



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA**

**POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**Análisis de Emisiones Vehiculares por  
Espectroscopía FTIR**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(Ciencias Atmosféricas)**

**P R E S E N T A**

**FAUSTINO MARTÍN REYES VILLEGAS**

**Tutor: DR. MICHEL GRUTTER DE LA MORA**

**MÉXICO, D.F.**

**2007**



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.

## **AGRADECIMIENTOS**

### **Al Instituto Mexicano del Petróleo por la licencia y la beca para poder realizar mis estudios de doctorado.**

A mi asesor interno en el Instituto Mexicano del Petróleo Dr. Isaac Schifter Secora.

A: Dra. María del Carmen González Macías  
Biol. Víctor Manuel García Vázquez.

Por su apoyo para realizar mis estudios de doctorado.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM

A mi tutor Dr. Michel Grutter de la Mora.

A: Dr. Aron Jazcilevich Diamant  
Dr. Luis Gerardo Ruíz Suárez.

Por su apoyo y orientación durante el desarrollo del trabajo de investigación.

Al Laboratorio de Control de Emisiones de la Facultad de Ingeniería de la UNAM por prestar sus instalaciones para realizar la parte experimental de mi trabajo de investigación, en especial al Dr. Rogelio González Oropeza

A mis revisores Dr. Rodolfo Sosa Echeverría, Dra. Luz Mireya Moya Núñez, por sus comentarios y orientación.

Al apoyo económico de los proyectos: UNAM-DGAPA (PAPITT): IN101002  
CONACYT SEMARNAT C01-082277 A1

Al proyecto MIRAGE del National Center for Atmospheric Research (NCAR) por su apoyo para presentar este trabajo de investigación en el Simposium Internacional TAP-2004 en Boulder Colorado EUA.

Al Dr. Mario Molina y a la Dra. Luisa Molina por su apoyo para presentar este trabajo en el 2004 AGU Fall Meeting en San Francisco California EUA.

Al Programa de Investigación en Matemáticas Aplicadas y Computación (PIMAYC) en especial al Dr. Jorge Xicotencalt Velasco Hernández y al proyecto D.00372 Sistema de Administración Integral de Información Ambiental (SAIIA), a la Dirección de Medio Ambiente y Seguridad del IMP, por su apoyo y otorgamiento de facilidades para obtener el grado.

A mis compañeros en el CCA: Ángeles Benítez M., Yazmín Jarquín J., Edgar Flores J.,  
Andrés Hernández S., Frank Cabrera V.

A Roberto Basaldud C., por su apoyo para instrumentar el Sistema de Adquisición de Datos para la medición de flujo.

A mis compañeros en el IMP: Ecol. Jacqueline Salazar M. de O., Lic. T. Humberto L. G., M. en C. Samuel Valdés, Lic. Fernando Real G., Téc. David González S.

A la M. en C. Virginia R. Mora P. por su apoyo en el análisis estadístico.

*Con todo mi amor y cariño para*

*Vero, Gaby, Martín y Verito*



*Dedicatorias*

*A mis padres Zenón Reyes e Irma Villegas.*

*Por su apoyo incondicional y su amor infinito.*

*A mis hermanos Luis, Jesús, Lina, Rossi y Ernesto.*

*A mis sobrinos Samantha, Luis Alberto y Karol.*

*A Mi esposa Vero y mis hijos Gaby, Martín y Verito.*

*Por su apoyo, comprensión y compañía.*

*A mis amigos y familiares.*

*Por su amistad.*

*Lo que he visto a lo largo de mi carrera a menudo, me ha hecho pensar, en las altas montañas de mi aldea....En mi sencilla y feliz niñez y en los altos ideales que mis padres me inculcaron.*

*Quién vive en las montañas siempre será un chico montañés de corazón, y no cambiará.*

*Las montañas de mi aldea influyeron en toda mi visión de la vida. Me hicieron sentir asombro y humildad....Quién vive en las montañas no puede dejar de compararlo todo con ellas....Y ellas hacen que todo -El dinero, la política y la fama - parezca insignificante.*

*Esas montañas me dieron riqueza, una fuerza interior y una independencia que nadie puede arrebatar-me.*

*Faustino Martín Reyes Villegas*



---

	Página
Resumen	1
1. Introducción	7
a. Motivación	11
b. Meta y Objetivos	14
i. Meta	14
ii. Objetivos	14
2. Antecedentes	16
a. Aspectos de la química atmosférica	16
i. Contaminantes primarios	16
ii. Contaminantes secundarios	20
<u>a.</u> Contaminación fotoquímica	21
<u>b.</u> Formación del ozono troposférico	21
<u>c.</u> Partículas secundarias y lluvia ácida	24
b. Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM)	26
i. Parque vehicular	26
ii. Estadísticas	27
iii. Programas de control de emisiones	30
3. Emisiones Vehiculares	32
a. Origen de las emisiones vehiculares por el escape	32
b. Principales compuestos en las emisiones vehiculares	34
c. Compuestos de reciente importancia en las emisiones vehiculares	36
4. Plataformas de prueba	38
a. Mediciones sobre vialidades	38
i. Mediciones a bordo	38
ii. Mediciones mediante sensor remoto	39
b. Mediciones en dinamómetro	44
i. Tipos de dinamómetros	47
ii. Dinamómetro de la UNAM	47
iii. Ciclos de manejo	48
<u>a.</u> Ciclos de manejo en el Mundo	50
<u>b.</u> Ciclos de manejo en México	54
c. Mediciones en persecución	56



---

	Página
5. Métodos analíticos	58
a. Métodos convencionales de análisis	58
i. Sistema de toma de muestra a volumen constante (CVS)	58
ii. Análisis de óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> )	61
iii. Análisis de monóxido y bióxido de carbono (CO y CO <sub>2</sub> )	62
iv. Análisis de oxígeno (O <sub>2</sub> )	63
v. Análisis de hidrocarburos totales (THC)	64
vi. Análisis de hidrocarburos por especie	66
b. Método FTIR	70
i. Conceptos teóricos	70
<u>a.</u> Principios básicos de la espectroscopía	70
<u>b.</u> Espectrómetro simple de absorción	72
<u>c.</u> Espectrómetro FTIR	74
<u>d.</u> Principios de operación del espectrómetro FTIR	75
<u>e.</u> Obtención del interferograma	85
<u>f.</u> Apodización	86
ii. Técnica de análisis mediante extracción -FTIR	89
<u>a.</u> Resumen del método	90
01. Aplicabilidad	92
02. Intervalo y sensibilidad del método	93
iii. Ventajas asociadas a la extracción - FTIR	94
iv. Desventajas	96
v. Compuestos y límites de detección	97
vi. Aplicación en la medición de emisiones vehiculares	99
6. Equipo y fundamentos teóricos	101
a. Equipos de prueba	101
i. Espectrómetro FTIR	101
ii. Celda óptica de análisis	103
iii. Detectores primarios	107
iv. Medidor de flujo	107
<u>a.</u> Tubo de Venturi	108
<u>b.</u> Anemómetro de hilo caliente	109
<u>c.</u> Tubo Pitot	111
v. Sistema de medición de flujo y toma de muestra	112
vi. Sistema procesador de datos	115



---

	Página
b. Regresión numérica clásica de mínimos cuadrados (CLS)	116
c. Cálculo de emisiones	117
d. Análisis de espectros en el IR	120
i. Factores a considerar para el buen desempeño del sistema	121
<u>a.</u> La intensidad de la señal	121
<u>b.</u> Procesamiento de datos	122
<u>c.</u> Tiempo de respuesta	123
<u>d.</u> Limite mínimo de detección (MDL)	125
7. Metodología	127
a. Calibración del sistema de medición de flujo	127
i. Medición de volumen	127
ii. Medición de flujo mediante tubo Pitot vs. hilo caliente	128
b. Calibración del espectrómetro FTIR y análisis de espectros IR	129
c. Ensayo y análisis de la muestra	136
d. Desarrollo experimental en automóvil convencional e híbrido	140
e. Análisis estadístico de los datos experimentales	141
8. Resultados	145
a. Calibración del sistema de medición de flujo	145
i. Medición de volumen	145
ii. Medición de flujo mediante tubo Pitot vs. hilo caliente	146
b. Calibración del espectrómetro FTIR y análisis de espectros IR	149
c. Ensayo y análisis de la muestra	158
d. Desarrollo experimental en automóvil convencional e híbrido	160
e. Análisis estadístico de los datos experimentales	168
i. Estadística básica de los datos experimentales	168
ii. Análisis multivariado	192
9. Evaluación de Resultados	194
a. Evaluación de los resultado de concentraciones preliminares	194



	Página
b. Evaluación de los resultados de emisiones.	195
c. Evolución de NO/NO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	196
d. Comparación del Toyota Prius con otros estudios	202
e. Disolución de gases en agua condensada	204
f. Cálculo del rendimiento estequiométrico del CO <sub>2</sub>	208
10. Conclusiones y recomendaciones	212
a. Conclusiones	212
b. Recomendaciones	216
11. Bibliografía	218
Acrónimos y simbología	231
Índice de figuras	235
Índice de tablas	240
Anexos	

**Resumen**

Este trabajo es el resultado de un proyecto de investigación desarrollado para medir y analizar las emisiones vehiculares en el tubo de escape mediante la técnica de extracción por espectroscopía FTIR. Esto permite que, a diferencia de las técnicas y métodos convencionales, por primera vez en México sea posible obtener con exactitud, en tiempo real, en forma continua y simultánea; la evolución de diferentes compuestos contaminantes presentes en las emisiones vehiculares, incluyendo contaminantes criterio y contaminantes no regulados como son el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), aldehídos, aromáticos, alcoholes, y otros compuestos tóxicos y reactivos. Estos últimos compuestos han recibido atención especial por su impacto adverso sobre la salud humana y su potencial en la formación del smog fotoquímico incluyendo aerosoles secundarios.

Las emisiones vehiculares se midieron directamente en la corriente del tubo de escape de un auto Toyota Prius y un Nissan Sentra, ambos de modelo 2002, sobre un dinamómetro en las instalaciones del laboratorio de control de emisiones de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, corriendo la fase caliente del FTP-75 y una secuencia Ciudad de México (SCM) compuesta por cinco ciclos de manejo, característica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM): Suroeste (SO) - Centro (CE) - Noreste (NE) - Noroeste (NO) - Sureste (SE). Entre las partes fundamentales para lograr el análisis de los gases y obtener los valores de las emisiones vehiculares está el espectrómetro FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer), en donde la luz de una fuente de radiación infrarroja es modulada por un interferómetro de Michelson y dirigida a una celda de absorción con un



arreglo de espejos multipasos tipo “White”. Ésta permite conseguir varias reflexiones en el interior de la celda logrando un paso óptico de 13.1 m y por lo tanto suficiente sensibilidad para realizar el análisis químico de las emisiones gaseosas.

Los espectros de absorción se colectaron continuamente operando el espectrómetro FTIR a una resolución espectral de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , suficiente para resolver la estructura espectral de las moléculas analizadas a una presión de 400 mbar al interior de la celda. La temperatura de la celda fue controlada para permanecer en  $185^\circ\text{C}$ , permitiendo eliminar la condensación y la pérdida de algunos gases. La absorción infrarroja es característica de cada compuesto químico y se utiliza como huella digital para su identificación y cuantificación en el análisis espectroscópico; esto se debe a que la cantidad de luz infrarroja absorbida por una muestra de gas es proporcional a la concentración de los gases contaminantes presentes en la muestra.

Para conocer los factores de emisión de cada compuesto contaminante, es necesario determinar los valores del flujo de la mezcla de gases que se liberan hacia la atmósfera. Para esto, se realizó el diseño y construcción de un sistema de medición continua de flujo conectado al escape del vehículo. Éste sistema consiste en un conducto de extensión, fabricado en acero inoxidable con un tubo Pitot colocado al centro de su sección transversal, permitiendo la medición directa y continua de las presiones estática y dinámica por medio de un transmisor de presión diferencial y un termopar, conectados a una tarjeta de adquisición de datos que promedia y registra las señales cada segundo. Los valores de flujo obtenidos mediante este sistema, se utilizan para calcular las emisiones que se liberan en el tubo de





escape del vehículo. Este sistema también permite la toma de muestra para alimentarla a la celda óptica en donde se realiza el análisis.

Con el desarrollo logrado en este trabajo de investigación, se obtiene una innovación importante en la forma tradicional de medir las emisiones vehiculares. Este desarrollo también representa un ahorro económico considerable en cuanto a materiales, equipos y tiempo, con respecto a un laboratorio tradicional de emisiones vehiculares. La técnica propuesta proporciona una herramienta para realizar futuros estudios comparando a detalle las emisiones de vehículos que utilizan combustibles alternos y sistemas de control de emisiones. Además, este estudio muestra el potencial de la técnica propuesta para medir y reportar en tiempo real las emisiones de una gran variedad de contaminantes, incluyendo las provenientes de los vehículos de súper ultra baja emisión (SULEV). En general se observa que los vehículos con nuevas tecnologías para el control de emisiones cumplen con los valores normados, pero presentan emisiones significativas en compuestos no regulados como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$  e  $\text{HC}'\text{s}$ .



## Summary

This work is the result of a research project developed to measure and analyze vehicular emissions by extractive FTIR spectroscopy at the exhaust pipe. This allows that, unlike the conventional techniques and methods, in Mexico is possible for the first time to obtain with precision, in real time, continuously and simultaneously, the evolution of different pollutants present in the vehicular emissions. Apart from the criteria pollutants, non-regulated compounds such as ammonia ( $\text{NH}_3$ ), nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ), aldehydes, aromatics, alcohols and other toxic and reactive species can be quantified. These type of compounds are receiving increased attention due to their adverse impact on human health and their importance in photochemical smog and secondary aerosol formation.

The vehicular emissions were measured directly in the exhaust stream on a Toyota Prius and a Nissan Sentra vehicle, both model 2002, on a dynamometer facility located at the Emissions Control Laboratory of the Engineering Department (UNAM), running the FTP-75 hot phase and a Mexico City sequence (SCM), which is constituted by five driving cycles characteristic for the Mexico City Metropolitan Area (MZMA): Southwest (SO) - Center (CE) - North east (NE) - Northwest (NO) - South-east (SE). A fundamental component to obtain the chemical analysis of the vehicular emissions is the FTIR (Fourier Transform Infrared) spectrometer, in which an infrared light from a radiation source is modulated by a Michelson interferometer and sent to an absorption "White" cell with a multi-pass optical arrangement. This allows several reflections inside the cell obtaining an optical path of 13.1 m and therefore sufficient sensitivity to make the chemical analysis of the gaseous emissions.



The absorption spectra were collected continuously by the FTIR spectrometer at  $0.5\text{ cm}^{-1}$  spectral resolution, sufficient to solve the spectral structure of the analyzed molecules controlled at 400 mbar inside the cell. The cell temperature was kept at  $185^{\circ}\text{C}$ , which allows to eliminate the condensation and losses of some gases. The infrared absorption is characteristic of each chemical compound and used as fingerprint for the identification and quantification in the spectroscopic analysis. This is possible since the infrared light absorbed by a gas sample is proportional to the pollutant gas concentrations present in the sample.

In order to know the emission factors of each pollutant compound, it is necessary to determine the gas flow emitted to the atmosphere. For this, a design and construction of a continuous measurement flow system connected to the vehicle tail pipe was made. This system consists of a stainless steel extension tube with a pitot tube centered within the extension tube allowing a direct and continuous measurement of the dynamic and static pressures by means of a low-differential pressure transmitter and a thermo couple. The signals were averaged and registered every second with a data acquisition system. From this information, the gas velocity within the extension tube and thus the flow rate could be monitored. The obtained values of flow by means of this system were used to calculate the emissions at the vehicle exhaust pipe. This system also served as sample inlet for the optical cell in which the analysis is made.

This research work presents an innovative contribution to the traditional methods to measure vehicular emissions. This investigation also has



considerable economic benefits for the materials, equipment and time saved with respect to a traditional vehicular emissions laboratory. This proposed technique provides a tool for future studies comparing in detail the emissions of vehicles using alternative fuels and emission control systems. Also, this study shows the potential of the proposed technique to measure and report in real time the emissions of a large variety of pollutants, even from the newer super ultra-low emissions vehicles (SULEV). In general, it is observed that the vehicles with new technologies for the emissions control fulfill the values set by the law, but present significant emissions of non-regulated compounds like  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ , and  $\text{HC}'\text{s}$ .



## 1. INTRODUCCIÓN

El deterioro de la calidad del aire en zonas urbanas es considerado un problema serio en varias ciudades del mundo (Mage *et al.*, 1996). Esto resulta especialmente cierto en las grandes ciudades de los países en desarrollo, en donde las grandes migraciones de la gente hacia los principales centros urbanos e industriales tienen como resultado el incremento de contaminantes en el aire ambiente. Igual que en la mayoría de las ciudades, los automóviles con sus máquinas de combustión interna son uno de los principales contribuyentes a la mala calidad del aire urbano en las Ciudades Mexicanas (Streit y Guzmán, 1996). La Ciudad de México es una de las ciudades más contaminadas del mundo. La concentración del ozono (O<sub>3</sub>) en el ambiente excede la norma mexicana de calidad del aire en la mayoría de los días, como ocurrió en el año 2004 donde en seis de cada diez días se presentan concentraciones que superan el límite de la norma de protección a la salud, (SMA-GDF, 2004). La concentración de partículas en el aire es también considerado un problema ambiental en esta localidad. Una fuente significativa de estos contaminantes en México, como también en otras grandes ciudades, es el sector transporte (SMA-GDF, 2002).

Los fenómenos de migración no son exclusivos de las ciudades mexicanas, puesto que se sabe que cerca de la mitad de la población mundial vive actualmente en áreas urbanas por las oportunidades que éstas ofrecen para tener una vida con calidad y de acuerdo con Molina y Molina 2004, las aglomeraciones urbanas se expanden rápidamente hasta formar las mega ciudades, que se definen como áreas metropolitanas con poblaciones que exceden los 10 millones de habitantes. Estas concentraciones de gente y sus actividades ejercen estrés sobre el ambiente natural con impactos a nivel



urbano, regional y global lo que ha contribuido a que en las décadas recientes la contaminación del aire se considere como uno de sus problemas más importantes.

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) presenta una población, con 17 millones de habitantes registrados en el año 2002, 53,511 industrias y 3.6 millones de vehículos (SMA-GDF, 2002), lo que junto con su compleja topografía y meteorología, resultan en altos niveles de contaminación. Las montañas y las frecuentes inversiones térmicas ayudan a que en ocasiones exista poca convección, atrapando a los contaminantes dentro de la cuenca. La elevación (2,240 msnm) y ubicación de la Ciudad en la latitud 19° N, son motivo de que hayan altas intensidades de radiación solar favoreciendo a los procesos fotoquímicos que generan ozono y otros contaminantes secundarios. El consumo diario promedio de combustible en la ZMCM para el año 2002, se estimó en 298 mil barriles equivalentes de gasolina; es decir 47 millones de litros por día, lo que representa un incremento del 30% en el consumo con respecto al año 1990 (SMA-GDF, 2002). Esta cantidad de combustible genera miles de toneladas de contaminantes a la atmósfera. La contaminación del aire generalmente empeora durante el invierno cuando las lluvias son menos comunes y las inversiones térmicas más frecuentes. También debido a la altitud, el aire de la ZMCM contiene 23% menos de oxígeno (O<sub>2</sub>) que al nivel del mar. Consecuentemente las máquinas de combustión interna necesitan ser cuidadosamente afinadas a una apropiada relación de O<sub>2</sub> / combustible de lo contrario, la ineficiente combustión incrementa las emisiones contaminantes (Beaton *et al.*, 1992). Aunado a esto, estudios realizados indican que las nuevas tecnologías de control de emisiones sufren un rápido deterioro en función de la distancia recorrida y por lo tanto no garantizan



un buen desempeño en el cumplimiento con las normas ambientales vigentes a partir del año 2001 (Schifter *et al.*, 2004). Las personas a grandes altitudes son más susceptibles a padecimientos respiratorios que las que viven a nivel del mar. A mayor altitud debe inhalarse más aire para una cantidad equivalente de  $O_2$ , lo que resulta en una mayor dosificación de contaminantes ambientales (Garza, 1996).

En la década de los años 90, el gobierno mexicano implementó medidas para el control de la contaminación en vehículos, mismas que han resultado exitosas en la reducción de tres contaminantes que forman parte del grupo de contaminantes definidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA) como contaminantes criterio: Plomo (Pb), monóxido de carbono (CO), y bióxido de azufre ( $SO_2$ ). Sin embargo, los límites permisibles de las normas de calidad del aire para otros contaminantes son rebasados aún con frecuencia. Por ejemplo, la norma de calidad del aire para ozono, se excedió aproximadamente entre un 80 - 90 % de los días cada año entre 1988 y 2000, y el valor diario que indica la norma de calidad del aire para  $PM_{10}$  (partículas con diámetro aerodinámico menor a  $10 \mu m$ ) se violó en más del 20% de los días entre 1995 -1998 (Molina y Molina, 2002).

Junto con el problema que representa el sector transporte como una de las mayores fuentes de contaminación del aire en la Ciudad de México, el crecimiento de los problemas como congestión, accidentes y falta de seguridad son también preocupantes. Sin embargo, el transporte es también un facilitador crítico para las actividades económicas y beneficia la interacción social. El reto de las mega ciudades es el cómo reducir el impacto negativo en el ambiente y otros efectos negativos del transporte,



sin prescindir de los beneficios de la movilidad. Este dilema adquiere mayor presión bajo las condiciones de un rápido crecimiento urbano con lo cual se incrementa significativamente la demanda de viajar (Molina y Molina, 2002).

La demanda de los ciudadanos para mejorar la calidad del aire impulsa la necesidad de reducir las emisiones de contaminantes. Sin embargo de acuerdo a lo indicado por Nelson en 1998 la realidad en cuanto al conocimiento con respecto a la cantidad exacta de contaminantes emitidos por los vehículos automotores, es bastante incierta. Consistentemente, estudios más recientes han encontrado que aún el mejor modelo para un inventario de emisiones no puede predecir las emisiones en el mundo real en un factor menor a dos. Por esta razón, recientemente se realizan considerables esfuerzos y gastos para desarrollar instrumentos y técnicas de medición que sean mejores específicamente para medir CO, COV's y NO<sub>x</sub> en flotillas de vehículos automotores bajo las condiciones de operación reales, actuales (Cadle *et al.*, 1998, Cadle *et al.*, 1997) y específicas de cada sitio o ciudad. Dentro de este marco, en el presente proyecto de investigación se plantea desarrollar una técnica que permita medir en tiempo real las emisiones vehiculares tanto de los contaminantes regulados y de los no regulados por la autoridad ambiental, esto a un menor costo de equipo, tiempo, dinero y que pueda instalarse en diferentes plataformas de prueba; con ventajas fundamentalmente sobre los sistemas tradicionales que requieren una infraestructura compleja y costosa. Para esto se acopló un espectrómetro FTIR a una celda de gases y se utilizó un sistema de tubo Pitot para la medición de flujos de escape, sustituyendo a los sistemas de volumen constante y a toda una serie de analizadores específicos para cada compuesto, incluyendo cromatógrafo y espectrómetro de masas en algunos casos.





### a. Motivación

La motivación por desarrollar el presente proyecto de investigación, surge como una respuesta para reducir la incertidumbre que presentan los estudios de calidad del aire de la Ciudad de México y de otras grandes ciudades del mundo, principalmente en sus inventarios de emisiones de gases de efecto invernadero, tóxicos y regulados por la autoridad ambiental. Los inventarios de emisiones se han desarrollado con base en estimaciones indirectas realizadas mediante modelos matemáticos. En particular para estimar las emisiones vehiculares (fuentes móviles) se han desarrollado diferentes metodologías que pueden clasificarse en metodologías de estimación directa y metodologías de estimación indirecta.

En las metodologías de estimación indirecta los valores de emisión se obtienen mediante correlaciones entre las emisiones previamente obtenidas y los diversos parámetros que las afectan, propios del lugar en donde se desea realizar. La mayoría de este tipo de estimaciones toma como base la ecuación 1.1.

$$E = F_e * A * N_f \tag{1.1}$$

Donde:  $E$  = Emisión  
 $F_e$  = Factor de emisión  
 $A$  = Factor de actividad  
 $N_f$  = Número de fuentes.



Existen modelos computacionales diseñados para estimar las emisiones provenientes de distintas fuentes. Estos modelos son generados a partir de resultados empíricos basados en mediciones directas que a su vez son correlacionadas con diversos parámetros. Los modelos de estimación de emisiones vehiculares más utilizados alrededor del mundo son el MOBILE y el COPERT, los cuales fueron desarrollados por la USEPA y por la Agencia Ambiental Europea (EEA), respectivamente (Giraldo y Behrentz, 2006). En el caso de México, el modelo MOBILE basado en datos de los Estados Unidos de América (EUA) ha sido modificado para las áreas metropolitanas de la Ciudad de México, Monterrey y Ciudad Juárez tomando en cuenta las diferencias potenciales en las flotillas vehiculares y en los hábitos de manejo en México. Este modelo estima los factores de emisión de los vehículos automotores los cuales después deben combinarse con los datos de actividad apropiados. Se han hecho múltiples modificaciones al modelo MOBILE porque se sabe que la mezcla de flotillas vehiculares, combustibles usados y los hábitos y condiciones de manejo no son homogéneas en todo México. Por ejemplo, en las regiones fronterizas, la flotilla mexicana puede contener más vehículos de los EUA y se pueden usar mayores cantidades de combustibles también de los EUA.

El principal inconveniente de utilizar modelos de estimación de emisiones desarrollados para ciudades distintas a las ciudades en donde se realiza el estudio, tiene que ver con la influencia que las condiciones y características propias de cada lugar tienen sobre los factores de emisiones vehiculares y de ahí la incertidumbre que se tiene en el resultado final y la motivación por el desarrollo de metodologías propias que permitan obtener factores de emisión para las ciudades mexicanas.



Con respecto a las metodologías de estimación directa, es decir aquellas que se utilizan para realizar la medición de emisiones directamente en la fuente y que actualmente han adquirido una importancia relevante en la validación de las estimaciones indirectas, éstas se siguen realizando con métodos y equipos tradicionales que las limitan únicamente a realizar el análisis de los contaminantes regulados por la autoridad ambiental. Lo que motiva que en el presente proyecto se proponga la aplicación de la espectroscopía FTIR, con la cual, además de poder determinar los contaminantes regulados por la normatividad ambiental, también es posible determinar un mayor número de contaminantes que aún no son regulados por las autoridades pero que se tiene conocimiento de su impacto en el ambiente y salud humana, tal es el caso del  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HCHO}$  y algunos  $\text{HC}$ 's, necesarios para mejorar los inventarios y tener un mejor conocimiento del papel que éstos juegan en la formación del smog fotoquímico de la ZMCM.



## b. Meta y Objetivos

### i. Meta

La meta en la presente tesis es desarrollar una metodología para medir en tiempo real las emisiones vehiculares utilizando un espectrómetro FTIR. El análisis de los espectros colectados mediante esta técnica deberá reportar las emisiones, en unidades de gramos por litro de combustible (g/l) o gramo por kilómetro recorrido (g/km), de una amplia gama de gases contaminantes durante ciclos de manejo que simulan las condiciones típicas de conducción en la ZMCM.

### ii. Objetivos

Los objetivos específicos del estudio fueron los siguientes

- Acoplar un espectrómetro FTIR a una celda óptica “White” para la medición continua de gases específicamente de emisiones vehiculares.
- Desarrollar un sistema para la toma de muestra y medición de flujos en el escape de los vehículos automotores.
- Evaluar las emisiones vehiculares de gases contaminantes criterio como el CO y el SO<sub>2</sub>, algunos regulados por la autoridad ambiental como el CO<sub>2</sub> y de otros no regulados (por ejemplo: NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, HCHO, CH<sub>3</sub>OH, HCT, NO, H<sub>2</sub>O).



- Optimizar los parámetros de operación y crear las bases de datos de las mediciones experimentales realizadas desarrollando los algoritmos matemáticos para la obtención de los factores de las emisiones vehiculares.
- Comparar el desempeño de los vehículos Toyota Prius y Nissan Sentra, utilizados en el presente proyecto de investigación.



## 2. ANTECEDENTES

### a. Aspectos de la química atmosférica

Las propiedades de la atmósfera terrestre están intrínsecamente relacionadas con su estado físico y composición química, implicando que una serie de procesos internos e interacciones externas pueden mantener o alterar estas propiedades. La termodinámica incluyendo los tres principios de conservación de masa, momentum y energía son fundamentales al describir tanto los procesos internos de la atmósfera como sus interacciones externas (PUCCL, 2001). El aire limpio se compone de elementos químicos que se han producido en forma natural por miles de años. Se entiende por contaminación atmosférica la presencia en el aire de sustancias y formas de energía que alteran la calidad del mismo, de modo que implique riesgos, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza (Marcano, 2007). En términos generales los contaminantes emitidos a la atmósfera, se dividen en primarios y secundarios.

### i. Contaminantes primarios

Los contaminantes primarios son aquellas sustancias vertidas directamente a la atmósfera desde diferentes fuentes de emisión, dando lugar a la llamada contaminación convencional. Su naturaleza física y su composición química son muy variadas pudiendo ser agrupada atendiendo a su peculiaridad más característica tal como su estado físico (caso de partículas y metales), o elemento químico común (caso de los contaminantes gaseosos) (Marcano, 2007).



Algunos de los contaminantes primarios gaseosos más comunes se describen a continuación:

El bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) es un gas incoloro de olor fuerte, sus principales fuentes de emisión son la combustión de combustibles fósiles que contienen azufre, como son las plantas termoeléctricas que utilizan carbono o combustóleo (Radian International. 1997) y vehículos a Diesel. Entre los efectos a la salud se encuentra; irritación en la vista, aumento de las enfermedades otorrinolaringológicas (ORL) y respiratorias (Asma). Genera corrosión en la mayoría de los metales, especialmente hierro y zinc, decolora las hojas en los vegetales. El  $\text{SO}_2$  es poco estable en la atmósfera. Al combinarse con el oxígeno del aire, una gran parte se oxida a  $\text{SO}_3$  reaccionando después con el vapor de agua de la atmósfera para formar ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), extremadamente corrosivo y que por su mayor peso específico se precipita en forma de llovizna, mejor conocida como lluvia ácida (SIMAT, 2000).

El monóxido de carbono (CO) es un gas inodoro, incoloro, insípido e inflamable, que arde con llama azul (Marcano, 2007). Combina con el oxígeno de la atmósfera formando bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Se produce en los procesos de combustión en los que hay combustión incompleta, es el contaminante que más abunda. Sus principales fuentes de emisión son los vehículos a motor, industrias, refinerías de petróleo y fábricas de acero. Con respecto a los efectos en la salud es muy tóxico para las personas (Puede causar muerte por asfixia). Efectos directos sobre los sistemas circulatorio y respiratorio. Dolores de cabeza, perturbaciones psíquicas y de memoria, disminución de reflejos. Al reaccionar con la hemoglobina de la



sangre (Hb), forma carboxihemoglobina (COHb), reduciendo la capacidad de la sangre para transportar oxígeno. Los fumadores tienen niveles de dos a cuatro veces más de COHb que los no fumadores (Radian Internacional, 1997; SIMAT, 2000).

Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) provienen de procesos de combustión a altas temperaturas. El óxido nítrico (NO) es un gas incoloro, inodoro, tóxico y no inflamable y el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) es un gas de color rojizo, no inflamable y tóxico (Marcano, 2007). Sus principales fuentes de emisión, los vehículos a motor, los procesos de combustión en las industrias del acero y petroquímicas, centrales termoeléctricas e Incineradoras. Sus efectos en la salud y características son; irritación de ojos, nariz y bronquios. En grandes cantidades puede causar edema y muerte. Lesiones y daños a las plantas, retraso en su crecimiento. Al descargarse en una atmósfera saturada de vapor de agua puede dar lugar a la formación de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), que arrastrado por la lluvia o nieve, cae sobre la superficie terrestre en forma de lluvia ácida (EPA, 1999; Radian Internacional, 1997).

Los hidrocarburos (HC's) son compuestos que contienen carbono e hidrógeno. Tales como el metano, acetileno, benceno, tolueno, etc. Sus principales fuentes de emisión son los vehículos a motor, transportes de hidrocarburos, industrias petroquímicas. Los efectos a la salud principalmente al inhalarlos, son distintos dependiendo del tipo de hidrocarburo que sea. Los hidrocarburos aromáticos: benceno y tolueno, son los más irritantes, pudiendo causar lesiones importantes en las membranas mucosas si sus vapores son inhalados. Los hidrocarburos no saturados son los más peligrosos por su facilidad de reaccionar con la radiación solar originando el conocido smog fotoquímico.





El bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es un gas incoloro, inodoro y no tóxico. Es un componente del aire que se encuentra en estado natural en atmósferas puras. No se le considera como contaminante atmosférico, pero las alteraciones en su ciclo debido a las actividades humanas, pudieran dar lugar a modificaciones del clima de la Tierra, el efecto invernadero. Sus principales fuentes de emisión son; la quema de combustibles fósiles, calefacciones domésticas, vehículos a motor, incineración incontrolada de residuos o basuras (IPCC, 2001; Radian Internacional, 1997).

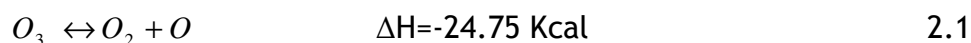
Los contaminantes primarios pueden también ser sólidos o líquidos en suspensión, mejor conocidas como aerosoles. Los aerosoles pueden mantenerse en suspensión durante cierto tiempo dependiendo de su tamaño. Un ejemplo de aerosol es el formado por la interacción de partículas de gasolina no quemada arrastradas por los gases calientes del escape de los vehículos a motor. Las partículas sedimentables son aquellas con diámetros superiores a  $100 \mu\text{m}$ , al ser más pesadas, tienden a depositarse rápidamente sobre el suelo y bienes de uso y no deben considerarse como emisiones al aire. Las partículas suspendidas totales (PST) consisten de toda la materia emitida como sólidos, líquidos y vapores pero que están “suspendidas” en el aire como partículas sólidas o líquidas, incluyen a todas las partículas de diámetro aerodinámico inferior o igual a  $100 \mu\text{m}$ . Las partículas primarias incluyen a los materiales sólidos o líquidos emitidos directamente del proceso (tubo de escape o de la chimenea) que se espera que se conviertan en partículas a la temperatura y presión ambiente.



## ii. Contaminantes secundarios

Los contaminantes secundarios son aquellos que se producen por transformaciones y reacciones químicas o fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios en la atmósfera y no se emiten directamente desde una fuente hacia la atmósfera (Marcano, 2007).

Entre este tipo de contaminantes secundarios, se encuentra el ozono el cual se forma a partir de contaminantes primarios (precursores) a través de reacciones provocadas por la luz solar. A elevadas temperaturas es un compuesto estable, puede obtenerse en reacción reversible a partir del oxígeno a 1500°C. Por el contrario en frío es un gas relativamente inestable y tiende a descomponerse para formar oxígeno según la reacción:



Esta descomposición es tanto más fácil cuanto más concentrado está, también lo descomponen algunos productos sólidos (carbón, bióxido de manganeso). Esta inestabilidad explica sus propiedades altamente oxidantes. El ozono se concentra entre los 12 y 40 km de altura (estratosfera). En esta situación forma una capa que actúa de filtro protector evitando que la radiación ultravioleta alcance la superficie terrestre con una intensidad que puede resultar nociva para la vida (Delgado, 2004; Lomelí, 2007).



### a. Contaminación fotoquímica

La producción fotoquímica de ozono es un paso crítico en un episodio de smog fotoquímico, puesto que las reacciones fotoquímicas que ocurren deben su origen o su importancia a la producción de ozono (Baird, 2001). Su origen son procesos fotoquímicos en los que intervienen los óxidos de nitrógeno e hidrocarburos emitidos a la atmósfera por los automóviles, las industrias petroleras, las tintorerías, la vegetación y otras fuentes. En áreas urbanas, bajo condiciones meteorológicas estables (sin intercambio vertical y con poca ventilación), estas reacciones producen ozono, aldehídos, cetonas y nitrato de peroxiacetilo (PAN). Los precursores del ozono ( $\text{NO}_x$  e HC's) comienzan a acumularse a primeras horas de la mañana, en las horas pico, mientras que el máximo de ozono no se alcanza hasta las primeras horas de la tarde. Estos contaminantes pueden transportarse en la dirección del viento y afectar al entorno rural en la vecindad de las áreas metropolitanas (Manahan, 1994). Parte del ozono transportado es eliminado por reacción con el óxido nítrico emitido localmente por los automóviles.



### b. Formación del ozono troposférico

En la estratosfera la producción de ozono se debe a la fotodisociación de una molécula de oxígeno para dar oxígeno atómico. Éste se combina luego con el oxígeno molecular para dar ozono:



Esta última reacción es exotérmica que requiere de otro elemento M, como N<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> que elimina la energía y estabiliza la molécula de ozono.

Sin embargo, en la troposfera, donde sólo están presentes radiaciones mayores a 280 nm, la única producción significativa de oxígeno atómico proviene de la fotólisis del NO<sub>2</sub>. Su fotodisociación por la radiación solar en el ultravioleta cercano es un proceso clave:



El oxígeno resultante reacciona con el molecular formando ozono de acuerdo a la reacción (2.4). En ausencia de otras reacciones competitivas la rápida reacción del NO con el O<sub>3</sub> completa el ciclo regenerando una molécula de NO<sub>2</sub>:





Las tres reacciones ocurren rápidamente, estableciéndose una concentración de  $O_3$  dada por la relación de un estado fotoestacionario:

$$[O_3] = k \frac{[NO_2]}{[NO]} \quad 2.7$$

De modo que la concentración de ozono dependerá de la relación  $(NO_2)/(NO)$  y del valor de  $K= K1.7/K1.8$ , la cual a su vez depende de la intensidad solar.

En ausencia de otros agentes oxidantes el ozono oxidará al  $NO$  para regenerar al  $NO_2$  sin resultar ganancia neta de ozono. Sólo puede existir acumulación de ozono si existe un paso alternativo que evite el consumo a través de la reacción (2.6). Esa alternativa viene dada por diversas reacciones químicas que tienen lugar por la presencia de contaminantes atmosféricos y son inducidas por la luz solar, dando lugar a la formación de ozono y otros oxidantes fotoquímicos como contaminantes secundarios.

A principios de los años cincuentas, Haagen-Smith propuso que el ozono y otros componentes del smog fotoquímico observados en las áreas urbanas podían formarse en la atmósfera como resultado de reacciones fotoquímicas en las que intervenían contaminantes primarios o precursores como el  $NO_x$  y los hidrocarburos no metánicos (NMHC) que son compuestos orgánicos



reactivos que contenían los gases de escape de los automóviles y las emisiones de fuentes estacionarias.

Hay tres mecanismos básicos de reacción fotoquímicos en los que interviene los  $\text{NO}_x$  para producir ozono en la troposfera, basados en la oxidación de los hidrocarburos no metánicos (NMHC), más concretamente los denominados compuestos orgánicos volátiles (COV's), del monóxido de carbono, CO y del metano,  $\text{CH}_4$ . Los mecanismos de reacción se inician con el oxidante primario hidroxilo, OH. En todos los casos, los mecanismos son catalíticos con respecto al  $\text{NO}_x$ , se produce interconversión del NO a  $\text{NO}_2$  sin pérdida de  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, el CO, el  $\text{CH}_4$  y los NMHC o COV's se consumen en las reacciones y por lo tanto se consideran que son el combustible de la reacción. El dominio de uno u otro mecanismo de reacción en la atmósfera depende de la abundancia de estos combustibles reactivos. La producción de ozono a través de la oxidación de COV's se puede realizar de dos maneras dependiendo de si son hidrocarburos en general o si son hidrocarburos con mayoría de dobles enlaces o alquenos (Baird, 2001). La química y mecanismos de reacción para cada uno de los procesos de formación del ozono troposférico pueden estudiarse a detalle en (Delgado, 2004; Baird, 2001; Brasseur *et al.*, 1999).

### c. Partículas secundarias y lluvia ácida

La contaminación atmosférica producida por los  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  afecta directa o indirectamente al agua, al suelo y a los ecosistemas. Los óxidos de azufre y nitrógeno sufren una serie de fenómenos tales como transporte a gran distancia, reacciones químicas, precipitación y deposición. Con el tiempo



estos óxidos y los distintos compuestos a que dan lugar retornan a la superficie de la tierra donde son absorbidos por los suelos, el agua o la vegetación. El proceso de retorno a la tierra puede realizarse de dos maneras (Marcano, 2007; Lomelí, 2007).

- Deposición seca. Una fracción de los óxidos vertidos a la atmósfera retornan a la superficie de la tierra en forma gaseosa o de aerosoles. Esto puede ocurrir cerca de las fuentes de emisión de los contaminantes o a distancia de hasta algunos cientos de kilómetros de la misma, en función de las condiciones de dispersión. No obstante, la deposición en seco es predominante en zonas próximas al foco emisor (Marcano, 2007; Lomelí, 2007).
- Deposición húmeda. La mayor parte de los  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  que permanecen en el aire sufren un proceso de oxidación que da lugar a la formación de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Estos ácidos se disuelven en las gotas de agua que forman las nubes y en las gotas de lluvia, retornando al suelo con las precipitaciones. Una parte de estos ácidos queda neutralizada por sustancias presentes en el aire tales como el amoníaco, formando iones de amonio ( $\text{NH}_4^-$ ) (Marcano, 2007, Lomelí, 2007).

Los ácidos disueltos consisten en iones de sulfato ( $\text{SO}_4^-$ ), iones nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e iones de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ). Todos estos iones están presentes en las gotas de lluvia, lo que da lugar a la acidificación de la misma.

También se generan las llamadas partículas secundarias como son los aerosoles que se forman en el aire a partir de gases por medio de reacciones químicas atmosféricas. El término  $\text{PM}_{10}$  se refiere a las emisiones



de partículas de diámetro aerodinámico inferior o igual a 10  $\mu\text{m}$ . De manera similar,  $\text{PM}_{2.5}$  se refiere a las partículas de diámetro aerodinámico igual o inferior a 2.5  $\mu\text{m}$ . El tamaño pequeño de las  $\text{PM}_{10}$  ó las  $\text{PM}_{2.5}$  les permite entrar fácilmente en los alvéolos pulmonares donde se pueden depositar causando efectos adversos sobre la salud. Las partículas pueden causar tos, jadeos y cambios, tanto en la función respiratoria, como en el pulmón mismo (Radian Internacional, 1997).

#### **b. Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM)**

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México cubre poco más de 3,500  $\text{km}^2$  de área, incluyendo las 16 delegaciones del Distrito Federal (1,486  $\text{km}^2$ ) y 18 municipios conurbanos del Estado de México (2, 054  $\text{km}^2$ ) (SMA-GDF, 2004).

El crecimiento excesivo de la ZMCM sigue en aumento y se proyecta hacia el estado de Hidalgo, generando estrés sobre el equilibrio del medio ambiente urbano. La densidad de la población en la ZMCM se encuentra entre las mayores del mundo con 12,200 habitantes por  $\text{Km}^2$  en el año 2000, siendo superada únicamente por algunas ciudades asiáticas como Mumbai, Kolkata, y Hong Kong (Molina y Molina, 2004).

#### **i. Parque vehicular**

Para estimar el parque vehicular de la ZMCM, no existe alguna dependencia de gobierno que tenga estadísticas fidedignas y confiables, por lo que se considera como base lo publicado en el inventario de emisiones de la ZMCM para el año 2004, se estima el parque vehicular en 3.7 millones de





vehículos, de los cuales el 66% corresponden a unidades registradas en el Distrito Federal y el 34% a unidades registradas en el Estado de México. El 93% corresponden a vehículos que utilizan gasolina y con respecto a la edad de este parque vehicular se observa que cerca del 26% son modelos 1990 y anteriores, 8% corresponden a los modelos 1991-1992 y alrededor del 66% corresponden a modelos 1993 y posteriores, los cuales ya cuentan con convertidor catalítico de tres vías y otros dispositivos anticontaminantes (SMA-GDF, 2004).

