilución (propiedades intensivas) y a partir de estos datos, se puede determinar la fracción de gases de escape que se diluye:

$$q_e = [(\text{NO}_x)_{\text{tun}} / (\text{NO}_x)_{\text{esc}}](q_d + q_s) \quad (3.7)$$

III.2 Minitúnel de Dilución.

El minitúnel de dilución puede considerarse como un caso particular de túnel de dilución, trabajando siempre con dilución parcial y con unas dimensiones más reducidas (y por tanto con menor coste), que lo invalidan para homologación aunque no para trabajos de investigación y desarrollo. Encuentran la dificultad de encontrar un *split ratio* independiente de las condiciones de funcionamiento del motor. Esto se puede conseguir si, previamente a la extracción, se canaliza el gas de escape por muchos tubos delgados en los que se controla la presión, algunos investigadores aseguran haber encontrado con este sistema diferencias menores del 5% respecto a las medidas realizadas con el túnel de dilución de flujo total.

Principio de operación.

Existen diferentes diseños de minitúneles de dilución y por tanto, algunas

características pueden variar de un modelo a otro (dimensiones, control de la tasa de dilución, acondicionamiento de la muestra, etc.). Sin embargo, el principio básico de operación es común.

El equipo que se describe está representado por el esquema de la figura III.3 en el cual, el ventilador aspira simultáneamente una fracción de los gases de escape (a través de la línea de muestreo) y el aire para diluirlos.

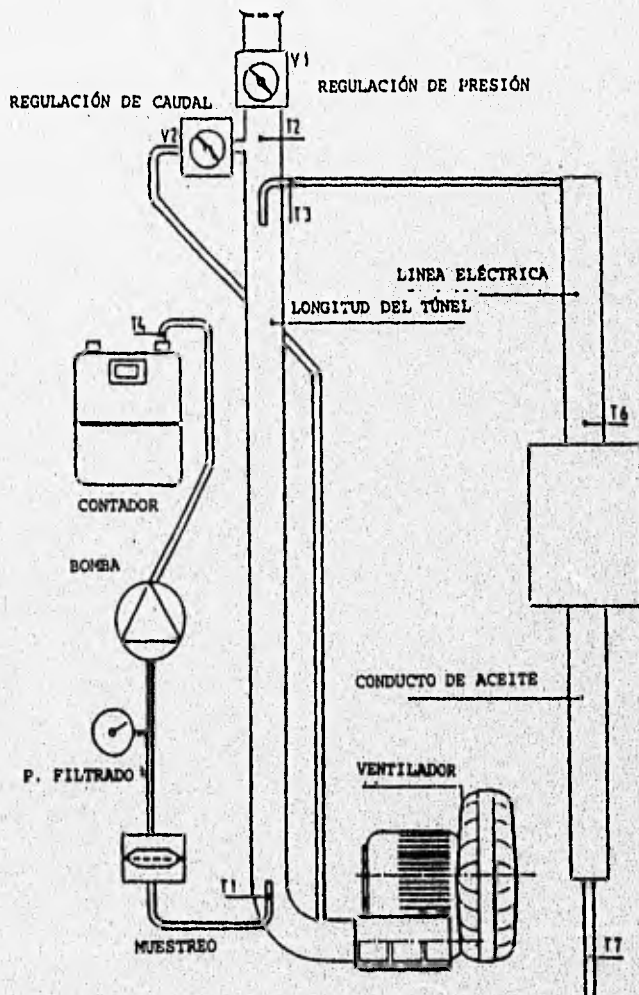


Fig. III. Esquema de un Minitúnel de Dilución.

El aire es suministrado por un soplante y la válvula (V_1) ajusta a la tasa de dilución para obtener una temperatura de filtrado $T_1 = 50^\circ\text{C}$. Además, para

garantizar que dicha temperatura se mantiene en el rango adecuado, se cuenta con una calefacción eléctrica para evitar todo riesgo de condensación de agua dentro del portafiltras o sobre los filtros.

Una bomba de vacío aspira una fracción de los gases diluidos a través de 2 filtros que se colocan en serie sin hacer contacto entre ellos, mediante un contador volumétrico se puede preseleccionar el volumen muestreado.

La forma de calcular la masa de partículas emitida, es la misma que se ha descrito para túneles de dilución parcial.

III.3 Sonda de Muestreo.

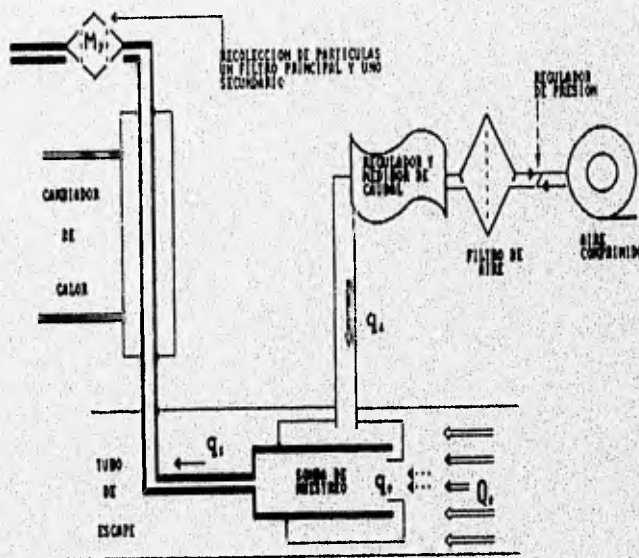


Fig. III.4 Esquema de la Operación de una Sonda de Muestreo.

La figura III.4 muestra un esquema de la sonda de muestreo utilizada en los ensayos experimentales para capturar las partículas en los filtros colocados en dicho sistema y para posteriormente analizarlas.

Dicho sistema permite succionar y diluir simultáneamente una fracción de los gases de escape. El mezclado se inicia propiamente en la zona de muestreo que se evita trasladarla hasta un túnel o minitúnel de dilución. Esta característica constituye la principal peculiaridad de la sonda.

El gas de dilución proviene de un depósito de aire comprimido, aguas arriba de la boquilla que toma la muestra, y su caudal se ajusta manualmente de manera que se puede elegir una tasa de dilución, adecuada al punto de funcionamiento del motor o de la duración del muestreo.

La temperatura a la que se realiza el filtrado ($T_{fil} \leq 52 \text{ }^\circ\text{C}$) se mide con un termopar situado en el portafiltros. Dicha temperatura, puede ser controlada mediante la tasa de dilución, o mediante un cambiador de calor aire-gas que se localiza aguas arriba de la toma de muestras.

Las partes que componen este equipo son de funcionamiento sencillo y consecuentemente, el sistema de control no requiere ser muy complejo:

1.- Sonda.

Está compuesta por una parte del sistema neumático que comprende, desde la boquilla de la sonda hasta el portafiltros.

2.- Armario móvil.

En él se ubica la otra parte del circuito neumático y la unidad de cálculo para la gestión de los captadores y accionadores, así como el enlace para la unidad de control.

3.- Unidad de Control.

Constituye el medio para el diálogo entre el operario y el equipo. Mantiene el control de la bomba de vacío, el reglaje de los caudales consigna, la tasa de dilución y la secuencia de muestreo.

Un poco antes de iniciar cada ensayo se eligen los valores consigna de: la tasa de dilución (τ), el caudal del aire de dilución (q_1) y el caudal de gases diluidos (q_2), los cuales están relacionados entre sí mediante, $\tau = q_2/(q_2-q_1)$ como se ha indicado en el apartado III.1.

Una vez iniciado el ensayo, la unidad de control muestra la evolución de la presión y temperatura de filtrado (P_{fil} , T_{fil}), el tiempo de muestreo (t_m) que son los segundos que dura el ensayo y, el volumen de muestreo (V_m) que es un cálculo interno que efectúa la sonda: $V_m = (q_2-q_1) t_m$.

La máxima presión de filtrado que puede medirse es de 200 mm Hg, después de este valor la unidad de control para la bomba, ésta también puede detenerse si el tiempo de muestreo es mayor a 30 minutos. Una vez terminado el ensayo se observa el estado de los filtros y en caso de que alguno de ellos esté roto, se repite dicho ensayo.

Cuando se retira el portafiltros, en su lugar se coloca una barra de aluminio que sella el conducto de muestreo, el propósito es habilitar el circuito de purga.

El cálculo del gasto específico de partículas (M_{ep}) se efectúa de forma análoga al minitúnel y túnel de dilución, siguiendo la secuencia que se describe a continuación:

$$\dot{M}_{gc} = \dot{M}_{aire} + \dot{M}_{comb} \quad [g/s] \quad (3.8)$$

$$\dot{m}_{gc} = V_{muestra} \rho \quad [g] \quad (3.9)$$

$$\dot{M}_p = \dot{M}_{gc} (m_p/m_{gc}) \quad [g/s] \quad (3.10)$$

$$\dot{M}_{ep} = \dot{M}_p (3600/Potencia) \quad [g/kW-h] \quad (3.11)$$

siendo:

M_{gc} gasto de gases crudos

m_{gs} masa de gases crudos que atraviesa los filtros durante el ensayo

V_m volumen de gases crudos muestreados

m_p la masa de partículas recolectadas en los filtros durante los ensayos

M_p el gasto total de partículas

$V_{muestra}$ el volumen muestreado

ρ la densidad de los gases diluidos.

III.4 Métodos de Medida y Caracterización de las Partículas.

Al principio de este capítulo se ha indicado el procedimiento de recolección de las partículas de los motores Diesel. Existen sin embargo, otros métodos que pueden medirlas directamente en el medio gaseoso donde se encuentran: en la cámara de combustión o tomando una muestra gaseosa sin diluir. Obviamente estas partículas que se miden directamente no corresponden a la definición de partícula que se dio en el capítulo II pero, son útiles a fin de conocer por ejemplo, las tasas de producción, oxidación y emisión de hollín.

III.4.1 Métodos de Medida Sin Recolección.

Estos métodos se basan en técnicas ópticas, algunas aplicando la teoría de la dispersión de la luz y otras mediante el espectro de radiación electromagnética.

La teoría de la dispersión de la luz ha sido desarrollada con todo detalle, en principio por John William Strutt (Lord Rayleigh) y más ampliamente por Gustav Mie (1868 - 1957) quien, en 1908 publicó una solución rigurosa del problema del esparcimiento para partículas esféricas homogéneas de cualquier tamaño.

Aunque complicada, su solución tiene gran valor práctico, particularmente cuando se aplica al estudio de suspensiones coloidales y metálicas, partículas interestelares, niebla, nubes y la corona solar, por mencionar sólo unos pocos^[11].

Un **nefelómetro**, es un dispositivo que mide la concentración de partículas suspendidas en un líquido o en un gas, mediante la intensidad de la dispersión. Este dispositivo ha tenido muchos usos, por ejemplo, midiendo la masa o el volumen de las partículas en la atmósfera, especialmente el "smog".

Cada partícula produce un pulso de esparcimiento o de dispersión de la luz y una fotocelda lo recibe. La cantidad de luz que pasa a través de un aerosol, es la diferencia entre la cantidad de luz incidente y la cantidad dispersada y la absorbida por las partículas.

Dispositivos basados en la extinción de la luz, son medidores de humo que tienen un amplio uso en los motores diesel.

Esparcimiento de Luz Láser (Láser Light Scattering, LLS)

Este método se basa en este principio y se aplica tanto a la investigación en llamas atmosféricas, como a los motores diesel.

Para medir el diámetro promedio y la concentración de partículas en la cámara de combustión, se equipa al motor con ventanas de cuarzo; por las cuales, a la vez que se hace incidir un rayo láser, se recoge la intensidad de luz que se esparce.

Una breve descripción de una instalación_[6] que ha usado este método, es la siguiente:

Como fuente de luz se usa un láser polarizado, el cual emite una luz monocromática. Unas lentes hacen incidir el rayo de luz en el punto de medida y se seleccionan previamente los ángulos de esparcimiento.

Mediante dos bancos ópticos idénticos que miden la luz esparcida en esas dos direcciones se puede conocer, tanto el tamaño de las partículas como su concentración. El volumen de medida es 1 mm^3 aproximadamente.

Analizador dinámico de partículas.

Es un sistema de medida que utiliza el método de extinción de luz infrarroja para seleccionar longitudes de onda y así, medir hidrocarburos (a excepción del Metano) y el hollín que es básicamente carbón_[25]. Mide dos componentes importantes de las partículas ya que la fracción orgánica soluble consiste principalmente de hidrocarburos condensados y por otra parte, el hollín es el principal componente de la fracción insoluble.

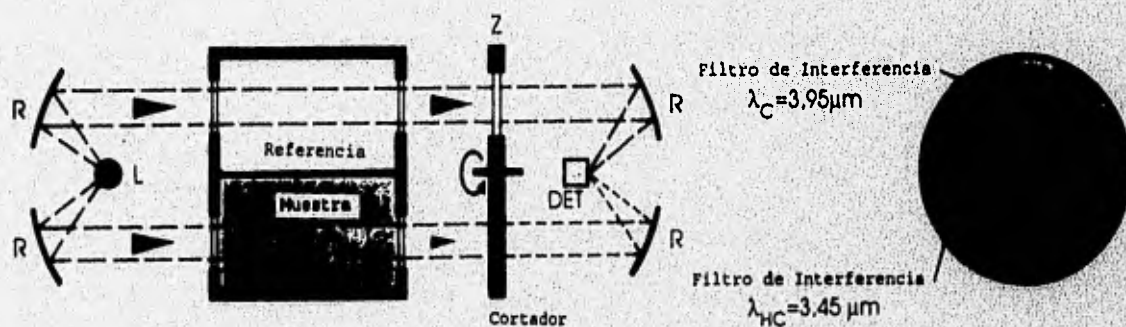


Fig. III.5 Medición de Hollín e Hidrocarburos Mediante la Extinción de Luz Infrarroja.

La extinción de luz infrarroja tiene una doble ventaja en comparación con la luz visible:

- a) La difusión es independiente del tamaño de las partículas.
- b) Se puede medir separadamente HC y hollín utilizando 2 bandas de frecuencias diferentes.

Una bomba de vacío succiona una fracción de los gases de escape sin diluir y los hace pasar por una celda de medida; en otra que está dispuesta simétricamente, hay aire limpio (ver fig. III.5).

La energía radiada por la fuente es separada en 2 rayos los cuales, pasan a través de estas 2 celdas y llegan a un mismo detector.

Dicho detector, debido a que es sensible a la desviación de la luz y a su variación de intensidad, puede medir por comparación ya que tiene una intensidad de referencia.

III.4.2 Caracterización Física de las Partículas.

Una vez que las partículas han sido recolectadas, se dispone de varios medios para medirlas, individual o colectivamente. El método depende del tamaño y de la naturaleza de la superficie sobre la cual fueran depositadas.

Determinación de la masa.

La materia que compone a las partículas puede ser higroscópica y tener componentes volátiles o fácilmente oxidables. Para evitar riesgos, el procedimiento de muestreo y el de medida debe ser normalizado. Las membranas que se utilizan para recoger las partículas deben ser pesadas antes y después de la toma de muestras, exactamente en las mismas condiciones de humedad y temperatura, a efecto de garantizar que la diferencia de peso se deba exclusivamente a la masa de partículas recolectadas.

Clasificación por tamaño.

La medición de partículas mediante microscopio electrónico, normalmente se hace con fotografías ya sea en película o en impresiones. El microscopio electrónico de transmisión no es muy apropiado para partículas de más de 10 μm , debido al campo visual tan reducido y además que, con esa resolución, tiene que estudiarse a las partículas individualmente.

Para la caracterización de las partículas diesel, es más apropiado el microscopio electrónico de barrido puesto que el campo visual es mayor y además, permite conocer su morfología y su composición elemental con el sistema de rayos X que tiene integrado.

III.4.3 Caracterización Química de las Partículas.

La caracterización de las especies químicas, asociada con la materia de las partículas, es una tarea complicada. Dichas especies, cubren un amplio rango de compuestos químicos tanto orgánicos como inorgánicos.

Los compuestos orgánicos son especialmente numerosos y puede esperarse que, varíen en tipo y cantidad conforme cambien las condiciones de operación del motor, así como las características del combustible.

El hecho de que los compuestos orgánicos sean numerosos, garantiza que la cantidad de alguna especie, es una muestra, será pequeña.

Un buen método de análisis debe ser sensible para las especies concernientes, específicamente para alguna que se desee conocer. Las técnicas que utilizan cromatografía, son muy populares entre los trabajos de investigación que se realizan en este campo.

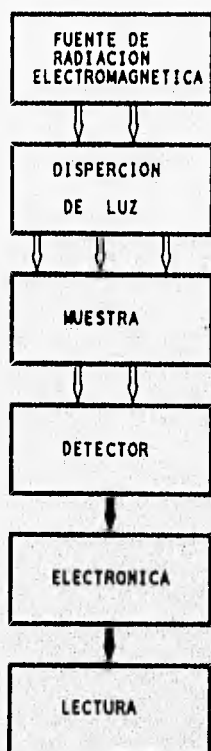


Fig. III.6 Esquema de un Dispositivo de Análisis Espectral.

Cada sustancia pura, elemento o compuesto, tiene un espectro único de radiación electromagnética, la cual puede absorber o emitir. Las longitudes de onda o energías particulares, son relativas a la configuración electrónica y a los movimientos de vibración y rotación, asociados con los enlaces de las moléculas.

Todos los dispositivos espectrales tienen los componentes que se ilustran en la figura III.6 y los hay que usan:

Espectrometría visible, que es apropiada para el análisis de compuestos orgánicos o inorgánicos que absorben, naturalmente o por tratamiento químico, una cierta intensidad.

Espectrometría infrarroja, en esta técnica existe una condición para que haya absorción. Ésta es que, previamente (a la absorción) debe ocurrir un cambio en el dipolo durante una vibración. Dicha condición, es una limitante para moléculas simétricas como el CH_4 y el CCl_4 que no absorben luz infrarroja.

Espectrometría ultravioleta. Tiene una banda de absorción más estrecha y más intensa. Dentro de sus grupos cromatográficos se encuentran los aromáticos policíclicos como los benzopirenos.

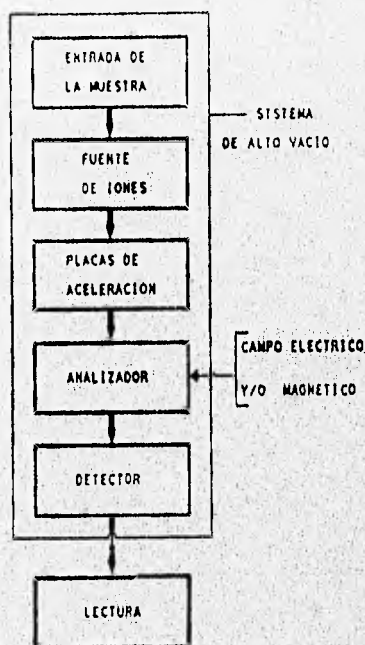


Fig. III.7 Esquema de la Secuencia de Operación de un Cromatógrafo de Masas.

