

12



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES  
CAMPUS ARAGON

“ESTUDIO DE LOS MÉTODOS DE MEDICIÓN PARA CONTAMINANTES REGULADOS EN  
LOS VEHÍCULOS AUTOMOTOR EN LOS LABORATORIOS DEL INSTITUTO MEXICANO  
DEL PETRÓLEO”.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA

PRESENTA:

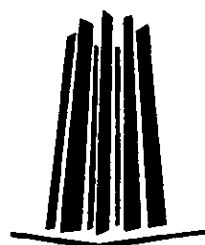
JOSÉ GUILLERMO CASTAÑÓN AQUINO.

183584

ASESOR: ING. JUAN GASTALDI PÉREZ.

San Juan de Aragón, Edo. de México.

2000





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



INSTITUTO NACIONAL DE ESTUDIOS  
PROFESIONALES  
ARAGÓN

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS  
PROFESIONALES ARAGÓN - UNAM**

**JEFATURA DE CARRERA DE INGENIERÍA  
MECÁNICA ELÉCTRICA.**

**OFICIO No. ENAR/JAME/0586/2000.**

**ASUNTO: Síno.**

**LIC. ALBERTO IBARRA ROSAS,  
SECRETARIO ACADÉMICO.  
PRESENTE:**

Por este conducto me permito relacionar los nombres de los Profesores que sugiero integren el Síno del Examen Profesional del alumno **JOSÉ GUILLERMO CASTAÑÓN AQUINO**, con Número de Cuenta: **9453447-8** con el tema de tesis: **"ESTUDIO DE LOS MÉTODOS DE MEDICIÓN PARA CONTAMINANTES REGULADOS EMITIDOS POR LOS VEHÍCULOS AUTOMOTOR EN LOS LABORATORIOS DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO"**.

<b>PRESIDENTE:</b>	<b>ING. RAÚL BARRÓN VERA</b>	<b>OCTUBRE</b>	<b>78</b>
<b>VOCAL:</b>	<b>ING. JUAN GASTALDI PÉREZ</b>	<b>OCTUBRE</b>	<b>79</b>
<b>SECRETARIO:</b>	<b>ING. TERESA CELIA MORENO.</b>	<b>OCTUBRE</b>	<b>82</b>
<b>SUPLENTE:</b>	<b>ING. J.J. RAMÓN MEJÍA ROLDÁN</b>	<b>MARZO</b>	<b>85</b>
<b>SUPLENTE:</b>	<b>ING. JUAN ANTONIO VILLANUEVA O.</b>	<b>SEPTIEMBRE</b>	<b>94</b>

Quiero subrayar que el Director de Tesis es el Ing. Juan Gastaldi Pérez, el cuál está incluido en base a lo que reza el Reglamento de Exámenes Profesionales de esta Escuela.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**  
San Juan de Aragón, Edo. de Méx. Julio 4 del 2000.

**EL JEFE DE CARRERA.**

**ING. IVÁN MUÑOZ SOLÍS.**

c.c.p.- Lic. Ma. Teresa Luna Sánchez.- Jefa del Depto. de Servicios Escolares.  
c.c.p.- Ing. Juan Gastaldi Pérez.- Asesor de Tesis.  
c.c.p.- Alumno.

IMS/mlev\*

En paz.

Muy cerca de ocaso, yo te bendigo, Vida,  
porque nunca me diste ni esperanza fallida  
ni trabajos injustos ni pena inmerecida;  
porque veo al final de mi rudo camino  
que yo fui el arquitecto de mi propio destino;  
que si extraje las mieles o la hiel de las cosas,  
fue porque en ellas puse hiel o mieles sabrosas;  
cuando plante rosas coseché siempre rosas.

... Cierto, a mis lozanas va a seguir el invierno,  
¡mas tú no me dijiste que mayo fuese eterno!

Hallé sin duda largas las noches de mis penas;  
mas no me prometiste tú sólo noches buenas;  
y en cambio tuve algunas santamente serenas...

Amé, fui amado, el sol acarició mi faz.  
¡Vida, nada me debes! ¡Vida, estamos en paz!

Amado Nervo.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Agradiezco a Dios por darme permiso de concluir tanto las materias de la carrera, así como la presente tesis. A mi familia compuesta por mi padre José Luis Castañón Molina, mi madre Micaela Aquino Calderón, y a mi hermano Alejandro Hector Castañón, por todo su apoyo y cariño. A la familia Fernández y a la familia Peña Aquino.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que, a través de la Escuela Nacional de Estudios Profesionales Aragón me dio la educación y el título que el día de hoy sustento.

Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo, las facilidades y en especial por la oportunidad de realizar mi tesis en dicha institución, en la cual tuve muchas experiencias en el área de la ingeniería y de la investigación. Recordare con gran cariño la grata experiencia de participar en la instalación y puesta en funcionamiento del laboratorio de emisiones vehiculares 2.

A los ingenieros del I.M.P.; Ing. Luis Díaz Gutiérrez, Ing. Sergio Avalos Zavala, Ing. Eduardo Guzmán Trejo, Ing. Oscar Chávez, Ing. Rene Rodríguez Lara, Tec. Benjamín Pedroza Martínez por sus buenos consejos y al Ing. Arturo Maciel Moncada por su colaboración como asesor interno en el I.M.P. en la realización de la presente tesis.

A mi segunda familia, Olga Oropeza y a mi gran amigo de toda una vida Pedro Antonio de la Rosa Oropeza por su maravillosa amistad y apoyo en todo momento. A mis amigos Ivan Francisco Guzmán, Verónica Guzmán, Antonio Sánchez Delgadillo, Ing. Antonio Felix, Cuauhtémoc Aguilera, Martín Cruz, Gustavo Lazalde y Georgina Rosas. A los amigos de la E.N.E.P. Aragón; Pedro Fernando Camorlinga Posch, Salvador González, Rafael Quiroz Plata, Sandra Corchado Salinas, y en especial a Mary Ortega Rangel por su apoyo en los momentos más críticos de esta tesis.

A José Luis Popoca Quintero y Benjamín Mendoza Santos, quienes me acompañaron durante año y medio en la aventura de la realización de nuestras respectivas tesis y a quienes admiro y quiero mucho.

# INDICE.

Indice. ....	1
Introducción. ....	3
Justificación y objetivos. ....	4
<b>Capítulo 1. Sistemas de un motor de combustión y su relación con la contaminación.</b> .....	<b>5</b>
1.1 La gasolina. ....	5
1.1.1 Características de la gasolina. ....	5
1.1.2 Combustión de la gasolina. ....	7
1.1.3 Evolución de las gasolinas en México. ....	8
1.2 Sistemas de un motor a gasol. ....	9
1.2.1 Cámara de combustión. ....	10
a) Motor de cuatro tiempos (ciclo Otto). ....	12
1.2.2 Sistema de combustible. ....	13
a) Carburador. ....	13
b) Sistema de inyección de combustible. ....	14
1.2.3 Sistema de encendido. ....	15
1.2.4 Sistema de enfriamiento. ....	18
1.3 Contaminación debida a los vehículos automotor. ....	19
1.3.1 Productos nocivos de la combustión (CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , H.C.). ....	20
1.3.2 Contaminación en la Ciudad de México causada por los vehículos a gasolina. ....	23
1.3.3 Dispositivos anticontaminantes para los vehículos. ....	25
<b>Capítulo 2. Descripción de un laboratorio de emisiones vehiculares.</b> .....	<b>29</b>
2.1 Investigaciones de un laboratorio de emisiones vehiculares. ....	29
2.1.1 Organismos y Normas que rigen las actividades de un laboratorio de emisiones. ....	30
2.1.2 Tipos de ciclos de manejo. ....	31
2.2 Descripción del equipo. ....	33
2.2.1 Dinamómetro de chasis. ....	34
2.2.3 Caseta de emisiones evaporativas SHED. ....	36
2.2.4 Banco de muestreadores pre y post convertidor. ....	37
2.2.5 "T" de mezclado, blower y bolsas de muestreo. ....	40
2.2.6 Muestreador a Volumen Constante (CVS). ....	41
2.2.7 Banco de emisiones diluidas. ....	42
2.2.8 Impinger. ....	43
2.2.9 Divisor de gases. ....	43
<b>Capítulo 3. Método de análisis Infrarrojo No Dispersivo.</b> .....	<b>44</b>
3.1 Introducción. ....	44
3.1.1 Espectro electromagnético.....	44
3.1.2 Absorción de luz infrarroja por moléculas muestreadas.....	47
3.2 Componentes del analizador. ....	48
3.3 Otros diseños del analizador infrarrojo no dispersivo. ....	52
3.4 Especificaciones de operación. ....	53
3.5 Procedimiento de calibración. ....	54
3.6 Curvas de calibración. ....	55
3.7 Parámetros que afectan a la medición. ....	58

<b>Capitulo 4. Método de análisis por Ionización de Flama.</b>	<b>60</b>
.....	
4.1 Introducción. ....	60
4.1.1 Fenómeno de ionización. ....	60
4.1.2 Ionización en una flama de hidrógeno. ....	60
4.2 Componentes del analizador. ....	61
4.3 Especificaciones del analizador. ....	62
4.4 Procedimiento de calibración. ....	63
4.5 Curvas de calibración. ....	65
4.6 Parámetros que afectan a la medición. ....	68
 <b>Capitulo 5. Método de análisis por Quimiluminiscencia.</b>	 <b>69</b>
5.1 Introducción. ....	69
5.1.1 Concepto de fotón. ....	69
5.1.2 Excitación de un fotón. ....	70
5.2 Componentes del analizador. ....	71
5.3 Procedimiento de Calibración. ....	76
5.4 Curvas de calibración. ....	77
5.5 Parámetros que afectan a la medición. ....	81
 <b>Capitulo 6. Correlación de resultados en pruebas de emisiones vehiculares en los laboratorios.</b>	 <b>82</b>
6.1 Introducción. ....	82
6.2 Alcance. ....	83
6.3 Definiciones. ....	83
6.4 Comparación de equipos en los laboratorios. ....	84
6.5 Comparación de resultados previos a la correlación. ....	89
6.6 Desarrollo y resultados de las pruebas de correlación. ....	91
6.6.1 Dinamometro. ....	91
6.6.2 Curvas de calibración en los analizadores. ....	95
6.6.3 Pruebas de emisiones de escape. ....	100
 <b>Conclusiones.</b>	 <b>104</b>
 <b>ANEXO A: Mezclas especiales.</b>	 <b>106</b>
<b>ANEXO B: Analizadores.</b>	<b>111</b>
<b>ANEXO C: Curvas de calibración.</b>	<b>113</b>
 <b>Glosario.</b>	 <b>115</b>
 <b>Bibliografía.</b>	 <b>117</b>

# INTRODUCCION.

Uno de los actuales problemas que se viven en las grandes ciudades es la contaminación del aire, y una de las principales fuentes de contaminación es el creciente parque vehicular. Entre los contaminantes del aire emitidos por un vehículo automotor se encuentran: óxido de nitrógeno, que es un gas altamente venenoso y causante de la lluvia acida, monóxido de carbono, que es un gas que causa una disminución en el sistema inmunológico humano, e hidrocarburos, que es el combustible no quemado en su totalidad, dicho combustible reacciona con la luz solar y produce ozono.

La evolución de la tecnología empleada en el diseño de los vehículos ha ido pasando de sistemas carburados y de encendido por platino y condensador, a sistemas de inyección de combustible y encendido electrónico controlados por un microprocesador, además de incluir convertidores catalíticos en los escapes de los motores para reducir los contaminantes emitidos por el proceso de combustión.

Desde 1990 con el programa de "Verificación vehicular obligatoria" implementado en la Ciudad de México, se ha pretendido reducir la contaminación emitida por los vehículos, esto ha tenido como consecuencia que las compañías automotrices y Pemex como productor de gasolinas mejoren sus productos.

El lugar para realizar pruebas de emisiones y comprobar la calidad de los vehículos y de las gasolinas es un laboratorio de emisiones vehiculares, dicho laboratorio debe de contar con el equipó necesario para realizar estas pruebas como por ejemplo: dinamómetro de chasis, bancos de analizadores, muestreador a volumen constante.

La importancia de las pruebas y su confiabilidad son muy importantes, más aún cuando se comparan resultados entre laboratorios, para dichas comparaciones se hace necesario que el equipo empleado este en buenas condiciones de operación, además de que los operadores cuenten con los conocimientos de funcionamiento del equipo y que estén completamente familiarizados con ellos, esto con la finalidad de poder encontrar una explicación en algún mal funcionamiento o encontrar los factores que puedan afectar los resultados de las pruebas. Además de conocer los procedimientos y periodos de calibración para los equipos.

Los resultados de las pruebas de emisiones vehiculares pueden tener variaciones entre diferentes laboratorios por lo que se hace necesario comparar o correlacionar tanto los equipos de cada laboratorio, así como los resultados obtenidos y en su caso hallar los posibles factores (ambientales, operativos, funcionamiento) que afecten en las pruebas.

En el caso del Instituto Mexicano del Petróleo, cuenta con dos laboratorios de emisiones vehiculares, uno de ellos con diez años de uso y otro con un equipo de menos de un año de uso. En el presente trabajo se desea saber la variación de mediciones entre laboratorios y encontrar los posibles causas que lo pudieran propiciar



## **Objetivo:**

Realizar un estudio de los principios de operación de los instrumentos analizadores de un laboratorio de emisiones vehiculares para entender su funcionamiento y así lograr una operación eficiente.

Realizar una correlación de dos laboratorios de emisiones vehiculares del Instituto Mexicano del Petróleo.

## **Justificación:**

Es necesario conocer los principios de operación y funcionamiento de los instrumentos empleados en los laboratorios de emisiones vehiculares para realizar una correlación entre los laboratorios de emisiones vehiculares del Instituto Mexicano del Petróleo e investigar los factores que influyen en los resultados de las pruebas de emisiones, tales como: calibración de los equipos, limpieza, condiciones actuales de los instrumentos y equipos, consideraciones tomadas por el personal al operar el equipo condiciones ambientales.

# Capítulo 1.

## SISTEMAS DE UN MOTOR DE COMBUSTIÓN Y SU RELACIÓN CON LA CONTAMINACIÓN.

### 1.1. LAS GASOLINAS

La gasolina es una mezcla variada de compuestos llamados hidrocarburos (se llaman así a las moléculas compuestas por cadenas de átomos de carbono e hidrógeno) que se obtienen del petróleo. Sirve como combustible en los motores de los vehículos de combustión interna, como son los automóviles, motocicletas, minibuses y algunos camiones de carga ligeros. También se utiliza en otros motores pequeños como los de las podadoras y como disolvente en las reparaciones mecánicas.

El hidrocarburo utilizado como combustible para automóvil debe ser capaz de formar vapor a bajas temperaturas, para aumentar su vaporización y así conseguir una rápida ignición según la temperatura del carburador y del múltiple de admisión o inyectores para obtener una suave aceleración y una distribución homogénea de la mezcla aire - gasolina, en todos los cilindros esta vaporización debe ser la apropiada para usarla en un clima y una altitud determinada con el objeto de evitar pérdidas. Debe tener además pocos hidrocarburos de alto punto de ebullición para asegurar una buena distribución y evitar la dilución de los aceites lubricantes del cárter, debe tener un bajo contenido de gomas y una buena estabilidad a la oxidación para evitar la formación de depósitos en las gargantas y en el sistema de inyectores. El contenido de azufre debe ser lo suficientemente bajo para evitar la corrosión en los sistemas del motor, así también para emitir el mínimo de óxidos de azufre por el escape. Con respecto a su característica antidetonante deberá evitar el golpeteo (cascabeleo) en el motor para cualquier escala del punto de ebullición del combustible.

Cabe mencionar a últimas fechas se ha empezado a utilizar el gas natural comprimido (G.N.C.) como combustible porque ha resultado ser más barato y menos contaminante, pues no necesita evaporarse, aunque por su volatilidad es propenso a la ignición en caso de registrarse alguna fuga en el sistema de combustible.

#### 1.1.1 Características de la gasolina.

Desde su origen, la industria automotriz ha demandado combustibles con especificaciones que permitan el funcionamiento adecuado de los motores de combustión interna, los cuales deben de cumplir con ciertas características como son:

*Octanaje:* La gasolina se clasifica en primera instancia de acuerdo con el índice de anticascabeleo, que es una medida del octano. El cascabeleo (golpeteo en el motor) se origina por la dirección opuesta de dos frentes de llama en la cámara de combustión: El debido a la explosión anticipada del combustible por encontrarse a elevada temperatura (tiempo de compresión), y el que produce la bujía para hacer explotar la mezcla-combustible. Como resultado de la dirección opuesta de ambos frentes se producen vibraciones, las cuales afectan al eje del cigüeñal, así como a otras partes del motor que después de un tiempo causarán graves daños.

Algunos combustibles detonan fácilmente, otros tienen alta resistencia a la detonación, es decir, tienen un elevado número de octano. El poder antidetonante de un combustible se mide en número de octano y se expresa como NO. Una gasolina de alto octanaje es altamente resistente a la detonación, mientras que otra de bajo número de octano detona más fácilmente. Hay un combustible llamado isoootano que es altamente resistente a la detonación. A éste se le da el octanaje 100 (NO 100). Otro combustible, el heptano detona muy fácilmente y se le ha dado un NO de cero. Una mezcla a partes iguales, en volumen, de isoootano y heptano tendría 50 NO. Realmente, el isoootano y el heptano, son los combustibles de referencia y se utilizan sólo para relacionar a las demás gasolinas con ellos.

*Volatilidad de la gasolina:* La capacidad de vaporización de la gasolina se llama volatilidad. Este parámetro es muy importante ya que pueden darse dos tipos de fenómenos dependiendo si la volatilidad es alta o baja. Si la gasolina no es suficientemente volátil (algo común en los años sesenta), el encendido del motor se dificulta, la temperatura de operación del motor es baja lo que trae como consecuencia que la distribución del carburante en el cilindro no sea homogénea y se incrementen los depósitos nocivos (llamados gomas o carbonización) por todos lados. Si por el contrario es muy volátil (típico de los años ochenta) se vaporiza muy rápidamente y ebulle en las bombas que la transportan al carburador, y dentro de él las temperaturas son elevadas. Tanto vapor formado trae como consecuencia que el coche se ahogue y pierda poder ocasionando que se apague, sin mencionar las pérdidas de combustible que se evapora en el tanque de gasolina.

*Contenido de plomo:* Este es un componente que antiguamente se adicionaba a las gasolinas (en México a la Nova y Extra), pero por su toxicidad se empezó a disminuir hasta el punto de no usarlo en las actuales gasolinas.

*Contenido de azufre.* El contenido excesivo de azufre puede incrementar las emisiones nocivas así como los depósitos en la máquina que pueden picar partes del motor; también puede generar compuestos ácidos que reducen la eficiencia del aceite lubricante y sus aditivos, con lo cual se reduce la vida del motor. El azufre afecta gravemente los dispositivos llamados convertidores catalíticos que se incorporan a los

vehículos para disminuir las emisiones de gases parcialmente oxigenados. Los compuestos de azufre se emiten con óxidos de azufre, también sumamente nocivos para el medio ambiente.

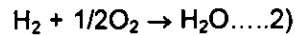
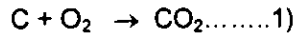
*Propiedades anticorrosivas.* La gasolina no debe de picar partes metálicas por donde circula, tales como tanque de combustible (modelos anteriores a 1992), tuberías, inyectores e incluso la misma cámara de combustión.

*Ingredientes adicionales en la gasolina.* Para evitar la detonación se añaden a la gasolina ciertos aditivos químicos. La teoría es que el aditivo químico aumenta el tiempo de reacción del combustible. Este incremento de tiempo hace que el frente de la llama pueda alcanzar la última parte del combustible antes que detone. El resultado es que consigue un proceso normal de combustión. Uno de los compuestos para evitar la detonación es el Metil Terbutil Eter (MTB). Añadiendo una pequeña cantidad de éste a la gasolina se aumenta su número de octano. También se agregan compuestos como:

- *Anti-oxidantes:* Las sustancias que inhiben las reacciones de oxidación de los hidrocarburos antes de que se quemen con el oxígeno en la cámara de combustión.
- *Estabilizadores de la gasolina:* Sustancias que impiden la formación de gomas y mejoran la estabilidad de la gasolina.
- *Colorantes:* Se añaden en concentraciones muy pequeñas, del orden de 10 partes por millón de gasolina. Se da a la gasolina coloraciones diferentes a fin de poderlas diferenciar.
- *Aditivos para impedir la formación de depósitos en válvulas, inyectores y bujías:* Los combustibles forman gomas o productos de la degradación de la gasolina que se depositan en los sistemas de admisión de combustible y cámara de combustión de los automotores. Estos depósitos interfieren con el proceso normal de combustión y el buen funcionamiento del motor. Actualmente se están elaborando y probando gasolinas que contienen detergente que impide la formación de gomas en las válvulas de admisión.

### **1.2.2. Combustión de la gasolina.**

En los vehículos automotor, la energía química contenida en los combustibles se transforma en movimiento y como subproducto se genera calor y gases de combustión. Es importante hacer notar que el contenido energético teórico de la gasolina al ser quemada en presencia del aire, está relacionado directamente con el contenido de carbono e hidrógeno. La energía es liberada cuando el hidrógeno y el carbono son oxidados (quemados) para formar agua y dióxido de carbono, esto de forma ideal. El octanaje de la gasolina no está relacionado con el contenido energético y son sólo los hidrocarburos presentes en la mezcla los que determinan la liberación de energía. Las dos reacciones importantes se muestran en las ecuaciones 1 y 2.



La masa o volumen de aire requerido para proveer suficiente oxígeno con el cual se alcance la combustión completa es un valor importante. Pueden darse dos condiciones; la primera que la cantidad de aire sea insuficiente o hay una cantidad mayor de combustible y es cuando se habla de una "mezcla rica", la segunda que se da es cuando la masa de aire es excesiva y poco combustible, se dice que hay una "mezcla pobre".

Una combustión completa pero ideal de la gasolina es la que se muestra en la ecuación 3.



Se puede observar que en la reacción química de la gasolina y el aire ( el aire se compone de 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y el 1% restante de gases raros como hidrógeno y argón) se obtiene bióxido de carbono, agua y nitrógeno. Donde por cada mol de gasolina que se quema se liberan 1300 kilocalorías. La liberación de esta energía calienta tanto el área circundante así como los productos de reacción, lo cual significa que el bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el vapor de agua (H<sub>2</sub>O), alcanzarán una temperatura más que la gasolina y el oxígeno originales. Donde el vapor de agua y el bióxido de carbono no son contaminantes.

Pero en la realidad no existe una combustión completa de la gasolina, ya sea por formulación del combustible, diseño del motor o malas condiciones mecánicas del vehículo (tales como la afinación). Lo que se obtiene de la combustión es bióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno que se forman por altas temperaturas, hidrocarburos no quemados en su totalidad.

### **1.1.3. EVOLUCION DE LAS GASOLINAS EN MEXICO.**

En la década de los 30's y a principios de los 40's, las refinerías eran muy sencillas y se producía gasolina de muy bajo octano, por destilación del petróleo crudo. Dado que no se contaba con procesos que permitieran elevar el octanaje de las gasolinas, se utilizó el tetraetilo de plomo como aditivo para incrementar el número de octano de la gasolina.

Para satisfacer las necesidades del sector usuario, Petróleos Mexicanos lanzó al mercado dos tipos de gasolina: la Nova y la Extra. En los 80's, el establecimiento de restricciones severas del uso de plomo como medida de protección ecológica, obligó a las refinerías a integrar nuevos procesos para producir gasolinas sin este componente, que además demandaron los autos equipados con convertidor catalítico, para reducir las emisiones contaminantes a la atmósfera.

En 1990, para cumplir con las más exigentes regulaciones y normas, Petróleos Mexicanos introdujo una nueva gasolina Magna Sin. Con ella se inicia el uso de compuestos oxigenados a las gasolinas que se consumen en las zonas urbanas, que por situación geográfica y alta densidad vehicular se requiere.

La gasolina Pemex Magna contiene un aditivo detergente/dispersante que promueve una combustión más eficiente. Esta nueva gasolina tampoco contiene plomo y tiene un índice de octano de 87.

La gasolina Pemex-Premium es una gasolina sin plomo, de 92 octanos, formulada para automóviles de alta compresión. El mayor índice de octano favorece una mayor eficiencia de los componentes de los motores y un óptimo rendimiento.

## 1.2 Sistemas de un motor a gasolina.

Un motor es la fuente de energía del automóvil. Convierte el calor producido por la combustión del carburante en energía mecánica, capaz de imprimir movimiento a las ruedas del vehículo. El combustible, que suele ser una mezcla de gasolina y aire, se quema en el interior de los cilindros.

Los motores de combustión o de explosión interna como el que se muestra en la figura 1.1, son llamados así porque el combustible se quema dentro del motor donde realiza su función. Estos motores aprovechan la expansión de los gases producidos por la combustión de una mezcla carburante en la cámara de combustión del cilindro. Los gases empujan al embolo y a la biela, cuyo movimiento de éste último origina el movimiento giratorio del cigüeñal. Existen motores de combustión de cuatro y dos tiempos.

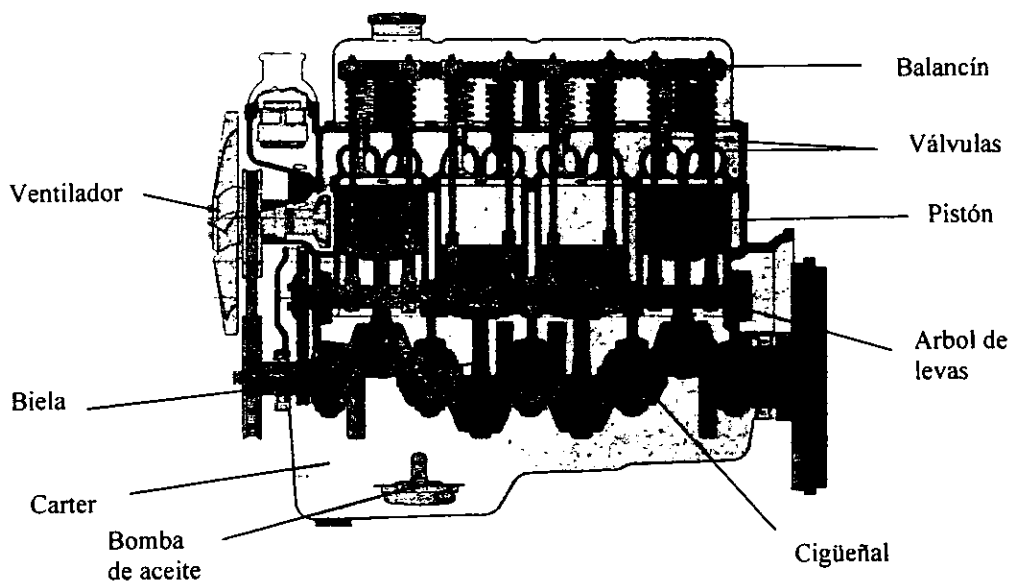


Figura 1.1. Partes de un motor de combustión interna.

La gasolina y el aire se mezclan en el carburador y penetran en la cámara de combustión por la parte superior de los cilindros, en el interior los pistones se comprime la mezcla de aire/gasolina, que se inflama por acción de la chispa de la bujía. Al inflamarse, la mezcla impulsa al pistón hacia abajo (tiempo de explosión).

El cigüeñal convierte el movimiento alternativo de subida y bajada del pistón en rotatorio y transmite la energía a las ruedas a través del embrague de la caja de cambios y del diferencial. Las bielas unen los pistones al cigüeñal. El árbol de levas, movido por el cigüeñal, acciona las válvulas de admisión y de escape que están en la culata o cabeza de válvulas.

Debido al calor generado en el motor de combustión interna, las partes metálicas, que están en fricción continua se agrietarían si el motor no dispusiera de un sistema de enfriamiento. Dicho sistema por lo regular se compone de un sistema de circulación de agua que pasa por los cilindros de los pistones y de la cabeza de válvulas. El agua es enfriada por la circulación de aire a través de un radiador que se ubica en la parte frontal de los vehículos.

### **1.2.1 Cámara de combustión.**

La cámara de combustión se compone del espacio comprendido entre el cilindro, pistón y la culata o cabeza de válvulas.

Las características que debe reunir la cámara de combustión son:

- a) No deben existir fugas de los gases de combustión.
- b) El menor intercambio posible de calor con el ambiente.
- c) La mejor relación de compresión posible, es decir, la mayor reducción del volumen de la mezcla en el tiempo de compresión.
- d) Permitir una buena propagación de la chispa para inflamar la mezcla.

*Cabeza de válvulas.* Como se muestra en la figura 1.2, la cabeza de válvulas se encuentra sobre el cilindro y en especial del pistón. En ella se encuentran la parte final del múltiple de admisión y el comienzo del múltiple de escape, las válvulas de admisión y escape además de las bujías. A veces las guías de las válvulas se aflojan y dejan pasar aceite lubricante al interior de la cámara de combustión, produciéndose que se queme aceite y el vehículo emita humo blanco.

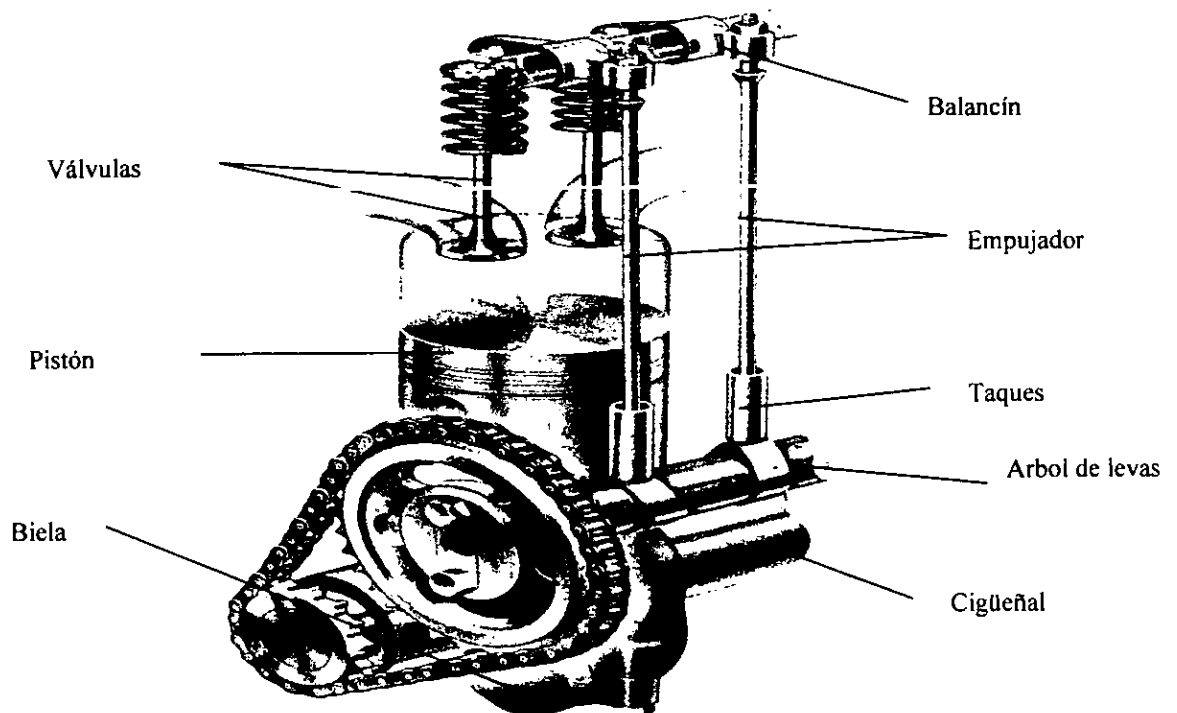


Figura 1.2. Culata, pistón y árbol de levas.

**Válvulas:** Las válvulas admisión y escape deben asentar bien en la culata, porque de lo contrario los gases de combustión que se expanden escaparían, originando que el coche pierda potencia. De las dos válvulas, la de admisión es la más grande, y es en ésta donde se observa que se acumulan restos carbonizados del combustible, que al paso del tiempo producen ignición prematura, esto debido a que dichos residuos permanecen incandescentes después de cada explosión (tiempo de expansión).

El abrir y cerrar de las válvulas se efectúa por medio de un árbol de levas, taques (buzos), empujadores y balancín. El árbol de levas es un eje que contiene a lo largo unas levas (que se parecen a la silueta de un huevo) y está unido al cigüeñal por medio de un engrane o por una banda, donde por cada vuelta que da el árbol de levas el cigüeñal da dos. El taqué es el que recibe el empuje de la punta de la leva y lo trasmite al empujador. El empujador es una varilla que comunica el movimiento de la leva al balancín. El balancín es parecido a un "sube y baja" y es el encargado de abrir y cerrar las válvulas.

Como el abrir y cerrar de válvulas dependen de la punta de la leva, es importante que ésta no esté muy desgastada, con el objetivo de permitir que las válvulas de admisión permanezcan abiertas el tiempo suficiente para una correcta entrada de mezcla a la cámara de combustión y así no perder potencia. Además de que se debe de calibrar la distancia entre el balancín y con respecto a la válvula, esto para permitir la libre dilatación de las válvulas.



*Los pistones:* son émbolos que se encuentran adentro de un cilindro, dichos pistones deben de cerrar herméticamente con el cilindro que los contiene, y para este efecto utiliza tres segmentos (o anillos). Los dos primeros segmentos que se encuentran más cerca de la parte superior del pistón se llaman anillos de compresión, que son los que impiden que los gases de combustión se escapen hacia el cárter. El tercer anillo se encarga de limpiar el aceite lubricante proveniente del cárter, esto con el fin de reducir la fricción del pistón con las paredes del cilindro. Es importante mencionar que si el anillo limpiador de aceite no funciona adecuadamente, se quemará aceite en el interior de la cámara de combustión.

### a) Motor de cuatro tiempos (ciclo Otto).

Un motor de cuatro tiempos, también llamado ciclo Otto, como el que se ve en la figura 1.3, tiene los siguientes ciclos:

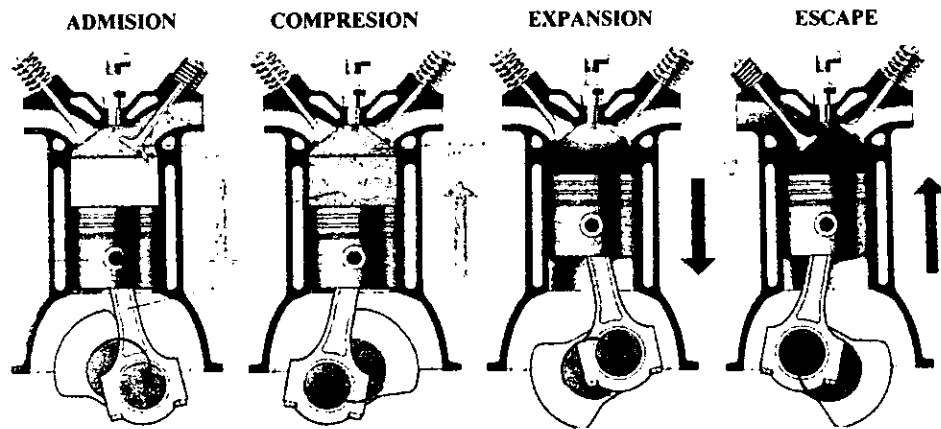


Figura 1.3. Ciclo de cuatro tiempos.

1) Admisión; con la válvula de escape cerrada, se abre la válvula de admisión, el pistón se mueve hacia abajo (punto muerto inferior), absorbiendo una mezcla de combustible y aire que provienen del carburador o de los inyectores y múltiple de admisión.

2) Compresión; el pistón se desplaza hacia la parte alta del cilindro (punto muerto superior). La válvula de admisión se ha cerrado y la mezcla combustible y aire ya no puede escapar. Al subir el pistón, la mezcla es comprimida en la cámara de combustión, lo cual se denomina como Índice de compresión. Así por ejemplo, si al principio la mezcla ocupa la totalidad del cilindro y al final solo una novena parte del mismo, se dice que el índice de compresión es de 9 a 1. Cabe mencionar que en este tiempo existe un aumento de la temperatura así como de la presión, lo que facilita la inflamación de la mezcla.

3) Explosión; la chispa eléctrica que salta entre los electrodos de la bujía enciende e inflama la mezcla produciéndose entonces una violenta dilatación de los gases que empujan el pistón hacia abajo, y al arrastrar al cigüeñal realiza trabajo mecánico.

4) Escape; el pistón se eleva de nuevo en el interior del cilindro, con la válvula de admisión cerrada, se abre la válvula de escape. El movimiento de elevación del pistón expulsa los gases de combustión por el múltiple de escape. Cuando el pistón llega al final de la carrera la válvula se cierra y el motor está listo para iniciar un nuevo ciclo.

### **1.2.3 Sistema de combustible.**

Este sistema suministra de gasolina al motor, el combustible se hace pasar a través de una bomba hasta llegar al carburador o inyectores de combustible para el caso de los vehículos más modernos.

Ya sea que se utilice carburador o inyectores, el propósito de estos dispositivos es atomizar la gasolina para que se mezcle con el aire, además de regular el paso de la mezcla y así poder controlar la velocidad del vehículo.

Las características que debe reunir la mezcla suelen ser las siguientes; riqueza para el arranque, menor riqueza para poca velocidad, poca riqueza para velocidad moderada y mucha riqueza para aceleraciones altas.

#### **a) Carburador.**

Mediante una bomba de gasolina, el combustible pasa desde el tanque de gasolina al carburador. El carburador está compuesto de un venturi que es la parte donde se mezclan la gasolina atomizada y el aire, además de tener un depósito llamado cuba donde se almacena temporalmente el combustible.

*Principio de carburación:* El vacío que se crea en el cilindro cuando los pistones descienden en el tiempo de admisión, absorbe aire a la cámara de combustión. Este aire atraviesa el carburador (figura 1.4), la cantidad que pasa está limitada por una aleta basculante llamada regulador de mariposa (también conocida como válvula mariposa), cuya apertura y cierre se gobiernan desde el pedal del acelerador. La cantidad de aire absorbido depende de las revoluciones del motor y de la posición de la mariposa. El carburador tiene la misión de aportar a la corriente de aire una determinada cantidad de gasolina, para que después llegue a las cámaras de combustión una mezcla adecuada.