## ii. Estadísticas

El desarrollo de los inventarios de emisiones en la ZMCM se remontan al año de 1972, con la creación de la Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente, pero aun cuando se sabe que desde esta fecha se han realizado varios inventarios, pocos fueron publicados oficialmente. La tabla 1, muestra los resultados de algunos de estos primeros esfuerzos. El primer inventario de emisiones más detallado para la ZMCM se realizó en el año de 1988, mismo que sirvió de referencia para desarrollar el Programa Integral para el Control de la Contaminación Atmosférica (PICCA). En 1995, las autoridades federales y locales, elaboraron el primer inventario de emisiones desagregado con información disponible hasta 1994. Desafortunadamente, este reporte no pudo ser comparable en términos absolutos con el inventario anterior por no aplicar la misma metodología de cálculo. Al igual que el primer inventario, éste también se empleó para guiar las políticas de la calidad del aire plasmadas en el Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000 (Proaire).



Tabla 1. Cuadro resumen de los Inventarios de Emisiones para los años 1983, 1987, 1989, 1994, 1998, 2000, 2002, y 2004. Puede verse claramente como el sector transporte es el principal contribuyente de emisiones contaminantes a la atmósfera de la ZMCM. Los datos se reportan en Toneladas/año.

Sector	Fuente	Compuesto	Inventario de Emisiones para la ZMCM (Ton/año)							
			1983 (1)	1987 (2)	1989 (3)	1994 (4)	1998	2000	2002	2004
			Fuentes Puntuales							
Industria		SO2	400,588	236,009	** 87,79	26,051	12,442	10,288	3,579	3,284
		NOx	93,002	68,000	** 32,87	31,520	26,988	24,717	19,543	19,737
		HC	140,014	137,496	** 40,10	33,099	23,980			
		CO	120,012	52,998	** 16,28	8,696	9,213	10,004	6,880	6,443
		PST	141,000	128,006	** 12,71	6,358				
		PM10					3,093	2,809	4,246	3,916
		PM2.5						572	610	651
		COT						22,794	75,933	119,746
		CH4						181	763	1,559
		COV						22,010	71,072	114,101
		NH3						216	225	196
		Total		894,615	622,508	** 189,76	105,724	75,716	93,591	182,851
			Fuentes de Área							
Servicios		SO2			*** 73,02	7,217	5,354	45	40	41
		NOx			*** 9,846	5,339	9,866	10,636	11,818	11,662
		HC			*** 31,843	398,433	247,599			
		CO			*** 53,203	948	25,960	6,633	7,612	7,731
		PST			*** 4,698	1,077				
		PM10					1,678	509	12,781	10,801
		PM2.5						492	2,193	1,962
		COT						418,586	412,432	487,057
		CH4						168,549	152,576	223,690
		COV						197,803	213,854	216,562
		NH3						12,969	13,236	13,543
		Total			*** 172,62	413,014	290,457	816,222	826,542	973,049
			Fuentes Móviles							
Transporte		SO2			44,774	12,200	4,670	4,348	4,929	3,321
		NOx			133,691	91,787	165,838	157,239	156,311	147,971
		HC			300,380	555,319	187,773			
		CO			2,853,778	2,348,497	1,733,663	2,018,788	1,927,101	1,777,907
		PST			9,549	18,842				
		PM10					7,133	5,287	4,444	4,768
		PM2.5						4,589	3,518	3,748
		COT						210,816	204,347	198,136
		CH4						11,593	10,565	9,816
		COV						194,517	188,530	183,899
		NH3						2,261	3,472	3,775
		Total			3,342,172	3,026,645	2,099,077	2,609,438	2,503,217	2,333,341
			Fuentes Móviles - Autos Privados							
	Autos Privados	SO2	10,987	7,300	3,557	6,062	2,000	2,181	2,549	1,719
		NOx	38,982	111,325	41,976	31,913	47,380	52,029	52,894	57,456
		HC	385,002	309,885	141,059	253,866	81,705			
		CO	3,599,995	3,573,423	1,328,133	1,044,008	822,477	822,645	815,092	890,602
		PST	12,812	41,245	4,398	10,321				
		PM10					701	963	735	860
		PM2.5						721	424	480
		COT						85,058	84,310	92,689
		CH4						4,427	4,149	3,931
		COV						78,185	77,519	85,849
		NH3						1,555	2,194	2,648
			Total	4,047,777	4,043,178	1,519,123	1,346,169	954,263	1,047,764	1,039,866
			Vegetación y Suelos							
Vegetación y Suelo		SO2			131	0	N/A	N/A	N/A	N/A
		NOx			931	0	3,193	859	590	626
		HC			199,776	38,909	15,669			
		CO			27,362	0	N/A	N/A	N/A	N/A
		PST		* 251010,5	423,640	425,337				
		PM10					7,985	1,736	2,071	1,201
		PM2.5						380	456	261
		COT						15,425	16,644	17,606
		CH4						N/A	N/A	N/A
		COV						15,425	16,644	17,606
		NH3						N/A	N/A	N/A
		Total		* 251010,5	651,840	464,246	26,847	33,825	36,405	37,300
			Totales							
Total		SO2	411,574	243,309	205,725	45,468	22,466	14,681	8,548	6,646
		NOx	131,984	179,325	177,339	128,646	205,885	193,451	183,262	179,996
		HC	525,016	447,381	572,101	1,025,760	475,021			
		CO	3,720,007	3,626,421	2,950,627	2,358,141	1,768,836	2,035,425	1,941,593	1,792,081
		PST	153,811	420,261	450,599	451,614				
		PM10					19,889	10,341	23,542	20,686
		PM2.5						6,033	6,777	6,622
		COT						667,621	709,356	822,545
		CH4						180,323	163,904	235,065
		COV						429,755	490,100	532,168
		NH3						15,446	16,933	17,514
		Total	4,942,392	4,916,696	4,356,391	4,009,629	2,492,097	3,553,076	3,549,015	3,613,323

\* El nombre del sector no se indica como Vegetación y Suelo sino como Fuentes Naturales.



\*\* En este sector se integran los datos para Industria y Servicios

\*\*\* Estos datos corresponden al sector energía

- (1). Fuente: Elaboración propia con datos según UNAM, 1983, en Legorreta, Jorge. Transporte y Contaminación en la Ciudad de México, Centro de Ecología y Desarrollo, 1995, p. 196.
- (2). Fuente: Elaboración propia con datos según SEDUE, 1987, en Legorreta, Jorge. Transporte y contaminación en la Ciudad de México, Centro de Ecología y Desarrollo, 1995, p. 197.
- (3). Fuente: Lacy, Rodolfo. La calidad del aire en el Valle de México, El Colegio de México, 1993, p. 46-48.
- (4). Fuente: Elaboración propia con datos según SEMARNAP. Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México: 1995-2000, SEMARNAP-DDF-EDOMEX, 1996, p. 74.

En el Proaire, se estableció actualizar cada dos años el inventario de emisiones y crear las plataformas para apoyar el inventario en sistemas de información geográfico interactivos, que suministraría la información a los modelos de simulación para así poner en marcha un sistema completo e integral de información. Aunque se actualizó el inventario para el año de 1996, el cual fue publicado oficialmente, no fue posible utilizarlo en la aplicación de modelos de calidad del aire. Esto sólo fue posible con el desarrollo del inventario de emisiones de 1998, el cual sirvió de base para desarrollar el Programa para Mejorar la Calidad del aire de la ZMCM 2002-2010 (Proaire), actualmente vigente (SMA-GDF, 2004).

Los inventarios de emisiones correspondientes a los años de 1998, 2000, 2002 y 2004, se han desarrollado con base en metodologías de estimación y recomendaciones internacionales y nacionales (Radian International y Eastern Research Group, 2003), que permiten gradualmente reducir el grado de incertidumbre de las estimaciones de los inventarios. Para el inventario de emisiones 2004, se incorporan, además de las emisiones de los contaminantes  $PM_{10}$ , CO,  $NO_x$  y  $SO_2$ ; las emisiones de  $PM_{2.5}$ , COT, COV's,  $NH_3$  y  $CH_4$ , al mismo tiempo se presenta el inventario espaciado en una malla de 1 km por 1 km y en forma temporal (horario), los cuales son



fundamentales en la aplicación del modelo de calidad del aire (SMA-GDF, 2004). De acuerdo con el inventario de emisiones del 2002, las fuentes móviles contribuyen en más del 99% de todo el CO, 83% de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), 29% de hidrocarburos (HC's), 58% de SO<sub>2</sub>, 19% de PM<sub>10</sub> y 52% de PM<sub>2.5</sub> emitido en la ZMCM (Jiang, 2005). Para el año 2004, estos porcentajes presentan los siguientes valores: las fuentes móviles contribuyen en más del 99.3% de todo el CO, 82.2% de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), 24.1% de hidrocarburos (HC's), 50.0% de SO<sub>2</sub>, 23% de PM<sub>10</sub> y 56.6% de PM<sub>2.5</sub> (SMA-GDF, 2004). Del año 2002 al 2004 se observa que la emisión de CO es prácticamente la misma, para el NO<sub>x</sub> se presenta una ligera disminución y para los HC's y SO<sub>2</sub> la emisión desciende en forma significativa en 4.7 y 7.7 puntos porcentuales respectivamente, sin embargo para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se observa un aumento en las emisiones en 4 y 4.7 puntos porcentuales respectivamente.

### iii. Programas de control de emisiones

El gobierno Mexicano, tanto a nivel nacional como local, ha tomado medidas políticas en años recientes para tratar de controlar el crecimiento de emisiones nocivas provenientes de los vehículos. Estas medidas han incluido:

- el mejoramiento en la calidad de los combustibles.
- hacer obligatorio el diseño de tecnologías para reducir las emisiones nocivas.
- la especificación para reducir los límites permisibles de la norma con respecto a emisiones vehiculares.
- la evaluación, certificación, monitoreo y ejecución de estos estándares de emisión.



- la introducción de restricciones en el uso de vehículos, como el programa “Hoy no circula” y hacerlo todavía más estricto en condiciones de contingencia ambiental.
- El programa vehicular de inspección y mantenimiento I/M (verificación vehicular).



### 3. EMISIONES VEHICULARES

Hay diferentes etapas entre la formación de los gases que se emiten por el escape de los vehículos y sus efectos en el medio ambiente.

- **Emisión**, son los gases que salen por un punto de descarga, para este caso, el tubo de escape.
- **Transmisión**, la dilución de los gases después de haber sido descargados por el tubo del escape y que son transportados a la atmósfera, incluyendo reacciones químicas.
- **Calidad del aire**, La concentración final de contaminantes en el aire ambiente desarrollada después de la transmisión a través del aire, que es el responsable de este efecto.
- **Los efectos**, que son la influencia de esta calidad de aire sobre el ambiente (salud humana, ecosistemas, materiales, visibilidad) (Klingenberg, 1996).

Los contaminantes encontrados en las emisiones por el tubo de escape de un vehículo automotor, se forman a través de diferentes rutas, en donde la relación estequiométrica de aire y combustible, la transferencia de calor, flujo de fluidos, la termodinámica y la cinética; todos juegan un papel importante dependiendo del contaminante de que se trate (Heywood, 1988).

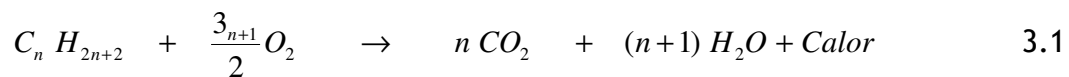
#### a. Origen de las emisiones vehiculares por el escape

El gas emitido por el escape de un vehículo automotor tiene su origen en la combustión que se lleva a cabo en el interior del motor, en donde la



energía química que se encuentra almacenada en los diferentes hidrocarburos presentes en el combustible se libera en forma de calor de oxidación.

Los procesos físicos básicos mediante los cuales el calor de combustión se convierte en trabajo mecánico, se han estudiado y se ha realizado una extensa investigación experimental, permitiendo que actualmente estos procesos puedan ser ampliamente descritos a través de ciclos de operación e información disponible. En comparación con esto, los procesos químicos que se llevan a cabo en una máquina de combustión son relativamente desconocidos. El proceso químico de mayor importancia que se desarrolla en una máquina de conversión de energía por combustión, es la oxidación de los hidrocarburos del combustible con el oxígeno del aire ambiente. La transición ideal se describe en seguida (Klingenberg, 1996).



La reducción en la emisión de ciertos compuestos contaminantes es hoy en día uno de los requerimientos más importantes que un vehículo automotor debe reunir. Con respecto a las emisiones vehiculares por el escape, en el futuro los valores máximos permitidos por la legislación para algunos de estos compuestos tienden a ser más estrictos. En adición, se ha incrementado el número de compuestos cuyas emisiones o concentraciones presentes en el aire del ambiente empiezan a ser reguladas por la ley como resultado de las continuas investigaciones sobre sus potenciales efectos en el ambiente y la salud. Sin embargo, medir estos compuestos tiene



dificultades debido al incremento del número de compuestos regulados y a que constantemente se establecen normas con valores más estrictos.

Los métodos tradicionales de medición no son suficientemente adecuados para registrar la concentración cada segundo o esto puede ser realizado únicamente a costos muy altos (Klingenberg, 1996; Adachi, 2000).

**b. Principales componentes en las emisiones vehiculares.**

Una combustión completa del combustible, en caso de ser perfecta debiera dar únicamente bióxido de carbono y agua. En la realidad esto no ocurre debido a que durante las diferentes fases de los ciclos de operación en una máquina de combustión, las reacciones químicas no alcanzan condiciones de equilibrio y se generan mezclas no homogéneas de gases que hacen posibles reacciones químicas secundarias (Combustión incompleta). En la tabla 2 se presentan los valores medidos para los componentes de las emisiones de un motor a gasolina típico en un vehículo sin convertidor catalítico. Esta lista puede continuar para cientos de componentes del gas emitido por el tubo de escape con una progresiva disminución en la concentración.

Más del 98% en peso de la emisión corresponde a bióxido de carbono, agua, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. Otros compuestos emitidos como productos característicos de una combustión incompleta suman un total alrededor del 1.6% en peso. Estos son el monóxido de carbono - una fase intermedia en la formación de bióxido de carbono -, los hidrocarburos totales - componentes del combustible no quemado y algunos desintegrados junto con sus nuevos componentes formados - y finalmente, los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x =$





NO+NO<sub>2</sub>) - producto de la oxidación del nitrógeno contenido en el aire del ambiente que es admitido en la cámara de combustión -.

**Tabla 2.** Composición típica de las emisiones por el tubo de escape en un vehículo sin convertidor catalítico (Klingenberg, 1996).

Componente	Formula	kg/kg combustible	kg/l combustible	Peso - %	Vol.-%
Bióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	2.710	2.019	17.0	10.9
Vapor de agua	H <sub>2</sub> O	1.330	0.990	8.3	13.1
Oxígeno	O <sub>2</sub>	0.175	0.130	1.1	1.0
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	11.5	8.568	72.0	72.8
Hidrogeno	H <sub>2</sub>	5.6x10 <sup>-3</sup>	4.2x10 <sup>-3</sup>	3.5x10 <sup>-2</sup>	0.5
<b>Suma</b>				<b>98.4</b>	<b>97.8</b>
Monóxido de carbono	CO	0.224	0.167	1.4	1.4
Hidrocarburos	HC	2.0x10 <sup>-2</sup>	1.5x10 <sup>-2</sup>	0.13	0.27
Óxidos de nitrógeno	NO <sub>x</sub>	1.7x10 <sup>-2</sup>	1.3x10 <sup>-2</sup>	0.11	0.1
<b>Suma</b>				<b>1.64</b>	<b>1.77</b>
Bióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	3.3x10 <sup>-4</sup>	2.4x10 <sup>-4</sup>	2.0x10 <sup>-3</sup>	9.0x10 <sup>-4</sup>
Sulfatos	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.3x10 <sup>-5</sup>	1.7x10 <sup>-5</sup>	1.5x10 <sup>-4</sup>	4.0x10 <sup>-5</sup>
Aldehídos	RCHO	3.4x10 <sup>-4</sup>	2.5x10 <sup>-4</sup>	2.0x10 <sup>-3</sup>	2.0x10 <sup>-3</sup>
Amoníaco	NH <sub>3</sub>	1.5x10 <sup>-5</sup>	1.1x10 <sup>-5</sup>	1.0x10 <sup>-4</sup>	1.5x10 <sup>-4</sup>
Compuestos de plomo		1.0x10 <sup>-4</sup>	7.5x10 <sup>-5</sup>	6.0x10 <sup>-5</sup>	-

Con un convertidor catalítico de tres vías y un sensor Lambda ( $\lambda$ ), que forman parte del sistema de control de emisiones, los valores para CO, HC's y NO<sub>x</sub> disminuyen alrededor de un factor de 20. Esto significa que para la suma de CO, HC's y NO<sub>x</sub>, los valores de 1.64% en peso y 1.77% en volumen que se muestran en la tabla 2 disminuyen considerablemente, alcanzando valores menores a 0.08 % tanto en peso como en volumen. De igual forma, las cantidades remanentes comparativamente muy pequeñas de los compuestos no regulados comprenden menos del 0.05% en peso para el caso de un motor sin convertidor catalítico. Los más representativos son el hidrogeno (producto de la pirolisis de los hidrocarburos), los compuestos de



azufre (productos de la oxidación del azufre contenido en el combustible), los aldehídos (por la oxidación parcial de los hidrocarburos) y el amoníaco (producto de la reducción de los óxidos de nitrógeno). Sus concentraciones (en % en peso) son menores en alrededor de cinco ordenes de magnitud que la sustancia limitante por lo que corresponden a concentraciones a nivel traza. (Klingenberg, 1996).

**c. Compuestos de reciente importancia en las emisiones vehiculares**

Con base en las directrices de 1977 emitidas por la USEPA, para limitar las emisiones de los compuestos no regulados, los fabricantes de vehículos deben demostrar de acuerdo con el principio de que “el que contamina paga”, que los sistemas o elementos instalados dentro del vehículo o de la máquina diseñados para purificar y reducir las emisiones, no amenazan la salud pública, su bienestar y seguridad. En consecuencia con esto es particularmente necesario averiguar si y hasta que punto el uso de cualquier instrumento, sistema o elemento diseñado, causa, incrementa, reduce o elimina las emisiones de cualquier contaminante no regulado. Con esto la USEPA adoptó un método basado en la idea de la prevención, para ello define una lista de sustancias y grupo de sustancias las cuales deben ser investigadas independientemente de si existe o no cualquier conocimiento probado acerca de los efectos con observación a la concentración de los componentes implicados. Las sustancias más importantes en la lista de la USEPA se muestran en la tabla 3. En California los efectos de las emisiones vehiculares se clasifican de acuerdo a su reactividad como en los primeros años. La base para clasificarlas es el



potencial para producir ozono, el cual se determina por experimentos para cada compuesto de hidrocarburo en cuestión.

**Tabla 3.** Lista de compuestos no regulados emitidos por el escape, tomados de la lista de sustancias contaminantes elaborada por la USEPA (Klingenberg, 1996).

No.	Compuesto
1	Óxidos de nitrógeno especiales ( $N_2O$ , $N_2O_3$ , $N_2O_5$ )
2	Aminas orgánicas ( $R-NH_2$ )
3	Nitrosaminas ( $R_2N-NO$ )
4	Amoníaco ( $NH_3$ )
5	Ácido Cianhídrico ( $HCN$ )
6	Diferentes Hidrocarburos
7	Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAH)
8	Aldehídos y Cetonas ( $R-CHO$ , $R-CO-R$ )
9	Fenoles (Fenol, Cresol)
10	Sustancias Olorosas
11	Bióxido de Azufre ( $SO_2$ )
12	Sulfatos ( $SO_4^{2-}$ )
13	Ácido Sulfhídrico ( $H_2S$ )
14	Carbonil Sulfuro ( $COS$ )
15	Compuestos Orgánicos de Azufre
16	Partículas
17	Partículas ligadas a compuestos orgánicos
18	Compuestos halogenados
19	Compuestos metálicos
20	Compuestos con metales preciosos



#### 4. PLATAFORMAS DE PRUEBA

Existen diferentes plataformas de pruebas que utilizan diferentes metodologías para el monitoreo y medición de las emisiones vehiculares, entre estas, pueden mencionarse las siguientes: mediciones sobre vialidades, mediciones dinamométricas y mediciones en persecución.

##### a. Mediciones sobre vialidades

##### i. Mediciones a bordo

La ventaja de realizar mediciones a bordo de un vehículo es que se pueden registrar sus emisiones en condiciones reales de manejo. Recientemente en la Ciudad de México, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en conjunto con la Universidad de los Ángeles California (UCLA) de los Estados Unidos de Norteamérica (EUA), realizó estudios a bordo de vehículos utilizando un instrumento compacto (SEMTECH GS de la compañía Sensors Inc.), el cual puede medir y analizar directamente el flujo de las emisiones por el escape tanto para vehículos con motores a gasolina como a Diesel. Estas mediciones se realizan de forma continua y en tiempo real mientras el vehículo está en operación para que mediante sensores y sistemas de análisis se pueda calcular instantáneamente la masa total de emisión. Este sistema consiste en una combinación de metodologías basadas en la detección por ionización de flama (FID), infrarrojo no dispersivo (NDIR) y ultravioleta no dispersivo (NDUV). El sistema proporciona una comparación directa con mediciones de prueba en celda para THC, CO, CO<sub>2</sub>, NO y NO<sub>2</sub> con la exactitud, resolución y tiempos de respuesta requeridos. El equipo está lo suficientemente acondicionado para soportar las condiciones



de uso características de una prueba a bordo de un vehículo. Para la medición directa del flujo de la mezcla de gases liberada por el escape del vehículo, se utiliza un instrumento con comunicación directa a una computadora a bordo, lo que hace posible obtener en forma instantánea datos de emisiones medidos y presentados en g/km, g/kg de combustible. La parte fundamental del medidor de flujo es un instrumento con cuatro transductores de presión diferencial, cada uno diseñado para diferentes intervalos de flujo, que proporcionan una gran exactitud sobre un intervalo dinámico amplio, combinado con un regulador neumático y técnicas para procesos de digitalización, el sistema mide valores de flujos pulsantes muy pequeños como los que se presentan en el tubo de escape de un vehículo automotor cuando se encuentra en funcionamiento. (SEMTECH-EFM, 2004).

#### ii. Mediciones mediante sensor remoto

Mediante el uso de sensores remotos, se pueden analizar las emisiones de vehículos mientras éstos circulan por vialidades. La Universidad de Denver desarrolló un instrumento utilizando un sensor remoto con base en un espectrómetro infrarrojo el cual se instala sobre alguna vialidad completa o bien sobre uno de sus carriles, pudiendo así determinar las emisiones de monóxido de carbono (CO) por el escape de los vehículos automotores (Bishop *et al.*, 1989). En la Figura 1 se muestra un esquema del sistema, básicamente éste mide la relación de monóxido de carbono a bióxido de carbono (CO/CO<sub>2</sub>) e hidrocarburos a bióxido de carbono (HC/CO<sub>2</sub>) en el escape de cualquier vehículo que pase a través de un rayo de luz infrarroja que se transmite cruzando un carril en una carretera o vialidad. La adición de una fuente de luz ultravioleta y un sistema de detección habilita a este

equipo para medir también en forma simultánea la relación del óxido nítrico (NO) a bióxido de carbono (Zhang *et al.*, 1996).

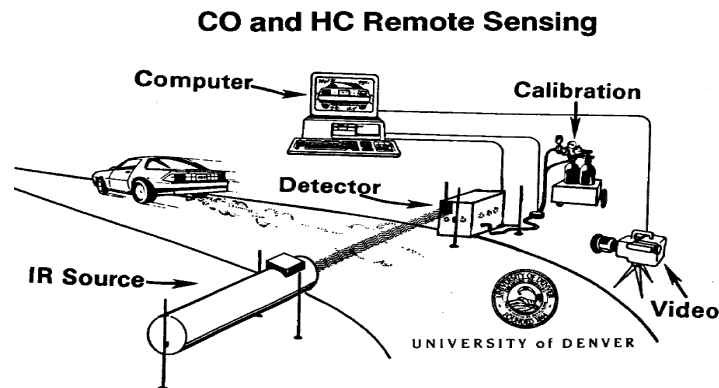


Figura 1. Se muestra un diagrama esquemático propiedad de la Universidad de Denver para la “Prueba de Eficiencia de Combustible en el Automóvil” (FEAT). U.S. Patent No. 5210702. (Bishop y Stedman 1990, 1995).

Entre otras funciones, este sistema puede identificar, por ejemplo, cuando en un vehículo se presenta una combustión rica en combustible (es decir una alta emisión de hidrocarburo (HC) y CO). Una alta emisión de Hidrocarburos puede ser indicador de algún tipo de fallas o que es necesaria una afinación para tener una combustión estequiométrica con una relación aire/combustible (A/F) más eficiente. Por esta razón, la Universidad de Denver nombra la prueba de CO/HC medida por este sensor remoto como “Prueba de Eficiencia de Combustible en el Automóvil” (FEAT).

El instrumento para la prueba FEAT se diseñó para emular los resultados que se obtendrían utilizando un analizador convencional no dispersivo para gases de escape. Una fuente IR/UV envía de forma horizontal un rayo de radiación colimado de forma tal que cruza el carril de una vialidad o carretera, aproximadamente a una altura de 20 a 30 cm sobre la superficie.



Este rayo incide directamente en un receptor ubicado en el lado opuesto del carril. Un divisor de haz dicrómico sirve para separar los rayos en sus componentes IR y UV.

La luz IR pasa hacia un espejo poligonal que gira y la esparce a lo largo de cuatro detectores de infrarrojo. Estos están equipados con filtros ópticos que transmiten luz de una longitud de onda conocida para ser únicamente absorbida por la molécula (CO, CO<sub>2</sub>) o grupo de moléculas (HC) de interés (Bishop y Stedman, 1995). Por otro lado, la luz UV reflejada por los divisores de haz es enfocada hacia una fibra óptica de cuarzo que la transmite hacia un espectrómetro UV. Una vez que los espectros UV se han obtenido y registrados estos se utilizan para cuantificar el óxido nítrico en una banda de absorción a 226.5 nm.

Debido a que las densidades de las plumas emitidas por los escapes varían ampliamente de un vehículo a otro y que las absorciones detectadas dependen de la altura del escape con respecto al piso, al viento y a la turbulencia que existen en la parte posterior del vehículo, es conveniente reportar directamente las relaciones de CO, HC, o NO a CO<sub>2</sub> que son constantes para los regímenes en la pluma de donde se toma la muestra. Información detallada del principio y modo de operación de FEAT puede encontrarse en (Guenther *et al.*, 1995; Bishop *et al.*, 1997; Bishop y Stedman, 1990, 1995, 1996, 2003, 2006; Burgard *et al.*, 2003; Xie *et al.*, 2005).

El FEAT es efectivo para vialidades con una longitud transversal mayor a 15 metros, y puede operar en vialidades o carreteras de doble carril con un equipo adicional de video, sin embargo, la forma normal de operación es en



carriles individuales (Bishop *et al.*, 1993). Más de 1.5 millones de vehículos en 17 diferentes ciudades han sido medido con la técnica de FEAT (Bishop y Stedman, 1995), entre las que se encuentran algunas Ciudades Mexicanas, como son Monterrey (Bishop y Stedman, 1995 y 1997) y la Ciudad de México (Beaton *et al.*, 1992; Schifter *et al.*, 2003).

Con el fin de evaluar los resultados obtenidos por FEAT, se han realizado estudios específicos como el de Glover y Clemmens en 1991 en donde compararon los promedios de las mediciones de percepción remota contra los resultados obtenidos en pruebas tradicionales sobre un dinamómetro. Utilizando un promedio incorporado en la economía del combustible, las mediciones de CO en gramos/galón del sensor remoto son convertidas a gramos/milla para así comparar con los resultados obtenidos corriendo el ciclo de manejo IM-240 para los mismos vehículos de la flotilla.

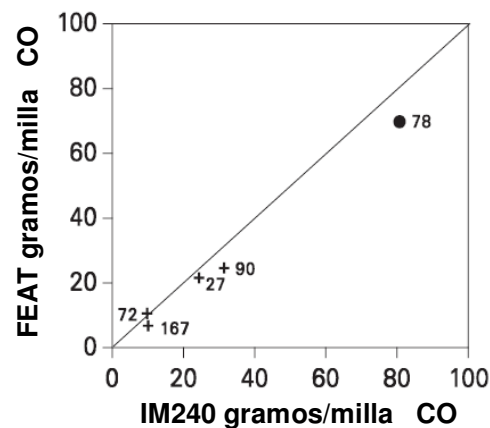
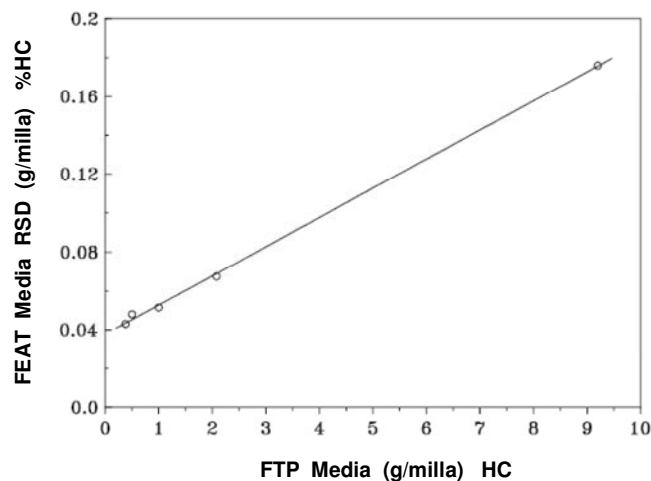


Figura 2. Comparación del % de emisiones de CO obtenidas con FEAT y convertida a emisión en gramos/milla contra emisiones de CO en gramos/milla obtenidas mediante el IM240. El tamaño de la flotilla vehicular se muestra junto a cada símbolo (Bishop y Stedman, 1995).





Los resultados se muestran en la figura 2, así como algunos datos adicionales obtenidos en California utilizando vehículos con alta emisión (Knapp, 1992). Estos datos indican que los promedios obtenidos en dinamómetro concuerdan bastante bien con los promedios medidos en FEAT. Un estudio similar fue realizado por el California Air Resources Board (CARB) (Schwartz, 1995) utilizando una flotilla de 554 vehículos, en donde, utilizando el sensor remoto se colectaron datos de CO e HC bajo condiciones de manejo controladas a 25 mph y se compararon contra la prueba de certificación para autos nuevos que es el procedimiento federal de pruebas (FTP) (Bishop y Stedman, 1995). Los datos se promediaron y graficaron por quintiles contra uno y otro, resultando una excelente correlación que se muestra en la figura 3. Ambos estudios indican que el promedio de las emisiones en concentración obtenidos con FEAT pueden utilizarse en lugar de los datos de emisiones en masa.



**Figura 3.** Promedio por quintil de las emisiones de HC obtenidas mediante FEAT y comparadas contra emisiones de HC obtenidas mediante FTP. Se utilizó una flotilla de 554 vehículos en California (Schwartz, 1995). La  $r^2$  para la regresión es de 0.999.

### b. Mediciones en dinamómetro

El dinamómetro es un instrumento que se utiliza para medir la fuerza o potencia mecánica de un motor; comúnmente se utiliza en los laboratorios de análisis de emisiones de gases en vehículos con motor de combustión interna para analizar los componentes contaminantes de las emisiones bajo determinado ciclo de trabajo. Sin embargo, puesto que se trata de un instrumento que sirve para medir la potencia de un motor, también se puede utilizar para hacer estas mediciones a motores eléctricos o de otra índole. En general un dinamómetro se compone de tres partes fundamentales (Santiago y Rincón, 2000; Rincón, 2001).

- Estructura de acoplo
- Unidad de Absorción de Potencia (PAU)
- Celda de carga

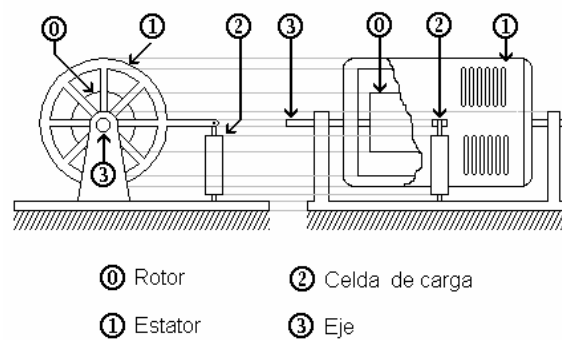


Figura 4. Elementos básicos de un dinamómetro (Rincón, 2001).

La estructura de acoplamiento conecta al motor, con la unidad de absorción de potencia para realizar el frenado, ver la figura 4.



La PAU, en realidad es un freno que se acopla al motor que se desea evaluar para poder forzarlo. Mediante la PAU es posible evaluar el desempeño de un motor aplicándole diferentes intensidades de freno, para observar su comportamiento en cuanto al consumo de combustible (rendimiento), nivel de ruido, potencia, velocidad, temperatura, etc.

La PAU está compuesta de dos partes fundamentales: el rotor y el estator. El motor a evaluar siempre se acopla al rotor de la PAU para que sea frenado por medio del estator. La forma en que éste logra frenar al rotor depende de la tecnología que se utilice (puede ser mecánica, hidráulica o magnética). El estator de una PAU es un elemento flotante porque no se encuentra fijo a una referencia estática, sino que se sujeta mediante rodamientos a la flecha del rotor. Para evitar que éste gire junto con el rotor, se apoya en un dispositivo denominado celda de carga por medio de un brazo que los interconecta.

La celda de carga es un instrumento que resiste la tensión que el motor ejerce sobre la PAU. Cuando el estator frena al rotor, éste tiende a girar en el mismo sentido que el rotor. Por ser una estructura flotante, este movimiento se ve frustrado por la celda de carga. A pesar de ello, el estator logra girar ligeramente sobre el eje del rotor deformando la celda de carga ya sea comprimiéndola o estirándola, como se muestra en la figura 5. La deformación que sufre la celda de carga es longitudinalmente proporcional a la fuerza que el motor ejerce sobre ella.

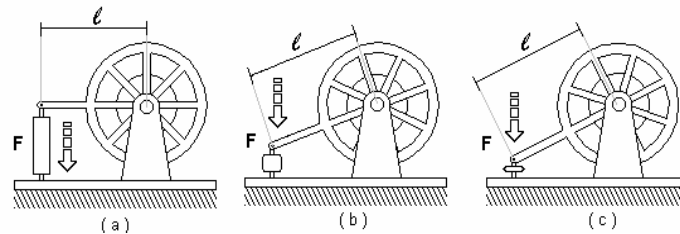


Figura 5. Dinamómetro en funcionamiento. Nótese la deformación de la celda de carga (Rincón, 2001)

Generalmente la celda de carga consiste en un resorte robusto o en una estructura metálica deformable con capacidad para recobrar por si misma su forma original. En la celda de carga se instala un transductor que permite hacer mediciones longitudinales de las deformaciones que experimenta la celda cuando se frena a un motor. De esta forma se puede conocer el par del motor que se está evaluando. El par torsor o par motor representa la capacidad que tiene un motor para producir trabajo, es decir, mide la capacidad del vehículo para mover cargas mientras que la potencia es la medida de la cantidad de trabajo realizado por el motor en un determinado tiempo, es decir la potencia mide la rapidez con que se efectúa un trabajo (Garibaldi, 2007). En un motor la curva de par torsor expresa la capacidad de efectuar trabajo que tiene dicho motor a medida que varían las RPM y se relaciona directamente con la fuerza que las ruedas tractoras son capaces de ejercer sobre el piso, capacidad que se verá multiplicada por la caja de velocidades y el diferencial. A mayor par torsor, mayor capacidad de arrastre o "fuerza" tendrá el vehículo. Es por eso que el par torsor define la capacidad de transportar carga: subir una pendiente aguda con un vehículo cargado, solo será posible si el motor dispone del par



suficiente. En cambio la potencia mide que rápido se esta usando ese par y que rápido se esta generando o consumiendo energía (Garibaldi, 2007).

#### **i. Tipos de dinamómetros**

Existen diferentes tipos de dinamómetros dependiendo de su tecnología y se diseñan para realizar mediciones muy específicas bajo diferentes circunstancias. Así la existencia de varios tipos de dinamómetros no significa que alguno sea mejor que otro por el hecho de estar diseñado con una u otra tecnología, puesto que el diseño de estos dispositivos se realiza principalmente con base en las necesidades requeridas (Rincón, 2001). Entre los tipos de dinamómetros existen los siguientes:

- El dinamómetro de Chasis.
- El dinamómetro de banco.
- El dinamómetro de remolque.

La información a detalle para cada uno de los tipos de dinamómetro y de las unidades de absorción de potencia (PAU) se encuentra en Rincón, 2001.

#### **ii. Dinamómetro de la UNAM**

El dinamómetro instalado en el Laboratorio de Control de Emisiones en la Facultad de Ingeniería de la UNAM, es del tipo de chasis y en términos generales se compone de un par de rodillos, un motor, una PAU y sus componentes electrónicos. Este dinamómetro fue utilizado para realizar la parte experimental del presente proyecto de investigación y los detalles de



la instalación, características, descripción de la instrumentación y pruebas para este dinamómetro, se encuentran en Santiago y Rincón, 2000.

En un dinamómetro de chasis, los rodillos se encuentran acoplados a la PAU mediante la cual se le aplica una carga al vehículo. La ventaja más importante del dinamómetro de chasis es la posibilidad de evaluar el motor de un vehículo sin necesidad de desmontarlo, facilitando el procedimiento de evaluación pero dificultando considerablemente la tarea de medir potencia debido a pérdidas en la transmisión, pérdidas por fricción en los neumáticos, presión atmosférica, temperatura ambiente, etc. Además, cuando el motor se encuentra montado en un automóvil, la instalación de sensores es limitada. (Rincón, 2001).

Los dinamómetros de chasis, permiten conocer la potencia efectiva de un motor instalado en un vehículo particular y se utilizan típicamente para:

- Evaluar rápidamente el desempeño de un automóvil.
- Medir las pérdidas en la transmisión de un vehículo.
- Medir exactamente el rendimiento de un vehículo.
- Hacer evaluaciones de consumo de combustible, ruido o emisiones

### iii. Ciclos de manejo

Un ciclo de manejo es un perfil de velocidades trazado en un plano velocidad-tiempo, que representa una forma típica de conducir en una ciudad o autopista. Éstos toman en cuenta la tecnología del vehículo, las características del tráfico, de las carreteras, del clima y geográficas (altitud entre las más importantes) y también características de los mismos



conductores (González-Oropeza, 2005). Estos ciclos de manejo tienen una gran importancia para planear adecuadamente el desarrollo de algunas ciudades, en el desarrollo de tecnología para los nuevos automóviles y en la elaboración de los inventarios de emisiones contaminantes en las grandes urbes, los cuales a su vez, permiten establecer estrategias para mantener el equilibrio ecológico del lugar, ciudad o región; entendiéndose éste como “la relación de interdependencia entre los elementos que conforman el ambiente que hace posible la existencia, transformación y desarrollo del hombre y demás seres vivos (SEMARNAT, 2007).

Una vez que el vehículo se instala adecuadamente en el dinamómetro, con los sistemas de muestreo, controles e instrumentos listos, se inicia el manejo del vehículo siguiendo la rutina de velocidad contra tiempo conocido como ciclo de manejo. Para hacer esto el conductor enciende el motor e intenta seguir el ciclo mostrado en el monitor de la computadora por aceleración y frenado del vehículo como se muestra en la figura 6. La línea continua tenue indica la velocidad trazada que el conductor intenta seguir y la línea remarcada es la velocidad actual de manejo. Las líneas punteadas muestran la tolerancia permitida (velocidad máxima y mínima permitida en cualquier tiempo dado).

Si la velocidad de prueba cae fuera del intervalo de tolerancia, el número de segundos que se tarde en regresar a éste intervalo, se registra como un tiempo de violación. Existe un máximo de violación permitido para que una prueba sea válida. La computadora guarda la historia de la distancia recorrida, el tiempo de prueba, el tiempo de violación, y la velocidad de rodamiento en el dinamómetro.

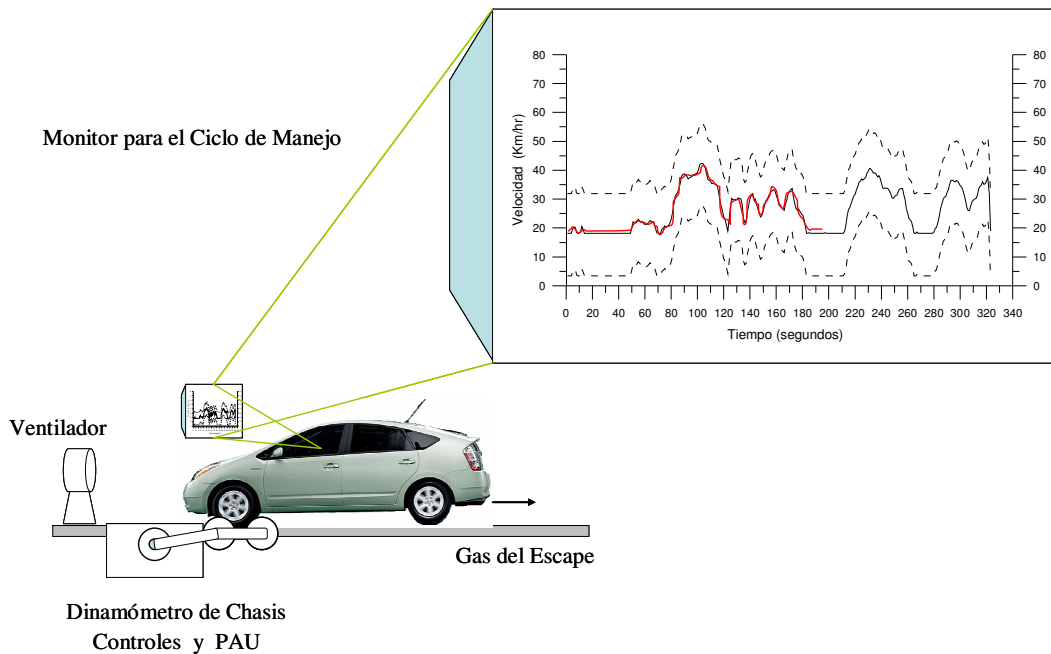


Figura 6. Simulación del trazado de ruta en el monitor, velocidad contra tiempo.

### a. Ciclos de manejo en el Mundo

Entre los ciclos más conocidos y que se utilizan en diferentes partes del mundo se encuentran el FTP-75, IM-240, HWFET, US06 (ciclo agresivo), y el Cold CO (NREL, 2007) los cuales se explican en forma breve a continuación.

#### FTP-75

El FTP-75 (Procedimiento Federal de Prueba) es el ciclo de manejo estándar utilizado a nivel federal por la USEPA para medir las emisiones por el tubo de escape y se utiliza en el dinamómetro con la agenda de manejo urbano (UDDS). Este ciclo tiene tres fases separadas: Un inicio en frío (505-





segundos), un recorrido - caliente (870- segundos) y un segundo inicio en caliente (505- segundos). Las tres fases de prueba son referidas como bolsa 1, bolsa 2 y bolsa 3, respectivamente, porque las muestras en los escapes son colectadas por separado en bolsas Tedlar. Durante 10 minutos de enfriamiento, entre la segunda y tercera fase, el motor se apaga. El recorrido de 505- segundos en la primera y tercera fase es idéntico. El tiempo total de prueba para el FTP es de 2,457 segundos (41 minutos) la velocidad máxima es de 56.7 mph, (91.3 km/h) y una velocidad promedio de 21.2 mph (34.1 km/h). Una gráfica de éste ciclo se muestra en la figura 7. La distancia recorrida es aproximadamente 11.04 millas (17.77 km). El ciclo FTP-75 se deriva del ciclo FTP-72 con la adición de una tercera fase de 505- segundos, idéntica a la primera fase del FTP-72 pero inicio con motor caliente. La tercera fase inicia después de que el motor es apagado durante 10 minutos. Las emisiones de cada fase son colectadas por separado en bolsas Tedlar, analizadas y expresadas en g/milla (g/km).