Otra técnica complementaria es la Cromatografía de Masas, en ella las moléculas de la muestra son ionizadas por un bombardeo de electrones; los iones son concentrados y su masa es determinada. El uso más amplio del espectrómetro, está basado en el tiempo que duran los iones en recorrer una cierta trayectoria dentro de un campo eléctrico o magnético.

Conocido el valor del campo o la trayectoria recorrida, la corriente iónica del colector da una medida del número de iones con una cierta masa y carga respectivamente.

Es común que el espectrómetro se use conjuntamente con un cromatógrafo el cual, separa los componentes de una mezcla en compuestos casi puros, antes de introducirlos al espectrómetro de masas. Frecuentemente, este arreglo se combina con un ordenador para ayudar en el análisis de datos.

Capítulo IV

Técnica de Análisis de las Partículas Diesel.

Para llevar a cabo el muestreo de las partículas que son emitidas por los motores diesel, se utiliza un método que trata de reproducir las condiciones en que éstas son expulsadas a la atmósfera. Dicho procedimiento se realiza con aire que previamente se ha filtrado y desecado, de esta manera se trata de generar las mismas condiciones y efectos que sufren en su trayecto desde el cilindro hasta que son expulsadas al ambiente.

Una vez que las partículas son recolectadas en filtros, se procede a realizar la extracción de dichas partículas mediante algunas técnicas de dilución, como es la Técnica Soxhlet, la cual se explicará ampliamente en el presente capítulo, ya que es una de las partes centrales del presente trabajo.

Una vez que se tiene la dilución de dichas partículas, se analizan las muestras obtenidas por medio de cromatografía de gases. De esta forma se conocen los diferentes compuestos de que están formadas y se tiene una información más amplia de sus características físicas y químicas.

IV.1 Parámetros de Funcionamiento del Motor que Influyen en las Características de las Partículas.

Los ensayos experimentales realizados para el muestreo se llevaron a cabo en el Laboratorio de Máquinas y Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia. Las condiciones que se establecieron para la realización de dichos ensayos se determinaron conforme a las recomendaciones del fabricante del equipo de muestreo (Le Moteur Moderne), y principalmente tomando en cuenta las especificaciones de la Normativa Europea de las emisiones contaminantes provenientes de los motores diesel.

La instalación en la que se han desarrollado los ensayos experimentales, consiste en el equipamiento e instrumentación del motor MIDR 06 20 45 E, cuyas características principales están resumidas en la tabla IV.1. Este motor es representativo de los grandes motores de transporte pesado en Europa y sobre los cuales, las diferentes normativas de emisiones contaminantes han puesto mayor atención.

Tabla IV.1 Características Principales del Motor Renault MIDR 0620 45E.

Velocidad media del pistón (m/s)	9.6
Potencia máxima (kW) a 2000 r.p.m.	249
Potencia específica (kW/litro)	25.3
Par máximo (N-m) a 1200 r.p.m.	1472
Presión media efectiva max. (bar) a 1100 r.p.m.	9.37
Presión máxima en cámara (bar) a 2000 r.p.m.	140
Consumo específico (g/kW-h) a max. pot.	212
a max. par	194
Cilindrada (litros), 6 cil. en línea	9.84
Diámetro del cilindro (mm)	120
Carrera del pistón (mm)	145
Relación de compresión	16:1
Presión del tarado de los inyectores (bar)	220
Gasto gases de escape (kg/s) a pot. máx.	0.427
Presión máxima de sobrealimentación (bar)	2.8 (abs)

Para recoger la muestra de los gases de escape diluidos, se utilizaron membranas Pall T60A20 con una alta eficiencia de filtrado, fabricadas con fibra de borosilicato y una cubierta de fluorocarbono que es un material hidrófobo. Su diámetro es de 47 mm y el tamaño del poro es de 0.3 μm .

La disposición de los filtros es en serie, quedando separados 7 cm; el primero que hace contacto con los gases muestreados se denomina primario y al posterior, secundario.

Los filtros se pesan antes y después del ensayo, de esta manera se garantiza que la diferencia de peso, se debe exclusivamente a la masa de partículas recolectada.

Existe, dentro de la normativa, especificaciones que permiten discriminar la masa de partículas recogida por el filtro secundario, a saber:

- si $0.95 (m_1 + m_2) < m_1 \Rightarrow m = m_1$
- si $0.95 (m_1 + m_2) < m_1 \Rightarrow m = m_1 + m_2$

- si $m_2 > m_1$, la prueba debe repetirse.

La experiencia indica que m_2 se desprecia para la mayoría de los ensayos, excepto para largos períodos de muestreo.

Dentro del equipo de medida, es fundamental contar con una balanza de alta resolución (10^{-5} g) para evitar errores de precisión que pueden ocasionar resultados erróneos al calcular la masa de partículas emitidas por el motor.

El trabajo experimental se planteó con un programa de ensayos mediante el cual se pudiera conocer la producción de partículas a través de la influencia de los parámetros: *régimen, carga, avance y tipo de combustible*.

Para tal efecto, se organizaron las pruebas de acuerdo a la matriz que se muestra en la tabla IV.2 y la tabla complementaria IV.3. En ellas, se puede observar las diferentes condiciones de operación del motor de manera que, a la vez que se interrelacionan dichos parámetros, también se pretende separar la influencia de cada uno de ellos sobre la emisión de partículas.

Algunos de los estados de operación del motor, corresponden al ciclo 13 Modos que establece la normativa europea, para evaluar las emisiones contaminantes de los MCIA en banco de pruebas.

La toma de muestras de cada uno de estos estados de operación, se efectúa cuando el motor está estabilizado.

Tipo de Combustible.

Para evaluar la influencia del combustible se utilizaron dos tipos de diesel, denominados: de referencia "REF" y combustible "M", cuyas características se muestran en la tabla IV.4.

Tabla IV.3 Tabla Complementaria de los Ensayos.

N°	Régimen "n" (rpm)						Par (N-m)			Avance "Av" (°)		Combustible	
	800	1000	1400	1600	1800	constante	-3°	ref	+3°	"REF"	"M"		
12	x					1125		x		x			
13		x				1125		x		x			
14			x			1125		x		x			
26	x					1125		x			x		
27		x				1125		x			x		
28			x			1125		x			x		
29				x		1125		x			x		
30					x	1125		x			x		

Tabla IV.4 Característica Principales de los Combustibles Utilizados.

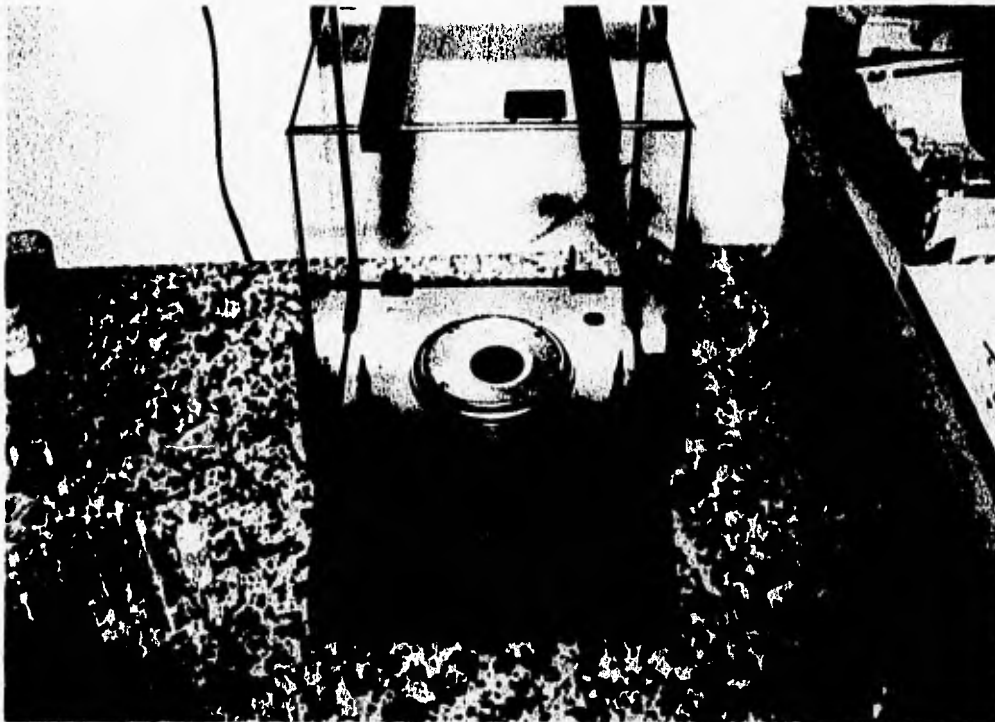
Tipo de Combustible	REF.	M
Destilación, Pto. inicial (°C)	187.5	186.3
50% recogido	280	282.5
65% recogido	296.5	302.5
80% recogido	319	327
85% recogido	328	337.5
90% recogido	340	349
Punto final	369	381
Contenido de azufre (%) m/m	0.25	0.28
Contenido de aromáticos (%)	27.3	38.1
Densidad a 15 °C (kg/m ³)	844.9	869.9
Punto de anilina °C	68.4	55
Número de Cetano (NC)	49.7	42.8

IV.2 Técnica Soxhlet.

En este apartado se describe esta técnica de análisis de partículas, la cual se utiliza para extraer la Fracción Orgánica Soluble (SOF), dicha fracción se obtiene mediante cloruro de metileno, que es uno de tantos solventes recomendados para esta técnica de extracción. El procedimiento se describe a continuación:

- 1.- Llevar a cabo toda la operación de dilución bajo luz amarilla y con la mínima exposición a la luz solar. Conservar la muestra a analizar en un lugar oscuro y cubierta con papel aluminio.

2.- Pesar los filtros utilizando una microbalanza con una resolución de 10^{-5} g, como se ilustra en la fotografía IV.1.



Fotografía IV.1 Microbalanza

3.- Doblar el filtro a la mitad, en cuatro u ocho partes si es necesario, de tal manera que las partículas queden en el interior del doblado. Para manipular el filtro adecuadamente usar pinzas y guantes, y evitar dañar las fibras. Manejar el filtro doblado con la mayor limpieza posible e introducirlo en el cartucho de manera que, el punto del doblado se encuentre localizado en el fondo del mismo, como se observa en la fotografía IV.2. Colocar el cartucho en el dispositivo soxhlet, como también se observa en la fotografía IV.3.

4.- Ensamblar el dispositivo soxhlet que se ilustra en la fotografía IV.4. Para filtros de 47 mm de diámetro, utilizar un dispositivo soxhlet con un matraz redondo de fondo plano de 100 ml, agregar 70 ml del solvente (cloruro de metileno) en el matraz, cubrir dicho matraz y el dispositivo soxhlet con papel aluminio. En seguida, hacer circular agua a través del condensador.

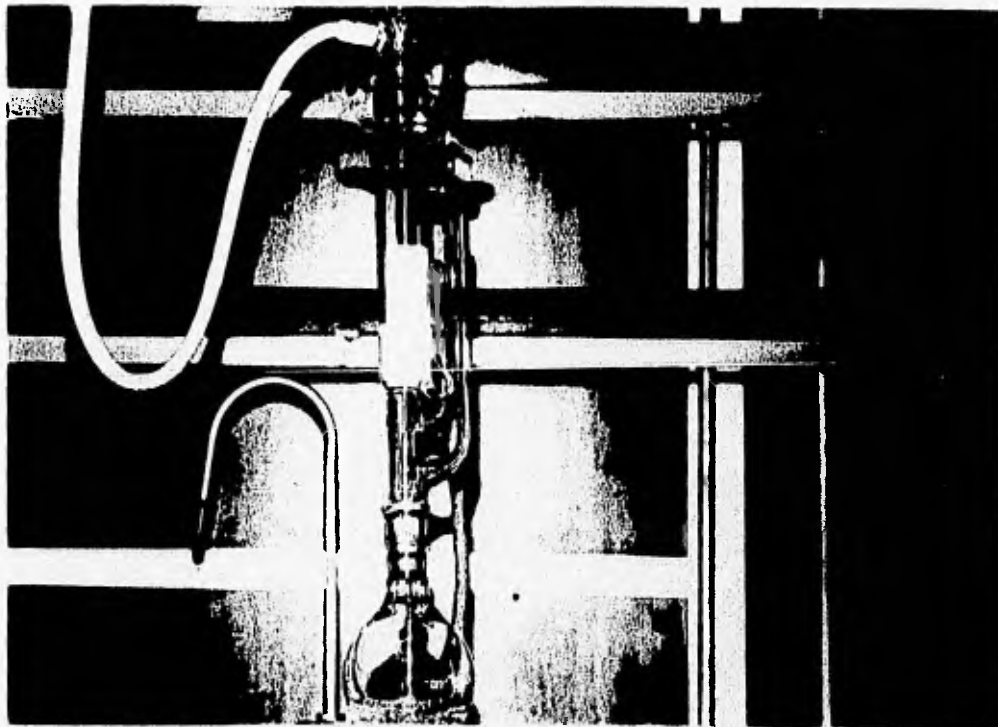


Fotografía IV.2 Posición del Filtro en el Interior del Cartucho.

5.- Iniciar el calentamiento de la placa a temperatura constante de tal manera que el solvente eleve su temperatura a 62°C y se mantenga en el rango de 62 a 63°C .

Una opción adicional es utilizar un baño en lugar de la placa. Cuando el solvente alcanza el rango de temperatura que se mencionó, inicia la ebullición y empiezan los ciclos de trabajo. Cada ciclo de trabajo debe tener una duración de 15 minutos y la dilución de cada filtro, debe de realizarse por lo menos en 40 ciclos de trabajo. En la fotografía IV.5 se observa el dispositivo soxhlet realizando la actividad que se describe.

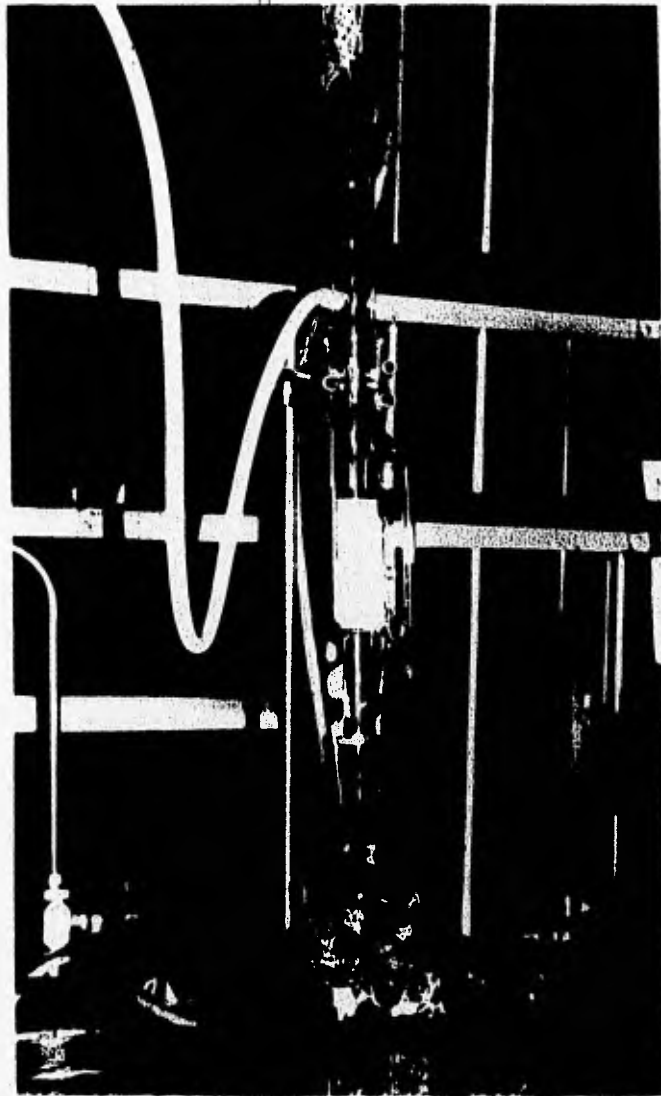
6.- Al concluir los ciclos de dilución, se debe retirar el matraz de la placa.



Fotografía IV.3 Posición del Cartucho en el Dispositivo Soxhlet.

7.- Para desarmar el dispositivo soxhlet, se debe retirar cuidadosamente el cartucho con guantes y pinzas, introduciendo dicho cartucho en la cámara de temperatura constante para eliminar el solvente que se absorbe durante la dilución. Después de 6 horas de haberlo puesto en la cámara de temperatura constante, se retira el filtro y se debe colocar en un estuche de plástico para regresarlo a la temperatura y humedad a la que se encontraba antes de hacer la extracción.

8.- La fracción orgánica soluble se encuentra en los 70 ml de solvente, y para hacer su análisis es necesario hacer la concentración de la muestra (5 ml aprox.) que se inyecta en el cromatógrafo de gases, dicha concentración se desarrolla en el rotovapor como se ilustra en la fotografía IV.6. Después de obtener la concentración requerida, se debe vaciarla en un tubo y cubrirla con papel aluminio como se ilustra en la fotografía IV.7.



Fotografía IV.4 Dispositivo Soxhlet.

9.- El filtro es pesado en una microbalanza con una resolución de 10^{-5} g. La diferencia de peso antes y después de la extracción es el porcentaje de la SOF extraída, como se ilustra en la fotografía IV.9.