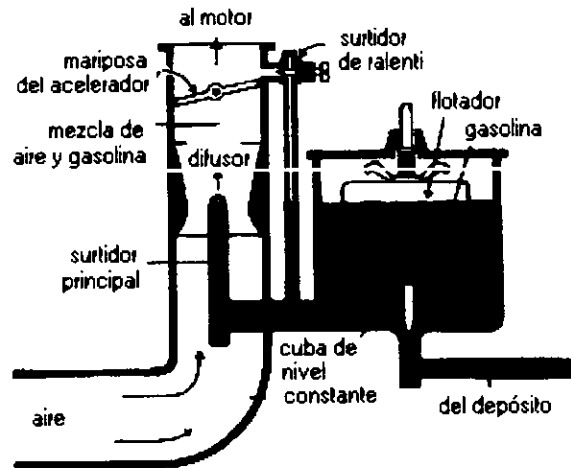


Figura 1.4. Vista de un carburador.

La gasolina, que procede de la cuba del carburador, se incorpora a la corriente de aire al nivel de un estrechamiento del conducto o difusor, cuyo funcionamiento se basa en el principio de que la presión de la corriente de aire disminuye conforme aumenta su velocidad (venturi). Al pasar la corriente de aire por el venturi aumenta su velocidad y es precisamente en esta región de las bajas presiones donde se absorbe la gasolina. El caudal de aire será máximo cuando el motor funcione a altas revoluciones, con la válvula de mariposa totalmente abierta; y cuanto mayor sea la velocidad de la corriente de aire que pasa por el difusor mayor será la absorción de gasolina.

Además el carburador cuenta con diversas espreas, que son conductos muy finos con diámetros muy específicos. Algunas espreas controlan el paso de gasolina y otras el paso de aire. También existen espreas de accionamiento neumático, las cuales funcionan basándose en el vacío generado por el venturi. Cuando alguna de estas espreas pierde la medida de su diámetro, ya sea por estar sucias o por estar muy desgastadas, dejarán pasar más gasolina o aire según sea el caso, provocando que la mezcla se haga más rica o más pobre. Si la mezcla es más rica de lo debido ocasionará que el automóvil emita humo negro, señal de gasolina cruda.

### **b) Sistema de inyección de combustible.**

Con el sistema de inyección de combustible como el que se muestra en la figura 1.5. La gasolina entra a presión a través de unas pequeñas boquillas llamadas inyectores, una para cada cilindro. La gasolina es impulsada por una bomba mecánica o eléctrica. Los inyectores están situados en las conducciones de entrada de aire, muy cercano a donde se encuentran las válvulas de admisión.

La cantidad de carburante inyectado y el tiempo de inyección dependen de un sistema electrónico basado en una computadora (microprocesador), donde la cantidad de combustible debe ser exacta, esto es, inyectar poco combustible cuando el motor trabaje a bajas revoluciones e inyectar más combustible para cuando el motor se acelere. El sistema produce una atomización muy fina del combustible y asegura su distribución ideal, siempre que la cantidad de aire a cada cilindro sea la misma. Con la inyección de gasolina no se necesita venturi, por lo que el flujo de aire encuentra menos obstáculos que en el carburador.

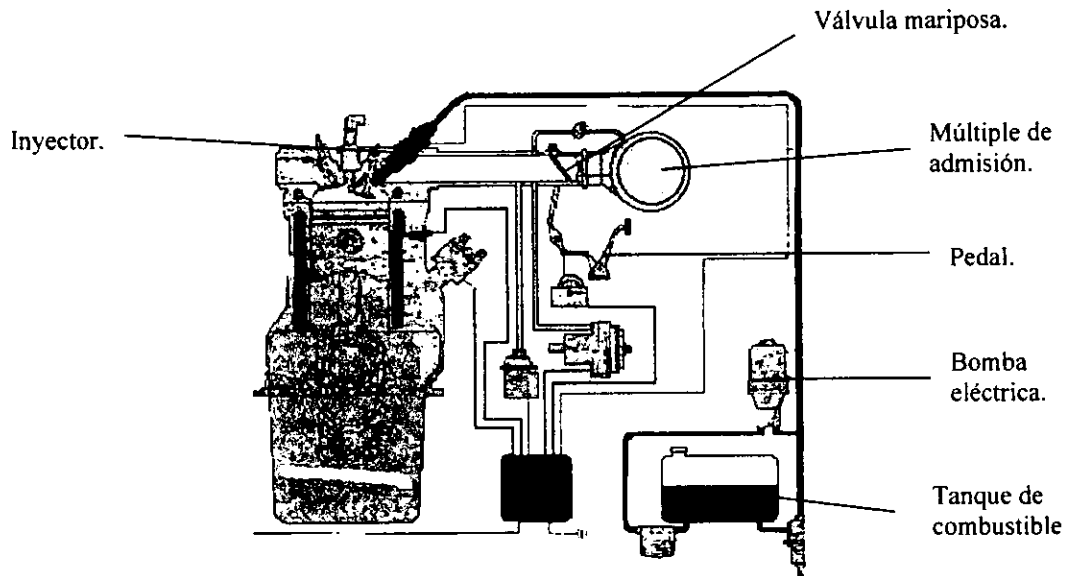


Figura 1.5. Sistema de inyección.

### 1.2.3. Sistema de encendido.

El sistema de encendido está formado, por lo general, de un acumulador de 12 V, una bobina de inducción, o bien, de un magneto de alta tensión en el distribuidor (figura 1.6). En la actualidad se emplean dispositivos electrónicos para interrumpir la corriente primaria en lugar de un interruptor de contacto como lo es el platino.

El funcionamiento de la bobina se basa en el principio de inducción magnética. Esto es, cuando una corriente eléctrica pasa por un alambre produce un campo magnético a su alrededor, y cuando deja de pasar esta corriente, se contrae el campo magnético y se induce una corriente de alto voltaje en cualquier alambre que esté dentro de las líneas de fuerza del campo. Los transformadores, en los que aumenta o disminuye el voltaje, funcionan con este mismo principio. La bobina que es un transformador, tiene dos alambres largos, uno grueso y otro delgado, que van embobinados (devanados) en un núcleo de hierro dulce.

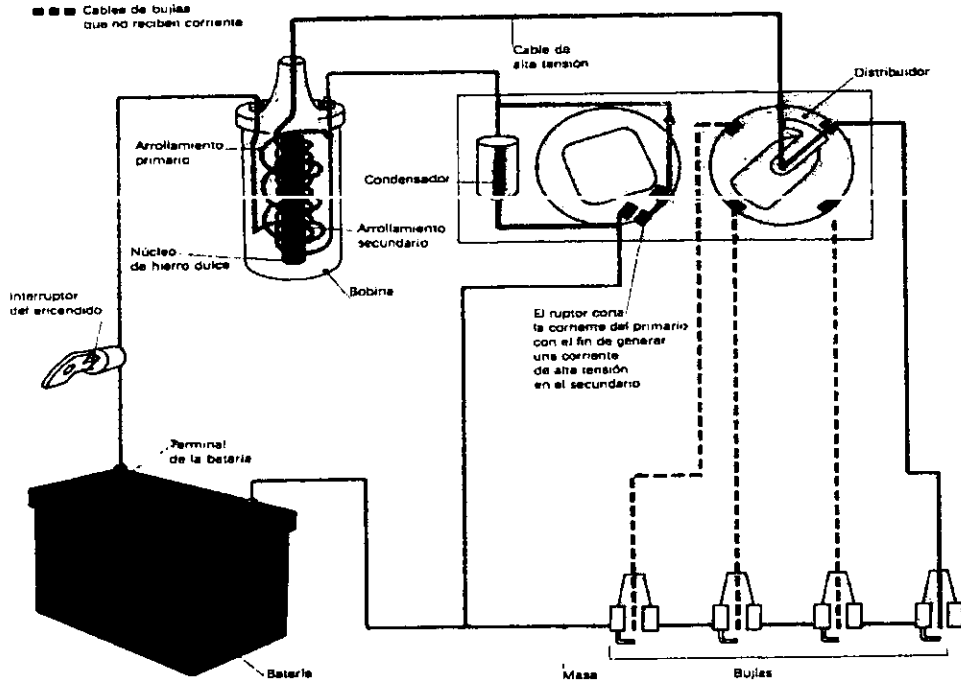
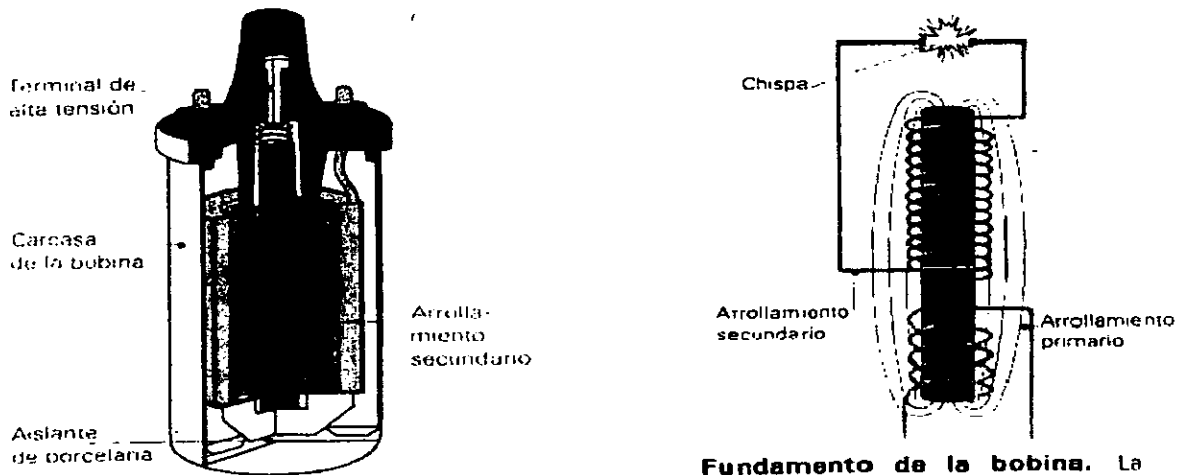


Figura 1.6. Sistema de encendido

El alambre grueso, que da varios cientos de vueltas, se llama embobinado primario, va conectado al acumulador y recibe la corriente de bajo voltaje; el alambre delgado, que da miles de vueltas alrededor del núcleo, se llama embobinado secundario, por lo común se les suele llamar al primario como negativo y al secundario como positivo (Ver figura 1.7).



**Sección de la bobina.** La eleva- da tensión del secundario exige un buen aislamieto

**Fundamento de la bobina.** La corriente de baja tensión produce un campo magnético a través de un núcleo de hierro e induce una tensión eleva- da suficiente para producir la chispa.

Figura 1.7. Funcionamiento de la bobina.

El distribuidor tiene las únicas partes móviles del sistema de encendido, en donde los platinos realizan la función de un interruptor, que conecta y desconecta la corriente de bajo voltaje que pasa por el embobinado primario de la bobina y así, induce corriente de alto voltaje en el embobinado secundario.

El rotor y la tapa del distribuidor transmiten la corriente de alto voltaje de la bobina a las bujías, en el orden de encendido correcto. Cada bujía debe producir la chispa un poco antes de que el pistón llegue a la parte superior de su carrera de compresión.

El rotor gira con la flecha del distribuidor, la cual, en la mayoría de los motores, es impulsada por el árbol de levas. La flecha y el árbol de levas tienen engranes que los hacen girar a la mitad de la velocidad del cigüeñal. Así las bujías reciben corriente cada vez que se completa el ciclo de cuatro tiempos del motor.

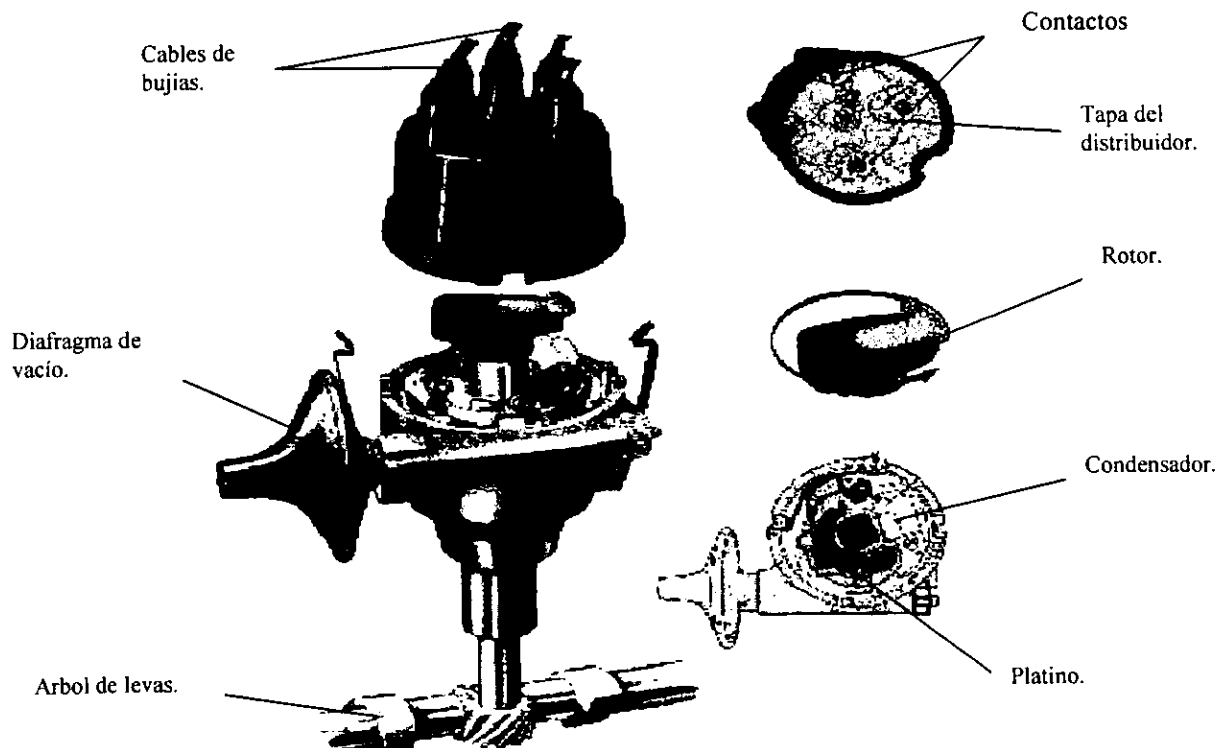


Figura 1.8. Principales componentes del distribuidor.

Para que fluya la corriente se requiere un circuito cerrado. Una de las terminales del acumulador, el bloque y todos los accesorios eléctricos del vehículo, se conectan a tierra a través del chasis del vehículo. Así, el motor y el chasis cierran el circuito y la corriente fluye del acumulador a la bobina, los platinos y las bujías.

La diferencia principal entre el sistema de encendido electrónico y el de platinos está en los componentes electromagnéticos o fotoeléctricos transistorizados del sistema, para interrumpir la corriente primaria de bajo voltaje que fluye hacia la bobina.

El sistema de encendido electrónico funciona con unos dispositivos no mecánicos llamados transistores. El transistor usa una corriente muy débil para interrumpir el paso de la corriente, también se emplean sistemas con sensores magnéticos con separadores llamados reluctor y un transductor llamado captador magnético como el que se muestra en la figura 1.9.

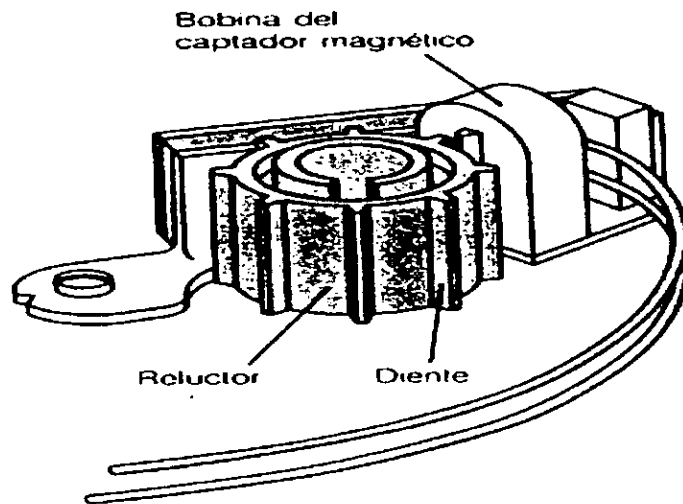


Figura 1.9. Encendido electrónico por sensor magnético.

En algunos sistemas de Chrysler, la flecha del distribuidor hace girar un reluctor parecido a un engrane. Cuando los dientes del reluctor pasan por la bobina magnética del distribuidor, se genera un débil impulso eléctrico. Este impulso conecta y desconecta el transistor, e impide que pase la corriente de bajo voltaje por el embobinado primario.

Otros sistemas generan la débil corriente necesaria para conectar y desconectar el transistor mediante detectores metálicos, diodos emisores de luz (LED).

#### 1.2.4. Sistema de enfriamiento.

En vista de que el motor trabaja a grandes temperaturas por el proceso de combustión puede haber el peligro de un sobrecalentamiento, que provocaría que los componentes metálicos llegaran a fundirse o pegarse unos con otros.

Existen dos tipos de sistemas de enfriamiento: directo e indirecto. En el sistema directo circula aire entre las aletas externas previstas en los cilindros y en la cabeza de válvulas. En el sistema indirecto circula un refrigerante, que suele ser agua, por unos conductos dispuestos en el interior del motor.

Las partes fundamentales del sistema de enfriamiento de circulación de agua son los siguientes:

*Una envoltura* que rodea las partes calientes del motor como son: Cilindros, cámaras de combustión y conductos de escape.

*Un radiador* en el cual se enfría, por aire el agua que llega caliente desde el motor.

*Un ventilador* que impulsa aire hacia el radiador.

*Una bomba* que fuerza la circulación del agua a través del sistema de refrigeración.

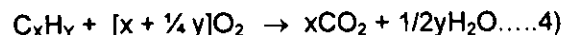
*Un termostato* colocado a la salida del agua del motor, que reduce la circulación del agua de refrigeración hasta que el motor adquiere una temperatura normal de funcionamiento.

*Un tapón de válvula de sobrepresión* en el radiador para elevar el punto de ebullición del agua, con lo que se evita la formación de bolsas de vapor en las proximidades de las cámaras de combustión.

### 1.3 Contaminación debida a los vehículos automotor.

Las emisiones debidas a los vehículos son de dos tipos: a) Las emisiones a nivel del cárter donde se encuentra el aceite lubricante y b) El circuito por donde circula el carburante, y los gases de escape.

Las evaporaciones del carburante se observan principalmente a nivel del tanque de gasolina o del carburador, y son mayores cuando la temperatura aumenta. Estas emisiones están compuestas de hidrocarburos (parte de combustible no quemado) y pueden alcanzar para un vehículo de gasolina no controlado, más del 30% de las emisiones totales de hidrocarburos. Los gases del escape son el producto de la combustión del carburante con el oxígeno del aire en el motor, la cual, si fuera perfecta, sólo daría bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y vapor de agua, como se indica en la ecuación 4:



De hecho la combustión es siempre incompleta y los componentes de las emisiones que se muestran en la figura 1.10 dependen del tipo de motor y de las condiciones de funcionamiento del mismo.



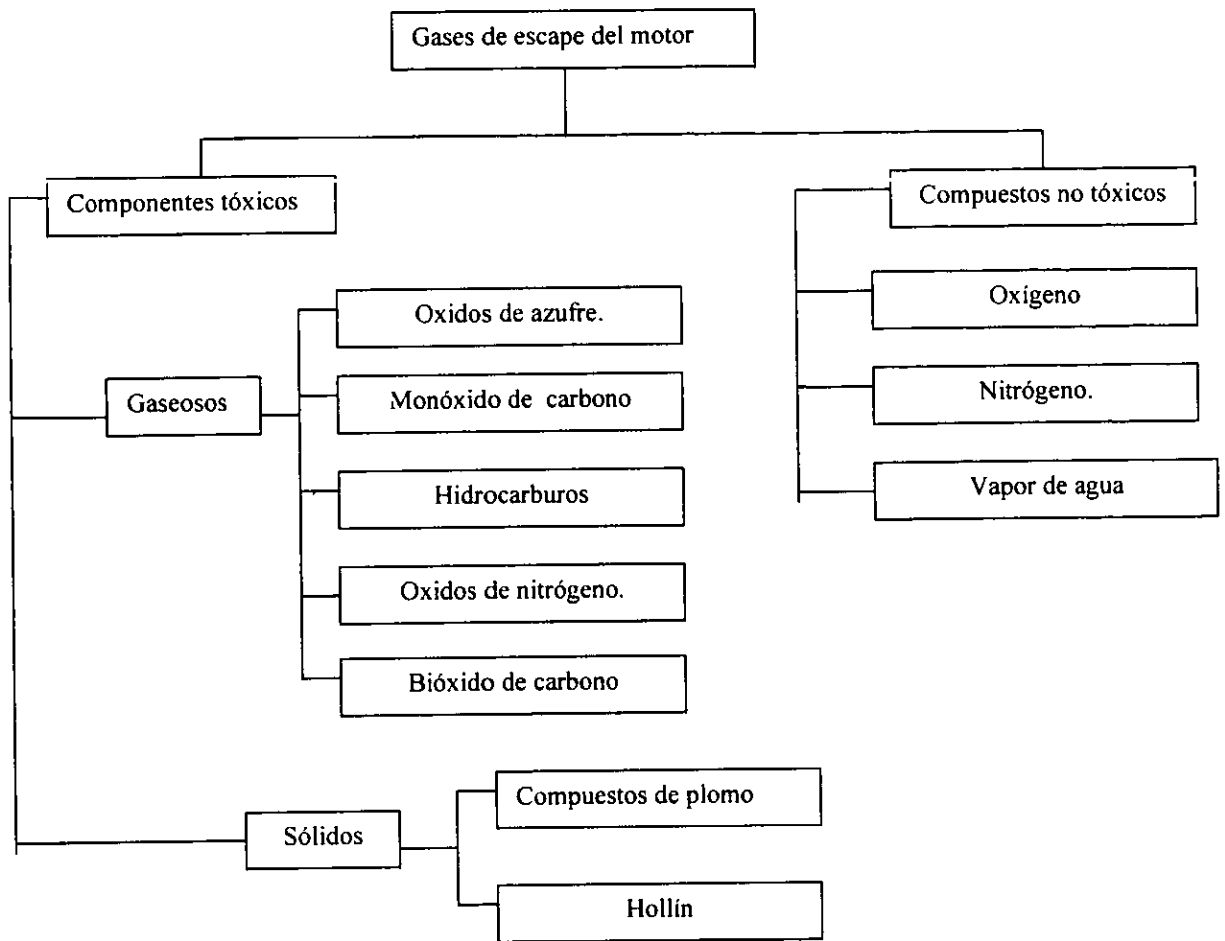


Figura 1.10. Gases de combustión tóxicos y no tóxicos.

Los motores de vehículos ligeros pueden clasificarse en tres tipos:

Motores de gasolina de dos tiempos y encendido controlado.

Motores de gasolina de cuatro tiempos y encendido controlado.

Motores de gasóleo y encendido por compresión, llamados Diesel.

### 1.3.1 Productos nocivos de la combustión (CO, NO<sub>x</sub>, H.C.).

Existen numerosos factores que influyen sobre la cantidad emitida de cada constituyente, los más importantes son:

La relación aire-combustible en el momento de la combustión.

El orden de encendido.

La carga del vehículo.

La geometría de la cámara de combustión.

Cuando la mezcla de aire-gasolina satisface la ecuación 4, se dice que la mezcla es estequiométrica. Cuando la cantidad de aire es excesiva, se dice que la mezcla es pobre y cuando la cantidad de aire es deficiente se dice que la mezcla es rica. La figura 1.11 representa las condiciones relativas de los principales contaminantes emitidos en función de la riqueza de la mezcla.

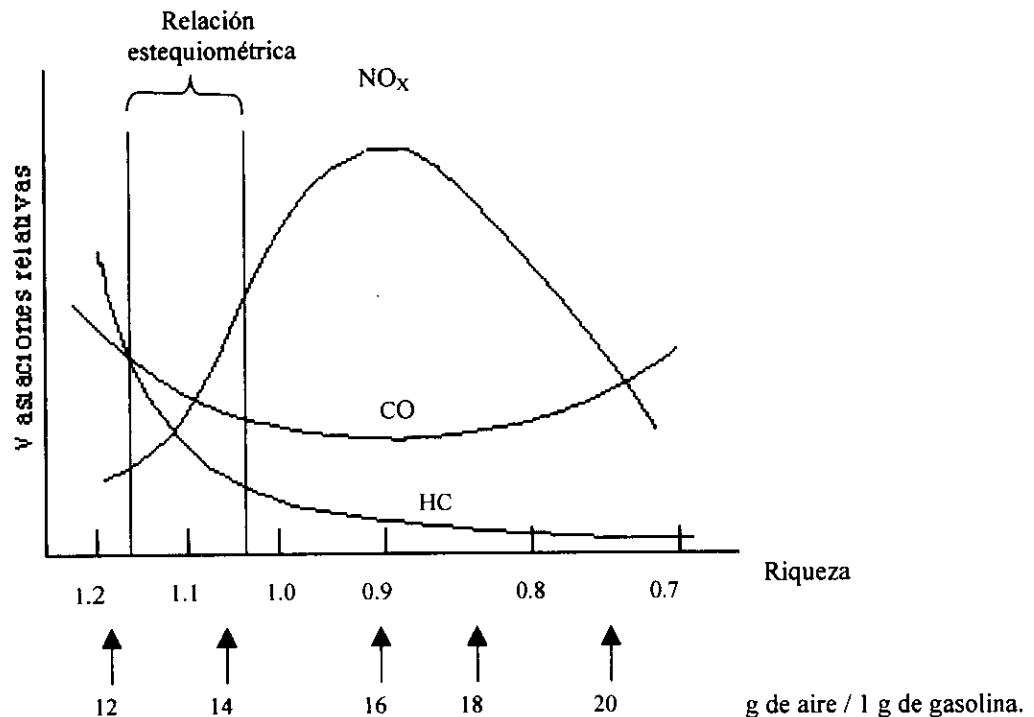


Figura 1.11. Relación aire /combustible

Como se puede ver en la figura 1.11, la relación que existe entre los hidrocarburos (combustible no quemado) y el monóxido de carbono (CO) con respecto a los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), conforme se va empobreciendo la mezcla, es que son inversamente proporcionales. Esto es debido a que si la mezcla es rica, la cantidad de H.C. y CO son altos, porque a falta de suficiente aire, no se alcanza a quemar bien la gasolina en el interior de la cámara de combustión. Además no existe una temperatura lo suficientemente alta para la formación de  $\text{NO}_x$  por lo que son bajos. Ahora con forme se empobrece la mezcla se observa que los H.C. y el CO bajan, puesto que hay más aire para lograr una mejor combustión, pero la temperatura aumenta, haciendo que se eleve la cantidad de  $\text{NO}_x$ . También se observa que en la condición estequiométrica el valor de los hidrocarburos es casi igual con respecto al valor de los óxidos de nitrógeno, pero el valor del monóxido de carbono es un poco mayor.

En mezclas pobres o muy pobres la combustión es completa, lo que se traduce por una emisión reducida de CO pero importante para los HC; Las emisiones de  $\text{NO}_x$  son reducidas, en razón de las bajas

temperaturas, siempre y cuando la mezcla sea muy pobre, sin embargo cabe mencionar que una mezcla de riqueza inferior a 0.8 es casi imposible de encender sin utilizar artificios para aumentar esta riqueza en el punto de encendido.

Oxidos de nitrógeno: Aun cuando el nitrógeno forma ocho óxidos diferentes, el interés principal a la contaminación del aire se centra en los óxidos más comunes: el óxido nítrico (NO) y el bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>).

Los óxidos de nitrógeno reaccionan con el agua contenida en las nubes y el oxígeno de la atmósfera para formar ácido nítrico. Este ácido junto con el ácido sulfúrico son los principales participantes en la lluvia ácida. La lluvia ácida es dañina para la vida en general, así también, provoca erosión más acelerada, especialmente a las construcciones tales como los edificios.

Dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>): Se produce por una acción fotoquímica en la atmósfera. Puede incrementar la susceptibilidad a las infecciones virulentas como la gripe, irrita los pulmones y causa bronquitis y neumonía.

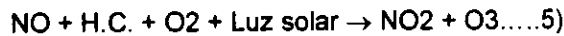
Monóxido de carbono (CO): La generación del monóxido de carbono se debe a la combustión incompleta. Este contaminante causa daño a la hemoglobina, que se manifiesta como incapacidad de la sangre para absorber el oxígeno, lo cual afecta la facultad de ver, percibir y pensar, los reflejos se tornan más lentos, causa somnolencia e incluso inconsciencia y a veces puede causar la muerte. En las embarazadas, pone en peligro el crecimiento y desarrollo mental del feto.

Hidrocarburos (HC): Los hidrocarburos son los combustibles no quemados en los gases de escape, se producen por la combustión incompleta de la gasolina. Tienen la particularidad de ser muy reactivos en la atmósfera, es decir, que reaccionan fotoquímicamente con la luz del Sol para formar ozono y óxidos de nitrógeno.

Plomo: Este elemento se adicionaba a las gasolinas para aumentar el octanaje. Pero el plomo afecta los sistemas circulatorio, reproductivo, urinario y nervioso. Además se estima que es el causante de la hiperactividad y reducción de la capacidad del aprendizaje de los niños. Se acumula en los huesos y otros tejidos, teniendo efectos duraderos.

Ozono (O<sub>3</sub>): El ozono que es la forma alotrópica del oxígeno, que en la naturaleza se encuentra en una molécula triatómica (tres átomos de oxígeno) y que está presente en la atmósfera, protege a la Tierra filtrando los rayos ultravioleta que provienen del Sol. Pero con la contaminación causada por automóviles se

forma un tipo de ozono que baja a poca altitud cada que hay una inversión térmica. La formación de ozono se genera como se expresa en la ecuación 5.



El ozono irrita las membranas mucosas del sistema respiratorio, produce tos, causa asfixia, mal funcionamiento de los pulmones, reduce la resistencia contra resfriados y neumonía. Puede agravar las enfermedades crónicas del corazón, asma, bronquitis y efisema.

Emisiones tóxicas: Es una amplia categoría que se incluye a diferentes compuestos que se cree, considera, o se da por sentado, sean los causantes de cáncer, problemas en la respiración y defectos en los recién nacidos.

Modo de reducirlos: Limitar el uso de los vehículos automotores solamente a lo indispensable. Evitar circular con una sola persona o utilizarlos para distancias o recorridos que puedan ser suplidos por el transporte de pasajeros, tanto automotor como ferroviario. Mantener la fuente motriz en perfecto estado y puesta a punto. Controlar el estado y presión de las cubiertas y rotarlas de acuerdo a las sugerencias del fabricante. Controlar el sistema de escape de los gases, principalmente el silenciador, catalizador (si lo tuviera), y el largo y diámetro original o el sugerido por el fabricante. No realizar aceleradas o frenadas bruscas. Evitar los embotellamientos de tránsito o no acelerar el automóvil en tramos cortos. Usar combustible de calidad asegurada y con el octanaje que aconseja el fabricante.

Estas son sólo algunas sugerencias para que entre todos podamos vencer el flagelo de la contaminación, sin olvidarse que, la comodidad de unos, es la falta de salud y la incomodidad de muchos.

### **1.3.2 Contaminación en la Ciudad de México causada por los vehículos a gasolina.**

Como antecedente de la contaminación en una ciudad se puede mencionar el problema del ozono en Los Angeles (E.U.A.) surge en los años cuarenta por desconocerse el efecto en la contaminación atmosférica por las emisiones vehiculares, estancamiento atmosférico por falta de viento que disperse los contaminantes y la radiación solar. En cambio, en la Ciudad de México surge treinta años después por falta de atención a tal problema.

La contaminación fotoquímica en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México representada principalmente por el ozono y las partículas suspendidas menores a 10 micras de diámetro, constituyen un gran problema que afecta a la salud de sus habitantes y cuya solución no ha sido solucionada de forma satisfactoria.

Los mecanismos de formación del ozono y de las partículas secundarias en la atmósfera de la Ciudad de México dependen de una combinación de los siguientes factores físicos: Topografía, meteorológica, clima y posición geográfica asociado con emisiones precursoras de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos reactivos. Con la circulación de autos en mal estado mecánico y modelos viejos se completan todos los elementos para que la atmósfera pueda fungir como gran reactor, en el que todas las condiciones de alimentación de reactivos están dadas para que los fenómenos físicos naturales locales funcionen como agitadores de esa mezcla reaccionante y la radiación solar actúe como activador energético de la misma.

Para resolver el problema, se definieron políticas de control como reducir el plomo y el dióxido de azufre atmosférico ya que el plomo contenido en las partículas suspendidas totales se encontraba muy por arriba del nivel recomendado.

En la segunda mitad de 1986 se toma la medida de control de contaminación por plomo (reducir el plomo de las gasolineras) donde las autoridades pasaron por alto la experiencia de otros países ( por ejemplo Estados Unidos, Japón e Inglaterra ) y programaron a corto y mediano plazo la sustitución de combustibles con plomo y la introducción paulatina de procesos de producción de gasolineras con nuevas formulaciones sin tetraetilo de plomo.

Como consecuencia inmediata de estas acciones se incrementó las emisiones de hidrocarburos reactivos a la atmósfera y de óxidos de nitrógeno, la nueva gasolina con niveles de plomo más bajos tiene mayor contenido de hidrocarburos reactivos o bien los gases de combustión son más reactivos con el fin de restituir el octanaje perdido. Obviamente bajaron los niveles de plomo en la atmósfera pero el precio fue la aparición de niveles de ozono a una magnitud y frecuencia antes no conocidos y que aún sufrimos.

En el verano de 1988 se establece el programa de verificación vehicular cuya primera etapa se vio rodeada por una falta de conocimientos técnicos de los verificadores así como la gran corrupción, lo cual hizo inefectivo este programa, al menos hasta 1990.

En el invierno de 1989 – 1990 se decreta como definitivo el "Hoy no circula" con el propósito de disminuir en forma inmediata la emisión del 20% de contaminantes del parque vehicular de la Ciudad de México. Fueron inútiles las recomendaciones y las llamadas de atención de los especialistas en el tema y de otros sectores de la sociedad, acerca de que el programa se aplicara solo temporalmente, dando por resultado un incremento notable de vehículos anteriores a 1990 en su mayoría en circulación.

### 1.3.3 Dispositivos anticontaminantes para los vehículos.

Se han hecho grandes esfuerzos en los vehículos para controlar sus emisiones mediante dispositivos simples, como la ventilación de las válvulas, los convertidores catalíticos, la recirculación de los gases de escape, circulación de los vapores de gasolina a través de un filtro de carbón activado y aparatos que impiden la evaporación de la gasolina. Siguió el empleo de sistemas de control electrónico y computarizado para mantener relaciones aire/combustible constantes, reducir el tamaño de los vehículos, reducir el cilindraje, implementación de sistemas de inyección de combustible para economizar gasolina y aumentar la potencia del automóvil. Se han hecho reducciones importantes de emisiones nocivas, se ha trabajado en la tecnología de los automóviles al igual que en la formulación de gasolinas, donde los esfuerzos se han encaminado a la creación de aditivos, disminución del contenido de azufre, que se inició como se ha mencionado con la eliminación de plomo en la gasolina.

Un dispositivo muy empleado en los automóviles es el convertidor catalítico (figura 1.12), que se ha incorporado al automóvil para abatir la concentración de algunos contaminantes producto de la combustión de la gasolina. Un convertidor catalítico generalmente consiste en un ingrediente activo (catalizador) depositado sobre un soporte y dispuesto en un envase metálico. Su carcasa exterior puede considerarse similar a la de un típico silenciador; sin embargo, su forma es ligeramente diferente y generalmente lleva una sobrecubierta de aluminio para una mejor disipación de calor y protección. El catalizador es una sustancia que influye en la velocidad de las reacciones químicas, los catalizadores pueden actuar en el sentido de aumentar la velocidad de la reacción. El convertidor está colocado en la tubería de escape de los vehículos actuales.

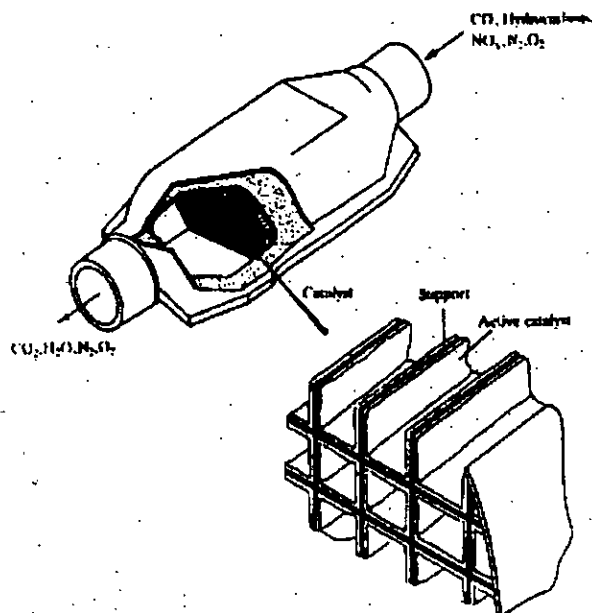


Figura 1.12. Convertidor Catalítico.

El material de la carcasa exterior es de acero inoxidable y en su interior se encuentra un sustrato de cerámica recubierto con aluminio, donde se depositan metales preciosos tales como platino (Pt), Paladio (Pd) y Rhodio (Rh).

El gas de escape al pasar a través de las celdillas del sustrato, desencadena una reacción química, oxidando en gran medida los HC y el CO como ya se mencionó, y reduciendo los NO<sub>x</sub>, obteniéndose vapor de agua H<sub>2</sub>O, bióxido de carbono CO<sub>2</sub>, y nitrógeno N<sub>2</sub>.

Los convertidores catalíticos deben ser muy versátiles, ya que deben operar en condiciones variables y transitorias de temperatura, flujo, velocidad espacial, composición de gases, etc.

El convertidor catalítico es capaz de reducir simultáneamente emisiones de hidrocarburos, CO y NO<sub>x</sub>, se empleó en México por primera vez en 1991. Para que los convertidores catalíticos funcionen correctamente se deben de cumplir requisitos como:

- Un control preciso de la cantidad de mezcla aire/combustible que sólo se logra con los nuevos sistemas de inyección de combustible, además de un sensor que mida el nivel de oxígeno en los gases de escape.
- Evitar los aditivos con plomo pues causan daños irreversibles al convertidor catalítico.