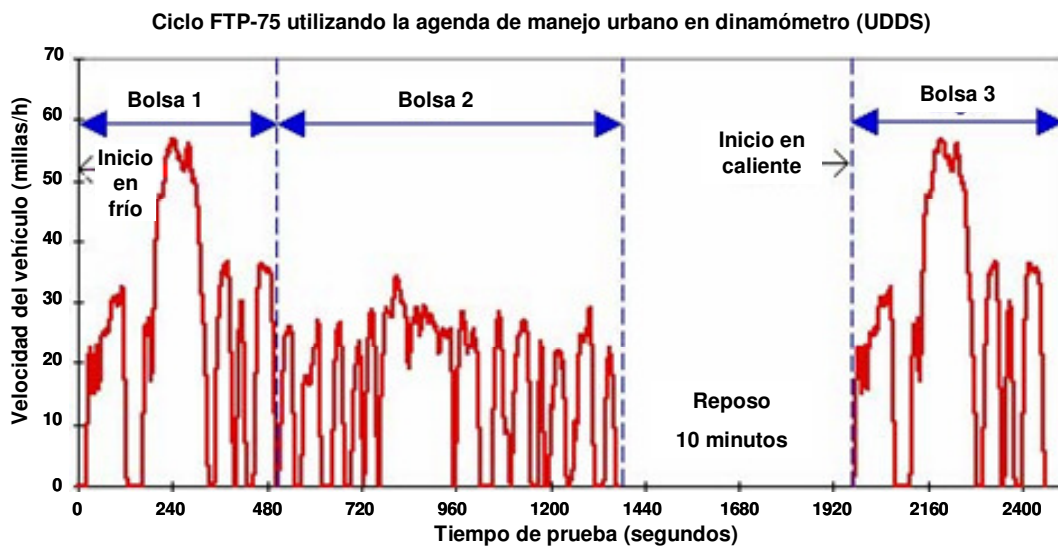


Figura 7. Representación gráfica del ciclo de manejo FTP-75 (NREL, 2007).



### IM-240

El IM-240 es un ciclo de manejo para inspección y mantenimiento utilizado en los EUA y en México para identificar a los grandes emisores. La prueba dura 240 segundos (4 minutos), tiene una velocidad tope de 56,7 mph (91.3 km/h) y una velocidad promedio de 29 mph (46.7 km/h). La distancia recorrida es aproximadamente 2 millas (3.2 km) y su gráfica se muestra en la figura 8.

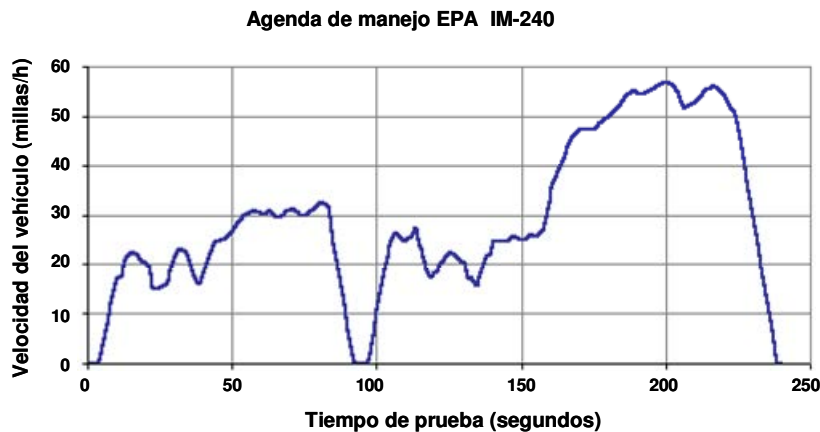


Figura 8. Representación gráfica del ciclo de manejo IM-240 (NREL, 2007).

### HWFET

El ciclo de prueba HWFET se utiliza para simular el manejo en autopistas y estimar una economía de combustible. Como se indica en la figura 9, ésta prueba consiste de una fase de calentamiento y una fase de prueba.

El conductor sigue la ruta de manejo para ambas fases. El tiempo combinado para las dos fases es 1,545 segundos (25.7 minutos), una velocidad tope de 59.9 mph (96.5 km/h) un promedio de 47.6 mph (76.6 km/h). La distancia recorrida es de 20.6 millas (33.2 km/h).

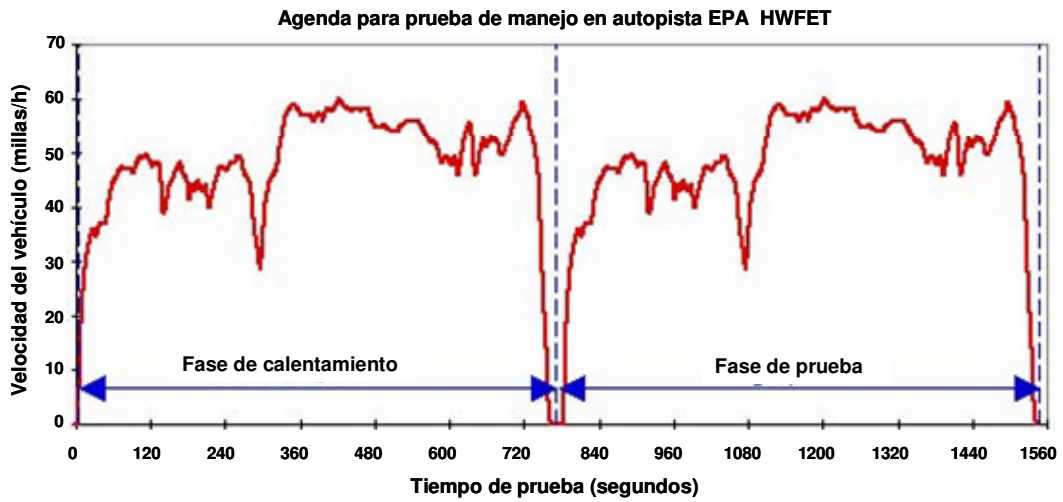


Figura 9. Representación gráfica del ciclo de manejo HWFET (NREL, 2007).

### US06

El US06 o ciclo de manejo agresivo, es una adición propuesta al FTP-75 para la certificación de emisiones. Se ha designado como una mejor representación de las condiciones de manejo reales con altas velocidades y rápidas aceleraciones, ver figura 10.

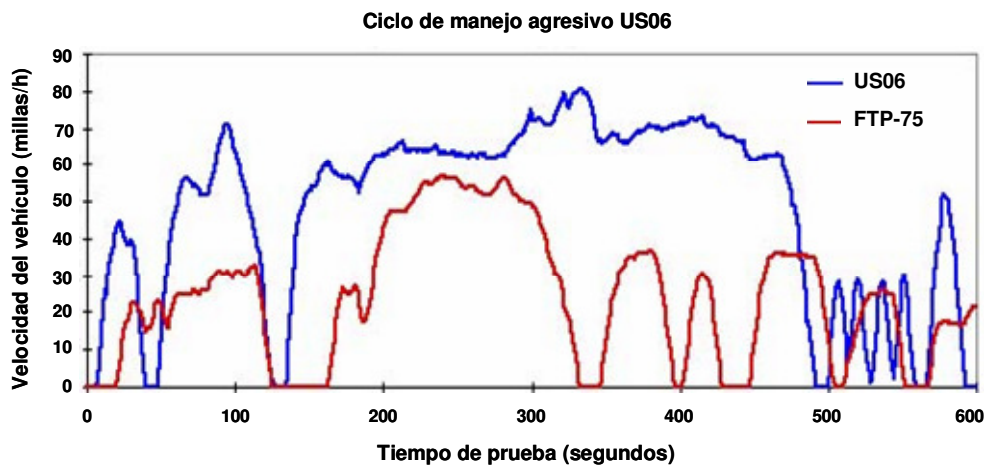


Figura 10. Representación gráfica del ciclo de manejo US06 (NREL, 2007).



El tiempo total de prueba es de 600 segundos (10 minutos), la velocidad más alta es de 80.3 mph (129.2 km/h) y el promedio es aproximadamente de 48.4 mph (77.9 km/h). La distancia total recorrida son 8.01 millas (12.8 km). Los primeros 600 segundos del ciclo FTP-75 también se muestran aquí para una mejor comparación (NREL, 2007)

#### Cold CO

El ciclo de manejo Cold CO es idéntico al FTP-75, excepto que éste se realiza en una celda de prueba a  $-6.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

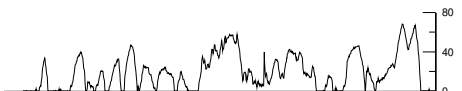
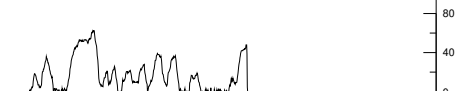
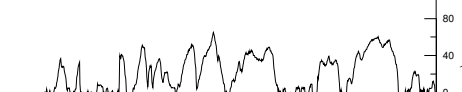
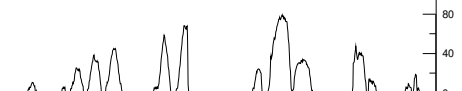

#### b. Ciclos de manejo en México

En cuanto a los ciclos mexicanos, se han desarrollado algunos en la Facultad de Ingeniería de la UNAM siguiendo una metodología propia con base en un modelo estadístico aleatorizado completo (González y Galván, 2003). Los datos se obtuvieron circulando en la Ciudad de México entre noviembre de 1998 y mayo de 2000 con un instrumento instalado en un vehículo de la marca Nissan, modelo Ichi Van 1993. Se monitoreó segundo a segundo la velocidad del vehículo, el régimen de giro del motor, la posición de la mariposa del carburador y la temperatura del aceite de lubricación. En la tabla 4, se muestran los cinco ciclos de manejo utilizados para la parte experimental del proyecto (González-Oropeza, 2005). Es importante indicar que para el experimento de este trabajo de investigación se conformó una secuencia de manejo formada por estos cinco ciclos de manejo ordenados de la siguiente forma: Suroeste (SO) - Centro (CE) - Noreste (NE) - Noroeste (NO) - Sureste (SE). Los ciclos fueron alimentados al sistema del dinamómetro del Laboratorio de Control de Emisiones de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, lugar en donde se realizó la parte



experimental de este trabajo. La primer columna corresponde al ciclo de manejo indicado por las siglas de la región a que pertenece en la ZMCM, en la segunda columna se indica la región a la que pertenece cada uno de los ciclos, el tiempo de duración en segundos para cada ciclo se presentan en la tercer columna y los valores de velocidad máxima y promedios en km/h, se presentan en las columnas cuatro y cinco respectivamente, en la sexta columna se tiene una representación gráfica de velocidad en km/h contra tiempo de cada ciclo en segundos.

**Tabla 4.** Ciclos de manejo para la Ciudad de México utilizados para la evaluación de emisiones vehiculares mediante la técnica de Extracción-FTIR en el presente proyecto de investigación. Una secuencia de prueba consta de cinco ciclos en el siguiente orden: SO-CE-NE-NO-SE, designada como secuencia Ciudad de México (SCM).

Ciclo	Región	Duración (Seg.)	Vel. Máx. (km/h)	Vel. Prom. (km/h)	Ciclos de Manejo para la Ciudad de México
SO	Suroeste	1002	71.21	19.23	
CE	Centro	542	64.58	17.38	
NE	Noreste	1002	66.35	20.72	
NO	Noroeste	1002	80.06	11.12	
SE	Sureste	323	49.1	17.95	



### c. Mediciones en persecución

Los recientes avances en la tecnología han permitido el desarrollo de instrumentos de medición, relativamente compactos, con un consumo mínimo de energía y una respuesta rápida con suficiente sensibilidad y especificidad para cuantificar diferentes gases a nivel traza y partículas aerosoles presentes en la atmósfera. Estos instrumentos pueden instalarse en una plataforma móvil para el estudio de las fuentes de emisión. Un ejemplo de esto es el laboratorio móvil de Aerodyne Research Inc (ARI), diseñado para el estudio de la calidad del aire urbano y regional (Kolb *et al.* 2004). Los métodos de análisis que éste laboratorio utiliza para cuantificar las emisiones tanto de partículas finas como de gases se basan en medir la relación contaminante/CO<sub>2</sub> por penetración de pluma para vehículos en circulación para cada compuesto de interés (Canagaratna *et al.* 2004; Vogt *et al.* 2003; Shorter *et al.* 2001; Kittelson *et al.* 2000). El método depende de la eficiencia en la dispersión, que a su vez, esta en función de la distribución del tamaño de partícula y de las propiedades ópticas. Por más de 30 años ARI en colaboración con investigadores de la Universidad Estatal de Washington (WSU) y la Universidad New Hampshire (UNH), han utilizado un laboratorio móvil equipado con instrumentos para cuantificar las emisiones en ambientes urbanos e industriales (Jiménez *et al.* 2000). En el ambiente urbano de Boston, se ha medido la distribución de contaminantes (Shorter *et al.* 1998; Shorter *et al.* 2000), en la Ciudad de Nueva York las emisiones de vehículos pesados para partículas (Canagaratna *et al.* 2004) y para gases (Shorter *et al.* 2001); El Instituto Tecnológico de Massachussets (MIT) y la Universidad Estatal de New York en Albany (SUNY Albany) (Shorter *et al.* 2001; Canagaratna *et al.* 2004). Estudios similares utilizando éste



laboratorio, se han realizado en la Ciudad de México (Zavala *et al.* 2006; Uruchurtu, 2006; Jiang *et al.* 2005). Contar con instrumentos de investigación de respuesta rápida, permite que el laboratorio móvil tenga un amplio intervalo de estrategias de medición hacia emisiones urbanas e industriales o aspectos de calidad del aire ambiente. Existen tres modalidades de medición en el laboratorio: Muestreo estacionario, muestreo móvil (mapeo) y persecución de vehículos. Para este tipo de mediciones el laboratorio móvil cuenta con una serie de instrumentos innovadores como, Espectrómetros de Absorción con Láser de Diodos Sincronizables (TDLAS) para medir en forma selecta concentraciones de gases traza (NO, NO<sub>2</sub>, HONO, CO, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub>, y HCHO.) a niveles de sub partes-por-billón (Shorter *et al.* 2001; Zahniser *et al.* 1995) y Espectrómetros de Masas en Aerosoles (AMS) capaces de reportar tamaños y composición química de las partículas con una alta resolución temporal (Canagaratna *et al.* 2004; Jayne *et al.* 2000; Allan *et al.* 2003). Recientemente se ha desarrollado un sistema quantum de láser TDLAS en cascada para instalarse en el laboratorio móvil con especial énfasis en la medición de NO y NH<sub>3</sub> (Nelson *et al.* 2002; McManus *et al.* 2002). Mediante una unidad de Infrarrojo no dispersivo se registra la concentración cada segundo de CO<sub>2</sub>. Con un espectrómetro de masas de transferencia de protones por reacción (PTR-MS) se miden compuestos orgánicos insaturados y parcialmente oxigenados (Kolb *et al.* 2004).



## 5. MÉTODOS ANALÍTICOS

### a. Métodos convencionales de análisis

La determinación cuantitativa para los gases que componen las emisiones por el escape de los vehículos automotores, ha utilizado diferentes métodos e instrumentos de medición con base en las diferentes propiedades físicas o físico-químicas de las moléculas. Entre los compuestos de mayor importancia en las emisiones vehiculares que tradicionalmente se han analizado mediante métodos y equipos convencionales, se encuentran: Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido y bióxido de carbono ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ), Oxígeno ( $\text{O}_2$ ) e hidrocarburos (HC's). Para su análisis previamente las emisiones del escape pasan a través de un sistema de muestreo a volumen constante.

#### i. Sistema de toma de muestra a volumen constante (CVS)

El sistema de toma de muestra a volumen constante (CVS) es un conjunto de equipos e instrumentos, que se utilizan para captar y diluir la totalidad de los gases y partículas que se emiten por el escape de un vehículo automotor durante una secuencia de manejo, la dilución de la muestra se realiza con aire del ambiente manteniendo un flujo total de gases de escape aproximadamente constante (flujo de dilución variable). En forma secuencial, el gas que sale del escape del vehículo junto con el aire del ambiente empleado para su dilución, son capturados a través de un cono especialmente diseñado para evitar contrapresiones en la línea de escape y de ahí son enviados hacia el CVS por el vacío generado a través de un ventilador centrífugo ubicado corriente arriba del sistema. Así el gas de





escape diluido es conducido por un ducto flexible a través de un Venturi de flujo subsónico que mantiene constante el caudal total. Posteriormente, el ventilador centrífugo encargado de mover el flujo total manejado por el CVS, expulsa el gas hacia el exterior. Esta metodología para la toma de muestra permite disminuir las amplias variaciones que en forma rápida se producen en el flujo de gases emitido por el escape al emplear diferentes regímenes de marcha del motor. Mediante la selección de las relaciones de dilución es posible realizar un análisis adecuado de los contaminantes de interés dentro del intervalo de medición de los analizadores disponibles (SADSN, 2007).

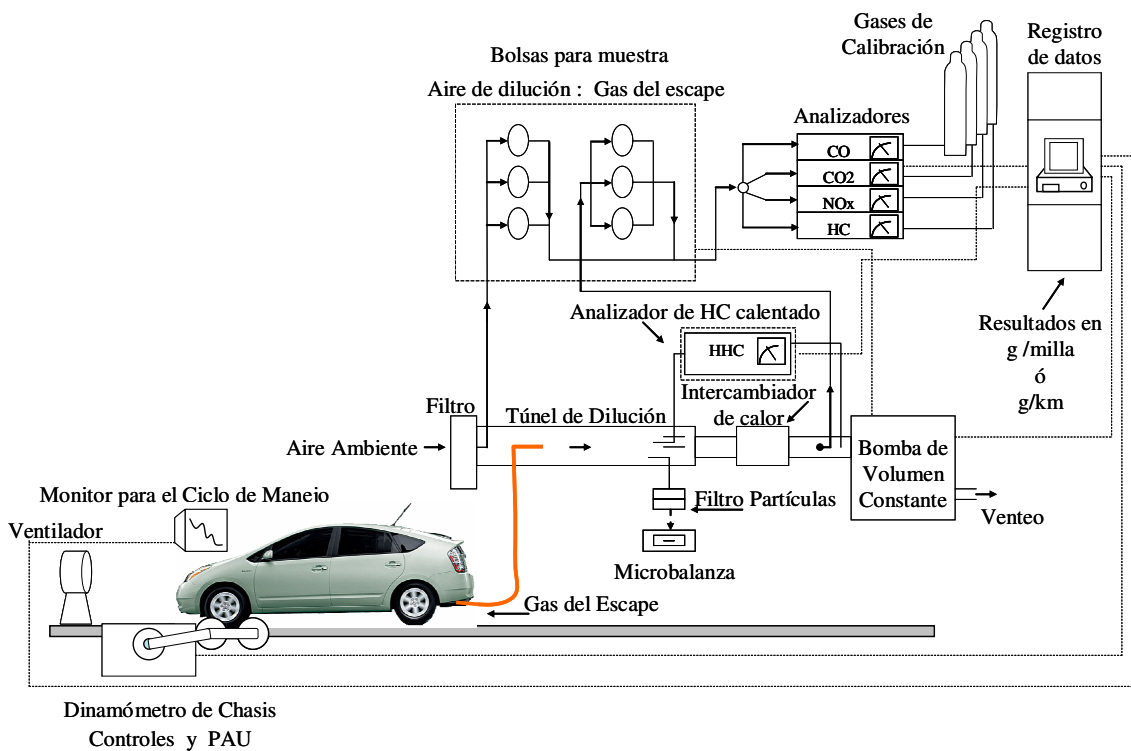


Figura 11. Esquema para el sistema de toma de muestra a volumen constante (CVS) y el análisis de emisiones provenientes del escape de vehículos automotores considerando un ciclo de manejo en un laboratorio de emisiones que cuenta con equipo convencional (Klingenberg, 1996).



Durante el paso del gas de escape diluido a través del CVS, una sonda para la toma de muestra ubicada en un ducto instalado a la salida del Venturi, extrae un pequeño caudal que es continuamente dirigido a un módulo de acondicionamiento en donde se adecuan las condiciones fisicoquímicas de la muestra (presión, flujo, extracción de humedad, filtrado de sólidos etc.), antes de distribuirla hacia el banco de los analizadores de gases, en donde se determinan las concentraciones de los contaminantes presentes en la muestra, durante la secuencia de manejo . Por medio de transductores, se pueden obtener las lecturas instantáneas de la caída de presión en el Venturi, así como de la temperatura y presión ambiente; esto permite la lectura y seguimiento de los flujos máscicos totales.

En la figura 11, se muestra un esquema para el sistema de toma de muestra a volumen constante (CVS) y el análisis de emisiones provenientes del escape de vehículos automotores considerando un ciclo de manejo en un laboratorio de emisiones que cuenta con equipo convencional. Típicamente, los analizadores que aquí se emplean miden las emisiones de compuestos regulados por la autoridad ambiental en México, como son, el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos totales no quemados (THC), los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), el bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el oxígeno (O<sub>2</sub>). El CO<sub>2</sub> es importante para determinar el consumo de combustible (balance de carbonos) pero también por su interés como gas de efecto invernadero (IPCC, 2001). El oxígeno, por otro lado, tiene su importancia para efectuar diagnósticos de funcionamiento del motor así como sistemas de tratamiento ulterior. Las lecturas de concentración determinadas segundo a segundo en el gas de escape "diluido" proveniente del CVS y conducido a cada uno de los analizadores, son almacenadas por la computadora central para su

procesamiento y obtención final de las masas totales emitidas en la secuencia de manejo(SADSN, 2007).

## ii. Análisis de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ )

En forma tradicional, la concentración de los óxidos de nitrógeno, presentes en las emisiones vehiculares, se determina mediante el método analítico por quimiluminiscencia. El principio de medición del analizador por quimiluminiscencia (CLA o CLD) se basa en la reacción espontánea entre el óxido nítrico y el ozono en una cámara de reacción, el instrumento mide la intensidad lumínica de la reacción y reporta la concentración de óxido nítrico; con este valor calcula la concentración del bióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) como la diferencia a partir de los óxidos de nitrógeno totales. El principio de operación del CLA, se ilustra en el esquema de la figura 12.

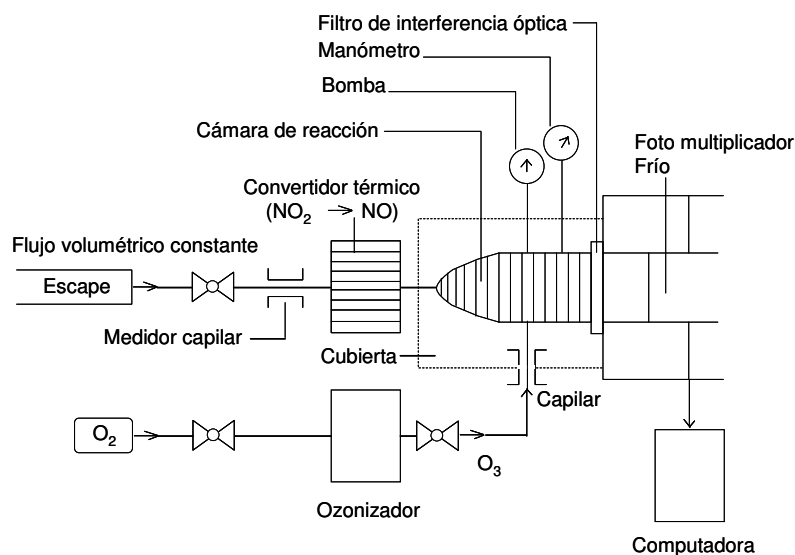


Figura 12. Esquema de un analizador por quimiluminiscencia para  $\text{NO}_x$  (Klingenberg, 1996).



Este instrumento debe tener la certificación como método de referencia para la medición de bióxido de nitrógeno por la USEPA cuando se emplea en cualquier intervalo entre 0-0.5 ppm o 0-1 ppm. El principio de operación debe cumplir con los requerimientos para los métodos de referencia descrito en la NOM-037-SEMARNAT-1993. Se utiliza para la medición de óxidos de nitrógeno en aire ambiente de interiores y exteriores.

iii. Análisis de monóxido y bióxido de carbono (CO y CO<sub>2</sub>)

La concentración del CO y CO<sub>2</sub> presentes en las emisiones vehiculares se determina utilizando el método de detección mediante el infrarrojo no dispersivo (NDIR). NDIR utiliza los cambios físicos en las características químicas para determinar la concentración de un compuesto conocido.

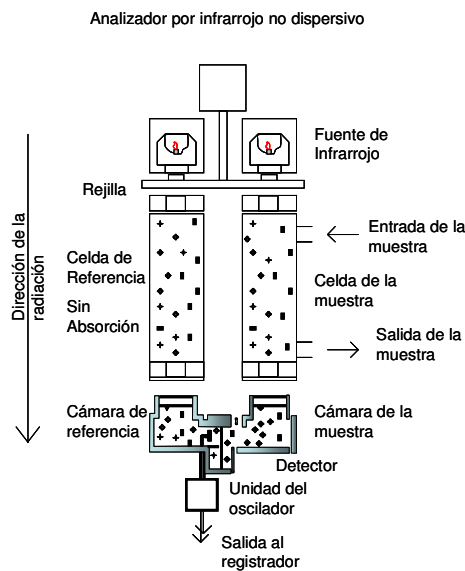


Figura 13. Esquema de un analizador de CO y CO<sub>2</sub>, utilizando el método de detección mediante el infrarrojo no dispersivo (NDIR) (Klingenberg, 1996).



El detector consiste de dos cámaras, una que contiene un gas inerte, generalmente nitrógeno y la otra contiene a la muestra de gas que requiere ser analizado, en la figura 13 se muestra un esquema de este instrumento de medición. Ambas celdas se exponen a una luz infrarroja (IR). En la celda de referencia no ocurre una absorción de luz IR pero en la celda con la muestra tiene lugar una absorción que es proporcional a la concentración del compuesto de interés. El detector mide la diferencia entre esta absorción y envía una señal a un sistema de registro (Klingenberg, 1996).

#### iv. Análisis de oxígeno (O<sub>2</sub>)

El oxígeno O<sub>2</sub> como un gas con moléculas homó atómicas no presenta absorción de radiación en el intervalo del espectro vibracional y rotacional de algunos gases, lo que significa que el contenido de oxígeno en las emisiones por el escape de los vehículos automotores, no puede ser medido mediante el método de espectroscopía de absorción en el intervalo del infrarrojo. Sin embargo el oxígeno puede medirse por espectroscopía de masas. Un método de medición para el oxígeno debe reunir los siguientes requerimientos básicos.

- Intervalo de medición pequeño:  $\leq 1.0$  Vol. % O<sub>2</sub>;
- Sensibilidad cruzada:  $\leq 1\%$  del intervalo de medición;
- Tiempo de respuesta (90% del tiempo) T<sub>90</sub>: < 1 segundo;
- Medir directamente en la corriente del tubo de escape, y alternativamente en la desviación manteniendo una medición continua.

Entre los métodos que se utilizan para medir el oxígeno, están los métodos paramagnéticos que pueden ser el método de balance por torsión magnética



y el de presión diferencial y por otra parte se encuentran el método electroquímico. Las descripciones de estos métodos pueden encontrarse en Klingenberg, 1996.

#### v. Análisis de hidrocarburos totales (THC)

El método utilizado para el análisis de hidrocarburos totales, es mediante el detector de ionización de flama (FID), este método se basa en el proceso de ionizar las moléculas de hidrocarburo en una flama de hidrógeno, el número de iones corresponde al número de átomos de carbono en las moléculas. Por lo tanto el FID proporciona una indicación proporcional al número de átomos de carbono (C). Este equipo puede operarse en una cámara a presión atmosférica o con presión negativa (a presiones tan bajas del orden de 400 mbar), el principio de operación del FID se ilustra en la figura 14. Antes de llegar a la boquilla donde se lleva a cabo la combustión, el gas que se desea analizar se mezcla con el gas de combustión (hidrogeno ( $H_2$ ) o una mezcla de hidrogeno y helio (He)). La flama se opera como una flama de difusión; el aire requerido para la combustión entra al quemador a través de un acceso por separado, la flama arde entre dos electrodos a los que se les aplica un voltaje. La propia boquilla del quemador sirve como ánodo, el cátodo se coloca en un arreglo circular alrededor de la flama. El potencial de extracción aplicado a los electrodos empuja a los iones formados en la flama hacia el cátodo, teniendo así un transporte de carga y con esto una corriente. Esta corriente es directamente proporcional al contenido de C del gas que se desea analizar. La señal medida del FID se determina por el número de moléculas de hidrocarburo que llegan a la flama por unidad de tiempo. El flujo tanto del gas que se desea analizar como del gas de combustión y de aire, deben mantenerse constantes.

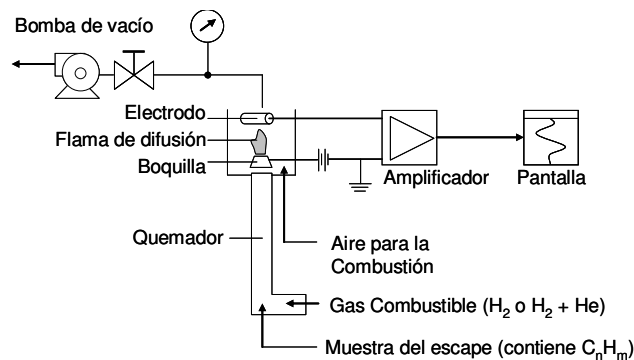


Figura 14. Diagrama del principio de operación de un detector de ionización de flama operando a presión negativa (Klingenberg, 1996).

Siempre será necesaria la calibración con un gas de referencia. La normatividad indica que la calibración se realice con gas propano como gas de referencia. El control neumático del FID en principio es similar al que se presenta para los analizadores por quimiluminiscencia.

Durante la combustión y procesos catalíticos de gasolinas comerciales, se forman los hidrocarburos  $C_1$ - $C_4$  listados en la tabla 5, y las especies seleccionadas en el intervalo de  $C_5$ - $C_8$  (por ejemplo, benceno, tolueno y una variedad de olefinas) se forman durante una combustión incompleta de componentes específicos del combustible. Experimentos realizados utilizando componentes sencillos de combustibles han demostrado que combustibles no quemados típicamente especies  $C_5$  y mayores, contribuyen aproximadamente al 50% del total de emisiones de hidrocarburos que salen de un motor dependiendo del tipo de motor y condiciones de operación (Schuetzle *et al.* 1994). Estudios recientes muestran que más del 95% del escape de un vehículo a gasolina puede contener arriba de 167 especies



(Schuetzle, 1983; Schuetzle *et al.* 1994). Para el análisis de estas especies existen diferentes formas dependiendo del objetivo y tipo de estudio que se requiere.

**Tabla 5.** C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Especies de hidrocarburos formados por la combustión de una mezcla de gasolina (Schuetzle *et al.* 1994).

Metano	Acetaldehído	Propileno	1-Buteno
Formaldehído	Acetileno	1,3-Butadieno	2-Buteno (cis y trans)
Etano	Propadieno	1-Butino	2-Metil propeno
Etileno	Propino	2-Butino	

En el análisis de hidrocarburos utilizando FID se reporta la concentración de hidrocarburos totales (THC), sin diferenciar un hidrocarburo de otro. Este tipo de análisis es útil para estudios donde solo se requiere tener el valor total de hidrocarburos como es el caso del análisis para los programas ambientales de verificación vehicular, pero queda bastante limitado para estudios sobre el desempeño de sistemas para el control de emisiones tóxicas y otros estudios especializados sobre determinada especie o grupo de especies de hidrocarburos no regulados.

#### vi. Análisis de hidrocarburos por especie

Existen otros métodos que permiten el análisis cualitativo y cuantitativo por especie de hidrocarburo presente en las emisiones vehiculares sin un tratamiento previo, como son la cromatografía de gases (GC) junto con la Espectrometría de masas (MS). Mediante una apropiada combinación de los parámetros de separación se pueden determinar una gran variedad de familias de compuestos, entre éstos, los listados en la tabla 6.





**Tabla 6.** Determinación mediante la cromatografía de gases de los componentes de una muestra de gases provenientes del escape de un vehículo sin un tratamiento previo (Klingenberg, 1996).

Componentes	Fase estacionaria	Detector
Óxidos de nitrógeno	Líquida Sólida	ECD
Aminas orgánicas	Líquida Sólida	NFID
Amoníaco	Líquida	NFID
Diferentes hidrocarburos	Líquida Sólida	FID
Sulfuros orgánicos	Líquida	FPD
Bióxido de azufre	Líquida Sólida	ECD

FID - Detector de Ionización de Flama

NFID - Detector de Ionización de Flama específico para Nitrógeno

ECD - Detector por Captura de Electrones.

FPD - Detector Fotómetro de Flama

**Tabla 7.** “Hidrocarburos individuales” más representativos (Definición de la EPA). Sus propiedades fisicoquímicas y sus concentraciones en las emisiones por el escape de un vehículo automotor (Klingenberg, 1996).

Compuesto	Formula empírica	Peso Molecular Kg/kmol	Punto de fusión °C	Punto de Ebullición °C	Conc. en el escape ppm	Núm. de Carbonos	Conc. como C1 ppm
Metano	CH <sub>4</sub>				20.24		20.24
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	16.04	-182.48	-164.00	0.61	1	1.22
Eteno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	30.07	-183.30	-88.63	11.16	2	22.32
Etino	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	28.05	-169.15	-103.71	10.00	2	20.00
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	26.04	-80.30	-75.00	0.05	2	0.15
Propeno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	44.11	-189.69	-42.07	5.50	3	16.50
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	42.08	-185.25	47.40	4.70	3	28.20
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	78.12	5.50	80.10	7.16	6	50.12
		92.15	-93.00	110.60		7	
Suma					59.42		158.75



La EPA define a un grupo de ocho hidrocarburos como los más importantes en emisiones vehiculares y los nombra como “hidrocarburos individuales”. Existen restricciones para determinar los ocho compuestos mediante una ruta analítica sencilla, debido a que sus propiedades fisicoquímicas (punto de fusión, polaridad) presentan valores muy variados como se muestra en la tabla 7.

Actualmente no existen columnas que permitan la separación de cada uno de los diferentes hidrocarburos componentes ni tampoco de las substancias que acompañan a la muestra, como pueden ser, el nitrógeno u oxígeno atmosféricos.

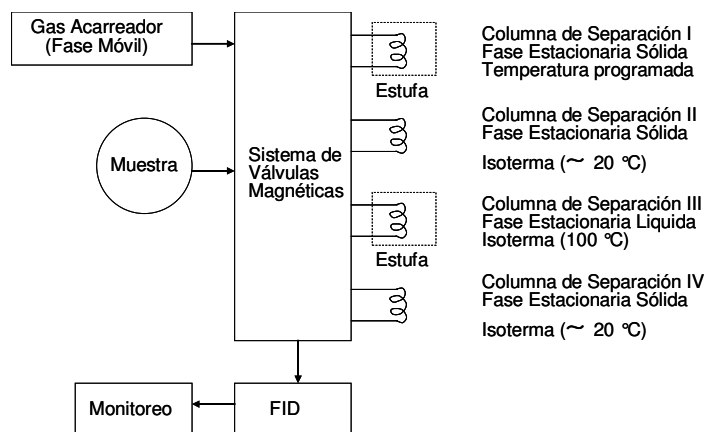


Figura 15. Cromatografía de Gases Multidimensional para determinar “hidrocarburos Individuales” (Klingenberg, 1996).

Por lo tanto, siguiendo una propuesta de la EPA, se utilizan un sistema para “Cromatografía de Gases Multidimensional”, que consiste de cuatro columnas con diferente fase estacionaria y diferente gradiente de temperatura a través de las cuales fluye un mismo gas acarreador (fase móvil), un esquema de este tipo de columnas se presenta en la figura 15.



El método por espectrometría de masas permite identificar una molécula y determinar la concentración de cada compuesto presente en una muestra con base en medir la interacción de su masa con la radiación electromagnética. El principio básico es mediante la generación de iones provenientes de sustancias orgánicas e inorgánicas, un tipo de esos iones se separan dentro de un sistema específico con base en su relación de masa y carga ( $m/q$ ) y son registrados con un sistema de detección selectivo de acuerdo a su frecuencia. El espectro de masa se grafica con una línea en la escala de masas. El sistema de separación de masas debe funcionar, por razones físicas (para evitar impactos entre los iones que se generan y las moléculas neutras) bajo condiciones al alto vacío (presiones extremadamente pequeñas, aproximadamente en valores de  $10^{-3}$  Pa). La figura 16 muestra el diagrama de un sistema de espectrómetro de masas. Cada uno de sus componentes se analiza a más detalle en Klingenberg, 1996.

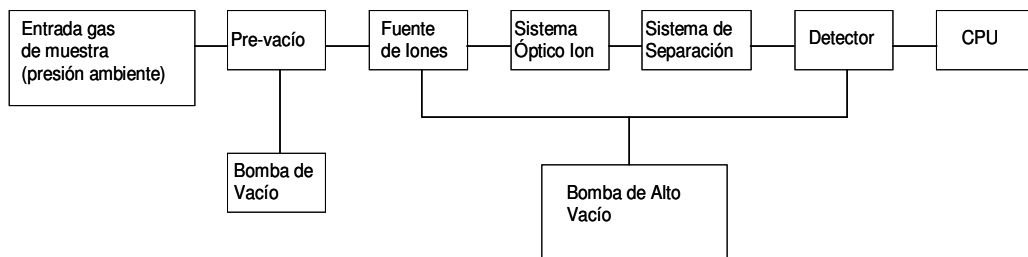


Figura 16. Diagrama de un Sistema de Espectrometría de Masas (Klingenberg, 1996).

**b. Método FTIR**

La espectroscopía en el infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) es una tecnología que goza de un extenso uso en numerosas aplicaciones en la medición de compuestos químicos en muestras sólidas, líquidas y en gases, así como en el monitoreo de procesos y mediciones en campo de emisiones y aire ambiente en fuentes fijas y móviles. Una amplia variedad de especies químicas pueden ser identificadas y cuantificadas mediante esta técnica debido a que prácticamente toda molécula (excepto las biatómicas homonucleares) absorben radiación IR y puede ser identificadas.

**i. Conceptos teóricos.****a. Principios básicos de la espectroscopía**

El término espectroscopía se deriva de ambos, el Latín: *spectrum* que significa “una apariencia o imagen” y del Griego: *skopein* que significa “vista”. Un método espectroscópico es típicamente usado para medir la interacción entre la energía electromagnética (EM) y la materia, como una función de la longitud de onda (o frecuencia) de la energía EM. La luz visible, las ondas de radio, y los rayos gamma son todas formas de energía EM. La única diferencia entre ellos es su longitud de onda. La energía EM puede pensarse como ondas viajando a través del espacio llevando simultáneamente campos eléctricos y magnéticos oscilatorios. La distancia entre crestas adyacentes en la onda es la longitud de onda. La materia es en este caso, la muestra de gas tomada de una fuente de emisión o del aire ambiente (LaCosse, 2000).



La selección de la longitud de onda para conducir una medición por espectroscopía es muy importante, ciertas regiones espectrales son más útiles que otras dependiendo del tipo de material que es estudiado. La figura 17, es un diagrama que muestra el intervalo de las longitudes de onda que existen en la naturaleza. Empezando por la parte izquierda de la figura 17, la región del radio es la más común para el uso en comunicaciones y para observar ciertas especies químicas del espacio interestelar. Esta porción del espectro no es utilizado para medir la calidad del aire. Avanzando hacia la derecha se observa un incremento en la frecuencia y un decremento en la longitud de onda, llegando a la región de las microondas, donde las ondas electromagnéticas a esta longitud de onda, causan que las moléculas de algunas especies cambien su velocidad de rotación. La región de las microondas tiene alguna aplicación para medición en aire pero es principalmente utilizada en la radioastronomía y para estudiar el calentamiento dieléctrico. Continuando hacia la derecha de la figura 17, se alcanza la región del infrarrojo, que es de las regiones más importantes para las mediciones de muestras en el aire.

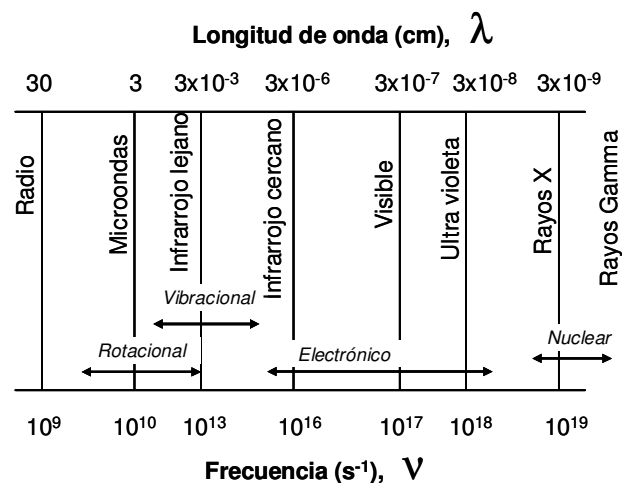


Figura 17.- El espectro electromagnético (La Cosse, 2000).



En la región del infrarrojo, la luz causa que las especies químicas cambien su grado de vibración y rotación. La longitud de onda exacta que causa este movimiento de vibración y rotación es diferente para cada especie química. Esta diferencia permite la identificación y cuantificación de especies en una muestra y es esta región la utilizada por la espectroscopía en el infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) (LaCosse, 2000).

Las otras dos regiones en la figura 17, visible y ultravioleta (UV), son también regiones importantes usadas para mediciones en aire. La luz visible o ultra violeta (UV) causa cambios en el movimiento de los electrones en especies atómicas y moleculares. La espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS) es un método para medir moléculas de compuestos presentes en la atmósfera, que similar a la espectroscopía FTIR, analiza la luz absorbida por la muestra para cuantificar las concentraciones de las moléculas. Más allá de la región UV, no hay mucha utilidad para las mediciones en aire debido a la rápida extinción de ésta por procesos de absorción total, dispersión y/o disociaciones moleculares.

Hay varios caminos para estudiar las interacciones entre la energía electromagnética y la materia. Los experimentos en absorción, emisión y dispersión son los más comunes. Generalmente la absorción es la más utilizada en las mediciones mediante FTIR realizadas en muestras de aire.

#### b. Espectrómetro simple de absorción.

La figura 18 es un diagrama de bloques de un espectrómetro simple de absorción. Una fuente genera luz en la longitud de onda de una región apropiada. La longitud de onda deseada para medir la absorción es



seleccionada con el monocromador. Después de pasar a través de la muestra, la luz es convertida a una señal eléctrica por el detector. La señal eléctrica es proporcional a la intensidad de luz y se genera una gráfica en función de la longitud de onda seleccionada (espectro).

Un parámetro clave en la medición por absorción es la distancia que la luz viaja a través de la muestra. Entre mayor es esta distancia, conocida como “longitud de paso óptico” mayor será la sensibilidad del espectrómetro. La absorbancia  $[A(\nu)]$ , descrita por la Ley de Beer-Lambert,  $[A(\nu) = a(\nu) bc]$  también tiene una relación proporcional con el coeficiente de absorción de la molécula  $[a(\nu)]$  y con la concentración  $[c]$ .