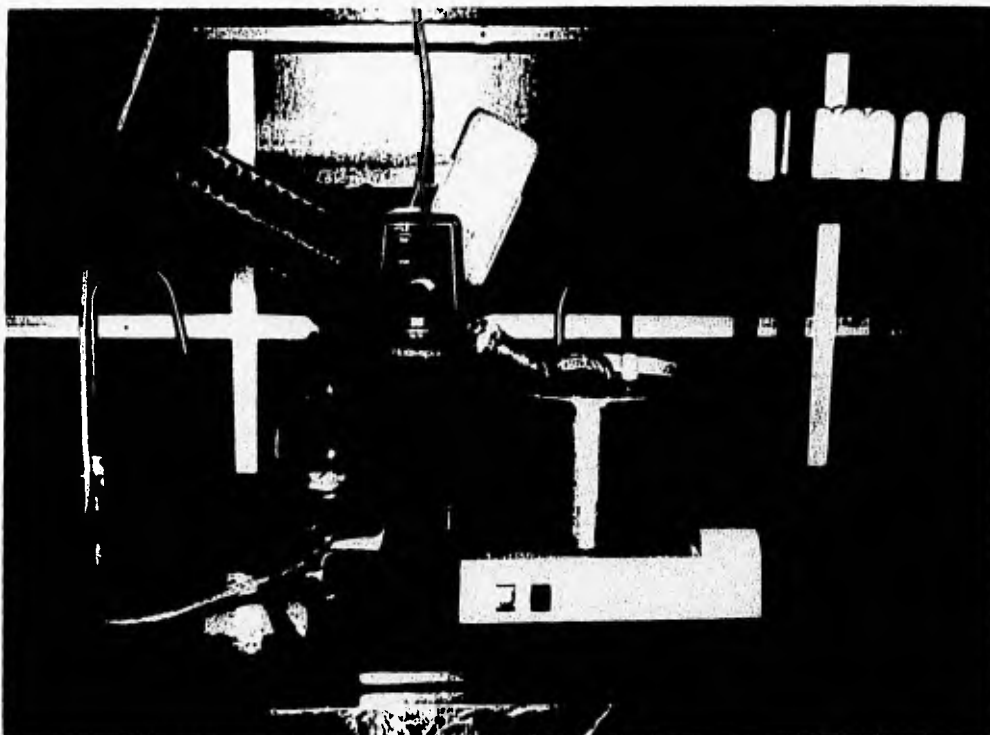


Fotografía IV.5 Ciclos de Trabajo Durante la Extracción.

IV.2.1 Equipo Utilizado.

Durante la extracción de la fracción soluble, se ha utilizado el siguiente material y equipo:

- Filtros de 47 mm diámetro.
- Guantes.
- Pinzas.



Fotografía IV.6 Rotovapor.

- Cartuchos para extracción.
- Tubo Soxhlet.
- Condensador.
- Matraz redondo de fondo plano.
- Placa de calentamiento
- Rotovapor.
- Papel aluminio.
- Balanza.
- Tubos.
- Caja Petri.
- Cámara de temperatura y humedad constante.
- Columna.
- Floricil.
- Kuderna Denish.

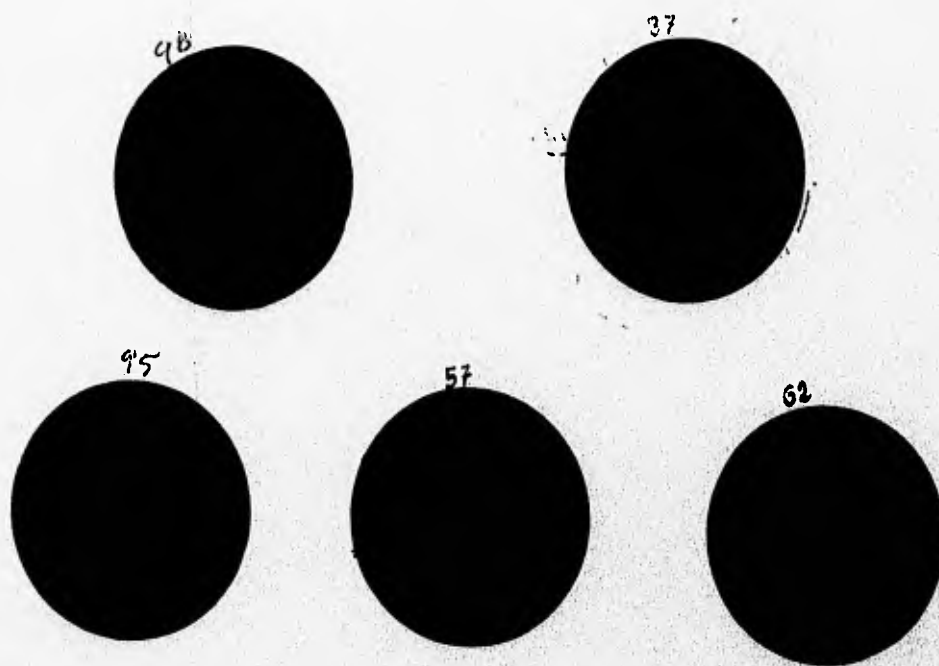


Fotografía IV.7 Concentración de la muestra.

IV.2.2 Descripción del Funcionamiento del Equipo.

Rotovapor.

Este dispositivo es el que se utiliza para hacer la concentración de la muestra, el principio de funcionamiento consiste en elevar la temperatura del agua que se encuentra en el contenedor (fotografía IV.6) hasta llegar al punto de evaporación, posteriormente se coloca el matraz que contiene la muestra y se hace girar dicho matraz hasta que el solvente empieza a evaporarse, en este momento, se hace funcionar la bomba para generar vacío y dicho solvente inicia el recorrido por el serpentín (condensador). En este momento se inicia la separación de la muestra hasta dejar en el matraz aproximadamente 5 ml, el solvente que es retirado se deposita en un matraz que se encuentra al final del condensador.



Fotografía IV.8 Filtro Después de la Extracción.

Kuderna Denish.

Su funcionamiento es semejante al del rotovapor, ya que ambos sirven para efectuar la concentración de la muestra, el funcionamiento consiste en elevar la temperatura del agua, que se encuentra en el interior de la kuderna, hasta llegar al punto de evaporación, posteriormente se deposita la muestra en una probeta especial la cual está seccionada; una vez colocada la muestra en la probeta y depositada en el baño se eleva la temperatura hasta llegar a su punto de evaporación, el solvente lentamente se evapora y es arrojado al ambiente. El tiempo de concentración de la muestra es aproximadamente de 10 a 20 minutos dependiendo de la cantidad de solvente que se le agrega para hacer la purificación de la muestra, ésta se obtiene con una concentración de 3 a 5 ml. La muestra final presenta un aspecto parecido al aceite por su aspecto mas denso, la concentración que se obtiene en este dispositivo es mucho mejor que la que se alcanza en el rotovapor.

Columna

La columna es un tubo de vidrio con un diámetro interior de 1 cm, es utilizada para realizar la purificación de la muestra (absorción de grasas) antes de inyectarla al cromatógrafo de gases; ésta es llenada con florecil (sustancia altamente eficiente para la purificación) en forma compacta, posteriormente la muestra se vierte en un extremo de la columna, y en el otro se obtiene la muestra purificada.

Cámara de Temperatura y Humedad Constante.

En este dispositivo se colocan los filtro después de haber terminado la extracción, para eliminar el solvente que se queda en el filtro. El tiempo que deben permanecer los filtros en dicha cámara es de 6 horas, en seguida se saca el filtro y se regresa a las condiciones ambientales que tenía antes de iniciar la extracción y de esta manera conocer el porcentaje de materia orgánica extraída de dicho filtro durante el proceso.

IV.3 Solventes Utilizados Para la Extracción y Análisis de las Partículas.

Para llevar a cabo la extracción de partículas, existen varios solventes que tienen la capacidad de remover la fracción orgánica soluble (15 a 30%) de estas partículas. Dichos solventes son: *Tolueno, Etanol, Metanol, Cloruro de Metileno, Acetona, Hexano*, etc., algunos de los cuales se pueden usar combinándose entre sí, como es el caso de la mezcla tolueno-etanol, en una proporción determinada por la técnica de extracción.

Al utilizar cualquiera de estos solventes o mezcla de ellos, se debe conocer y tener un control adecuado de la temperatura a la cual empieza a evaporarse (ya que es el momento en que inicia el ciclo de trabajo de la extracción). Debido a que estos compuestos presentan el inconveniente de ser muy inflamables, se debe tener mucho cuidado ya que un aumento en la temperatura del solvente durante la extracción, puede provocar alguna explosión.

Como lo indica la técnica, la temperatura del solvente, durante la extracción debe mantenerse constante, si acaso con una variación muy pequeña, por ejemplo, para la mezcla solvente tolueno-etanol, la temperatura de trabajo durante la extracción es de 72 °C con una variación máxima de 1°C.

IV.3.1 Solvente Utilizado en la Extracción de Partículas.

El solvente que se utilizó para hacer la extracción de la fracción soluble y posteriormente hacer el análisis por cromatografía de gases, es el *cloruro de metileno (Diclorometano MeCl₂)*, que es un solvente que presenta un alto grado de pureza.

Cuando se utiliza este solvente se debe contar con una ventilación adecuada en el laboratorio, debido a que dicho solvente presenta un alto grado de toxicidad y es muy inflamable. En este caso la temperatura en la que se inician los ciclos de trabajo es de 62 °C y ésta debe permanecer constante durante toda la extracción.

IV.3.2 Extracción de SOF.

Esta fracción esta compuesta principalmente por aceite lubricante y combustible sin quemar, la composición química de dicha fracción abarca una amplia variedad de hidrocarburos, los cuales son generados en el proceso de combustión. La concentración de cada hidrocarburo depende principalmente del combustible utilizado durante el muestreo, además de otros factores como tamaño del motor, condiciones y parámetros de funcionamiento (grado de carga, régimen de giro, avance y presión de inyección). En el siguiente apartado se explica con más detalle la composición de la fracción soluble, así como una clasificación de los diferentes hidrocarburos de que está compuesta.

Como se dijo anteriormente, al realizar la extracción se debe tener mucho cuidado en el manejo y limpieza de los materiales y equipo, en nuestro caso antes de iniciar el proceso fue necesario lavar todo el equipo con *detergente especial* para eliminar la suciedad que pudiera existir debido a la circulación del solvente, posteriormente, el equipo fue lavado con una *sustancia especial (mezcla crómica)* que se utiliza para eliminar las partículas que se quedan adheridas en la pared del

matraz, tubo soxhlet y condensador. Para finalizar, se enjuagó con el solvente que se utilizó durante la extracción, esto es necesario para evitar que se quede alguna sustancia o partícula que pueda proporcionar resultados erróneos.

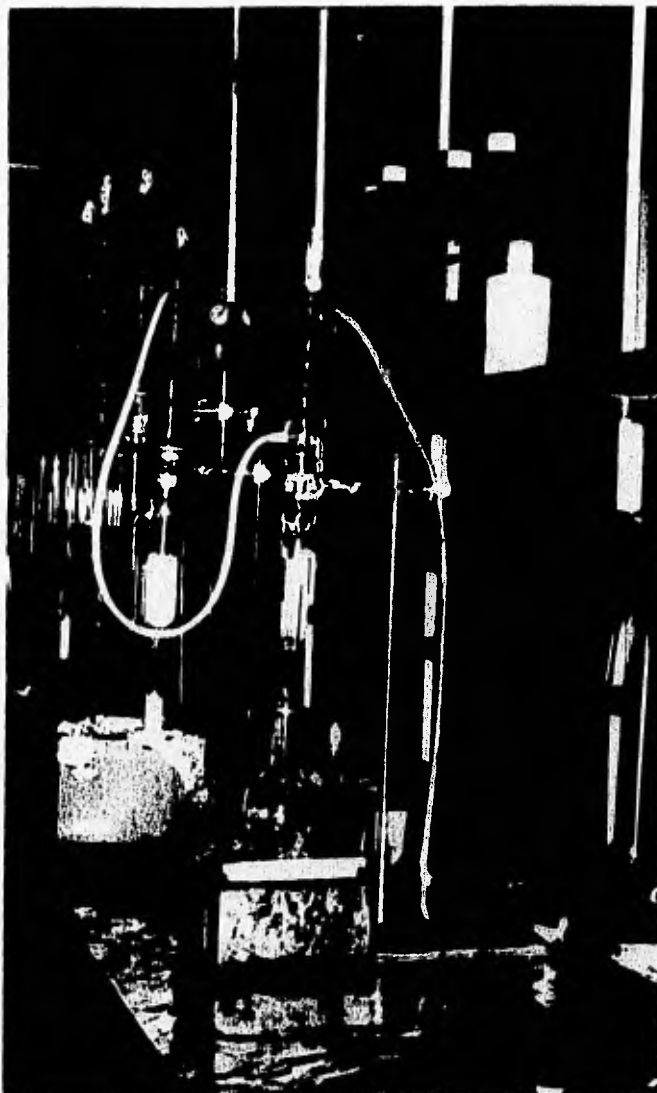
Como siguiente paso, se procedió a ensamblar el dispositivo soxhlet (como se muestra en la fotografía IV.9), y se colocó el cartucho en el interior del tubo, con el filtro en su interior y se agregaron 70 ml de cloruro de metileno en el matraz, en seguida se elevó la temperatura de dicho solvente mediante la placa de calentamiento hasta llegar a su temperatura de ebullición (62 °C). Esta es la temperatura donde inicia el proceso de evaporación, y es el momento en el que inicia el ciclo de trabajo.

Cada ciclo de trabajo debe tener una duración de 15 minutos y su temperatura debe ser constante durante todo el ciclo, y por lo tanto, durante todo el proceso de extracción.

El ciclo de trabajo consiste en hacer que el solvente que lentamente se está evaporando en el matraz, comience a fluir por el tubo capilar del soxhlet hasta llegar al condensador, donde es condensado y depositado en el soxhlet hasta cubrir todo el cartucho (fotografía IV.10), una vez que el cartucho es cubierto por el solvente, se genera una diferencia de presiones en el tubo soxhlet y se descarga el solvente en el matraz, donde nuevamente se calienta hasta llegar a su temperatura de ebullición para iniciar un nuevo ciclo.

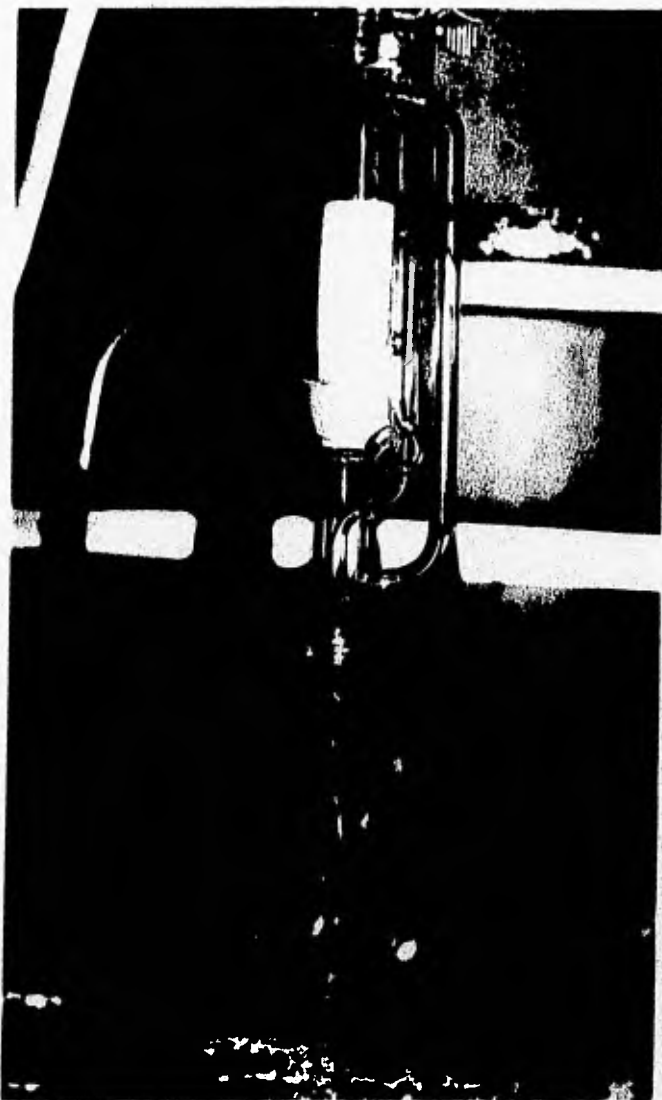
Cuando se ha finalizado con la extracción, se procede a realizar la concentración de la muestra, dicha concentración se lleva a cabo en el aparato llamado rotovapor, y consiste en retirar alrededor del 90% del solvente que se utilizó en la extracción.

Finalmente, la muestra concentrada es depositada en los tubos como se muestra en la fotografía IV.11, posteriormente se toma una parte de dicha muestra y se inyecta en el cromatógrafo para conocer los diferentes compuestos de que está constituida la SOF.



Fotografía IV.9 **Ensamble del Dispositivo Soxhlet.**

Es importante hacer notar que, debe inyectarse la muestra al cromatógrafo inmediatamente después de realizar la extracción y concentración respectiva para evitar la posibilidad de que dicha muestra se degrade. En caso de que no se pueda inyectar inmediatamente, la muestra concentrada debe mantenerse en refrigeración.

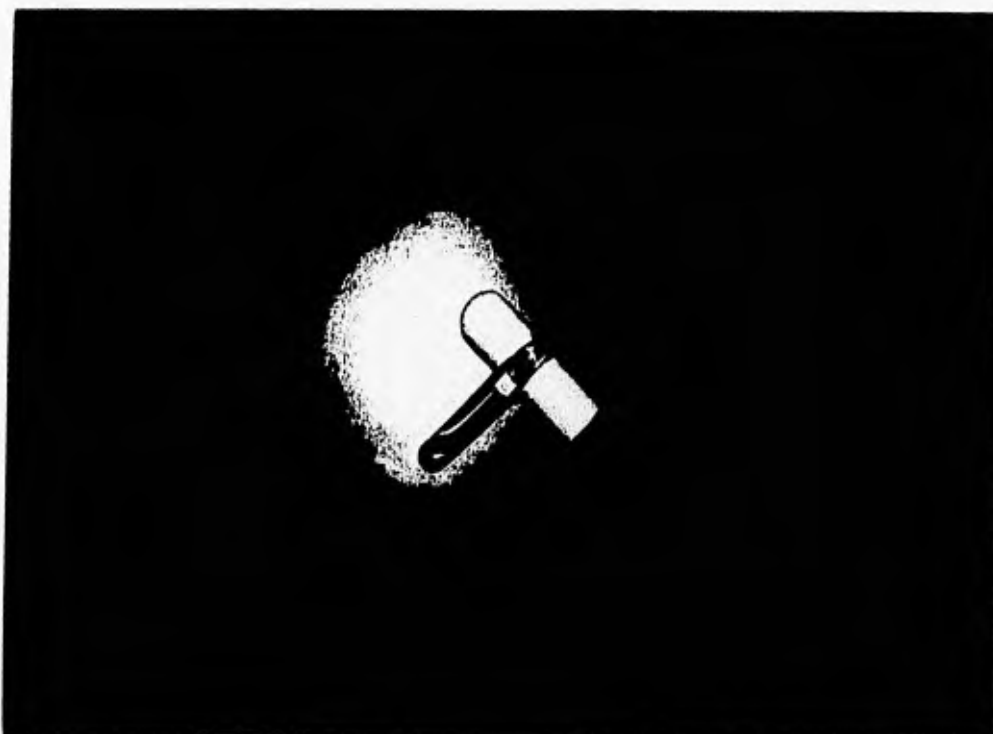


Fotografía IV.10 Flujo del Solvente en el Tubo Soxhlet.