Básicamente, se necesita de dos ambientes distintos para purificar los gases de escape; el control de CO y HC se lleva a cabo utilizando un catalizador de oxidación en una atmósfera pobre en combustible; por su parte, para el control de NO<sub>x</sub>, se requiere de un catalizador de reducción en una atmósfera rica en combustible. De este modo, existen 3 tipos principales de sistemas catalíticos:

1. Catalizadores de oxidación.
2. Catalizadores de reducción, en el sistema de catalizador dual.
3. Catalizador de tres vías, para el control de emisión de CO, HC y NO<sub>x</sub> en una sola unidad.

La característica principal del catalizador de tres vías (que es el más utilizado), radica en que la eliminación de los 3 contaminantes atmosféricos de interés (CO, HC y NO<sub>x</sub>) que se realiza en una sola unidad catalizadora. Esta idea brota del estudio del efecto en las emisiones de la razón aire/combustible en el sistema de carburación. Se encontró que cerca de la relación estequiométrica aire/combustible el CO y el NO pueden ser controlados simultáneamente; se emplea el CO para reducir el NO. Sin embargo, un desplazamiento de +/-0.1 en la razón aire/combustible conduce a un descenso en la conversión de uno o más de los 3 contaminantes involucrados.

En la figura 1.13 se muestra el porcentaje de conversión de un catalizador de 3 vías en función de la razón aire/combustible.

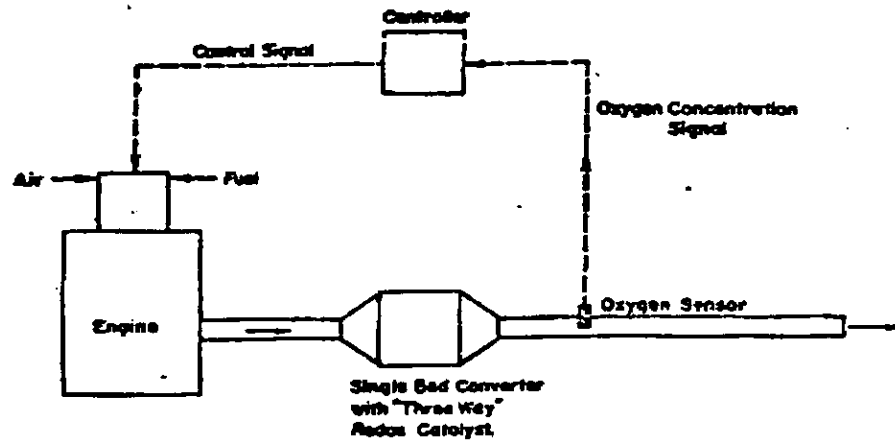


Figura 1.13. Catalizador de tres vías con sensor Lambda.

Durante el manejo, la carburación cambia en un rango superior a  $\pm 0.1$ , lo que demanda un sistema de control que haga factible mantener la razón aire/combustible en  $14.7 \pm 0.1$ . Para tal efecto, se emplea la inyección electrónica de combustible combinada con un sensor de oxígeno.

El sensor de oxígeno, conocido como sonda Lambda, sirve para informar a la unidad electrónica del motor de la proporción de oxígeno que se está eliminando por el tubo de escape, y así poder mantener la proporción estequiométrica de aire/combustible.

La sensor de oxígeno es una pieza cerámica (generalmente de zirconio), la cual separa dos electrodos de algún metal noble (suele ser platino). Uno de los electrodos está en contacto con el aire que nos envuelve y el otro en contacto con la cantidad de oxígeno residual que queda en la combustión de la relación estequiométrica. Debido a que cada electrodo se encuentra en un medio con diferentes valores de oxígeno, esto crean una diferencia de potencial, mayor o menor, según sea la cantidad de aire y gasolina que entra en el motor. Esta diferencia de potencial (que casi siempre oscila de 10 a 990 mV), es transmitida a la unidad electrónica de control del motor, la cual se encarga de controlar los actuadores, que a su vez controlan los inyectores de combustible, y así, poder conseguir una relación estequiométrica de la razón aire/combustible, evitando la emisión de gases perjudiciales hacia el catalizador y al exterior.

Los convertidores catalíticos que la industria automotriz ha incorporado a partir del año 1991 en vehículos nacionales y en importados, no requieren de ningún mantenimiento. Son altamente eficientes y confiables si se usa gasolina sin plomo y a los vehículos se les da mantenimiento en forma periódica.



Nótese que la capacidad de conversión se reduce dramáticamente y no se recupera en el caso de los HC y NOx, que son los precursores de ozono (O<sub>3</sub>), el principal contaminante que tiene la zona metropolitana de la Ciudad de México y otras ciudades.

El mantenimiento adecuado de los vehículos equipados con convertidor catalítico, es vital para evitar el sobrecalentamiento del mismo y por lo tanto deteriorar los metales que contiene, lo cual ocasiona también desactivación permanente de su actividad catalítica y posibles daños a los componentes internos del motor. Fallas consideradas como menores y sencillas de corregir, tales como cables de bujía dañados o bujías con funcionamiento intermitentes o inoperantes, son capaces de incrementar la reacción química dentro del convertidor y llegar a desactivar parcial o totalmente su operación, si es que no son corregidas oportunamente.

## Capítulo 2.

### DESCRIPCIÓN DE UN LABORATORIO DE EMISIONES VEHICULARES.

#### 2.1 Investigaciones de un laboratorio de emisiones vehiculares.

La labor principal de un laboratorio de emisiones vehiculares es realizar estudios enfocados a medir y evaluar en forma cuantitativa los contaminantes generados por el proceso de combustión en los vehículos automotor, además dichos estudios comprenden pruebas en condiciones reales de manejo como pueden ser: La inercia debida al peso del coche, la carga de camino referente a las fuerzas que se oponen al desplazamiento del vehículo (la fricción causada por la adherencia de las llantas y la resistencia del aire, todo esto bajo una temperatura y humedad controladas), así como las posibles rutas de circulación en zonas urbanas donde hay tramos con altas y bajas velocidades, altos continuos, tráfico, etcétera. Las condiciones de simulación se realizan bajo ciclos de manejo ya establecidos tales como: el norteamericano llamado FTP-75 o también conocido como EPA-75, el europeo y el ciclo japonés.

Entre las pruebas realizadas por el laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo están las siguientes:

- Detreminación del rendimiento de combustible y la eficiencia de los convertidores catalíticos.
- Pruebas con combustibles alternos a la gasolina como por ejemplo el gas natural comprimido (G.N.C.) y los combustibles que contienen etanol (derivado de alcohol).
- Se examina la calidad de las nuevas gasolinas y los aditivos mejoradores de octano producidos por Pemex y de diferentes compañías extranjeras (por ejemplo Bardal y Exxon).

Los fabricantes de la industria automotriz requieren realizar estudios y pruebas a los nuevos modelos antes de introducirlos al mercado, mostrando al gobierno de cada país un certificado que avale que la nueva línea de autos cumplen con las normas de emisiones tanto nacionales como internacionales, donde las emisiones gaseosas reglamentadas en los automotores son: hidrocarburos totales, monóxido de carbono, bióxido de carbono, óxidos de nitrógeno. La figura 2.1 se muestra el laboratorio norteamericano de emisiones vehiculares de Southwest, localizado en California, Estados Unidos.

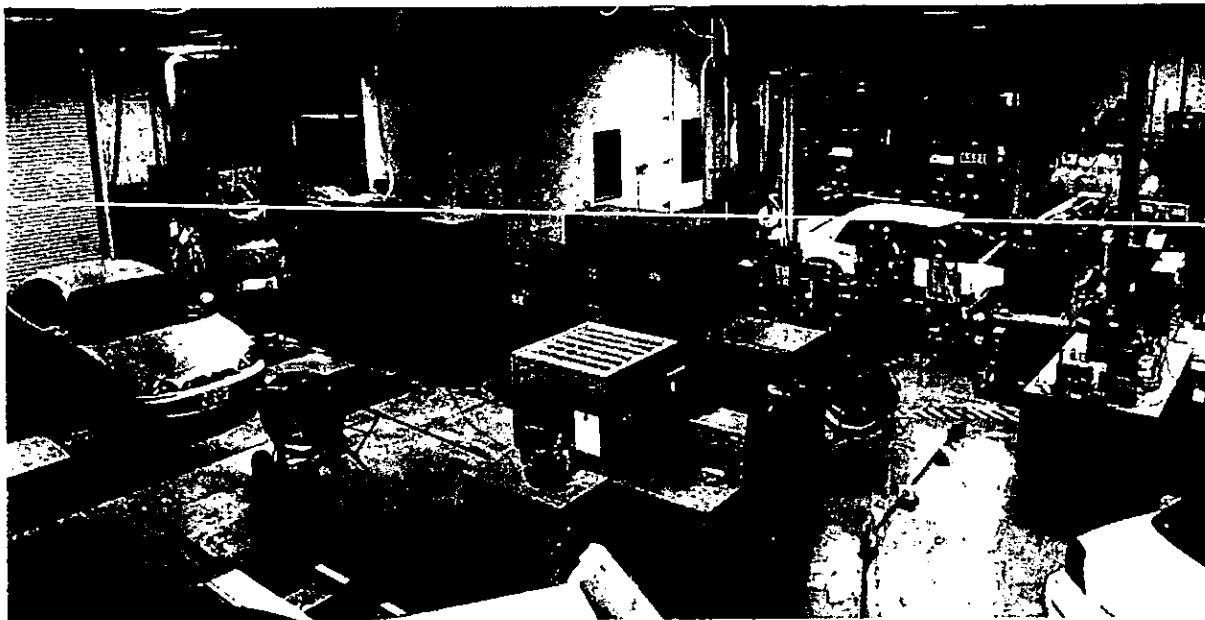


Figura 2.1. Laboratorio de emisiones vehiculares Southwest.

### **2.1.1 Organismos que rigen las actividades de un laboratorio de emisiones.**

Las actividades de operación de un laboratorio no son autónomas en su totalidad, sino que están reglamentadas por organismos especializados en el conocimiento de nuevas tecnologías y procedimientos para la realización de pruebas.

Entre los organismos que realizan investigaciones y dan información de nuevas tecnologías relacionadas con el diseño, construcción, mantenimiento y operación de vehículos tanto de uso aéreo, marítimo o terrestre es la Sociedad de Ingenieros Automotor (Society of Automobile Engineers, S.A.E.). En materia de la industria automotriz da a conocer especificaciones de combustibles, lubricantes, estudios de comportamiento de diferentes materiales y diseños, además de describir los instrumentos de medición de contaminantes a través de sus publicaciones periódicas tales como los llamados "paper" que son resúmenes de algún tema en específico. Otro de los organismos que rigen las actividades de un laboratorio de emisiones es la Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency E.P.A.), donde se elaboran procedimientos para la calibración de equipos, así como para la realización de pruebas. En cuestión de normas, da a conocer los equipos necesarios y sus especificaciones, además de las características que deben cubrir los laboratorios.

En el reglamento conocido como el Código Federal de Regulaciones (Codigo Federal Register C.F.R.) están concentrados los procedimientos y normas que emite la EPA en especial en el Procedimiento Federal de Pruebas (F.T.P.) donde están contenidos los métodos para la elaboración de pruebas.

Anteriormente en México la entidad que certificaba las actividades de un laboratorio era el SINALP (Sistema Nacional de Acreditamiento de Laboratorios de Pruebas) que dejó de funcionar en el año de 1999, tomando sus funciones la Entidad Mexicana de Acreditamiento (EMA) la cual es un organismo de naturaleza mixta (oficial y privada) que tiene los siguientes propósitos: Agilizar las transacciones comerciales eliminando barreras no arancelarias, optimizar los recursos existentes y estimular el desarrollo industrial del país mediante el reconocimiento y la aprobación de los resultados obtenidos en diversos laboratorios que deberán ser confiables al ofrecer la infraestructura necesaria para demostrar los niveles de calidad de los productos probados.

Las normas emitidas por la EMA en cuestión de laboratorio de emisiones vehiculares están basadas en los procedimientos y normas de la EPA en especial al Código Federal de Regulaciones (CFR) además de seguir las recomendaciones de la SAE.

### **2.1.2 Tipos de ciclos de manejo.**

Los ciclos de manejo desarrollados por la SAE que se utilizan comúnmente para el desarrollo de pruebas son el resultado de una serie de datos obtenidos a través de diferentes recorridos por zonas urbanas con rutas habituales tales como: la distancia recorrida por una persona en su vehículo desde su domicilio hasta su trabajo, pasando por lugares y horarios donde se produce embotellamientos y tráfico, dichos datos fueron analizados por medio de herramientas estadísticas, dando como resultado la implementación de diferentes ciclos de recorrido. Entre los más significativos se pueden citar:

- FTP 75
- FTP 74
- HOT 505

#### **Ciclo de manejo FTP-75.**

La prueba para la certificación de emisiones FTP-75 (EPA-75) consta de tres etapas. La etapa llamada en frío consta de 505 segundos, la segunda etapa llamada estabilizada consta de 867 segundos, posteriormente existe un reposo de 600 segundos y la tercera etapa llamada caliente consta de 505 segundos; con velocidades promedio de 34.2 Km/h y una máxima velocidad de 91.8 km/h. Se realiza un muestreo para cada etapa de las emisiones contaminantes almacenándolas en bolsas especiales. Para la primera etapa se concentra una cantidad elevada de contaminantes ya que el motor empieza en frío, la segunda contiene una muestra con emisiones estables porque el motor alcanza su temperatura de operación y la tercera etapa almacena una muestra que indica la eficiencia del convertidor catalítico que se está empleando.

La duración de la prueba es de 41.3 minutos y corresponde a un ciclo de recorrido típico en una ciudad de Estados Unidos de 17.86 Km (11.10 millas), la curva de recorrido se muestra en la figura 2.2.

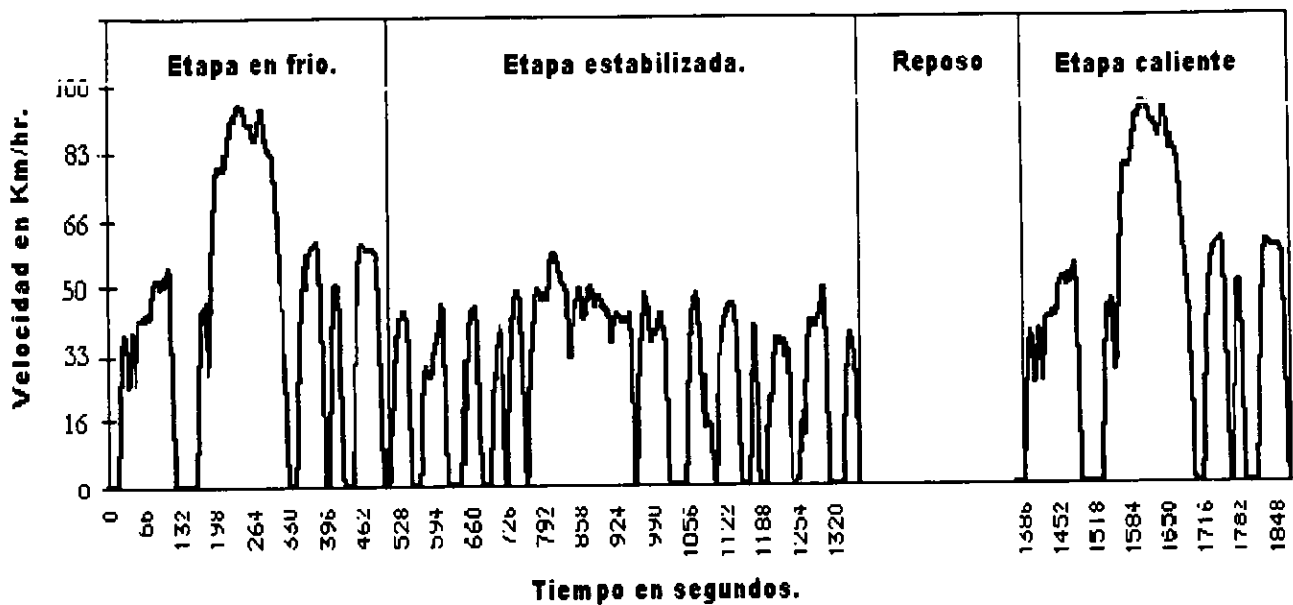


Figura 2.2. Curva del ciclo de manejo FTP-75.

Este tipo de prueba se lleva a cabo de acuerdo al procedimiento establecido en la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-11-1993-SCFI, que es similar al Procedimiento Federal de Pruebas (FTP) del Código Federal De Regulaciones (CFR) de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos, se emplea para determinar el rendimiento de combustible en vehículos automotor.

#### Ciclo de manejo FTP-74.

La prueba FTP 74 se emplea para acondicionar un vehículo, se somete a dos etapas, la primera de 505 segundos y la segunda etapa consta de 867 segundos, teniendo una duración total la prueba de 1372 segundos con un recorrido de 12.09 Km, con velocidades promedio de 45.2 Km/hr y una máxima velocidad de 90.8 Km/hr. Posteriormente se deja reposar el vehículo por un periodo mínimo de 12 horas y máximo de 36 horas previo al ciclo de manejo FTP-75.

#### Ciclo de manejo HOT 505.

Existe otro ciclo de recorrido llamado Hot-505 (EPA-505), donde el motor del vehículo se encuentra en caliente. Consta de una sola etapa de duración de 505 segundos (8.42 minutos) que es igual a la tercera etapa del ciclo FTP-75, con una distancia de 5.78 Km, la cual pertenece a la primera etapa en frío de la

prueba FTP-75. Con una velocidad promedio de 45.0 Km/hr y una máxima de 91.8 Km/hr, como se muestra en la figura 2.3.

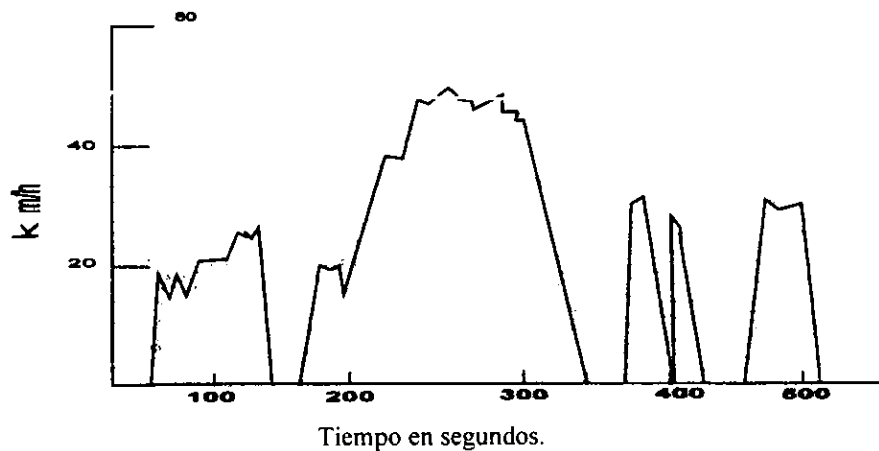


Figura 2.3. Ciclo de manejo Hot 505.

En ocasiones cuando se requiere realizar diagnósticos en las emisiones sin tener que utilizar el ciclo completo FTP-75 considerando que en la primera etapa del ciclo solamente se obtiene los contaminantes cuando el vehículo se enciende por primera vez en el día.

La prueba HOT-505 se lleva a cabo de acuerdo al procedimiento establecido en la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-II-1993-SCFI, que es la primera etapa de la prueba FTP-75, similar al Procedimiento Federal de Pruebas (FTP) del código Federal de Regulaciones (CFR) de la EPA de los Estados Unidos de Norteamérica.

Cabe mencionar que actualmente en el I.M.P. se están realizando estudios y trabajos para la implementación de un ciclo de recorrido de acuerdo con las condiciones de manejo que se tienen en la Zona Metropolitana del Valle de México. Los ciclos son denominados como URBANMEX (ciclo de manejo para la Ciudad de México) y HWMEX (ciclo de manejo para carretera).

## 2.2 Descripción del equipo.

Para comprender mejor como se lleva a cabo una prueba de emisiones es necesario primero mencionar el equipo que se emplea para tal fin. En los laboratorios de emisiones vehiculares del Instituto Mexicano del Petróleo consta con el siguiente equipo (figura 2.4):

- Dinamómetro de chasis
- Consola principal de control.
- Caseta de emisiones evaporativas "SHED".

- Banco de Pre-Post convertidor Catalítico.
- "T" de mezclado, blower y bolsas de muestra.
- Muestreador a volumen constante (CVS).
- Banco de emisiones diluidas.
- Dispositivo recolector de etanol y formaldehído "Impinger".

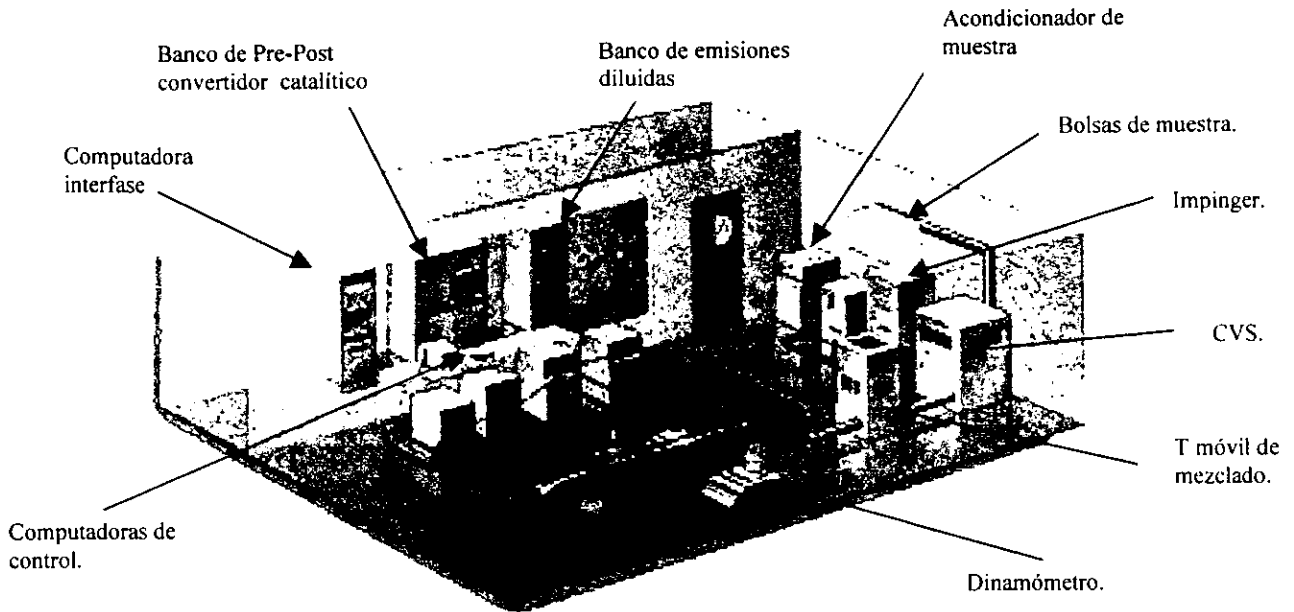


Figura 2.4. Equipo empleado en un laboratorio de emisiones vehiculares.

### 2.2.1 Dinamómetro de chasis.

El dinamómetro de chasis simula de las fuerzas asociadas con la operación real de un vehículo en circulación. Dichas fuerzas son:

- La inercia (relación de la masa o peso del vehículo) y la carga de camino (relación para la velocidad del vehículo), tomando en cuenta que la calle puede no tener inclinación. El motor del vehículo debe de superar las fuerzas inerciales en disposición de aceleración y desaceleración.
- La fricción causada por el roce de las llantas con el pavimento, la resistencia que ofrece el aire al avance del vehículo y las fuerzas de fricción del rodillo del dinamómetro.

La suma de la inercia y de la carga de camino se puede representar por medio de la ecuación 1:

$$RL = A + BV + CV^2 \dots\dots 1$$

Donde A representa la coeficiente constante de peso del vehículo, B y C representan el coeficiente variable de carga dependientes de la velocidad, y V representa la velocidad del vehículo.

Uno de los dinamómetros que se utilizan para realizar pruebas es Marca Clayton el cual basa su funcionamiento en discos inerciales, pero éste dinamómetro genera mucha fricción y por lo tanto inexactitud. Por requerimientos de la SAE y en especial por la importancia de la exactitud se emplea un dinamómetro eléctrico de un solo rodillo con un diámetro de 48 pulgadas Marca Horiba como el que se ilustra en la figura 2.5. Dicho dinamómetro esta constituido por:

- Unidad de intercambio de energía (PEU), máquina de inducción que opera como motor-generator. El PEU funciona como generador para simular la resistencia debida a la inercia que se opone al movimiento del vehículo y como motor para calentar el mecanismo del mismo.
- Baleros motorizados, motores eléctricos auxiliares ubicados a un costado del motor principal (PEU) cuya utilidad es la de compensar las pérdidas por fricción presentes en la operación del dinamómetro.
- Rodillos, proporcionan una plataforma de manejo, y mediante un programa preestablecido se intenta reproducir el funcionamiento real del vehículo. Estos varían en su diámetro, así como en la separación que hay entre ellos. Se puede encontrar de uno sólo rodillo donde se colocan las ruedas de tracción del vehículo.

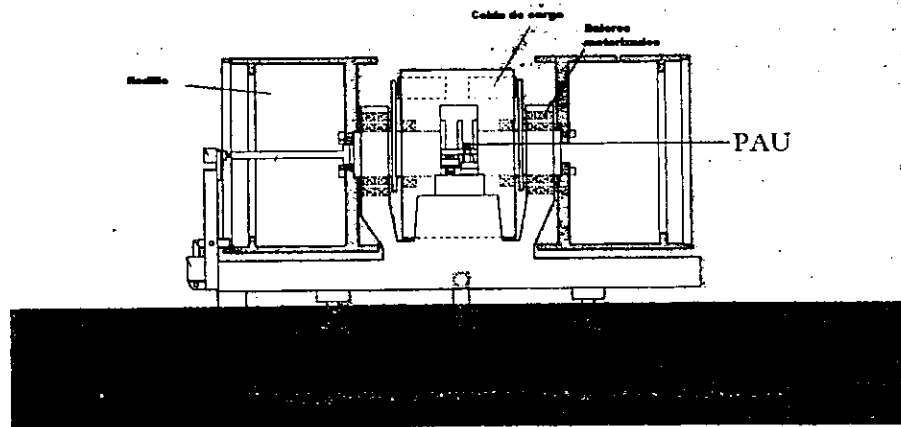


Figura 2.5. Partes que componen a un dinamómetro eléctrico de chasis.

Las características del dinamómetro son:

- a) Rango de potencia máxima continua de 200 HP, capaz de simular la inercia de un vehículo de un peso hasta de 6000 libras.
- b) El sistema de reacción de torque de la celda de carga, este sistema esta basado en un puente de resistencias denominado puente de Wheatstone, donde la resistencia variable es una galga estensiométrica. La celda de carga tiene una capacidad de +/- 17500 libras por pulgada.



- c) Suministro de energía. La tecnología empleada para controlar el PEU del dinamómetro esta basada en la conversión de potencia con la Modulación Ancho de Pulso (PWM), la cual proporciona una mayor respuesta por parte del motor principal del dinamómetro (PEU).
- d) Sistema de control: El sistema digital de control tiene una computadora que manipula y recibe todas las señales provenientes del dinamómetro además de que esta programada para realizar ciertas calibraciones en forma automática.

### **2.2.2 Consola de control.**

La consola de control es el dispositivo que acciona todos los equipos del laboratorio, es decir que todo el proceso es llevado a cabo por una computadora Hewlett Packard modelo 9000, la cual está conectada con la CVS, impenger y los bancos de analizadores Pre-Post convertidor catalítico y de Emisiones Diluidas a través de una red tipo LAN bajo el sistema operativo Unix.

En la computadora se puede seleccionar el tipo de ciclo de manejo a utilizar, el rango de flujo para disolución (un rango bajo para vehículos poco contaminantes y alto para autos viejos o altos en emisiones). En los bancos de analizadores es capaz de llevar a cabo la selección del rango más conveniente para cada módulo de análisis y de realizar en forma automática la calibración con respecto a cero y un valor de referencia llamado "span". En el caso del impinger puede seleccionar la modalidad de análisis de etanol o de formaldehído.

El software que maneja tiene la flexibilidad de crear nuevos programas para la realización de diferentes pruebas en un lenguaje visual (con la creación de ventanas, controles, botones, gráficos, etc.) con una sintaxis y estructura propia de la compañía Horiba.

### **2.2.3 Caseta de emisiones evaporativas SHED.**

Un vehículo estacionado aparentemente no esta contaminando, pero por en algunos vehículos existen emisiones evaporativas debido al calor del medio ambiente, el cual hace que se evapore el combustible, ocasionando que se escape del tanque de gasolina. Un sistema SHED (Sealed Housing for Emission Determination) como el que se muestra en la figura 2.6, es una caseta sellada y libre de contaminantes, utilizada para la medición de la concentración en masa de hidrocarburos contaminantes emitidos por los vehículos automotor bajo condiciones controladas de temperatura y humedad. En dicha caseta se mide las emisiones de hidrocarburos.

Una prueba de emisiones con la caseta sellada SHED comprende introducir un vehículo en su interior con una temperatura controlada. Son dos las pruebas que se realizan en un sistema SHED que son:

- La prueba Hot Soak Test (prueba de reposo caliente) donde el vehículo se introduce a la caseta con el motor caliente después del ciclo de manejo FTP - 75. La muestra de hidrocarburos que colecta es analizada para determinar el valor inicial de los contaminantes presentes en el ambiente.
- La prueba Diurnal en donde sube la temperatura del combustible en el tanque de gasolina, desde 64 a 84° F en un tiempo de una hora. La muestra de hidrocarburos que se colecta al terminar la prueba, es analizada para determinar el valor final de los contaminantes en el medio ambiente.



Figura 2.6 Cámara sellada SHED.

#### **2.2.4 Banco de Muestreadores Pre y Post Convertidor Catalítico.**

Un banco de analizadores de Pre-convertidor catalítico o emisiones crudas tiene una línea de flujo proveniente del escape de un vehículo antes de que los gases de combustión pasen al convertidor catalítico. Las concentraciones analizadas en este punto dan una indicación de que cantidad de contaminantes emite directamente el motor, por lo que los rangos utilizados son altos.

Un banco de analizadores de Post-convertidor catalítico (algunas veces referido como banco de escape) tiene una línea de flujo, proveniente del escape del vehículo después de que los gases de combustión han pasado por el convertidor catalítico. En este punto no hay todavía disolución de los contaminantes con el aire del medio ambiente y es aquí donde se observa la eficacia de un convertidor catalítico.

En ambos bancos se realiza un muestreo en forma continua en intervalos de diez segundos, esto con el fin de saber como es el comportamiento del convertidor catalítico en cada acción del vehículo, tal como aceleramientos, desaceleramientos y marcha en neutro. Las emisiones medidas en dichos bancos son; monóxido de carbono, bióxido de carbono, hidrocarburos no quemados, óxidos de nitrógeno y oxígeno.

En la figura 2.7 se presenta un sistema típico de muestreo para la medición continua de productos de gas contaminantes emitidos desde el escape de un vehículo. Un sistema general de banco de analizadores consiste de:

- a) Sonda de muestra.
- b) Líneas de muestra.
- c) Enfriadores.
- d) Filtros para partículas.
- e) Bombas de desplazamiento positivo.
- f) Reguladores de flujo.
- g) Medidores de flujo.

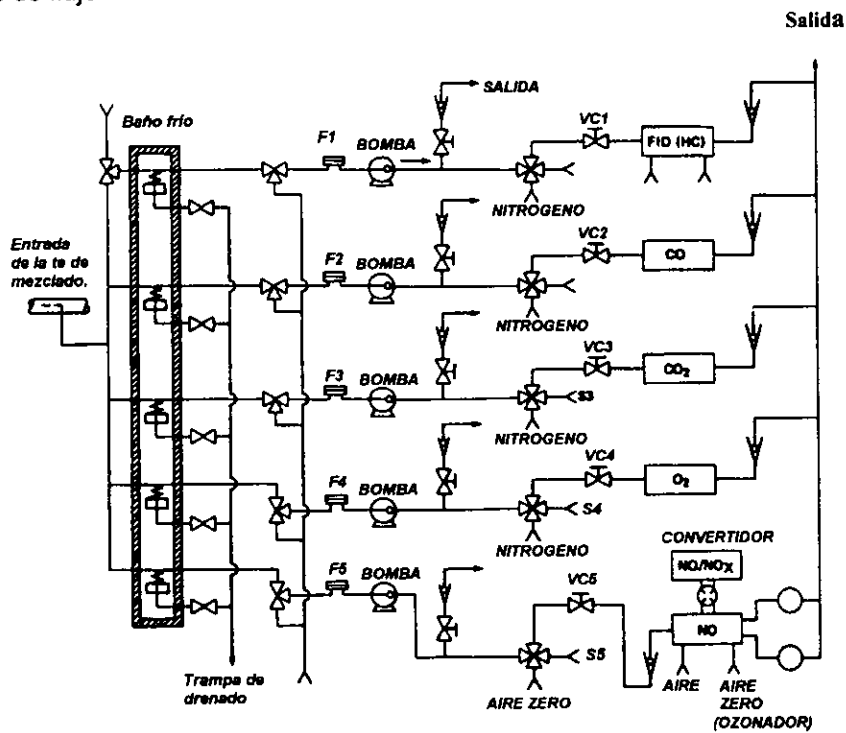


Figura 2.7. Diagrama de las conexiones internas del banco Pre-Post convertidor catalítico.

- a) La sonda de muestra está en la entrada del sistema de muestreo y está hecha de tubo de acero inoxidable, con un diámetro típico de 10 cm (4 in), esto es parte usualmente de una instalación fija que es adaptada al final del escape del vehículo, en caso contrario la sonda de muestra puede resbalar del escape del vehículo y caer, para evitar esto se usa un adaptador flexible de goma de silicón o cinta adhesiva termica.

b) Las líneas de muestra son las que acarrear los gases de escape induciéndolos desde una perforación en el escape antes que pasen al convertidor catalítico o desde la sonda de muestra hacia los condensadores, los cuales están localizados cerca del sistema de análisis. Esta línea tiene un diámetro de 6mm (0.25 in) y esta hecha con un tubo de teflón. Su característica más sobresaliente es que están envueltas en un recubrimiento térmico que contiene en su interior resistencias para generar calor, llamadas comunmente líneas calientes. Esto con el objetivo de evitar en las líneas condensación de los gases de escape.

c) Los gases de combustión salen del motor a una temperatura muy alta la cual podría dañar a los analizadores, por tal motivo se emplea un acondicionador de muestra, el cual posee un condensador enfriador. También emplea un removedor o trampa para agua porque algunos analizadores tienen una fuerte respuesta al vapor de agua (óxidos de nitrógeno), y también para prevenir condensación de agua en el interior de los analizadores.

Hay un número de configuraciones aceptables para enfriadores. Dos tipos que tienen probada eficiencia son el enfriador de baño frío y el baño de agua-refrigerada. Ambos utilizan un serpentín con un diámetro de un cuarto de pulgada que el cual vacía en una trampa con un volumen que no excede de 60 a 80 cm<sup>3</sup> para cada tramo del sistema. Un drenado y una válvula mariposa son provistos para remover el agua colectada en cada trampa. Los serpentines están en una cámara aislada la cual puede ser llenada con hielo y agua, o con una solución de agua y etil-glicol, este último para evitar la cohesión del agua y evitar que se convierta en hielo, y así mantener la temperatura cerca de menos dos grados centígrados, se utiliza un sistema de refrigeración de energía eléctrica. Las salidas de los serpentines están usualmente unidas en un punto común.

d) Se emplea un sistema de filtros con fibras de cristales de silicato de boro de aproximadamente 7 cm de diámetro para evitar que alguna partícula tape los conductos de los analizadores, especialmente del analizador de hidrocarburos. Estos filtros se colocan entre la línea de muestra y la entrada del banco.

e) Cuenta también con unas bombas que suministran un rango de flujo constante (típicamente de 20 l/min con una entrada de bomba y una salida de presión atmosférica), pueden ser usadas en cada tramo del sistema de análisis para extraer la muestra desde la sonda y entonces empujar la muestra a través del analizador. Los arreglos con una bomba sencilla también son posibles. Las bombas y los motores podrán estar montados para eliminar la transmisión de vibraciones mecánicas a las conexiones de líneas de muestra y a los analizadores.

Las funciones del banco son controladas por un dispositivo llamado control lógico programable (PLC) que ejecuta el programa de control. El programa provee de una interface que permite a un operador controlar el sistema en forma manual o también tiene una opción para que todas las funciones sean

controladas por una computadora. Dichas funciones son básicamente el activar y apagar bombas, además de abrir y cerrar electro-válvulas ya sea de muestra, mezcla de calibración o de gas zero.

Dicho sistema de control permite la selección y operación de las cinco funciones básicas en el banco que son:

- El modo en el que el banco no esta ejecutando ninguna función.
- El bombeo del gas desde la entrada de muestra a través del equipo acondicionador de muestra hasta introducirla en el interior de los analizadores.
- Purgar las líneas del banco con nitrógeno o con aire cero.
- Drenar el condensador usado como trampa .
- Realizar una prueba de fugas.

### **2.2.5 "T" de mezclado, blower y bolsas de muestreo.**

Una "T" de mezclado remota es un gabinete móvil con un termostato para evitar que la humedad del medio ambiente se condense en las líneas de muestra y filtros que limpian el aire usado para la disolución. Este es móvil porque el CFR requiere que la "T" de mezclado este a menos de 161.4 metros (5 pies) del escape del vehículo cuando se esta realizando pruebas con gas licuado de petróleo (GLP) o para prevenir perdidas de hidrocarburos solubles en agua (por ejemplo etanol). La "T" de mezclado está compuesta por tres etapas de filtros que son: a) filtro multi-vidrio, b) filtro de carbón activado y c) filtro de papel para atrapar partículas tales como polvo. Un espacio de un cuarto de pulgada está localizado después de las tres etapas de filtros hacia el fondo del gabinete de la "T" de mezclado para la colección de la muestra. El tubo de transferencia de los gases de escape tiene un diámetro de seis pulgadas y transfiere la mezcla diluida desde la "T" de mezclado remoto a la CVS.