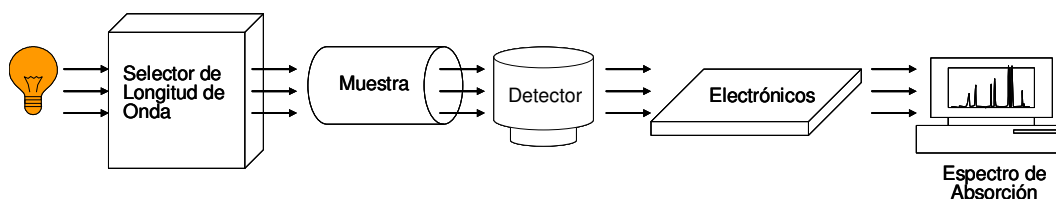


Figura 18. Diagrama de un espectrómetro simple (LaCosse, 200).

Debido a que dos especies químicas diferentes no pueden tener exactamente el mismo espectro de absorción, los espectros pueden ser considerados como las “huellas digitales” de cada compuesto. En la figura 19 se muestran los espectros de CO y CH<sub>4</sub> utilizados en la parte experimental del presente trabajo. Algunos compuestos tienen espectros que se interponen a los espectros de otros compuestos, pero pueden ser distinguidos en regiones con menor grado de interferencias. El análisis cuantitativo de la muestra de gas se realiza mediante la aplicación de una regresión matemática como es el método clásico por mínimos cuadrados.

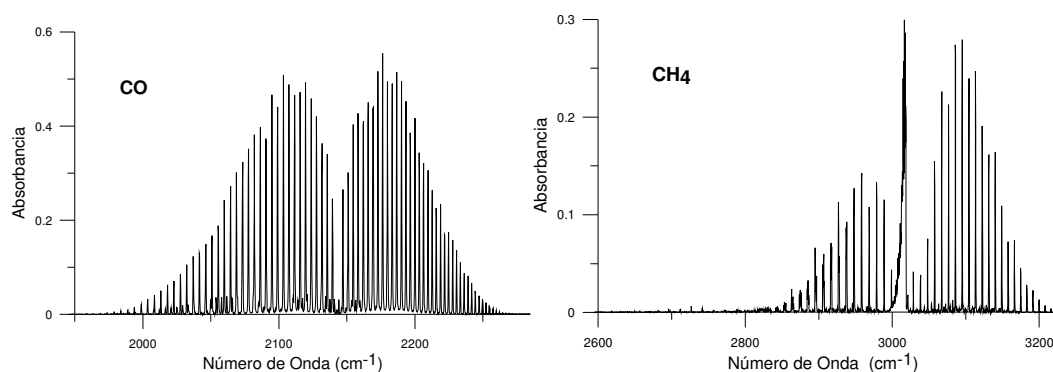


Figura 19. Espectros del monóxido de carbono y del metano.

### c. Espectrómetro FTIR.

Conceptualmente un espectrómetro FTIR es similar al esquema mostrado en la figura 18, a diferencia que el monocromador es reemplazado por un interferómetro de Michelson. Este último es el componente principal del instrumento, el cual fue inventado a finales del siglo XIX para realizar experimentos tempranos sobre la relatividad de la energía electromagnética por Michelson y Morley. Los resultados de estos inventores ayudaron a Albert Einstein en la formulación de su teoría de la relatividad en 1905. Un interferómetro permite hacer fijaciones a determinadas longitudes de onda para el paso dependiendo de la posición en el movimiento de uno de los dos espejos con los que cuenta. Mediante el movimiento del espejo, se puede escudriñar a través de todas las posibles fijaciones de longitud de onda requeridas para la absorción experimental. Comparado con el monocromador, este “selector” para longitudes de onda acelera la





colección de datos en casi un orden de magnitud. Sin embargo, es necesario aplicar transformadas de Fourier (FT) a los datos obtenidos por el detector (intensidad en función de tiempo) para obtener el espectro (intensidad en función de la frecuencia). Hasta finales de la década en los años 1960's, no era posible generar un espectro FTIR en mucho debido a lo limitado y caro del tiempo computacional que requerían las transformaciones. El desarrollo del algoritmo rápido para transformadas de Fourier (FFT), y los dramáticos cambios en la disponibilidad, costo y velocidad de computadoras ha hecho posible realizar este proceso en milisegundos (LaCosse, 2000).

La fuente de luz infrarroja es una pequeña pieza de cerámica que es calentada a aproximadamente a 1093.3 °C mediante el paso de una corriente eléctrica a través de ella, a esta temperatura, el material emite suficiente luz infrarroja para realizar el análisis químico.

#### d. Principios de operación del espectrómetro FTIR

El método de los espectrómetros dispersivos es una solución para los detectores de infrarrojo, que no son capaces de seguir las frecuencias ópticas. Imaginemos que se pudiera construir un transductor que transformase las frecuencias ópticas en frecuencias de audio, donde los detectores y la electrónica son capaces de seguir tanto las variaciones de intensidad como las de frecuencia. Este transductor sería el fundamento de un espectrómetro mucho más sensible, preciso y fiable. Esta idea constituye la base de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

En la espectroscopía por transformadas de Fourier debe tenerse en mente que solo es de interés la espectroscopía por absorción en un medio dentro

del intervalo del espectro infrarrojo. El funcionamiento básico de un interferómetro se muestra en la figura 20.

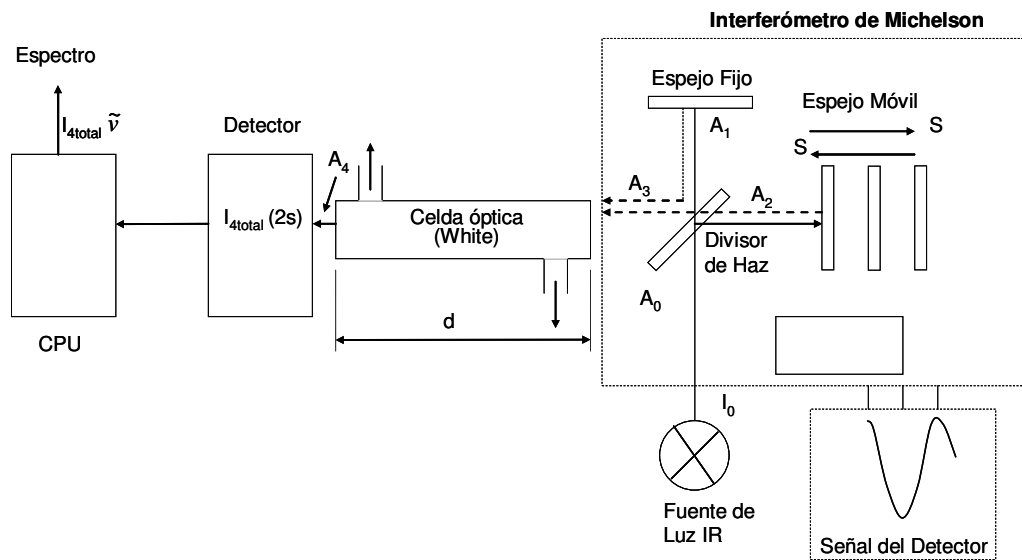


Figura 20. Diagrama de un espectrómetro por transformadas de Fourier (Klingenberg, 1996).

El espectrómetro de Michelson contiene dos espejos planos perpendiculares entre si. Un espejo se encuentra fijo y el otro se mueve a lo largo de un eje colocado en un ángulo recto con respecto a la superficie. El divisor de haz que es un medio óptico semitransparente, esta colocado entre los dos espejos en posición diagonal a su superficie. El divisor de haz es ideal, cuando la reflexión y la transparencia son exactamente idénticas; esto es solo posible a cierta frecuencia. Un rayo infrarrojo incide en el espejo fijo, y regresa al divisor de luz, el otro rayo va hacia el espejo móvil. El movimiento del espejo hace que la longitud total de la ruta, sea variable contra la longitud del rayo que toma del espejo estacionario. Cuando ambos rayos nuevamente se unen en el divisor de haz, se recombinan creando



interferencias destructivas y constructivas por las diferencias de fase. Como resultado se registra un interferograma por el detector en el que se reflejan estas interferencias.

Una vez que se conoce el interferograma por medida directa, se obtiene la distribución espectral de irradiancia de la fuente infrarroja calculando la transformada de Fourier inversa. Se puede conocer la densidad espectral de irradiancia de una fuente calculando la transformada de Fourier del interferograma. Sin embargo, hay que tener en cuenta una serie de problemas. En primer lugar, no se conoce el interferograma como una función continua, sino de una manera discreta (se toma un número finito de muestras). En segundo lugar, el interferograma sólo se puede generar para un intervalo finito de diferencias de camino  $x$ , que es la distancia que corre el espejo. Con base en lo expuesto por Klingenberg, 1996, exactamente cómo un interferómetro de Michelson proporciona información espectral se explica a continuación, utilizando un caso simple idealizado de una radiación monocromática del número de onda  $\tilde{\nu}$  e intensidad  $I_0(\tilde{\nu})$ .

Un divisor de haz ideal, divide el haz  $A_0$  emitido por la fuente de radiación de intensidad  $I_0$  en dos haces de luz  $A_1$  y  $A_2$  de intensidades  $I_{1\tilde{\nu}} = \frac{I_{0\tilde{\nu}}}{2}$ , e

$$I_{2\tilde{\nu}} = \frac{I_{0\tilde{\nu}}}{2}$$

Una de estas trayectorias de radiación tiene una longitud de trayectoria óptica fija y la longitud de trayectoria puede cambiar mediante el movimiento del espejo móvil. Cuando después de la reflexión el haz es recombinado en el divisor de haz, ellos se interfieren debido a sus diferentes longitudes de trayectoria óptica de  $2s$  y forman un haz  $A_3$  de



intensidad  $I_{3\tilde{\nu}}(2s)$  en relación a  $2s$ , que es la expresión de interferencia de onda obtenida de los resultados de la espectroscopía para el movimiento completo del espejo  $2s$  (en los movimientos hacia adelante y hacia atrás del espejo).

$$I_{3\tilde{\nu}}(2s) = I_0(\tilde{\nu})[1 + \cos(2\pi \tilde{\nu} 2s)] = 2I_0(\tilde{\nu})\cos^2(2\pi \tilde{\nu} s) \quad 5.1$$

Si el divisor de haz y el espejo no son ideales, debe incluirse un factor de corrección  $A(\tilde{\nu})$  que se atribuye a la  $I_0(\tilde{\nu})$ , teniendo lo siguiente:

$$I_0^*(\tilde{\nu}) = A(\tilde{\nu})I_0(\tilde{\nu}) \quad 5.2$$

Continuando con esta corrección.

$$\frac{I_{3\tilde{\nu}}(2s)}{I_0^*(\tilde{\nu})} = [1 + \cos(2\pi \tilde{\nu} 2s)] = 2\cos^2(2\pi \tilde{\nu} s) \quad 5.3$$

Esta función estandarizada se ilustra en la figura 21. Se muestra la interferencia máxima o mínima para el haz que emerge  $A_3$ , de acuerdo con la función coseno, si la longitud de la trayectoria  $2s$  del espejo móvil es:

Máxima:  $(2\pi \tilde{\nu} 2s) = 0, 2\pi, 4\pi, \dots,$

$$\text{Por ejemplo} \quad 2s = n + \frac{1}{\tilde{\nu}} = n\lambda \quad n = 0, 1, 2 \quad 5.4$$

ó

Mínima:  $(2\pi \tilde{\nu} 2s) = \pi, 3\pi, 5\pi, \dots,$

$$\text{Por ejemplo} \quad 2s = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{\tilde{\nu}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda \quad n = 0, 1, 2 \quad 5.5$$

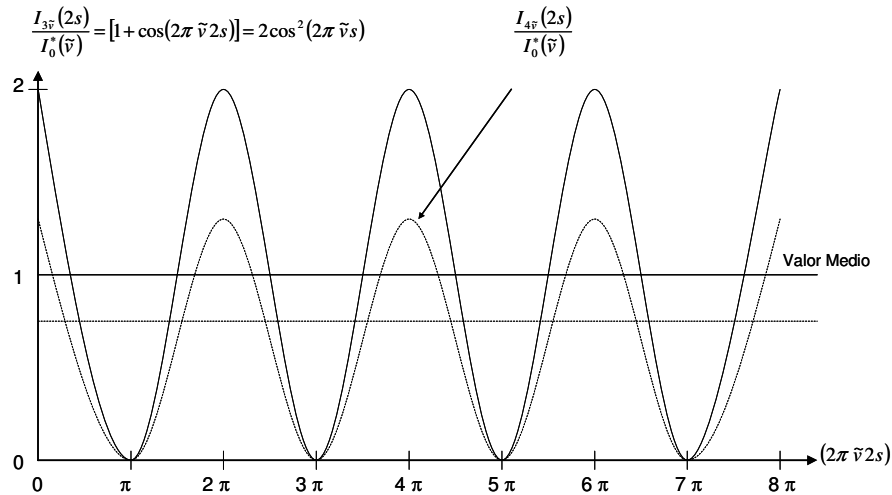


Figura 21. Gráfica de distribución de la densidad de la intensidad espectral del haz infrarrojo que emerge del espectrómetro FTIR en relación a la trayectoria del espejo con y sin absorción.

La ecuación 5.3 contiene dos partes, una componente constante y otra componente modulada.

La componente modulada en la ecuación 5.3 es:

$$\cos(2\pi \bar{\nu} 2s) \tag{5.6}$$

Que es el término de interferencia de la distribución de la intensidad llamado interferograma. De este modo el interferograma refleja un espectro de radiación como una función de una trayectoria (distancia  $2s$  cubierta por el espejo móvil). Si el espejo se mueve a una velocidad constante  $v$ , entonces.



$$s = vt \quad 5.7$$

Para la ecuación 5.6 se obtiene lo siguiente.

$$\cos(2\pi \tilde{\nu} 2vt) \quad 5.8$$

$I_{3\tilde{\nu}}(2s)$  puede expresarse como una función del tiempo y de acuerdo con la ecuación 5.8, la frecuencia correspondiente es.

$$\nu \approx 2\nu\tilde{\nu}s^{-1} \quad 5.9$$

Así la onda monocromática originalmente radiada  $A_0$  de intensidad  $I_0$  se modula en la forma de coseno y tiene una frecuencia  $2\nu\tilde{\nu}$ . Si (como se muestra en el diagrama de la figura 20) se instala una celda de medición en la trayectoria óptica después del interferómetro y esta celda contiene un gas que absorbe ondas monocromáticas, la ecuación proporcionada por la ley de Lambert-Beer.

$$I = I_0 e^{-\varepsilon(\tilde{\nu})c_i d} \quad 5.10$$

puede utilizarse en lugar de  $I_0^*(\tilde{\nu})$ , resultando

$$I_0^*(\tilde{\nu})e^{-\varepsilon_i(\tilde{\nu})c_i d} \quad 5.11$$

Este valor de la expresión 5.11, se sustituye en la ecuación 5.3, y corresponde al haz transmitido en  $A_4$  con una intensidad  $I_4$  (ver el diagrama



de la figura 20). Lo siguiente es entonces valido para la intensidad del haz  $A_4$  transmitido después de la celda óptica.

$$\frac{I_{4\tilde{\nu}}(2s)}{I_0^*(\tilde{\nu})} = e^{-\varepsilon_i(\tilde{\nu})c_i d} [1 + \cos(2\pi \tilde{\nu} 2s)] = 2e^{-\varepsilon_i(\tilde{\nu})c_i d} \cos^2(2\pi \tilde{\nu} s) \quad 5.12$$

Como se muestra cuantitativamente en la figura 21, la amplitud entonces debe ser correspondientemente pequeña (línea punteada).

En el caso ideal de la onda monocromática y con base en la ecuación 5.12, se puede obtener información sobre la concentración  $c_i$  del componente gas  $i$ , si las otras cantidades se conocen. Cuando.

$$\cos^2(2\pi \tilde{\nu} s) = 1 \quad 5.13$$

entonces se obtiene

$$c_i = \frac{1}{\varepsilon_i(\tilde{\nu})d} \ln \left[ \frac{2I_0^*(\tilde{\nu})}{I_{4\tilde{\nu}}(2s)} \right] \quad 5.14$$

Cuando se utilizan dos diferentes números de onda  $\tilde{\nu}_1$  y  $\tilde{\nu}_2$ , dos funciones de  $\cos^2$  se traslapan y así sucesivamente.

Si el emisor es de banda ancha y con base en la ecuación 5.12, la integración debe aplicarse incluyendo todos los números de longitud de onda. De lo anterior resulta



$$I_{4\tilde{\nu}total}(2s) = 2 \int_{\tilde{\nu}=0}^{\infty} I_0^*(\tilde{\nu}) e^{-d\varepsilon(\tilde{\nu})c(\tilde{\nu})} \cos^2(2\pi(\tilde{\nu})s) d\tilde{\nu} . \quad 5.15$$

Considerando que, tanto las frecuencias como los números de onda negativos, físicamente no son posibles,  $\varepsilon$  y  $c$  pasan a ser funciones continuas de  $\tilde{\nu}$  (con base en la ley de B-L).

Para obtener la densidad de la distribución de la intensidad espectral  $I(\tilde{\nu})$  como una función del número de onda, es necesario invertir la expresión de la intensidad que esta dada como una función de la longitud de la trayectoria  $I(s)$ . Esta inversión se realiza utilizando la transformada de Fourier, lo que resulta en:

$$I_{4total}(\tilde{\nu}) = \int_{s=0}^{\infty} I_{4\tilde{\nu}total}(2s) e^{-j(2\pi\tilde{\nu}2s)} ds \quad 5.16$$

Tomando en cuenta que las distancias negativas físicamente no son posibles. Esto establece la correlación entre la densidad de la distribución de la intensidad espectral como una función del número de onda. Por lo tanto de la frecuencia (el espectro) y la densidad de la distribución como una función de la longitud de la trayectoria  $2s$  (de la interferencia de los haces de luz en el interferómetro). El resultado es que el espectro total se obtiene como un interferograma que se muestra en la figura 22.

Toda la información sobre los espectros de la absorción de los gases contenidos en una celda óptica de medición se obtiene en el interferograma.



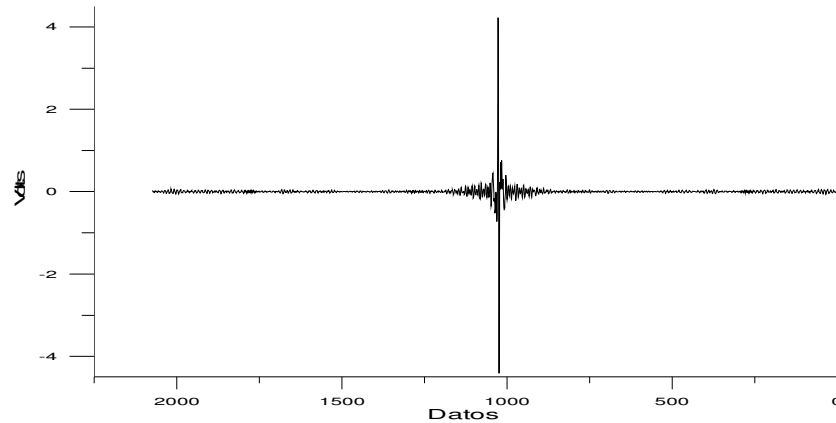


Figura 22. Un interferograma obtenido de una fuente de IR.

Si no existe un medio absorbente después del interferómetro en la trayectoria del sistema del espectrómetro, el interferograma es registrado por el detector como una copia de la distribución de la densidad de la intensidad espectral  $I_0^*(\tilde{\nu})$  de la fuente de luz de banda ancha. Si se encuentra presente un medio absorbente (una mezcla de gases) en la trayectoria de medición, las proporciones de la distribución de intensidad de los componentes espectrales que son absorbidos por los diferentes gases se pierden en el detector durante el registro del interferograma.

El registro refleja, el comportamiento de la absorción espectral de todos los componentes contenidos en la mezcla de gas, y que tanto ellos absorben, por ejemplo: qué tanto están presentes en concentraciones suficientemente altas. Mas tarde Fellgett las llamo las ventajas Fellgett (Summer *et al.*, 2001; Reinhard, 1992; Williams, 1995). Las últimas ecuaciones muestran que una trayectoria infinitamente grande del espejo móvil es necesaria para la completa resolución del espectro  $I_0^*(\tilde{\nu})$ . En la práctica sólo es posible una trayectoria limitada.



Longitud de trayectoria:  $2s \leq 2s_{\max}$  5.17

En este caso una función de filtro debe introducirse. Si se utiliza una función de paso.

$$y(2s) = \begin{cases} 1 & \text{para } 2s \leq 2s_{\max} \\ 0 & \text{para } 2s > 2s_{\max} \end{cases}, \quad 5.18$$

entonces

$$I_{4total}(\tilde{\nu}) = \int_{s=0}^{2s_{\max}} I_{4\tilde{\nu}total}(2s) \cdot y(2s) e^{-j(2\pi\tilde{\nu}2s)} ds \quad . \quad 5.19$$

La ecuación 5.19 Se obtiene de multiplicar la integral de la ecuación 5.16 con la función de paso  $y(2s)$ . La transformación de Fourier de la función de paso  $y(2s)$  da como resultado

$$y(\tilde{\nu}) = 2s \operatorname{seno} c [2\pi\tilde{\nu}2s] \quad 5.20$$

con la función seno c.

$$\operatorname{seno} c x = \frac{\operatorname{seno} x}{x}. \quad 5.21$$

Después de esto, se obtiene el espectro real como resultado de una convolución de dos funciones que tienen en común haberse sometido a una transformada de Fourier que resultan de  $I_{4\tilde{\nu}total}(2s)$  y  $(2s)$ .



### e. Obtención del interferograma

El interferograma se obtiene midiendo la señal del detector en función de la diferencia de camino óptico entre los dos haces del interferómetro. La señal debe de ser registrada en intervalos iguales de diferencia de camino de una manera precisa. Además, si se quiere promediar la señal, se deben medir interferogramas de manera sucesiva exactamente en los mismos puntos. Esta precisión necesaria en las posiciones de medida del espejo móvil se consigue mediante el láser de He-Ne. La luz del láser recorre el mismo camino que el haz infrarrojo. Al ser monocromática ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ), su interferograma, medido con un detector diferente al detector infrarrojo, será una onda cosenoidal, con sus máximos separados por la longitud de onda del láser. Cada vez que la señal medida por el detector del láser presente un valor de cero, el ordenador toma una medida. De esta manera se garantiza una precisión muy alta en la determinación de la posición del espejo. Por ejemplo, las variaciones periódicas en el intervalo de muestreo deben de mantenerse menores a un nm pico-a-pico. El intervalo de frecuencias usadas en el análisis de Fourier está limitado por la manera en la que el interferograma se almacena como una serie de puntos discretos. Para un interferograma, la frecuencia de muestreo está controlada por el láser. En nuestro caso, la frecuencia crítica tiene un valor  $f_c = 2.37 \times 10^{14} \text{ Hz}$ , que corresponde a un número de onda máximo de  $7899 \text{ cm}^{-1}$  (UC3M, 2001).

Para el caso de las frecuencias superiores a  $f_c$ , la densidad de irradiancia espectral correspondiente a estas frecuencias aparece colocada de manera espuria en el intervalo de frecuencias  $-f_c < f < f_c$ . Este efecto se conoce como “aliasing”. En el caso de un interferómetro FTIR, el problema se evita



filtrando las altas frecuencias (longitudes de onda cortas) mediante filtros ópticos o electrónicos.

### f. Apodización

El conocer el interferograma sobre un intervalo finito de diferencias de camino es equivalente a conocer la función entre  $-\infty$  y  $+\infty$ , multiplicada por una función de caja  $B(x)$  definida como

$$B(x) = \begin{cases} 1 & -L \leq x \leq L \\ 0 & |x| > L \end{cases} \quad 5.22$$

Donde la posición del espejo móvil  $x$  varía entre  $-L$  y  $L$ .

Se puede demostrar que la transformada de Fourier del interferograma no da como resultado la densidad espectral de energía, sino que está convolucionada con la transformada de Fourier de la función de caja, cuya expresión es

$$J(\bar{\nu}) = 2L \frac{\text{seno}(2\pi\bar{\nu}L)}{2\pi\bar{\nu}L} = 2L \text{seno } c(2\pi\bar{\nu}L) \quad 5.23$$

Como resultado de lo anterior, la función seno  $c$  suaviza el espectro real de tal manera que cualquier estructura más fina que el ancho de la función seno  $c$  no puede resolverse.

Un problema de la función seno  $c$  es que introduce oscilaciones a ambos lados del pico principal, que se amortiguan lentamente y que además toman valores negativos. Este efecto se puede reducir multiplicando el



interferograma por una función que lleve suavemente a cero los valores del mismo al aproximarse a la diferencia de camino máxima. Esta función se denomina función de apodización, en la literatura existen diferentes funciones de apodización que proporcionan diferentes compromisos entre el ensanchamiento de las líneas y la reducción del número de oscilaciones, algunas de estas funciones se presentan en la figura 23.

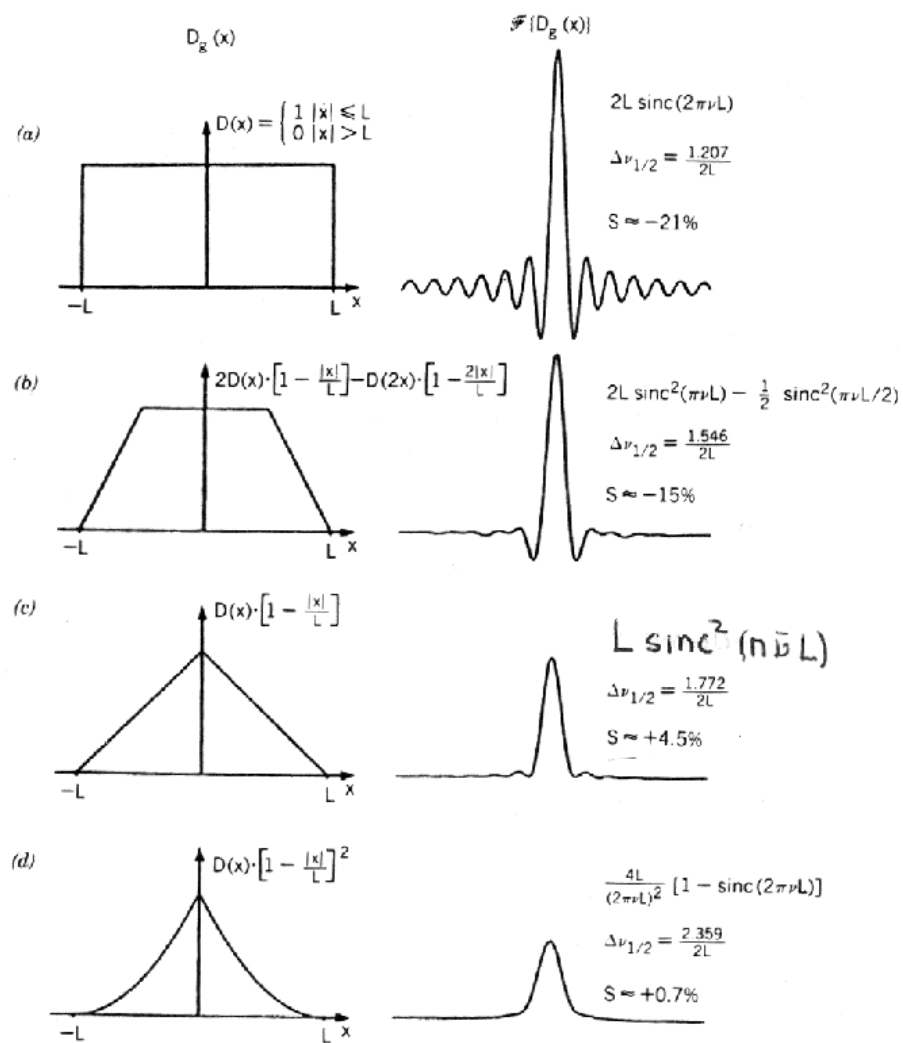


Figura 23. Diferentes funciones de apodización y sus correspondientes transformadas de Fourier (UC3M, 2001).



La apodización generalmente reduce el ruido en el espectro; actúa como un suavizado. La función de apodización más sencilla es la función triangular; reduce las oscilaciones y evita que se hagan negativas aunque produce un ensanchamiento adicional (UC3M, 2001).

En resumen, la energía contra tiempo es una forma extraña para registrar un espectro. Es bien sabido de la relación entre tiempo y frecuencia, puesto que son recíprocos. La transformada de Fourier nos permite convertir un espectro de intensidad contra tiempo en un espectro de intensidad contra frecuencia.

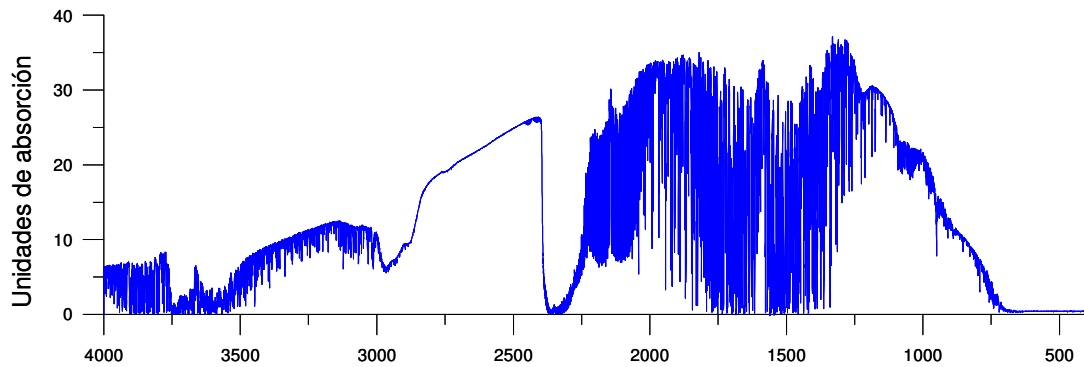
Expresando la transformada de Fourier en forma condensada, tenemos.

$$A(r) = \sum X(k) \exp\left(-2\pi \frac{trk}{N}\right) \quad 5.24$$

en donde A(r) y X(r) son los puntos del campo de la frecuencia y del tiempo respectivamente para un espectro de N puntos.

Al interferograma medido e ilustrado en la figura 22 debe realizarse una transformada de Fourier para cada punto. La salida del detector es digitalizada y un pequeño programa de computación puede hacer la transformada en fracciones de segundos (o menos).

El espectro resultante es un espectro en función de transmitancia  $T_i$  el cual mediante la relación  $A_i = -\log T_i$  se obtiene el espectro de absorbancia  $A_i$  de la figura 24.



**Figura 24.** Un espectro IR obtenido de las emisiones de un vehículo Toyota Prius 2002 como comúnmente se registró durante los experimentos realizados en este trabajo de investigación.

## ii. Técnica de análisis mediante extracción - FTIR.

La técnica de análisis mediante extracción - FTIR representa una nueva tecnología en el campo del monitoreo de emisiones en escapes y chimeneas, es una técnica analítica que recientemente se ha aplicado al monitoreo de fuentes. El principio del análisis de gases utilizando FTIR se basa en la absorción selectiva y consistente de luz infrarroja por gases. La absorción infrarroja característica de un gas específico es una huella digital para ese gas en particular y la cantidad de luz infrarroja que absorbe en una muestra de gases, es proporcional a su concentración.

El monitoreo y análisis mediante la extracción - FTIR se refiere a un sistema que toma una muestra de gas proveniente de un tubo de escape o chimenea, la pasa a través de un filtro para remover el material particulado y de ahí es transportada mediante una línea de muestreo, hacia un espectrómetro FTIR donde se realiza la medición del espectro para cada uno de los analitos de interés, en forma continua y en tiempo real. También se tiene la facilidad de poder almacenar estos espectros en la



memoria de una computadora y poder utilizarlos más tarde, en caso de requerirse un posterior análisis de los mismos u otros analitos de interés. La extracción - FTIR ha estado bajo desarrollo durante varios años como una técnica multi-componente para la medición en tiempo real de emisiones de gases contaminantes peligrosos del aire (HAPs) (LaCosse 2000), Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs) en fuentes fijas. FTIR "tienen la capacidad para medir más de 100 de los 189 PAHs listados en el "Title II of the US Clean Act Amendments of 1990".

#### a. Resumen del método FTIR

Las mediciones mediante FTIR se realizan con base en la absorbancia de energía infrarroja por compuestos en fase gas. La mayoría de las moléculas absorben energía infrarroja a frecuencias características con base en el movimiento vibracional y/o rotacional a nivel molecular. La absorción característica de un compuesto en particular puede utilizarse para identificar y cuantificar la concentración de estos compuestos. La concentración de un compuesto de interés esta relacionada con su absorbancia de acuerdo con la ley de Beer-Lambert que puede expresarse en la forma siguiente

$$A(\nu) = a(\nu) bc, \tag{5.25}$$

donde

$A(\nu)$  = Absorbancia a una frecuencia  $\nu$ .

$a(\nu)$  = Coeficiente de absorción a una frecuencia  $\nu$ .

$b$  = Longitud de la trayectoria, y

$c$  = Concentración.





Si más de un compuesto absorbe luz a una longitud de onda específica, entonces el total de absorbancia se obtiene de una combinación lineal de la ley de Beer-Lambert para cada compuesto,

$$A_{total}(\nu) = b \sum_{i=1}^N a_i(\nu) c_i \quad 5.26$$

en donde

$A_{total}(\nu)$  = Absorbancia total a la frecuencia  $\nu$ .

$a_i(\nu)$  = Coeficiente de absorción para el compuesto  $i$  a la frecuencia  $\nu$ .

$c_i$  = Concentración del compuesto  $i$ .

$N$  = Número total de compuestos que absorben.

$b$  = Longitud de la trayectoria.

Los Compuestos con líneas de absorción estrechas, como el CO, pueden exhibir una respuesta no lineal del analizador, por lo que requieren un algoritmo de corrección para un cálculo más preciso de las concentraciones. Los algoritmos de corrección son generados mediante la medición de los espectros de los compuestos a diferentes concentraciones y ajustando los datos obtenidos con una apropiada corrección de la curva. Las desviaciones de la linealidad en la Ley Beer-Lambert se pueden dar también debido a fluctuaciones muy grandes en las absorciones (saturación) y por la respuesta característica de cada detector.

La cuantificación de los compuestos de interés se basa en utilizar un espectro de referencia que es específico para cada compuesto y es medido a una concentración, temperatura y presión conocidas. Para los compuestos



de interés, la cuantificación se realiza seleccionando la región de absorbancia característica que tiene una mínima interferencia de otros compuestos presentes en la corriente del gas.

Una regresión numérica clásica de mínimos cuadrados (CLS) se aplica para ajustar el espectro de referencia al espectro de la muestra. Con el factor de escalamiento que resulta, se calculan las concentraciones. El método CLS encuentra el conjunto de concentraciones que minimiza a los residuales en la región de análisis y proporciona un intervalo de confiabilidad para cada concentración calculada. El intervalo de confiabilidad se utiliza como un diagnóstico para determinar que tan bueno es el ajuste mediante el método CLS. Esto se utiliza para evaluar el desempeño del equipo y para alertar al usuario en la revisión de datos y que se pueda detectar la presencia de compuestos no considerados en el estudio originalmente o elevadas concentraciones de compuestos que generen interferencias en la muestra.

### 01. Aplicabilidad

Este método aplica para el análisis de compuestos orgánicos e inorgánicos en fase vapor, que absorben energía en la región del espectro infrarrojo-medio alrededor de los  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  (de  $25$  a  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ).

Este método se utiliza para determinar concentraciones de compuestos específicos en una muestra de multi-componentes en fase vapor que esta contenida en una celda de trayectoria cerrada. Los espectros de las muestras se colectan utilizando espectroscopía por absorción de un doble



rayo de luz infrarroja. Un programa de computadora es utilizado para analizar el espectro y reportar las concentraciones de los compuestos.

## 02. Intervalo y sensibilidad del método

El intervalo y sensibilidad del método están dados en función de los siguientes factores.

- Longitud de la trayectoria de la celda de medición
- Coeficiente de absorción de cada compuesto de interés a la región de frecuencia seleccionada para el análisis.
- Resolución del espectro.
- Tiempo de muestreo del interferómetro.
- Número de interferogramas individuales utilizados para producir cada espectro en un tiempo promedio.
- Sensibilidad del sensor y tiempo de respuesta.
- Compuestos que comprenden la matriz de muestra.
- Interferencias debido a la colección de muestra y/o sistema de análisis.

La longitud de la trayectoria de la celda de medición, es el primer determinante del intervalo y sensibilidad del método. Una apropiada longitud de trayectoria de la celda de medición se determina considerando lo siguiente:

- El valor bajo de concentración esperado o el límite de detección deseado para cada compuesto de interés, y



- La concentración esperada de cualquier compuesto potencial de interferencia.

### iii. Ventajas asociadas a la extracción FTIR.

Entre las ventajas más significativas asociadas con el uso de un sistema de monitoreo por extracción - FTIR se encuentran las siguientes:

- Varios contaminantes o compuestos gaseosos pueden ser medidos simultáneamente con un instrumento individual.
- Los métodos FTIR pueden proporcionar notables ventajas en el costo cuando reemplazan a los diferentes métodos tradicionales.
- Esta técnica destaca por lo específico que puede llegar a ser dado a que cuenta con una alta resolución espectral, la rapidez de barrido, en un segundo se puede abarcar la región de  $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  y por consiguiente la sensibilidad adquirida por la posibilidad de adicionar cientos de mediciones en unos cuantos minutos (Grutter *et al.*, 2003 y Grutter, 2003a). El intervalo del espectro infrarrojo medio es ideal para la detección de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y algunos inorgánicos. Esta región cuenta con "ventanas" espectrales entre  $800$  y  $1250 \text{ cm}^{-1}$  en la cual se pueden identificar muchos de estos compuestos orgánicos, así como la ventana de los  $2000$  a  $3300 \text{ cm}^{-1}$  en la que fácilmente se observan especies como HCl, HBr, HI, CO,  $\text{CO}_2$  y varios hidrocarburos. Gases de origen antropogénico y de gran influencia al efecto invernadero como son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , así como otros de propiedades oxidantes o simplemente importantes en la química de la atmósfera como lo son CO,  $\text{O}_3$ , HCHO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , xileno, tolueno,



isopreno y muchos más, pueden ser medidos simultáneamente por medio del espectrómetro FTIR.

- Los límites de detección mínimos caen debajo de unas cuantas partes-por-billón (ppb) dependiendo del coeficiente de absorción del compuesto.
- Los parámetros de contaminante/gas se adquieren sobre una base en tiempo real. Esto es especialmente importante para pruebas de procesos donde el impacto del ajuste o modificación de un proceso puede ser evaluado inmediatamente.
- Cualquier gas que absorbe luz infrarroja potencialmente puede ser identificado y cuantificado utilizando FTIR. La técnica ha sido sometida a validación por parte de la EPA para más de 40 contaminantes atmosféricos peligrosos HAPs (hazardous air pollutant, de acuerdo con Radian Internacional, 1997), más que cualquier otro método.
- El interferograma (figura 22) es un registro permanente del periodo de prueba. Este puede ser analizado después para identificar y cuantificar compuestos gaseosos adicionales no conocidos durante el programa inicial de prueba
- Simplicidad mecánica: sólo existe un componente en movimiento (el espejo móvil).
- Elevada sensibilidad y velocidad (ventaja de Fellgett). Todas las frecuencias se miden simultáneamente. Un espectro completo se puede obtener en un espacio de tiempo muy corto, pudiéndose tomar muchos barridos para realizar promedios y reducir el ruido.
- Mayor flujo de energía (ventaja de Jacquinot).
- Utiliza un láser como referencia interna (ventaja de Connes). La calibración en frecuencias del interferómetro es muy precisa y estable, al utilizar un láser de He-Ne.



- Elimina la luz difusa. Debido a la forma en cómo el interferómetro modula cada frecuencia, no hay equivalente en un FTIR a la luz difusa en los sistemas dispersivos.
- Resolución constante a todas las frecuencias.
- Ausencia de discontinuidades en el espectro, al no haber cambios de red de difracción.
- No hay contribuciones debidas a la reemisión de la muestra, al encontrarse ésta detrás del interferómetro y su emisión no ser modulada por éste.

#### iv. Desventajas.

- Una desventaja es que los componentes atmosféricos activos en el infrarrojo ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) aparecen de igual manera en el espectro, una dificultad ha sido las interferencias que ocasionan sus absorciones en el espectro. Éstas cubren y obscurecen las bandas espectrales de varios de los compuestos traza y afectan los límites de detección de varios otros.
- El oxígeno y nitrógeno no pueden ser medidos por la técnica de FTIR, lo cual sería de gran utilidad en el estudio de emisiones vehiculares.
- Otra dificultad encontrada frecuentemente es la necesidad de medir espectros de referencia a diferentes concentraciones con suficiente precisión experimental. Estos espectros son utilizados en el análisis cuantitativo que se requiere para establecer las curvas de calibración no lineales.

**v. Compuestos y límites de detección.**

El límite mínimo de detección varía con el gas y la matriz de la corriente que es analizada. Los límites del intervalo típico de detección van desde 50 ppb hasta 10 ppm dependiendo del gas de interés.

Con un ajuste menor a la celda óptica de análisis, el mismo instrumento puede ser utilizado con precisión en mediciones de gases dentro del intervalo de medición requerido. Esta amplitud en el intervalo de medición hace al sistema flexible en ambos sentidos; como una herramienta efectiva del proceso y como un sistema de monitoreo ambiental.

En la tabla 8 se presenta una recopilación para valores de los límites de detección reportados en diferentes referencias.



**Tabla 8.** Límite de detección para algunos componentes en emisiones vehiculares medidas en el tubo de escape mediante la técnica Extracción-FTIR.

	Componente	Limite de Detección				
		(1) ppm	(2) ppbv	(3) ppm	(4) <sup>a</sup> ppmv	(5) mg/mi
NO	Monóxido de nitrógeno	0.8	19	1-2		25
NO <sub>2</sub>	Bióxido de nitrógeno	0.2	10	0.5		5
N <sub>2</sub> O	Oxido nitroso	0.12	5	1.0		2
HNO <sub>2</sub>	Acido nitroso	1.6				36
NOX	Oxidos de nitrógeno	2.5			< 5.0	52
NH <sub>3</sub>	Amoniaco	1.0		0.2		4
CO <sub>2</sub>	Bióxido de carbono	2.0	5	< 500	< 0.04%	179
CO	Monóxido de carbono	0.2		0.1	0.1	4
CH <sub>4</sub>	Metano	2.0	10	5.0	< 5.0	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetileno	4.5	1			83
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano	1.5	8	2.0	< 1.0	15
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etileno	5.0	5	0.2	0.1	24
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propileno	10.0	10			128
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano		5		< 1.0	
CH <sub>3</sub> OH	Metanol	2.2				12
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Etanol	2.0				
CH <sub>2</sub> O	Formaldehido	0.8		0.1	0.2	
CH <sub>3</sub> CHO	Etanal (Acetaldehido)	8.8		1.0	1.0	190
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,3 Butadieno	8.0				58
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Isobutileno	7.3				
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,3-Butadieno		5			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-Butano		8			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Iso-Butano		8			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Pentano		8			
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acetona		20			
THC	Hidrocarburos totales	20.0				152
HCOOH	Acido fórmico	1.1				
HCN	Acido cianhídrico	0.9				7
SO <sub>2</sub>	Bióxido de azufre	1.5			< 5.0	23
H <sub>2</sub> O	Agua	920.0	40	< 500	< 0.1%	2492
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Hidrocarburos <sup>b</sup>			0.2	0.1	
	Acroleína			1.0	1.0	
CF <sub>4</sub>	Tetrafluorocarbono	0.012				1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benceno					110
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Tolueno					124
	p-xileno					122

(1). Klingenberg, 1996.

(2). Límites de detección para un analizador de gases marca Brüker: Espectrómetro Vector 22 FTIR, con detector MCT banda media, Celda de multipasos de 100 m., a un minuto de medición con una resolución de 1 cm<sup>-1</sup>.