IV.3.3 Análisis de la SOF.

Para conocer los diferentes elementos y compuestos que constituyen la fracción orgánica soluble, y para determinar los niveles de concentración de los hidrocarburos policíclicos aromáticos y los aromáticos nitrurados en las muestras obtenidas después de la extracción, existen varios métodos, entre los cuales se tiene Cromatografía de Capa Delgada (Thin Layer Chromatography, TLC),

Cromatografía de Gases Capilar (Capillary Gas Chromatography, GC), Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (Gas Chromatography/spectrometry, GC/MS) y Cromatografía Líquida para Alto Desarrollo (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) con UV o por detección fluorescente (fluorescence detection).



Fotografía IV.11 Muestra Concentrada.

La técnica utilizada para el análisis de la SOF en este trabajo, es la cromatografía de gases, con la cual se obtienen los compuestos orgánicos de que está compuesta. A manera de ejemplo, se muestran los resultados de un análisis (por cromatografía de gases/espectrometría de masas) que se realizó sobre 3 muestras extraídas de un motor de servicio ligero (light-duty diesel, fig. IV.12 y tabla IV.5). En dicho análisis se mencionan los principales hidrocarburos aromáticos encontrados y que se presume, son peligrosos para la salud según la literatura especializada.

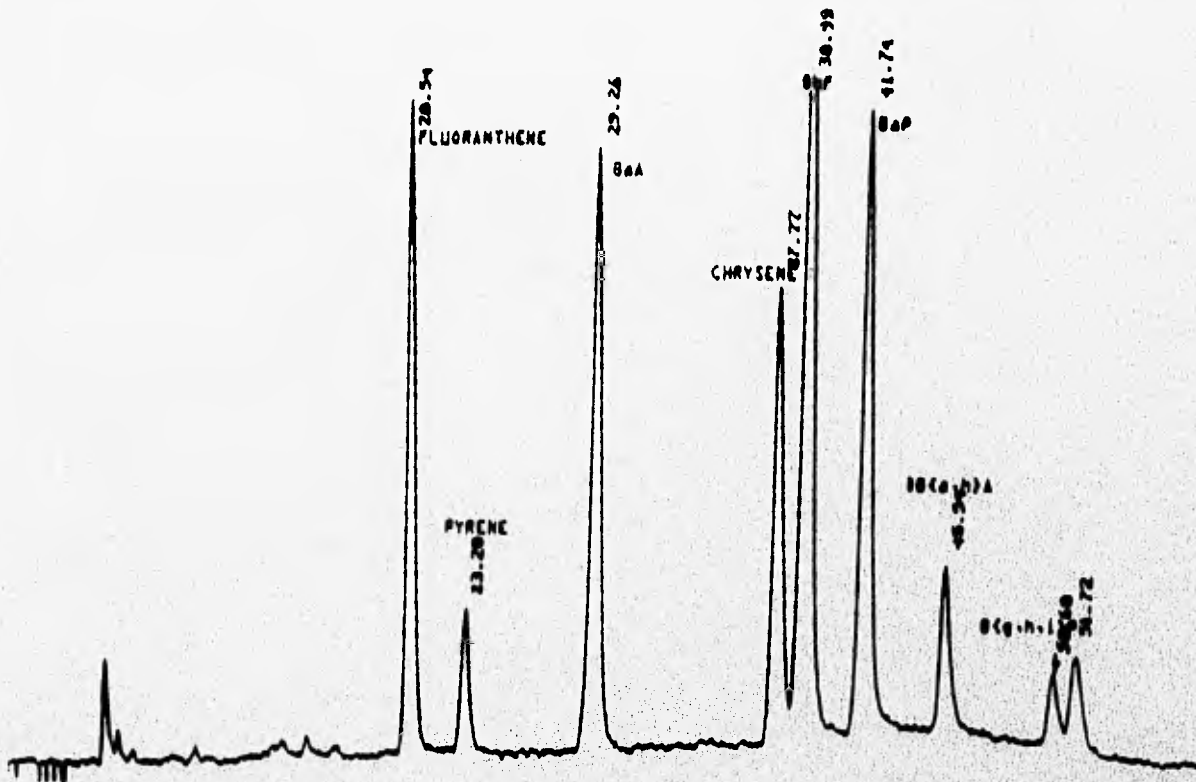


Fig. IV.12 Cromatograma del Ejemplo.

TABLA IV. 5 Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos Identificados y Cuantificados en un Extracto de Partículas Diesel.

Compuesto ¹⁾	Peso molecular (mol. wt)	Concentración (ng/mg) ²⁾
Acenftileno	152	30
Trimetilnaftaleno	170	140-200
Fluoreno	166	100-168
Dimetilbifenil	182	30-91
C ₄ -Naftaleno	184	285-351
Trimetilbifenil	196	50
Dibenzotiofeno	184	129-246
Fenantreno	178	2.186-4.883
Antraceno	178	155-356
Metildibenzotiofeno	198	520-772

Tabla V.5 Continuación

Benzo(def) dibenzoflora	208	254-333
Benzocenaftileno	202	791-1643
Pireno	202	3532-8002
Meil (fluoreno/pireno)	216	1548-2412
Benzo(a) fluoreno/benzo(a) fluoreno	216	541-990
Benzo(b) fluoreno	252	421-1090
Benzo(k) fluoreno	252	91-289
Benzo(e) pireno	252	489-946
Benzo(a) pireno	252	208-558
Benzo(ah) antraceno	278	50-96

^a La concentración de los compuestos puede aumentar o variar según el ajuste o resolución y el tiempo de retención del GC (cromatografo de gases).

^b Los alkil derivados de los hidrocarburos aromáticos no fueron listados por separado.

^c Los niveles de concentración se determinaron en tres extractos de partículas de vehículos de pasajeros diesel.

^d La fracción orgánica soluble es cuantificada para 11.1%, 12.1% y 14.75 del total de materia de partículas para estas tres muestras.

Como se puede observar de la tabla anterior, el gran número de compuestos derivados de PAHs indica la gran diversidad de compuestos aromáticos que se pueden detectar mediante alguna de las técnicas antes mencionadas. En nuestro trabajo, los hidrocarburos policíclicos aromáticos que sean identificado están sujetos a los estándares con los que cuenta el Laboratorio de Fisicoquímica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, ya que en este sitio se hizo el análisis de las muestras.

Capítulo V

Análisis de Resultados

Para la separación de algunas fracciones de que están compuestas las partículas diesel, se tienen hoy en día diversas técnicas entre las que se encuentran la denominada Soxhlet y de la cual se hizo una descripción detallada en el capítulo anterior. En este capítulo se mencionará otra fracción que viene a ser parte de la SOF y que se denota con las siglas VOF (en inglés Volatil Organic Fraction).

A efecto de presentar un panorama más amplio del análisis de partículas diesel, los autores de este trabajo y con la ayuda de Dr. Alejandro Romero López, solicitamos al SouthWest Research Institute en San Antonio Texas USA un análisis de la fracción orgánica volátil de tres muestras (filtros) que se escogieron para tal efecto.

El análisis que se muestra en este capítulo comprende la técnica soxhlet y la técnica de extracción de la fracción volátil. Para efecto de seguir un orden lógico nos parece adecuado explicar, en primer lugar, el funcionamiento del cromatógrafo de gases, de los tipos de cromatogramas obtenidos, la interpretación de los mismos en función de los estándares que emplea cada cromatógrafo y finalmente, comentamos de manera global los resultados que nos envió este instituto de investigación en emisiones vehiculares que, dicho sea de paso, tiene un reconocimiento mundial por la trascendencia de sus investigaciones.

V.1 El Cromatógrafo de Gases.

Keulemans* ha propuesto la siguiente definición: la cromatografía es un método físico de separación, en el que los componentes a desglosar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye un lecho estacionario de gran desarrollo superficial y la otra es un fluido que pasa a lo largo del lecho estacionario.

Un cromatógrafo de gases no es más que la concatenación funcional de una serie de elementos, y en principio, es un aparato sencillo. En el

* A.I.M Keulemans: Gas Chromatography, 2ª ed., Reindhol. Nueva York, 1959.

presente capítulo se da una idea esquemática de lo que es un cromatógrafo de gases, más que hacer una descripción detallada del mismo, ya que existe una gama amplia de montajes realizados en función de la aplicación que se les quiera dar.

Se comentan aquellos elementos que son comunes a todos los cromatografos, y que pueden considerarse en general como indispensables. Dichos elementos pueden verse ordenados en el esquema de la figura V. 1.

Se dispone de una fuente de gas portador (H, He, etc.), que normalmente es un depósito. A la salida de la fuente deberá disponerse de un regulador de presión manual que dosifique la presión de salida del gas (M), así como un sistema para la regulación y la medida de caudal del mismo (V_1) e (IC_1), respectivamente.

Un conducto llevará el gas portador hasta el detector (D), y después, a los sistemas de inyección de muestras.

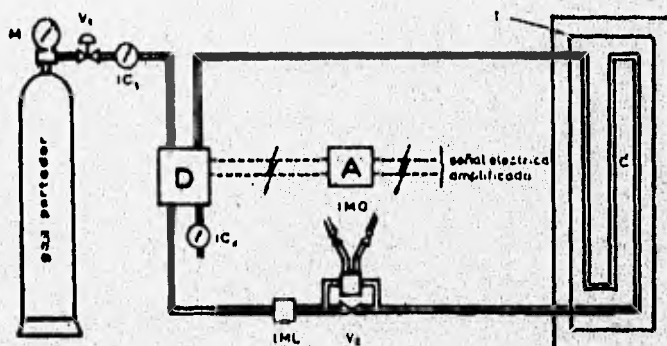


Fig. V.1 Elementos esenciales de un cromatógrafo de gases.

En general, la construcción del sistema de inyección de muestras depende de la fase en que dichas muestras sean inyectadas, es decir, líquidas o gaseosas. En el caso de que las muestra a introducir sean gaseosas, el sistema (IMG) suele ser una cámara que, mediante dos conexiones, puede

ser atravesada por una corriente del gas a introducir; cuando se considera que en la cámara solamente se encuentra el gas de la muestra, se corta la corriente del mismo a través de la cámara, quedando ésta de momento aislada. En el momento que se quiera introducir la muestra gaseosa en la columna se cerrará la llave de paso (V_2), poniendo la cámara en el circuito del gas portador, con lo que éste arrastrará la muestra gaseosa hacia la columna. En el caso de que las muestras sean líquidos, y en algunos casos sólidos vaporizables, el sistema de inyección (IML) es un pequeño recinto, en serie con el circuito del gas portador. La introducción de la muestra líquida se realiza por inyección de la misma a la cámara mediante una jeringa especial, provista de una aguja hipodérmica. La cámara se mantiene a una temperatura elevada, por lo que la muestra se vaporizará inmediatamente. A veces se utiliza también la introducción directa de la muestra gaseosa mediante una fina tobera.

A la salida del sistema de inyección, un conducto llevará al gas portador junto con la muestra, hasta la entrada de la columna (C).

La columna cromatográfica es la parte más importante del cromatógrafo; es un elemento de separación de los componentes de la mezcla, los demás accesorios que tiene el cromatógrafo son los apropiados para dirigir dicha separación hacia el análisis. La columna está formada por un tubo, que puede ser de cobre, aluminio, acero inoxidable, vidrio, etc.; dentro del cual se encuentra la fase estacionaria. La fase estacionaria puede ser un sólido que rellena a la columna o un líquido que se encuentra depositado (adsorción) en un sólido portador (celine). Las columnas metálicas presentan la ventaja de que se pueden plegar, una vez llenas de fase estacionaria, con lo cual pueden ser colocadas dentro de un espacio de dimensiones pequeñas. La columna se encuentra situada dentro de un horno termostato (T), ya que, la temperatura influye de modo importante en la retención de los componentes de la muestra, y por lo tanto, en la separación de los mismos; por ello, interesa que la temperatura sea constante a lo largo de toda la columna y en todo caso, perfectamente controlable.

En el cromatógrafo de gases uno de los elementos más importantes es el detector (D) que se encuentra a la salida de la columna, el cual realiza la función de comparar una propiedad física entre el gas portador puro y el mismo gas portador llevando cada uno de los componentes que se han separado en la columna, indicando el momento en que aparecen y la cantidad de los mismos. La acción del detector se traduce en una señal de tipo eléctrico, que posteriormente se amplifica e interpreta mediante un registrador gráfico o un integrador (A), que dará la información cualitativa y cuantitativa de dicha señal.

Finalmente, a la salida de la corriente gaseosa del detector es conveniente realizar la medida del caudal de la misma, por lo cual se dispone de un segundo indicador de caudal (IC₂). Esta medida, es conveniente para detectar posibles fugas de gas en los diversos elementos que integran el aparato.

V.2 Características del Cromatógrafo Utilizado.

Los cromatografos que actualmente se utilizan para el análisis de muestras son diferentes entre sí, la diferencia radica en el tipo de análisis que realice (hidrocarburos, plagicidas, etc.....). Los elementos que determinan la diferencia son la columna y el detector, por esta razón es conveniente hacer una descripción del cromatógrafo utilizado.

Columna capilar: Es un tubo con un diámetro de 1 mm o menos, la superficie interna del tubo esta cubierta de una película líquida. La fase estacionaria para cromatografía de líquidos es un sólido inerte, para cromatografía gaseosa tiene una superficie sólida activa para seleccionar la adsorción de los componentes de la muestra. Los absorbentes son: alumina, sílica gel, etc..

Detector de Ionización de flama (FID): Es altamente sensitivo y selectivo para compuestos que contienen carbón, y su amplio rango de linealidad hace que se use en el análisis de compuestos orgánicos. Su funcionamiento

se basa principalmente en dos electrodos que se mantienen cerca de la flama y la corriente que se produce entre ambos es monitoreada. La corriente es proporcional a la cantidad de carbón en la forma de compuestos volátiles orgánicos, los cuales entran a la flama y son registrados en forma gráfica o en cromatogramas.

Detector de captura de electrones (ECD): Este detector es uno de los más usados, el cual monitorea la conductividad eléctrica del fluente del gas, resultado de la exposición a la radiación ionización de un radionuclido. Tiene una rápida respuesta lineal, es altamente sensitivo y tiene buena selectividad para compuestos halogenados. Estas propiedades lo hacen especial para análisis ambientales.

Características:

Cromatógrafo de gases modelo 5890 serie II Hewlett Packard.

Columna: 25 m x 0.32 mm x 0.52 μm film ultra capilar 1 crosslinked 5% fenil metil silicon.

Detector de ionización de flama:

Velocidad de Flujo: 22 cm/s

Gases: Aire = 2.74 kg/cm

Helio = 18 kg/cm²

Hidrógeno = 2.86 kg/cm²

Nitrógeno = 3.37 kg/cm²

Rampa de temperaturas: 8 °C/min hasta 280 °C.

Tiempo total de corrida = 40.600 minutos.

Temperatura inicial del inyector = 280 °C.

Temperatura inicial del detector = 280 °C.

Proceso Inyección:

- 1.- A partir del procedimiento de extracción y concentración, se toma una alícuota* de la muestra. Por lo general se inyecta 1 μl .
- 2.- Se hace la inyección mencionada en el punto anterior bajo las condiciones que indica el cromatógrafo, por ejemplo: incrementar la temperatura 8 °C/minuto, etc..
- 3.- Se obtienen los resultado en forma de picos (cromatograma).

* alícuota.- es una mínima cantidad.

V.3 Tipos de Cromatogramas.

Dentro de los cromatogramas cabe distinguir dos tipos, que dependen de la naturaleza del detector: cromatogramas de escalones cuando el detector es de tipo acumulativo, y cromatogramas de picos cuando el detector es instantáneo. Actualmente se utilizan mucho más los detectores de tipo instantáneo por su mayor sensibilidad y por proporcionar cromatogramas de interpretación más sencilla; ello explica que en la mayoría de los casos, los cromatogramas a interpretar sean de picos.

V.3.1 Cromatograma de escalones^[39].

Los cromatogramas de escalones resultan cuando se hace uso de un detector acumulativo. Uno de estos registros escalonados se encuentra en la figura V.2.

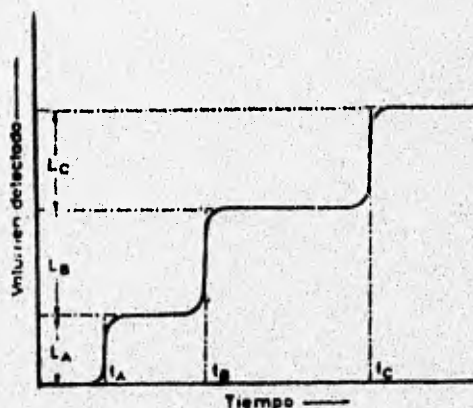


Fig. V.2 Cromatograma de escalones obtenido de una mezcla de los de los Componentes A, B y C.

El tiempo de retención de estos cromatogramas es el que corresponde a un aumento de volumen. El volumen detectado de un componente viene dado por la altura del escalón correspondiente. La concentración de un

componente, expresada en volumen y en moles, vendrá dada por la siguiente ecuación:

$$\% i = (L_i / \sum L) 100$$

siendo L_i la altura del escalón del componente, y $\sum L$ la suma de las alturas del escalón de todos los componentes de la mezcla analizada.

V.3.2 Cromatograma de Picos^[39].

Los detectores instantáneos ponen de manifiesto, el paso de un componente en un registro en forma de pico. La figura V.3 muestra un cromatograma de picos, con los parámetros característicos: pico de aire, línea base, altura de pico (h), anchura del pico (a), anchura del pico en la semialtura ($a_{h/2}$) y área del pico (S).

El pico del aire es el que corresponde a la detección de una cantidad muy pequeña de aire que entra a la columna cuando se introduce la muestra en el cromatógrafo. En muchas ocasiones se toma como origen de tiempos de retención corregidos.

La línea base es la parte del registro que corresponde al gas portador puro.

Altura de pico (h) es la distancia entre la cima del pico y la prolongación de la línea de base. En caso de que el pico sea de vértice redondeado se trazan rectas tangentes a los puntos de inflexión de las laderas, el punto de corte de las dos líneas trazadas determina la altura del pico, tal y como se muestra en el cuarto pico de la figura V.3.