El blower es una bomba de posición rotatoria que sirve de ventilador, haciendo circular la muestra diluida a través de un venturi de flujo crítico, además su velocidad es variable para adaptar diferentes tamaños de motores.

Las bolsas de muestreo alojan en su interior muestras de contaminantes recolectados durante la prueba de emisiones. El sistema de bolsas de muestreo consiste de dos conjuntos de cuatro bolsas tipo "tedlar", un conjunto para muestra de aire y el otro para muestra del gas de escape. El material de las bolsas denominado tedlar debe de ofrecer una buena resistencia a reacciones químicas, adsorción o producción de componentes de emisiones.

## 2.2.6 Muestreador a Volumen Constante (CVS).

El muestreador a volumen constante es un equipo provisto para la dilución y medición de flujo de contaminantes provenientes de los escapes de los vehículos durante el plan de simulación de manejo sobre un dinamómetro. Por cada etapa que tenga la prueba el gas de escape es diluido con aire filtrado del medio ambiente, se colectan las muestras diluidas y el flujo de gas de escape es medido. La figura 2.8 muestra las partes que componen a la CVS que son:

- A) La entrada de aire del medio ambiente junto con el gas de combustión proveniente de la "T" de mezclado.
- B) Túnel de dilución o mezclado.
- C) Venturi de flujo crítico (CVF).
- D) Blower o ventilador.
- E) Bomba de succión.
- F) Condensador.
- G) Electro-válvula de tres vías.
- H) Sensor de temperatura.

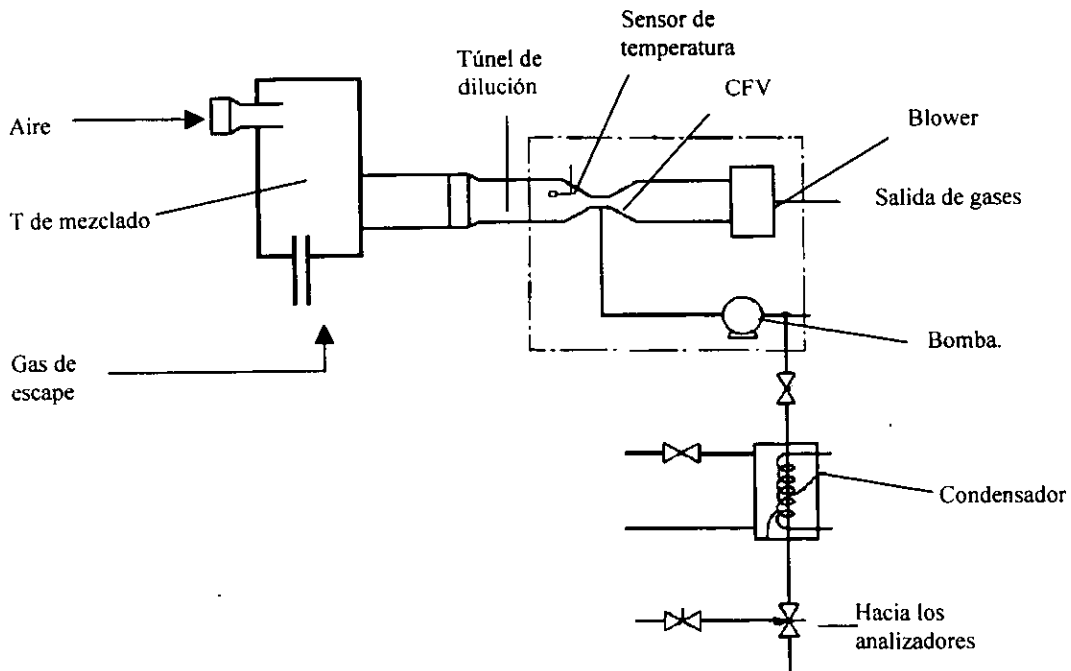


Figura 2.8, se muestra el tubo venturi así como la ruta de los gases de escape en el sistema.

Cuando el aire y el gas de combustión provenientes de la "T" de mezclado entran en el túnel de dilución se mezclan y posteriormente pasan a una porción de venturi llamado venturi de flujo crítico (CVF). Un venturi

de flujo crítico (CVF) es usado para medir el flujo del gas de escape diluido. Este dispositivo utiliza un flujo sonico mantenido en la garganta, controla el flujo de masa de gas independientemente de la presión de humedad y la temperatura. Solamente la entrada del CFV puede medir la presión y la temperatura para determinar el rango de flujo total. Para realizar la medición utiliza elementos electrónicos, tales como sensores de presión y temperatura. Al final del venturi se encuentra un Blower o ventilador el cual hace circular los gases de dilución a través del venturi y posteriormente los conduce expulsa hacia el medio ambiente.

Existe una bomba de succión la cual toma una muestra de los gases diluidos y los conduce a un condensador, en este punto se reduce la temperatura y especialmente se libera a la muestra de la humedad que pueda tener, y finalmente pasa a una electro-válvula de tres vías, para que la muestra pueda ser conducida ya sea hacia las bolsas de muestra o al banco de emisiones diluidas para su análisis continuo.

Hay tres métodos que se emplean en una CVS que son:

1. - El método de bolsas: Desvía una muestra de gas de escape hacia adentro de una tetrabolsa para la medición del dispositivo de muestreo a volumen constante. Aunque el método de bolsas es relativamente simple tiene desventajas en que no solo es difícil para aplicar el método de punto más alto de ebullición de componentes y el de sustancias altamente absorbentes, además los resultados de el método son propensos a ser influenciados por los contaminantes presentes en el medio ambiente.
2. - En el método de lotes. La CVS colecta una muestra del gas de escape diluido en una solución o sustancia absorbente durante una etapa de manejo. Aunque la muestra de gas de escape está uniformemente concentrada, este método es desventajoso no solo porque se requiere tratamiento tal como la extracción y calefacción antes del análisis sino también una considerable técnica y tiempo para desempeñar este procedimiento.
3. - El método de medición continua de dilución. La CVS introduce el gas de escape diluido dentro de un serpentín para bajar la temperatura de la muestra. El gas diluido es conducido hacia un el banco de analizadores de emisiones diluidas sin pasar por las bolsas que almacenan la muestra.

### **2.2.7 Banco de emisiones diluidas.**

Un banco de emisiones diluidas analiza una muestra de gas de escape mezclada con aire filtrado ya sea la que se almaceno en un par de bolsas o en forma continua. Al igual que el banco de Pre-Post convertidor catalítico, el banco de emisiones diluidas cuenta con un sistema de líneas de muestra, enfriadores, filtros para partículas, bombas de desplazamiento positivo, y un una unidad de control lógico programable.

El banco de emisiones diluidas cuenta con los módulos de analizadores siguientes: Dos analizadores para monóxido de carbono, uno para rangos pequeños que son, 25, 50, 100 y 200 ppm (partes por millón) y otro para rangos altos que son 300, 1000, 3000 ppm. Dichos analizadores utilizan el método de infrarrojo no dispersivo.

Analizador para bióxido de carbono, con los rangos de 1%, y 8%, el analizador utiliza el método de infrarrojo no dispersivo.

Analizador para hidrocarburos con los rangos de 10, 30, 100 y 300 ppm., el analizador utiliza el método de ionización de flama.

Analizador para óxidos de nitrógeno, con los rangos 10, 30, 100 y 300 ppm. El analizador utiliza el método quimicoluminucencia.

Analizador para metano, con los rangos 10, 25 y 50 ppm, el método que utiliza es el de ionización de flama.

### **2.2.8 Sistema Impinger.**

Para modelos posteriores de 1994, la EPA requiere el uso de un sistema impinger para determinar los niveles de alcohol y de aldehídos emitidos en un vehículo. El objetivo de un sistema así es coleccionar la muestra de condensamiento las cuales están relacionadas con el volumen medido de la fuente de gas de escape. Por este método es posible producir un dato de la concentración modal promedio para carbonil, metanol y formaldeidos.

Para pruebas de vehículos con combustibles que contienen alcohol, las líneas de muestra para metanol y formaldeidos son calentadas a 100 grados centígrados para evitar condensación. Los líquidos reunidos son encerrados en un baño refrigerador para acelerar la condensación, también se incluyen colectores adicionales para condensar el aire del medio ambiente capturado por el sistema. Las concentraciones del medio ambiente son entonces sustraídas de la muestra obtenida de la concentración del gas de escape para determinar la verdadera medición.

### **2.2.9 Divisor de gases.**

Para calibrar los analizadores de los bancos Pre-Post convertidor catalítico y de emisiones diluidas se utiliza el divisor de gases. Dicho dispositivo realiza una mezcla de un gas con una concentración conocida diluyéndola con un gas que por lo regular se utiliza para limpiar los analizadores, que pueden ser nitrógeno o aire grado cero. La dilución se realiza desde un 0% hasta un 100% en incrementos de 10% con el fin de obtener diez lecturas que se puedan utilizar como puntos para construir una curva de calibración que puede ser una recta para los analizadores de respuesta lineal o una curva para los no lineales.



# Capítulo 3.

## MÉTODO DE ANÁLISIS INFRARROJO NO DISPERSIVO.

### 3.1 Introducción.

Un analizador infrarrojo no dispersivo es utilizado para medir la concentración de monóxido de carbono, bióxido de carbono, hidrocarburos y óxido de nitrógeno. El analizador basa su funcionamiento en el fenómeno de absorción de luz de una determinada longitud de onda al paso de las moléculas.

El analizador está compuesto por las siguientes partes:

- a) Dos celdas llamadas de muestra y de referencia, cada una con un surtidor de luz infrarroja. La celda de muestra es un cilindro con una entrada y una salida donde circula un flujo con el gas a medir. La celda de referencia es un cilindro sellado que contiene en su interior un gas patrón o de referencia. Entre el surtidor y las celdas se encuentra un filtro giratorio parecido a una helice llamado "chopper".
- b) Detector es una cámara sellada dividida por un diafragma metálico y un botón adyacente que funciona como transductor capacitivo.
- c) El de procesamiento de la señal está compuesto por un sistema de sincronización de señal y una etapa de amplificación.

#### 3.1.1 Espectro electromagnético.

La radiación electromagnética es una relación de los campos magnético y eléctrico que puede ser definida como cualquier onda o haz de energía moviéndose a través del espacio. El tipo de radiación electromagnética más conocida es la luz visible la cual es emitida por el Sol, además tiene como característica poseer muchas frecuencias. Debido a su naturaleza no material, su estudio se vuelve totalmente compleja.

La radiación electromagnética se puede describir como una onda senoidal moviéndose a través del espacio. Evidencias experimentales realizadas por Hertz indican que todas las ondas electromagnéticas tienen una velocidad en el vacío de  $3 \times 10^{10}$  cm/sec. (conocida como velocidad de la luz) a pesar de su longitud de onda. Este factor ha permitido describir la radiación electromagnética en términos de longitud de onda. Esto es ilustrado en la figura 3.1.

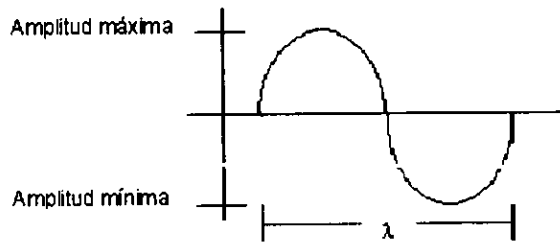


Figura 3.1 Longitud de onda.

Se puede utilizar una unidad de longitud tal como el pie o la yarda, en el Sistema Internacional (S.I.) se utiliza el metro, centímetro o milímetro. En el campo del espectro de absorción se manejan dos unidades, estas son el "Angstrom" ( en un centímetro hay  $1 \times 10^8$  angstroms) y el micrómetro.

La radiación electromagnética tiene una velocidad constante de  $3 \times 10^{10}$  cm/seg. donde se puede calcular la frecuencia dada la longitud de onda con el uso de la ecuación 1.

$$v = c/\lambda \dots 1)$$

donde:  $v$  = frecuencia (ciclos por segundo).  
 $c$  = velocidad de la luz ( $3 \times 10^{10}$  cm/seg.).  
 $\lambda$  = longitud de onda (cm).

por lo tanto, puede ser definida únicamente en términos de la longitud de onda o de la frecuencia.

El espectro de la radiación electromagnética es continuo por lo que es conveniente dividirlo en regiones según la longitud de onda de acuerdo con las fuentes de generación y los detectores que se requieren. En la tabla 3.1 se muestran los límites típicos de las regiones espectrales que van desde la luz ultravioleta, pasando por la luz visible hasta las ondas de radio frecuencia.

Descripción	Intervalo de $\lambda$	Número de onda cm-1	Frecuencia (Hz)	Energía (Kcal/mol)
Radio frecuencia	$3 \times 10^3 \text{ m}^3$	$3.33 \times 10^{-6}$	$10^5$	$9.51 \times 10^{-9}$
	0.30m	0.0333	$10^9$	$9.51 \times 10^{-9}$
Microondas	0.30m	0.0333	$10^9$	$9.51 \times 10^{-5}$
	0.0006m	16.6	$4.98 \times 10^{11}$	0.0457
Infrarrojo lejano	$600 \mu \text{ m}$			
	$30 \mu \text{ m}$	333	$10^{13}$	0.951
Infrarrojo cercano	30 m	333	$10^{13}$	0.951
	$0.8 \mu \text{ m}$	$1.25 \times 10^4$	$3.75 \times 10^{14}$	35.8
Visible	800 nm			
	400 nm	$2.5 \times 10^4$	$7.5 \times 10^{14}$	71.5
Ultravioleta	400 nm	$2.5 \times 10^4$	$7.5 \times 10^{14}$	71.5
	150 nm	$6.06 \times 10^4$	$19.98 \times 10^{14}$	190

Tabla 3.1. Longitud de onda y frecuencia del espectro electromagnético.

Se puede estudiar la radiación electromagnética con el concepto de energía, porque experimentalmente se ha encontrado que no solo posee energía, sino que ésta energía es corpuscular, considerándola en forma burda como el contenido de un pequeño bulto al que los primeros físicos llamaron "fotón", esto tiene fundamento en que la energía radiante de alta frecuencia tiene una energía más grande que la energía radiada a baja frecuencia. Esta relación fue derivada matemáticamente por Planck en 1900, la relación se muestra en la ecuación 2.

$$E = h\nu \dots 2)$$

donde: E = energía de un fotón.

h = constante de Plank que equivale a  $6.6 \times 10^{-27}$  erg.sec.

$\nu$  = Frecuencia, (cps).

La ecuación original puede ser usada para determinar la relación de energía de fotón a una longitud de onda determinada. Esta conduce a una relación muy importante: la energía de fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda, como se indica en la ecuación 3.

$$E = h\nu \dots 3)$$

Considerando la ecuación 1 y substituyendo en la ecuación 3 se obtiene la ecuación 4.

$$\therefore E = hc/\lambda \dots 4)$$

La ecuación 4 permite que la energía de fotón sea calculada para cualquier longitud de onda de radiación para un solo fotón.

### 3.1.2 Absorción de luz infrarroja por las moléculas muestreadas.

Una molécula absorbe los fotones de la luz infrarroja para incrementar su movimiento de vibración y de traslación, además aumenta su energía térmica a causa de la excitación de los átomos que la componen. La probabilidad de que un fotón sea absorbido es directamente proporcional a la concentración de las moléculas que puedan efectuar la absorción y al espesor de la muestra, como se ilustra en la figura 3.2.

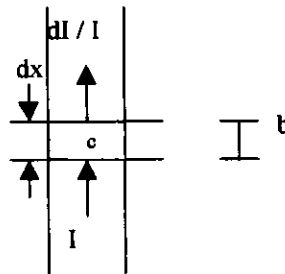


Figura 3.2. Diferencia de luz Infrarroja al atravesar una distancia b.

Dicha probabilidad se expresa matemáticamente mediante la ecuación 5:

$$dI / I = -kc dx \dots 5)$$

Donde I es la intensidad de la luz de una longitud de onda particular, es decir, el número de fotones por centímetro cuadrado, y dI es el cambio de la intensidad de la luz ocasionado por la absorción en una capa delgada de espesor dx y c es la concentración de la muestra, la distancia x se mide a través de la celda en la dirección del rayo de luz absorbida.

La intensidad del rayo de luz después de haber atravesado b centímetros de muestra, está relacionada con la intensidad de la luz incidente I<sub>0</sub>, integrando la ecuación 5 entre los límites I<sub>0</sub> cuando x = 0 e I cuando x = b, como se muestra en la ecuación 6, da como resultado la ecuación 7.

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -kc \int_0^b dx \dots 6)$$

$$\ln(dI / I) = 2.303 \log(I / I_0) = -kcl \dots \dots \dots 7)$$

Empleando logaritmos base 10 en la ecuación 7 queda de la siguiente forma:

$$\log(I / I_0) = A = \epsilon cl \dots \dots \dots 8)$$

A la ecuación 8 se conoce como la ley de Lambert-Beer, donde c es la concentración en términos de cantidad de muestra, l es la longitud y  $\epsilon = k / (2.303)$  es el coeficiente molar de absorción (anteriormente denominada coeficiente de excitación). En el sistema internacional (SI) su unidad es  $m^2/mol$ .

A la cantidad  $\log(I / I_0)$  se le llama absorbancia, anteriormente llamada densidad óptica y se denota como A. En la ecuación 8 se puede observar que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración c y a la longitud de la trayectoria l. La constante de proporcionalidad es característica de la muestra y depende de la longitud de onda de la luz y de la temperatura. La ley de Lambert-Beer no es válida si la radiación no es monocromática. Si la radiación no es monocromática, el coeficiente de absorción puede variar ampliamente en la banda de longitudes de onda empleada. El coeficiente de absorción aparente de una muestra que se disocia o asocia cambia con la concentración de la muestra.

En la figura 3.3 se muestra las frecuencias donde están ubicadas la luz ultravioleta, visible e infrarroja, indicando donde se encuentra la frecuencia para que las moléculas de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrocarburos (HC), óxido de nitrógeno (NO) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) absorban la radiación electromagnética.

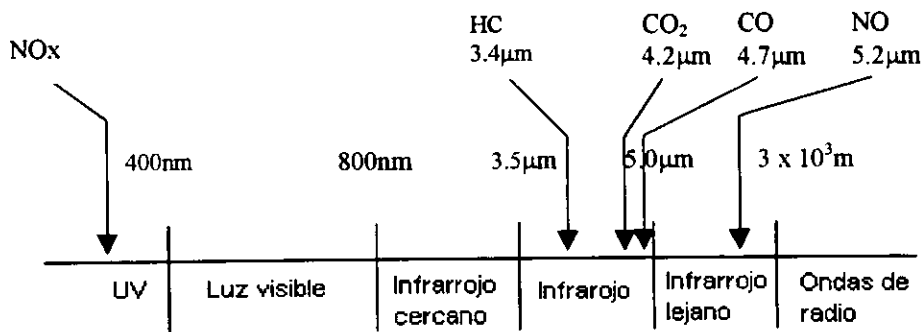


Figura 3.3. Frecuencia de absorción para el CO y CO<sub>2</sub>.

### 3.2 Componentes del analizador.

El analizador infrarrojo no dispersivo está compuesto por: a) dos surtidores de luz infrarroja y chopper, b) celdas de muestra y de referencia, c) detector y d) circuito procesador de señal.

a) Surtidores y chopper. Se utilizan dos surtidores de luz infrarroja, un surtidor para la celda de muestra y otro para la celda de referencia. Los rayos son momentáneamente interrumpidos en forma continua por un dispositivo en forma de hélice llamado "chopper" (figura 3.4C). En la condición ininterrumpida (como se observa en la figura 3.4A) cada rayo pasa simultáneamente a través de la celda asociada y adentro del detector.

b) La celda de muestra es un cilindro metálico en cual circula un flujo continuo de gas de muestra. La celda de referencia es un cilindro sellado con un gas patrón en su interior con un 5% ya sea de monóxido de carbono (CO) o de bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) según el gas que sea analizado y 95% restante es argón. El argón es seleccionado por tener una absorción insignificante de la energía infrarroja.

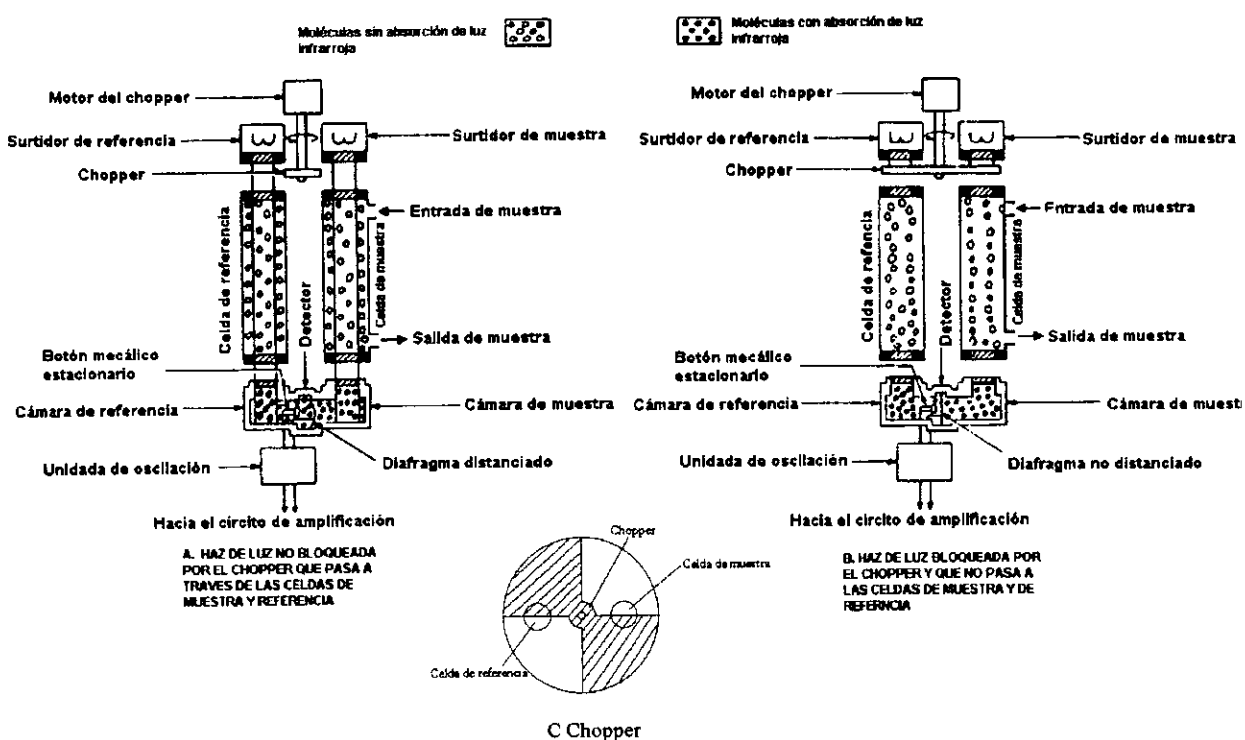


Figura 3.4. Componentes de una analizador infrarrojo.

c) El detector está formado por dos cámaras selladas separadas por un diafragma metálico flexible y un botón constituido por un capacitor variable de doble lámina. Cada cámara tiene una ventana de transmisión-infrarroja para permitir la entrada del rayo correspondiente. Las dos cámaras están llenas con el gas a medir y tienen la misma presión parcial. El detector responde sólo para una porción de diferencia neta en la energía de radiación debido a la presencia del componente de medición. En la figura 3.5 se muestra un diagrama con dos diseños de detector con una disposición vertical y una horizontal del diafragma metálico y del botón capacitivo.

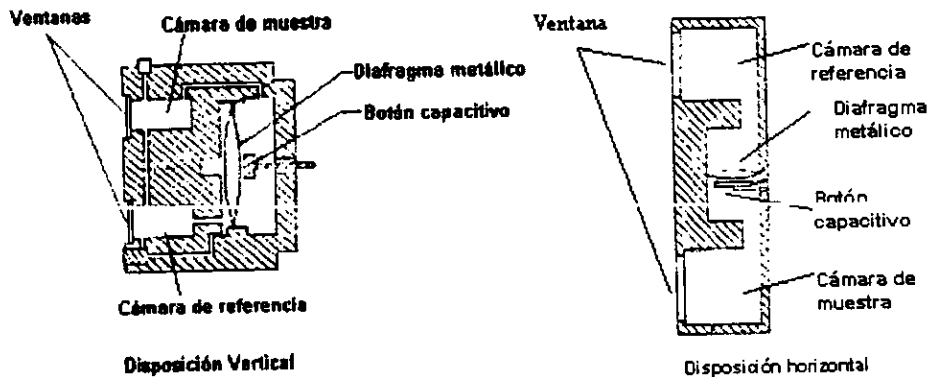


Figura 3.5. Disposiciones vertical y horizontal para el detector.

En el detector el componente de absorción-infrarroja capta la presencia de CO, CO<sub>2</sub>, HC y NO presente en el flujo en la celda de muestra causando una diferencia en los niveles de energía entre la cámara de referencia y de muestra. Esta diferencia se origina debido a la siguiente secuencia de transformaciones.

1. Energía radiante. En la celda de muestra, parte de la energía original del rayo de muestra es absorbido por el componente de interés. En la celda de referencia la absorción de energía del rayo de referencia es muy pequeño.
2. Temperatura. Dentro del detector cada rayo calienta el gas en la cámara correspondiente. El gas en la cámara de referencia se calienta más con respecto a la cámara de muestra, ya que no hay pérdidas de energía en el rayo de referencia.
3. Presión. La temperatura más alta del gas de la cámara de referencia sube la presión, que es mayor en comparación con la cámara de muestra.
4. Energía mecánica. El gas a presión en la cámara de referencia mueve el diafragma hacia la cámara de muestra, haciendo que el diafragma oprima el botón capacitivo.
5. Capacitancia. El diafragma en su movimiento causado por la dilatación del gas de la cámara de referencia oprime el botón capacitivo provocando un aumento de capacitancia. El alejamiento del movimiento del diafragma con respecto al botón reduce la capacitancia generando la señal de entrada al circuito de amplificación electrónica.

Para hacer que el diafragma metálico oscile y genere una señal de salida, el dispositivo en forma de hélice llamado "chopper" se acciona por un motor tipo sincrónico y se utiliza para interrumpir periódicamente la energía del rayo de la cámara de muestra y de referencia del detector (en un rango de 5 a 10 Hz figura 3.4B). En algunos casos la señal de 5 a 10 Hz puede modularse a una frecuencia portadora de 10 MHz o más, posteriormente es demodulada para obtener una señal de corriente directa que es más práctica. La amplitud de la oscilación del diafragma la cual es una medida de la concentración del gas, es convertida de una

variable capacitiva en una señal de corriente alterna, amplificada, y rectificada en forma sincronizada para dar una señal de salida de corriente directa

La salida del detector corresponde a la diferencia entre el lado de muestra y el lado de referencia, por lo tanto la salida del analizador corresponderá a la diferencia entre el lado de muestra (M) y el lado de referencia (R) tal como se observa en la figura 3.6.

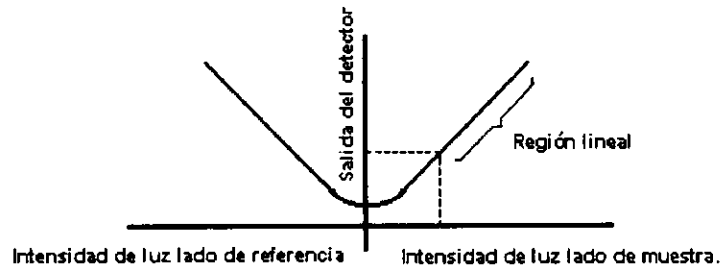


Figura 3.6. Salida del detector.

Como se puede observar en la figura 3.6 el diafragma (señal de salida) se puede cargar hacia la cámara de referencia o hacia la cámara de muestra, pero en cualquier caso la señal será positiva. Como se ha mencionado anteriormente, el diafragma debe moverse hacia la cámara de muestra y para lograr esto existe una pantalla móvil la cual impide el paso de la luz hacia la cámara de referencia, lo anterior con la finalidad de encontrar el punto donde la señal será mínima o nula y buscar la región donde la salida es lineal.

d) Circuito procesador de señal. El procesamiento de la señal es realizada por un circuito denominado amplificador muestreador (chopper) estabilizado el cual puede amplificar señales de baja frecuencia, dicho circuito elimina los efectos de corrientes que producen ruido. Dicho circuito procesa la señal de entrada que es de corriente alterna y a la salida entrega una señal de corriente directa sincronizada con la señal de entrada.

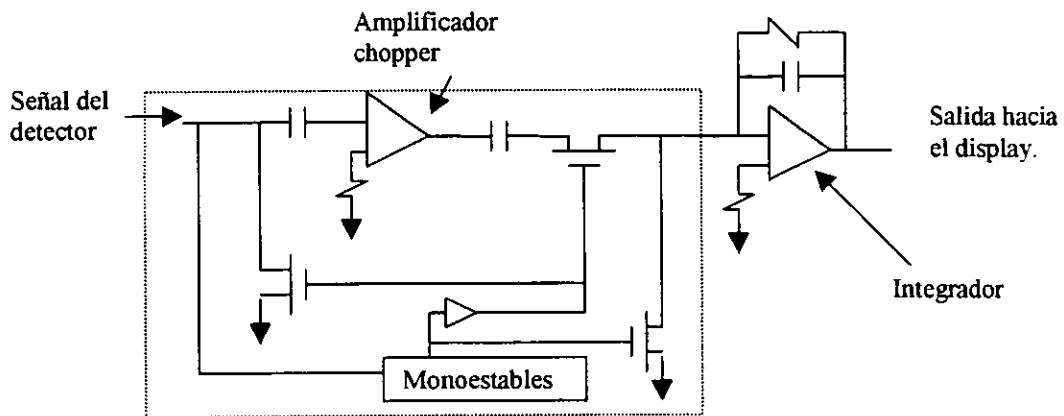


Figura 3.7. circuito de amplificación Chopper.



Como se puede ver en la figura 3.7 el circuito tiene un módulo compuesto por circuitos monoestables los cuales mandan la señal de sincronización de la señal de entrada y la señal de salida. Los transistores MOS son utilizados como interruptores aprovechando la característica de que estos no tienen uniones que causen una corriente de fuga.

La salida de la señal es demodulada por un circuito integrador y por último la salida es visualizada por un display, la lectura o salida del analizador está dada en volts, así que para encontrar la lectura en ppm se emplea la siguiente fórmula que se muestra en la ecuación 9.

$$\text{Lectura del analizador en volts} \times \text{rango empleado} = \text{concentración en ppm. ....(9)}$$

### 3.3 Otros diseños de analizadores infrarrojos no dispersivos.

Varios diseños para el detector han sido utilizados para minimizar la indeseable señal de interferencia que se presentan en los rangos bajos de concentraciones de CO causados por el CO<sub>2</sub> y por el vapor de agua, principalmente son utilizados dos diseños: 1) el analizador de doble detector y 2) el analizador de cámara cónica.

1) El analizador de doble detector: El detector principal tiene ventanas en ambos extremos de la cámaras, en uno entra el rayo infrarrojo y posteriormente pasa al detector secundario. La señal tomada en el primer detector consiste de una gran parte de la señal de absorción de infrarrojo del componente de CO en el flujo de muestra y una pequeña parte de señal de absorción de infrarrojo por el CO<sub>2</sub>. El segundo detector está lleno con 100% de CO<sub>2</sub> y produce una señal casi nula de la señal de absorción de CO, pero aproximadamente la misma señal de CO<sub>2</sub> que se presenta en el primer detector. Se realiza una sustracción de señales, la señal del primer detector menos la señal del segundo detector, la señal resultante será únicamente la señal de medición de CO, esta última señal es amplificada por un circuito electrónico. Para minimizar más la interferencia se utilizan filtros ópticos colocados enfrente del detector para suprimir los rayos infrarrojos no necesarios. El analizador de doble detector se muestra en la figura 3.8.

2) El analizador de cámara cónica: En este analizador el desequilibrio del surtidor de infrarrojo es eliminado a través del uso de una unidad de radiación en el analizador de CO, como se presenta en la figura 3.9. Las dos cámaras de medición del detector están en serie en referencia al paso del rayo combinado y son conectadas por medio de unos canales del detector de diafragma. El espectro de absorción del gas es una banda compuesta de un número de líneas de absorción. En la cámara más pequeña del detector, la absorción de la radiación toma lugar primeramente en el centro de la banda de absorción como éste lo hace para cuando el CO está presente en la muestra. La radiación en el límite exterior de la banda se absorbe en la parte trasera más larga de la cámara de medición.

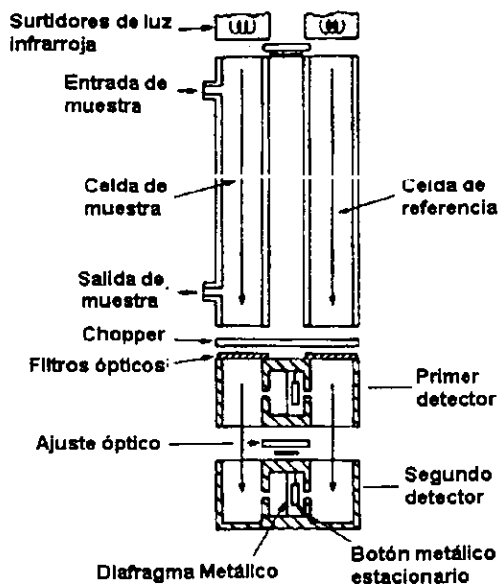


Figura 3.8 Analizador de doble cámara.

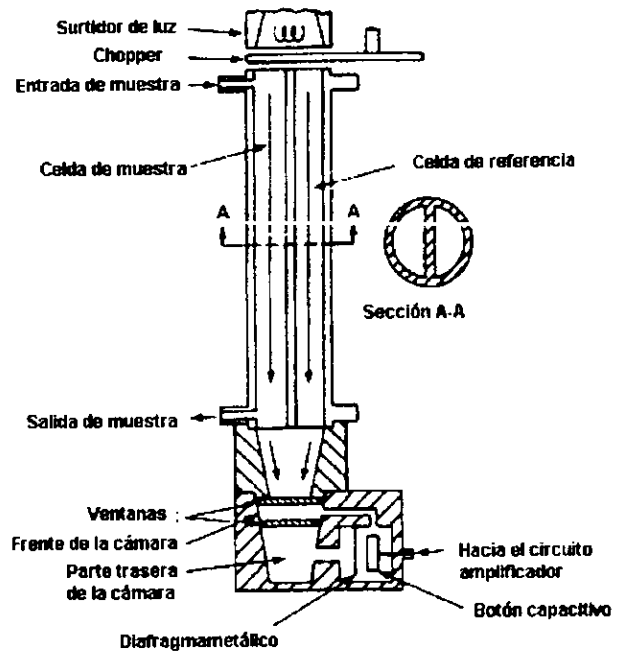


Figura 3.9 Analizador de cámara cónica.

### 3.4 Especificaciones de operación.

**VELOCIDAD DE RESPUESTA:** La velocidad de respuesta del analizador infrarrojo está usualmente limitada por el rango de flujo, el volumen de la celda de muestra, y la constante de tiempo de los circuitos electrónicos. Así también, la velocidad de respuesta es relativa a la sensibilidad del instrumento. Para poder detectar concentraciones bajas, el paso debe ser largo y por lo tanto el volumen de la celda es incrementado para permitir más de la energía para ser absorbida en la muestra. En un instrumento donde se incrementa el volumen para mantener la misma velocidad de respuesta el flujo también debe ser incrementado.

**RESPUESTA.** La respuesta del analizador infrarrojo CO y CO<sub>2</sub> es no lineal debido a las características de absorción descritas por la ley de Lambert-Beer que establece una salida exponencial, la salida E está relacionada con la concentración de muestra c ya sea de monóxido de carbono o de bióxido de carbono, por la ecuación 9.

$$E = A (1 - e^{-kcx}) \dots\dots 9)$$

Donde A es el factor de amplificación, k es el factor de absorción por un gas en particular y x es la longitud de la celda de muestra. Esta expresión es útil en la caracterización del instrumento, pero a causa de las características del detector y las características del circuito acondicionador de la señal electrónica, no se podría usar una calibración lineal multipunto en los rangos mayores de 200 ppm.

### 3.5 Procedimiento de calibración.

Los pasos para desarrollar una curva de calibración para cada rango manejado por el analizador tanto para CO como CO<sub>2</sub> son los siguientes:

- 1) Ajuste a cero el analizador.
- 2) Ajuste span para dar una respuesta de aproximadamente de 90% de la deflexión total de la escala
- 3) Verifique la respuesta cero. Si este ha cambiado más de 0.5% del toda la escala, repeta los pasos 1) y 2.
- 4) Anote la respuesta de la mezcla de calibración teniendo concentraciones nominales de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 por ciento de toda la escala de concentración.
- 5) Genere una curva de calibración. La curva de calibración podrá ser de cuarto orden o menor, teniendo diez puntos y ocupando la ecuación 10. Se incluye a zero como un punto. La compensación para conocer la impureza en el gas zero puede ser hecha por el dato del punto zero. La curva de calibración podría ajustar los puntos dentro del 2% para el punto o 1% de toda la escala cualquiera que sea es menor.

$$y = Ax^4 + Bx^3 + Cx^2 + Dx + E \dots(10)$$

donde:                      y = concentración  
                                    x = trazo de deflexión.

- 6) Opción. No es necesario generar una nueva curva de calibración si: i) existe una curva de calibración como la descrita en el paso 5), ii) las respuestas generadas en el paso (4) está dentro de 1% de toda la escala o 2% del punto.
- 7) Si son empleados los rangos más bajos del analizador solo el rango más pequeño puede satisfacer el ajuste requerido de la curva debajo del 15% de toda la escala.  
Si algún rango está dentro del 2% de la condición lineal una calibración lineal puede ser empleada. Para determinar si este criterio es idóneo realizar lo siguiente:
  - a) Se realiza una regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados de la forma  $y = mx$ , donde  $x$  es la actual deflexión y  $y$  es la concentración.
  - b) Usar la ecuación 11 donde  $z = y/x$  para encontrar la deflexión ( $z$ ) para cada gas de calibración ( $y$ ).
  - c) Determine la linealidad (%L) para cada gas por la siguiente ecuación:

$$\%L = \frac{(z)(x)(100)}{\text{Deflexión de toda la escala}} \dots 11$$

- d) el criterio de linealidad es idóneo si el %L es menor que +/- 2% para cada punto generado

### 3.6 Curvas de calibración.

Las curvas de calibración para el analizador infrarrojo no dispersivo tanto para la medición de CO como para CO<sub>2</sub> muestran que en los rangos bajos desde 25 ppm hasta los 200 ppm la respuesta es lineal, además de que el exponente de la ecuación que describe la respuesta del analizador es de primer orden (ver curva de calibración en el anexo C). Para los rangos de 300ppm hasta 3% muestran una respuesta no lineal, donde el exponente de la ecuación que describe la respuesta del analizador es de segundo orden. Para los rangos altos desde 7% hasta 12% muestran también una respuesta no lineal pero el valor del exponente de la ecuación que describe la respuesta del analizador es de tercer orden.