- (3). Límites de detección tomados en una celda con una longitud de trayectoria de 3.2 m., a 185 °C, LaCosse, 2000).
- (4). CCDoTT, 2000
- (5). Durbin *et al.*, 2001
  - <sup>a</sup> Precisión (%RSD) y Exactitud (% desviación) igual al 10% y se define como la concentración 10 veces mayor que el límite de detección.
  - <sup>b</sup> Reportado como hexano equivalente.

#### vi. Aplicación en la medición de emisiones vehiculares.

La técnica de análisis de emisiones vehiculares mediante extracción - FTIR, ha recibido gran atención por parte de la industria automotriz, debido a la posibilidad que presenta para medir en forma continua los niveles de concentración de cualquier compuesto gaseoso presente en el escape del vehículo y que absorba en el espectro infrarrojo. Esta técnica fue por primera vez introducida a finales de los 80's y principios de los 90's y ampliamente utilizada para el análisis de emisiones en vehículos con combustibles alternos (Adachi, 1992; Haack *et al.*, 1986). A pesar de haber demostrado su gran utilidad, esta técnica no tuvo una aceptación amplia en la industria por presentar diferentes problemas prácticos, principalmente debido a lo sofisticado y a que requiere un alto grado de capacitación de sus operadores. Además inicialmente presentaba deficiencias en cuanto a la sensibilidad, una respuesta lenta y una exactitud relativamente pobre comparada con las técnicas analíticas ya bien establecidas y estandarizadas como NDIR, CLD, y FID. Desde entonces los continuos éxitos en mejorar ésta técnica, han hecho crecer exitosamente la idea de introducir el uso de espectrometría FTIR en la industria como una rutina más. Hoy en día está considerada como un invaluable medio para la medición de contaminantes no regulados, especialmente los compuestos que contienen nitrógeno. Diferentes reportes sobre mediciones continuas y simultáneas de



concentraciones de óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), amoníaco (NH<sub>3</sub>), e hidrocarburos ligeros se han publicado apoyados en el desarrollo de los sistemas de pos-tratamiento. Los factores más importantes requeridos para hacer de esta tecnología un verdadero analizador de emisiones que pueda ser ampliamente utilizada en los laboratorios de emisiones vehiculares son: 1) respuesta rápida, al menos tan rápida como la que presentan los analizadores convencionales, 2) límite de detección mínimo tan bajo como las otras técnicas, 3) intervalo dinámico amplio para muestreos con dilución o en forma directa, 4) alta precisión y sensibilidad cruzada (cross-sensitivity) insignificante, 5) manejo apropiado de la muestra en el escape y 6) operación fácil y rápida (Adachi, 1997).



## 6. EQUIPO Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

La técnica de espectroscopía mediante extracción - FTIR (Transformadas de Fourier en el Infrarrojo) propuesta para realizar la parte experimental del presente proyecto de investigación se basa en una metodología validada por diferentes agencias y entidades de regulación y estandarización a nivel internacional: EPA-1998a, NIOSH-2000, VDI-2000, ASTM-2002 y CARB-2004.

### a. Equipos de prueba.

La técnica propuesta para la toma de muestra y análisis mediante extracción - FTIR, utiliza una serie de equipos e instrumentos que en términos generales pueden dividirse en:

- i. Espectrómetro FTIR
- ii. Celda óptica de análisis
- iii. Detectores primarios
- iv. Medidor de flujo
- v. Sistema de medición de flujo y toma de muestra.
- vi. Sistema procesador de datos.

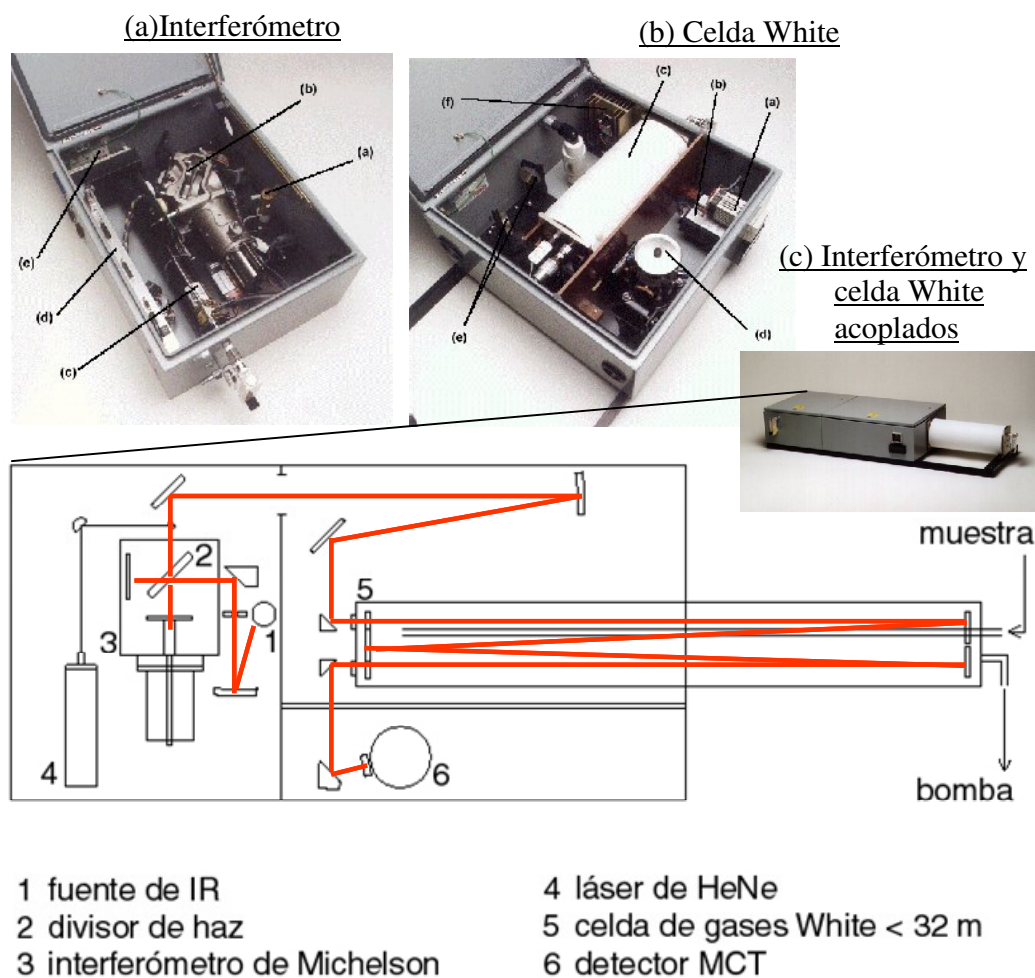
A continuación se describe cada uno de estos instrumentos.

### i. Espectrómetro FTIR

El interferómetro utilizado es un Nicolet® Nexus con una resolución máxima de  $0.125 \text{ cm}^{-1}$ , equipado con un divisor de haz de ZnSe y un detector (mercurio cadmio telurio -MCT-) enfriado con nitrógeno líquido. Su intervalo



espectral de operación en el infrarrojo mediano es de 700 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . En la figura 25 se muestra un diagrama del espectrómetro utilizado para el desarrollo experimental del presente proyecto de investigación y el cual es propiedad del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.



**Figura 25.** Esquema del espectrómetro FTIR utilizado para realizar el presente proyecto de investigación (Grutter, 2003a). Se presentan fotografías como apoyo para conceptuar el sistema, (a) Unidad base que contiene al interferómetro, (b) La celda White y (c) Ambos componentes acoplados (IMACC, 2000).



Este equipo es modular y puede ser configurado para desempeñar diferentes tareas de monitoreo, una a la vez. Consiste de una unidad base y una serie de accesorios de ensamble, estos accesorios permiten realizar:

- El análisis de gases por extracción (por ejemplo desde tubos de escape, o control de procesos) utilizando una de las diferentes configuraciones de la celda.
- El monitoreo de gases en trayectoria abierta (por ejemplo estudios en el aire ambiente) mediante el uso de telescopios.

Todas las unidades están selladas de acuerdo a los estándares de la Asociación Nacional de Fabricantes Eléctricos (NEMA) de los EUA, para uso en el exterior o en atmósferas explosivas y configuraciones de salida para controles de computadora externos o internos. La unidad base que contiene al interferómetro se muestra en la figura 25(a) y consiste de: (a) La fuente de infrarrojo, (b) El modulador FTIR, (c) El control del láser, (d) La computadora de abordo, y (e) la fuente de poder.

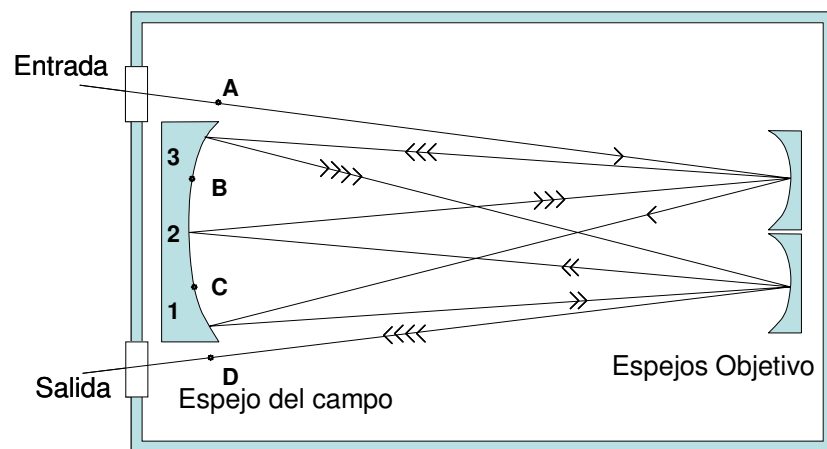
## ii. Celda óptica de análisis

El interferómetro está acoplado a una celda óptica tipo White (White, 1942), la cual cuenta con una combinación de dos resonadores cofocales de interpenetración, ligeramente alineados que incluyen a tres espejos cóncavos esféricos, los cuales tienen el mismo radio de curvatura; este radio de curvatura, define la distancia entre cada uno de ellos (Doussin *et al.*, 1999) y por lo tanto los espejos se instalan con una separación de tal forma que definen dos longitudes focales, que dirigen al haz de luz para viajar en un determinado número de pasos antes de salir de la celda óptica.



Esto se logra mediante un espejo llamado “espejo del campo” en un extremo de la celda y dos “espejos objetivo” en el otro extremo como se muestra en la figura 26.

La luz que entra a la celda se enfoca apenas pasa el plano del espejo del campo (identificado por el punto A) y después se amplía para llenar el primer espejo objetivo. La luz del primer espejo objetivo se refleja hacia un foco en la superficie del espejo del campo (identificado con el número 1) para después reflejarse nuevamente e incidir en el segundo espejo objetivo de donde regresa e incide en un segundo foco del espejo del campo (identificado con el número 2). Esto continúa alternadamente hasta incidir en el foco previo a la salida (identificado por el punto D).

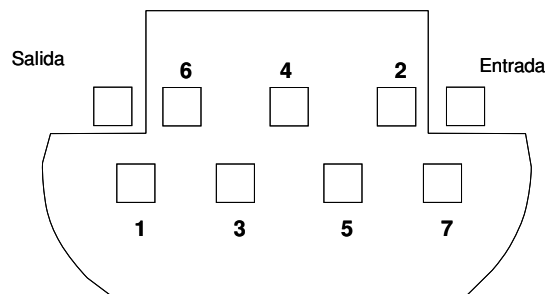


**Figura 26.-** Vista del interior de la celda clásica del tipo White con una configuración para 8 pasos. Los puntos B y C corresponden a los centros de la curvatura para cada uno de los espejos objetivo. Los puntos de foco sobre el espejo de campo se identifican a lo largo de la trayectoria óptica con los números 1, 2, y 3. El foco a la entrada y salida de la celda se indican con los puntos A y D respectivamente (White, 1942).



Si los espejos objetivos se rotan entre si, el número de pasos aumenta o disminuye antes de salir, lo que aumenta o disminuye la trayectoria óptica de análisis. La figura 26 muestra el ejemplo para 8 pasos que forman tres imágenes en el espejo del campo; en este caso únicamente se muestra el centro del haz luminoso para evitar confusión. En este tipo de celda los espejos no se alinean con todas las imágenes en el mismo nivel del “espejo del campo”. Es posible conseguir más imágenes en el espejo, y por lo tanto mayores longitudes de trayectoria, escalonando las imágenes arriba y abajo sobre este espejo formando dos renglones.

La figura 27 muestra un patrón típico de imágenes en el espejo del campo para un caso de 16 pasos del haz de luz infrarroja al interior de la celda y que es el número de pasos utilizado para la parte experimental del presente proyecto de investigación.



**Figura 27.-** Patrón típico de las imágenes en el espejo del campo. Es importante observar que siempre se presenta una imagen más en el renglón inferior que en el superior. El caso que se muestra es para 16 pasos del haz de luz al interior de la celda (IMACC, 2000).

Los valores de la longitud de la trayectoria óptica calculados con base en el número de pasos del haz de luz infrarroja y las imágenes observadas en el



espejo del campo, se presentan en la tabla 9. El número de pasos siempre corresponde a cuatro veces el número de puntos de láser observados en el renglón inferior del espejo de campo.

**Tabla 9.** Especificaciones para las celdas ópticas tipo “White” utilizadas (IMACC, 2000).

Número de pasos	Imágenes En el renglón inferior	Longitud de la trayectoria (metros)	
		Modelo E-3200-C	Modelo G-3-8-H
4	1	3.340	0.8
8	2	6.593	1.6
12	3	9.846	2.4
16	4	13.100	3.2
20	5	16.354	4.0
24	6	19.608	4.8
28	7	22.862	5.6
32	8	26.116	6.4
36	9	29.370	7.2
40	10	32.624	8.0
Número máximo de Pasos		40	40
Volumen (litros)		10	0.75
Distancia entre Espejos (cm)		100	20

La celda normalmente tiene una ventana transparente al infrarrojo para contener la muestra mientras permite el paso de la luz infrarroja con una mínima atenuación. La longitud de trayectoria, o la distancia en la que la luz interactúa con la muestra es conocida y se utiliza para el análisis cuantitativo.

El haz de luz infrarroja después de pasar por el interferómetro viaja a través de la muestra y ésta absorbe las diferentes longitudes de onda características de su composición química. La luz transmitida a través de la muestra es enfocada a un elemento detector que convierte la intensidad de





la luz en una señal eléctrica para subsecuentemente digitalizarla y procesarla. En la figura 25(b) se muestra una celda óptica de longitud variable con los siguientes componentes: (a) El control de temperatura, (b) el control de presión, (c) aislantes térmicos para la celda, (d) el detector infrarrojo, (e) el acoplamiento óptico y (f) los controles para el calentamiento de la celda. La figura 25(c) muestra el sistema completo con el acoplamiento de la unidad base y la celda óptica.

### iii. Detectores primarios

Hay tres tipos de detectores primarios utilizados en el infrarrojo (IR): detectores fotoconductivos, detectores fotovoltaicos y detectores termoconductivos. El detector MCT (Mercury Cadmium Telluride - HgCdTe -) utilizado en el presente trabajo es del tipo fotoconductivo. Los detectores fotoconductivos y fotovoltaicos son los más sensibles y requieren de un enfriamiento a temperatura del nitrógeno líquido para operar. Los tres tipos de detectores se utilizan comúnmente en mediciones de gases atmosféricos. El detector reporta variaciones en el tiempo de la energía recibida simultáneamente para todas las longitudes de onda, dando origen a un interferograma como el que se presenta en la figura 22. Un rayo láser es sobrepuesto a la banda ancha de radiación IR para proporcionar una referencia en la operación del instrumento.

### iv. Medidor de flujo

Para poder realizar el cálculo de las emisiones vehiculares, es necesario tener los valores del flujo de los gases que salen por el tubo de escape del



vehículo automotor por lo que se realizó el diseño y construcción de un sistema que permite medir este flujo.

En estudios reportados se ha determinado que las mejores tecnologías para la medición de flujo, incluyen la caída de presión a través de un venturi, mediante un anemómetro de hilo caliente o con un tubo Pitot (Gautam *et al.*, 2001). A continuación se describe brevemente cada técnica:

#### a. Tubo de Venturi

El método más simple para medir el flujo a lo largo de un ducto es pasar todo el flujo a través de una reducción en su sección transversal y medir el cambio de presión que se genera en esta zona. La figura 28 muestra un medidor de flujo conocido como tubo de Venturi y que funciona con base en este principio. El tubo de Venturi ocasiona menos pérdidas de presión que una placa de orificio, debido a la suave desaceleración del flujo después de la contracción; no obstante, es más caro (Morente, 2007).

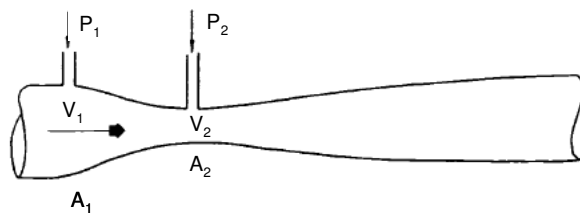


Figura 28. Esquema de un medidor de flujo tipo Venturi (Morente, 2007).

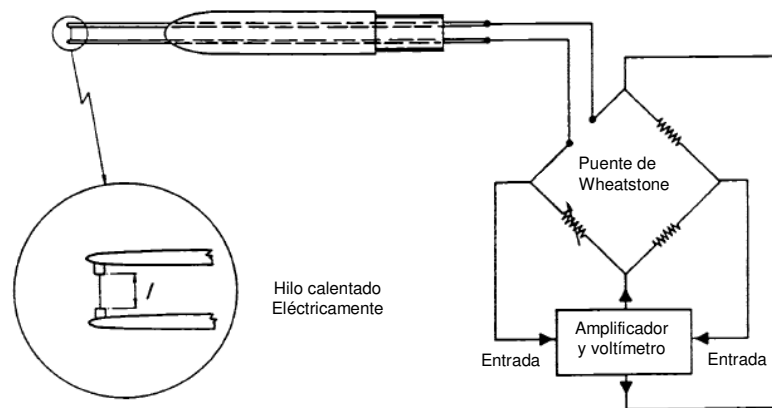
En esencia, éste es una tubería corta recta, o garganta, entre dos tramos cónicos, también llamada sección 2. El flujo desde la tubería principal en la sección 1 se hace acelerar a través de la sección 2, donde aumenta la



presión del fluido y después se expande a través de la porción divergente al mismo diámetro que la tubería principal. En la pared de la tubería en las secciones 1 y 2, se encuentran ubicados puertos de monitoreo, en donde se instalan sensores que pueden medir la presión diferencial y mediante la ecuación de la energía y la ecuación de continuidad se puede obtener la relación matemática mediante la cual se calcula la velocidad del flujo y el caudal instantáneo respectivamente (Ordoñez, 2005).

### b. Anemómetro de hilo caliente

Un anemómetro térmico normal mide la velocidad del fluido detectando los cambios en la transferencia de calor mediante un pequeño sensor con calefacción eléctrica (un hilo o una película delgada) expuesto al fluido bajo estudio.



**Figura 29.** Anemómetro de hilo caliente y circuito con el puente de Wheatstone para la realimentación (Morente, 2007).

El sensor con calefacción es mantenido a una temperatura constante usando un circuito de control electrónico. El efecto de enfriamiento resultante del



paso del fluido a través del sensor se compensa aumentando el voltaje del sensor. Un esquema de este equipo, se muestra en la figura 29.

La magnitud del aumento de voltaje necesario para mantener la temperatura constante está directamente relacionada con la transferencia de calor y, por tanto, con la velocidad del fluido. La anemometría por hilo caliente es ideal para medir la velocidad en fluidos puros (gases, y líquidos) de temperatura uniforme.

El intervalo dinámico alto de estos sistemas, permite la medición de fenómenos turbulentos con una alta precisión hasta frecuencias muy altas. La técnica de hilo caliente es una medición invasiva, aunque sólo implique el emplazamiento de una pequeña sonda en el fluido de interés. Para flujos fluctuantes se puede utilizar un anemómetro de hilo caliente. El hilo suele ser de tungsteno dorado o platinizado. El puente suministra corriente al hilo calentándolo hasta una temperatura constante entre 200 y 300 °C. La temperatura puede permanecer constante dentro de pequeños límites, mediante una realimentación eléctrica desde el amplificador. Así, cuando se produce un cambio en la velocidad del fluido, la corriente del hilo varía para mantener balanceado el puente y constante la temperatura del hilo (o resistencia de éste). Para bajas velocidades del fluido (< 5m/s), el método del hilo caliente para determinar la velocidad media es menos preciso que el método del tubo de Pitot estático. También tiene los inconvenientes de ser frágil y la necesidad de calibraciones individuales y frecuentes. No obstante, para el estudio del flujo turbulento o no estacionario, el anemómetro de tubo caliente es superior a cualquier otro sistema excepto, quizás, los anemómetros de láser (Morente, 2007).



### c. Tubo Pitot

El tubo Pitot es útil para medir flujos altos en ductos grandes. En un principio, se utilizó en trabajos de ventilación, pero también tiene algunas aplicaciones en el laboratorio. Al igual que el tubo de Venturi, el tubo Pitot es un instrumento que detecta una presión diferencial. El tubo Pitot estándar adoptado por la “American Conference of Governmental Industrial Hygienists” se muestra en la figura 30. Éste consiste de dos tubos concéntricos - uno interno que detecta la presión de impacto del flujo de un gas y otro tubo externo que detecta la presión estática. Con la finalidad de que el tubo Pitot funcione adecuadamente, el orificio al extremo final del tubo situado corriente arriba, debe estar directamente orientado en posición normal a la sección del flujo.

Las presiones de impacto y estática pueden ser medidas con un manómetro en “U” vertical, uno inclinado o algún otro medidor de presión adecuado como es el caso del medidor digital de presión diferencial. Este último tiene la ventaja de poder registrar la información a una computadora mediante un convertidor de señal analógica a digital. Es importante escoger el sensor dependiendo de la magnitud de la presión y de la velocidad del gas. Cuando se emplea un tubo en “U”, pueden alcanzarse exactitudes aceptables sólo a velocidades por arriba de 12.70 m/s. Por otro lado, un manómetro inclinado cuidadosamente nivelado puede medir velocidades tan bajas como de 3 m/s (Owen y Pankhurst, 1966; Ann Arbor, 1968).

Como los tubos Pitot contienen partes fijas, es posible utilizarlos en cualquier posición o ubicación. Si están fabricados en acero inoxidable, pueden utilizarse a altas temperaturas y presiones e incluso en atmósferas



corrosivas. Los gases que contienen partículas, aerosoles, o humos, deben evitarse porque estos contaminantes pueden obstruir los pequeños orificios cuidadosamente maquinados.

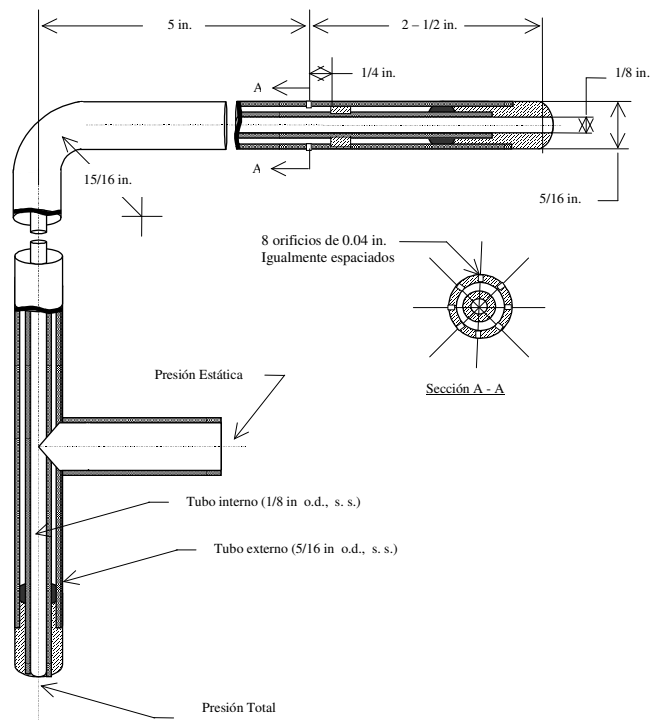


Figura 30. Esquema del tubo Pitot estándar (Powell y Hosey, 1965).

#### v. Sistema de medición de flujo y toma de muestra

Considerando que el sistema para medir y registrar el flujo, deberá cumplir con los siguientes requisitos;

- tener un intervalo amplio de operación (0 a 5000 L/min.)
- no generar interferencias con el funcionamiento del escape del motor
- poder trabajar en ambientes corrosivos y a altas temperaturas



- tener un bajo costo de fabricación
- contar con captura automática de los datos y con la opción de modificar los tiempos e intervalos de registro.

Se optó por utilizar el tubo Pitot.

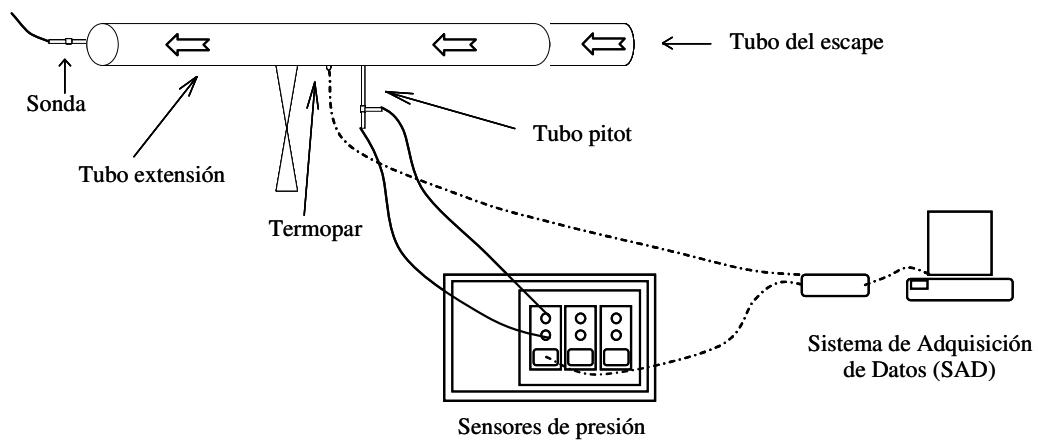
El sistema utilizado en este trabajo para medir el flujo de gases emitidos por el escape de vehículos automotores en general esta formado por las siguientes partes.

- Tubo extensión de acero inoxidable.
- Tubo Pitot de acero inoxidable, marca Dwyer.
- Sensor de temperatura, termopar tipo K
- Tres sensores de presión diferencial marca Cole Palmer, con señal de salida de 0 a 5 volts en los intervalos de 0-0.25, 0-1 y 0-10 pca).
- Sistema de adquisición de datos (SAD) compuesto de una tarjeta modelo PCI-6035E marca National Instruments, que trabaja en ambiente LabView. Éste permite registrar cada segundo el promedio de 1000 lecturas continuamente (Basaldud, 2004).

El tubo extensión esta construido con un tubo de acero inoxidable, de 6.7 cm de diámetro interno y 1.4 m de largo; con dos orificios de 0.32 cm de diámetros situados a una distancia de 60 cm y 65 cm con referencia a uno de sus extremos, en estos orificios se instala un tubo Pitot y un termopar tipo K respectivamente. El termopar se conecta a un sistema de adquisición de datos (SAD) y el tubo Pitot se instala teniendo especial cuidado en que la boquilla quede situada, exactamente al centro de la sección transversal del tubo extensión, sus salidas se conectan a los sensores de presión en



donde se detectan los cambios en la presión dinámica y presión estática que se generan en la boquilla del tubo Pitot y se transforman en señales de voltaje que se registran en el SAD. Un esquema de este sistema se presenta en la figura 31.



**Figura 31.** Diseño del sistema para medir el flujo de emisiones en el escape de vehículos automotores construido durante el presente proyecto de tesis.

La toma de muestra se realiza mediante una sonda especial que cumple con la Norma Oficial Mexicana (NOM-047-ECOL-1999).

Los valores de flujo se obtienen con base en la ecuación de continuidad para flujo de fluidos de la siguiente forma, la cantidad de aire que fluye a través de un ducto puede calcularse a partir de:

$$Q = A \hat{u} \quad 6.1$$





Donde  $Q$  es el flujo de gas,  $A$  es el área de la sección transversal del ducto, y  $\hat{u}$  es la velocidad lineal promedio del gas. Para un tubo Pitot,  $\hat{u}$  se determina por:

$$\hat{u} = \sqrt{\frac{2p}{\rho}}, \quad 6.2$$

Donde  $p$  es la diferencia entre la presión de impacto y la estática, y  $\rho$  es la densidad del gas.

Debido a que la velocidad de un gas en un ducto varía a lo largo de su sección transversal por las pérdidas por fricción y la forma del ducto, es preciso realizar varias mediciones para determinar con mayor exactitud la velocidad promedio (Owen y Pankhurst, 1966). Sin embargo, uno puede aproximarse a la velocidad promedio asumiendo que es un 90 % de la velocidad en el centro del ducto (Nelson, 1992). La ecuación 6.2 combinada con la ecuación 6.1 resulta en la ecuación 6.3.

$$\hat{u} = 0.9A\sqrt{\frac{2p}{\rho}} \quad 6.3$$

#### vi. Sistema procesador de datos

Se desarrollo una hoja de cálculo en Excel® para calcular la presión dinámica del flujo de la mezcla de contaminantes emitidos por el tubo de escape de un vehículo automotor. Este cálculo se realiza utilizando los valores de voltaje que se generan en los sensores de presión del tubo Pitot y



la temperatura obtenida mediante un termopar instalados ambos en el tubo extensión del sistema para la medición de flujo diseñado. Para el manejo de los datos registrados en el sistema de adquisición sincronizado con el sistema FTIR y el dinamómetro, durante el desarrollo de la parte experimental.

**b. Regresión numérica clásica de mínimos cuadrados (CLS).**

Para obtener las concentraciones de los contaminantes en el tubo de escape mediante la técnica de extracción FTIR, a los espectros medidos y a los de referencia se les aplica una regresión numérica clásica de mínimos cuadrados (CLS).

El ajuste mediante CLS se realiza utilizando el algoritmo del Software de Nicolet Omnic 2000. Básicamente lo que se hace es aproximar el espectro infrarrojo observado con una matriz del espectro de referencia tanto de los analitos de referencia como de los compuestos que generan interferencia. Aplicado en cada región de interés en el infrarrojo. Este proceso puede expresarse por la siguiente ecuación.

$$O = \sum_{a=1}^m c_a S_a + \sum_{b=1}^n c_b I_b + R \quad 6.4$$

$O$ ,  $S$ ,  $I$ , y  $R$  son los vectores de las funciones que representan el espectro infrarrojo observado, el espectro de referencia para el analito de interés en la muestra, el espectro de referencia para el compuesto que genera interferencia y el residual, respectivamente. Los coeficientes escalares  $c_a$  y



$c_b$  representan la concentración del analito en la muestra y la concentración del compuesto de interferencia, respectivamente.

Utilizando una  $c_b$  derivada de la cuantificación del compuesto de interferencia en una región infrarroja diferente, el software Omnic calcula la  $c_a$  para el mejor ajuste. Estos coeficientes son entonces reportados como concentración (ppm v/v) con base en la especificación de la concentración del espectro de referencia. Los efectos de no linealidad que pudieran afectar los resultados, son corregidos al elaborar una curva de calibración generada al calcular espectros de referencia a la mismas condiciones pero a diferentes concentraciones, dentro del intervalo dinámico de la medición. Los detalles del tratamiento matemático se encuentran en el capítulo “Quant setup algorithms”, del manual del software Nicolet Omnic. (Nicolet, 2000).

### c. Cálculo de emisiones

Las unidades que comúnmente se utilizan para medir especies químicas en fase gas son; partes por millón (ppm), partes por billón (ppb), y partes por trillón (ppt). Estas unidades expresan el número de moléculas de contaminante encontrado en un millón ( $10^6$ ), en un billón ( $10^9$ ), o en un Trillón ( $10^{12}$ ) de moléculas de aire respectivamente. En la parte experimental del presente proyecto de investigación, los valores de concentración que se obtienen utilizando el sistema de análisis FTIR están expresados en ppm por lo que es necesario expresarlos en unidades de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y a partir de aquí obtener un valor de emisión en unidades de tiempo (g/h), o en unidades de distancia recorrida (g/km).



Con base en la ley de los gases ideales (ecuación 6.5), el número de moléculas (o moles) es proporcional a su volumen, estas unidades pueden pensarse como un número de volúmenes (ó moles) de contaminante presente en  $10^6$  volúmenes de aire. Esta relación de moles, moléculas, o volúmenes de especies con respecto al número de moles, moléculas, o volúmenes de aire seco, comúnmente se conoce como relación de mezcla.

La relación de mezcla de un gas expresada en unidades de ppm puede convertirse a una densidad en volumen es decir a un número de moléculas por  $\text{cm}^3$ . Así, el número de gmoles en un litro de aire a determinada condición de presión y temperatura esta dado por:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad 6.5$$

Considerando las condiciones de Temperatura y Presión al interior de la celda óptica, durante la etapa experimental:

P = Presión en la celda (se mantuvo constante) = 400 mbar ~ 0.395 atm.

T = Temperatura en la celda (constante) = 185 °C ~ 458.15 K

ppm = concentración del compuesto *i* en ppm (obtenidos con el FTIR)

MW = Peso molecular de la especie contaminante *i* en estudio [g/gmol].

P/RT = Es el factor de conversión que buscamos y considerando las condiciones de presión y temperatura al interior de la celda óptica,

tenemos que:



$$\frac{n}{V} = \frac{0.395 \text{ atm}}{\left(0.08206 \frac{\text{l-atm}}{\text{gmol-K}} * 458.15 \text{ K}\right)} = 0.01049 \frac{\text{gmol}}{\text{l}} = \frac{P}{RT} \quad 6.6$$

Sí convertimos las unidades de gmol/l a moléculas/cm<sup>3</sup>, obtenemos:

$$\frac{n}{V} = 0.01049 \frac{\text{gmol}}{\text{l}} * \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ cm}^3} * \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ gmol}} = 6.32 \times 10^{18} \frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^3} \quad 6.7$$

De la definición de ppm como el número de moléculas contaminantes por 10<sup>6</sup> moléculas de aire, 1 ppm corresponde a 6.32x10<sup>18</sup> x 10<sup>-6</sup> = 6.32 x 10<sup>12</sup> moléculas por cm<sup>3</sup> a 185 °C y 0.395 atm de presión.

Para poder expresar ppm en términos de masa por unidad de volumen, - normalmente en 10<sup>-6</sup> g por metro cúbico (µg/m<sup>3</sup>) -. Una atmósfera a 185 °C y 0.395 atm, contiene 1.049 x 10<sup>-2</sup> gmol l<sup>-1</sup> y una ppm debe contener 1.049 x 10<sup>-2</sup> x 10<sup>-6</sup> gmol l<sup>-1</sup>, esto es 1.049 x 10<sup>-8</sup> gmol l<sup>-1</sup> o 1.049 x 10<sup>-5</sup> gmol m<sup>-3</sup>. Si el peso molecular del contaminante está en gramos por gmol, entonces una ppm en unidades de masa por m<sup>3</sup> es (1.049 x 10<sup>-5</sup>) x (MW) [g m<sup>-3</sup>] ó (10.49) x (MW) x [µg/m<sup>3</sup>]. Con base en la ecuación 6.5 y 6.6, se puede definir la ecuación 6.8 que permite expresar la concentración en ppm de los compuestos presentes en una mezcla de aire medidos mediante el sistema FTIR en unidades de µg/m<sup>3</sup>, considerando las condiciones de análisis de presión y temperatura en la celda óptica:

$$[\mu\text{g}/\text{m}^3] = (\text{ppm} * 10.49 * \text{MW}) \quad [\mu\text{g}/\text{m}^3] \quad 6.8$$

(Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).



Con la ecuación 6.8 es posible obtener los valores de concentración en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en función de los valores de concentración medidos por el sistema FTIR en ppm y específicos para cada contaminante a través de su peso molecular.

El valor obtenido de ésta ecuación se utiliza con el valor del flujo medido en el escape del vehículo para obtener los valores de emisión para cada uno de los gases contaminantes de interés presente en la mezcla de gases emitida por un vehículo automotor.

#### d. Análisis de espectros en el IR

Del espectro medido se extrae la concentración de los compuestos de interés utilizando un algoritmo para una regresión no lineal clásica de mínimos cuadrados (CLS). Los espectros de referencia fueron generados de forma sintética utilizando la base de datos disponible para espectros HITRAN (Rothman *et al.*, 2005), o de librerías de espectros en el infrarrojo.

Con la intención de evitar interferencias provenientes de los niveles del aire ambiente, se tomo del aire un espectro antes y después del experimento con el laboratorio previamente ventilado y después estos se utilizaron como espectros de fondo. El principio de operación del espectrómetro, se basa en la espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) y en general el análisis de los espectros que se obtienen utilizando este equipo sigue los aspectos teóricos que se mencionan en el capítulo 5 de este trabajo de tesis.



**i. Factores a considerar para el buen desempeño del sistema.**

Algunas otras consideraciones que se relacionan con el buen desempeño del sistema, se listan a continuación.

**a. La intensidad de la señal**

En el sistema óptico para la medición continua de emisiones vehiculares, se utiliza una celda de multireflexiones para lograr una mayor longitud en la trayectoria del haz infrarrojo manteniendo un mínimo volumen posible. Es sabido que a mayor paso óptico se aumentan las absorciones de los gases y por lo tanto la sensibilidad en la medición. Sin embargo, la intensidad de la señal “throughput” en el detector, que está directamente relacionada con el límite mínimo de detección (MDL) del espectrómetro, disminuye conforme aumenta el número de reflexiones a través de la celda. La gráfica en la figura 32 muestra esta relación para cuatro casos con varias distancias entre los espejos. Los números sobre las gráficas son los números de reflexiones dentro de la celda.

Es evidente que se obtiene una mejor intensidad en la señal utilizando una separación grande entre los espejos, sin embargo, esto resulta en mayores volúmenes de la celda y por lo tanto en el tiempo de reemplazo de la muestra. Cuando se utiliza una distancia pequeña entre los espejos, el número de reflexiones debe fijarse de modo que la intensidad en la señal se encuentre cercano al punto del pico y de esta manera no afectar el límite mínimo de detección.

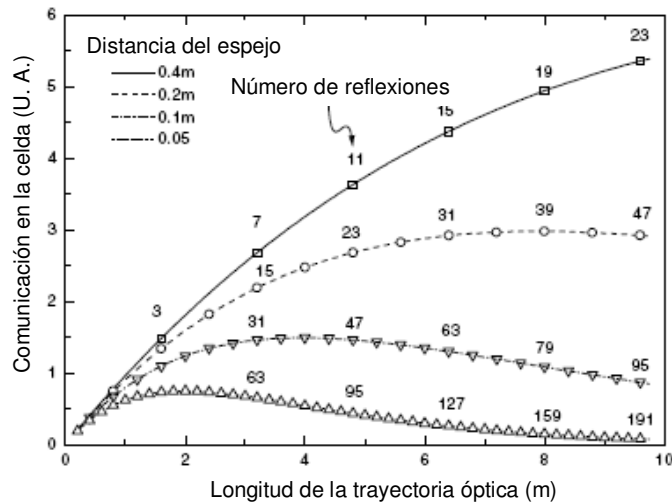


Figura 32. Comunicación e intensidad “throughput” de la celda óptica (Adachi, 2000).

El flujo de la muestra a través de la celda se define en función del volumen de la celda y debe optimizarse hasta que el reemplazo de la muestra se realice eficientemente.

### b. Procesamiento de datos

Después de obtener el espectro de absorción con el sistema FTIR. Se realiza un análisis espectroscópico de cuantificación para obtener la concentración de cada uno de los componentes. El algoritmo para llevar a cabo esta cuantificación se ha investigado extensamente en el campo de la quimometría (Haaland, 1992). Los algoritmos comúnmente utilizados son: método clásico de mínimos cuadrados (CLS), regresión por componente principal (PCR) y el parcial de mínimos cuadrados (PLS). En nuestro caso utilizamos el método CLS.





Debido a las grandes variaciones en la concentración de los componentes de las muestras analizadas, se incluyeron curvas para la corrección de efectos no lineales en el comportamiento de las absorciones.

### c. Tiempo de respuesta

Con respecto al tiempo de respuesta, la figura 33 muestra una carta de relación de parámetros que describe como puede definirse la respuesta del sistema durante la medición continua de emisiones utilizando métodos FTIR. Hay dos grandes factores, el tiempo de reemplazo del gas en la celda y el tiempo de “escaneo”.

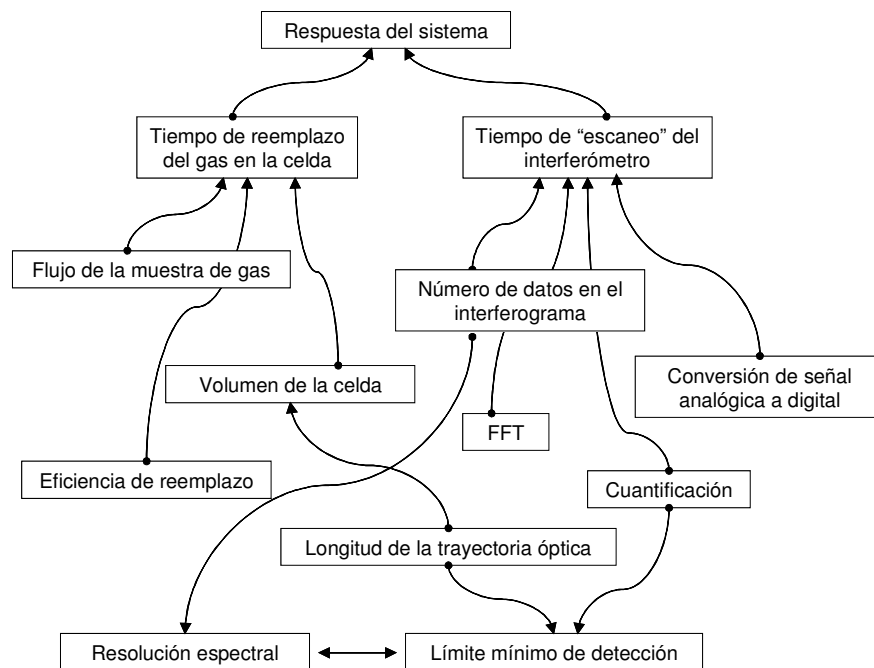
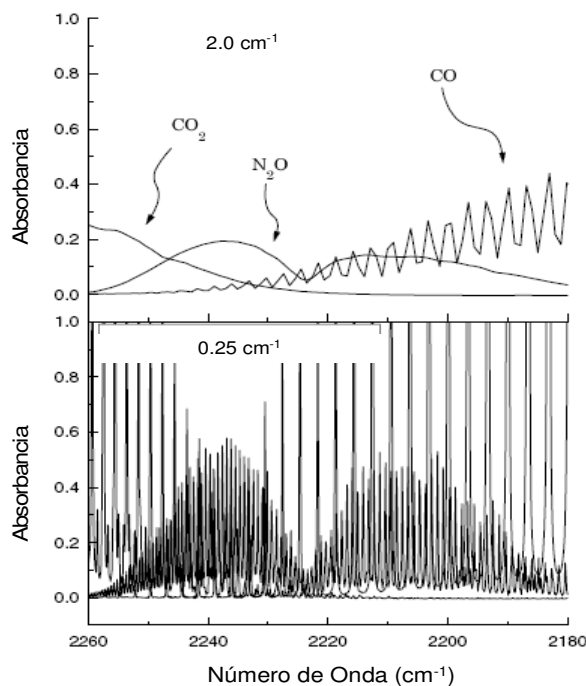


Figura 33. Interacción de parámetros que afectan al tiempo de respuesta del sistema (Adachi, 2000).