Anchura del pico (a) es la longitud del tramo de la prolongación de la línea base, comprendida entre las intersecciones con la misma de las laderas del pico o en su caso, de las líneas tangentes antes mencionadas.

Anchura del pico en la semialtura ($a_{h/2}$) es la distancia, paralela a la línea de base, entre las dos laderas del pico, tomada a la altura media del total del pico.

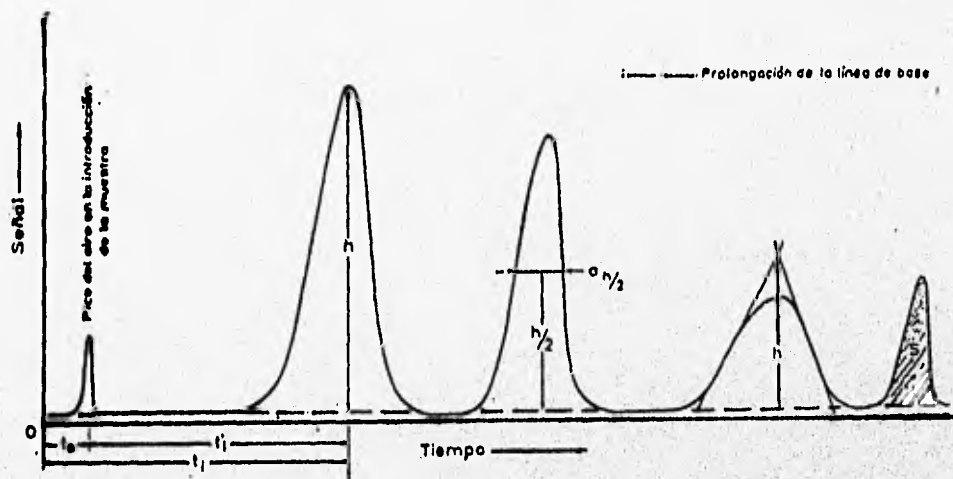


Fig. V.3 Cromatograma de picos con indicación de los parámetros característicos.

Área del pico (S) es la comprendida entre el pico y la prolongación de la línea base. Para obtener el valor de este parámetro, se utilizan dispositivos integradores que proporcionan instantáneamente su valor.

V.4 Interpretación de los Cromatogramas.

La interpretación de los cromatogramas de escalones no se va a realizar en el trabajo, ya que éstos no se utilizan en las investigaciones actuales, además los cromatogramas que se obtuvieron para la presente investigación son de picos, por esa razón se analizará exclusivamente la interpretación de estos últimos. Dicha interpretación es básica y sencilla, en todos los trabajos de esta naturaleza.

La interpretación de un cromatograma se hace de dos formas: cualitativa y cuantitativa.

Interpretación cualitativa.

Esta identificación se realiza para determinar el tiempo de retención de compuestos puros o estándares que se espera estén presentes en la muestra a analizar, dichos valores son comparados después con los tiempos de retención de los picos producidos por la muestra estándar, si la variación del tiempo de retención entre un compuesto estándar y uno de la muestra son centésimos, se puede decir que dicho elemento se encuentra en la muestra analizada.

Interpretación cuantitativa.

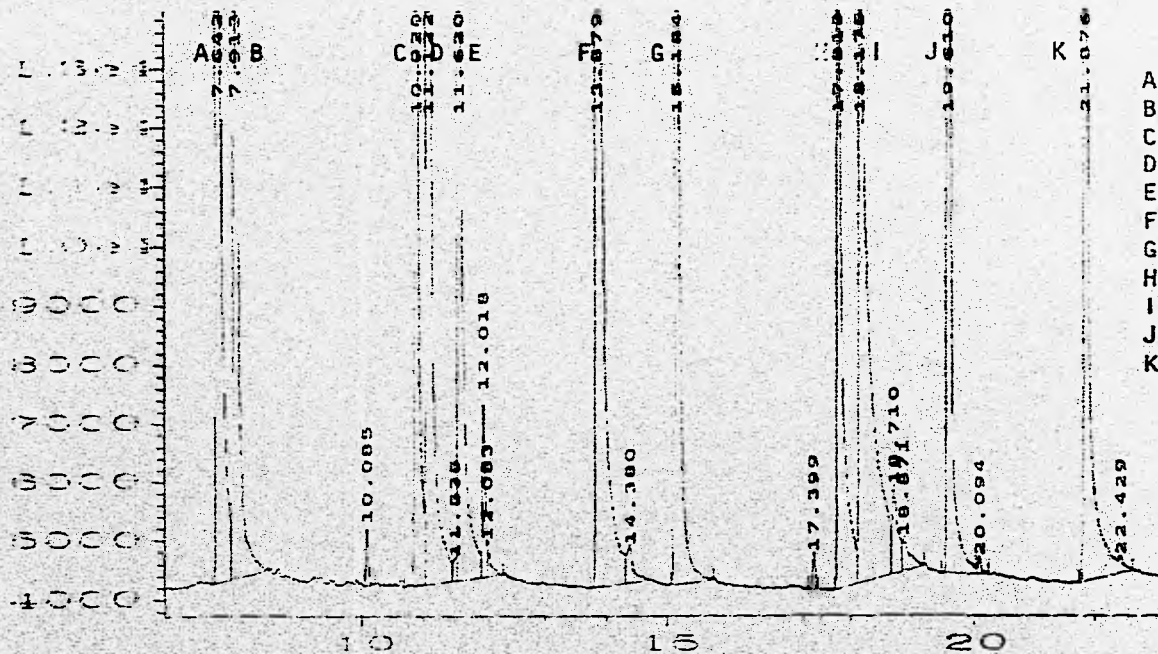
En la figura V.4 se observa un cromatograma de picos: en el eje horizontal el tiempo de retención y en el vertical la señal, sobre cada pico se indica el tiempo de retención del componente; además se proporciona una tabla donde se dan los parámetros importantes de cada componente detectado: tiempo de retención, área, altura y anchura del pico, la forma como se integro el área del pico y porcentaje de área. De estos parámetros, el más importante es el área del pico, ya que a partir de ésta se obtiene la concentración en partes por millón (ppm.) de un componente identificado, utilizando la expresión:

$$C_i = [(A_{mue} V_{iny est} V_{con mue} ATN_{mue} C_{est}) / (A_{est} V_{iny mue} V_{ext mue} ATN_{est})] \quad (5.1)$$

Donde:

- C_i .- concentración del compuesto i de la muestra analizada (ppm).
- A_{mue} .- área del pico de la muestra.
- $V_{iny est}$.- volumen del estándar inyectado al cromatógrafo (μ l).
- $V_{con mue}$.- volumen de la muestra obtenido en la extracción (ml).
- ATN_{mue} .- atenuación del cromatógrafo en la inyección de la muestra (mV).
- C_{est} .- concentración del estándar (ppm).
- A_{est} .- área del pico en el estándar.
- $V_{iny mue}$.- volumen de la muestra inyectado al cromatógrafo (μ l).
- $V_{ext mue}$.- volumen obtenido durante la extracción (ml).
- ATN_{est} .- atenuación del cromatógrafo en la inyección del estándar (mV).

HIDROCARBUROS ACIDO EXTRATIBLES.
ESTANDAR.



- A. FENOL.
- B. 2,CLOROFENOL.
- C. 2,NITROFENOL.
- D. 2,4,DIMETILFENOL.
- E. 2,4,DICLOROFENOL.
- F. 4,CLORO-m-CRESOL.
- G. 2,4,6,TRICLOROFENOL.
- H. 2,4,DINITROFENOL.
- I. 4,NITROFENOL.
- J. 4,6,DINITRO-o-CRESOL.
- K. PENTAFLOROFENOL.

Fig.V.4 Ejemplo de un Cromatograma de Picos.

Tabla V.I Parámetros Característicos del Cromatograma Ejemplo.

=====
 Area Percent Report
 =====

```

Data File Name   : C:\HPCHEM\1\DATA\FENOLES.D
Operator        : judith
Instrument       : FISICOQUI
Sample Name     : PATRON FENOLES
Run Time Bar Code:
Acquired on    : 04 Dec 95 02:14 PM
Report Created on: 26 Mar 96 11:29 AM

Page Number     : 1
Vial Number    :
Injection Number:
Sequence Line  :
Instrument Method: HCBFID3.MTH
Analysis Method : HCBFID1.MTH
    
```

Sig. 1 in C:\HPCHEM\1\DATA\FENOLES.D

Pk#	Ret Time	Area	Height	Type	Width	Area %
1	0.984	159	227	BV	0.012	0.0001
2	1.065	106	319	VV	0.010	0.0000
3	1.126	149	368	VV	0.007	0.0001
4	1.148	78	142	VV	0.013	0.0000
5	1.420	2.69113E+008	1.95639E+007	VV	0.165	98.7424
6	2.397	19088	1099	VB	0.218	0.0070
7	7.642	508864	194431	BV	0.041	0.1867
8	7.913	404019	140981	VV	0.045	0.1482
9	10.085	2522	1034	BV	0.037	0.0009
10	10.920	321704	122068	PV	0.040	0.1180
11	11.122	590251	216924	VV	0.042	0.2166
12	11.535	1408	381	VV	0.062	0.0005
13	11.620	313561	119117	VV	0.040	0.1151
14	12.018	9403	3176	VV	0.045	0.0035
15	12.083	2477	596	VV	0.056	0.0009
16	13.879	412577	137888	BV	0.045	0.1514
17	14.380	5111	632	VB	0.109	0.0019
18	15.184	265499	94255	BV	0.043	0.0974
19	17.399	1725	620	BV	0.042	0.0006
20	17.813	95131	23588	BV	0.058	0.0349
21	18.175	122973	11795	VV	0.137	0.0451
22	18.710	9838	1506	VV	0.088	0.0036
23	18.871	4543	576	VV	0.101	0.0017
24	19.610	191309	60175	BV	0.050	0.0702
25	20.094	1031	283	VB	0.051	0.0004
26	21.876	142479	38405	BV	0.055	0.0523
27	22.429	1568	286	VB	0.068	0.0006

Total area = 2.7254E+008

=====

V.5 Estándares de los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs).

El trabajo esta orientado a la identificación de algunos componentes de la SOF por cromatografía de gases. Dichos componentes' son hidrocarburos policíclicos aromáticos y para ello se utilizaron los estándares con los que cuenta el Laboratorio de Fisicoquímica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, que se refieren a: Fenantreno ($C_{14}H_{10}$), Antraceno ($C_{14}H_{10}$), Fluoranteno ($C_{16}H_{10}$), Pireno ($C_{16}H_{10}$), Criseno ($C_{18}H_{12}$), Benzo(a)Antraceno ($C_{18}H_{12}$), Benzo(a)Pireno ($C_{20}H_{12}$) y Perileno ($C_{20}H_{12}$); los cuales se pueden observar en la fig. V.5, además la tabla V.1 contiene las características principales de cada uno de ellos.

V.6 Resultados Obtenidos.

Como se mencionó anteriormente, para hacer la identificación de los compuestos, primero se realizó la interpretación cualitativa y a partir de ésta se obtiene la cuantitativa. Véase el último renglón de la tabla V.2 que corresponde a la SOF analizada por cromatografía, se logró separar 2.37 mg del total de 71.13 mg de partículas recolectadas; esta masa de partículas corresponde a la fracción orgánica soluble.

El cromatograma correspondiente a este ensayo se muestra en la figura V.6, en él se pueden apreciar una gran variedad de compuestos que corresponden a diferentes tiempos de retención, comparativamente con el cromatograma de la muestra estándar (fig.V.5) se identificaron los hidrocarburos aromáticos pilicíclicos enlistados en la tabla V.3.

Tabla V.3 Identificación de PAHs en la Muestra N° 61.

Compuesto	Tiempo de retención estándar (min)	Tiempo de retención muestra (min)	Area estándar	Area muestra
Fenantreno	22.463	22.422	80135	394
Fluoranteno	26.363	26.351	157735	2191
Pireno	27.088	27.108	205932	2158
Criseno	31.271	31.243	61975	2327
Benzo(a)antraceno	33.080	33.074	120256	36

Tabla V.2 Concentrado del Muestreo y Dilución de Partículas.

No. de ensayo	No de filtro	Masa ^a anterior (mg)	Masa ^b posterior (mg)	SOF (mg)	Régimen "n" rpm	Carga (Nm)	Avance "Av" (°)	Combustible "Comb"
6	77	73.90	68.20	5.7	1200	1472	referencia	REF
10	40	72.80	71.40	1.4	2000	291	referencia	REF
11	41	74.80	71.70	3.1	2000	116	referencia	REF
12	46	72.70	71.80	0.9	800	1125	referencia	REF
13	49	70.60	70.20	0.4	1000	1125	referencia	REF
14	50	70.30	69.80	0.5	1400	1130	referencia	REF
7	37	74.20	72.50	1.7	2000	1125	referencia	REF
16	53	71.00	69.80	1.2	1200	150	referencia	M
20	58	70.20	70.00	0.2	1200	1442	referencia	M
24	62	70.50	69.40	1.1	2000	300	referencia	M
25	63	71.30	69.90	1.4	2000	122	referencia	M
26	64	71.10	70.70	0.4	800	1125	referencia	M
27	71	70.00	69.10	0.9	1000	1125	referencia	M
19	57	70.90	69.60	1.3	1200	1132	referencia	M
21	59	72.40	70.04	2.36	2000	1135	referencia	M
5	80	70.40	70.00	0.4	1200	1105	referencia	REF
3	82	70.50	69.60	0.9	1200	362	referencia	REF
37	92	72.30	71.70	0.6	1200	1484.8	+3	REF
40	95	71.60	70.50	1.1	1200	369.7	+3	REF
41	98	70.60	69.80	0.8	2000	860	+3	REF
32	110	71.60	71.20	0.4	1200	1076.4	-3	REF
35	114	73.50	72.20	1.3	2000	811.4	-3	REF
36	116	72.70	71.70	1.0	580	40.5	-3	REF
23	61	71.13	68.80	2.13	2000	589	referencia	M

^a Masa del filtro con su contenido total de partículas antes de hacer la extracción.

^b Masa del filtro con partículas sin la masa extraída (después de la dilución con diclorometano).

HIDROCARBUROS BÁSICO EXTRAÍBLES.
ESTANDAR.

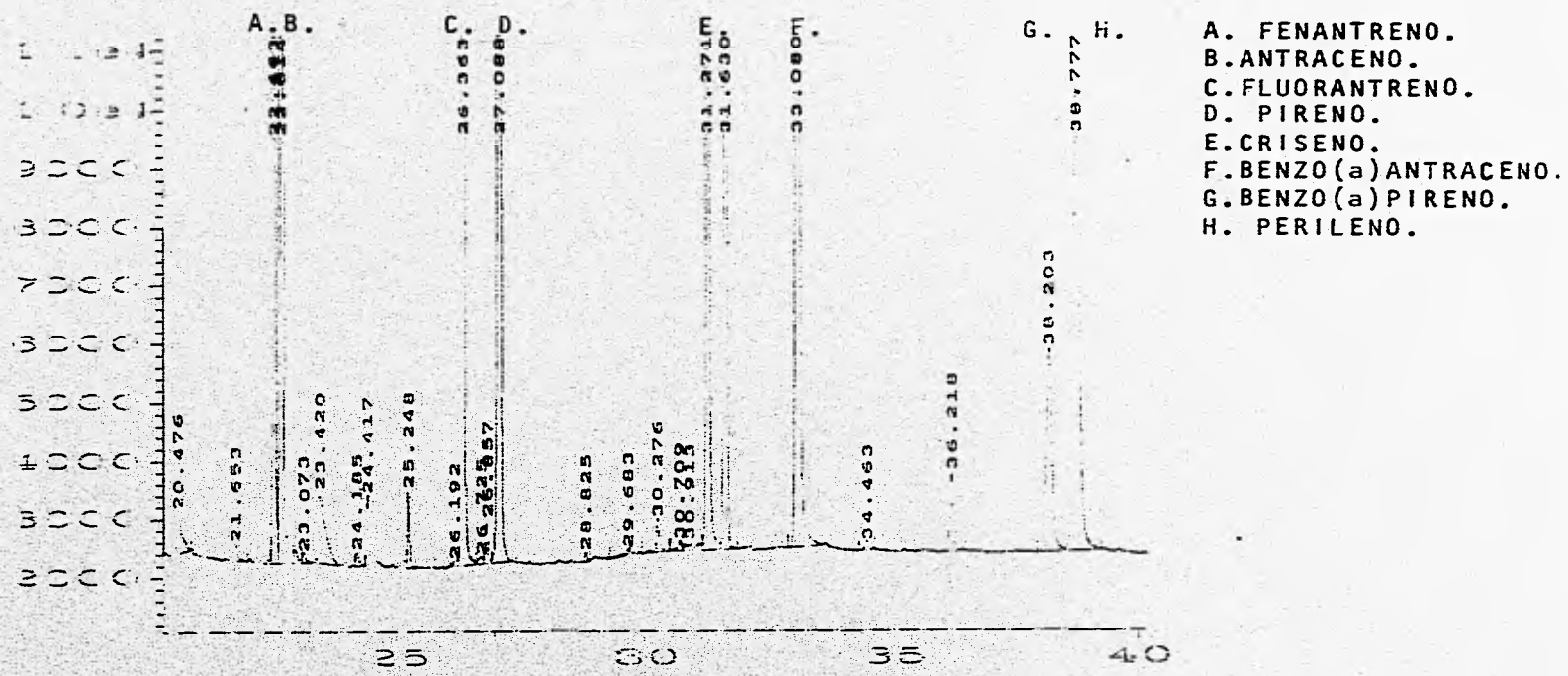


Fig.V.5 Cromatograma Estándar.

Tabla II Parámetros Característicos del Cromatograma Estándar.