En las Tablas 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5 se muestran las lecturas (o puntos) tomadas para generar las curvas de calibración para el analizador de CO en los rangos: a) 25 ppm, para el cual se utilizó una mezcla con una concentración de 23.3 ppm balance nitrógeno, b) 200ppm, para el cual se utilizó una mezcla con una concentración de 196 ppm balance nitrógeno, c)1000 ppm para el cual se utilizó una mezcla con una concentración de 996 ppm balance nitrógeno, y d) 7% , para el cual se utilizó una mezcla con una concentración de 6.92% balance nitrógeno, en donde el valor "Salida en volts" representa la salida en volts del analizador, el valor "Lectura del analizador" corresponde a la lectura de salida del analizador en ppm, "Lectura calculada" es un cálculo de la salida del analizador según la concentración del cilindro de calibración y "Error" es el posible error de la medición como se muestra en la ecuación 12.

$$\text{Error} = \frac{\text{Lectura del analizador} - \text{Lectura calculada}}{\text{Lectura del analizador}} \quad \dots\dots 12)$$

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
0.05	0.00	0.00	0.00
0.51	2.33	2.33	-0.02
0.98	4.66	4.65	-0.23
1.44	6.99	6.98	-0.40
1.95	9.32	9.47	1.60
2.39	11.65	11.68	0.30
2.86	13.98	14.02	0.29
3.31	16.31	16.30	-0.09
3.78	18.64	18.61	-0.17
4.25	20.97	20.94	-0.13
4.72	23.30	23.32	0.07

Tabla 3. 2 Rango 25 ppm.

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
0.00	0.00	0.02	0.02
0.52	19.60	19.60	0.01
1.03	39.20	39.13	-0.19
1.53	58.80	58.54	-0.44
2.04	78.40	78.52	0.15
2.53	98.00	98.13	0.13
3.02	117.60	117.80	0.17
3.50	137.20	137.38	0.13
3.98	156.80	156.98	0.12
4.43	176.40	175.77	-0.36
4.92	196.00	196.22	0.11

Tabla 3.3 Rango 200 ppm.

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
0.00	0.00	0.87	0.87
0.62	99.60	98.05	-1.56
1.19	199.20	196.89	-1.16
1.72	298.80	296.92	-0.63
2.24	398.40	399.85	0.36
2.71	498.00	500.81	0.56
3.15	597.60	601.16	0.60
3.57	697.20	700.81	0.52
3.97	796.80	798.29	0.19
4.34	896.40	895.26	-0.13
4.70	996.00	991.82	-0.42

Tabla 3.4 Rango 1000 ppm.

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
0.00	0.00	0.00	0.00
0.67	0.30	0.29	-1.94
1.28	0.60	0.59	-1.24
1.86	0.90	0.89	-0.50
2.40	1.20	1.20	0.50
2.89	1.50	1.50	0.56
3.36	1.79	1.80	0.59
3.80	2.09	2.11	0.59
4.21	2.39	2.40	0.20
4.59	2.69	2.69	-0.20
4.97	2.99	2.98	-0.42

Tabla 3.5. Rango 7%.

A continuación se muestran los valores de los coeficientes la ecuación que representa la respuesta de salida del analizador según el rango utilizado.

Para el rango de 25 ppm de CO la ecuación 13.

$$Y = -0.224826 + 4.984109X \dots\dots 13)$$

Para el rango de 200 ppm de CO la ecuación 14.

$$Y = 0.091775 + 37.442829X \dots\dots 14)$$

Para el rango de 1000 ppm de CO la ecuación 15.

$$Y = 0.133741 + 149.678665X + 13.008294X^2 \dots\dots 15)$$

Para el rango de 7% de CO la ecuación 16.

$$Y = -0.001095 + 0.781423X + 0.041319X^2 + 0.017275X^3 \dots\dots 16)$$

En las figuras 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13 se muestran las curvas de calibración para los rangos correspondientes.

**Gráfica de 25 ppm de CO.**

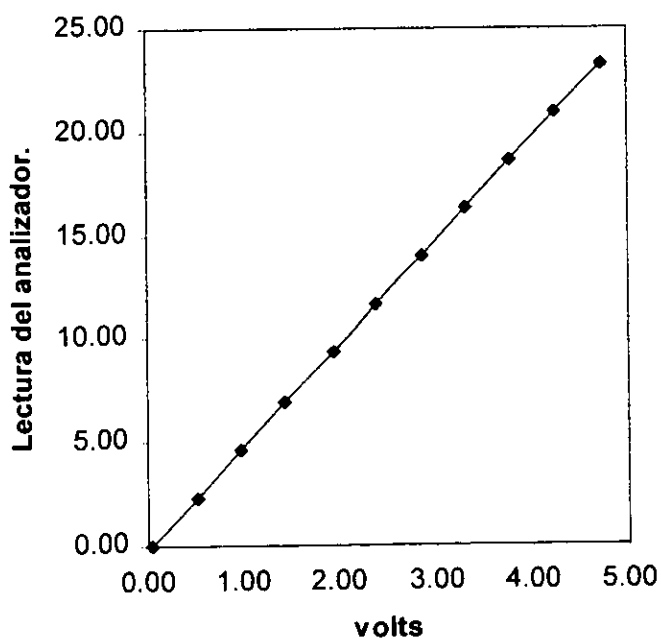


Figura 3.10.

**Gráfica de 200 ppm de CO.**

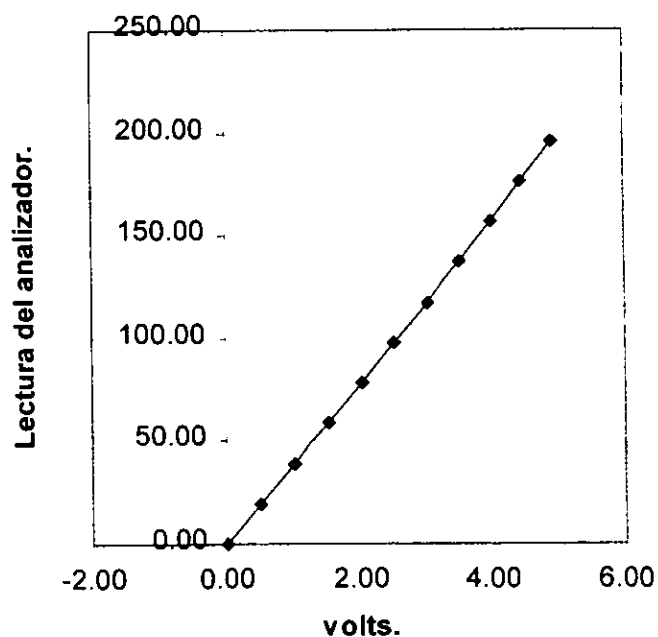


Figura 3.11

Gráfica de 1000 ppm de CO.

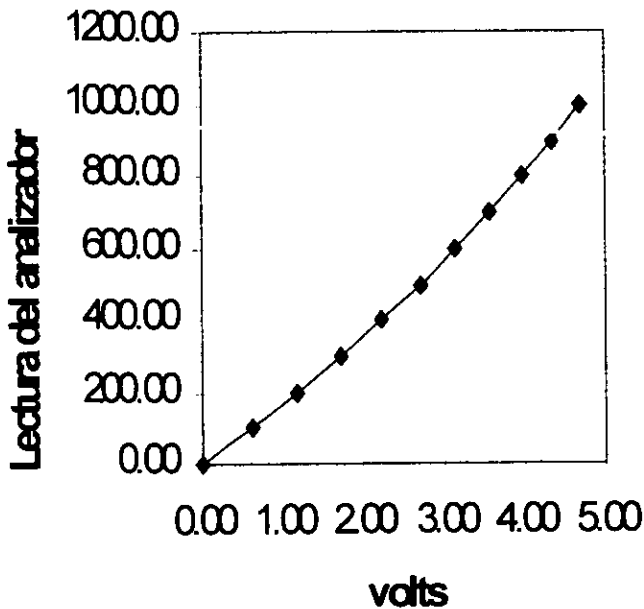


Figura 3.12

Gráfica de 7% de CO.

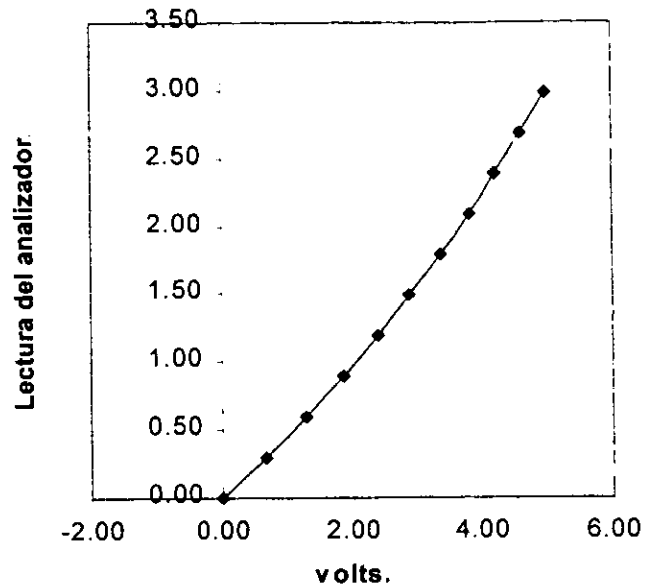


Figura 3.13

### 3.7 Parámetros que afectan a la medición.

**INTERFERENCIA.** El gas de escape es una mezcla de muchos componentes, varios gases tienen una banda de absorción tan cercanos que se pueden traslapar las bandas de absorción para el gas CO por ejemplo el CO<sub>2</sub>. Para hacer al analizador de energía infrarroja insensible a los gases de interferencia, un filtro óptico o una celda cargada con el gas de interferencia, se puede utilizar para filtrar la salida no deseada en las porciones del espectro de absorción de infrarrojo.

**SEÑAL DE RUIDO.** El ruido es la parte no deseada de la señal que degrada la precisión del instrumento. El ruido puede ser originado por muchas causas, pero las más comunes son: Desalineación de la celda, baja salida de la señal desde el detector, celdas sucias conectores eléctricos deficientes, fluctuaciones en la precisión de flujo que produzcan cambios en el rango de flujo.

Hay muchos factores los cuales influyen en la amplificación de la señal. Para el usuario principalmente son el ajuste a zero y ajuste a span, que se realizan en cada rango. Si hay factores fijados de antemano, la amplificación no cambiará y dará una amplificación constante para cualquier señal.

**PRESIÓN EN EL INTERIOR DE LA CELDA DE MUESTRA.** Un analizador infrarrojo es sensible a la densidad de la muestra. Las variaciones de flujo provocan incrementos o decrementos de presión que causan una variación en la densidad de la muestra, la cual afecta directamente la salida del analizador.

**TEMPERATURA.** Cuando se incrementa la temperatura también se incrementa la frecuencia de la luz infrarroja, y por lo tanto su energía, esto debido a que el calor es una forma de energía. Si esto sucede, el gas de interés puede absorber menor cantidad de luz infrarroja y dar una lectura menor a la esperada. Para evitar los efectos producidos por la temperatura se puede colocar un sistema que controle la temperatura del analizador o bien un circuito de control para el suministro de voltaje que acciona la lámpara de luz infrarroja.

**DIFERENCIA DE PRESIÓN BAROMÉTRICA.** Con una dimensión específica de la celda, el número de moléculas de concentración fija de CO decrece cuando la presión atmosférica es reducida o si la altitud es incrementada.

La relación entre la presión barométrica y la elevación se muestra en la ecuación 17.

$$P_z = P_o(1 - 0.0000225Z)^{5.256} \dots\dots\dots 17)$$

- Donde:
- Po = Presión atmosférica al nivel del mar (760mmHg).
  - Z = Altitud en metros.
  - Pz = Presión atmosférica sobre el nivel del mar.

De la fórmula anterior se observa que la presión atmosférica se reducirá cuando se incrementa la altitud. De acuerdo con la ecuación del estado gaseoso.

La densidad ρ del gas se reducirá proporcionalmente también. Pero la concentración del gas patrón en la celda de referencia no cambiará. En la celda de muestra el número de moléculas de CO o CO2 absorberán energía la lectura del analizador se reducirá.

Mediciones realizadas a diferentes altitudes y por lo tanto de presión barométrica de 760, 674, 634, 581 y 487 mmHg muestran una variación de la medición de CO, dicha variación se muestra en la figura 3.14.

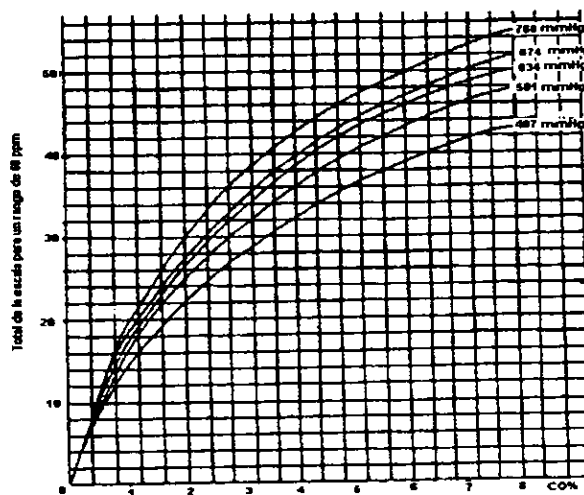


Figura 3.14. Variación de la medición con respecto a la altitud.



# Capítulo 4.

## MÉTODO DE ANÁLISIS POR IONIZACIÓN DE FLAMA.

### 4.1 Introducción.

Los hidrocarburos (compuestos que contienen átomos de carbono y de hidrógeno, derivados del petróleo, se emplean en los combustibles de los automóviles) son producto de la gasolina no quemada en su totalidad durante el proceso de combustión. Se pueden medir a través del método de luz infrarroja no dispersiva, pero por motivo de la interferencia causada por el vapor de agua que se presenta en la región del espectro donde son detectados, se ha optado por el empleo del analizador de ionización de flama de hidrógeno (FID), en donde la muestra de los gases de escape de un vehículo se hacen circular por una flama de hidrógeno. Los hidrocarburos que se pueden medir con el analizador de ionización de flama es el propano (hidrocarburo compuesto por tres átomos de carbono y ocho átomos de hidrógeno, su fórmula química es  $C_3H_8$ ) y metano (hidrocarburo más simple cuya composición es un átomo de carbono y cuatro átomos de hidrógeno, su fórmula química es  $CH_4$ ), en el caso de este último el analizador es del tipo cromatográfico. Básicamente el analizador se compone por un mechero con tres entradas, dos de ellas para la entrada de hidrógeno y aire para encender la flama, y una tercera por donde circula la muestra. Tiene una fuente de voltaje de corriente directa conectada entre la boquilla del mechero y un colector ubicado alrededor de la flama, en este último se colecta la corriente de iones producidos en la flama de hidrógeno. La señal de salida es amplificada por un circuito de amplificación electrónica.

#### 4.1.1 Fenómeno de ionización.

Un ion se puede definir como la pérdida o ganancia de uno o varios electrones en un átomo o molécula, esto da origen a un campo eléctrico de un solo signo, positivo (llamado anión) o negativo (llamado catión). La formación de iones es consecuencia de una de las siguientes causas: Por una reacción, en donde los átomos se juntan para realizar enlaces y así poder formar moléculas, o por la presencia de un campo eléctrico.

#### 4.1.2 Ionización en una flama de hidrógeno.

El principio de operación del analizador de hidrocarburos se basa en la introducción de un gas de muestra dentro de una flama de hidrógeno, a causa del calor de la combustión se incrementa la concentración de iones por la oxidación del hidrocarburo. Dicho incremento de iones es directamente proporcional al flujo de muestra y al número de átomos de carbono presentes en la muestra. Un voltaje de corriente directa se aplica entre la parte superior del mechero y un electrodo colector, el cual rodea la flama. En el colector se captan los iones producidos en el interior de la flama de hidrógeno, esto causa una corriente de electrones que circula a través de un circuito electrónico de medición.

La lectura de un total de hidrocarburos, son expresados en partes por millón de carbono (ppm-C). Teóricamente, una molécula de propano, la cual tiene tres átomos de carbono, tiene una lectura tres veces mayor a comparación de una molécula de metano. Por lo tanto, 250 ppm de propano corresponden a una lectura del analizador de 750 ppm-C ( $250 \times 3 = 750$ ), y una molécula de metano de 50 ppm corresponden a una lectura de 50 ppm-C ( $50 \times 1 = 50$ ).

#### 4.2 Componentes del analizador.

Un analizador de ionización de flama está constituido por: a) Mechero, b) Sistema de encendido para la flama, c) Entrada de combustible y de muestra, c) Voltaje de polarización, e) Colector y f) Circuito de amplificador electrónico de salida. El diagrama general del analizador se muestra en la figura 4.1.

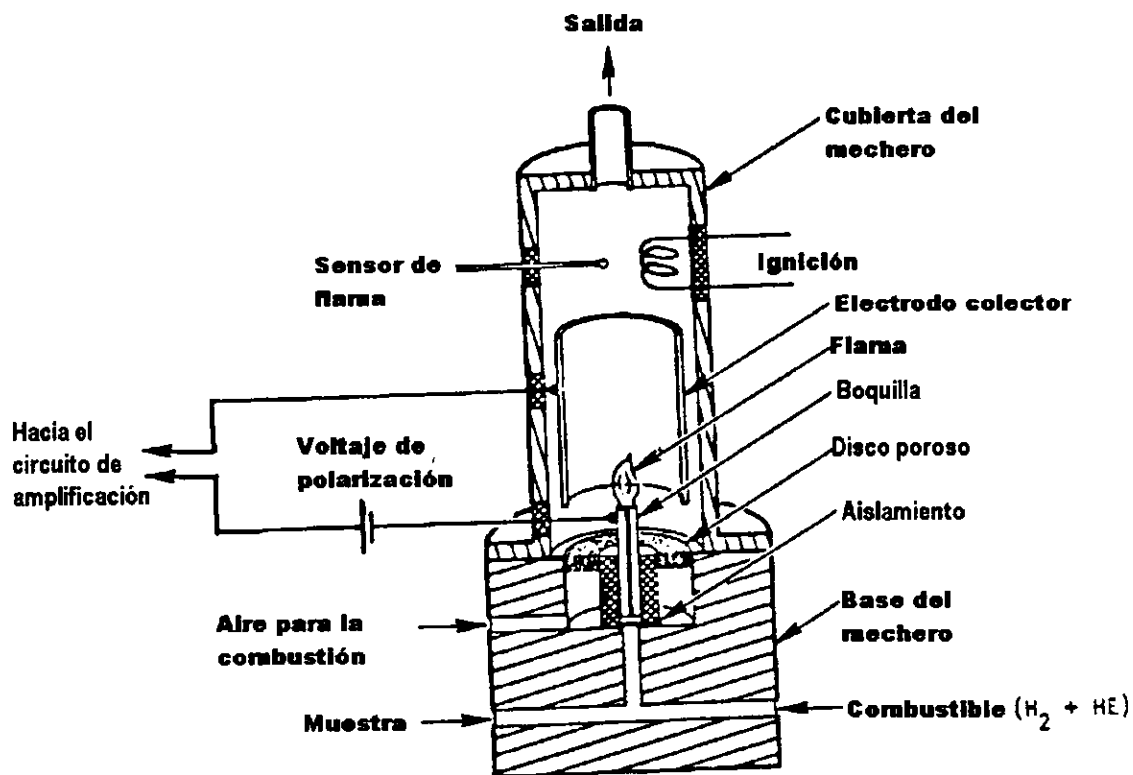


Figura 4.1. Partes del analizador de flama ionizada

El mechero o quemador está fijo a la base del analizador, tiene dos líneas independientes en la base del mechero en donde son introducidos el gas de muestra y el hidrógeno, son premezclados y finalmente quemados en la boquilla del mechero. El aire necesario para la combustión es administrado por medio de una entrada y distribuida a la flama desde abajo hacia arriba. El flujo de muestra, del combustible (hidrógeno) y el aire son controlados por medio de un sistema de control de flujo constituido por una serie de capilares y la temperatura se mantiene en un nivel constante de 53° C por medio de un termostato. Alrededor de la flama

de hidrógeno se localiza una pieza cilíndrica llamada electrodo colector. Para captar los iones producidos en la flama de hidrógeno se conecta una fuente de voltaje de 150 volts de corriente directa entre la boquilla del mechero y el electrodo. La polaridad positiva se aplica en el electrodo colector y la polaridad negativa se aplica en la boquilla del mechero. El pequeño flujo de iones producido entre el electrodo colector y la boquilla del mechero es convertido a voltaje por medio de un amplificador operacional y posteriormente se amplifica el voltaje utilizando una configuración inversora de voltaje de un amplificador operacional. La señal pasa a través de un convertidor analógico/digital y finalmente la lectura se lee en un display.

La lectura del display esta dada en volts, así que para conocer la concentración en ppm-c se utiliza la ecuación 1.

$$\text{Lectura en ppm} = \text{lectura del analizador en volts} \times \text{el rango empleado} \dots\dots 1)$$

En la parte superior del mechero se localiza un sistema de ignición para prender la flama, el cual funciona a través de una chispa generada en forma electrónica. También se localiza un sensor para indicar si la flama está apagada, dicho sensor acciona una indicación luminosa en la parte frontal de analizador en caso de que se apague la flama.

#### **4.3 Especificaciones del analizador.**

**VISCOSIDAD.** La respuesta de un analizador de ionización de flama es directamente proporcional al volumen de la muestra que fluye en el quemador. Por lo que se hace necesario un riguroso control del flujo del gas de mezcla, aire y combustible. Por tal motivo muchos analizadores de ionización de flama utilizan un sistema de control de flujo con un capilar que funciona como regulador de presión, el flujo de muestra para el quemador es independiente en ambas presiones de muestra y viscosidad. Algún cambio en la viscosidad de la muestra resultará en un cambio inversamente proporcional en la lectura del analizador.

**RESPUESTA RELATIVA.** Para obtener un análisis preciso de mezclas de hidrocarburos, se hace necesario que la respuesta del analizador para cada átomo de hidrocarburo en la muestra sea la misma que en la calibración. La presencia de oxígeno en la muestra puede causar un cambio de la respuesta relativa con respecto a la mezcla de calibración. La causa de esto es la preoxidación de los hidrocarburos en el centro de la flama, lo cual impide la ionización. La oxidación de un hidrocarburo es diferente para cada tipo de hidrocarburo. Se puede obtener una respuesta relativa más uniforme si se toman en cuenta los siguientes puntos:

- 1.- Mantener un flujo de muestra en el mechero del analizador de un valor mínimo para reducir la concentración de oxígeno en el centro de la flama útil.

2.- Uso de un flujo alto de combustible para el mechero del analizador con el fin de diluir solo oxígeno entrante con la muestra. Otra vez se reduce la concentración de oxígeno.

3.- Usar una mezcla de combustible con hidrógeno diluido con helio o con nitrógeno, según el tipo de combustible empleado cambiará el tipo de respuesta para varios hidrocarburos.

En la figura 4.2 se muestra una gráfica de la respuesta relativa para cada uno de los posibles combustibles: hidrógeno/helio (40/60% H/He), hidrógeno/nitrógeno (40/60% H/N<sub>2</sub>) e hidrógeno puro.

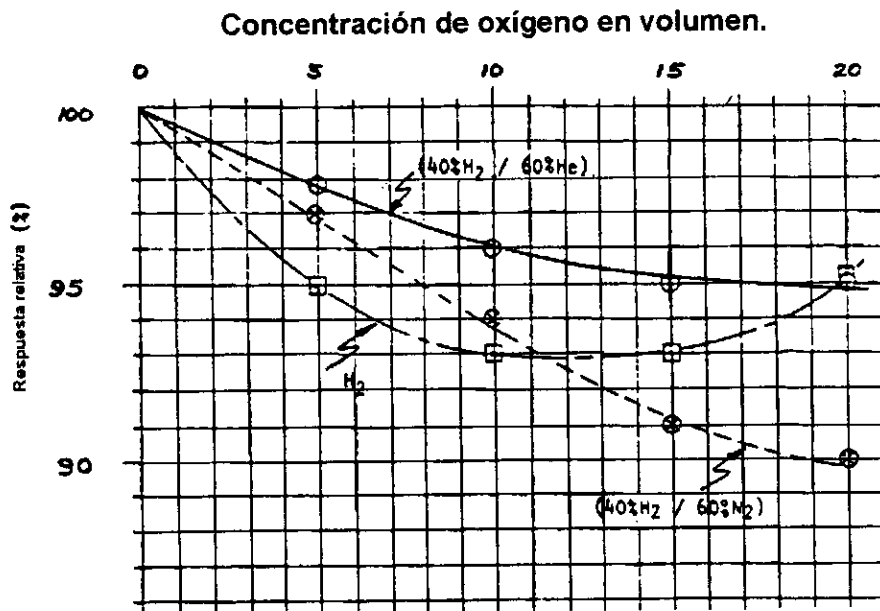


Figura 4.2. Gráfica de la respuesta relativa utilizando diferentes tipos de combustibles.

Como se puede observar de la gráfica el combustible que mejor conserva la respuesta relativa es la mezcla de hidrógeno/helio. El combustible de hidrógeno/nitrógeno tiene un comportamiento tendiente a disminuir en forma casi lineal la respuesta relativa. El empleo de hidrógeno puro produce una salida en forma parabólica con forme se aumenta la concentración de oxígeno.

#### 4.4 Procedimiento de calibración.

Los siguientes pasos se deben seguir en secuencia para calibrar el analizador de ionización de flama. En el inciso a) se da el procedimiento para determinar la interferencia ocasionada por la presencia de oxígeno, y en el inciso b) se da el procedimiento para la revisión de la linealidad del analizador.

a) Para conocer la interferencia causada por la presencia de oxígeno. Elija un rango donde los gases de interferencia caerán por arriba de 50%.

- 1) Ajuste cero del analizador.
- 2) Ajuste el nivel span del analizador.

- 3) Revise la respuesta con respecto a cero. Si esta medida ha tenido cambios de más de 0.5 % del total de la escala repetir los pasos 1) y 2).
- 4) Introduzca una interferencia de oxígeno de 5% y 10%.
- 5) Revise la respuesta con respecto a cero. Si este ha cambiado más de +/- 1 de toda la prueba repetir la prueba.
- 6) Calcule el porcentaje de oxígeno de interferencia causada por oxígeno (%O<sub>2</sub>I) para cada punto de calibración en el paso 4) con el uso de la ecuación 2

$$(\%O_2I) = A / B \dots\dots 2)$$

A = concentración de hidrocarburos del gas span en el paso 2).

B = concentración de hidrocarburos con interferencia por oxígeno obtenida en el paso 4).

- 7) El porcentaje de interferencia por oxígeno debe ser menor al +/- 3 %.
- 8) Si la interferencia por oxígeno es más grande que lo estipulado en el paso anterior, incremente el flujo y repita los pasos anteriores. En caso de que la interferencia por oxígeno no disminuya del +/- 3% será necesario cambiar el analizador.

b) Revisión de linealidad. Para cada rango utilizado revisar la linealidad como se indica a continuación.

- 1) Revisar la medición a cero.
- 2) Para la escala de Span utilizar una mezcla de calibración el cual tendrá una respuesta de aproximadamente de 90% de concentración para toda la escala.
- 3) Vuelva a revisar el ajuste a cero. Si este ha cambiado más de 0.5% de toda la escala, repetir los pasos 1) y 2).
- 4) Anote la respuesta del gas de calibración en concentraciones nominales desde cero en incrementos de diez hasta llegar al 100 % de la escala.
- 5) Realice una regresión lineal por mínimos cuadrados en los datos generados. Use una ecuación de la forma  $y = mx$ , donde  $x$  es la deflexión del trazo actual y " $y$ " es la concentración.
- 6) Use la ecuación  $z = y/m$  para encontrar la deflexión del trazo ( $z$ ) para cada concentración de gas de calibración.
- 7) Determine la linealidad (%L) para cada gas de calibración por la ecuación 3.

$$\%L = \frac{(z)(x)(100)}{\text{Deflexión de toda la escala}} \dots\dots 3)$$

- 8) La linealidad es buena si %L es menor que +/-2% en cada punto generado. Para cada prueba de emisiones, una curva de la forma  $y = mx$  es empleada. La pendiente (m) está definida para cada rango por el proceso de calibración.
- 9) Si %L excede de +/-2% para algún punto generado, será necesario la reparación o calibración electrónica del analizador.

#### 4.5 Curvas de calibración.

Las curvas de calibración para el analizador de ionización de flama tienen la característica de poseer una linealidad para todos sus puntos de calibración para cualquier rango empleado. Para ilustrar esto se muestran tres curvas de calibración del analizador de propano correspondientes a los rangos de 10 ppm, 300ppm y 10000ppm.

En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran las lecturas (o puntos) tomados para generar las curvas de calibración para el analizador de hidrocarburos en los rangos de: a) 10 ppm, para el cual se utilizó una mezcla con una concentración de 2.9 ppm balance aire b) 300 ppm, para el cual se utilizó una mezcla con una concentración de 97.7 ppm balance aire y c) 10000 ppm, para el cual se utilizó una mezcla con una concentración de 3286 ppm balance aire. En donde el valor "Salida en volts" representa la salida en volts del analizador, el valor "Lectura del analizador" corresponde a la lectura de salida del analizador en ppm, el valor de "Lectura calculada" es un cálculo de la salida del analizador según la concentración de la mezcla de calibración y el valor "Error" es el error de la medición como se muestra en la ecuación 7.

$$\text{Error} = \frac{(\text{Lectura calculada}) - (\text{Lectura medida}) \dots\dots\dots 7)}{\text{Lectura medida}}$$

Salida en volts	Lectura del analizador	Lectura calculada.	Diferencia
0.00	0.00	0.00	0.00
0.42	0.88	0.87	-0.63
0.86	1.75	1.74	-0.07
1.30	2.63	2.61	-0.40
1.75	3.50	3.52	0.06
2.19	4.38	4.39	0.23
2.63	5.26	5.26	0.07
3.07	6.13	6.14	0.19
3.50	7.01	7.00	-0.03
3.94	7.88	7.87	0.00
4.38	8.70	8.74	0.18

Tabla 4.1 Rango 10 ppm.

Salida en volts	Lectura del analizador	Lectura calculada.	Diferencia
0.00	0.00	0.24	0.24
0.48	29.31	28.86	-1.51
0.96	58.62	57.78	-1.43
1.44	87.93	86.75	-1.33
1.94	117.25	116.44	-0.89
2.42	146.56	145.48	-0.73
2.91	175.87	174.64	-0.69
3.39	205.17	203.94	-0.59
3.88	234.48	233.20	-0.54
4.37	263.79	262.48	-0.49
4.86	293.10	291.87	-0.41

Tabla 4.2 Rango 300 ppm.

Salida en volts	Lectura del analizador	Lectura calculada.	Diferencia
0.00	0.00	-3.20	-3.20
0.48	988.10	971.80	-1.64
0.97	1975.60	1957.20	-0.93
1.46	2962.70	2939.80	-0.77
1.96	3949.30	3939.20	-0.25
2.46	4935.30	4925.80	-0.19
2.95	5920.90	5911.60	-0.15
3.44	6905.90	6898.20	-0.11
3.94	7890.40	7880.20	-0.12
4.43	8874.50	8868.00	-0.07
4.92	9858.00	9854.00	-0.04

Tabla 4.3 Rango 10000 ppm.

Continuación se muestra los valores de los coeficientes de la ecuación que representa la respuesta de salida del analizador según el rango utilizado.

Para el rango de 10 ppm de HC la ecuación 4.

$$Y = 0.02116244 + 1.99070168X \text{ .....4)}$$

Para el rango de 300 ppm de HC la ecuación 5.

$$Y = 0 + 60X \text{ .....5)}$$

Para el rango de 10000 ppm de HC la ecuación 6.

$$Y = 0 + 2000X \text{ .....6)}$$

En las figuras 5.3, 5.4 y 5.5 se muestran las gráficas para los rangos de 10ppm, 300 ppm y 10000 ppm.

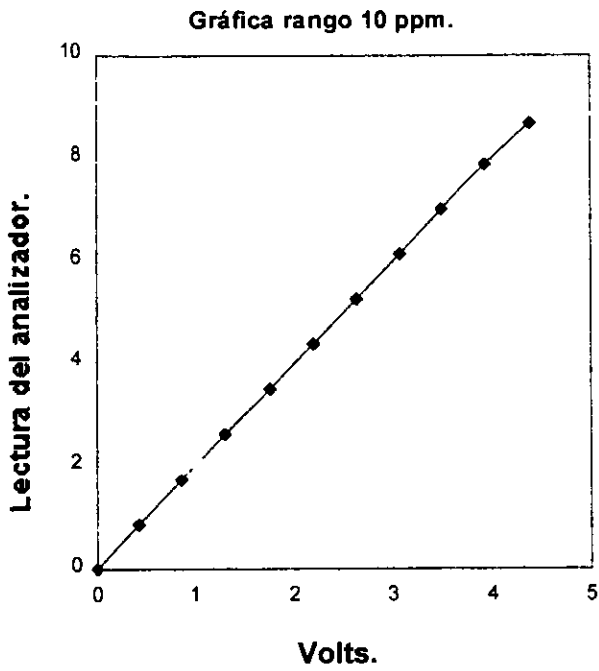


Figura 5.3

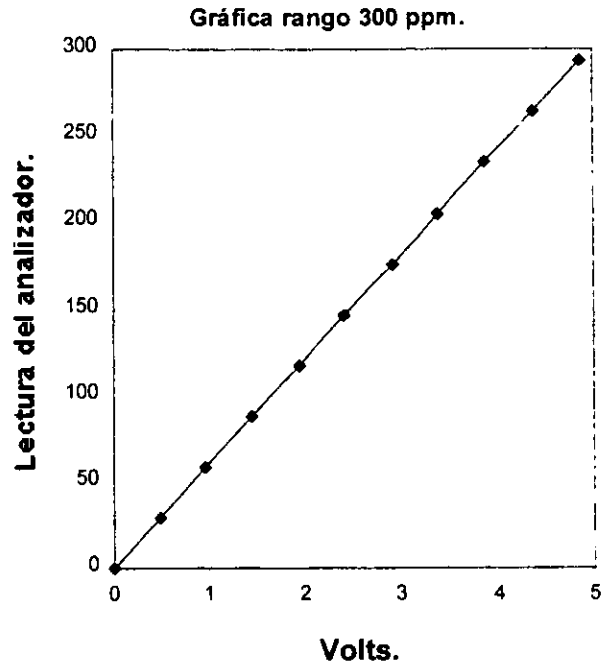


Figura 5.4

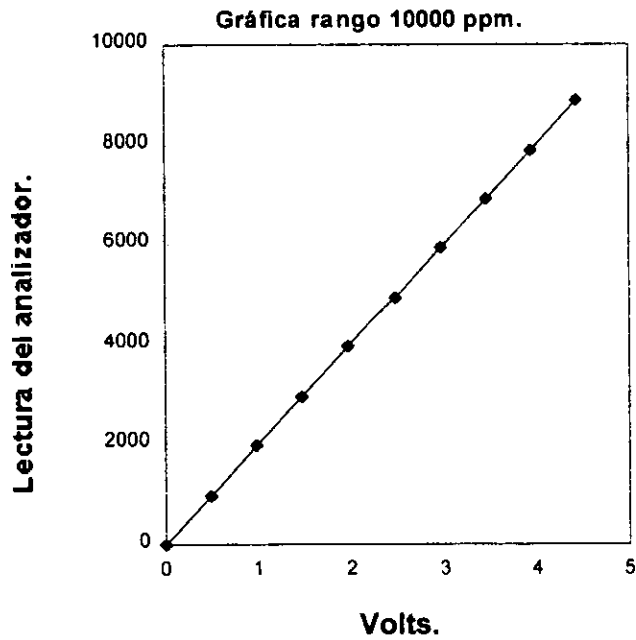


Figura 5.5.



#### **4.6 Parámetros que afectan a la medición.**

**INTERFERENCIAS.** Bajo condiciones normales de operación un detector de ionización de flama no tiene respuesta significativa para algún no-hidrocarburo tal como el monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, vapor de agua contenido en el gas de muestra. La presencia de oxígeno en la muestra puede interferir en la precisión de la medición. Existe un efecto de apagado en la flama cuando existe la presencia de oxígeno. La salida del analizador disminuye cuando la concentración de oxígeno se incrementa. El uso de una mezcla de combustible de 40% de hidrógeno diluido en 60% de helio es ventajoso en muchos casos cuando la concentración de oxígeno en la muestra es variable. El uso de una mezcla de calibración diluida con aire es aconsejable cuando la medición de hidrocarburos en una muestra premezclada con aire para cancelar el efecto de apagado por la presencia de oxígeno.

## Capítulo 5.

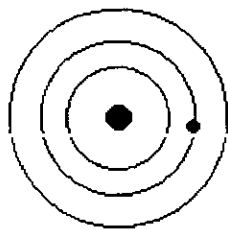
### MÉTODO DE ANÁLISIS POR QUIMILUMINISCENCIA.

#### 5.1 Introducción.

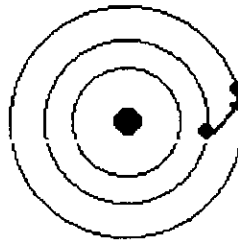
Los gases de óxido de nitrógeno (NO) y de bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) emitidos por un vehículo automotor pueden ser determinados a través de los métodos de infrarrojo no dispersivo (tal como se describió en el capítulo tres) y luz ultravioleta no dispersiva respectivamente, pero por motivo de la interferencia causada por el vapor de agua ubicada en la zona del espectro donde son detectados, se ha optado desde 1987 por utilizar el método denominado quimiluminiscencia en donde en el interior de una cámara se hace reaccionar óxido de nitrógeno (NO) con ozono (O<sub>3</sub>), dando como resultado bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>), en dicha reacción se emite fotones que se utilizan como medio para la medición, dicha emisión de fotones es directamente proporcional a la cantidad de óxido de nitrógeno presente en el gas de muestra. Los fotones emitidos son detectados por medio de un fotodiodo o un tubo fotomultiplicador ubicado en el lugar más cercano donde se realiza la reacción quimiluminiscente.