Estos dos factores se han balanceado uno con respecto al otro porque la lentitud de uno restringe la respuesta del sistema. La respuesta de la celda óptica depende del flujo del gas, el volumen de la celda y la eficiencia de reemplazo. El tiempo de “escaneo” está limitado debido a: La velocidad de “escaneo” del interferómetro, la conversión de la señal análoga a digital, la transferencia de datos a la computadora, el desempeño del FFT (Fast Fourier Transform) y el cálculo cuantitativo de los espectros.

El tiempo requerido para que el espejo realice un “escaneo” se encuentra directamente relacionado con la resolución del espectro. Si se requiere de un espectro de alta resolución, el espejo debe viajar una mayor distancia y como resultado esto toma mayor tiempo. Por otra parte, si la velocidad es la prioridad, la alta resolución en el espectro debe sacrificarse.



**Figura 34.** Espectros para el monóxido de carbono (CO), bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y N<sub>2</sub>O, a alta (0.25 cm<sup>-1</sup>) y baja (2.0 cm<sup>-1</sup>) resolución (Adachi, 2000).



En la Figura 34 se muestra el traslape de las absorciones en los espectros del monóxido de carbono (CO), bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). Es claro que en el espectro de alta resolución los picos característicos pueden ser fácilmente encontrados, facilitando a la identificación de cada compuesto.

#### d. Límite mínimo de detección (MDL)

El límite mínimo de detección (MDL) está definido por el ruido del espectro, la longitud de la trayectoria óptica en la celda, el número de puntos en el espectro que se utilizan en la cuantificación y en el algoritmo para la cuantificación. La relación de estos parámetros se muestra en la figura 35.

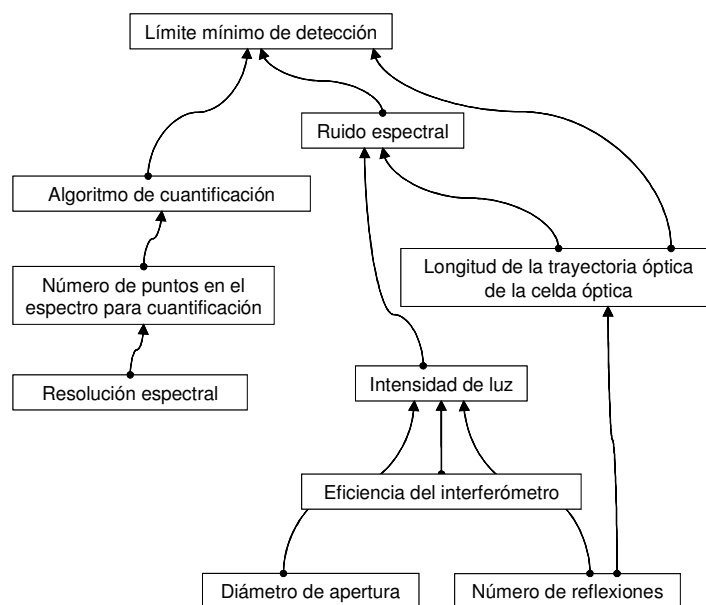


Figura 35. Parámetros que afectan el límite mínimo de detección (Adachi, 2000).



El ruido en el espectro es bajo cuando al detector de MCT le llega una alta intensidad de luz infrarroja que se emite desde una fuente. Los factores clave para conseguir altas intensidades de luz en el detector son el diámetro de la apertura, las transmitancias de los componentes ópticos en el interferómetro y el número total de reflexiones en el sistema óptico. El número de puntos de datos en un espectro utilizados para un determinado gas componente está definido por su absorción característica, la resolución espectral y el intervalo de concentración en el que se requiere medir.

Como resultado, en el diseño de un sistema de medición continua de emisiones utilizando la técnica por espectroscopía FTIR, uno debe balancear y optimizar la respuesta del sistema y el MDL ajustando cuidadosamente los parámetros implicados. Típicamente, el tiempo de respuesta para estos sistemas están entre un segundo y un minuto con resoluciones del espectro entre 4 y 0.5  $\text{cm}^{-1}$ , consiguiendo un límite mínimo de detección en concentraciones del orden de partes por millón (ppm) para muestras de gases con altos niveles de humedad.



## 7. METODOLOGÍA.

El desarrollo metodológico del presente estudio, por claridad, se ha dividido en 5 partes:

- a. Calibración del sistema de medición de flujo
- b. Calibración del espectrómetro FTIR y análisis de espectros IR
- c. Ensayo y análisis de la muestra
- d. Desarrollo experimental en automóvil convencional e híbrido
- e. Análisis estadístico de los datos experimentales

A continuación se describe la metodología utilizada en cada una de las 5 partes mencionadas.

### a. Calibración del sistema de medición de flujo

El sistema de medición de flujo, diseñado y construido con base en un tubo Pitot descrito en el capítulo 6 del presente trabajo de tesis, fue calibrado utilizando dos técnicas, una mediante la comparación del volumen de emisión medido por unidad de tiempo y otra mediante la comparación del flujo medido en línea con un anemómetro de hilo caliente.

#### i. Medición de volumen

7.a.i.1. Se realizó la medición y comparación de los volúmenes utilizando el sistema de tubo Pitot diseñado, contra los obtenidos utilizando un



medidor de volumen previamente calibrado con respecto a un patrón de referencia con trazabilidad y validado por el Centro Nacional de Metrología (CENAM).

7.a.i.2. Ambos equipos se interconectan en serie y se instalan a la salida del tubo de escape del vehículo, la muestra de aire primero pasa por el sistema del tubo Pitot en donde se registra una presión diferencial y el tiempo; estos datos se utilizan para calcular el volumen. La muestra después de pasar por el sistema del tubo Pitot, es atrapada en una bolsa Tedlar durante todo el tiempo que dura la prueba y al final se hace pasar a través del medidor de volumen patrón y estos valores de volumen se comparan contra los obtenidos con el sistema del tubo Pitot.

#### **ii. Medición de flujo mediante tubo Pitot vs. hilo caliente**

7.a.ii.1. También se compararon las respuestas del sistema de medición de flujo mediante tubo Pitot con un anemómetro de hilo caliente Marca Dantec, Modelo 90N10 “StreamLine system”. Se realizaron mediciones previas con el hilo caliente para conocer las velocidades del flujo y así poder definir su intervalo de operación. La calibración se realizó utilizando dos sensores de presión diferencial marca Cole Palmer, con señal de salida de 0 a 5 volts en los intervalos de 0 a 1 y de 0 a 0.25 pca, se realizaron tres repeticiones de cada prueba, para cada uno de los dos sensores.

7.a.ii.2. Para realizar la corrección a los valores de flujo obtenidos, se calculó una ecuación promedio con las correspondientes ecuaciones obtenidas para cada uno de los sensores utilizados, así como sus intervalos de operación. Durante las pruebas para la determinación de las emisiones



vehiculares, se utilizó el sensor de presión con intervalo de medición de 0 a 0.25 pca, por presentar una mejor sensibilidad.

#### **b. Calibración del espectrómetro FTIR y análisis de espectros IR**

7.b.1. Previo a iniciar la parte experimental del presente proyecto, se realizó una serie de mediciones y pruebas con el objetivo de definir los parámetros y características para el uso del espectrómetro FTIR en la etapa de toma de muestra y análisis de gases emitidos por el escape de un vehículo.

7.b.2. Primero fue necesario definir los compuestos de interés para el presente proyecto de investigación. La selección de los compuestos a analizar se realizó con base en la importancia que cada uno de estos compuestos presenta con respecto a su efecto en la atmósfera, en el medio ambiente y al ser humano, entre estos efectos se consideraron los siguientes: precursor de ozono y lluvia ácida, precursor de partículas y gas de efecto invernadero (GEI), toxicidad y daño a la salud humana.

En la tabla 10 se indican los compuestos que fueron seleccionados para su análisis mediante la técnica de extracción - FTIR, así como la identificación de sus regiones de absorción en el espectro infrarrojo y los compuestos que normalmente interfieren para su análisis.



**Tabla 10.** Regiones en el espectro IR en las que absorbe cada compuesto de interés. En la cuarta columna se indican los compuestos que generan interferencia en cada región de estudio. La importancia de estudiar cada uno de los compuestos seleccionados se indica en la quinta columna.

Compuesto		Interferencia	Ventana	Importancia de Estudio
Formula	Nombre			
H <sub>2</sub> O	Agua	-	250-750; 1990-2010; 1965-1985; 2655-2675.	*GEI
CO <sub>2</sub>	Bióxido de carbono	H <sub>2</sub> O, CO -	2045-2065 2390-2400	*GEI, **GWP=1
CO	Monóxido de carbono	H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	2160-2180 2090-2110	Tóxico
CH <sub>4</sub>	Metano	H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O	3030-3050 1295-1315	*GEI, **GWP=23
NH <sub>3</sub>	Amoníaco	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	920-940	Tóxico y Precursor de Partículas
THC	Hidrocarburos totales	H <sub>2</sub> O	2774-3190	Precursor del Ozono
NO	Monóxido de Nitrógeno	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	1890-1910	Precursor de ozono y lluvia ácida
SO <sub>2</sub>	Bióxido de azufre	H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	2500-2520 1150-1170	Precursor de Partículas y lluvia ácida
H <sub>2</sub> CO	Formaldehído	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub>	2770-2790 728-736	Tóxico y cancerígeno
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetileno	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	727.9-734.7 3250-3258	Tóxico y precursor de ozono
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Eteno	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	821-1016 2985.8-2989.1	Tóxico y precursor de ozono
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano	H <sub>2</sub> O	1684.3-1684.9 2870.5-3047.2	Tóxico y precursor de ozono
CH <sub>3</sub> OH	Metanol	H <sub>2</sub> O	984-1074.1	Tóxico y cancerígeno
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso	H <sub>2</sub> O, CO, CO <sub>2</sub>	2180-2200	*GEI, **GWP=296 y destrucción del ozono estratosférico

\* GEI = Gas de efecto invernadero.

\*\* El concepto de Potencial de Calentamiento Global (GWP) se ha desarrollado para comparar la capacidad de cada gas invernadero de atrapar calor en la atmósfera en relación a otro gas. Como referencia se ha tomado el bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), (IPCC, 2001).





7.b.3. Se calibró el sistema FTIR, utilizando espectros de referencia extraídos de la base de datos HITRAN - high-resolution transmission molecular absorption database - con exactitudes típicamente menor al 2% para todos los gases incluidos (Rothman *et al.*, 2005). La generación de los espectros a partir de esta base de datos se obtuvo con el programa E-Trans (Ontar Corporation, MA) con Happ-Gensel como función de Apodización, al igual que la empleada por el instrumento para la adquisición de los espectros.

7.b.4. Se determinaron los espectros de absorción para gases como de Benceno, Tolueno y p-Xileno a diferentes presiones en la celda "White", que comprenden el intervalo de 0 a 1000 milibares en incrementos de 67 y/o 134 milibares. Estos gases son certificados y en la tabla 11 se presentan las especificaciones de la certificación para cada uno de ellos.

Tabla 11. Especificaciones de la certificación para los gases de prueba utilizados.

	p-xileno	Benceno	Tolueno
Cliente	GDF	GDF	GDF
Fecha de elaboración	Septiembre 10, 2002	Septiembre 10, 2002	Septiembre 10, 2002
No. de Control	92513	92511	92512
Planta Productora	Santo Domingo	Santo Domingo	Santo Domingo
Código	SDJL-2002_2281454*3	SDJL-2002_2281454*1	SDJL-2002_2281454*2
Balance	Nitrógeno	Nitrógeno	Nitrógeno
Concentración requerida	50 $\mu\text{mol/mol}$ *	90 $\mu\text{mol/mol}$ *	200 $\mu\text{mol/mol}$ *
Concentración certificada	$\mu\text{mol/mol}$ *	$\mu\text{mol/mol}$ *	$\mu\text{mol/mol}$ *
Método de llenado	Gravimétrico	Gravimétrico	Gravimétrico
Incertidumbre	$\pm 2.5 \mu\text{mol/mol}$	$\pm 4.5 \mu\text{mol/mol}$	$\pm 2.0 \mu\text{mol/mol}$
Fecha de caducidad	Septiembre 10, 2004	Septiembre 10, 2004	Septiembre 10, 2004
Mezcla grado	Certificado	Certificado	Certificado
No. De cilindro/serie	CC132504	CC132859	CC132552
No. Lote	L-208167	L-208165	L-208166
Tipo de cilindro	"AS"	"AS"	"AS"
Presión	786 PSIG	2000 PSIG	780 PSIG
Volumen	1,60 $\text{M}^3$ a 21°C, 1 ATM	4,05 $\text{M}^3$ a 21°C, 1 ATM	1,616 $\text{M}^3$ a 21°C, 1 ATM
Conexión	CGA-350	CGA-350	CGA-350

\* La concentración, está en unidades del Sistema Internacional (SI). 1  $\mu\text{mol/mol}$   $\approx$  ppm



Las determinaciones de éstos espectros se realizaron para verificar la calibración del sistema FTIR y la respuesta de los sistemas de control de presión y temperatura así como sus valores óptimos de operación al interior de la celda durante la parte experimental, y poder observar el efecto que estos parámetros presentan en los espectros obtenidos.

7.b.5. Aun cuando ya existen algunas publicaciones sobre la discusión a detalle de los parámetros para el análisis de gases emitidos por el escape de vehículos mediante la espectroscopía FTIR (Adachi, 2000; Haack *et al.*, 1986; Kawarabayaschi y Yamagishi, 1990), fue necesario realizar experimentos previos para lograr la optimización de los parámetros que se consideran importantes para el buen desempeño de la técnica propuesta.

7.b.6. Los factores principales que deben considerarse, son: la resolución espectral, la velocidad de escaneo, la longitud de la trayectoria óptica, el volumen de la celda y el flujo en la toma de muestra. Los tres primeros factores definen la sensibilidad de la medición, a la vez que los dos últimos definen el tiempo de respuesta. A bajas resoluciones espectrales ( $\geq 1 \text{ cm}^{-1}$ ), una alta relación señal-ruido ocasiona tener bajos límites de detección y tiempos de respuesta altos. También, la selectividad es altamente afectada por interferencias debido a la absorción de otras especies presentes que no son adecuadamente identificables por la baja resolución.

7.b.7. Se obtuvieron los valores de ruido espectral con cinco diferentes resoluciones espectrales en una región de la ventana espectral de 2440-2460  $\text{cm}^{-1}$ .



7.b.8. Para identificar posibles problemas en la configuración y funcionamiento del sistema propuesto para la toma de muestra y análisis de emisiones vehiculares, así como verificar si es posible la obtención de espectros con la suficiente resolución requerida para poder identificar y cuantificar los gases de interés en las emisiones contaminantes, se realizaron en forma preliminar, pruebas experimentales en el estacionamiento del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, en donde se obtuvieron y analizaron los espectros provenientes del escape de seis diferentes vehículos.

7.b.8. Estos seis vehículos junto con la secuencia y etapas de manejo que se utilizaron para realizar las pruebas preliminares, se indican en la tabla 12.

Tabla 12. Secuencia de manejo propuesta para realizar las pruebas preliminares a seis vehículos en el estacionamiento del CCA de la UNAM.

A U T O	Marca	Ford (*) Blazer	Nissan Tsuru	Nissan Pick Up	Nissan Sentra	Chevrolet Cavalier	Peugeot 206	
	Modelo	1992	1995	1994	2002	1993	2002	
Color		Rojo	Verde	Blanca	Gris	Negro	Gris	
Placas		607NZS	337PDN	389NVW	731SKP		315SKM	
Etapa de la secuencia		(min)	Hora de inicio y final de cada etapa					
Apagado y Sonda								
En el escape		2	13:41	12:54	14:24	15:01	15:40	16:18
Encendido		20	13:43	12:56	14:26	15:03	15:42	16:20
Aceleración		5	14:03	13:16	14:46	15:23	16:02	16:40
Desaceleración		3	14:08	13:21	14:51	15:28	16:07	16:45
Apagado c/sonda		2	14:11	13:26	14:54	15:31	16:10	16:48
Bomba + Drene + Sonda fuera		2	14:13	13:28	14:56	15:33	16:12	16:50

(\*) Para este vehículo, no se siguió el ciclo de manejo propuesto porque aún no se había definido.



Debido a que se trata de pruebas preliminares y se busca probar el funcionamiento de los equipos e instrumentos, la parte importante en esta fase del estudio de investigación, es obtener muestras de los gases de interés emitidos por el tubo de escape, para su análisis mediante espectroscopía FTIR y no es necesario tener aún el dinamómetro y los ciclos de manejo especificados, por lo que basta con proponer una secuencia de encendido, aceleración y apagado del motor de un vehículo como se indica en la tabla 12.

7.b.9. En el análisis de los espectros obtenidos durante las pruebas con estos seis vehículos, se observan claramente fuertes interferencias tanto del vapor de agua como del bióxido de carbono, lo que dificulta la cuantificación de algunos compuestos en algunas regiones del espectro infrarrojo. Como una solución a este problema, se realizó el diseño y construcción de un sistema de pretratamiento de muestra con base en una membrana de Nafion<sup>®</sup>. Este dispositivo realiza la remoción del vapor de agua selectivamente. También se instaló una columna empacada con material Drierite<sup>®</sup> para la remoción de CO<sub>2</sub>, un esquema de este sistema, se presenta en la figura 36.

Después de llevar a cabo varias pruebas, se decidió no utilizar este sistema debido a que la membrana de Nafion<sup>®</sup> además del agua, también retiene parcialmente al amoníaco, los alcoholes y otros compuestos que son importantes en nuestro estudio. Tampoco es conveniente realizar la remoción del CO<sub>2</sub> de las muestras, puesto que se ha encontrado en la bibliografía que este compuesto se utiliza en estudios de emisión con algunos coeficientes, como parámetro para evaluar el desempeño de máquinas y combustibles (Jean, 1993; Warner-Selph, 1989).

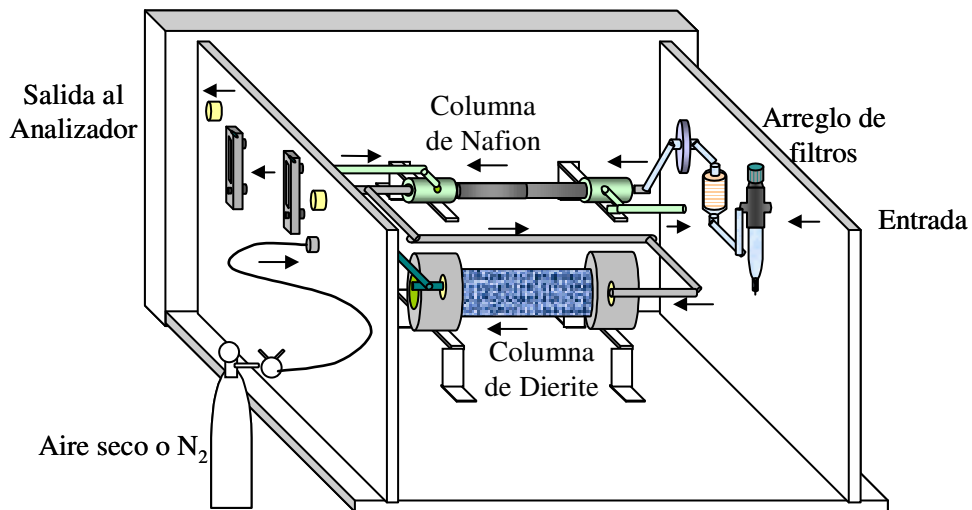


Figura 36. Sistema de pretratamiento de la muestra de gas extraída del tubo de escape.

7.b.10. De la experiencia obtenida durante estas pruebas preliminares los valores para el flujo de muestra al interior de la celda óptica, así como la temperatura y presión de operación, se fijaron en 26 l/min, 185 °C y 400 milibares respectivamente, siendo estos los valores óptimos que se utilizan en toda la parte experimental de este proyecto de investigación.

7.b.11. Con estas condiciones de muestro y análisis se miden las emisiones de gases en vehículos, y aunque se presentaron altas interferencias del agua y bióxido de carbono, fue posible definir y encontrar las regiones en el espectro para realizar el análisis cuantitativo de los compuestos de interés.



### c. Ensayo y análisis de la muestra

7.c.1. Para la parte experimental se utilizó el dinamómetro localizado en el Laboratorio de Termofluidos de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

7.c.2. Con la finalidad de evaluar las emisiones de dos vehículos con diferentes tecnologías y medir sus emisiones de gases contaminantes en tiempo cercano al real, en forma continua y simultánea para cada compuesto se eligieron dos vehículos para la toma de muestra: un Toyota Prius y un Nissan Sentra, ambos de modelo 2002. En la Tabla 13 se presentan las características principales y las condiciones mecánicas que presentan los vehículos utilizados.

Tabla 13. Características de los vehículos utilizados y condiciones durante la prueba.

Dimensiones	Toyota Prius	Nissan Sentra
Tipo de combustible	Gasolina PEMEX Magna	Gasolina PEMEX Magna
Kilometraje (km)	3,6000	22,652
Parámetros de la maquina		
Cilindros	4	4
Desplazamiento (L)	1.5 L	2.0 L
Potencia	52 kW @ 4500 rpm	140 hp @ 5100 rpm
Torque	111 N-m @ 4200 rpm	147 lb-pie @ 4800 rpm
Emisiones	SULEV	ULEV
Catalizador	Nuevo Tres vías / Trampa HC	Seminuevo Tres vías / Trampa HC
Transmisión	Controlada eléctricamente CVT (Sistema de engranes)	Manual
Motor eléctrico		
Tipo	Tres fases síncrono magnético permanente	-
Potencia de salida	33 kW @ 1040-5600 rpm	-
Torque a baja rpm	344 Nm @ 0-400 rpm	-

El Toyota Prius es un vehículo híbrido accionado por un motor de combustión interna a gasolina, alternando con un motor eléctrico síncrono



(EPA, 1998; NREL, 2001). El Nissan Sentra es un vehículo convencional, que utiliza un motor de combustión interna a gasolina.

7.c.3. Se corrió la secuencia de manejo para la Ciudad de México (CM), definida previamente en el capítulo 4 de este trabajo de tesis.

7.c.4. Debido a la limitación del tiempo para poder utilizar los vehículos de prueba (Toyota Prius y Nissan Sentra 2002) y las instalaciones del laboratorio, se seleccionó un vehículo Chevy modelo 2000 de la marca General Motors para realizar previamente pruebas de funcionalidad, sincronización y verificación de los diferentes equipos e instrumentos de medición utilizados (dinamómetro, sistema de medición de flujo y toma de muestra, espectrómetro FTIR y celda óptica).

7.c.5. Después de la etapa de ensayo, selección y calibración de equipos e instrumentos, se definió el sistema de toma de muestra y análisis que se presenta en la figura 37.

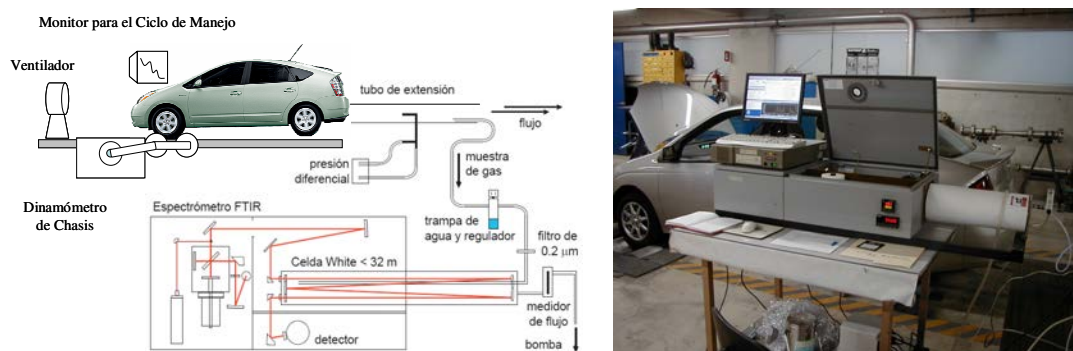


Figura 37. Esquema del método propuesto para la medición de emisiones vehiculares mediante la técnica de extracción - FTIR.



El esquema completo del método desarrollado incluyó: el sistema para la medición de flujo mediante tubo Pitot, instrumentado con sensores y sistema de adquisición de datos; la sonda de acero inoxidable con su boquilla para la toma de muestra, equipada con un regulador de presión, un filtro con un tamaño de malla de 0.2  $\mu\text{m}$  y un tubo de teflón de 2.3 m de longitud y 5 mm de diámetro, cumpliendo con las especificaciones de la Agencia de Protección Ambiental de los EUA (US-EPA) y la norma oficial mexicana NOM-047-ECOL-1999.

Para el funcionamiento del sistema durante el tiempo en que se realiza la toma de muestra y análisis, una bomba de vacío colocada corriente arriba, succiona la muestra a un flujo constante de 26 l/min hacia la celda White de 10 litros de capacidad que previamente fue acondicionada a una temperatura de 185 °C y a una presión constante de 400 milibar. El tiempo que utiliza la muestra en pasar a través de la línea de muestreo, desde la boquilla de la sonda hasta la zona de análisis en la celda White, es de 3 s.

7.c.6. Previa a iniciar los experimentos, los vehículos seleccionados para realizar la prueba fueron acondicionados siguiendo los lineamientos de la norma oficial mexicana (NMX-AA-11-1993-SCFI) y del título 40, parte 86, del código del registro federal de los EUA (e-CFR, 2005), en donde se indica que el vehículo de prueba, con el combustible a utilizar en su tanque de almacenamiento, debe permanecer en reposo un tiempo mínimo de 12 horas antes de iniciar el ensayo. Este tipo de acondicionamiento tiene el objetivo de simular las condiciones reales de uso del vehículo. Después del acondicionamiento y para dar inicio a la prueba, el vehículo se coloca sobre los rodillos del dinamómetro de chasis, sin poner en marcha el motor.





7.c.7. Con la finalidad de evitar interferencias provenientes de los niveles del aire ambiente, se obtuvo a través de la celda óptica un espectro de fondo “background” del aire, esto se realizó antes y después de cada experimento con el laboratorio previamente ventilado para tener ausencia de las emisiones de interés. Estos espectros de fondo se utilizaron posteriormente para el análisis, en donde automáticamente se restan de cada espectro obtenido durante el experimento y así evitar interferencias por las absorciones del aire ambiente. Al final del experimento se realiza nuevamente la obtención de otro espectro de fondo para verificar que no hayan variado mucho las condiciones del fondo.

7.c.8. De los espectros medidos durante cada uno de los experimentos se extrae la concentración de los compuestos de interés utilizando un algoritmo para una regresión no lineal clásica de mínimos cuadrados (CLS) como se indica en la sección 6.b. “Regresión numérica clásica de mínimos cuadrados (CLS)” en el capítulo 6 del presente trabajo de tesis.

7.c.9. Para obtener los factores de emisión de los compuestos detectados, se requirió sincronizar el funcionamiento del espectrómetro con el sistema de medición de flujo y toma de muestra. Previo a la obtención de los datos, se realiza la sincronización con el sistema de análisis FTIR y con esto se puede observar y analizar en forma conjunta el comportamiento y la evolución de la concentración de los compuestos presentes en los gases de escape, con sus correspondientes flujos, lo que permite calcular los factores de emisión en las diferentes etapas de los ciclos de manejo utilizados y que son representativos de recorridos y trayectorias que se realizan en la ZMCM.



#### d. Desarrollo experimental en automóvil convencional e híbrido

7.d.1. Se corrieron cinco ciclos de manejo específicos para la Ciudad de México, en la secuencia (SO-CE-NE-NO-SE) que se define como secuencia Ciudad de México (SCM). Los vehículos utilizados son el Toyota Prius y el Nissan Sentra, ambos de modelo 2002.

La parte experimental del proyecto se compone por tres experimentos realizados para cada vehículo a las mismas condiciones de prueba.

7.d.2. Los dos primeros experimentos se realizaron con el sistema de aire acondicionado sin funcionar (SAA) y el tercer experimento con el sistema de aire acondicionado funcionando (CAA). Cada experimento se compone de tres SCM e inicia con la secuencia en frío (F) - puesta en marcha del auto con el motor en frío (F) -, continua con la secuencia en caliente (C) - corresponde a la puesta en marcha del auto con el motor caliente (C) - y después corriendo la etapa caliente del ciclo de manejo FTP-75 (bolsa 3), esto se repite en los tres experimentos que se realizan para cada auto. El detalle de los tiempos y velocidades para cada ciclo que conforman la secuencia SCM ya se ha presentado en la tabla 4.

7.d.3. En la tabla 14 se muestra el desarrollo experimental realizado en cada uno de los vehículos. Puede observarse que respecto a la secuencia de inicio en frío (IF), las condiciones del encendido del motor en frío solo pueden influir en el tipo de emisión que se tenga para el ciclo de manejo suroeste (SO), debido a que el inicio de los siguientes ciclos que conforman la secuencia realmente se realiza con el encendido del motor en caliente.



Tabla 14. Desarrollo experimental del proyecto de investigación.

Vehículo	Experimento	Condición de inicio (CI)	Secuencia de Prueba					FTP75 Bolsa 3
			Secuencia Ciudad de México (SCM)					
Toyota Prius 2002	1 (SAA)	(F)	SO	CE	NE	NO	SE	
		(C)	SO	CE	NE	NO	SE	FTP-75
	2 (SAA)	(F)	SO	CE	NE	NO	SE	
		(C)	SO	CE	NE	NO	SE	FTP-75
	3 (CAA)	(F)	SO	CE	NE	NO	SE	
		(C)	SO	CE	NE	NO	SE	FTP-75
Nissan Sentra 2002	1 (SAA)	(F)	SO	CE	NE	NO	SE	
		(C)	SO	CE	NE	NO	SE	FTP-75
	2 (SAA)	(F)	SO	CE	NE	NO	SE	
		(C)	SO	CE	NE	NO	SE	FTP-75
	3 (CAA)	(F)	SO	CE	NE	NO	SE	
		(C)	SO	CE	NE	NO	SE	FTP-75

- Condición de inicio (CI) en frío (F) para la Secuencia Ciudad de México (SCM) funcionando el vehículo sin aire acondicionado (SAA), sólo aplica al ciclo SO.
- Condición de inicio (CI) en caliente (C) para la SCM y el ciclo FTP-75 bolsa 3, funcionando el vehículo sin aire acondicionado (SAA). Aplica a todos los ciclos de la secuencia de inicio en caliente incluyendo al ciclo FTP-75 bolsa 3, y a los ciclos CE-NE-NO-SE de la secuencia de inicio en frío
- Condición de inicio (CI) en frío (F) para la SCM funcionando el vehículo con aire acondicionado (CAA), sólo aplica al ciclo SO.
- Condición de inicio (CI) en caliente (C) para la SCM y el ciclo FTP-75 bolsa 3, funcionando el vehículo con aire acondicionado (CAA). Aplica a todos los ciclos de la secuencia de inicio en caliente incluyendo al ciclo FTP-75 bolsa 3, y a los ciclos CE-NE-NO-SE de la secuencia de inicio (CI) en frío (F).

#### e. Análisis estadístico de los datos experimentales

7.e.1. Los datos de emisiones obtenidos en la parte experimental descrita en la sección anterior constan de los compuestos mencionados en la Tabla 10, así como la velocidad (para los ciclos de manejo), las revoluciones por minuto del motor, la temperatura y flujo en el tubo de escape, distancia recorrida, etc.



7.e.2. A partir de los datos medidos, se calculó la tasa de emisión de contaminantes por kilómetro, como se explica en la sección c “Cálculo de emisiones” del capítulo 6 del presente trabajo de tesis.

7.e.3. Previó al análisis estadístico de los datos se realizó una validación de los datos, que consistió en lo siguiente:

- Se eliminaron los datos fuera del rango físico de medición. Es decir, los valores negativos de emisiones se eliminaron.
- Se eliminaron los valores NO dato ó valores no numéricos, debido a un error en el cálculo de alguna variable.
- Se eliminaron las columnas que no se analizarían, por ser similares a otra, sólo que con unidades diferentes.
- Valores muy por arriba de los valores medidos, fueron eliminados. Valores extraños.

7.e.4. Para el análisis de los compuestos de interés en el presente estudio, se eligieron los valores de concentración, en unidades de medición de ppm, y los valores de emisión en g/km ó mg/km (de acuerdo con la magnitud del valor medido, estos valores se reportan en g ó mg).

7.e.5. Para el análisis estadístico; la estadística básica, se obtuvo considerando los datos estratificados, de acuerdo al ciclo de manejo (CM), Condición de inicio (CI), y sí el experimento se llevo a cabo con el vehículo utilizando aire acondicionado (CAA) o sin aire acondicionado (SAA).

7.e.6. Como ya se mencionó, los ciclos de manejo (CM) fueron 5 para la ciudad de México y además se considero el ciclo de manejo FTP- 75 (Bolsa



3) como referencia. Este ciclo de prueba se utiliza a nivel internacional como referencia en estudios de emisiones vehiculares en diferentes países, por lo tanto permitirá la comparación de los resultados aquí obtenidos contra otros reportados en la literatura, los cuales se obtuvieron siguiendo este mismo ciclo. Con esto se tiene un dato más que sirve para verificar el funcionamiento de la técnica de análisis que se propone en el presente trabajo de investigación.

7.e.7. Las condiciones de inicio fueron dos; en frío (F) o en caliente (C). En la Tabla 15 se indica la estratificación de datos utilizada para el análisis estadístico. En esta tabla, N es el número de datos y la estratificación de los datos se da de acuerdo al siguiente orden: XX/Y/ZZZ, donde XX indica el ciclo de manejo; Y, indica si la condición de inicio fue en frío o caliente; ZZZ, si el experimento se realizó con ó sin aire acondicionado.

**Tabla 15.** Estratificación o categorización de los datos experimentales para el análisis estadístico, en cada vehículo.

CATEGORIZACIÓN	N
SO/F/SAA	2004
SO/F/CAA	1002
SO/C/SAA	2004
SO/C/CAA	1002
CE/C/SAA	2168
CE/C/CAA	1084
NE/C/SAA	4008
NE/C/CAA	2004
NO/C/SAA	4008
NO/C/CAA	2004
SE/C/SAA	1292
SE/C/CAA	646
FTP-75/C/SAA	2024
FTP-75/C/CAA	1012



7.e.8. Se obtuvo la estadística básica de cada uno de los compuestos medidos en los experimentos.

7.e.9. Se elaboraron gráficas de caja y bigote, para determinar el comportamiento y realizar la comparación de las emisiones vehiculares del Toyota Prius con el Nissan Sentra.

7.e.10. Se realizaron pruebas estadísticas para comparar los diferentes experimentos.

7.e.11. Se correlacionaron las diferentes emisiones vehiculares entre sí, para determinar relaciones.

7.e.12. Se elaboraron gráficas de dispersión, para determinar relaciones lineales (los mejores ajustes) entre diferentes emisiones.

7.e.13. Se realizó un análisis de regresión (univariada y multivariada), para determinar las relaciones entre emisiones, enfocándose en el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).

7.e.14. En todos los casos se trataron los datos de manera separada para el Toyota Prius y el Nissan Sentra, y posteriormente se compararon los resultados obtenidos.



## 8. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se presentan siguiendo el orden descrito en el capítulo de Metodología. Por lo tanto, este capítulo constará de 5 secciones y en cada una de éstas secciones, se muestran los resultados obtenidos en cada etapa de trabajo:

- a. Calibración del sistema de medición de flujo
- b. Calibración del espectrómetro FTIR y análisis de espectros IR
- c. Ensayo y análisis de la muestra
- d. Desarrollo experimental en automóvil convencional e híbrido
- e. Análisis estadístico de los datos experimentales

Los resultados obtenidos son los siguientes:

- a. Calibración del sistema de medición de flujo**

La calibración se realizó mediante las siguientes dos técnicas.

- i. Medición de volumen**

8.a.i.1. En la Tabla 16 se muestran los resultados obtenidos entre el volumen medido utilizando el equipo diseñado y el volumen medio por el equipo utilizado como referencia. Puede observarse que las diferencias



entre el sistema diseñado y el de referencia son menores al 1 %, lo cual cae dentro del intervalo de error aceptado en la medición.

**Tabla 16.** Resultados del volumen medido con el sistema diseñado para medir flujo y un medidor de volumen calibrado en el CENAM.

Medidor de Volumen Calibrado (Litros)	Equipo diseñado (Litros)	Diferencia (Litros)
430	433	3
450	452	2
317	320	3
445	449	1
480	482	2

## ii. Medición de flujo mediante tubo Pitot vs. hilo caliente

8.a.ii.1. Para tener una mayor seguridad de que el equipo diseñado funciona correctamente, las mediciones se compararon con las obtenidas mediante un anemómetro de hilo caliente, como patrón de referencia, el cual se describió en el capítulo 6 del presente trabajo.

Los datos de la calibración obtenidos para el sensor de 0 a 0.25 pca se muestran en la gráfica de la figura 38.



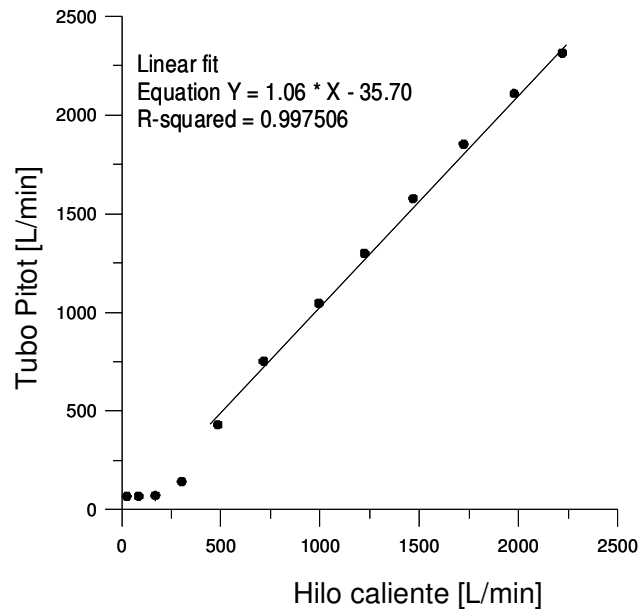


Figura 38. Calibración del tubo Pitot vs. Un anemómetro de hilo caliente, utilizando el sensor de presión diferencial en el intervalo de 0 a 0.25 pca.

8.a.ii.2. Se realizó un análisis de regresión lineal para cada sensor de presión y los resultados se muestran en la tabla 17 en donde al igual que en la gráfica 38, también puede observarse que las correlaciones entre los equipos comparados son cercanas a 1, lo que indica una alta correlación entre los sistemas de medición.

Tabla 17. Resultados de la regresión lineal en pruebas de calibración.

Prueba	Tipo de sensor	Ecuación	R <sup>2</sup>
1 <sup>a</sup> .	0 - 1.0 pca	$y=1.13x - 454.01$	0.9975
2 <sup>a</sup> .	0 - 1.0 pca	$y=1.12x - 407.97$	0.9976
3 <sup>a</sup> .	0 - 1.0 pca	$y=1.12x - 373.32$	0.9982
1 <sup>a</sup> .	0 - 0.25 pca	$y=1.05x + 13.78$	0.9963
2 <sup>a</sup> .	0 - 0.25 pca	$y=1.09x - 62.71$	0.9980
3 <sup>a</sup> .	0 - 0.25 pca	$y=1.08x - 41.86$	0.9975



8.a.ii.3. Se obtuvo una ecuación promedio que permite realizar la corrección de los valores experimentales y define los intervalos de operación para cada sensor de presión, los resultados se muestran en la tabla 18.

Como era de esperarse los resultados que se presentan en la cuarta columna de la tabla 18 muestran que el sensor de presión con intervalo de medición de 0 a 0.25 pca, presenta una mejor sensibilidad para la medición de flujos que el sensor de intervalo entre 0 a 1.0 pca. Con base en estos resultados, se seleccionó el sensor de 0 a 0.25 pca para utilizarlo durante el desarrollo de las pruebas oficiales para determinar las emisiones vehiculares.

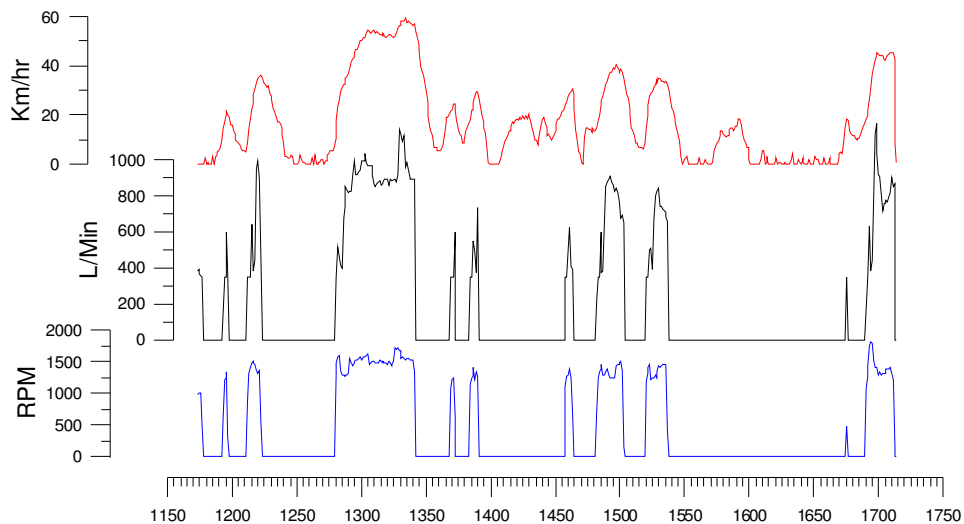
Tabla 18. Corrección en el sistema diseñado para la medición de flujo.

Sensor (pca)	Ecuación	Corrección	Intervalo (l/min)	Máximo de operación (l/min)
0 - 1.0	$y=1.12x - 411.80$	$x=(y+411.80)/1.12$	345 - 4395	1525
0 - 0.25	$y=1.06x - 35.70$	$x=(y+35.70)/1.06$	107 - 2342	2329

8.a.ii.4. Como una forma de evaluar el funcionamiento del sistema desarrollado, se compararon los valores medidos y registrados con respecto a los flujos de los gases contaminantes por el tubo de escape del vehículo, la velocidad del vehículo y las revoluciones por minuto (RPM) del motor; los resultados se muestran en figura 39 y puede observarse que existe una gran correlación entre los tres tipos de datos, esto es, cuando la velocidad se incrementa, el número de RPM del motor se incrementa, y al mismo tiempo



aumenta el flujo de gases contaminantes por el tubo de escape del vehículo.



**Figura 39.** Comportamiento del flujo medido por el sistema de medición desarrollado con respecto a las RPM del motor y velocidad del auto. Ciclo Centro (CE) Ciudad de México, Secuencia 1 -Caliente-, Toyota Pruis 2002.

## b. Calibración del espectrómetro FTIR y análisis de espectros IR

8.b.1. Como se mencionó en el capítulo anterior, antes de iniciar la parte experimental del presente estudio, se realizó una serie de mediciones y pruebas para definir los parámetros clave y características de operación del FTIR para la obtención y análisis de espectros en el infrarrojo.

8.b.2. Previamente se requirió generar los espectros de referencia de los compuestos de interés. En la figura 40 se presentan los espectros de referencia obtenidos de la base de datos HITRAN (Rothman *et al.*, 2005).