=====
 Area Percent Report
 =====

Data File Name : C:\HPCHEM\1\DATA\MHCBX951.D
 Operator : JUDITH Page Number : 1
 Instrument : FISICOQUI Vial Number :
 Sample Name : Injection Number :
 Run Time Bar Code: Sequence Line :
 Acquired on : 17 Oct 95 06:55 PM Instrument Method: HCBFID1.MTH
 Report Created on: 09 Jan 96 11:54 AM Analysis Method : HCBFID3.MTH

Sig. 1 in C:\HPCHEM\1\DATA\MHCBX951.D

Pk#	Ret Time	Area	Height	Type	Width	Area %
1	0.921	96	263	PV	0.010	0.0000
2	1.525	4.98607E+008	2.82555E+007	PV	0.212	98.9910
3	4.977	4094855	45268	VV	1.066	0.8130
4	20.476	5438	731	BV	0.100	0.0011
5	21.653	1374	294	BB	0.064	0.0003
6	22.463	80135	26863	VV	0.046	0.0159
7	22.614	155881	49903	VV	0.048	0.0309
8	23.420	12673	1246	BV	0.131	0.0025
9	24.185	1062	241	VV	0.060	0.0002
10	24.417	4905	1200	PV	0.059	0.0010
11	25.248	3561	1352	VV	0.041	0.0007
12	26.363	157735	48790	VV	0.050	0.0313
13	26.857	2660	769	VV	0.051	0.0005
14	27.088	205932	61120	VV	0.052	0.0409
15	30.276	2658	575	BB	0.067	0.0005
16	31.271	61975	14436	VV	0.066	0.0123
17	31.630	66123	20098	VB	0.051	0.0131
18	33.080	120526	23363	BV	0.076	0.0239
19	36.218	7097	1373	BB	0.072	0.0014
20	38.203	28420	3494	BV	0.119	0.0056
21	38.777	68917	7957	VB	0.129	0.0137

Total area = 5.03689E+008

=====

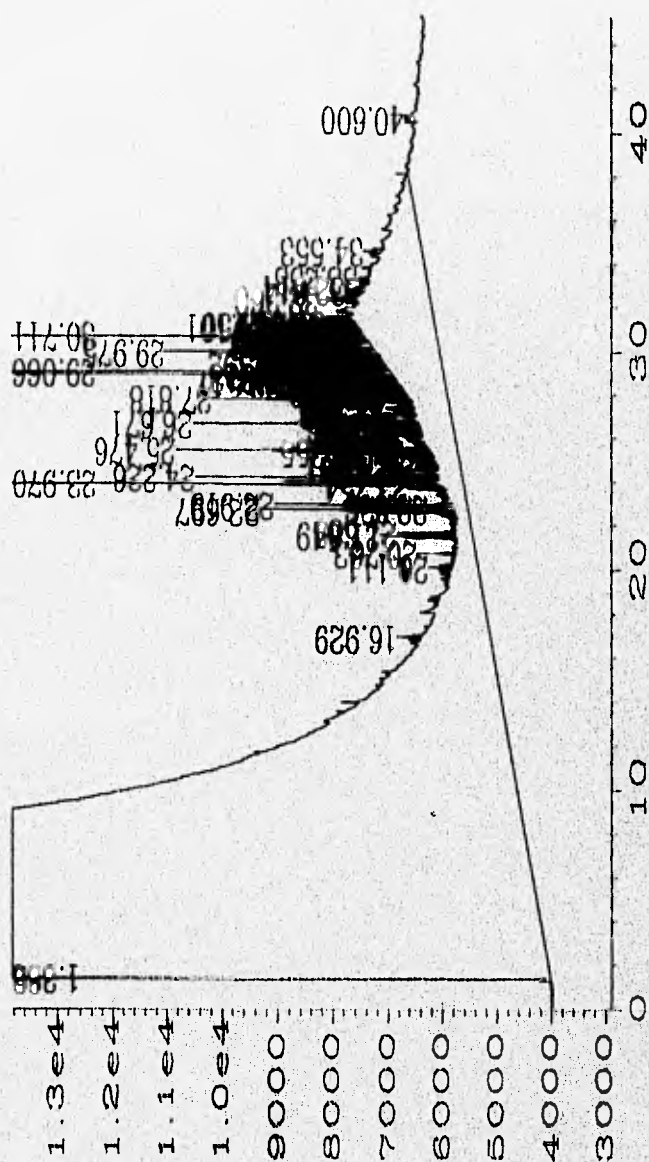


Fig.V.6 Cromatograma de la Muestra Analizada.

Tabla III Parámetros Característicos del Cromatograma Muestra.

Area Percent Report

```

Data File Name   : C:\HPCHEM\1\DATA\INGMEC.D
Operator         : JUDITH
Instrument        : FISICOQUI
Sample Name      :
Run Time Bar Code:
Acquired on      : 08 Jan 96 05:25 PM
Report Created on: 10 Sep 96 03:38 PM

Page Number      : 1
Vial Number      :
Injection Number :
Sequence Line    :
Instrument Method: HCBFID1.MTH
Analysis Method  : HCBFID3.MTH
    
```

Sig. 1 in C:\HPCHEM\1\DATA\INGMEC.D

PK#	Ret Time	Area	Height	Type	Width	Area %
1	1.335	263311	80874	BV	0.051	0.0334
2	1.382	7.87374E+008	4.43302E+007	HB S	0.213	99.7423
3	16.929	1489	430	BV T	0.050	0.0002
4	20.111	1133	433	PV T	0.039	0.0001
5	20.763	2189	719	BV T	0.047	0.0003
6	21.549	3196	1398	VV T	0.036	0.0004
7	21.685	4415	1067	VV T	0.059	0.0006
8	22.697	11693	3564	VV T	0.049	0.0015
9	22.826	1755	491	VV T	0.054	0.0002
10	22.919	8078	3258	VV T	0.038	0.0010
11	23.754	1716	649	VV T	0.041	0.0002
12	23.970	178488	68802	VB T	0.040	0.0226
13	24.226	11282	4416	BV T	0.040	0.0014
14	24.561	2270	939	VV T	0.038	0.0003
15	24.728	1498	414	PV T	0.053	0.0002
16	25.187	2558	541	VV T	0.065	0.0003
17	25.355	4057	1230	VV T	0.049	0.0005
18	25.476	11213	4577	VV T	0.039	0.0014
19	26.185	1030	346	VV T	0.042	0.0001
20	26.236	1136	423	VV T	0.037	0.0001
21	26.351	2191	493	VV T	0.059	0.0003
22	26.436	2321	563	VV T	0.060	0.0003
23	26.510	1509	399	VV T	0.052	0.0002
24	26.671	10691	4090	VV T	0.041	0.0014
25	27.108	2158	611	VV T	0.053	0.0003
26	27.399	1983	531	VV T	0.054	0.0003
27	27.818	8732	3586	VV T	0.038	0.0011
28	28.042	1745	428	VV T	0.054	0.0002
29	28.130	1724	603	VV T	0.044	0.0002
30	28.220	1529	435	VV T	0.050	0.0002
31	28.318	1583	336	VV T	0.062	0.0002
32	28.517	6807	2168	VV T	0.047	0.0009
33	28.628	2563	659	VV T	0.054	0.0003
34	28.747	5951	1328	VV T	0.058	0.0008

Tabla III Continuación.

35	28.813	6783	1810	VV T	0.053	0.0009
36	29.066	1354404	382224	VV T	0.049	0.1716
37	29.163	1740	474	VV T	0.050	0.0002
38	29.247	3287	921	VV T	0.052	0.0004
39	29.306	2006	782	VV T	0.043	0.0003
40	29.392	6859	1688	VV T	0.058	0.0009
41	29.513	2179	574	VV T	0.050	0.0003
42	29.546	2361	459	VV T	0.086	0.0003
43	29.706	2147	532	VV T	0.055	0.0003
44	29.847	1405	309	VV T	0.064	0.0002
45	29.975	15316	3796	VV T	0.058	0.0019
46	30.067	1676	609	VV T	0.046	0.0002
47	30.343	6000	981	VV T	0.083	0.0008
48	30.407	2621	762	VV T	0.049	0.0003
49	30.546	3163	789	VV T	0.056	0.0004
50	30.711	31750	7589	VV T	0.064	0.0040
51	30.820	3038	809	VV T	0.053	0.0004
52	30.946	1156	261	VV T	0.060	0.0001
53	31.002	1159	368	VV T	0.045	0.0001
54	31.101	5648	1595	VV T	0.051	0.0007
55	31.150	3945	1264	VV T	0.046	0.0005
56	31.243	2327	546	VV T	0.061	0.0003
57	32.360	2412	644	PV T	0.056	0.0003
58	32.814	2008	355	PV T	0.076	0.0003
59	33.258	1301	217	PV T	0.074	0.0002
60	34.553	1557	330	BV T	0.063	0.0002
61	40.600	1724	179	BV	0.119	0.0002


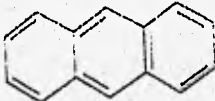
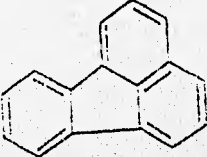
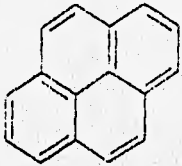
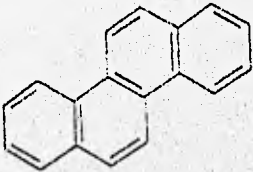
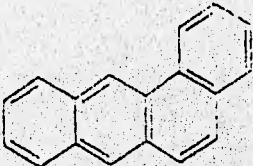
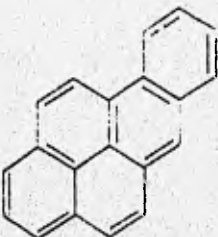
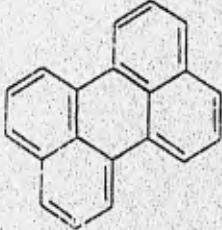
Total area = 7.89408E+008

=====

Tabla V.1 Principales Características Físicoquímicas de los PAHs que Podrán ser Identificados_[38].

	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Criseno	Benzo(a)ntraceno	Benzo(a)pireno	Perileno
Formula molecular:	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₆ H ₁₀	C ₁₆ H ₁₀	C ₁₈ H ₁₂	C ₁₈ H ₁₂	C ₂₀ H ₁₂	C ₂₀ H ₁₂
Peso molecular:	178.24	178.24	202.26	202.26	228.3	228.3	252.32	252.32
Punto de fusión (°C):	97.0	216.2	107	156	254	167	177	274
Punto de ebullición (°C):	340	340	375	404	488	435	495	503
Densidad (g/cm ³ a 20 °C):	1.174	1.283	1.252	1.271	1.2826	1.2544	••	••
Volumen molar (cm ³ /mol):	199.0	143.0	217.3	213.8	178.0	182.0	263	263.0
Volumen molecular (Å ³):	1170.65	171.42	187.74	186.0	212.06	212.86	228.6	227.78
Calor de fusión, ΔH _{fus} , kcal/mol:	4.45	6.9	•	•	•	•	•	5.62
Entropía de fusión, ΔS _{fus} , kcal/mol K:	11.6	3.8	11.4	13.1	14.9	•	9.27	10.2
Solubilidad en agua (g/m ³ o mg/L a 25 °C):	1.282	0.058	0.177	0.107	0.0016	0.011	0.000504	0.0004
Presión en vapor (Pa a 25 °C):	0.0161	0.00144	0.00861	0.0006	4.0x10 ⁻⁶	3.40x10 ⁻⁵	7.0x10 ⁻⁷	7.0x10 ⁻⁷

Tabla V.1 Continuación.

Estructura molecular:		
		
Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno
		
Pireno	Criseno	Benzo(a)antraceno
		
Benzo(a)pireno	Pireno	

• valores no reportados en la literatura.

•• valores no reportados a esta temperatura.

La dilución del material de partículas diesel se llevó a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental, correspondiente a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería donde se tuvo la oportunidad de preparar 24 muestras, de la SOF extraída, sin embargo el análisis de cromatografía no se pudo aplicar a las 24 muestras. El laboratorio antes indicado no cuenta con cromatógrafo por lo que se acudió al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología y los responsables del equipo nos permitieron hacer un sólo análisis debido a que su cromatógrafo no está

adaptado para hacer análisis de emisiones diesel, ya que los compuestos que constituyen este combustible son básicamente hidrocarburos pesados. Por otro lado, la disponibilidad del equipo es muy restringida y el elevado precio que tiene la sustancia para hacer la purificación de las muestras es prohibitiva para nuestros recursos.

No obstante lo mencionado anteriormente, nos parece de gran importancia el poder ofrecer los resultados y su interpretación correspondiente a las partículas recolectadas en el filtro n° 61 que corresponde al ensayo n° 23 de programa general que se muestra en la tabla IV.2.

De acuerdo a la comparación de los tiempos de retención entre ambos cromatogramas (fig. V.5 y fig. V.6), se identificaron los PAHs en la muestra analizada, que se observan en la tabla V.3. A partir de dichos datos se procede a la interpretación cuantitativa.

Interpretación Cuantitativa.

Para calcular la concentración en ppm de los compuestos, tanto de los estándares (fig. V.4) como de la muestra analizada (fig. V.5), se procede de la siguiente manera:

Estándares:

Fenantreno:	0.0008 g/ml = 800 ppm
Antraceno:	0.002 g/ml = 2000 ppm
Fluoranteno:	0.0007 g/ml = 700 ppm
Pireno:	0.0014 g/ml = 1400 ppm
Criseno:	0.0009 g/ml = 900 ppm
Benzo(a)antraceno:	0.0024 g/ml = 2400 ppm
Benzo(a)pireno:	0.0003 g/ml = 300 ppm
Perileno:	0.0012 g/ml = 1200 ppm

Muestra:

Con la concentración en ppm de los estándares y por otro lado, el área de los compuestos identificados, se obtuvo la concentración en ppm de estos últimos por medio de la expresión (5.1):

$$C_i = [(A_{muc} V_{iny\ est} V_{con\ muc} ATN_{muc} C_{est}) / (A_{est} V_{iny\ muc} V_{ext\ muc} ATN_{est})] \quad (5.1)$$

Fenantreno:

$$C_{fen.} = [(394)(1\ \mu l)(2\ ml)(1\ mV)(800\ ppm) / (80315)(1\ \mu l)(70\ ml)(1\ mV)] = 0.112\ ppm$$

Fluoranteno:

$$C_{fluo} = [(2191)(1\ \mu l)(2\ ml)(1\ mV)(700\ ppm) / (157735)(1\ \mu l)(70\ ml)(1\ mV)] = 0.278\ ppm$$

Pireno:

$$C_{pire} = [(2158)(1\ \mu l)(2\ ml)(1\ mV)(1400\ ppm) / (205932)(1\ \mu l)(70\ ml)(1\ mV)] = 0.419\ ppm$$

Criseno:

$$C_{cris} = [(2327)(1\ \mu l)(2\ ml)(1\ mV)(900\ ppm) / (61975)(1\ \mu l)(70\ ml)(1\ mV)] = 0.965\ ppm$$

Benzo(a)antraceno:

$$C_{benzo} = [(36)(1\ \mu l)(2\ ml)(1\ mV)(2400\ ppm) / (120256)(1\ \mu l)(70\ ml)(1\ mV)] = 0.0205\ ppm$$

V.6 Análisis de Resultados.

La identificación de los PAHs en la SOF no es sorprendente ya que, la literatura reporta la presencia de estos compuestos en la fracción soluble, independientemente de las características del combustible. No obstante, es importante resaltar que el combustible utilizado tiene un contenido de 38% de hidrocarburos aromáticos; la temperatura de destilación es elevada, llegando hasta 381°C, lo que representa un valor de densidad elevada. Su número de cetano es bajo (42.8) y tiene un gran contenido de azufre (0.28%) lo que se traduce en una combustión defectuosa y por tanto, la

producción de un gran número de partículas. En este caso, también un gran porcentaje de SOF.

Por otra parte, las condiciones de operación del motor también han influido en la formación de los PAHs identificados, el filtro 61 corresponde al ensayo 23 en donde el motor operaba a un régimen de 2000 r.p.m., con un par aplicado de 589 N-m, permaneciendo el avance en el punto recomendado por el fabricante.

El régimen corresponde a la velocidad de máxima potencia (para este motor en particular), y como la carga es apenas el 50% de la que puede soportar el motor a esa velocidad, es de esperarse que se incremente la tasa de producción de partículas. Comparativamente con otras muestras la tasa de producción de partículas es alta, 2.13 mg frente a 1.88, 1.0, 1.3 etc. de otros muestreos. Contrariamente a lo que reporta la literatura, referente a que, al aumentar el régimen a bajas cargas, la fracción orgánica soluble disminuye, se encontró un elevado porcentaje de SOF, lo que hace suponer que; en primer lugar el gran contenido de aromáticos en el combustible es determinante y por otro lado, las muestras de partículas permanecieron en cajas petri por espacio de tres años, lo que sin duda ha afectado la composición de los diferentes compuestos y por tanto, ha incrementado aquellos que pueden diluirse con diclorometano.

Siguiendo en esta misma dirección, se puede decir que con base en los resultados que se obtuvieron del análisis cromatográfico, y comparándolos con los resultados que se presentan en la tabla 1.2, se observa que los niveles de PAHs que se obtuvieron por dicho análisis, se asemejan a los niveles que presenta el aire contaminado, es por ello que en la actualidad no se han agudizado y agravado más las enfermedades provocadas por estos hidrocarburos (cáncer, actividad de mutación genética en células animales, etc.), y así mismo el deterioro del ambiente.

V.7 Análisis de la Fracción Volátil.

Esta fracción proviene, al igual que la SOF, principalmente del aceite y combustible sin quemar durante el proceso de combustión, el análisis de la fracción orgánica volátil (en inglés Volatile Organic Fraction, VOF), se hace mediante el proceso de Inyección Directa del Filtro en el Cromatógrafo de Gases (Direct Filter Injection Gas Chromatography, DFI / GC). Este proceso consiste en introducir directamente la muestra (filtro con las partículas recolectadas) en el cromatógrafo de gases, y elevar la temperatura de dicho cromatógrafo hasta alcanzar la temperatura de volatilización de los diferentes compuestos que constituyen la muestra. El reconocimiento de éstos se efectúa de acuerdo al punto de ebullición de cada una de ellos. Una de las ventajas que presenta este proceso con respecto al análisis de la SOF, es que en éste no se necesita hacer ningún tipo de extracción con solventes, ya que si se maneja algún solvente no se podrán reconocer todos los compuestos volátiles de la fracción orgánica.

Los resultados correspondientes al análisis de esta fracción se presentan en la tabla V.4, dicha tabla proporciona la cantidad de VOF que se obtuvo para cada muestra, sumado a está se presenta el cromatograma correspondiente a cada muestra (fig.V.7, 8 y 9), así como la gráfica *Temperatura vs Area%-Cum%* que indica la temperatura de reconocimiento de los compuestos que se presume existen en la muestra y el porcentaje de área que ocupa cada uno de los compuestos, además del listado en el que se indica las temperaturas, tiempos de retención de los compuestos y el área total que abarca todo el análisis. Debido a que no fue posible conseguir los estándares del cromatógrafo utilizado en el SwRI, en que se realizó este análisis, no fue posible determinar la composición de esta fracción, sin embargo, de acuerdo a la información proporcionada por dicho instituto, se ha demostrado que la composición de la SOF y VOF son esencialmente lo mismo.

Para determinar la fracción total volátil (Total Volatile Fraction, TVF) de la cual forma parte la VOF, existe un método, el cual se describe a continuación:

Volatilización en Horno al Vacío.