#### 5.1.1 Concepto de fotón.

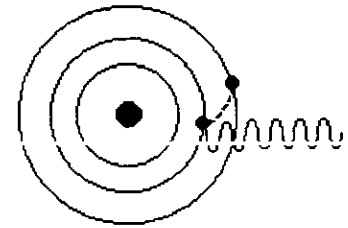
Un átomo está compuesto por neutrones, protones y electrones. Los neutrones (partículas con carga nula) y los protones (partículas con carga positiva) se encuentran en el núcleo del átomo y los electrones (partículas con carga negativa) se encuentran girando alrededor del núcleo en orbitas elípticas. El modelo de la mecánica cuántica ondulatoria propone que los electrones pueden cambiar de niveles de energía, donde no hay posiciones intermedias, esto dependiendo de la cantidad de energía que posean pero con la condición de que no abandonen el átomo. Normalmente los electrones se encuentran en un nivel de mínima energía llamado estado basal, cercano al núcleo del átomo, pero pueden absorber energía proveniente de una fuente luminosa o térmica causada por una reacción química y así pasar a un nivel superior más alejado del núcleo llamado estado excitado, como se muestra en la figura 5.1. El estado excitado es inestable y el electrón tiende a regresar a su nivel de energía original emitiendo la energía absorbida en forma de luz o de radiación electromagnética, a dicha radiación se le llama fotón. Mientras que los electrones describan una misma orbita, no hay absorción ni emisión de energía.



Estado basal



Estado excitado



Emisión de un foton.

Figura 5.1. Emisión de un fotón.

La energía emitida por un fotón se expresa por medio de la ecuación de Planck, la cual se muestra en la ecuación 1.

$$E = hv \dots\dots 1)$$

donde:  $E$  = energía de fotón.  
 $h$  = constante de Planck que equivale a  $6.6 \times 10^{-27}$  erg.seg.  
 $v$  = frecuencia (ciclos por segundo)

### 5.1.2 Excitación de un fotón.

El método quimiluminiscente consiste en la excitación de un átomo por medio de una reacción química que involucra la oxidación de óxido de nitrógeno (NO) con ozono (O<sub>3</sub>), que da como resultado bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) más oxígeno (O<sub>2</sub>), se emplea ozono porque es altamente oxidante. Cuando la reacción ocurre, el bióxido de nitrógeno resultante se encuentra en un estado excitado y este retorna inmediatamente a un estado estable con la emisión de un fotón, la cantidad de fotones emitidos por el bióxido de nitrógeno es directamente proporcional al número de óxidos de nitrógeno presentes en la muestra que se emplea para la medición. El tiempo de la reacción es aproximadamente de 10 microsegundos, la cual para fines prácticos se considera instantánea. La expresión química se muestra en la ecuación 2.



donde



En la ecuación 3 se muestra que un bióxido de nitrógeno excitado emitirá un fotón.

## 5.2 Componentes del analizador.

El analizador quimiluminiscente tiene la modalidad para la medición de óxido de nitrógeno (NO) y de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) considerando a ésta última como la suma de óxido de nitrógeno (NO) y bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). El analizador está compuesto por: a) Generador de ozono, b) Cámara de reacción, c) Cámara de conversión, d) Detector, e) Circuito electrónico de amplificación y f) Sistema de capilares y resistencias de flujo. El diagrama general del analizador se muestra en la figura 5.2.

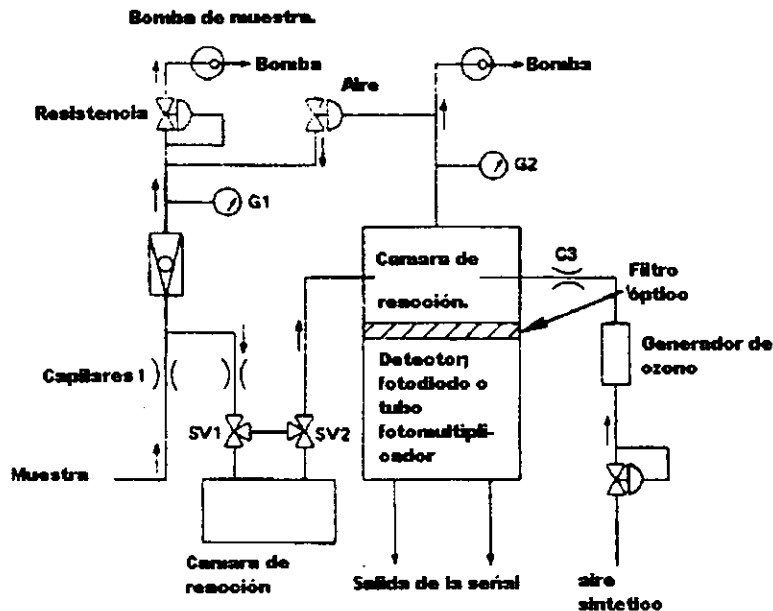


Figura 5.2. Componentes del analizador.

Como se observa en la figura 5.2, la muestra entra al analizador y una bomba la lleva hacia una válvula selenoide que da paso ya sea hacia la cámara de reacción para saber la concentración de NO o hacia la cámara de conversión y posteriormente hacia la cámara de reacción para conocer la concentración de NO<sub>x</sub> presente en la muestra. Por otra entrada circula aire sintético, pasa por el generador de ozono y posteriormente hacia la cámara de reacción. En el interior de la cámara de reacción se realiza el efecto quimiluminiscente, muy cerca del lugar donde se produce la reacción se encuentra una ventana donde se localiza el detector constituido por un tubo fotomultiplicador o un fotodiodo. La señal de salida del detector es enviada a un circuito electrónico de amplificación. Los gases resultantes de la reacción quimiluminiscente son bombeados y expulsados hacia el medio ambiente.

a) Generador de ozono. El ozono requerido para la reacción quimiluminiscente es producido por una lámpara de vapor de mercurio que emite luz ultravioleta. Se emplea aire sintético grado cero con las características que se muestran en el anexo A. El oxígeno que contiene el aire al pasar a través de la luz ultravioleta ocasiona que los átomos de oxígeno se unan con las moléculas biatómicas de oxígeno y se

formen moléculas de ozono que como se ha mencionado es altamente oxidante, es decir, tiene una gran electronegatividad por lo puede reaccionar fácilmente. Dicha lámpara debe de encenderse por lo menos veinte minutos antes de utilizar el analizador, esto para permitir que caliente el vapor de mercurio.

Otro método para generar ozono es emplear un par de electrodos conectados a un autotransformador llamado variac para producir una descarga con un voltaje de corriente alterna y así producir un efecto corona en el interior de un tubo de vidrio, el inconveniente de este método es que si hay una cantidad alta de humedad en el aire utilizado puede impedir la formación del efecto corona y por consiguiente la generación de ozono.

b) Cámara de reacción. La cámara de reacción está compuesta por un compartimiento de aluminio que es un material ligero y resistente a la oxidación, además de que esta cubierto en su interior con una pintura opaca que ofrece un aislamiento a la corrosión producida por los compuestos que son producto de la reacción entre el ozono y el óxido de nitrógeno. También posee un tubo concéntrico como el que se muestra en la figura 5.3a y 5.3b, en la parte interna circula la muestra y en la parte externa circula ozono, al final del tubo se combinan tanto el ozono así como el gas de muestra y reaccionan para emitir fotones según la cantidad de NO presente en el gas de muestra. A una distancia de 0.005mm se encuentra una ventana donde se encuentra el detector.

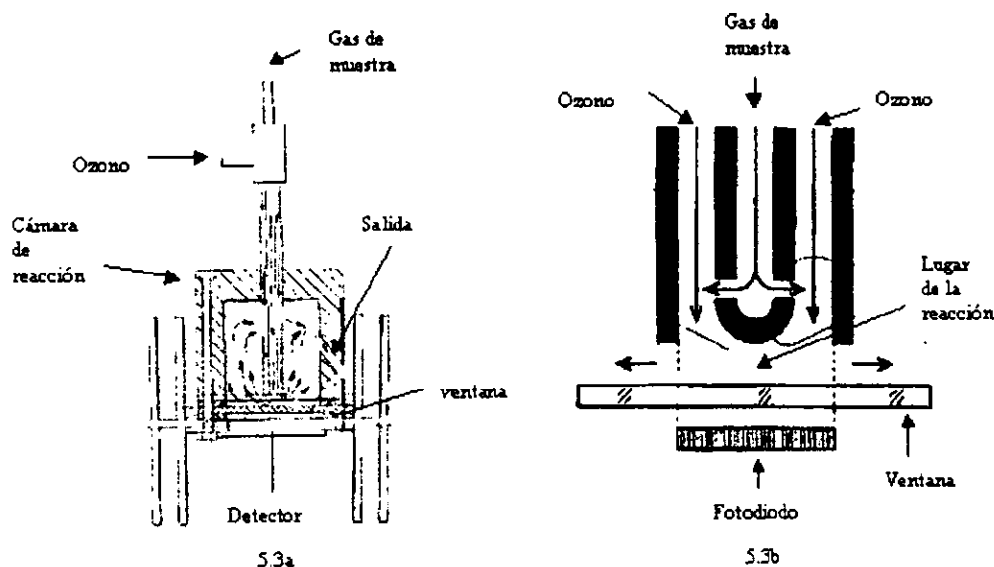


Figura 5.3, Cámara de reacción.

c) Cámara de conversión. Como se ha dicho la reacción quimiluminiscente solo se presenta cuando reaccionan NO y O<sub>3</sub> pero no se efectuará si reaccionan NO<sub>2</sub> con O<sub>3</sub>, así que se hace necesario convertir el NO<sub>2</sub> a NO. La cámara de conversión disocia el NO<sub>2</sub> haciéndolo reaccionar con una mezcla rica en carbono para dar como resultado NO más CO (monóxido de carbono) como se aprecia en la ecuación 4.



d) Detector. El detector puede estar constituido por un tubo al vacío fotomultiplicador o por un fotodiodo de silicio, su función es captar los fotones emitidos en la cámara de reacción.

Un fotodiodo esta compuesto por dos uniones de material semiconductor denominados como: a) Juntura tipo N (material con mayor polaridad negativa) en donde los portadores mayoritarios son cargas negativas y los portadores minoritarios son cargas positivas y b) Juntura tipo P (material con mayor polaridad positiva) en donde los portadores mayoritarios son cargas positivas y los portadores minoritarios son cargas negativas. En la unión de dichas junturas se observa una región donde se forma una capacitancia llamada región de agotamiento, como se muestra en la figura 5.4.

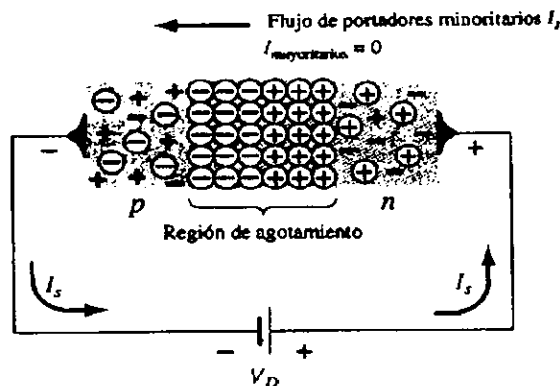


Figura 5.4. Junturas de un diodo.

Un diodo común funciona con una polarización directa (juntura P con la polaridad positiva y la juntura N con la polaridad negativa) y puede funcionar como un diodo rectificador, pero un fotodiodo trabaja en la región de polarización inversa (juntura P con la polaridad negativa y la juntura N con la polaridad positiva), donde se observa que la región de agotamiento aumenta. El fotodiodo tiene una alta capacitancia en la región de agotamiento además de poseer una difusión plana y una rápida velocidad de respuesta. La unión de la juntura N es de un espesor muy delgado, esto para aumentar la capa de agotamiento, con ello aumentar la región de capacitancia y así reducir el tiempo de respuesta en un valor aproximado de un décimo del valor normal para un fotodiodo común. La unión de la juntura P también es delgada para incrementar la respuesta a la luz. Dicho fotodiodo debe de estar a una temperatura isotérmica para desarrollar un voltaje de salida uniforme. La luz de los fotones se aplica en la región de agotamiento dando como resultado una transferencia

de energía para que los portadores minoritarios puedan fluir desde la juntura N hacia la juntura P. La gráfica representativa de funcionamiento de un fotodiodo se muestra en la figura 5.5.

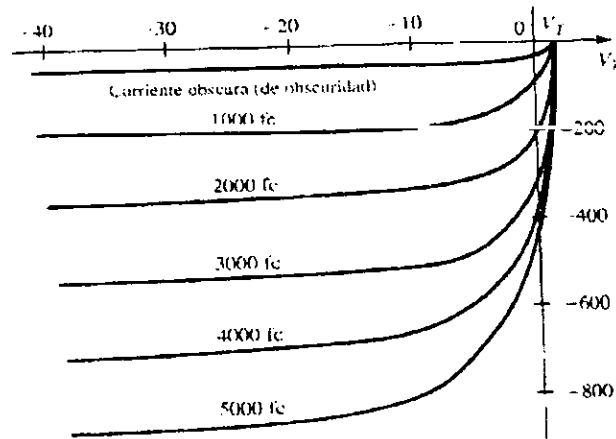


Figura 5.5. Gráfica representativa del funcionamiento de un fotodiodo.

Como se puede apreciar de la gráfica, el espaciado de las curvas es casi igual para el mismo incremento de fotones, lo que indica que la salida se aproxima a una respuesta lineal.

Anteriormente el detector estaba constituido por un tubo al vacío foto multiplicador como el que se muestra en la figura 5.6. Tiene una ganancia cien veces mayor en comparación a un fotodiodo. El tubo fotomultiplicador funciona bajo el efecto fotoeléctrico, en donde la luz de los fotones entra hacia el tubo fotomultiplicador chocando con un primer cátodo, provocando una expulsión de electrones, los electrones expulsados del primer cátodo chocan contra un segundo cátodo originando que se expulsen el doble de electrones y estos a su vez chocan contra otro cátodo produciendo un aumento de electrones expulsados. Al final dichos electrones son captados por un elemento llamado colector. La salida de este dispositivo es lineal.

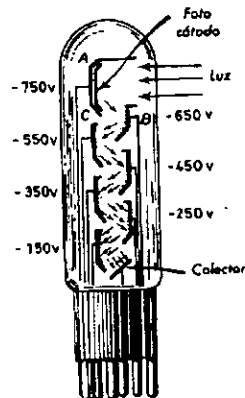


Figura 5.6. Tubo fotomultiplicador.

El rango de frecuencias donde se ubica la reacción quimiluminiscente abarca desde 600 hasta 1500 nanómetros, el rango de frecuencias de operación de un fotodiodo abarca desde 500 hasta 1200 nanómetros y un tubo fotomultiplicador y el rango de frecuencias de operación de un tubo fotomultiplicador se ubica desde 200 hasta 1000 nanómetros. El detector que mejor se adapta al rango de frecuencias de la reacción quimiluminiscente es el fotodiodo.

e) Circuito electrónico de amplificación. Esta compuesto por un circuito que regula la salida de offset (nivel de referencia de voltaje de corriente directa) como se muestra en la figura 5.7. el voltaje de referencia entra en el amplificador operacional "A1" y la señal del detector entra en el amplificador operacional "A2". El voltaje entre los nodos A y B es amplificado por el amplificador operacional "A3", el cual tiene una configuración de voltaje diferencial. La salida de "A3" es enviada a un convertidor de analógico/digital, posteriormente pasa a un microprocesador y finalmente a un display.

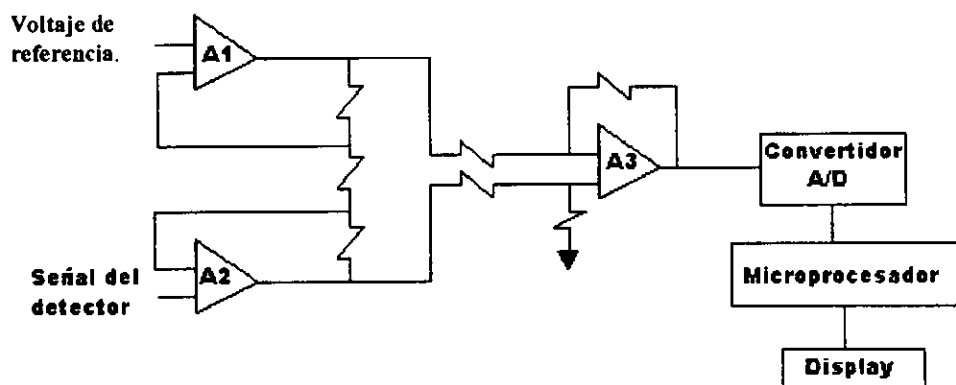


Figura 5.7. Circuito de amplificación.

La lectura o salida del analizador está dada en volts, así que para encontrar la lectura en ppm se emplea la siguiente fórmula que se muestra en la ecuación 5.

$$\text{Lectura del analizador en volts} \times \text{rango empleado} = \text{concentración en ppm. ....5}$$

f) Sistema de capilares y resistencias de flujo. La función del sistema de flujo es aplicar un flujo regulado de gas de muestra, gas de calibración y ozono hacia la cámara de reacción. La salida del analizador es directamente proporcional al rango de flujo de la muestra, por lo que se hace imperativo que una cantidad suficiente de ozono sea provisto para reaccionar con todo el NO presente en la muestra y que el flujo de muestra sea controlado en forma precisa.

La cantidad de ozono que se mezcla con la muestra en la cámara de reacción es cuidadosamente controlada por medio de una caída de presión a través de un capilar. La concentración de ozono en la



corriente es controlada en un nivel constante por el uso de del generador de ozono. Los rangos relativos de muestra y de ozono son seleccionados de fabrica para asegurar que una cantidad constante de ozono está presente en toda la concentración de NO. El flujo de la muestra es controlado por dos etapas de control de presión por capilares- termostatos.

### 5.3 Procedimiento de calibración.

a) La calibración del analizador se debe de efectuar en forma mensual, realizando una prueba de eficiencia de conversión de NO a NO<sub>2</sub> como se describe en el paso b), además de verificar la linealidad de los analizadores como se describe en el paso c).

b) Revisión de eficiencia de conversión. Se realiza la eficiencia de conversión para conocer las condiciones de operación de la cámara de conversión. Para realizar ésta prueba es necesario el empleo de un instrumento llamado generador de NOx. El siguiente procedimiento es para la determinación de los valores que serán utilizados en la ecuación que determina la eficiencia de conversión se presenta al final.

- 1) Ajuste a cero el analizador utilizando la modalidad de NO.
- 2) Conecte la salida denominada NOx del generador hacia la entrada de muestra del analizador el cual ha sido colocado en el rango más comúnmente empleado.
- 3) Introduzca dentro del generador de NOx una mezcla de calibración con una concentración de NO aproximadamente del 80% del rango más empleado.
- 4) Con el analizador en el modo de NO, anote la lectura.
- 5) Encienda el suministrador de O<sub>2</sub> (se recomienda una mezcla de 21% de oxígeno diluido en 79% de argón) del generador de NOx y ajustar el flujo para que la lectura de NO por el analizador sea alrededor de 10% menor que lo indicado en el paso 5), anote la concentración de NO con esta mezcla.
- 6) Poner el generador de NOx en modo de NO y ajuste el rango de generación de ozono para que la medición de NOx en el analizador sea de 20% de la medición realizada en el paso 6). Coloque el analizador en modo de NOx y mida el total de NOx, anotar este valor.
- 7) Apague el generador de NOx, pero mantenga el flujo de gas a través del sistema. Los óxidos de nitrógeno analizados indicarán el total de NOx en la mezcla de NO más O<sub>2</sub>. Anote este valor.
- 8) Apague el generador de NOx el suministrador de oxígeno o aire. El analizador indicará ahora el total de NOx en la mezcla original de NO en nitrógeno. Este valor no debe ser más grande que 5% sobre el valor indicado en el paso 4).

c) Calcule la eficiencia de la conversión de NOx, sustituyendo de las concentraciones obtenidas en la ecuación 6.

$$\% \text{ de eficiencia} = \left( 1 + \frac{(a+b)}{(c+d)} \right) \dots\dots 6)$$

- donde:
- a = concentración obtenida en el paso 8).
  - b = concentración obtenida en el paso 9).
  - c = concentración obtenida en el paso 10).
  - d = concentración obtenida en el paso 11).

La eficiencia de conversión debe tener un valor más grande del 90%. Para maximizar la eficiencia de conversión es necesario realizar un ajuste de la temperatura del convertidor. Si el convertidor no encuentra las especificaciones de eficiencia de conversión será necesario remplazar la cámara de conversión y repetir los pasos anteriores.

- c) Revisión de linealidad. Para cada rango utilizado revisar la linealidad como se indica a continuación.
- 1) Revisar la medición a zero.
  - 2) Para la escala de Span utilizar una mezcla de calibración el cual tendrá una respuesta de aproximadamente de 90% de concentración para toda la escala.
  - 3) Vuelva a revisar el ajuste a cero. Si este ha cambiado más de 0.5% de toda la escala, repetir los pasos 1) y 2).
  - 4) Anote la respuesta del gas de calibración en concentraciones nominales desde cero en incrementos de diez hasta llegar al 100 % de la escala.
  - 5) Realice una regresión lineal por mínimos cuadrados en los datos generados. Use una ecuación de la forma  $y = mx$ , donde  $x$  es la deflexión del trazo actual y " $y$ " es la concentración.
  - 6) Use la ecuación  $z = y/m$  para encontrar la deflexión del trazo ( $z$ ) para cada concentración de gas de calibración.
  - 7) Determine la linealidad (%L) para cada gas de calibración por la ecuación 7.

$$\%L = \frac{(z)(x)(100)}{\text{Deflexión de toda la escala}} \dots\dots\dots 7$$

8) La linealidad es aceptable si %L es menor que +/-2% en cada punto generado. Para cada prueba de emisiones, una curva de la forma  $y = mx$  es empleada. La pendiente ( $m$ ) está definida para cada rango por el proceso de calibración.

9) Si %L excede de +/-2% para algún punto generado, será necesario la reparación o calibración electrónica del analizador.

#### 5.4 Curvas de calibración.

Las curvas de calibración para el analizador de NO tiene como característica más sobresaliente una linealidad en todos los puntos de calibración para cualquier rango empleado, debido al principio de

funcionamiento del detector. Para ilustrar esto se muestran tres curvas de calibración que corresponden a los rangos de 10 ppm, 100 ppm y 3000 ppm.

En las tablas 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran las lecturas (o puntos) tomados para generar las curvas de calibración para el analizador de NO en los rangos de: a) 10 ppm, para el cual se utilizó una mezcla con una concentración de 10.2 ppm balance nitrógeno, b) 100 ppm, para el cual se utilizó una mezcla con una concentración de 98.7 ppm balance nitrógeno y c) 3000 ppm, para el cual se utilizó una mezcla con una concentración de 2954 ppm balance nitrógeno. En donde el valor "Salida en volts" representa la salida en volts del analizador, el valor "Lectura del analizador" corresponde a la lectura de salida del analizador en ppm, el valor de "Lectura calculada" es un cálculo de la salida del analizador según la concentración de la mezcla de calibración y el valor "Error" es el error de la medición como se muestra en la ecuación 8.

$$\text{Error} = \frac{(\text{Lectura calculada}) - (\text{Lectura medida})}{\text{Lectura medida}} \dots\dots\dots 8)$$

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error
0.00	0.00	0.01	0.01
0.50	1.02	1.02	-0.13
0.99	2.04	2.02	-1.16
1.50	3.06	3.04	-0.74
2.02	4.08	4.08	0.08
2.54	5.10	5.12	0.37
3.06	6.12	6.14	0.31
3.58	7.14	7.16	0.26
4.10	8.16	8.18	0.22
4.62	9.18	9.18	0.03
5.13	10.20	10.17	-0.29

Tabla 5.1. Rango 10 ppm

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
0.00	0.00	0.06	0.06
0.51	9.90	9.90	-0.01
1.00	19.70	19.48	-1.10
1.51	29.60	29.41	-0.06
2.03	39.40	39.48	0.21
2.54	49.30	49.37	0.14
3.04	59.20	59.13	-0.11
3.55	69.00	69.00	-0.01
4.05	78.90	78.89	-0.02
4.56	88.70	88.78	0.09
5.07	98.60	98.71	0.11

Tabla 5.2. Rango 100 ppm.

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
0.00	0.0	0.8	0.8
0.52	295.4	292.8	-0.9
1.04	590.8	589.5	-0.2
1.55	886.2	885.4	-0.1
2.00	1181.6	1185.1	0.2
2.59	1477.0	1480.9	0.3
3.11	1772.4	1775.4	0.2
3.62	2067.8	2070.3	0.1
4.13	2363.2	2363.6	0.0
4.65	2658.6	2657.7	0.0
5.16	2954.0	2949.5	0.0

Tabla 5.3. Rango 3000 ppm.

A continuación se muestran los valores de los coeficientes de la ecuación que representa la respuesta de salida del analizador según el rango utilizado.

Para el rango de 10 ppm de NO se muestra en la ecuación 9.

$$Y = 0.00448794 + 2.043161X + -0.011927332X^2 \dots\dots\dots 9)$$

Para el rango de 100 ppm de NO se muestra en la ecuación 10.

$$Y = 0.0037822 + 19.4592 \dots\dots\dots 10)$$

Para el rango de 3000 ppm de NO se muestra en la ecuación 11.

$$Y = -8.37852669 + 572.99475098X \dots\dots\dots 11)$$

En las figuras 5.8, 5.9 y 5.10 se muestran las curvas de calibración para los rangos correspondientes.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

**Gráfica de 10 ppm NOx**

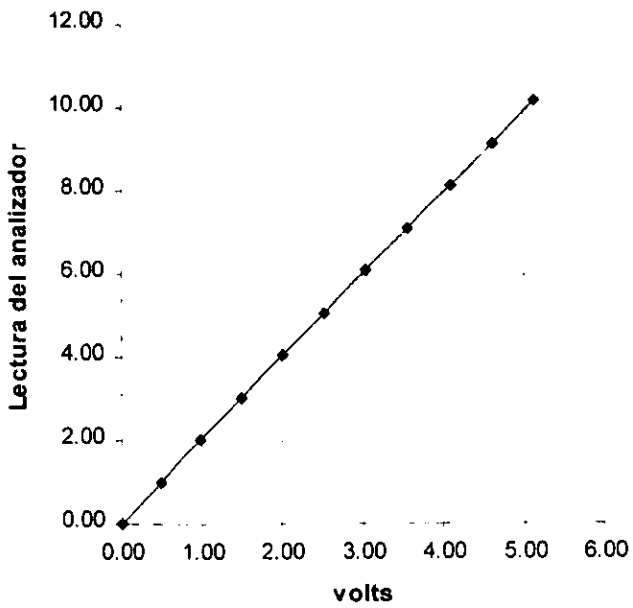


Figura 5.8

**Gráfica de 100 ppm NOx**

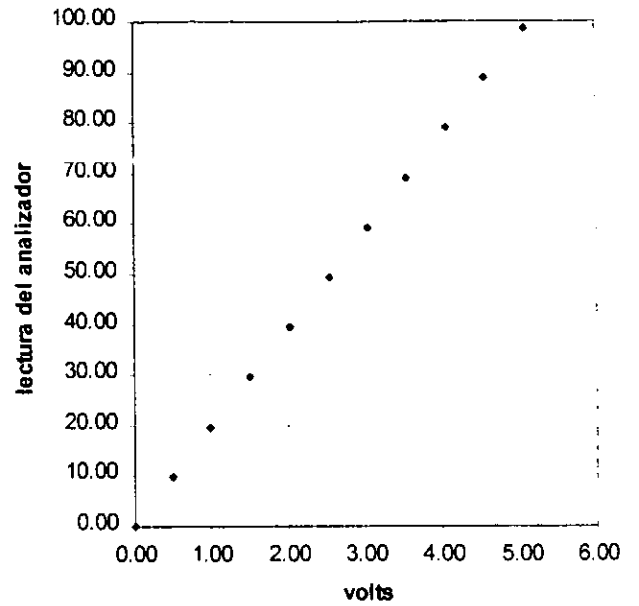


Figura 5.9

**Gráfica de 3000 ppm de NOx**

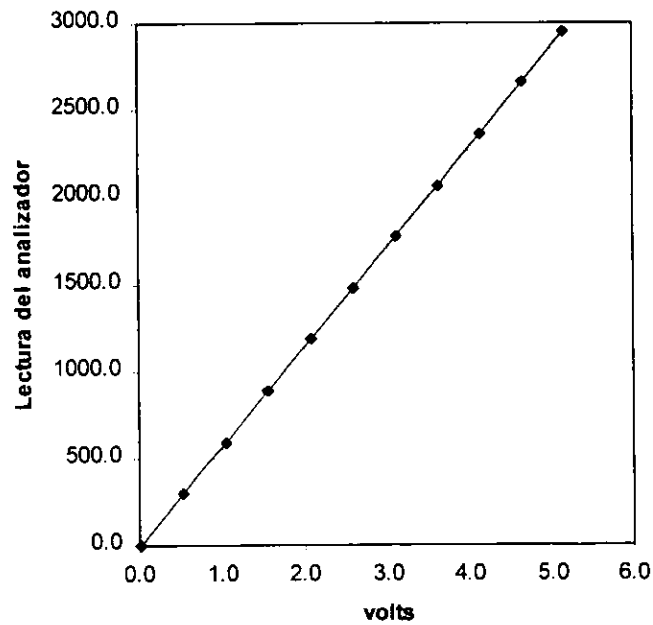


Figura 5.10.

## 5.5 Parámetros que afectan a la medición.

**VISCOSIDAD.** La respuesta del analizador con el método quimiluminiscencia es directamente proporcional a el volumen de flujo de la muestra en la cámara de reacción, haciendo un riguroso control del rango de flujo del gas de muestra. Muchos analizadores usan un sistema de control con un capilar regulador de presión, la muestra que fluye hacia la cámara de reacción es dependiente de la presión y de la viscosidad. Algún cambio en la viscosidad de la muestra resultará en un cambio inversamente proporcional en la lectura aparente.

**MONÓXIDO DE CARBONO.** El monóxido de carbono tiende a reducir la reacción quimiluminiscente. Para prevenir esto, la muestra es mezclada con aire antes de llegar a la cámara de reacción.

**VAPOR DE AGUA.** El vapor de agua es producto de la combustión del aire contenido en la muestra y de hidrogeno de la flama. Esta agua puede causar problemas en la ventana del detector, por lo que se utiliza una trampa para vapor de agua.

**TEMPERATURA.** Un aumento o disminución de la temperatura trae como consecuencia un cambio en la viscosidad del gas de muestra causando un cambio en el flujo y por lo tanto en la lectura final.

## Capítulo 6.

### CORRELACIÓN DE RESULTADOS EN PRUEBAS DE EMISIONES VEHICULARES EN LOS LABORATORIOS.

#### 6.1 Introducción.

La correlación se define como el grado de similitud en magnitud y sentido entre los valores correspondientes de las variables involucradas. Partiendo de esta definición, lo que se pretende en este capítulo es comparar el efecto de las variables en el análisis de las emisiones vehiculares, presentes en los laboratorios de emisiones vehiculares del Instituto Mexicano del Petróleo denominados como LEV 1 (Laboratorio de Emisiones Vehiculares 1) y LEV 2 (Laboratorio de Emisiones Vehiculares 2). Las variables a estudiar son:

En el dinamómetro:

- Carga de camino
- Inercia

En los analizadores

- Tipo de mezcla para calibración de los equipos.
- Rangos de análisis de cada uno de los equipos.

Condiciones ambientales tales como:

- Temperatura.
- Humedad.
- Presión atmosférica.

También se deberá de tener en cuenta los siguientes aspectos de los equipos:

- El estado funcional de los equipos.
- Tecnología empleada.
- Marca y modelo de los analizadores y de la CVS.
- Frecuencia en el mantenimiento y calibración de los equipos.
- Metodología de operación de los diferentes laboratorios.

Basándose en los puntos anteriormente mencionados se estructurará el diseño para las pruebas de correlación.

## 6.2 Alcance.

Las pruebas se desarrollarán con un vehículo de correlación cuyas características son: Marca Nissan, modelo Tsuru 99 GSII, placas de circulación 876KGV, convertidor catalítico de tres vías, inyección de combustible, encendido electrónico, cinco velocidades, peso vehicular de prueba de 2457 libras, ancho de 64.56 pulgadas, alto de 53.89 pulgadas, se empleará gasolina Pemex Magna. Las pruebas estarán enfocadas específicamente al comportamiento de las variables en los siguientes equipos:

- 1) **Dinamómetro.** Se comparará el esfuerzo realizado por el motor del vehículo al aplicar diferente carga de camino e inercia en el dinamómetro.
- 2) **Analizadores.** Los analizadores a comparar serán los pertenecientes al banco de emisiones diluidas debido a que es el más empleado en pruebas de emisiones. Se analizará el comportamiento de las lecturas en función de del uso de estos, a través de las curvas de calibración.

## 6.3 Definiciones.

Para poder entender el significado de los términos empleados en este capítulo, es necesario definir los siguientes conceptos.

**Carga de camino.** Condiciones que se oponen al continuo movimiento de un vehículo tales como la fricción de las llantas con el pavimento y la resistencia del aire, sus unidades son HP.

**Mezcla de calibración.** Mezcla de gas con una concentración conocida empleada en forma periódica para la calibración de los equipos de analizadores. La mezcla de calibración debe de ser de alta calidad y exactitud en su concentración y por lo tanto únicamente se emplea el protocolo EPA (ver anexo A).

**Concentración de la mezcla.** Cantidad de gas de interés que se encuentra en el interior de un cilindro diluido con algún gas tal como por ejemplo nitrógeno, la concentración de se da en ppm (partes por millón) o en porcentaje de volumen (%).

**Cost Down.** Procedimiento usado para la determinación del total de potencia absorbida en HP (horsepower, caballos de fuerza) por el dinamómetro desde alguna velocidad inicial hasta una velocidad final tomando el tiempo requerido para esto.

**Flujo.** Cantidad de volumen de aire que circula por unidad de tiempo.

**Inercia.** Peso del vehículo que se opone a su movimiento inicial.

**Peso vehicular de prueba.** Peso del vehículo con un solo pasajero (conductor) y con un cuarto de tanque de combustible.

**SCFM.** Standard cubic feet per minute (pie cúbico estándar por minuto).

**Vehículo de correlación.** Vehículo empleado únicamente para pruebas de laboratorio. Las emisiones analizadas de dicho vehículo sirven como referencia para verificar las condiciones de los equipos analizador, dinamómetro y CVS.



## 6.4 Comparación de los equipos en los laboratorios.

### a) Laboratorio de emisiones vehiculares 1.

El laboratorio LEV 1 empezó sus actividades en el año de 1990 y en noviembre de 1999 se adiciónó un sistema de control automatizado para los equipos de analizadores. El laboratorio cuenta con un dinamómetro mecánico de doble rodillo con un diámetro de 11 pulgadas Marca Clayton, modelo CPE-50, el cual para la simulación de la inercia emplea discos inerciales de diferentes pesos que se acoplan para dar un valor aproximado a la inercia real. La carga de camino es simulada a través de un sistema neumático-hidráulico. Los valores de carga de camino e inercia están dados por la Asociación Mexicana de la Industria Automotriz publicada en el año de 1991 la cual se muestra en la tabla 6.1. El dinamómetro es controlado en forma manual por medio de un sistema de control electrónico. La desventaja de este dinamómetro es que presenta una considerable fricción provocada por los elementos móviles con los que cuenta. El dinamómetro Clayton se muestra en la figura 6.1.

Vehículo y modelo	Inercia. (lb)	Carga de camino HP
V.W.: SEDAN, CARIBE, ATLANTIC, CORSAR, GOLF, JETTA. NISSAN: DATSUN, TSURU. G.M.: CHEVY.	2000	7.3
NISSAN: PICK-UP, TSUBAME.	2375	7.7
CHRYSLER: VOLARE, CHADOW, NEON. FORD: TOPAZ.	2750	8.5
CHRYSLER: VALIANT, PHANTOM. FORD: MUSTANG, TOPAZ AUT. G.M.: CAVALIER, CENTURY.	3000	9.0

Tabla 6.1. Carga de camino según el peso del vehículo.



Figura 6.1. Dinamómetro mecánico de discos inerciales.

También cuenta con un muestreador a volumen constante que se ilustra en la figura 6.2, cuyas características son las siguientes:

- Marca Horiba, modelo 46/48.
- Flujo constante de 340 SCFM.
- Separador ciclónico de partículas, evita que el hollín expulsado desde el escape del vehículo pueda obstaculizar el flujo de muestra hacia los analizadores.

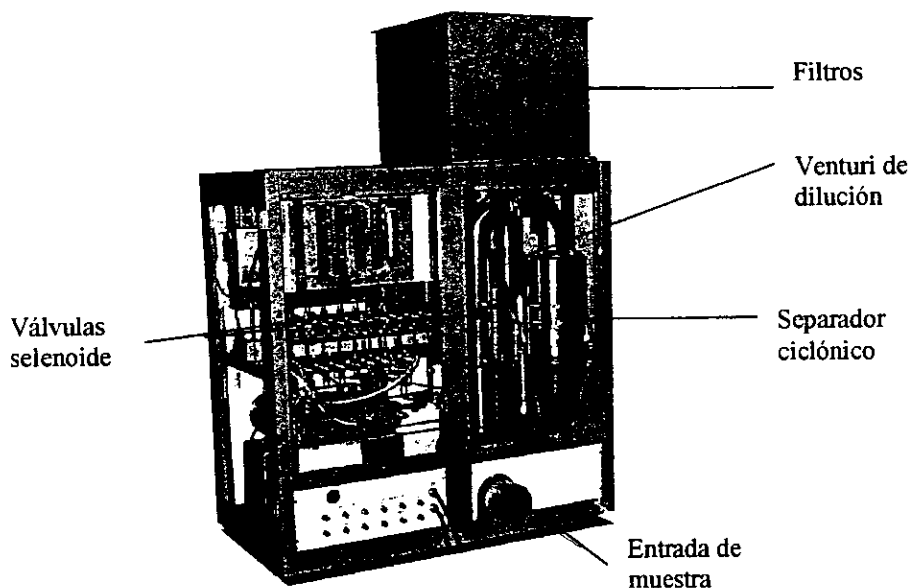


Figura 6.2. CVS de flujo constante con separador ciclónico.