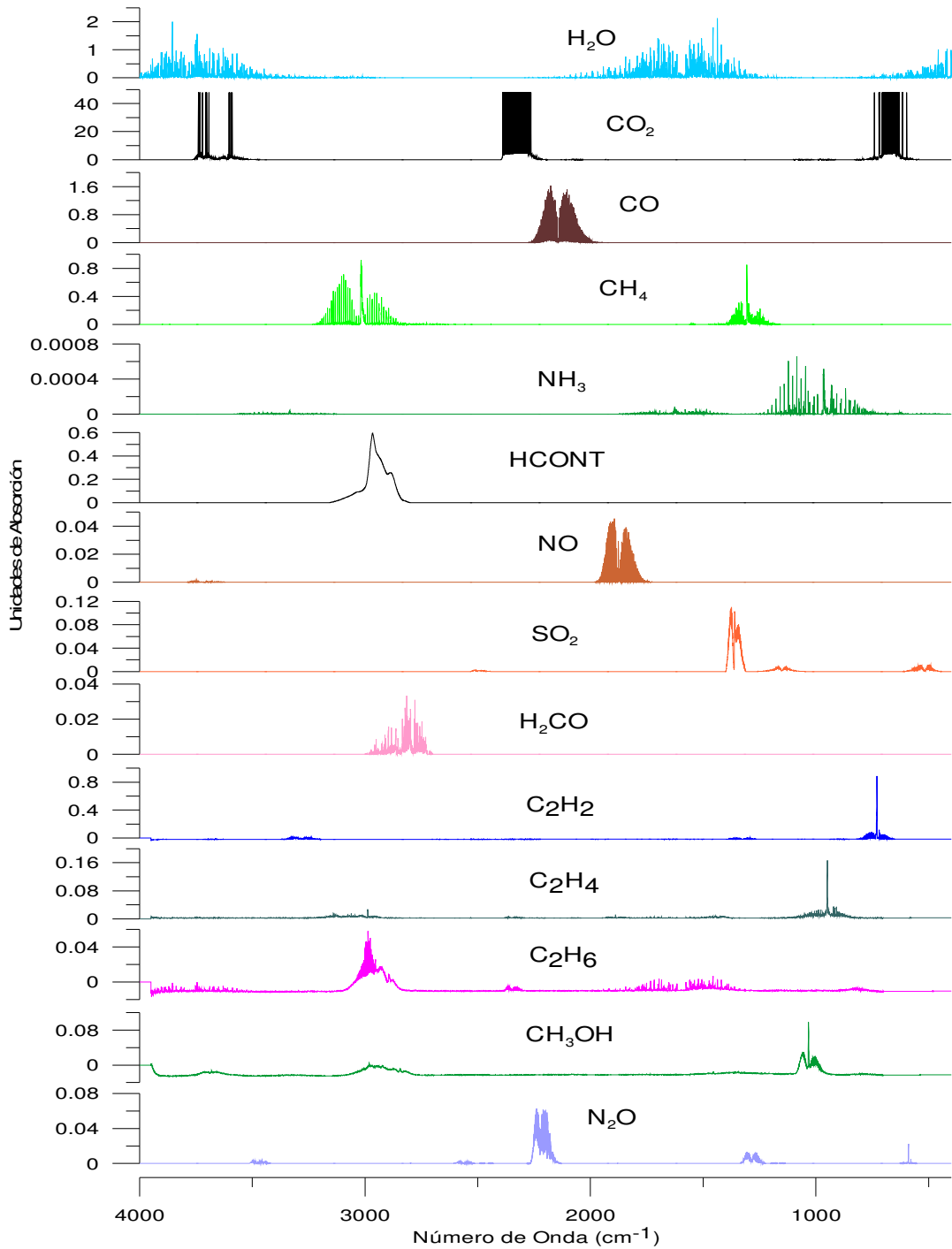
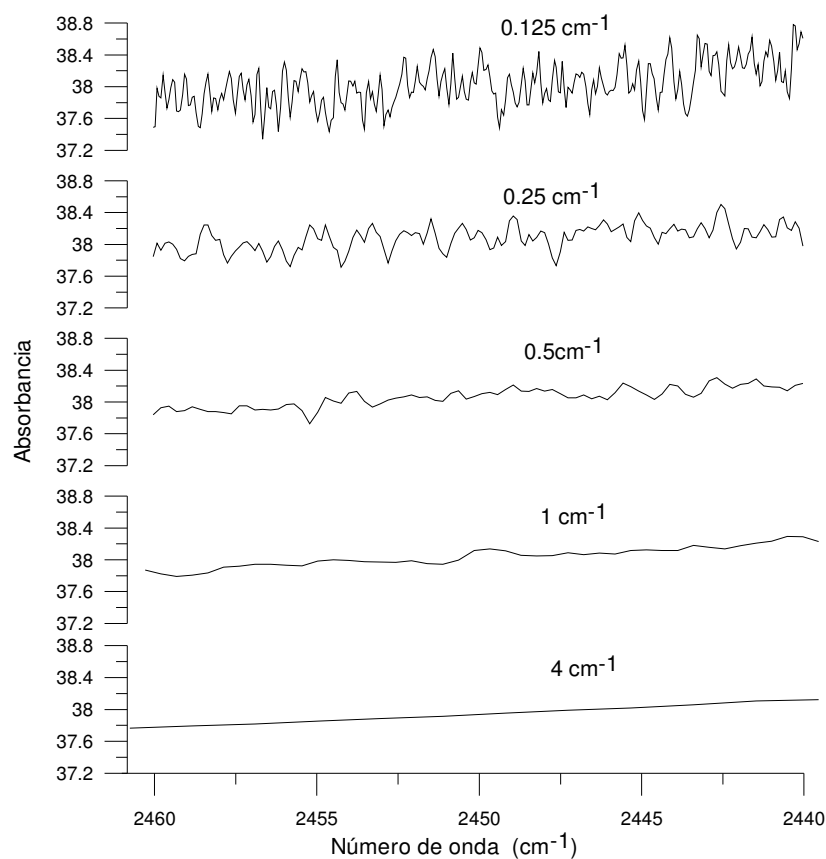


Figura 40. Espectros de referencia para cada uno de los compuestos utilizados durante el análisis de emisiones por el escape de un vehículo mediante la técnica Extracción-FTIR.



Estos espectros fueron generados para realizar el análisis cuantitativo de cada uno de los compuestos presentes en las emisiones vehiculares y de interés para el presente proyecto de investigación, se generaron a las condiciones de operación del sistema durante la etapa de prueba (400 milibar y 185 °C).

8.b.3. En la figura 41 se muestra los valores obtenidos del ruido espectral con cinco diferentes resoluciones espectrales en una región de la ventana espectral de 2440-2460  $\text{cm}^{-1}$ .

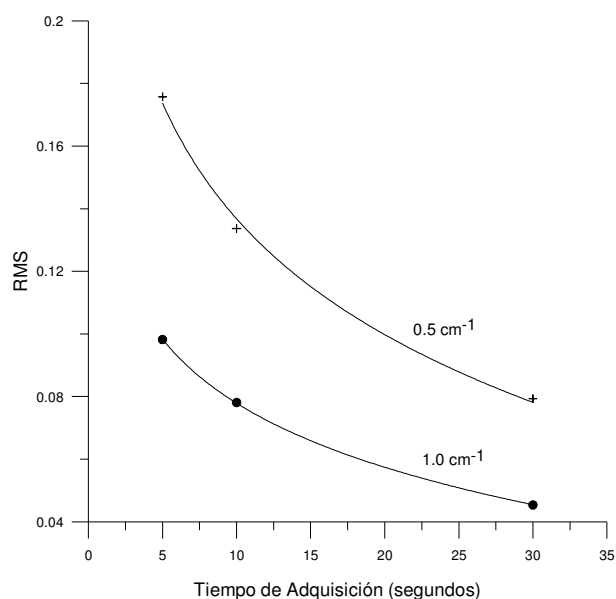


**Figura 41.** Ruido en función de la resolución espectral. Datos obtenidos en la ventana espectral de 2460 a 2440  $\text{cm}^{-1}$  y una velocidad constante del espejo (1.9 m/s).



Para definir la resolución espectral óptima se seleccionaron los parámetros que son importantes en la obtención del menor ruido y la mayor sensibilidad posible, esto facilita identificar los compuestos de interés presentes en los espectros medidos. En la figura 41, puede apreciarse claramente que una alta resolución espectral ( $0.125 \text{ cm}^{-1}$ ) genera un mayor nivel de ruido y viceversa.

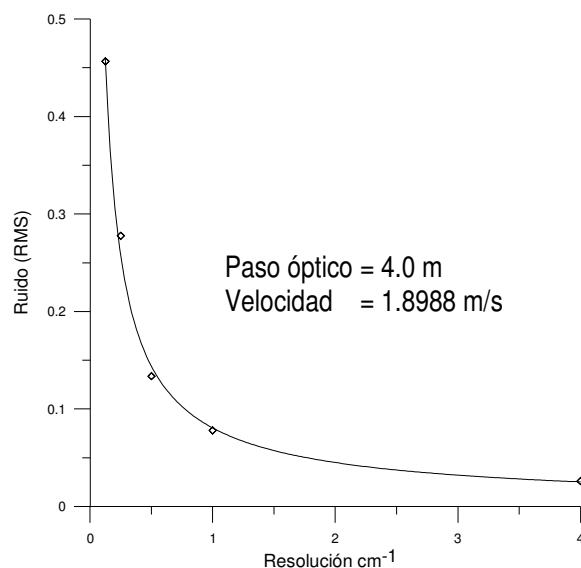
8.b.4. En la figura 42 puede observarse la dependencia del ruido espectral relativo, calculado como la raíz cuadrada de la media (RMS), en una región de la ventana espectral de  $2400\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ , contra los tiempos de adquisición para dos diferentes resoluciones espectrales.



**Figura 42.** Ruido espectral expresado como la raíz cuadrada de la media (RMS) en la región de  $2400 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  en función del tiempo de adquisición para resoluciones de  $1.0$  y  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .



El ruido espectral puede relacionarse con la sensibilidad toda vez que la concentración de los gases se recupera del espectro medido con un algoritmo para una regresión no lineal clásica de mínimos cuadrados (NL-CLS). En forma similar, el ruido relativo se grafica contra la resolución espectral en la figura 43, en donde se observa un rápido decremento en la sensibilidad para las resoluciones espectrales altas. En nuestro caso, se seleccionó una resolución de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  para el análisis de las emisiones vehiculares.

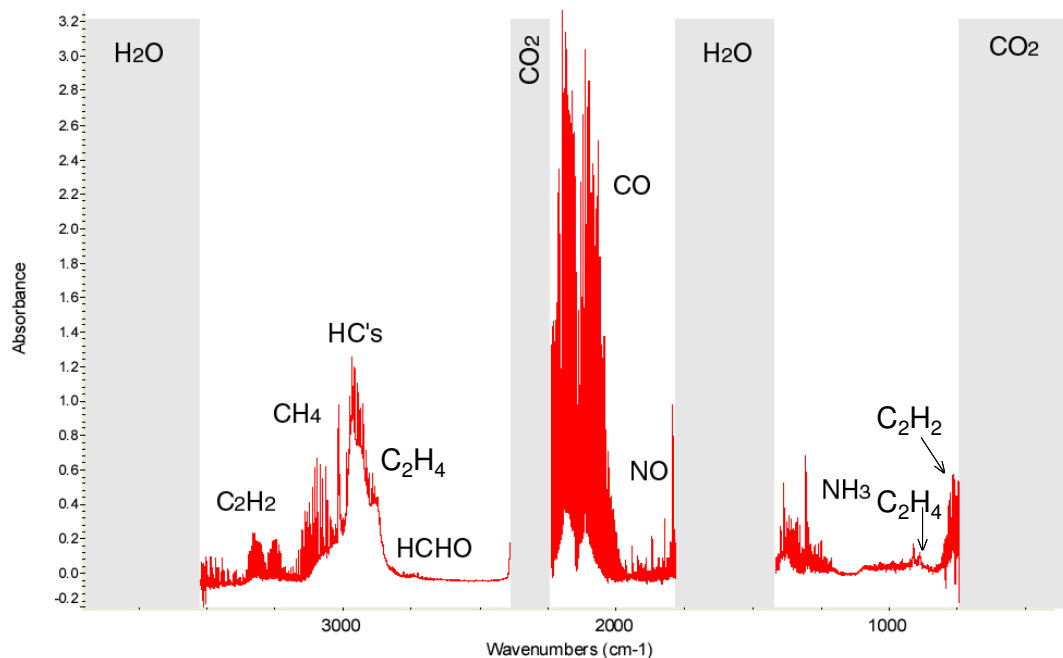


**Figura 43.** Ruido espectral contra resolución espectral, manteniendo el tiempo de adquisición constante.

8.b.5. Durante la etapa de pruebas preliminares realizadas en seis vehículos en el estacionamiento del CCA de la UNAM, descritos en la tabla 12 del capítulo 7 del presente trabajo, se obtuvieron espectros como el que se muestra en la figura 44, en donde se observan claramente fuertes interferencias y efectos de enmascaramiento tanto del vapor de agua como



del bióxido de carbono, esto genera dificultades en la cuantificación de algunos compuestos para ciertas regiones del espectro infrarrojo, y es aquí en donde la adecuada selección de los parámetros y condiciones experimentales que permitan aumentar la sensibilidad en las mediciones, adquiere una importancia relevante para la obtención de espectros de calidad que permitan la identificación de todos los compuestos de interés para el presente estudio de investigación.



Sample Thu Jan 23 14:32:56 2003

**Figura 44.** Espectro de Absorción obtenido durante las pruebas de muestreo y análisis de las emisiones por el escape de seis vehículos.

8.b.6. Como resultado de estas pruebas preliminares, se obtuvieron las gráficas que se muestran en la figura 45, los números en la parte baja de las abscisas en estas gráficas, indican la etapa de la secuencia de manejo y el



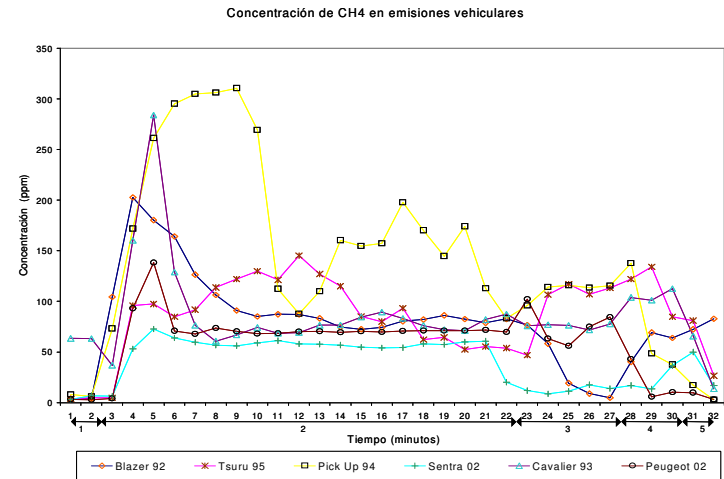
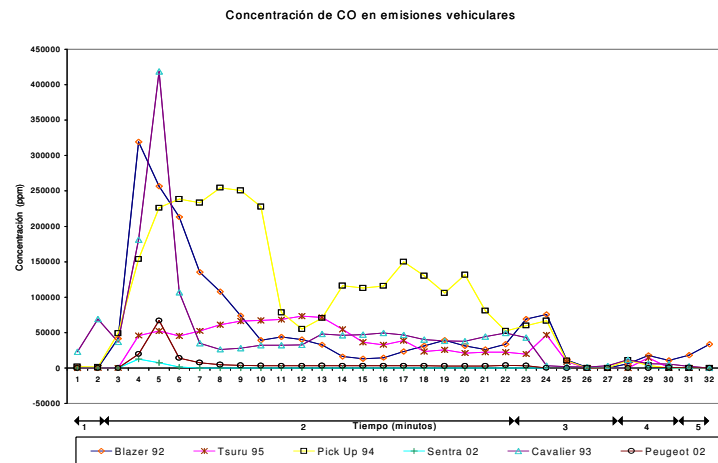
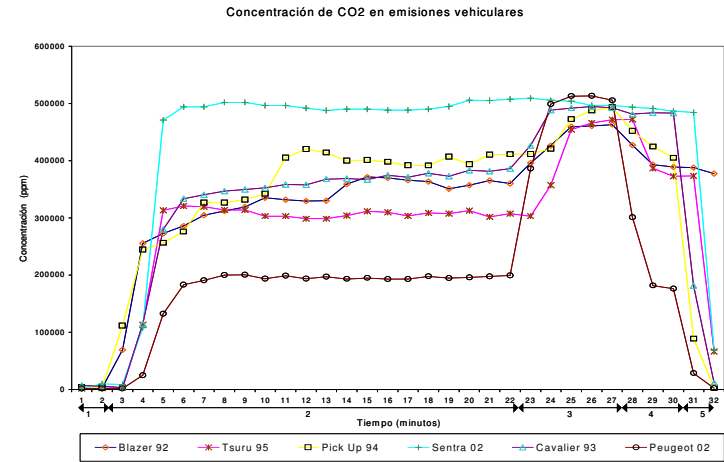
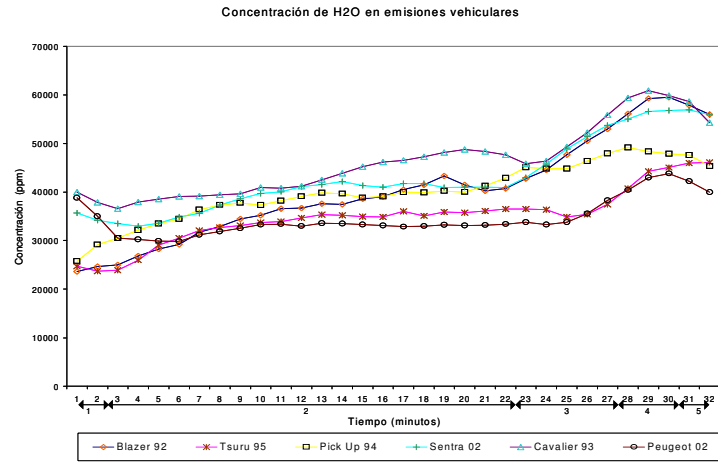


tiempo de duración de la prueba, como a continuación se especifica en la tabla 19.

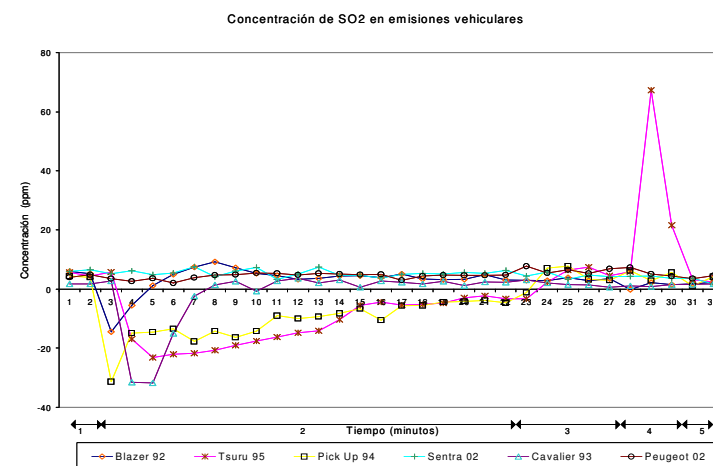
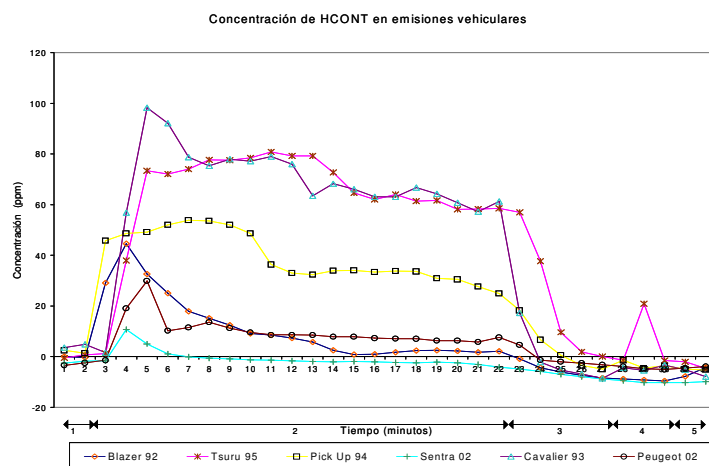
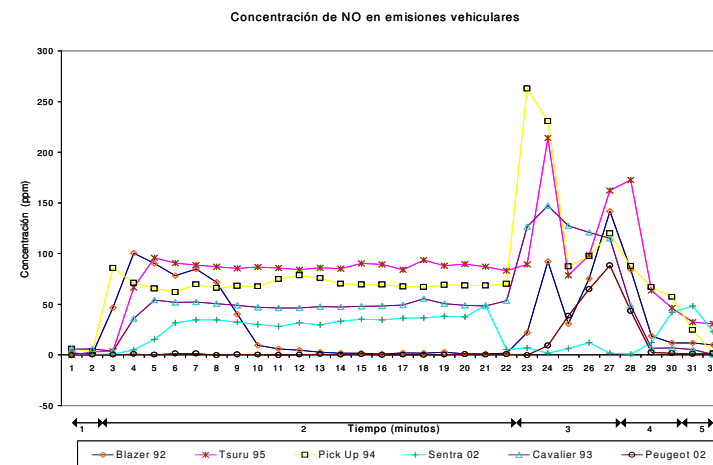
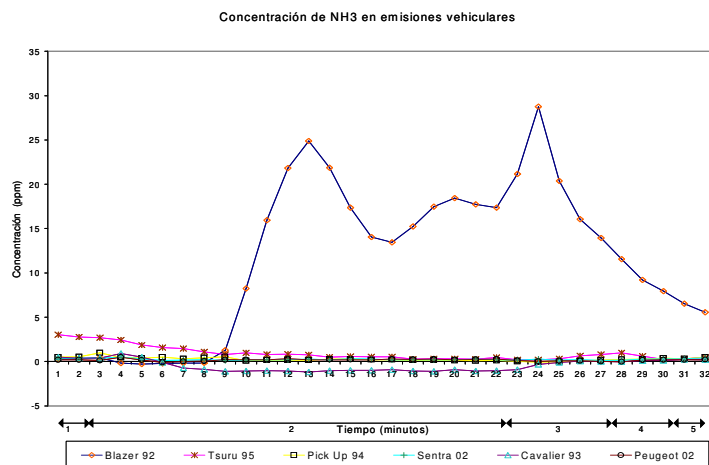
**Tabla 19.** Descripción de la secuencia de manejo propuesta para realizar las pruebas preliminares en seis vehículos en el estacionamiento del CCA de la UNAM, en donde se busca obtener muestras de los gases de interés emitidos por el tubo de escape para su análisis mediante espectroscopía FTIR.

Número de la Etapa	Descripción	Duración (min)
1	Vehículo apagado y la sonda en el escape.	2
2	Encendido.	20
3	Aceleración.	5
4	Des aceleración.	3
5	Apagado se deja la sonda en el escape.	2

En las gráficas se presenta el comportamiento de la concentración (ppm) del gas emitido, en función del tiempo (min), para cada uno de los seis vehículos. Los valores de la concentración para el H<sub>2</sub>O presentan un comportamiento similar en los seis vehículos, para el CO<sub>2</sub> se observa un comportamiento que no concuerda con la edad del vehículo, puesto que el valor más alto y el más bajo lo presentan los vehículos de modelo 2002, el Sentra y el Peugeot respectivamente, los restantes vehículos de más edad presentan valores intermedios. Por otra parte se observa que para el caso del CO, CH<sub>4</sub>, NO y THC, las tecnologías más antiguas (Blazer 92, Cavalier 93, Pick Up 94 y Tsuru 96), presentan concentraciones mayores con respecto a las tecnologías más recientes (Sentra y Peugeot 2002). Los valores de concentración para el SO<sub>2</sub> son parecidos en todas las tecnologías y para el NH<sub>3</sub> se presenta un comportamiento similar en todos los vehículos a excepción del Blazer 92 que presenta relativamente valores muy altos.



**Figura 45.** Resultados de la concentración en ppm, de diferentes compuestos emitidos por el escape de cada uno de los seis vehículos utilizados para las pruebas preliminares realizadas en el estacionamiento del CCA de la UNAM.



Continuación figura 45. Resultados de la concentración en ppm, de diferentes compuestos emitidos por el escape de cada uno de los seis vehículos utilizados para las pruebas preliminares realizadas en el estacionamiento del CCA de la UNAM.



### c. Ensayo y análisis de la muestra

8.c.1. Los valores para los parámetros y condiciones que se utilizan durante la toma de muestra y análisis, correspondiente a la parte experimental del presente proyecto de investigación, se presentan en la tabla 20. Estos valores se definieron mediante varios ensayos utilizando un vehículo GM Chevy 2000 y con base en el conocimiento obtenido durante las pruebas preliminares realizadas en el estacionamiento del CCA de la UNAM, ya mencionadas.

Tabla 20. Definición de parámetros para la toma y análisis de muestra.

Parámetro	Valor
<b><u>Espectrómetro IR</u></b>	
Intervalo espectral de trabajo	700-4000 $\text{cm}^{-1}$
Máxima resolución inapodizada	0.125 $\text{cm}^{-1}$
Resolución espectral durante el análisis	0.5 $\text{cm}^{-1}$
Velocidad del espejo	1.9 m/s
Tiempo de integración	25 s
Divisor de haz	ZnSe
Detector	HgCdTe (MCT-A)
<b><u>Celda Óptica White</u></b>	
Longitud de la Trayectoria Óptica	13.1 (máx. 32 m.)
Número de pasos ópticos	16
Temperatura de la celda óptica	185 °C
Presión en la celda	400 milibar (0.395 atm)
Flujo de muestra	26 l/min
Tiempo de renovación de muestra	20 s
Tiempo de integración (minutos)	1 (43 espectros en promedio)
Número de compuestos medidos	10 o más, dependiendo de la aplicación
Ruido equivalente a absorbancia	$1 \times 10^{-5}$ (5 minutos en promedio) @ 2000 $\text{cm}^{-1}$

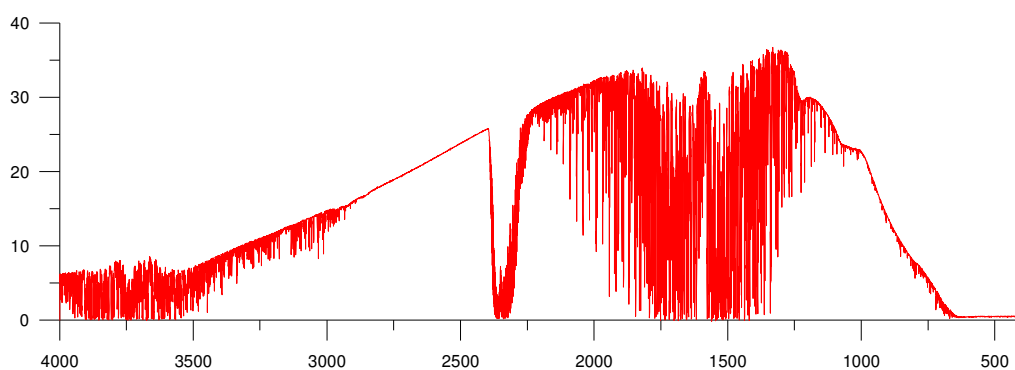
8.c.2. Para evitar las grandes absorciones de gases como el bióxido de carbono y el agua, presentes en forma abundante en las muestras obtenidas y analizadas; la resolución espectral, la velocidad del espejo y el tiempo de



integración se fijaron en  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1.9 \text{ m/s}$ , y  $25$  segundos respectivamente. La trayectoria óptica en el interior de la celda óptica “White” se fijó en  $13.1 \text{ m}$ , que corresponde a  $16$  pasos ópticos.

Estos parámetros fueron seleccionados sacrificando un tiempo de respuesta rápido, con la intención de obtener una buena sensibilidad y poder tener el menor ruido posible con una adecuada capacidad para la identificación de compuestos.

8.c.3. Previo al análisis de una muestra de gas, fue necesario tomar muestras de aire a través de la celda óptica y medir un espectro de fondo en ausencia de las emisiones de interés. En la Figura 46 se muestra un espectro de fondo, en el que se puede observar un fuerte encubrimiento del  $\text{CO}_2$ , alrededor de los  $2400 \text{ cm}^{-1}$ , y del vapor de agua, con picos alrededor de los  $3800$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . En algunos casos, dependiendo de la humedad en el ambiente, este encubrimiento se presenta en mayor grado.



**Figura 46.** Espectro de fondo obtenido antes y después del experimento.

**d. Desarrollo experimental en automóvil convencional e híbrido**

8.d.1. Para cada experimento, se integran los datos de flujo (l/min) medidos en el tubo de escape, la concentración de cada contaminante, temperatura, presión, velocidades, RPM, entre otras variables físicas obtenidas para generar una base de datos de cada una de las pruebas realizadas.

8.d.2. La base de datos con todos los parámetros obtenidos en cada experimento, sirve para obtener los valores de emisiones contaminantes en función del volumen de mezcla emitida ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), de un tiempo transcurrido (g/h), o de una distancia recorrida (g/km) y generar series de tiempo.

8.d.3. Una vez que este tipo de algoritmo se ha aplicado, se obtienen los valores de concentración (ppm y  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y valores de las emisiones (g/h y g/km), para cada uno de los compuestos.

8.d.4. Se realizaron gráficas de series de tiempo para los resultados obtenidos durante la secuencia (SO-CE-NE-NO-SE), un ejemplo para cada auto, el Toyota Prius y el Nissan Sentra, se muestran en la figura 47 y 48 respectivamente; en el eje de las abcisas se marcan los intervalos que corresponden a cada uno de los ciclos dentro de la secuencia.

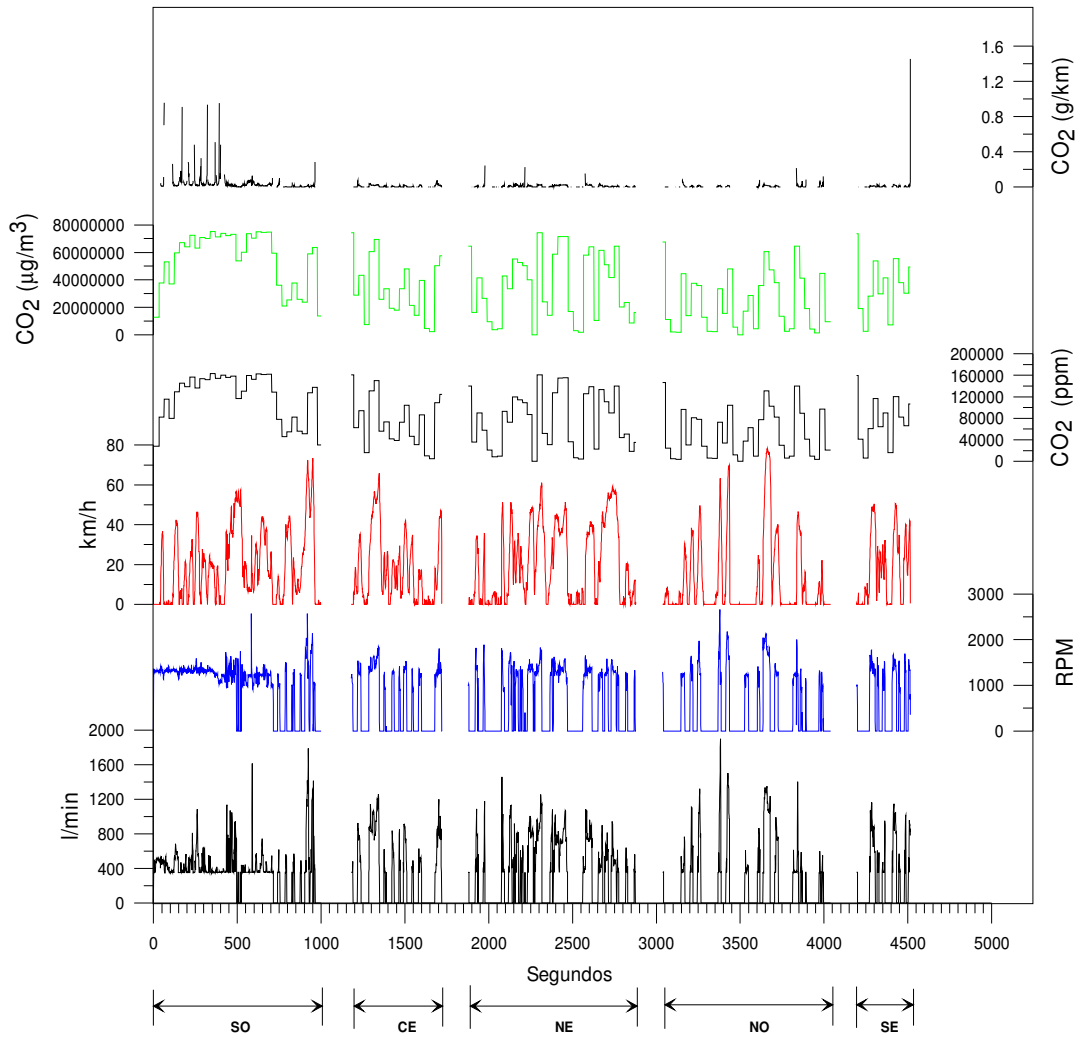
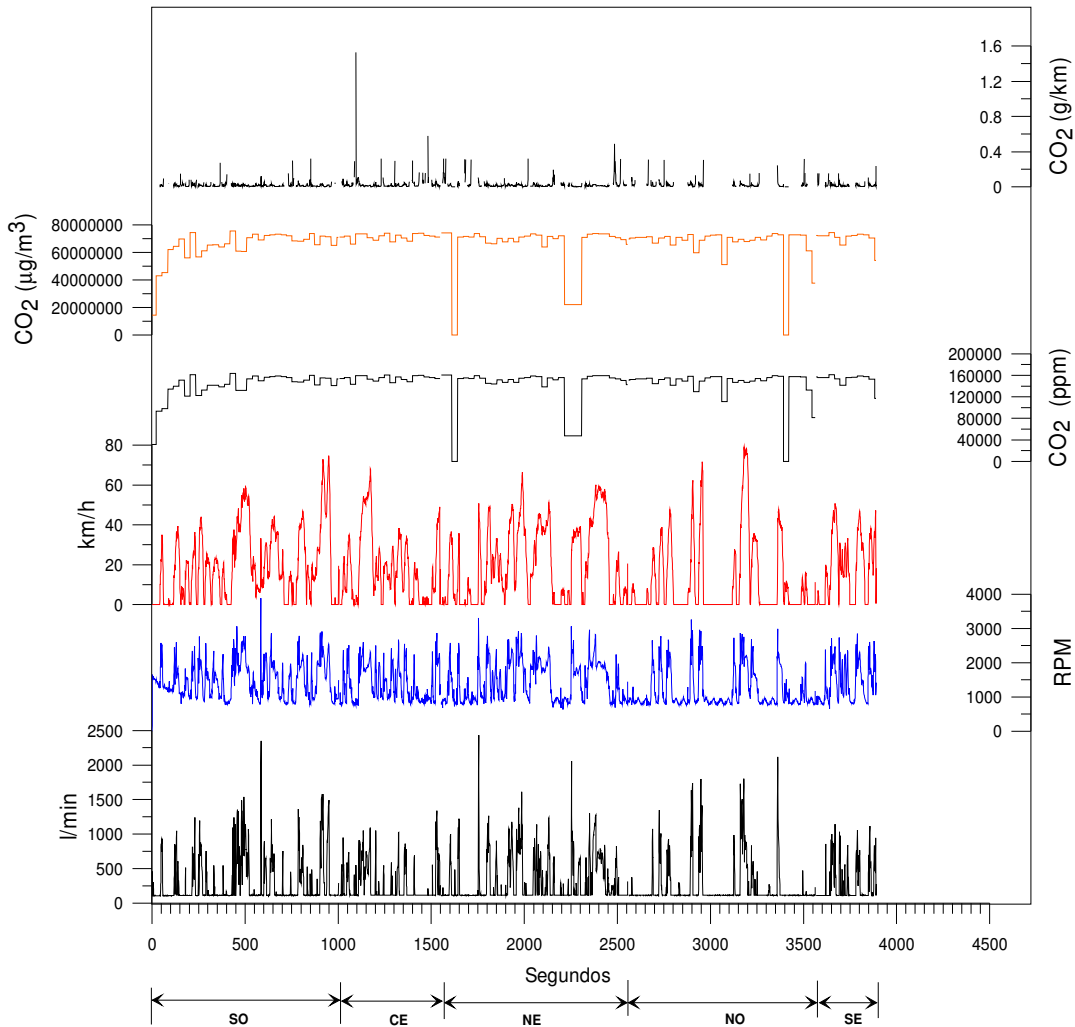


Figura 47. Ejemplo de una secuencia con los cinco ciclos (SO-CE-NE-NO-SE) Secuencia en frío para el Toyota Prius 2002. Se muestra la concentración y emisión del CO<sub>2</sub> durante toda la secuencia.



**Figura 48.** Ejemplo de una secuencia con los cinco ciclos (SO-CE-NE-NO-SE) Secuencia en frío para el Nissan Sentra 2002. Se muestra la concentración y emisión del CO<sub>2</sub> durante toda la secuencia.

Con la información obtenida en este tipo de estudios, se pueden realizar análisis más a detalle que permitan estimar en diferentes trayectos por la Ciudad de México la emisión de cada uno de los compuestos aquí analizados (Tabla 10).

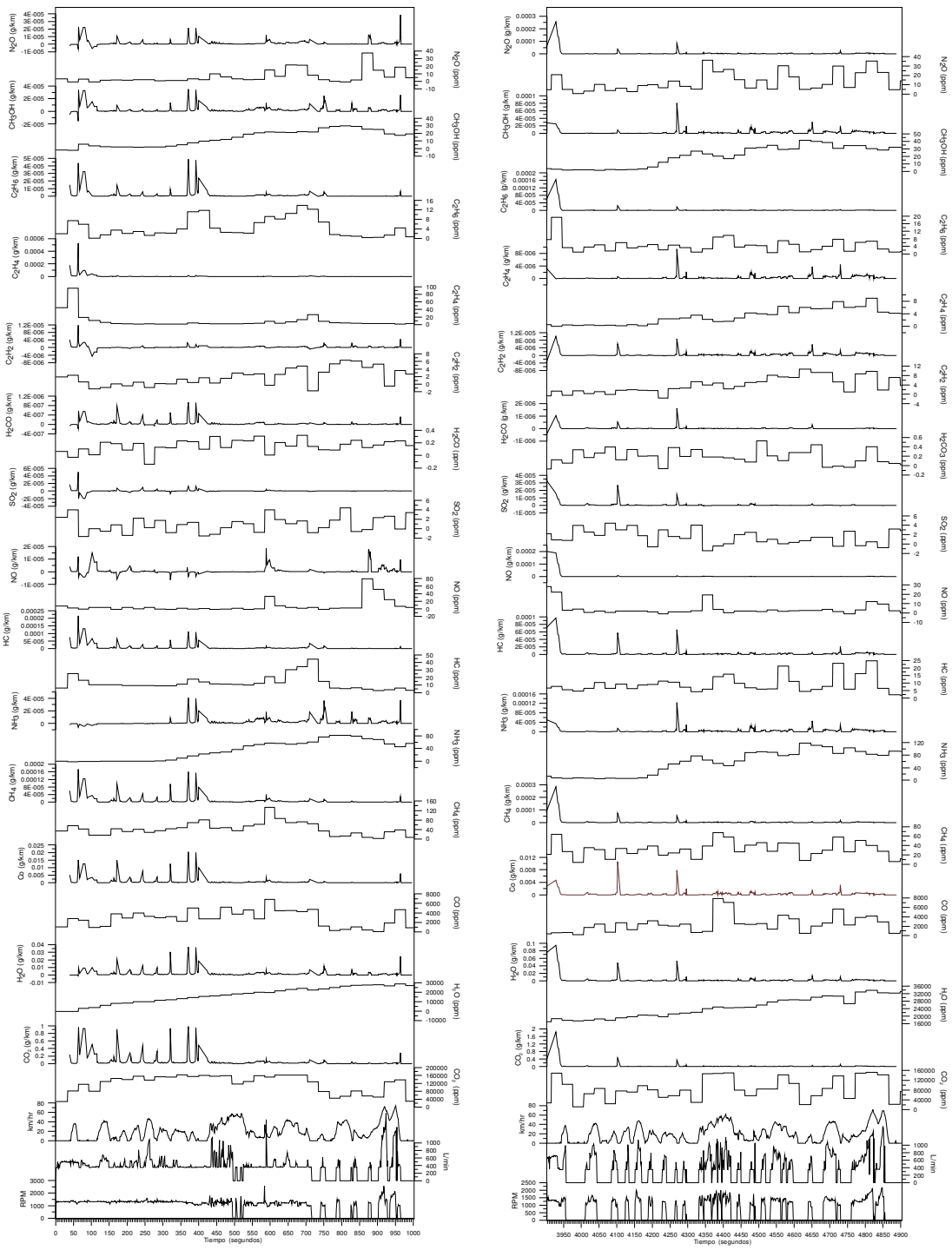




Los resultados obtenidos para la emisión de estos compuestos durante una secuencia en frío y una secuencia en caliente corriendo el ciclo de manejo Suroeste (SO), se presentan en las figuras 49 y 50 para el Toyota Prius y Nissan Sentra respectivamente. Este ciclo de manejo SO marca el inicio de cada una de las secuencias estudiadas ya que siempre se corrieron los ciclos en el mismo orden; el inicio de cada una de las secuencias de prueba adquiere un interés especial porque permite ver el comportamiento de las emisiones en diferentes condiciones de temperatura al inicio del encendido del motor ya sea en frío o en caliente. En ambas figuras también se muestra la concentración de cada uno de los compuestos de interés que se emiten a cada segundo durante todo el tiempo que dura el ciclo de manejo.

Es importante destacar que en este tipo de gráficas es posible observar la evolución de la concentración y de la emisión del compuesto en función del tiempo transcurrido de la prueba, segundo a segundo. La velocidad del vehículo y la curva de las RPM del motor permiten tener una visión general de las condiciones y esfuerzos a los que se somete el motor y cómo se comportan las emisiones del contaminante de interés en los diferentes regímenes de manejo.

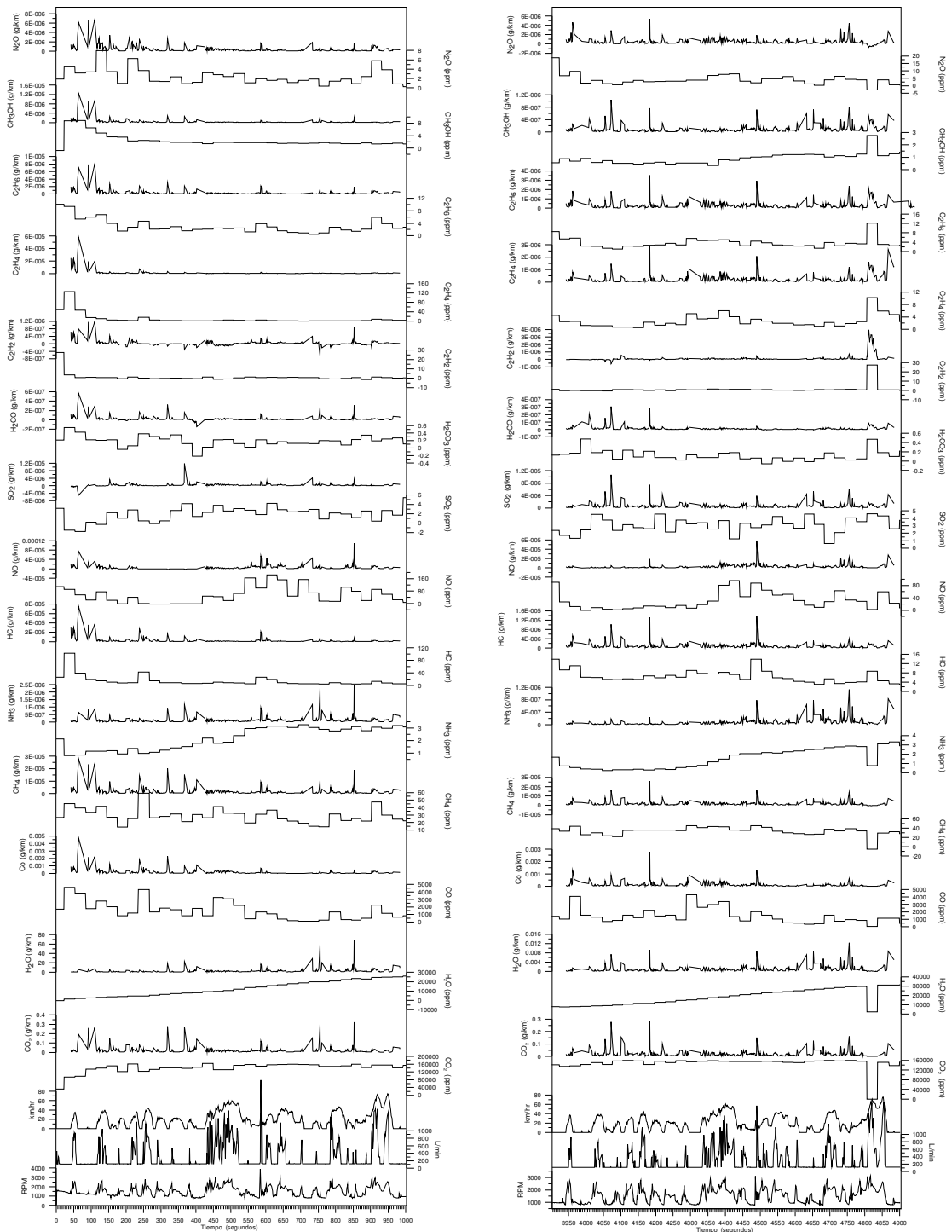
Las figuras 51 y 52 presentan un ejemplo del comportamiento de las emisiones de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> respectivamente para la concentración en ppm y µg/m<sup>3</sup> y sus valores de emisiones en g/h y g/km, durante la secuencia 3 - caliente- Ciclo Centro (CE) Ciudad de México, para los autos Pruis Toyota y Nissan Sentra.