El método de volatilización en horno al vacío es utilizado por la firma Detroit Diesel Corporation y otras casas manufactureras de motores diesel. Este procedimiento consiste en lo siguiente:

- 1.- El Filtro a analizar debe permanecer por lo menos cuatro horas en una cámara de temperatura y humedad controlada.
- 2.- Pesar el filtro.
- 3.- Precalear el horno al vacío a 225 °C, manteniendo la presión de vacío entre 2-5 torr arriba de la presión del vacío absoluto.
- 4.- Colocar el filtro en el interior del horno.
- 5.- Mantener el filtro en horno durante tres horas.
- 6.- Retirar el filtro del horno y colocarlo en la cámara de temperatura y humedad controlada.
- 7.- Después de cuatro horas de equilibrio pesar nuevamente el filtro y determinar el peso perdido, por medio de la siguiente expresión:

$$TVF = [(W_1 - W_2) / 0.9] - W_3$$

Donde:

W_1 = Peso del filtro antes de la volatilización al vacío (mg).

W_2 = Peso del filtro después de la volatilización al vacío (mg).

W_3 = Peso promedio de los filtros blancos (mg).

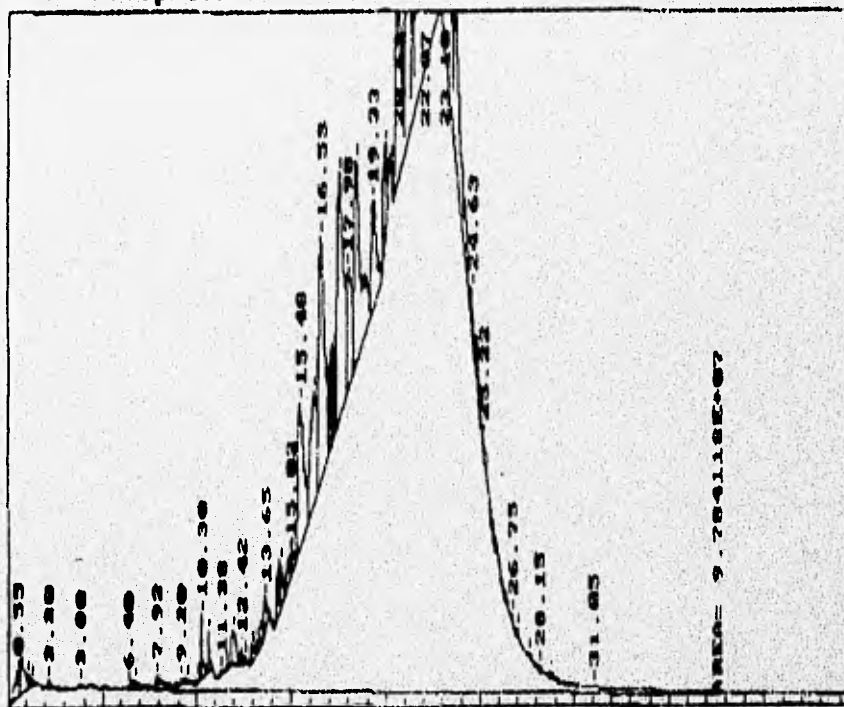
0.9.- Factor que se introduce ya que solo se logra volatilizar el 90% de dicha fracción.

Tabla V.4 Características y Condiciones de Muestreo de los Filtros Utilizados para el Análisis de la VOF.

Nº de ensayo	Nº de filtro	Masa (mg)	VOF (mg/filtro)	Ciclo 13 Modos	Par Cte.
8	38	73.40	0.41	Comb. "REF"	
22	60	70.67	0.74	Comb. "M"	
30	75	71.22	0.79		Comb. "M"

Fig. V.7 Cromatograma y Parámetros Característicos del filtro No. 38.

START TIME= 6.002 START HEIGHT= 4196
STOP TIME= 37.828 STOP HEIGHT= 2098
AREA = 9.784118E+07
Plot of data file: 1:\d2\b75x.PTS
Date: 07-03-1996 Time: 08:58:43
Sample Name: DFI-GC ANALYSIS -
Start Time= 0.02 Stop Time = 44.52Min. Scale= 0 Max. Scale= 20000



```

*****
* Sample Name: DFI-GC ANALYSIS      - DFI-GC ANALYSIS
                                     Operator Initials: KLS      *
* Date: 05-29-1996 15:26:44 Method:L:\D2\SIM2  DATA FILE: 1:\d2\b74x.PTS  *
* Interface: 1                      Cycle#: 14      Channel#: 0      Vial#: N.A.  *
* Starting Peak Width: 10          Threshold: 10
*****
Starting Delay: 0.00                Ending Retention Time: 44.52
Calibration file: L:\D2\CAL2.SCL  Date printed:07-03-1996 Time printed 09:05:27
ASTM D 2887 Method
Percent Off Table
Baseline from: 0.02 to 45.00
Process from: 0.02 to 44.52
Total Area: 58012644
Slope : -0.07603
Increment : 5
    
```

° OFF	Ret. Time	Temp
IBP	0.95	129.2
5.00	10.72	254.9
10.00	14.59	304.6
15.00	16.03	323.9
20.00	16.83	334.2
25.00	17.58	343.5
30.00	18.29	352.3
35.00	18.97	361.4
40.00	19.70	371.1
45.00	20.25	377.8
50.00	20.65	382.7
55.00	21.07	388.1
60.00	21.55	394.4
65.00	22.04	401.2
70.00	22.53	407.5
75.00	23.02	413.9
80.00	23.59	421.2
85.00	24.34	431.0
90.00	25.58	447.5
95.00	28.07	480.0
FBP	41.78	639.5

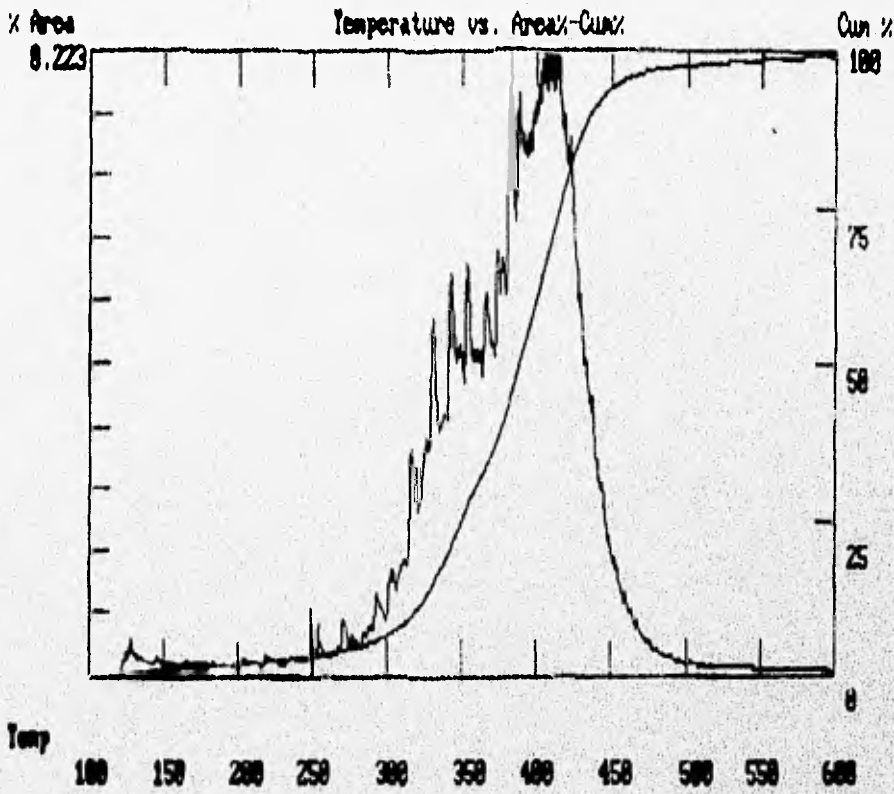
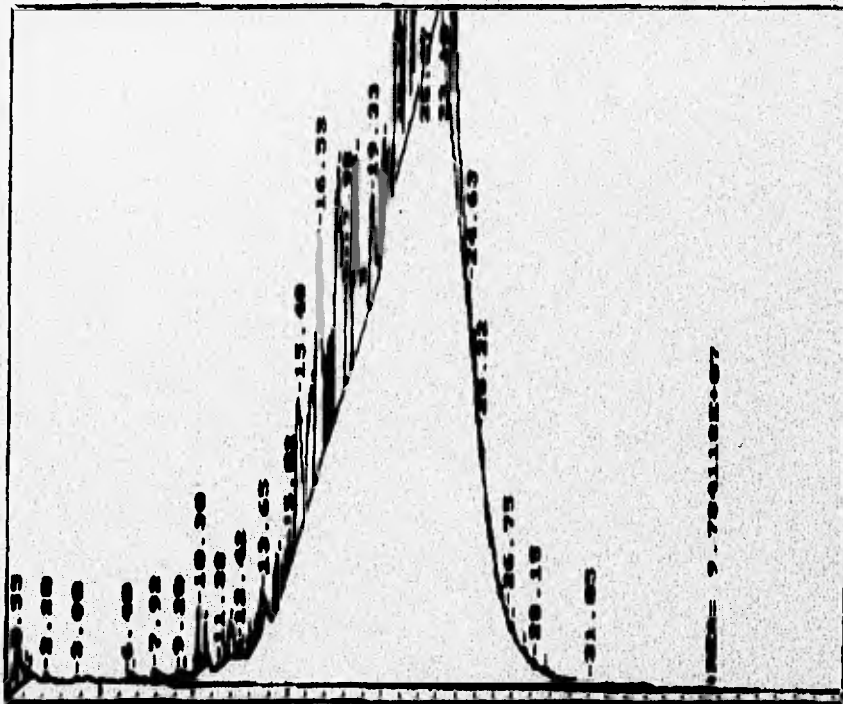


Fig.V.7.a Gráfica Temperatura vs Area%-Cum%.

Fig. V.8 Cromatograma y Parámetros Característicos del filtro No. 60.

START TIME= 6.002 START HEIGHT= 4196
STOP TIME= 37.828 STOP HEIGHT= 2098
AREA = 9.784118E+07
Plot of data file: 1:\d2\b75x.PTS
Date: 07-03-1996 Time: 08:58:43
Sample Name: DFI-GC ANALYSIS -
Start Time= 0.02 Stop Time = 44.52 Min. Scale= 0 Max. Scale= 200000




```

*****
* Sample Name: DPI-GC ANALYSIS      - DFI-GC ANALYSIS
                                     Operator Initials: KLS      *
* Date: 05-29-1996 15:26:44 Method:L:\D2\SIM2   DATA FILE: 1:\d2\b75x.PTS  *
* Interface: 1                      Cycle#: 14    Channel#: 0    Vial#: N.A.    *
* Starting Peak Width: 10  Threshold: 10
*****

```

```

Starting Delay: 0.00                      Ending Retention Time: 44.52
Calibration file: L:\D2\CAL2.SCL  Date printed:07-03-1996 Time printed 09:07:44

```

ASTM D 2887 Method

Percent Off Table

```

Baseline from: 0.02 to 45.00
Process from: 0.02 to 44.52
Total Area: 106316832
Slope : -0.07491
Increment : 5

```

% OFF	Ret. Time	Temp
IBP	1.46	135.7
5.00	13.15	286.7
10.00	15.62	318.6
15.00	16.63	331.7
20.00	17.48	342.3
25.00	18.17	350.9
30.00	18.85	359.8
35.00	19.54	369.3
40.00	20.17	376.9
45.00	20.67	383.0
50.00	21.13	388.8
55.00	21.56	394.6
60.00	21.99	400.5
65.00	22.39	405.7
70.00	22.77	410.6
75.00	23.16	415.6
80.00	23.59	421.2
85.00	24.08	427.6
90.00	24.79	436.9
95.00	26.21	456.1
FBP	40.27	622.4

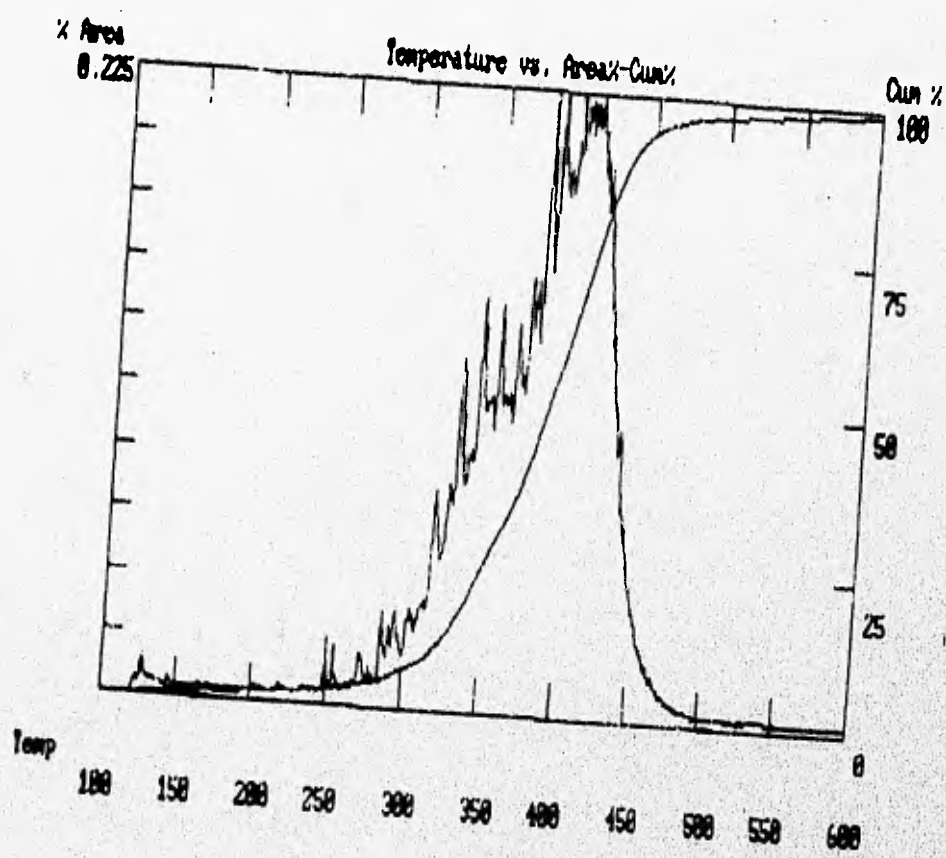


Fig.V.8.a Gráfica Temperatura vs Area%-Cum%.

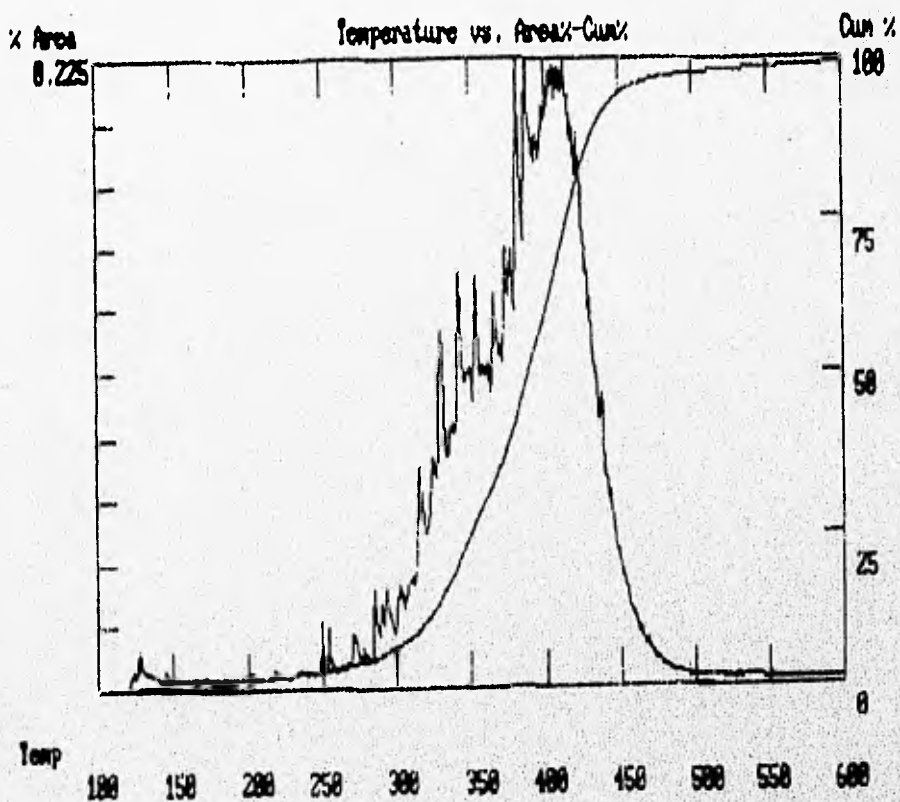
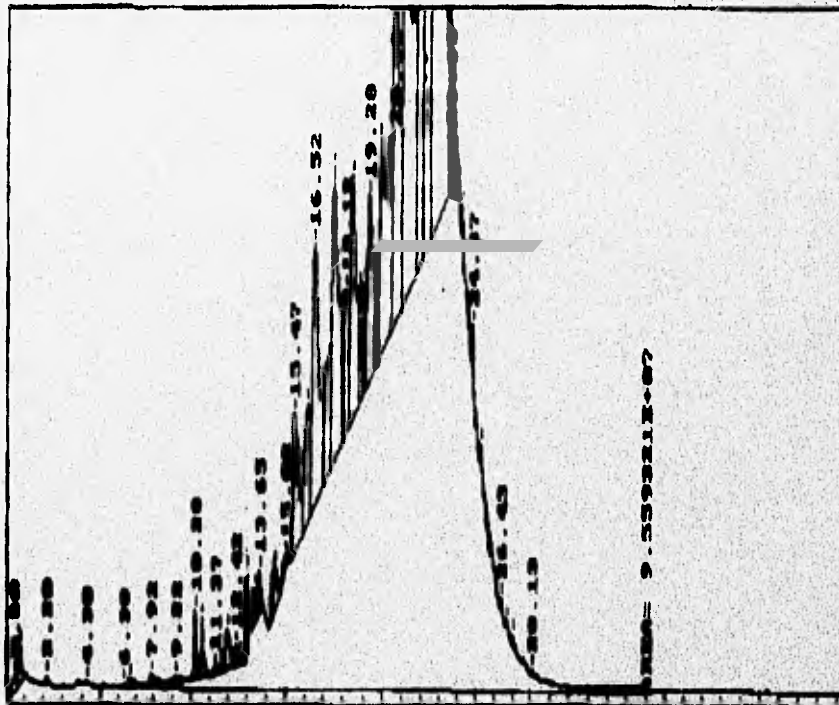


Fig.V.8.a Gráfica Temperatura vs Area%-Cum%.