Además cuenta con un banco de emisiones diluidas Marca Horiba, modelo 210-220, los analizadores que tienen las siguientes características:

#### **Analizador de CO.**

Modelo: AIA – 23.

Método de análisis: Infrarrojo no dispersivo.

Rangos que emplea: Rango(1) 100ppm, Rango(2) 500ppm, Rango(3) 1000ppm y Rango(4) 3000ppm.

Tecnología del detector: Un solo detector, diafragma y botón capacitivo.

#### **Analizador de NOx.**

Modelo: CLA 22 AW/OPE – 26.

Método de análisis: Quimiluminiscencia.

Rangos que emplea: Rango(1) 30ppm, Rango(2) 100ppm, Rango(3) 300ppm y Rango(4) 1000ppm.

Tecnología del detector: Tubo al vacío fotomultiplicador.

## **Analizador de Hidrocarburos.**

Modelo: FIA-23.

Método de análisis: Ionización de flama.

Rangos que emplea: Rango(1) 30ppm, Rango(2) 100ppm, Rango(3) 300ppm y Rango(4) 1000ppm.

Tecnología del detector: Polarización de iones.

El laboratorio no cuenta con un eficiente sistema de aire acondicionado, únicamente existe un enfriador ubicado en el cuarto de control donde se encuentran los bancos de analizadores, la temperatura máxima es de 22 °C y no hay un control de temperatura en la celda de prueba donde se encuentran el vehículo y el dinamómetro.

## **b) Laboratorio de Emisiones Vehiculares 2.**

El laboratorio LEV 2 inicio sus actividades en el año de 1999. Actualmente cuenta con un dinamómetro eléctrico de un solo rodillo con un diámetro de 48 pulgadas como se muestra en la figura 6.3. Dicho dinamómetro emplea un motor de inducción para la simulación de la inercia del vehículo, además de tener dos motores auxiliares que ayudan a reducir la fricción causada por las partes móviles. El sistema de control es por medio de un sistema computarizado y no tiene modo de funcionamiento manual. El programa tiene pre-establecido las funciones y pruebas que se pueden realizar con el dinamómetro tales como: La prueba de "Cost Down", calibración automática del sistema y en especial la simulación de la carga de camino.

Es conveniente mencionar que una de las grandes ventajas presentes en el sistema es la simulación de la carga de camino, ésta se realiza en función de las características físicas propias del vehículo, para lo cual se requiere de datos específicos como lo son: Peso en libras, ancho en pulgadas, alto en pulgadas y el coeficiente aerodinámico (adimensional). Uno de los datos que afecta considerablemente a la carga de camino es el coeficiente aerodinámico, el cual se puede definir como la oposición que presenta el aire al movimiento del vehículo. Si aumenta el valor del coeficiente aerodinámico también aumentará el valor de la carga de camino.



Figura 6.3. Dinamómetro eléctrico de un solo rodillo.

También cuenta con un muestreador a volumen constante que se ilustra en la figura 6.4, cuyas características son las siguientes:

- Marca Horiba, modelo VF/CVS-48/RSH/ED
- Seis flujos de dilución: 211.7 SCFM, 281.7 SCFM, 388.96 SCFM, 494.6 SCFM, 600.7 SCFM y 705.8 SCFM
- No presenta separador ciclónico de partículas.
- Posee una "T" de mezclado móvil donde se encuentra el control de flujo para la dilución compuesto por una válvula mariposa (papalote) ubicada en la entrada de aire de la "T" de mezclado.
- El venturi de dilución está separada de la CVS.

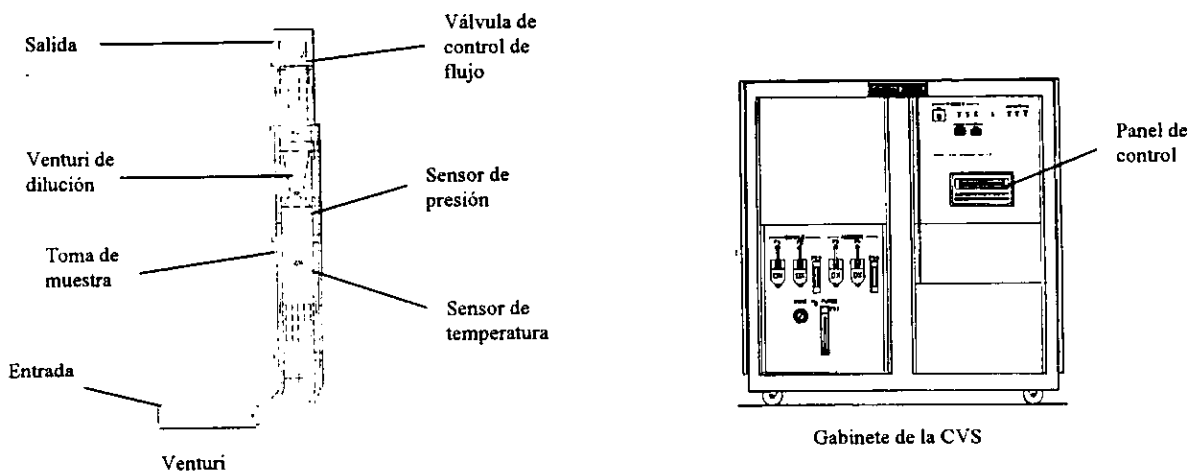


Figura 6.4. CVS de flujo variable.

Además, cuenta con un banco de emisiones diluidas de marca Horiba modelo FOW.2876-5, cuyos analizadores tienen las siguientes características:

**Analizador de CO para bajas emisiones.**

Modelo: AIA – 210.

Método de análisis: Infrarrojo no dispersivo.

Rangos que emplea: Rango(1) 25ppm, Rango(2) 50ppm, Rango(3) 100ppm y Rango(4) 200ppm.

Tecnología del detector: Doble detector con diafragma y botón capacitivo.

**El analizador de CO para altas emisiones.**

Modelo: AIA – 220.

Método de análisis: Infrarrojo no dispersivo.

Rangos que emplea: Rango(1) 300ppm y Rango(2) 1000ppm.

Tecnología del detector: un solo detector con diafragma y botón capacitivo.

**Analizador de NOx.**

Modelo: CLA – 200.

Método de análisis: Quimiluminiscencia.

Rangos que emplea: Rango(1) 10ppm, Rango(2) 30ppm, Rango(3) 100ppm y Rango(4) 300ppm.

Tecnología del detector: Fotodiodo.

**Analizador de Hidrocarburos.**

Modelo: FMA – 220.

Método de análisis: Ionización de flama.

Rangos que emplea: Rango(1) 30ppm, Rango(2) 100ppm, Rango(3) 300ppm, Rango(4) 1000ppm.

Tecnología del detector: Polarización de iones.

Además el laboratorio cuenta con un sistema eficiente de aire acondicionado enfriador-calefactor que regula la temperatura en un rango de 24 a 28 °C tanto en el cuarto de control donde se encuentran los bancos de analizadores como en la celda de prueba donde se encuentran el vehículo y el dinamómetro

**LEV 1.**

**Dinamómetro.** Marca Clayton, sistema mecánico, principio de operación por discos inerciales. Posee la desventaja de tener poca exactitud porque emplea valores para la simulación de carga de camino e inercia provenientes de una tabla con datos de modelos de vehículos viejos y además de tener mayores pérdidas por fricción.

**Muestreador a Volumen Constante.** Sistema donde el venturi y los filtros se encuentran en un mismo gabinete, posee un solo flujo de dilución, tiene un separador ciclónico de partículas el cual impide que se ensucien los equipos.

**Banco de analizadores.** Los analizadores que posee son los siguientes:

Analizador de monóxido de carbono que utiliza el método de infrarrojo no dispersivo y cuenta con rangos

**LEV 2.**

**Dinamómetro.** Marca Horiba, sistema eléctrico, principio de operación por motores de inducción. Posee la ventaja de tener una buena exactitud para la simulación de carga de camino y de inercia porque emplea valores propios del vehículo además de tener pérdidas por fricción prácticamente nulas.

**Muestreador a Volumen Constante.** Sistema donde el venturi y los filtros se encuentran separados, posee seis diferentes flujos de dilución y no cuenta un separador ciclónico de partículas

**Banco de analizadores.** Los analizadores que posee son los siguientes:

Cuenta con dos analizadores de monóxido de carbono que utiliza el método de infrarrojo no

altos. Analizador de óxidos de nitrógeno que utiliza el método de quimiluminiscencia, cuenta con rangos altos. Analizador de hidrocarburos que utiliza método de ionización de flama y cuenta con unos rangos altos.  <b>Tiempo de uso de los equipos.</b> Diez años.  <b>Control de temperatura.</b> No existe un estricto control de temperatura en el cuarto de control y celda de prueba.	dispersivo, uno de ellos con rangos altos y el otro con rangos bajos. Analizador de óxidos de nitrógeno que utiliza el método de quimiluminiscencia, cuenta con rangos bajos. Analizador de hidrocarburos que utiliza el método de ionización de flama y cuenta con rangos bajos.  <b>Tiempo de uso de los equipos.</b> Un año.  <b>Control de temperatura.</b> Existe un estricto control de temperatura en el cuarto de control y celda de prueba.
---	--

Tabla 6.2. Resumen de comparación entre laboratorios.

### 6.5 Comparación de resultados entre laboratorios previos a la correlación.

Como punto de partida para la correlación se comparará los resultados obtenidos en ambos laboratorios considerando el estado actual de operación de cada uno de ellos. Estos resultados son producto de una serie de pruebas denominadas HOT 505. En la Tabla 6.3 se exponen las pruebas hechas en el laboratorio LEV 2 considerando un valor de inercia del vehículo de 2457 libras y una carga de camino de 7.8 HP. En la Tabla 6.4. se exponen las pruebas hechas en el laboratorio LEV 1 considerando un valor de inercia del vehículo de 2000 libras y una carga de camino de 7.3 HP.

No. de prueba	Flujo de CVS (SCFM)	HC gm/km	CO gm/km	NOx gm/km	Presión barométrica. ( mmHg )	Humedada relativa. (%)	Temperatura. (°C)
63	705.8	0.197	1.410	0.169	587.01	28.5	25.1
60	211.9	0.137	1.474	0.119	584.83	27.6	25.7
59	706.2	0.133	1.523	0.104	585.11	27.9	25.4
54	705.3	0.197	1.410	0.169	587.01	28.5	25.1
Promedio		0.166	1.454	0.140	585.99	28.12	25.3

Tabla 6.3. Resultados del laboratorio LEV 2 con una inercia de 2457 libras. 7.8 HP

No. de prueba.	Flujo de CVS (SCFM)	HC gm/km	CO gm/km	NOx gm/km	Presión barométrica. ( mmHg )	Humedada relativa. (%)	Temperatura. ( °C )
80	340.2	0.082	1.149	0.089	582.8	31.0	27.3
79	340.2	0.082	1.022	0.068	582.8	32.3	26.9
78	340.2	0.099	1.312	0.076	582.9	31.3	27.6
Promedio		0.088	1.161	0.078	582.8	31.5	27.2

Tabla 6.4. Resultados del laboratorio LEV 1 con una inercia de 2000 libras 7.3 HP.

En la figura 6.5 se muestra una gráfica de barras de los promedios de las pruebas en ambos laboratorios.

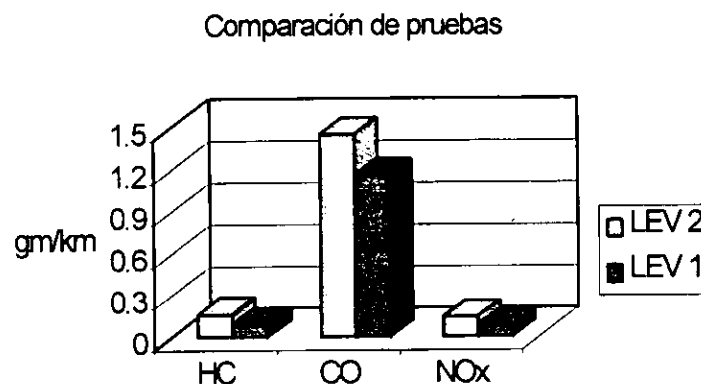


Figura 6.5 Gráfica comparativa de los laboratorios.

Se puede observar que las condiciones ambientales como son la temperatura, la humedad y la presión atmosférica son muy semejantes en ambos laboratorios. Revisando los resultados de las pruebas en el LEV 2 los valores de hidrocarburos y de óxido de nitrógeno tienen un valor del doble en comparación al LEV 1, mientras que para el valor de monóxido de carbono el LEV 2 tiene un valor menor de 20 % a comparación del LEV 1. La posible causa sea que en los laboratorios se aplican diferentes valores de inercia y de carga de camino empleados en el dinamómetro o una desviación de lecturas por parte de los analizadores.

Cabe mencionar que en el LEV 2 la carga de camino empleada tiene un valor alto, porque en la realización de los cálculos se desconocía el dato del coeficiente aerodinámico y se empleo uno de 0.45, que es el que propone el manual de operación del dinamómetro. Al realizar una comparación de coeficientes aerodinámicos entre varios vehículos con características semejantes al Tsuru, se obtuvo que el valor aerodinámico se encuentra entre 0.32 a 0.36, por lo que se efectuó nuevamente el cálculo y se obtuvo una carga de camino de 7.3 HP con un valor de coeficiente aerodinámico de 0.34, dicho valor será el que se emplea como valor correcto de carga de camino.

## **6.6 Desarrollo y resultados de las pruebas de correlación.**

Por motivos como el tiempo que involucra la ejecución de una prueba de emisiones además de su costo (en cuestión de gasto de mezclas de trabajo, gasolina, personal empleado, etc.) únicamente se realizaron pruebas de emisiones denominadas HOT 505. A continuación se mencionan las pruebas realizadas:

- Pruebas en dinamómetro: Se determinó la exactitud en la simulación de la carga de camino e inercia.
- Comparación de los analizadores: Se compararon las curvas de calibración en los analizadores del banco de emisiones diluidas para conocer alguna posible desviación de lecturas.
- Pruebas de emisiones de escape: Las pruebas de análisis de emisiones en ambos laboratorios con una carga de camino de 7.3 HP y una inercia de 2457 lb.

### **6.6.1 Dinamómetro.**

Las pruebas efectuadas en el dinamómetro son: prueba de Cost Down y prueba de vacío en el múltiple de admisión.

#### **1.- Pruebas de Cost Down.**

La prueba de Cost Down consiste en determinar el tiempo que le toma al dinamómetro con el vehículo montado, realizar una desaceleración desde una velocidad de 100 km/hr hasta una velocidad aproximada de 5 km/hr en decrementos de 20 km/hr, esto con el fin de conocer las pérdidas por fricción existente en el dinamómetro.

##### **a) Dinamómetro mecánico.**

Se realizaron dos pruebas de Cost Down con las siguientes condiciones:

- I.- Inercia de 2000 lb y una carga de camino de 7.3 HP.
- II.- Inercia de 2000 lb y una carga de camino de 7.8 HP.

La primera prueba tuvo la finalidad tener las condiciones originales de operación en el laboratorio, la segunda prueba se realizó con la finalidad de conocer el cambio por utilizar una carga de camino mayor.

##### **b) Dinamómetro eléctrico.**

Se realizaron dos pruebas con las siguientes condiciones:

- I.- Inercia de 2457 lb y una carga de camino de 7.8 H.P.
- II.- Inercia de 2457 lb y una carga de camino de 7.3 H.P.

La primera prueba tuvo la finalidad tener las condiciones originales de operación en el laboratorio, la segunda prueba se realizó con la finalidad de conocer el cambio por utilizar una carga de camino menor que es el valor de la carga de camino correcta.



**d) Resultados de las pruebas.**

En la tabla 6.5 se muestra el promedio de los datos obtenidos al realizar tres veces cada prueba de Cost Down incluyendo la de pista. Las lecturas para el dinamómetro mecánico se tomaron con un cronómetro, para el dinamómetro eléctrico los datos se tomaron en forma automática por medio de la computadora de control. La última lectura que se refiere a la velocidad de 20-10 km/hr no se tomará en cuenta por ser un valor con una diferencia muy grande entre los dos laboratorios.

	LEV 1. 2000 lb y 7.3 HP	LEV 1. 2000 lb y 7.8 HP	LEV 2. 2457 lb y 7.3 HP	LEV 2. 2457 lb y 7.8 HP
Velocidad Km/hr	seg.	seg.	seg.	seg.
100-80	7.95	8.36	14.72	14.08
80-60	9.94	9.48	19.29	18.65
60-40	10.57	10.81	25.58	25.10
40-20	13.99	14.71	34.09	34.12
20-10	5.06	4.75	47.14	47.40

Tabla 6.5 Comparación de resultados de la prueba de Cost Down.

En la figura 6.6 se expone una gráfica de comportamiento de las pruebas de Cost Down. Los resultados muestran que el dinamómetro mecánico se detiene a la mitad de tiempo a comparación de dinamómetro eléctrico, esto indica que probablemente exista una gran fricción en las partes móviles del dinamómetro mecánico o que no se apliquen correctamente los valores de los discos inerciales necesarios.

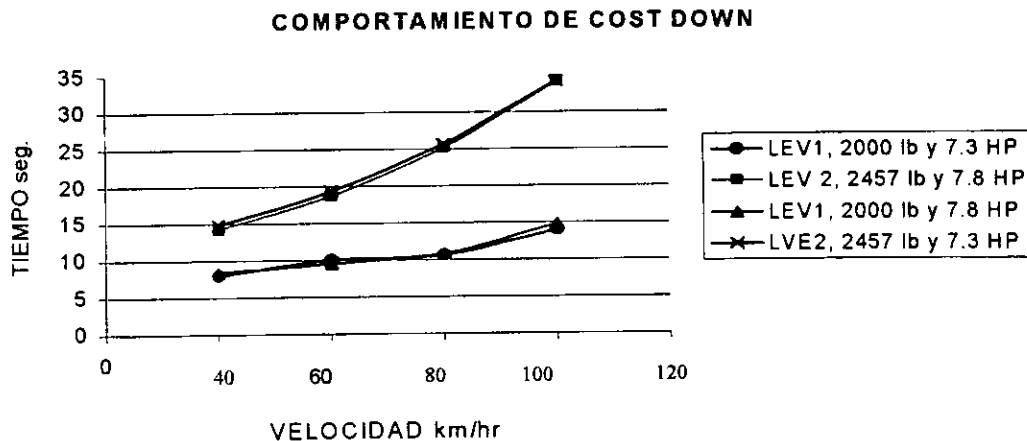


Figura 6.6. Comportamiento de la prueba de Cost Down.

**2.- Pruebas de vacío.**

En la prueba de vacío se determinó el esfuerzo del motor del vehículo de correlación. Un valor bajo de vacío indica que el motor debe hacer un mayor esfuerzo porque la válvula mariposa del múltiple de admisión

está totalmente abierta, dejando pasar la mayor cantidad de aire que el motor demanda, esto ocasiona que la presión atmosférica casi se iguale con la presión en el interior del cilindro. Un valor alto de vacío indica que el motor debe de hacer un menor esfuerzo porque la válvula mariposa del múltiple de admisión está totalmente cerrada impidiendo que pase aire al interior del cilindro, lo que provoca que la presión de vacío en el interior del cilindro sea menor a la presión atmosférica. Para esta prueba se empleará un vacuómetro marca Bosch cuya escala es desde 30 hasta 800 mbars, se conectó al múltiple de admisión para verificar el esfuerzo del motor. La conexión se muestra en la figura 6.7.

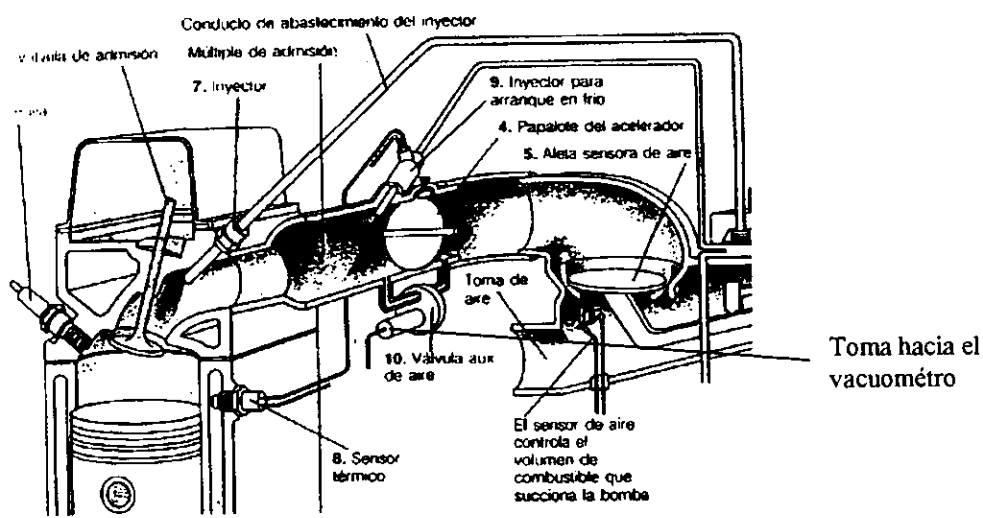


Figura 6.7. Conexión del vacuómetro con el múltiple de admisión.

Se como consideró que el esfuerzo que presenta el motor del vehículo es diferente en cada cambio de velocidad, se tomará la Tabla 6.6 para el cambio de velocidad.

Velocidad.	Cambio de velocidad.
80-120 km/hr	5ta velocidad.
60-80 km/hr	4ta velocidad.
40-60km/hr	3ra velocidad.
20-40km/hr	2da velocidad.
0-20 km/hr	1ra velocidad.

Tabla 6.6. Cambio de velocidad.

En la tabla 6.7 se muestra una comparación de las pruebas de vacío incluyendo la prueba en pista. En la figura 6.8 se expone una gráfica de su comportamiento.

Velocidad	LEV 1. 2000 lb y 7.3 HP	LEV 2. 2457 lb y 7.8 HP	LEV 2. 2457 lb y 7.3 HP	Prueba en Pista 2457 lb.
km/hr	mbar	mbar	mbar	mbar
100	233	317	322	326
90	257	353	360	365
80	317	387	457	420
70	387	467	470	513
60	417	490	527	508
50	487	520	527	485
40	513	553	543	
30	550	563	560	
20	547	570	567	
10	557	567	570	

Tabla 6.7. Comparación de pruebas de vacío.

Los resultados indican que el motor del vehículo se esfuerza más en el dinamómetro del LEV 1 aun teniendo un valor de inercia menor a lo aplicado en el LEV 2. El dinamómetro de chasis eléctrico se apega más a las condiciones reales de operación, comparándolo con los datos obtenidos en del vehículo en especial con una carga de camino de 7.3 H.P.

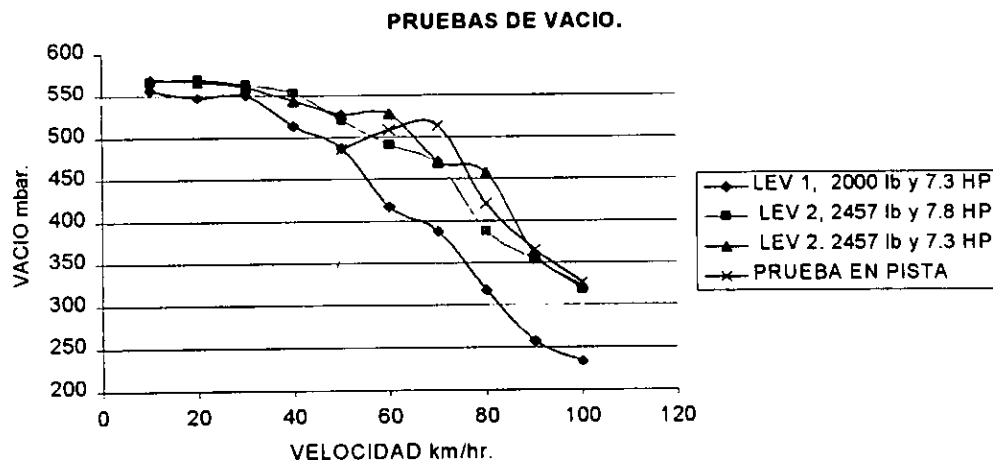


Figura 6.8. Comportamiento de la prueba de vacío.

### 3.- Conclusiones de las pruebas en los dinamómetros.

Los resultados de las pruebas de Cost Down y de vacío en el múltiple de admisión indican que en el LEV 1 se aplica un valor mayor de inercia, posiblemente falta de calibración o mantenimiento por parte del operario del laboratorio. El dinamómetro del LEV 2 tiene una buena semejanza a los resultados de las pruebas en pista, en especial al aplicar una carga de camino de 7.3 HP. Por lo tanto se debe de evaluar y controlar los valores de la carga de camino e inercia, para ello se sugiere realizar pruebas de vacío para cada uno de los vehículos considerando la marca, el modelo y el año. En la prueba de pista se debe de considerar

que intervinieron factores que pueden influir en la prueba como la velocidad del viento, pequeñas inclinaciones que presentaba el camino y la temperatura ambiente.

### 6.6.2 Curvas de calibración en los analizadores.

Se compararán las últimas curvas de calibración de los analizadores de óxido de nitrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos de ambos laboratorios seleccionando el rango de 100ppm, por ser un rango intermedio que emplea cada analizador. La finalidad de dicha comparación es encontrar una posible desviación de la medición causada por el uso de diferentes calidades de mezclas de calibración o por tiempo de uso del equipo.

#### a) Analizador de monóxido de carbono.

Los valores de la curva de calibración del analizador de monóxido de carbono (CO) del LEV 1, realizada el día 1 de febrero del 2000, se muestran en la tabla 6.8. La calibración se realizó con una mezcla de grado Master, cuya concentración certificada es 102 ppm de monóxido de carbono balance nitrógeno y la fecha de elaboración de 10 de junio de 1997.

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
0.021	0.000	-0.015	-0.015
0.522	10.200	10.234	0.339
1.051	20.400	20.347	-0.259
1.587	30.600	30.737	0.448
2.095	40.800	40.748	-0.127
2.621	51.000	51.240	0.470
3.119	61.200	61.323	0.202
3.580	71.400	70.767	-0.885
4.100	81.600	81.576	0.028
4.596	91.800	92.013	0.232
5.067	102.030	102.030	0.036

Tabla 6.8. Valores de calibración de CO 100ppm, LEV 1.

Los valores de los coeficientes de la ecuación que representa la respuesta del analizador se muestra en la ecuación 1.

$$Y = 0.38666 + 18.69624X + 0.26907X^2 \dots\dots 1)$$

Los valores de la curva de calibración del analizador de monóxido de carbono (CO) del LEV 2 realizada el día 4 de febrero del 2000, se muestran en la tabla 6.9. La calibración se realizó con una mezcla de grado

Master cuya concentración certificada es 97 ppm de monóxido de carbono balance nitrógeno y con fecha de elaboración de 4 de noviembre de 1998.

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
0.053	0.000	.012	0.012
0.528	9.670	9.661	-0.094
1.000	19.340	19.300	-0.205
1.467	29.010	28.899	-0.379
1.942	38.680	38.746	0.172
2.407	48.350	48.428	0.161
2.866	58.020	58.073	0.098
3.324	67.690	67.750	0.088
3.776	77.36	77.361	0.024
4.225	87.030	86.975	-0.062
4.675	96.700	96.681	-0.019

Tabla 6.9. Valores de calibración de CO 100ppm, LEV 2.

Los valores de los coeficientes de la ecuación que representa la respuesta del analizador se muestra en la ecuación 2.

$$Y = -1.06198 + 20.19353X + 0.15225X^2 \dots\dots 2)$$

En la figura 6.9 se muestra una gráfica comparando las curvas de calibración de ambos laboratorios. Como se puede observar la desviación de las dos curvas de calibración en el punto de origen o cero es nulo, la curva sufre una desviación al aumentar la lectura de salida, pero la diferencia es casi nula por lo que se puede tomar que las lecturas tomadas en ambos analizadores son las mismas.

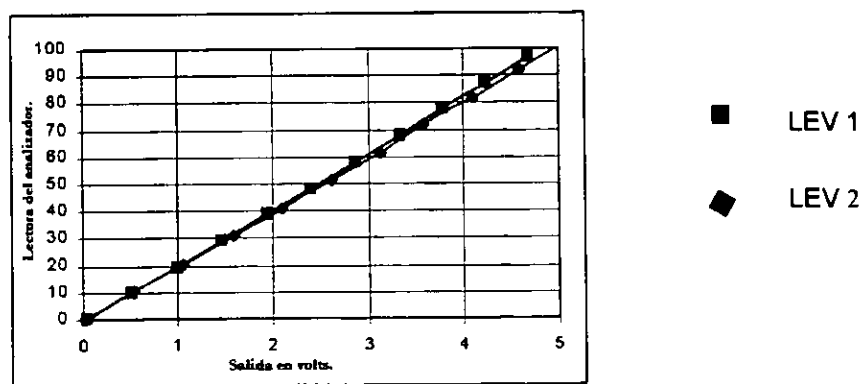


Figura 6.9. Comparación de las curvas de calibración 100 ppm CO.

#### b) Analizador de hidrocarburos.

Los valores de la curva de calibración del analizador de hidrocarburos (HC) del LEV 1, realizada el día 1 de febrero del 2000, se muestran en la tabla 6.10. La calibración se realizó con una mezcla de grado EPA

cuya concentración certificada es 33.2 ppm de propano balance aire y fecha de elaboración 10 de septiembre de 1998.

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
-0.0003	0.0000	0.0330	0.0330
0.4610	10.0000	9.8950	-1.0450
0.9430	19.9000	19.9060	0.0300
1.4330	29.9000	29.8740	-0.0850
1.9400	39.8000	40.0080	0.5220
2.4440	49.8000	49.9300	0.2620
2.9460	59.8000	59.7760	-0.0390
3.4540	69.7000	69.6700	-0.0420
3.9600	79.7000	79.5470	-0.1910
4.4690	89.6000	89.5160	-0.0930
4.9840	99.6000	99.7210	0.1210

Tabla 6.10. Valores de calibración de HC 100ppm, LEV 1.

Los valores de los coeficientes de la ecuación que representa la respuesta del analizador se muestra en la ecuación 3.

$$Y = 0.10037 + 21.49461X - 0.59250X^2 + 0.05810X^3 \dots\dots\dots 3)$$

Los valores de la curva de calibración del analizador de hidrocarburos (HC) de 100 ppm. del LEV 2, realizada el día 7 de febrero del 2000, se muestran en la tabla 611. La calibración se realizo con una mezcla de grado Master cuya concentración certificada es 33 ppm de propano balance aire, con una precisión analítica de +/- 1 % con fecha de elaboración 27 de octubre de 1998.

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
0.009	0.000	0.053	0.053
0.494	9.840	9.804	-0.362
0.981	19.680	19.581	-0.0501
1.468	29.520	29.368	-0.513
1.965	39.360	39.362	.006
2.454	49.200	49.197	-0.012
2.943	59.040	59.037	-0.004
3.433	68.880	68.892	0.018
3.925	78.720	78.766	0.058
4.415	88.560	88.612	0.069
4.903	98.400	98.446	0.047

Tabla 6.11. Valores de calibración de HC 100ppm, LEV 2.

Los valores de los coeficientes de la ecuación que representa la respuesta del analizador se muestra en la ecuación 4.

$$Y = -0.14559 + 20.10486X \dots 4)$$

En la figura 10 se muestra una gráfica comparando las curvas de calibración de ambos laboratorios. Como se puede observar la respuesta del analizador del LEV 1 tiende a una línea recta, sin embargo cabe mencionar que la ecuación de la respuesta debe ser lineal según el principio de operación. Por lo tanto podemos concluir que el desgaste del equipo es considerablemente grande aunque su lectura es buena. El analizador del LEV 2 tiene una respuesta totalmente lineal lo cual garantiza un estado de funcionamiento óptimo. Como se observa en la gráfica comparativa la diferencia de lecturas es prácticamente nula.

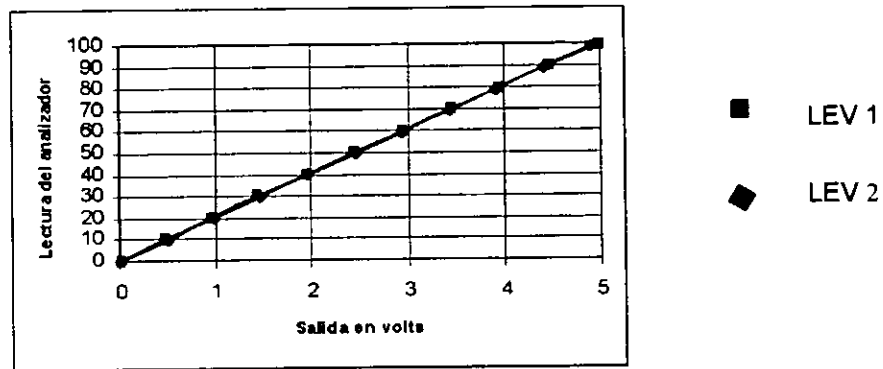


Figura 6.10. Comparación de las curvas de calibración 100 ppm HC.

### c) Analizador de óxidos de nitrógeno.

Los valores de la curva de calibración del analizador de óxidos de nitrógeno (NO) del LEV 1, realizada el día 2 de febrero del 2000, se muestran en la tabla 6.12. La calibración se realizó con una mezcla de grado EPA cuya concentración certificada es 101.2 ppm de óxido de nitrógeno balance nitrógeno y fecha de elaboración 11 de septiembre de 1998.

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
-0.0003	0.0000	0.0330	0.0330
0.4610	10.0000	9.8950	-1.0450
0.9430	19.9000	19.9060	0.0300
1.4330	29.9000	29.8740	-0.0850
1.9400	39.8000	40.0080	0.5220
2.4440	49.8000	49.9300	0.2620
2.9460	59.8000	59.7760	-0.0390
3.4540	69.7000	69.6700	-0.0420
3.9600	79.7000	79.5470	-0.1910
4.4690	89.6000	89.5160	-0.0930
4.9840	99.6000	99.7210	0.1210

Tabla 6.12. Valores de calibración de NO 100ppm, LEV 1

Los valores de los coeficientes de la ecuación que representa la respuesta del analizador se muestra en la ecuación 5.

$$Y = 0.315003 + 20.15122X - 0.02723X^2 \dots\dots\dots 5)$$

Los valores de la curva de calibración del analizador de óxido de nitrógeno del LEV 2, realizada el día 7 de febrero del 2000, se muestran en la tabla 6.13. La calibración se realizó con una mezcla de grado Master cuya concentración certificada es 99.8 ppm de óxido de nitrógeno balance nitrógeno y con fecha de elaboración 5 de noviembre de 1998.

Salida en volts.	Lectura del analizador.	Lectura calculada.	Error.
0.003	0.000	0.201	0.201
0.484	9.980	9.783	-1.972
0.980	19.960	19.686	-1.372
1.478	29.940	29.609	-1.105
1.987	39.920	39.769	-0.377
2.489	49.900	49.765	-0.268
2.992	59.880	59.800	-0.132
3.496	69.860	69.847	-0.018
4.002	79.840	79.941	0.127
4.508	89.820	90.035	0.240
5.013	99.800	100.114	0.315

Tabla 6.13. Valores de calibración de NO 100ppm, LEV 2.

Los valores de los coeficientes de la ecuación que representa la respuesta del analizador se muestra en la ecuación 6.

$$Y = 0.13143 + 19.94155X \dots\dots\dots 6)$$

En la figura 11 se muestra una gráfica comparando las curvas de calibración de ambos laboratorios. Se puede apreciar de la gráfica, que la respuesta del analizador del LEV 1 tiende a una línea recta, sin embargo cabe mencionar que la ecuación de respuesta debe ser totalmente lineal según el principio de operación. Por lo tanto podemos concluir que el desgaste del equipo es considerablemente grande. El analizador del LEV 2 tiene una respuesta totalmente lineal lo cual garantiza un estado de funcionamiento óptimo. Como se observa en la gráfica comparativa la diferencia de lecturas es prácticamente nula.



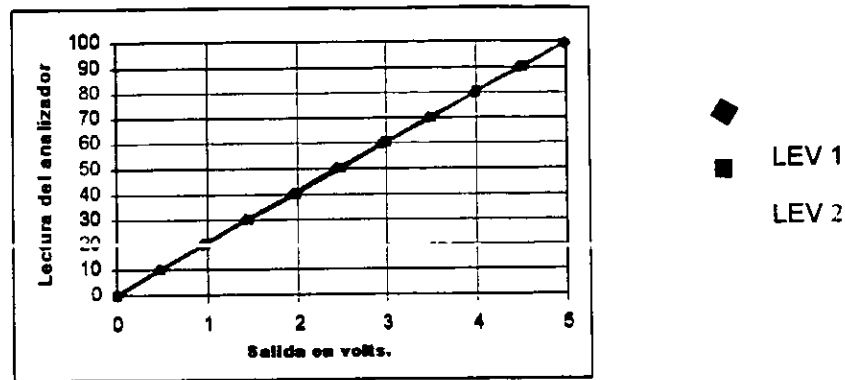


Figura 6.10. Comparación de las curvas de calibración 100 ppm HC.

#### d) Conclusiones de la comparación de los analizadores.

Como se puede ver en la ecuación de respuesta de los analizadores de hidrocarburos y de óxido de nitrógeno del LEV 1 se ha perdido linealidad en los analizadores, posiblemente por el tiempo de uso, aunque las lecturas de calibración indican una respuesta lineal. En el LEV 2 se observa que los analizadores de hidrocarburos y de óxido de nitrógeno tienen una buena linealidad, indicación de un buen funcionamiento. Con respecto a los analizadores de monóxido de carbono tanto las ecuaciones de respuesta de los analizadores así como las lecturas de calibración indican un buen funcionamiento. En general se puede decir que las lecturas de los analizadores son iguales y que no podrían ser un factor para las diferencias de resultados obtenidos entre los laboratorios. Cabe mencionar que se deben de comparar las curvas de calibración de ambos laboratorios en forma mensual y tener los comprobantes de calibración electrónica y calibración del detector por parte del fabricante, los cuales se deben de realizar dos veces al año.

#### 6.6.3 Pruebas de emisiones de escape.

En el punto 6.5 se hizo un análisis de los resultados en las emisiones, considerando las condiciones originales de operación en cada laboratorio. En este punto se realizarán pruebas en el LEV 2 empleando una carga de camino de 7.3 HP. También se trató de igualar las condiciones de operación y de esta forma comparar los resultados. Se podrá pensar que los resultados serán lo más parecidos posibles, pero se deberá de tomar en cuenta las pruebas anteriores. Tales condiciones son:

- a) Se repetirán las pruebas de emisiones en el LEV 2, empleando una carga de camino de 7.3 H.P. y una inercia de 2457 lb. Los resultados obtenidos muestran en la tabla 6.14.

No de prueba	HC gm/km	CO gm/km	NOx gm/km	Presión barométrica (mmHg)	Humedad relativa. (%)	Temperatura. (°C)
154	0.093	0.476	0.099	585.65	49.2	25.4
138	0.092	0.834	0.095	584.25	49.4	27.4
137	0.088	0.673	0.106	584.43	49.0	27.1
136	0.093	1.048	0.091	584.65	48.9	26.9
135	0.092	0.834	0.095	584.25	49.4	27.4
Promedio.	0.091	0.773	0.097	584.62	49.1	26.8

Tabla 6.14. Pruebas con diferentes flujos.

En la tabla 6.15 se muestran los promedios de las pruebas realizadas en el punto 6.5. al igual que las pruebas realizadas en el LEV 2 con una inercia de 2457 lb y una carga de camino de 7.3HP. En la figura 6.11 se muestra la gráfica de comparación de análisis de emisiones en los laboratorios.

No de prueba	HC gm/km	CO gm/km	NOx gm/km	Carga de camino. H.P.	Inercia. lb.
LEV 1	0.088	1.161	0.078	7.3	2000
LEV 2	0.091	0.773	0.097	7.3	2457
LEV 2	0.166	1.454	0.140	7.8	2457

Tabla 6.15. Comparación de promedio de pruebas.

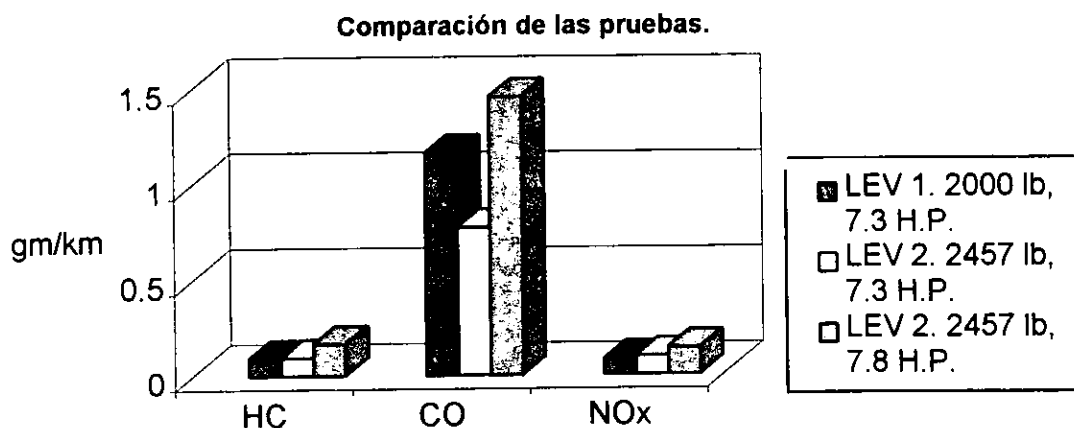


Figura 6.11. Gráfica del promedio de las pruebas.

Como se puede observar en el LEV 2 las emisiones bajan al disminuir el valor de la carga de camino desde un valor de 7.8 a 7.3 HP, el resultado de hidrocarburos bajan en 40%, el resultado de monóxido de carbono disminuye el doble, el resultado de óxido de nitrógeno baja 35 %. El valor que se reduce grandemente en el LEV 2 es el de monóxido de carbono quedando con un valor menor que en el LEV 1, sin embargo, los valores de hidrocarburos y de óxido de nitrógeno siguen siendo un cinco por ciento más altos a comparación de lo obtenido en el LEV 1.

b) Se aplicará en ambos laboratorios una inercia aproximada de 2500 lb y una carga de camino de 7.8HP. Los resultados se muestran en la tabla 6.14.

Prueba N.	Laboratorio	HC gm/km	CO gm/km	NOx gm/km
189	LEV 1	0.187	1.893	0.093
60	LEV 2	0.137	1.474	0.119

Tabla.614. Pruebas con 2500 lb y 7.8H.P.

c) Se aplicará en ambos laboratorios una inercia aproximada de 2000 lb y una carga de camino de 7.3 HP. Los resultados se muestran en la tabla 6.15.

Prueba N.	Laboratorio	HC gm/km	CO gm/km	NOx gm/km
190	LEV 1	0.157	1.988	0.092
138	LEV 2	0.092	0.834	0.095

Tabla.615 Pruebas con 2500 lb y 7.3HP.

En la figura 12 se muestra una gráfica en donde se comparan los resultados obtenidos en los incisos b y c.

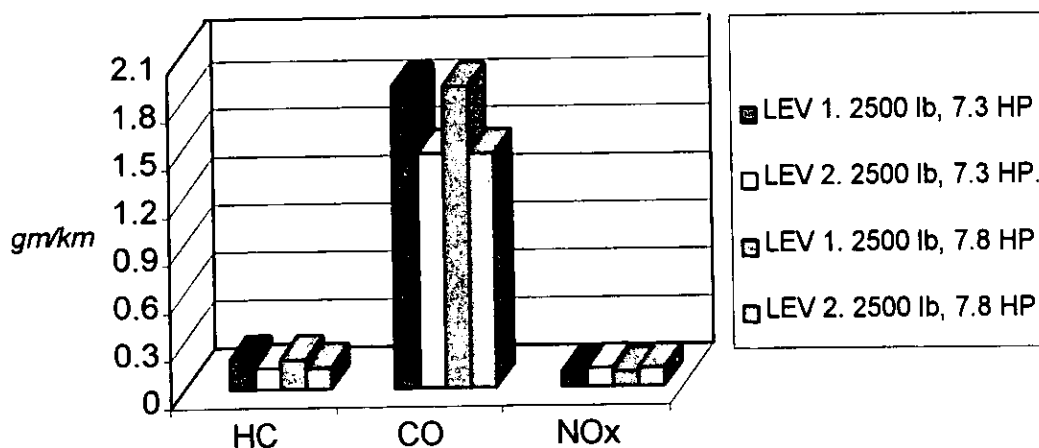


Figura 6.12. Gráfica con diferentes cargas de camino en ambos laboratorios.

Al igualar las condiciones de inercia y de carga de camino se observa que las emisiones de hidrocarburos y de monóxido de carbono son mayores en el LEV 1 en un 35 % a comparación del LEV 2, esto debido a que en el LEV 1 se aplica un mayor valor de inercia en el dinamómetro, esto respalda lo encontrado

en las pruebas en el dinamómetro. Con respecto a los valores de óxidos de nitrógeno no hay mucha diferencia entre los laboratorios.

En estas pruebas de correlación no son muy exactas puesto que no se pudo registrar la temperatura y la humedad en forma continua durante la ejecución de la prueba. con el fin de investigar la influencia de estos dos factores, pues como se puede apreciar en las pruebas realizadas en el punto 6.5 el valor de la humedad es el doble en comparación a las pruebas realizadas en el punto 6.6.3. También por la corta duración de la prueba Hot 505, en la cual el vehículo no tiene un acondicionamiento adecuado no se obtuvo un buen control de las condiciones iniciales del vehículo.

Para realizar una mejor correlación de los laboratorios se recomienda lo siguiente:

- Las pruebas a realizar sean las denominadas como FTP 75, porque en esta prueba el vehículo es acondicionado por medio de un ciclo de manejo un día antes de la ejecución de la prueba, dando con esto unas condiciones iniciales iguales en ambos laboratorios, además de ser una prueba con una duración de tiempo mayor a comparación de la prueba HOT 505.
- Las pruebas se realicen en las mismas semanas alternando los laboratorios, es decir, un día en el LEV 1, al siguiente día en el LEV 2 y así consecutivamente.
- Realizar al menos cuatro pruebas FTP 75 en cada laboratorio con las siguientes condiciones de operación: a) en el LEV 1 una inercia de 2000 lb y una carga de camino de 7.3 HP. Y b) en el LEV 2 una inercia de 2457 lb y una carga de camino de 7.3 HP.
- Realizar al menos dos pruebas FTP 75 en cada laboratorio con la siguiente condición de operación en ambos laboratorios. Aplicar una inercia de 2457 lb o aproximadamente 2500 lb y una carga de camino de 7.3 HP.
- Durante la ejecución de la prueba registrar en forma continua la temperatura y la humedad por medio de un hidrotérmetro.
- Comparar las curvas de calibración de los analizadores en todos los rangos empleados, utilizando las mismas mezclas de calibración. El grado sugerido es el protocolo EPA.
- De ser posible, una solo chofer sea el encargado de manejar el vehículo de pruebas, pues se ha encontrado que existe una variación significativa en los resultados de las pruebas cuando diferentes personas manejan, esto es debido al estilo y experiencia de cada chofer.

## Conclusiones.

La contaminación del aire es uno de los mayores problemas que se tratan de resolver en las grandes ciudades, entre ellas se encuentra la Ciudad de México, que tiene como características una ubicación geográfica con una gran altitud de 2500 metros sobre el nivel del mar y se encuentra en un valle que evita que se dispersen los contaminantes. Además de tener un gran parque vehicular compuesto por:

- Vehículos de modelos viejos (anteriores a 1988) cuyas características son: tener un sistema carburado, en el cual existe una gran cantidad de emisiones evaporativas, no contar con sistemas anticontaminantes tales como el convertidor catalítico, y tener unas condiciones mecánicas deterioradas.
- Vehículos modernos, (posteriores a 1988) cuyas características son inyección de combustible, lo cual disminuye las emisiones evaporativas y economiza combustible. Sistemas electrónicos de encendido y control de emisiones y convertidor catalítico además de ser más aerodinámicos.

En cada país se han establecido políticas en cuanto a los niveles de contaminantes emitidos por un vehículo automotor. En la actualidad la industria automotriz realiza investigaciones y diseños en dispositivos anticontaminantes para implementarlos en los nuevos modelos con la finalidad de que puedan pasar las normas en emisiones.

Las pruebas de emisiones se realizan en un laboratorio de emisiones vehiculares. La importancia de la exactitud de los resultados obtenidos de las pruebas es muy importante porque puede ser crucial para la certificación de dispositivos tales como los convertidores catalíticos hechos por algún fabricante o para permitir la entrada al mercado nacional a un nuevo modelo, la importancia aumenta cuando son modelos importados.

Las pruebas para un mismo vehículo se realizan en diferentes laboratorios de emisiones como por ejemplo el laboratorio de Ford ubicado en Cuautitlan, Estado de México y el laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo, pero los resultados obtenidos pueden variar, los diferentes factores pueden ser el estado de operación de los equipos, principios de operación, condiciones ambientales como lo son la temperatura, la humedad y la presión barométrica. De aquí la importancia de contar con una guía para conocer los equipos empleados en una prueba de emisiones.

Se puede resaltar la importancia de contar con los procedimientos y normas lo más actualizadas posibles, donde se enuncien los pasos para la operación y los calibración de los equipos, teniendo en cuenta que la marca y modelo de los mismos.

Con respecto a los resultados de la correlación se ha encontrado que en el laboratorio de emisiones vehiculares 1, la falta de actualización en los procedimientos y en los valores denominados de carga de camino y de inercia que se aplican en los vehículos, además de la falta de mantenimiento por parte del fabricante del dinamómetro. Con respecto a los equipos tales como bancos de analizadores, analizadores, y muestreador a volumen constante, tienen una buena correspondencia entre los resultados.

Para la realizar una correlación entre laboratorios es fundamental contar con la mayor cantidad de información conserniente a los equipos y procedimientos de pruebas, conocer y tener experiencia con los equipos empleados, tener en consideración todos los factores tales como los ambientales o humanos que influyen el los resultados de las pruebas, así como contar con algún método alternativo para confirmar los resultados obtenidos, como se hizo con la prueba de Cost Down, donde se confirmaron los resultados con la prueba de vacío.

# ANEXO A.

## MEZCLAS ESPECIALES.

**Especificaciones de las mezclas empleados en los analizadores según el Código Federal de Regulaciones.**

### **86.308-79 Especificaciones para las mezclas.**

- 1) Las mezclas para calibración de Span en los analizadores de monóxido de carbono (CO), óxido de nitrógeno (NO) y bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) deberán de contener nitrógeno grado cero como diluyente, además de que el gas para calibrar zero deberá ser nitrógeno grado cero.
- 2) Las mezclas de calibración diaria de span para el analizador de hidrocarburos deberán ser propano diluido en aire y para calibrar zero se utilizará aire grado cero.
- 3) Las mezclas de calibración o span para el analizador de óxido de nitrógeno (NO) podrán ser llamados óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) con una máxima concentración de NO<sub>2</sub> de 5% del valor nominal donde se empleará nitrógeno como diluyente.
- 4) Las mezclas para la calibración de zero en los analizadores de hidrocarburos será nitrógeno cuando se analicen muestras de Diesel.
- 5) Las mezclas para calibrar a zero en el analizador de monóxido de carbono (CO), óxido de nitrógeno (NO) y bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) podrá ser aire grado cero o aire sintético cuando se analicen muestras de Diesel.
- 6) La tolerancia de la concentración de impurezas para las mezclas grado zero (nitrógeno y aire) son: No exceder de 2 ppm de hidrocarburos, 10 ppm de CO, 400 ppm de CO<sub>2</sub>, 1 ppm de NO y 2 ppm de agua o de humedad.
- 7) El aire grado zero incluye al aire artificial de una mezcla de nitrógeno y oxígeno en concentración entre 18 y 21 % mol.

#### **b) Mezcla de calibración.**

Los valores para el gas de calibración son derivados de la NBS "Standard Reference Materials" (Materiales de Referencia Estándar). La incertidumbre de los valores de calibración asignados a la mezcla no deben de exceder de 2% del valor asignado. La incertidumbre es definida como la suma de los errores de precisión y vías de error.

La precisión y las vías de error aplican a ambos, al equipo y a los procedimientos de derivación.

#### **c) Mezcla Span ( Mezcla para la calibración diaria o de trabajo).**

Los valores de la mezcla span son derivados del NBS. La incertidumbre de los valores de calibración asignados al gas de no deben de exceder de 3.0% del valor asignado. La incertidumbre es definida como la suma de los errores de precisión y las vías de error.

La precisión y las vías de error aplican a ambos, al equipo y a los procedimientos de derivación.

**d) Combustible para el analizador de hidrocarburos.**

- 1) El combustible para el analizador de hidrocarburos deberá contener una concentración de 40 % de Hidrógeno con un balance de 60% de Helio o Nitrógeno con una exactitud de +/-2%. La mezcla debe de contener menos de 2 ppm de hidrocarburos.
- 2) Combustible puro de Hidrógeno alternado. Algunos HFID son designados para operar sobre Hidrógeno puro. Generalmente un analizador con un detector de ionización de flama caliente (HFID) es incompatible con una buena respuesta relativa a los hidrocarburos.

El aire que circula en un quemador de un analizador de hidrocarburos debe tener una concentración de oxígeno dentro de 1 mol para evitar interferencias causadas por la presencia de oxígeno.

Cabe destacar que las compañías que elaboran mezclas de mezclas especiales tales como Praxair, Infra, AGA y Messer venden productos con diferentes exactitudes, por ejemplo la mezcla con la más alta exactitud la cual es empleada para la calibración de los analizadores es denominada como Protocolo EPA, las mezclas utilizadas para la calibración de span (o mezclas de trabajo) son denominadas como Primario Estandar y Master Gas. Las tolerancias de preparación de las mezclas son mostradas en la tabla A1.

Denominación.	Tolerancia de preparación.	Tipo de uso.
Protocolo EPA.	+/- 2%	Calibración.
Master Gas.	+/- 5%	Calibración o trabajo
Primario Estándar.	+/- 10%	Trabajo.

Tabla A1. Tipo de gas y tolerancia de preparación.

Los mezclas de Protocolo EPA y las mezclas de oxido de nitrógeno deben de estar envasados en cilindros de aluminio para garantizar que la exactitud de la mezcla se mantenga el mayor tiempo posible y para prevenir la corrosión de los cilindros respectivamente. Utilizando cilindros de aluminio se puede garantizar la exactitud de la mezcla por un periodo de dos años mientras que utilizando un cilindro de acero al carbón no se puede garantizar la exactitud de la mezcla por un periodo mayor a seis meses.

A continuación de muestra unos certificados de calidad de las mezclas correspondientes a monóxido de carbono, óxido de nitrógeno y propano, donde se puede ver la concentración de la mezcla, protocolo, fecha de elaboración, fecha de caducidad, exactitud analítica, método analítico empleado, número de identificación del cilindro y su capacidad en metros cúbicos para los grados Protocolo EPA, Master Gas y Primario Estándar.





Praxair Mexico, S.A. de C.V.  
Autopista Mex Qro. Km. 32.5  
54900 Tultitlan, Edo. de Mexico  
Tel. 800 4000 872 4562  
91 300 975 15

## CERTIFICADO DE ANALISIS GASES ESPECIALES PROTOCOLO E.P.A.

**CLIENTE:** INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO    **FECHA:** SEPTIEMBRE 17, 1998  
**ATENCION:**    **No. DE CONTROL:** 35434  
**DIRECCION DE ENTREGA:**    **PLANTA LLENADORA:** Sto. Domingo  
**ORDEN DE COMPRA:**    **CODIGO:** MX-204-98\*1

**INFORMACION ANALITICA**

Se certifica que la mezcla cumple o excede las especificaciones mínimas del protocolo 1, procedimiento # G2, de la EPA revisado en Septiembre de 1997.

No. de cilindro	CC74870	Fecha de certificación:	10 SEPT-98	Fecha de caducidad:	10 SEPT 2001
Presión del cilindro	2000 PSIG				
Tipo de Cilindro	ALS				
Volumen	4.05 M <sup>3</sup> a 21°C, 1 ATM.				
Conexión	CGA-350				

**CILINDRO ANALIZADO**

<u>COMPONENTES</u>	<u>CONCENTRACION CERTIFICADA</u>	<u>PRECISION ANALITICA</u>
MONOXIDO DE CARBONO	496 ppm mol	+/- 1 % Trazable a NIST
NITROGENO	Balance	

**ESTANDAR DE REFERENCIA**

Tipo	Fecha de Caducidad	No. de cilindro	Concentración
NTRM-4120	21 JULIO-99	CC64951	CO 249.4 ppm mol / N <sub>2</sub>

**INSTRUMENTACION**

Instrumento-Modelo/No. Serie	Ultima fecha de Calibración	Principio analítico
ANALIZADOR HORIBAI /VIA-510/851287013	10-SEPT-98	Infrarojo No Dispersivo

**LECTURAS EN EL ANALIZADOR** (C = Gas cero    R = Gas de referencia    P = Gas de análisis    r = Coeficiente de correlación)

Componentes	Primer análisis			Segundo análisis			Curva de calibración	
	Fecha: 28-Agosto-98    Unid. de respuesta: volta			Fecha: 10-Sept-98    Unid. de respuesta: volta			Concentración = A + Bx + Cx <sup>2</sup> + Dx <sup>3</sup> + Ex <sup>4</sup>	
CO	C1 = 0.000	R1 = 5.0786	P1 = 9.9864	C1 = 0.000	R1 = 2.5223	P1 = 5.0213	r = 0.999999	
	C2 = 0.000	R2 = 5.0789	P2 = 9.9869	C2 = 0.000	R2 = 2.5236	P2 = 5.0215	Constantes:	A = 0.1077
	C3 = 0.000	R3 = 5.0797	P3 = 9.9868	C3 = 0.000	R3 = 2.5227	P3 = 5.0214	B = 0.0197	C =
	Concentración promedio: 496 ppm mol			Concentración promedio: 497 ppm mol			D =	E =

**NO SE USE ESTE CILINDRO CUANDO LA PRESIÓN SEA INFERIOR A 150 PSIG.**

**APROBADO POR**

Ing. Mariño Ojeda L.  
 Químico Analista.

**IMPORTANTE**

La información aquí contenida ha sido preparada por personal experto de Praxair México a manera de orientación hacia el usuario. Las Técnicas analíticas sugeridas han demostrado una alta confiabilidad en sus resultados, sin embargo la responsabilidad del uso que se le de a esta información estará bajo la responsabilidad exclusiva del usuario.  
QR-42-100



Planta Certificada ISO 9002

## CERTIFICADO DE ANALISIS GASES ESPECIALES

**CLIENTE:** INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
**ATENCION:**  
**DIRECCION DE ENTREGA:**

**FECHA:** ENERO 29, 1998  
**No. DE CONTROL:** 28570  
**PLANTA LLENADORA:**  
Sto. Domingo

**ORDEN DE COMPRA:**

**CODIGO:** MX-020-98\*1

La mezcla solicitada bajo el pedido referido ha sido analizada en nuestro Laboratorio de Control de Calidad, certificando la siguiente composición:

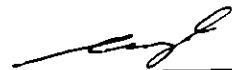
COMPONENTE	CONCENTRACION REQUERIDA	CONCENTRACION CERTIFICADA
Monóxido de Carbono Nitrógeno	100 ppm mol Balance	101 ppm mol Balance

METODO DE LLENADO	PRECISION ANALITICA	FECHA DE CADUCIDAD
GRAVIMETRICO	± 2 %	ENERO 29, 2001

MEZCLA GRADO:	No. DE CILINDRO:	No. LOTE
WORKING STD	CC78540	L-801207

**TIPO DE CILINDRO:** "ALS"  
**PRESION:** 2000 psig.  
**VOLUMEN:** 4.05 M<sup>3</sup> a 21 °C, 1 ATM.  
**CONEXION:** CGA-350

**APROBADO POR**

  
Ing. Miguel Ortiz V.  
Químico Analista

**IMPORTANTE**  
La información aquí contenida ha sido preparada por personal experto de Praxair México a manera de orientación hacia el usuario. Las Técnicas analíticas sugeridas han demostrado una alta confiabilidad en sus resultados, sin embargo la responsabilidad del uso que se le de a esta información estará bajo la responsabilidad exclusiva del usuario.  
Q/R-12-10/2



Planta Certificada ISO 9002



Praxair México, S.A. de C.V.  
 Autopista Mex Oro Km 32.5  
 54900 Euforias, Edo de México  
 Tels: 899 3000 - 872 4562  
 91 800 975 15

## CERTIFICADO DE ANALISIS GASES ESPECIALES

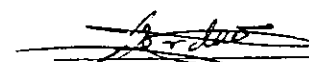
<b>CLIENTE:</b> INST. MEXICANO DEL PETROLEO <b>ATENCION:</b> <b>DIRECCION DE ENTREGA:</b>	<b>FECHA:</b> JUNIO 10, 1997 <b>No. DE CONTROL:</b> 22708 <b>PLANTA LLENADORA:</b> Santo Domingo
<b>ORDEN DE COMPRA:</b>	<b>CODIGO:</b> MX-107-97**2

La mezcla solicitada bajo el pedido referido ha sido analizada en nuestro Laboratorio de Control de Calidad, certificando la siguiente composición:

COMPONENTE	CONCENTRACION REQUERIDA	CONCENTRACION CERTIFICADA
Monóxido de Carbono	100 ppm	102 ppm mol
Nitrógeno	Balance	Balance
<b>METODO DE LLENADO:</b>	<b>PRECISION ANALITICA</b>	<b>FECHA DE CADUCIDAD</b>
GRAVIMETRICO	± 1%	JUNIO 10, 2000
<b>MEZCLA GRADO:</b>	<b>No. DE CILINDRO:</b>	<b>No. LOTE :</b>
MASTER GAS	CC73621	L-706011

**TIPO DE CILINDRO:** "ALS"  
**PRESION:** 1660 psig.  
**VOLUMEN:** 3.39 M<sup>3</sup> a 21 °C. 1 ATM  
**CONEXION:** CGA-350

**APROBADO POR**

  
 Quim. J. Trinidad Garduño  
 Químico Analista

**IMPORTANTE**  
 La información aquí contenida ha sido preparada por personal experto de Praxair México a manera de orientación hacia el usuario. Las Técnicas analíticas sugeridas han demostrado una alta confiabilidad en sus resultados, sin embargo la responsabilidad del uso que se le de a esta información estará bajo la responsabilidad exclusiva del usuario.  
 Q/R-12-10/2



Planta Certificada ISO 9002

## **ANEXO B.**

### **ANALIZADORES.**

#### **Especificaciones de los analizadores según el Código Federal de Regulaciones.**

##### **86.315-79 especificaciones de los analizadores.**

- a) Tiempo de respuesta del analizador. El analizador debe de responder a una medida de cambio instantánea en la salida con una respuesta igual al 95% de este cambio de medida en 3 segundos o menos en todos los rangos usados. El cambio de medida deberá ser más pequeño que el 60 % en el trazo de desviación del total de la escala. En el analizador de NOx por el uso de trampas para el vapor de agua provoca que el tiempo de respuesta se incremente debido a la necesidad de bombeo no incluido en el tiempo de respuesta del analizador.
- b) Precisión. La precisión del analizador debe ser del +/- 1 % de la concentración de toda la escala para cada rango usado arriba de 155 ppm, o +/- 2% para cada rango usado debajo de 155 ppm. La precisión es definida como 2.5 veces la desviación de 10 respuestas repetitivas para dar una calibración.
- c) Ruido. La respuesta del analizador de pico a pico de la señal eléctrica para zero y calibración o span después de un periodo de 10 segundos no debe exceder de 2% del trazo de deflexión en toda la escala en el rango utilizado.
- d) Desviación de zero. La desviación de la respuesta con respecto a zero del analizador en un periodo de una hora debe ser menor a 2% del trazo de deflexión en toda la escala en el rango más pequeño usado. La respuesta zero esta definida como la medida de respuesta incluyendo ruido para un gas zero durante un intervalo de tiempo de 30 segundos.
- e) Desviación de Span. La desviación de la respuesta con respecto a span del analizador en un periodo de una hora deberá ser menor a 2% del trazo de deflexión en toda la escala en el rango más pequeño usado. El span esta definido como la diferencia entre la respuesta span (o nivel de referencia) y la respuesta zero. La respuesta span esta definida como la medida de respuesta incluyendo ruido para un gas span durante un intervalo de tiempo de 30 segundos.

##### **86.316-79 especificaciones de los analizadores de CO y CO<sub>2</sub>.**

- a) Las mediciones de Monóxido de carbono y bióxido de carbono han de ser hechas con un analizador infrarrojo no dispersivo.
- b) El uso de circuitos no lineales es permitido.

- c) El mínimo rechazo de agua (máxima interferencia de CO<sub>2</sub>)
- 1) Para el analizador de CO, 1000:1
- 2) Para el analizador de CO<sub>2</sub>, 100:1

**86.317-79 Especificación para el analizador de hidrocarburos.**

- a) Las mediciones de hidrocarburos se realizarán con un analizador con detector de ionización de flama caliente (HFID).
- b) Opción. Un analizador con detector de ionización de flama no caliente (FID) que mida las emisiones de hidrocarburos en una muestra libre de humedad puede ser empleado.
- c) El analizador está fijado a una temperatura constante, este podrá mantener con una variación de temperatura de 2° C.
- d) El porcentaje de interferencia causada por oxígeno no debe ser más grande de 3%.
- e) En el quemador debe existir una premezcla de aire y muestra.

**86.318-79 Especificaciones para el analizador de óxidos de nitrógeno.**

- a) La medición de óxidos de nitrógeno se realizará con el método de quimiluminiscencia.
- 1) La muestra de NO<sub>x</sub> debe ser calentada por un sistema térmico antes de pasar ya sea a la cámara de reacción o a la cámara de conversión.
- 2) Es necesario el empleo de un sistema de alto vacío y un sistema de capilares.
- 3) La eficiencia de la cámara de conversión no debe ser menor al 90%.
- 4) Las mezclas que causan interferencia como por ejemplo el bióxido de carbono deben ser menor a 3% del total de la muestra.

# ANEXO C.

## CURVA DE CALIBRACIÓN.

Antes de iniciar el uso de los analizadores es necesario primero realizar una calibración para cada rango de operación, además de que se requiere hacer calibraciones en forma periódica por los cambios debidos al uso. Para efectuar una calibración formal se sugieren los puntos siguientes:

- Seleccione dos límites de tolerancia de error para la calibración.
- Seleccionar uno o más analizadores para ser calibrados y utilizar un divisor de mezclas para aplicar muestras de gas de calibración.
- Concentraciones en flujos de diez controlados en su precisión de gas de calibración a través de cada analizador, para cada rango y anote el voltaje de salida para cada muestra de calibración.
- Realice un ajuste de la curva de calibración y seleccione una ecuación polinomial que sea la que mejor se aproxime a la relación concentración/voltaje medidos.
- Guarde los coeficientes de la ecuación polinomial para un futuro uso.

### **Colección de datos de calibración.**

Un gas de dilución se mezcla con una concentración de gas de calibración para producir un gas de calibración con precisión controlada la cual es conducida a través del analizador. Un dispositivo llamado divisor de mezclas manual o automático es utilizado la producir la adecuada dilución de mezclas que son proporcionados al analizador y en específico al rango calibrado. El divisor de mezclas realiza una serie de concentraciones desde el 0% hasta al 100% de gas de calibración en incrementos de 10%, donde se anotan los voltajes o lecturas de cada porcentaje de dilución.

La concentración y el voltaje son trazados en una gráfica para ilustrar la relación entre la concentración de la mezcla y la salida de voltaje del analizador.

### **Teoría de ajuste de la curva de calibración.**

Dependiendo de las características del analizador y de la selección del rango, el trazo resultante podría ser lineal o no lineal. El trazo representa la llamada curva característica del analizador, la es descrita por una función matemática. En general el trazo de la concentración contra el voltaje de salida tiende a ser lineal para los analizadores de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno pero menos lineal para los analizadores de monóxido de carbono y de bióxido de carbono en rangos mayores de 200 ppm. Algunos analizadores exponen una respuesta lineal en rangos de concentración baja y dan menor linealidad en rangos más grandes como por ejemplo el analizador infrarrojo no dispersivo.

Cuando una prueba de calibración se realiza con el analizador, es improbable que la concentración de un gas expuesto en una muestra corresponda exactamente a cada uno de los puntos de calibración. Se hace

necesario el cálculo de la ecuación para saber cuantos puntos caen o se aproximan a la curva de calibración. Para un analizador altamente lineal se puede emplear el método de la regresión lineal o el de mínimos cuadrados. Pero para ajustar una curva no lineal se emplea la herramienta estadística denominada como regresión lineal múltiple, la cual consiste en resolver una matriz con los valores de los puntos obtenidos durante la prueba para obtener una ecuación que caracteriza al analizador. La máxima potencia de la ecuación ajustada dependerá de la precisión (número de puntos fuera de la curva) que se dese, así que puede haber ecuaciones de segundo, tercero o cuarto grado.

# GLOSARIO.

**Absorción.** Fenómeno en el cual las moléculas captan energía de una fuente luminosa de cierta frecuencia e intensidad.

**Catalizador.** Cuerpo que provoca acción sobre la composición de otros sin sufrir ellos mismos modificación. Por lo regular aceleran algún proceso químico.

**CFR.** Código Federal de Regulaciones de los Estados Unidos de Norte América.

**Constante de tiempo.**

**Cuantitativo.** Cantidad de alguna cosa.

**Deflexión.**

**Densidad.** Relación entre el peso de un cuerpo y el de igual volumen que ocupa.

**Dispersión.** Descomposición de un haz luminoso en sus diferentes radiaciones.

**Error.** Desviación a partir del valor real de la variable medida.

**Escala.** Graduación de un instrumento. También se puede definir como las líneas de divisorias en un número de partes iguales, en porción con las unidades de medida.

**Espectro.** Análisis de las longitudes de onda de una fuente luminosa. Las fuentes luminosas producen diferentes longitudes de onda de luz y, por lo tanto, dan origen a espectros distintos.

**Exactitud.** Aproximación con la cual la lectura de un instrumento se acerca al valor de la variable medida.

**Flujo.** Cantidad de fluido (agua o gas) que fluye a través de una tubería .

**Fotón.**

**Frecuencia.** Número de ondas emitidas por un centro emisor en un segundo. Se mide en ciclos por segundo, su unidad es el Hertz (Hz).

**FTP.** Procedimiento Federal de Pruebas.

**GNC.** Gas Natural Comprimido.

**Instrumento.** Dispositivo empleado para determinar el valor o magnitud de una variable.

**Interferencia.** Fenómeno físico que resulta de la superposición de dos o más movimientos ondulatorios de la misma frecuencia y amplitud.

**Longitud de onda.** Distancia entre dos puntos similares de dos ondas consecutivas cualesquiera, y se representa por la letra griega

**Medición.** Determinación de una cantidad comparándola con una unidad de referencia.

**Modulación.**

**Mol.** Peso molecular de una substancia en gramos.

**Molécula.** La parte más pequeña que puede existir de un cuerpo en estado libre.

**Monocromático.** Radiación compuesta de vibraciones de la misma frecuencia.

**Motor Síncrono.** Motor de corriente alterna cuya característica es tener una velocidad constante dependiendo de la frecuencia del voltaje aplicado.



**Ppm.** Partes por millón. Unidad empleada en los gases o mezclas de calibración o de trabajo para los analizadores. Por ejemplo, cuando se habla de una mezcla de monóxido de carbono de 10 ppm balance nitrógeno, se da a entender que existen diez moléculas de monóxido de carbono por un millón de moléculas de nitrógeno.

**Precisión.** Medida de reproducibilidad de las mediciones, esto es, dado el valor fijo de una variable, la presión es una medida del grado con el cual las mediciones sucesivas difieren una de otras.

**Radiación.** Elemento de una onda luminosa o electromagnética.

**Respuesta relativa.**

**SAE.** Society of Automobile Engineers (Sociedad de Ingenieros Automotor).

**Sensibilidad.** Relación de la señal de salida o respuesta del instrumento respecto al cambio de la entrada o variable medida.

**Sensor.** También llamado transductor, es un dispositivo que convierte alguna variable física en una señal eléctrica. Por ejemplo un sensor de presión.

**Span.** Nivel de referencia para una medición con respecto al valor real.

**Velocidad de respuesta.** Tempo en que tarda el instrumento desde el momento de la entrada de la señal medida hasta la salida o lectura.

**Viscosidad.** Propiedad que tiene un fluido de resistir a un movimiento interno. Esta propiedad se origina por el rozamiento de unas partículas con otras, cuando un fluido (gas o líquido) circula por una tubería. La viscosidad depende de la temperatura, si aumenta la temperatura la viscosidad disminuye y viceversa.

**Zero.** Nivel de referencia cero.

# Bibliografía.

- 1.-**Noel de Nevers.**  
Ingeniería de control de la contaminación del aire.  
Editorial McGraw Hill.  
Primera edición en Español. (1997)  
Impreso en México.
- 2.-**Isac Schifter**  
Usos y abusos de las gasolinas.  
Editorial Fondo de Cultura Económica.  
Primera edición (1998).  
Impreso en México.
- 3.-**José Luis Vega.**  
En marcha!  
Editorial Selecciones del Reader's Digest.  
Cuarta edición. (1985)  
Impreso en México.
- 4.- [www.txinfinet.com/mader/ecotravel/mexico/ecologia/97](http://www.txinfinet.com/mader/ecotravel/mexico/ecologia/97)
- 5.- **Walter J. Moore**  
Fisicoquímica.  
Editorial Prentice Hall  
Primera Edición (Mayo 1986)  
Impreso en México.
- 6.- **Farrington Daniels y Robert A. Alberty**  
Fisicoquímica.  
Editorial C.E.C.S.A.  
Cuarta Edición (1984).  
Impreso en México
- 7.- **Harvey E. White.**  
Física.  
Editorial Unión tipográfica Editorial Hispano Americana.  
Sexta edición (1978).  
Impreso en España.
- 8.- **J. P. Holman.**  
Métodos experimentales para ingenieros.  
Editorial McGraw- Hill.  
Tercera edición (1982).  
Impreso en México.
- 9.- **William D. Cooper.**  
Instrumentación electrónica moderna y técnicas de medición.  
Editorial Prentice Hall.  
Primera edición (1991).  
Impreso en México.
- 10.- **Office of the Federal Register National Archives and Records Administration.**  
Code of federal Regulations 40, Parts 86 to 99.  
Fecha julio 1 de 1991.  
Impreso en Estados Unidos de America.

- 11.-**Edward A. McClatchine**  
Gas Analyzer.  
United states Patent, No 4013260
  
- 12.- **Howard, Charles P.**  
Chemiluminescent gas analyzer for measuring the oxides of nitrogen.  
United States Patent, No 4657744.  
Fecha Abril 14 de 1987.
  
- 13.- **Irving G. Buriugh.**  
Gas analyzer and gas analyzing method.  
United States Patent, No 4200791.
  
- 14.- **SAE**  
Instrumentation and techniques for exhaust gas emission measurement.  
Año de edición: 1992.
  
- 15.- **Horiba Instrumens.**  
Instruction Manual. AIA – 210/220 "Infrered Analyzer".  
United States 1995.
  
16. **Horiba Instrumens.**  
Instruction Manual CLA-220 "Chemiluminescent Analyzer".  
United States 1995.
  
- 17.- **Horiba Instrumens.**  
Instruction Manual. FIA-220 "Flame Ionization Analyzer".  
United States 1995.
  
- 18.- **Horiba Instrumens.**  
Instruction Manual "Nox Generator".  
United States 1995.
  
- 19.- **Horiba Instrumens.**  
Operation Manual For Horiba Analytical Bench.  
United States 1997.
  
- 20.- **Horiba Instrumens.**  
Instruction Manual FIA - 23 "Chemilunescent Analizer".  
United States 1987.
  
- 21.- [www.epa.gov/epahome/rules.html](http://www.epa.gov/epahome/rules.html)