Fig. V.9 Cromatograma y Parámetros Característicos del filtro No. 75.

START TIME= 6.002 START HEIGHT= 3497
STOP TIME= 34.307 STOP HEIGHT= 2098
AREA = 9.559321E+07
Plot of data file: 1:\d2\b76x.PTS
Date: 07-03-1996 Time: 08:59:57
Sample Name: DFI-GC ANALYSIS -
Start Time= 0.02 Stop Time = 44.52 Min. Scale= 0 Max. Scale= 200000



```

*****
* Sample Name: DFI-GC ANALYSIS      - DFI-GC ANALYSIS
* Date: 05-29-1996 15:26:44 Method:L:\D2\SIM2      Operator Initials: KLS      *
* Interface: 1                          Cycle#: 14      DATA FILE: 1:\d2\b76X.PTS  *
* Starting Peak Width: 10      Threshold: 10      Channel#: 0      Vial#: N.A.  *
*****
Starting Delay: 0.00      Ending Retention Time: 44.52
Calibration file: L:\D2\CAL2.SCL      Date printed:07-03-1996 Time printed 09:09:48
ASTM D 2887 Method
Percent Off Table
Baseline from: 0.02 to 45.00
Process from: 0.02 to 44.52
Total Area: 103188824
Slope : -0.07079
Increment : 5
    
```

% OFF	Ret. Time	Temp
IBP	1.65	138.1
5.00	13.32	288.8
10.00	15.62	318.6
15.00	16.65	332.0
20.00	17.50	342.6
25.00	18.22	351.5
30.00	18.91	360.6
35.00	19.60	369.9
40.00	20.21	377.3
45.00	20.69	383.2
50.00	21.13	388.9
55.00	21.56	394.5
60.00	21.98	400.3
65.00	22.37	405.4
70.00	22.75	410.3
75.00	23.13	415.3
80.00	23.56	420.8
85.00	24.04	427.1
90.00	24.72	436.0
95.00	26.03	453.6
FBP	40.66	626.8

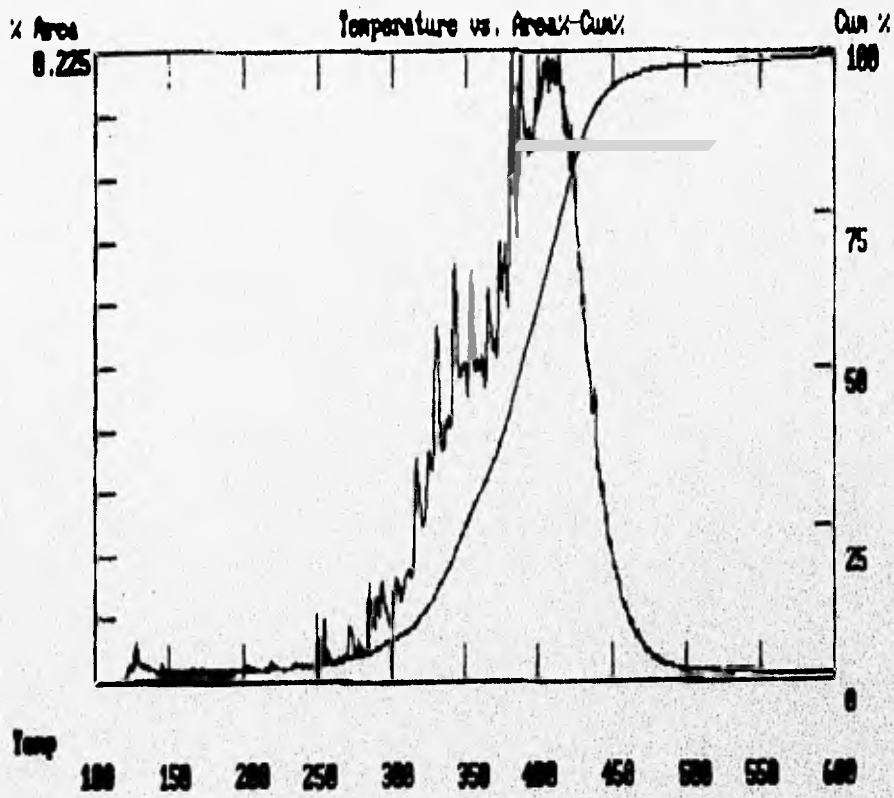


Fig.V.9.a Gráfica Temperatura vs Area%-Cum%.

Capítulo VI

Conclusiones.

1.- Es importante el establecimiento de normativas para la regulación de las emisiones contaminantes, tanto en fuentes fijas como fuentes móviles. En el caso particular de este trabajo, se pone de manifiesto la importancia de realizar análisis detallados de dichas emisiones para que, con conocimiento de causa, se puedan imponer niveles y procedimientos de prueba adecuadas a una normativa vigente.

2.- Las condiciones de funcionamiento del motor son, dentro de otros, parámetros que influyen en la generación de partículas y consecuentemente la formación de SOF dentro de las mismas, como aquellos estados de operación a bajos grados de carga.

3.- Dentro de las características del combustible, la de mayor influencia en la formación de SOF es el contenido de aromáticos.

4.- El azufre, junto con el agua asociada propician la formación de SOF en la generación de partículas.

5.- Dentro de las técnicas de muestreo de partículas, la de mayor relevancia es la que emplea el túnel de flujo total, es el único equipo homologado para este tipo de ensayos. En nuestro país, en breve se realizarán pruebas de este tipo y por tanto el presente trabajo constituye un antecedente fundamental en este sentido.

No obstante, el uso de equipos más pequeño para el muestreo podrá coadyuvar a la investigación en este campo.

6.- El estudio de las emisiones provenientes de los Motores de Combustión Interna Alternativos (MCIA), ha cobrado gran interés en las dos últimas décadas, ya que son una de las causas del deterioro del medio ambiente, principalmente en las grandes urbes.

7.- Debido a los altos niveles de contaminación atmosférica que se registran en las grandes ciudades (Ciudad de México, Los Ángeles, Madrid, etc.) a causa de las emisiones provenientes de los MCIA, los gobiernos se

han visto obligados a establecer políticas restrictivas para este tipo de emisiones; obligando a los fabricantes de MCIA a producir motores cada vez más "limpios".

8.- Dentro de las emisiones de los MCIA, se encuentran las diesel que están constituidas principalmente por partículas, el estudio de éstas es reciente debido al efecto fisiológico que producen en los seres vivos. Las partículas diesel que se encuentran suspendidas en la atmósfera son inhaladas y depositadas en el sistema respiratorio, provocando un amplio rango de enfermedades respiratorias, además por ser altamente cancerígenas; esto no solo afecta al ser humano, sino que también alcanza a los animales y plantas que constituyen su alimento.

9.- Las políticas restrictivas que se han establecido en diferentes partes del mundo, incluyen las emisiones de las partículas diesel. Las normativas más importantes sobre emisiones de partículas diesel son las de la EPA en Estados Unidos, la Comunidad Europea y el Japón. En México la normativa vigente es la que establece la EPA en E.U..

10.- Para el análisis de las partículas diesel se dividen en dos fracciones: fracción orgánica soluble (SOF) y fracción orgánica insoluble (IOF). Las SOF esta compuesta principalmente por combustible y aceite lubricante sin quemar. La IOF esta constituida principalmente por el hollín o material insoluble.

11.- El presente trabajo se enfoca al estudio de la fracción orgánica soluble, ya que en ésta se encuentran los compuestos que se presumen son cancerígenos para los seres vivos.

12.- Para realizar el análisis de las partículas diesel, en el presente trabajo se utilizó la Técnica Soxhlet para hacer la extracción de la SOF y por cromatografía de gases para conocer parte de la composición química de ésta.

13.- La técnica Soxhlet es ampliamente conocida en instituciones de investigación, como la UNAM y utilizada en diferentes áreas de trabajo pero en lo referente a partículas diesel es nueva.

14.- La técnica Soxhlet consiste en una secuencia de pasos, en la que se describe detalladamente, la forma, equipo y/o material para hacer la extracción de la SOF de las partículas diesel que se encuentran en los filtros.

15.- Después de obtener la SOF, es necesario hacer uso de un cromatógrafo de gases para identificar algunos de sus compuestos. Al terminar la extracción se realiza una concentración de la muestra, para que sea inyectada al cromatógrafo, en el cual se obtienen los resultados en forma de gráficos denominados cromatogramas.

16.- La técnica a utilizar en este trabajo para el análisis de la SOF es la cromatografía de gases, la cual consiste en una separación física de dos o más compuestos basada en su distribución diferencial entre dos fases, una de las cuales es estacionaria y otra móvil. Dentro de las ventajas de esta técnica se tienen: velocidad, selectividad, simplicidad y sensibilidad.

17.- La utilización del detector de ionización de flama (FID) se debe a que es altamente sensible y selectivo para compuestos que contienen carbón y su amplio rango de linealidad hace que se use en análisis de compuestos orgánicos.

18.- Un cromatograma es un desplegado que se obtiene como resultado del análisis de una muestra en el cromatógrafo de gases, el cual cuenta con una serie de parámetros para realizar su interpretación adecuada, que puede ser cualitativa y cuantitativa. Los principales parámetros para hacer la interpretación son el tiempo de retención y el área del pico.

19.- Para hacer la interpretación correcta del cromatograma de una muestra analizada, se comparan los tiempos de retención y áreas del cromatograma estándar con los tiempos y áreas del cromatograma de la muestra para identificar los compuestos que se presume existen.

20.- Debido al elevado costo de algunas sustancias, utilizadas antes de la inyección de la muestra al cromatógrafo y a la disposición del equipo, solo se hizo el análisis cromatográfico de una muestra. No obstante, los resultados obtenidos son relevantes para el inicio en este tipo de investigaciones.

21.- De la muestra que se analizó por cromatografía de gases se identificaron los siguientes PAHs: fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno y criseno. La identificación de estos compuestos de la SOF se obtuvo comparando los tiempos de retención del cromatograma de la muestra analizada con el de los estándares.

22.- De la interpretación cualitativa (comparación de tiempos de retención) se obtiene la interpretación cuantitativa, en la cual, el parámetro importante es el área del pico del componente identificado. En esta interpretación se obtienen las concentraciones de los compuestos identificados en partes por millón (ppm).

23.- La VOF al igual que la SOF provienen principalmente del aceite lubricante e hidrocarburos sin quemar, su composición es básicamente la misma.

24.- La VOF es un ejemplo de la inyección de muestras sólidas en el cromatógrafo.

25.- El análisis de la VOF se efectúa de acuerdo al punto de ebullición de los compuestos que la constituyen.

26.- El análisis de la VOF es más sencillo, ya que para éste no se requiere hacer ningún tipo de extracción, como sucede en el caso de la SOF.

Capítulo VII

Referencias.

REFERENCIAS.

- [1] González Oropeza Rogelio. **“Análisis Paramétrico de la Emisión de Partículas en un Motor Diesel de Inyección Directa Mediante Sonda de Muestreo. Tesis Doctoral”**, Universidad Politecnica de Valencia, Julio de 1993, España.
- [2] Lipkea W., Johnson J. y Vuck C. **“The Physical and Chemical Character of Diesel Particulate Emissions-Measurement Techniques and Fundamental Considerations”** SAE Paper N° 780108, 1978.
- [3] Heywood J. **“Internal Combustion Engine Fundamentals”** Mc Graw-Hill, 1989.
- [4] Ikegami M., Li Shin. He, Yoshihara V. and Inagaki H. **“A Study of Soluble Organic Fractions in Particulates Emitted from a High-Speed Direct-Injection Diesel Engine”** SAE Paper N° 8904665, February 1989.
- [5] Springer K. J. and Bradow R. L. **“Fuel and Additive Effects on Diesel Particulate-Development and Demostration of Methodology”** SAE Paper N° 760130, February 1976.
- [6] Agachi N., Franz I. and Brun M. **“Soot Particulates Instantaneous Local Optical Measurements in a Diesel Combustion Chamber”** Ecole Central de Lyon, France 1990.
- [7] Springer K. **“Low Emission Diesel Fuel for 1992-1994”** ASME Advances in Engine Emissions Control Technology Ice Vol. 5 Book N° H00444-1989.
- [8] Cartellieri W. and Herzog P. **“Swirl Supported or Quiescent Combustion for 1990's Heavy-Duty DI Diesel Engines-Analysis”** SAE Paper N° 880342 February 1988.

- [9] Smith G. W. **“Kinetic Aspects of Soot Coagulation”** SAE Paper N° 820446.
- [10] Glassman I. **“Combustion”** Second Edition Academic Press, Inc. pp. 345-361, 360-375, U. K. 1987.
- [11] Hecht E. y Zajac A. **“Optica”** Fondo Educativo Interamericano, México, 1986.
- [12] Barale R., Bulleri M., Cornetti G., Loprieno N. and Wachter W. F. **“Preliminary Investigation on Genotoxic Potential of Diesel Exhaust”** SAE Paper N° 920397, February 1992.
- [13] Blas P. de, Herrero C., Pardo A. **“Respuesta Educativa a la Crisis Ambiental”** Centro de Publicaciones, Ministerio de Educación y Ciencia 1ª edición, España 1991.
- [14] Sanz J. M. **“La Contaminación Atmosférica”** Centro de Publicaciones, Ministerio de Obras Publicas y Transportes, 1ª de España, 1991.
- [15] Bravo H. **“La Contaminación del Aire en México”** 1ª de. Editorial Universo XXI, México 1990.
- [16] **“Internal Combustion Engineering, Science and Tecnology”**, Edited by Weaving J. H. Elsevier Science Publishers LTD, London and New York 1990.
- [17] Wall J. **“Impact of U.S. Emision Regulation on Heavy-Duty Diesel Developent in the 1990's”** Cummis Engine Company.
- [18] Payri González F., Lapuerta Amigo M. y González Oropeza R. **“La Medición de Emisión de Partículas en Motores Diesel”** Congreso de Ingeniería Mecánica, Madrid, sept. 1992.

- [19] **“Legislación de la Directiva 88/77/CEE, Relativa a Emisiones de Motores Diesel Destinados a la Propulsión de Vehículos”** Diario Oficial de las Comunidades Europeas, 9 de Febrero de 1988, edición en Lengua Española.
- [20] **“Modificación de la Directiva 88/77/CEE, Relativa a Emisiones Diesel destinados a la Propulsión de Vehículos”** Bruselas, 22 de abril 1991.
- [21] **“Council Directive of 26 June 1991 (91/441/CEE)”** Official Journal of the European Communities, 30/8/91.
- [22] Durst F. and Macagno M. **“Experimental Particle Size Distribution and Their Representation by Log-Hyperbolic Functions”** Powder Technology, 45 (1986) pp. 223-244.
- [23] **“Sonde de Prelevement”** Note Technique, Le Moteur Modern, France, october 1990.
- [24] **“Tunnel de Dilution”** Note Technique, Centre de Recherche en Machines Thermiques, France, juin 1992.
- [25] **“Particulate Analyzer Dynamic”** Technical Data DPA480 AVL, Austria 1991.
- [26] González Oropeza R. **“Control, Medición y Tratamiento de Partículas Emitidas por los Motores Diesel”** Facultad de Ingeniería, UNAM México.
- [27] Obuchi, Akira, Ogata, Atsushi, Mizano and Koichi, **“Study on Evolution and Control of Emissions from the Diesel Engine. Chapiert 2”** Shigen Kankyo Gyutsu Sogo Kenkyusho Hokoku. Japón 1993.

- [28] **“Chemical Methods for the Measurement of Unregulated Diesel Emissions”** CRC Report N° 551, Atlanta Georgia, U.S.A. august 1987. Coordinating Research Council, Inc.
- [29] **“Diesel- Derived Pollutants: Atmospheric Concentrations, transport and Transformations”** Desert Research Institute Document N° 86622.DI. U.S.A., june 1990.
- [30] **“Test Method for Soluble Organic Fraction (SOF) Extraction “** State of California Air Resources Board, California U.S.A., april 1989.
- [31] Kriegler W., F. Schweinzer, and Cartelieri W. **“Strategies to Meet Worldwide Heavy-Duty Diesel Emissions Standads”**. AVL LIS GmbH, Paper C 435/009. Austria, february 1991.
- [32] **“Norma Oficial Mexicana NOM-CCAT-007-ECOL/1993, Relativa a Emisiones de Motores Diesel Destinados a la Propulsión de Vehículos”**. Diario Oficial de la Federación, México, octubre 1993.
- [33] Zelenka P., kriegle W., Herzog P., Cartellieri W. **“Ways. Toward the Clean Heavy-Duty Diesel”** SAE Paper N° 900606, february 1990.
- [34] Ishiguro T., Suzuki N., Fujitoni V. and Marimoto H. **“Micristructural Changes of Diesel Soot During Oxodation”**. Combustion and Flames 85: 1-6 (1991).
- [35] Wiedemann B. and Neuman K.H. **“Vehicular Experiece with Additives for Regeneraciones of Ceramic Diesel Filters”**. SAE Paper N° 850017, february 1985.
- [36] Walsh M.P. **“The Benefits and Cost of Light Duty Diesel Particulate Control”** SAE Paper N° 830179, march 1983.

- [37] Johnson H. John, Susan T. Bagley, Linda D. Gratz and David G. Leddy, **"A Review of Diesel Particulate Control Technology and Emissions Effects"**. SAE Paper N° 940233, march 1994.

- [38] Donald Mackay, Van Shin, Kuo Chiang Ma. **"Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins, and Dibenzofurans"**

- [39] J.M. Storch De Garcia y Asencio. **"Fundamentos de la Cromatografía de Gases"**. Alhambra. Madrid España, 1985.

- [40] Matthew S. Newkirk. **"Application of Methods for Determining Total Organic Contribution to Diesel Particulates"**. Southwest Research Instituto. San Antonio Texas, USA.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen en todo lo que vale el apoyo que recibimos de:

- Laboratorio de Control de Emisiones por el uso del equipo, literatura, así como las instalaciones del mismo.
- Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (Proyecto PAPIIT IN501594) por el respaldo económico para la compra de solventes y material utilizado en las extracciones.
- Departamento de Ingeniería Ambiental de la DEPFI por uso de sus instalaciones y equipo para efectuar las extracciones.
- Laboratorio de Físicoquímica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología por el apoyo y asesoramiento en el análisis cromatográfico.
- Al Southwest Research Institute por el respaldo e información en el análisis cromatográfico de la fracción volátil.