Inicio con el motor en frío.

Inicio con el motor en caliente.

Figura 49. Series de tiempo para la secuencia con el ciclo de manejo SO. Toyota Prius.



Inicio con el motor en frío.

Inicio con el motor en caliente.

Figura 50. Series de tiempo para la secuencia con el ciclo de manejo SO. Nissan Sentra.

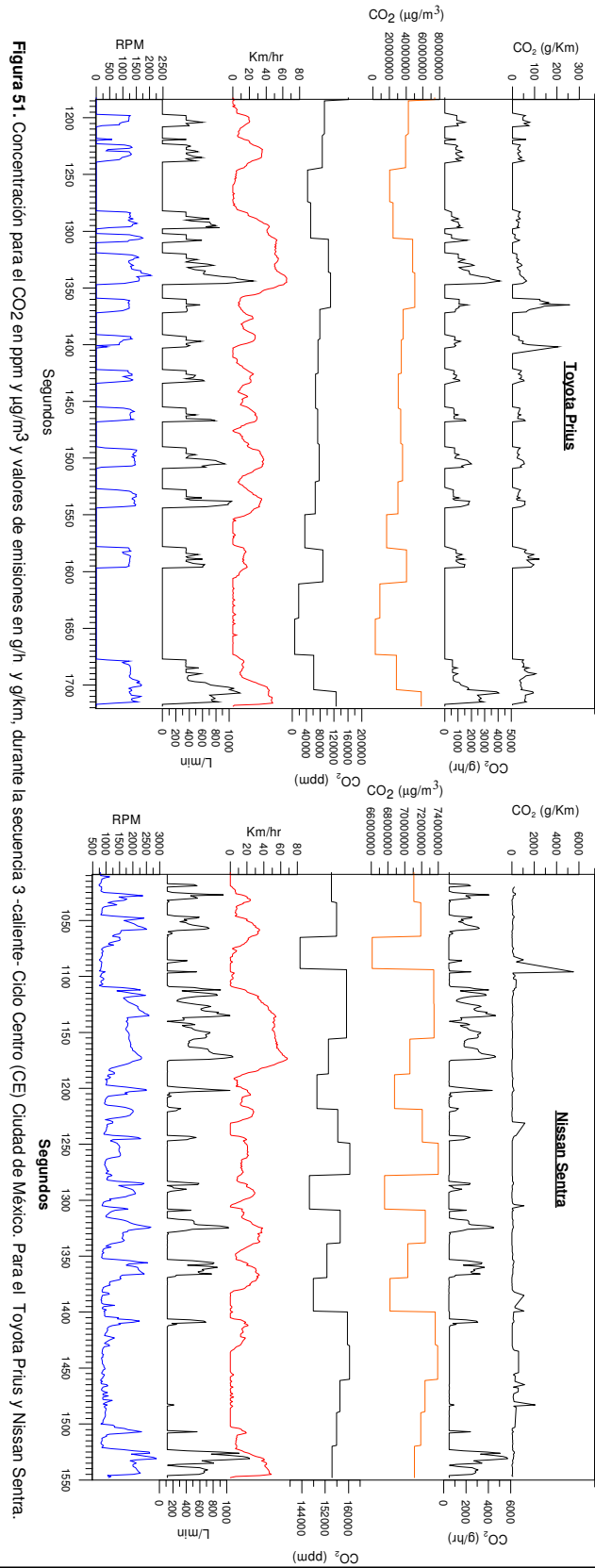


Figura 51. Concentración para el CO<sub>2</sub> en ppm y μg/m<sup>3</sup> y valores de emisiones en g/h y g/km, durante la secuencia 3 - caliente- Ciclo Centro (CE) Ciudad de México. Para el Toyota Prius y Nissan Sentra.

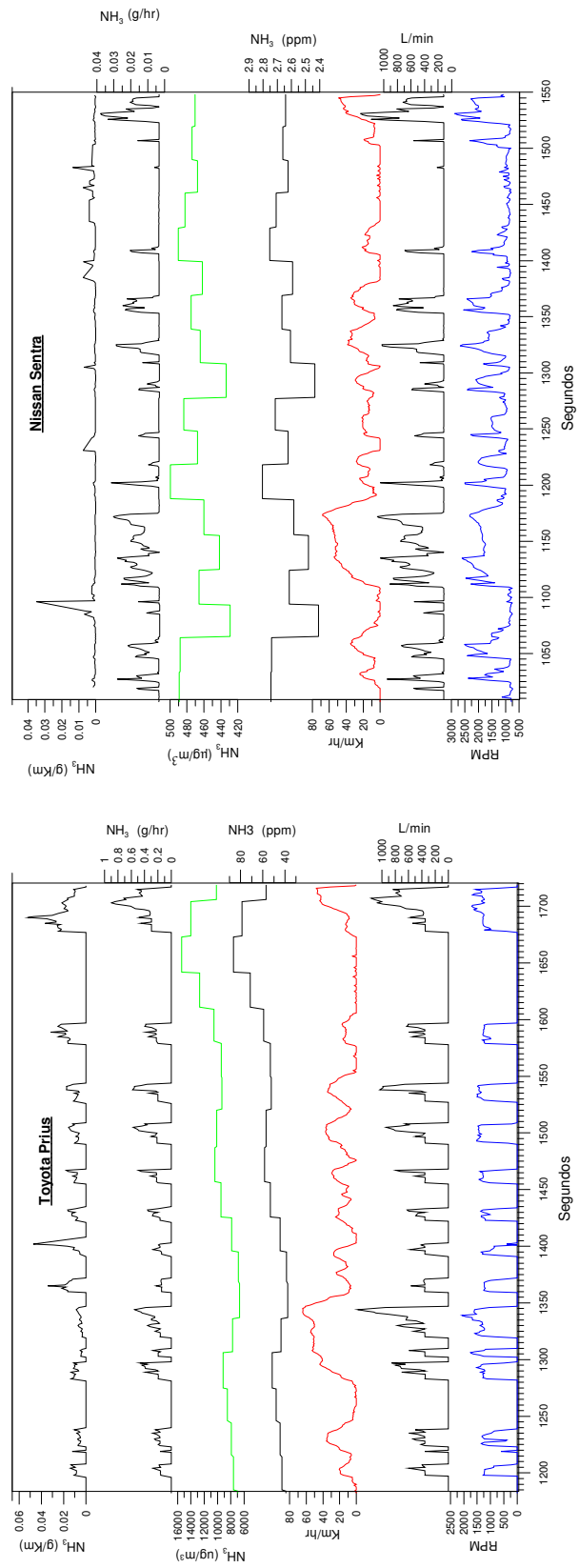


Figura 52. Concentración para el  $\text{NH}_3$  en ppm y  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y valores de emisiones en g/h. y g/km, durante la secuencia 3 -caliente- Ciclo Centro (CE) Ciudad de México. Para el Toyota Prius y Nissan Sentra.



### e. Análisis estadístico de los datos experimentales

El análisis estadístico, con base en la estadística básica, se obtuvo considerando los datos estratificados, de acuerdo al ciclo de manejo (CM), Condición de inicio (CI), y si el experimento se llevo a cabo con el vehículo utilizando aire acondicionado (CAA) o sin aire acondicionado (SAA). La condición de inicio en frío, sólo se corrió en el ciclo de manejo SO, dos veces sin aire acondicionado (SSA, N=2004) y una vez con aire acondicionado (CCA, N=1002).

A continuación se describen los resultados obtenidos en el análisis estadístico.

### i. Estadística básica de los datos experimentales.

8.e.i.1. Se aplicó estadística básica a los datos experimentales, y se obtuvieron resultados del valor medio, la desviación estándar, el valor máximo, el valor mínimo, número de datos y error estándar. Para fines prácticos, en el presente trabajo, sólo se muestran las tablas de los valores medios resultantes para todos los datos. En todos los casos las desviaciones estándar fueron grandes, indicando una alta variabilidad en los datos analizados. Los valores mínimos fueron igual a cero, ya que en la validación de datos se eliminaron los valores de emisión negativos, por no ser físicamente representativos.



En la tabla 21 se muestran los resultados de la estadística básica para las emisiones por kilómetro recorrido para el Toyota Prius (TP) y el Nissan Sentra (NS). Para obtener la estadística, los datos se estratificaron para los ciclos de inicio en frío (F) y en caliente (C) y además se consideró si el carro utilizaba aire acondicionado (CAA) o no (SAA). Los datos indican que cuando se corre el ciclo de manejo en frío (F) y sin aire acondicionado (SAA), las emisiones por kilómetro, en su mayoría, son menores para el NS que para el TP, excepto en la emisión de CO<sub>2</sub>, NO y H<sub>2</sub>CO, con porcentajes de emisión que varían del 14 al 40% más altos para el NS que el TP. Algo similar ocurre cuando el ciclo de inicio es en frío y los carros utilizan aire acondicionado (F/CAA), donde excepto para el monóxido de nitrógeno (NO), todas las emisiones por kilómetro recorrido de los gases estudiados, son menores para el NS que para el TP; en algunos casos las emisiones por kilómetro del NS son más de un 50% menores que las del TP.

Cuando la condición de inicio es en caliente, sin importar si se utiliza aire acondicionado o no (C/SSA ó C/CAA), las emisiones del NS son más altas para los siguientes contaminantes: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO, y SO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. y para el N<sub>2</sub>O la emisión sólo es más alta cuando no se utiliza el aire acondicionado.

Por otro lado, las emisiones de CO, NH<sub>3</sub>, THC, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y CH<sub>3</sub>OH son mayores para el TP que para el NS, sin importar las condiciones de inicio o la utilización o no de aire acondicionado. Para el CO las emisiones del TP son del 11 al 200 % mayores que las del NS. Para el NH<sub>3</sub>, las emisiones del TP son hasta 10 veces mayores que para el NS.



Cuando los datos se estratificaron considerando el ciclo de manejo (CM) la condición de inicio (CI) y la utilización o no de aire acondicionado (SAA ó CAA), las emisiones por kilómetro variaron de acuerdo a las condiciones elegidas, tal como se muestra en la tabla 22. Sin embargo, bajo cualquier circunstancia, las emisiones por kilómetro de CO y NO fueron del 3 al 90% mayores para el NS que para el TP, con respecto a la emisión de CO<sub>2</sub>, también es mayor para el NS en todos los casos, excepto para la condición de inicio en frío con aire acondicionado corriendo el ciclo SO. La máxima emisión de CO se observó para la condición de SO/F/SAA (ciclo de manejo SO, Condición de inicio F, sin aire acondicionado SAA), para ambos vehículos NS y TP. La mayor cantidad de NO por kilómetro se observó para la condición SO/F/SAA, para el NS, y en FTP-75/C/SAA, para el TP.

Con respecto a las emisiones de NH<sub>3</sub>, se observa que independientemente de las circunstancias analizadas, sus valores son hasta 24 veces mayores para el TP que para el NS. Algo similar ocurre para las emisiones de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> aún cuando la diferencia entre sus valores es menor, de 1 a 2 veces mayor para el TP que para el NS.

Para el H<sub>2</sub>CO, las emisiones por kilómetro son muy similares en ambos vehículos, sin importar la condición de inicio, el tipo de ciclo de manejo o si se utilizó aire acondicionado o no. En la tabla 22 los valores medios de éste compuesto fueron redondeados a 4 dígitos por lo cual no se observa mucha variación en ellos.

En general, las emisiones de los contaminantes normados primarios CO, NO y SO<sub>2</sub>, fueron mayores para el NS que para el TP; pero los contaminantes





que presentan mayor riesgo ambiental o climatológico tales como el  $\text{NH}_3$  y  $\text{C}_2\text{H}_2$ , fueron mayores para el TP.

Cabe mencionar que la condición de inicio en frío solo se corrió para el ciclo de manejo SO, por lo cual los datos mostrados en la tabla 22 son idénticos a los de la tabla 21, para el ciclo en frío.



**Tabla 21.** Estadística básica de las emisiones vehiculares por kilómetro (g/km), a dos condiciones de inicio para el TP y el NS.

CI/TAA	AUTO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	THC <sub>-</sub>	NO	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> OH	N <sub>2</sub> O
F/SAA	N	1567	1571	1571	1571	1349	1571	1182	1339	1288	1380	1542	1571	1533	1571
F/SAA	TP	5.2166	154.6942	2.7369	0.0245	0.0114	0.0225	0.0034	0.0039	0.0001	0.0014	0.0165	0.0060	0.0091	0.0031
F/SAA	NS	0.00184	154.9217	1.2506	0.0134	0.0012	0.0157	0.0238	0.0026	0.0003	0.0008	0.0071	0.0024	0.0026	0.0028
F/CAA	N	765	786	786	786	645	786	568	580	736	636	786	786	765	743
F/CAA	TP	5.3452	139.7164	2.1400	0.0185	0.0092	0.0150	0.0036	0.0021	0.0001	0.0009	0.0084	0.0038	0.0069	0.0044
F/CAA	NS	2.373	70.3013	0.4979	0.0054	0.0004	0.0068	0.0213	0.0014	0.0001	0.0003	0.0025	0.0010	0.0009	0.0013
C/SAA	N	10122	10137	10137	10137	10065	10137	9569	9874	9928	10106	10002	10137	10137	9800
C/SAA	TP	3.7625	32.5529	0.4506	0.0042	0.0063	0.0034	0.0016	0.0013	0.0000	0.0008	0.0007	0.0011	0.0046	0.0013
C/SAA	NS	0.0025	107.6189	0.4044	0.0082	0.0005	0.0028	0.0140	0.0019	0.0001	0.0003	0.0009	0.0011	0.0006	0.0017
C/CAA	N	5515	5540	5540	5540	5534	5540	5472	4864	5389	5479	5433	5540	5534	5367
C/CAA	TP	5.5058	43.5047	0.5619	0.0053	0.0082	0.0031	0.0028	0.0012	0.0001	0.0010	0.0008	0.0013	0.0055	0.0053
C/CAA	NS	2.563	85.9103	0.4027	0.0061	0.0004	0.0028	0.0149	0.0023	0.0001	0.0003	0.0009	0.0010	0.0004	0.0015

**Tabla 22.** Estadística básica de las emisiones por kilómetro (g/km), para el TP y el NS, considerando diferentes condiciones de inicio y ciclos de manejo.

CM/CI/TAA	AUTO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	THC_	NO	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> OH	N <sub>2</sub> O
SO/F/SAA	N	1567	1571	1571	1571	1349	1571	1182	1339	1288	1380	1542	1571	1533	1571
SO/F/SAA	TP	5.2166	154.6942	2.7369	0.0245	0.0114	0.0225	0.0034	0.0039	0.0001	0.0014	0.0165	0.006	0.0091	0.0031
SO/F/SAA	NS	0.00184	154.9217	1.2506	0.0134	0.0012	0.0157	0.0238	0.0026	0.0003	0.0008	0.0071	0.0024	0.0026	0.0028
SO/F/CAA	N	765	786	786	786	645	786	568	580	736	636	786	786	765	743
SO/F/CAA	TP	5.3452	139.7164	2.14	0.0185	0.0092	0.015	0.0036	0.0021	0.0001	0.0009	0.0084	0.0038	0.0069	0.0044
SO/F/CAA	NS	2.373	70.3013	0.4979	0.0054	0.0004	0.0068	0.0213	0.0014	0.0001	0.0003	0.0025	0.001	0.0009	0.0013
SO/C/SAA	N	1583	1598	1598	1598	1583	1598	1433	1541	1562	1567	1577	1598	1598	1545
SO/C/SAA	TP	5.199	57.0097	0.5781	0.0059	0.0061	0.0037	0.0014	0.0018	0	0.0009	0.0008	0.0011	0.0047	0.0036
SO/C/SAA	NS	0.00129	78.4053	0.5224	0.0073	0.0002	0.0034	0.0073	0.001	0.0001	0.0002	0.0009	0.0012	0.0004	0.0018
SO/C/CAA	N	801	801	801	801	801	801	778	663	732	765	793	801	801	801
SO/C/CAA	TP	5.9062	64.3052	0.8391	0.0096	0.0106	0.0061	0.0044	0.0015	0.0001	0.0013	0.001	0.0037	0.0072	0.0096
SO/C/CAA	NS	0.00094	67.1748	0.3991	0.0055	0.0003	0.0029	0.0096	0.0021	0	0.0006	0.0008	0.0011	0.0003	0.0017
CE/C/SAA	N	1782	1782	1782	1782	1782	1782	1619	1765	1747	1782	1782	1782	1782	1680
CE/C/SAA	TP	2.093	14.4152	0.1784	0.0018	0.0039	0.0018	0.0002	0.0007	0	0.0005	0.0004	0.0004	0.0028	0.0003
CE/C/SAA	NS	0.0038	152.5152	0.4285	0.0107	0.0008	0.002	0.0147	0.0028	0.0002	0.0004	0.0005	0.0012	0.0009	0.0014
CE/C/CAA	N	874	874	874	874	874	874	864	836	874	855	874	874	874	860
CE/C/CAA	TP	4.4409	28.31	0.2632	0.0029	0.0063	0.0021	0.0013	0.0009	0.0001	0.0007	0.0005	0.0005	0.0043	0.0029
CE/C/CAA	NS	4.118	101.5911	0.3606	0.0066	0.0006	0.0018	0.012	0.0029	0.0001	0.0002	0.0005	0.0009	0.0006	0.0014



**Continuación tabla 22.** Estadística básica de las emisiones por kilómetro (g/km), para el TP y el NS, considerando diferentes condiciones de inicio y ciclos de manejo.

CM/CI/TAA	AUTO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	THC_	NO	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> OH	N <sub>2</sub> O
NO/C/SAA	N	1757	1757	1757	1757	1757	1757	1718	1740	1700	1757	1757	1757	1757	1738
NO/C/SAA	TP	2.5254	15.0561	0.2271	0.0023	0.0043	0.0015	0.0011	0.0011	0	0.0005	0.0004	0.0004	0.003	0.0005
NO/C/SAA	NS	0.0029	110.279	0.5092	0.0093	0.0005	0.0051	0.0177	0.0022	0.0001	0.0004	0.0014	0.0012	0.0005	0.0014
NO/C/CAA	N	905	905	905	905	905	905	905	854	883	905	905	905	905	905
NO/C/CAA	TP	7.1973	44.4332	0.5318	0.0055	0.0105	0.0023	0.0023	0.0017	0.0001	0.0012	0.0009	0.0013	0.0071	0.0051
NO/C/CAA	NS	3.836	91.6198	0.4117	0.0068	0.0005	0.0042	0.0177	0.0023	0.0001	0.0002	0.0012	0.001	0.0004	0.0011
SE/C/SAA	N	940	940	940	940	940	940	845	940	906	940	940	940	940	940
SE/C/SAA	TP	4.994	37.4245	0.4243	0.0057	0.0074	0.0031	0.001	0.002	0.0001	0.0009	0.0006	0.0011	0.0053	0.0011
SE/C/SAA	NS	0.0022	86.5876	0.2061	0.0064	0.0003	0.0008	0.0087	0.0016	0.0001	0.0002	0.0003	0.0009	0.0004	0.001
SE/C/CAA	N	470	470	470	470	470	470	451	422	451	470	470	470	470	441
SE/C/CAA	TP	6.9863	49.6129	0.4359	0.0046	0.0081	0.001	0.0009	0.0015	0.0001	0.0009	0.0004	0.0006	0.0055	0.0025
SE/C/CAA	NS	3.377	82.2184	0.4355	0.0065	0.0003	0.0011	0.0136	0.0022	0.0001	0.0002	0.0006	0.001	0.0003	0.0014
FTP-75/C/S <sub>i</sub>	N	970	970	970	970	913	970	970	908	957	970	856	970	970	970
FTP-75/C/S <sub>i</sub>	TP	4.912	56.2223	0.8157	0.0072	0.0025	0.0059	0.008	0.0023	0.0001	0.0005	0.0008	0.0035	0.0027	0.0018
FTP-75/C/S <sub>i</sub>	NS	0.0013	80.2708	0.3736	0.0055	0.0002	0.0037	0.0176	0.0018	0.0001	0.0002	0.0013	0.0011	0.0004	0.002
FTP-75/C/C <sub>i</sub>	N	962	962	962	962	962	962	962	878	948	962	863	962	962	886
FTP-75/C/C <sub>i</sub>	TP	4.0599	45.2718	0.5062	0.0038	0.002	0.0028	0.0026	0.001	0.0001	0.0005	0.0003	0.0006	0.0014	0.0036
FTP-75/C/C <sub>i</sub>	NS	0.0011	79.9695	0.5217	0.0056	0.0001	0.0044	0.0222	0.0016	0.0001	0.0002	0.0015	0.0011	0.0002	0.0017

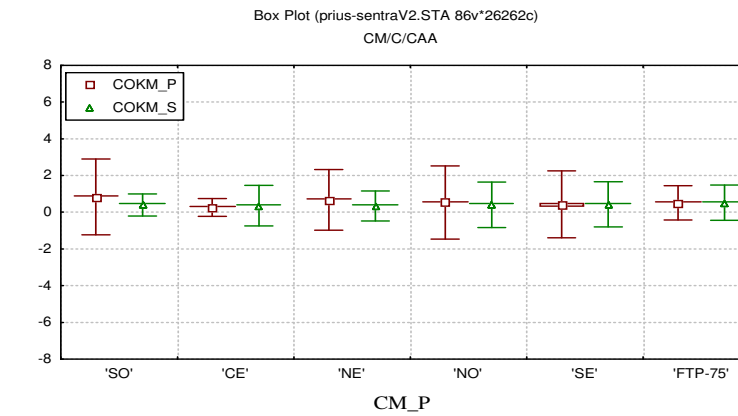
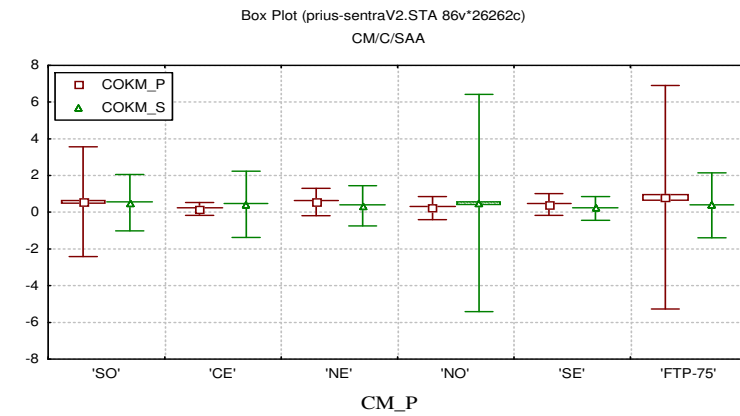
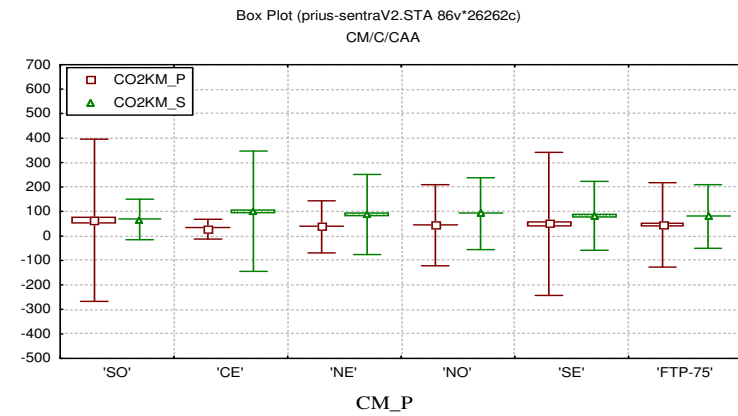
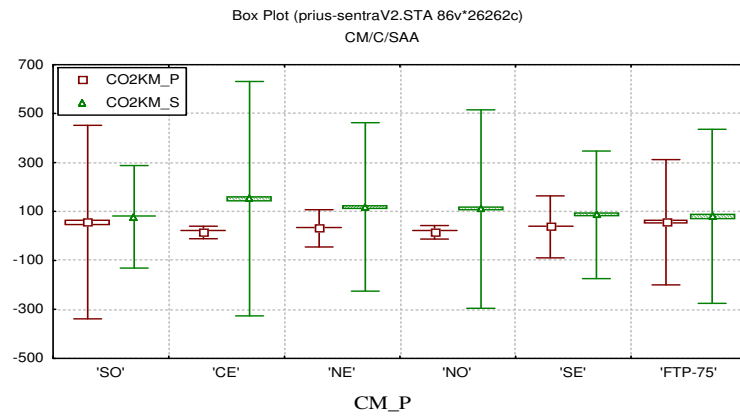


8.e.i.2. Las gráficas de la figura 53 muestran el comportamiento de las emisiones vehiculares provenientes del Toyota Prius (TP) y del Nissan Sentra (NS). Las gráficas de la columna del lado izquierdo muestra las emisiones vehiculares, para ambos autos, cuando no se utiliza el aire acondicionado (SAA), mientras que la derecha, muestra el comportamiento del mismo contaminante, pero utilizando en los vehículos aire acondicionado (CAA). Además los datos de emisiones se estratificaron considerando el ciclo de manejo (CM). Las barras mayores indican el valor de la desviación estándar, mientras que el punto central representa el valor medio (un cuadrado para el TP y un triángulo para el NS).

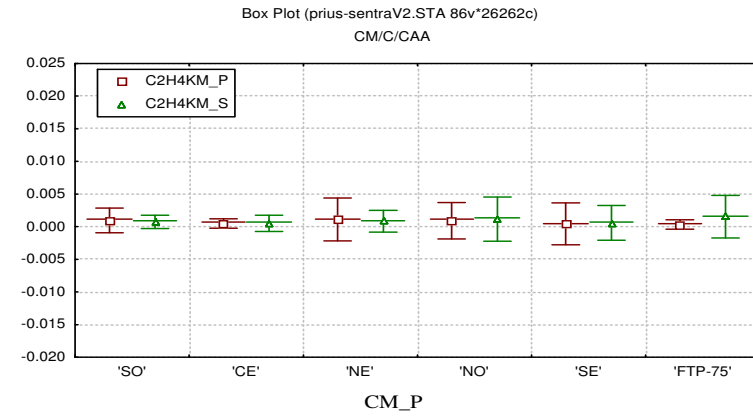
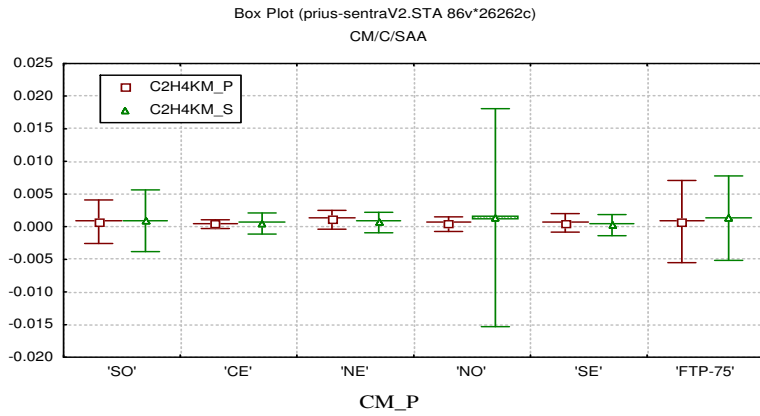
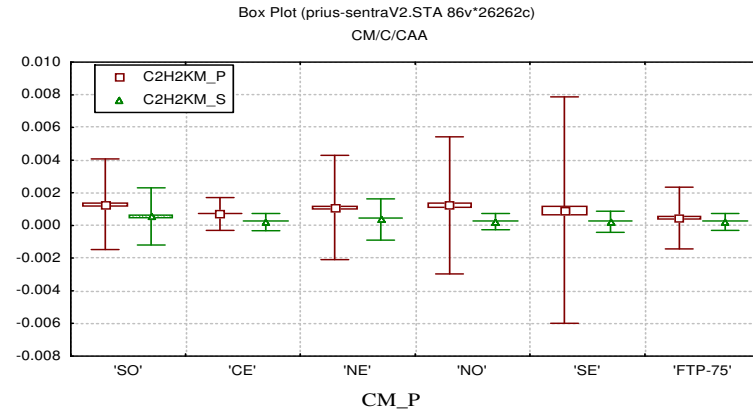
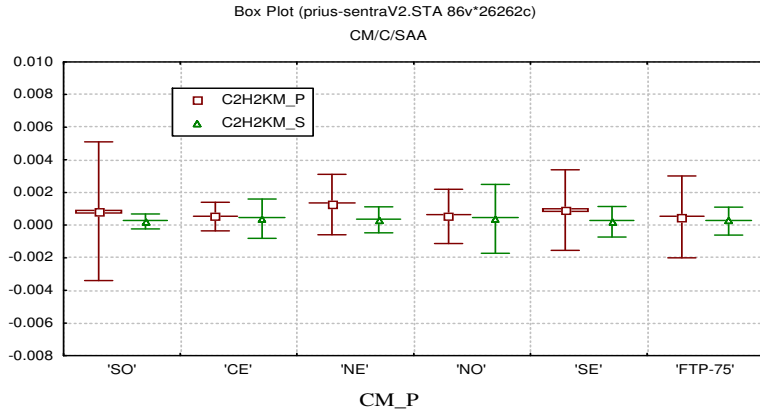
Las gráficas muestran que existe mucha dispersión en los datos analizados, siendo mayores en las emisiones del TP que en las del NS. No se encontró un patrón regular de comportamiento en las emisiones, cuando se toma en cuenta el ciclo de manejo, observándose que las emisiones de un determinado contaminante varían de un ciclo de manejo a otro.

Todos los contaminantes primarios normados ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ , y  $\text{SO}_2$ ) presentaron valores medios menores en el NS que en el TP. En general, las emisiones de contaminantes fueron mayores cuando se utiliza aire acondicionado en los automóviles. En algunos compuesto como el  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$ , las emisiones fueron mayores en el ciclo de manejo FTP-75 y SAA, que en los ciclos de manejo restantes.

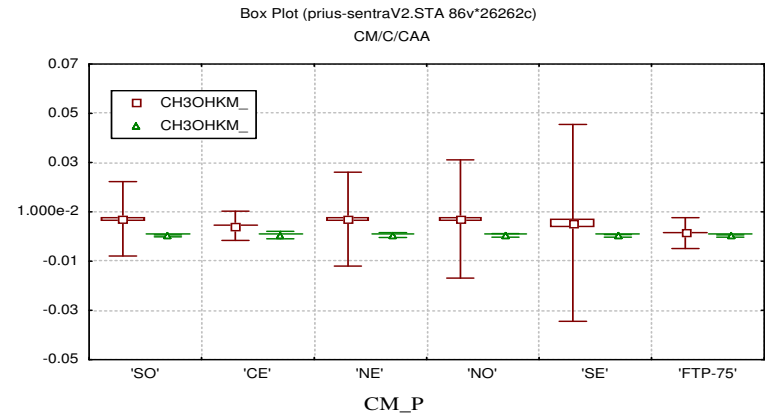
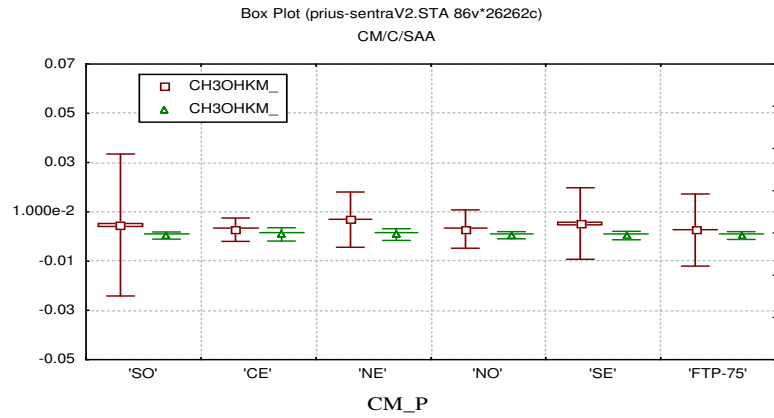
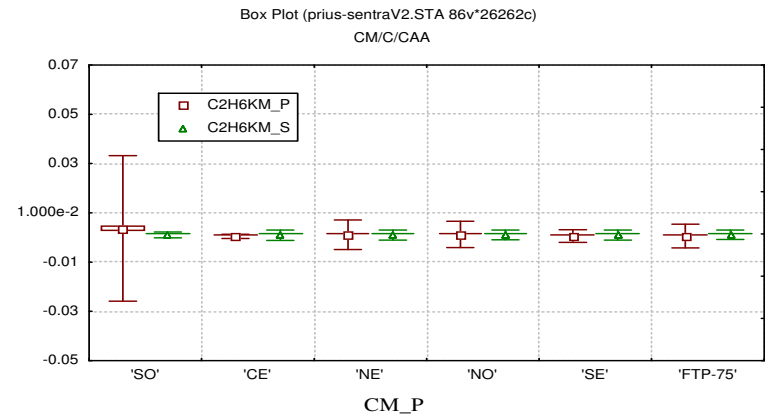
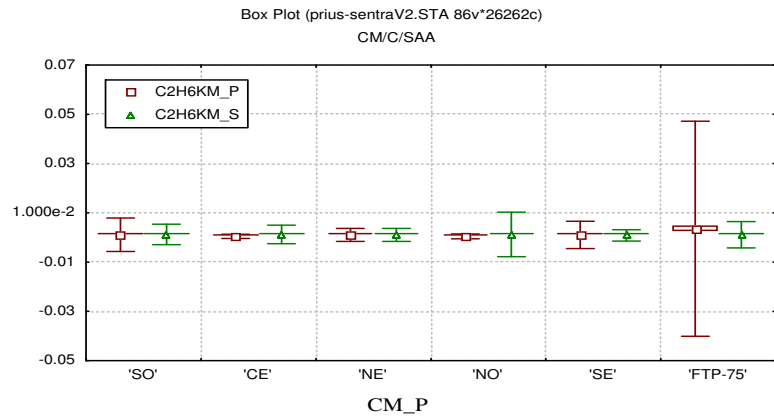
Las gráficas muestran claramente que las emisiones de  $\text{NH}_3$ , del NS, fueron menores que las del TP, independientemente del CM considerado y de sí los vehículos utilizaban o no aire acondicionado.



**Figura 53.** Comportamiento de las emisiones vehiculares provenientes del Toyota Prius (TP) y del Nissan Sentra. Las barras mayores indican el valor de la desviación estándar y el punto central representa el valor medio.

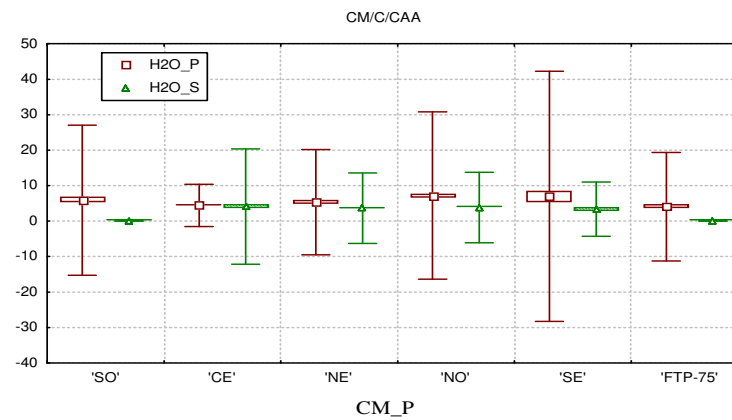
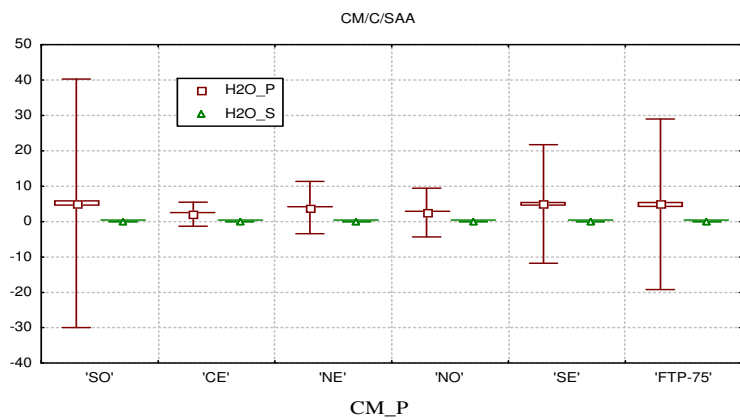
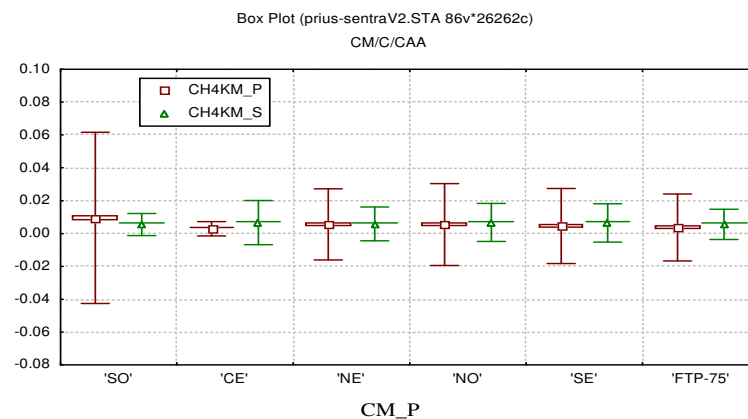
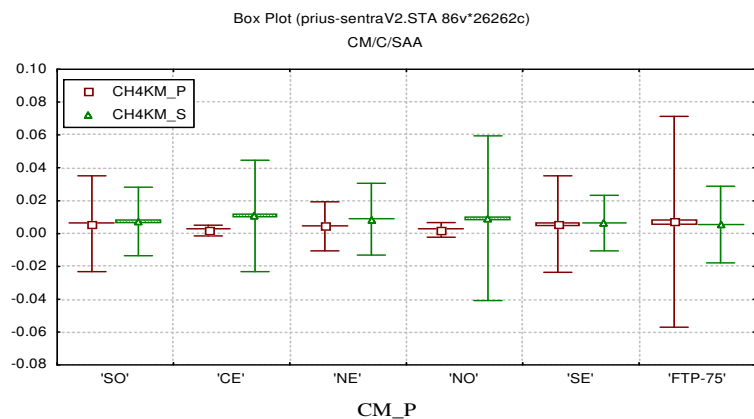


**Continuación figura 53.** Comportamiento de las emisiones vehiculares provenientes del Toyota Prius (TP) y del Nissan Sentra. Las barras mayores indican el valor de la desviación estándar y el punto central representa el valor medio.

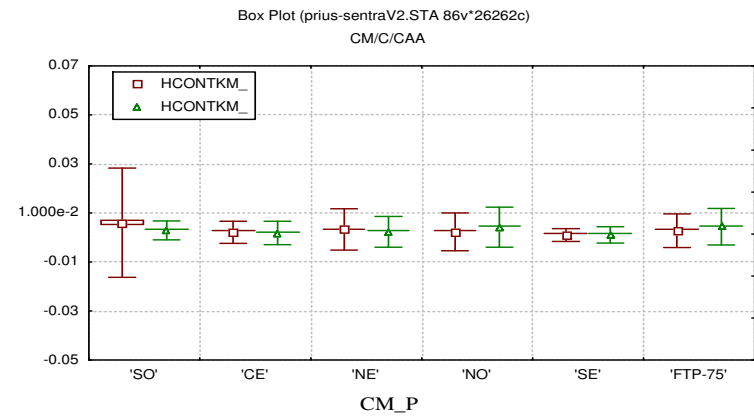
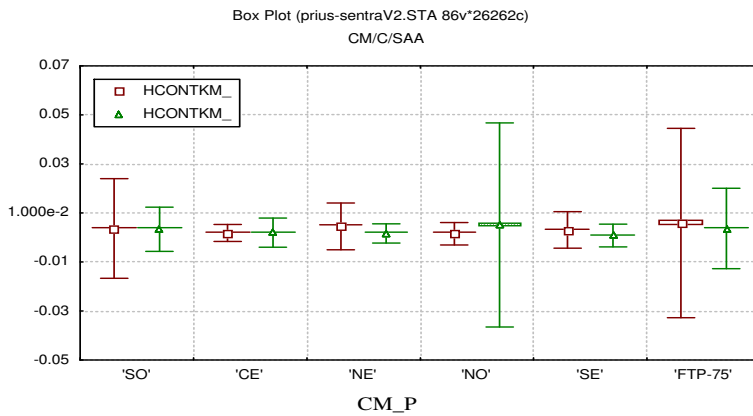
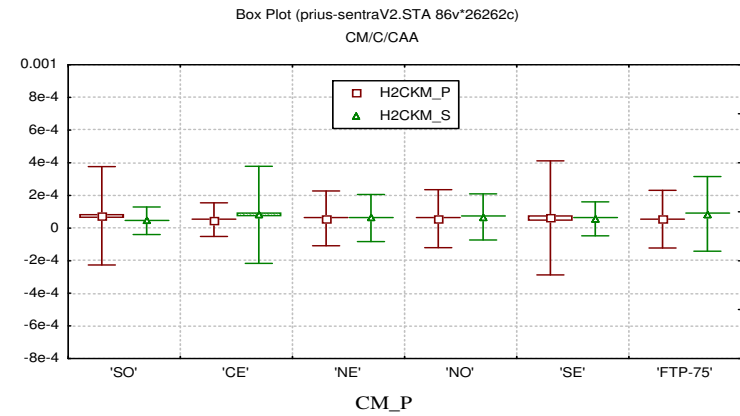
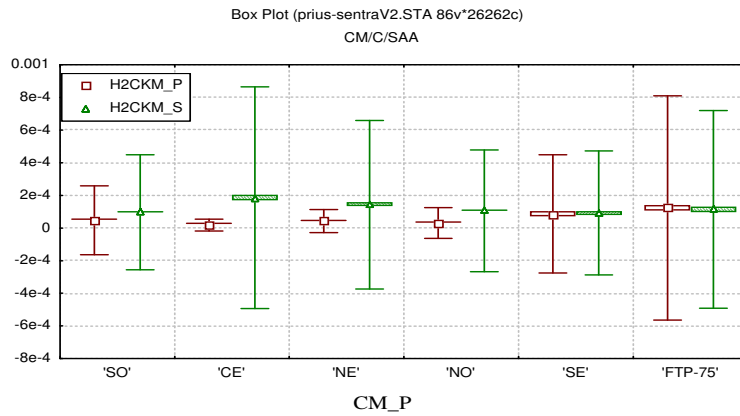


**Continuación figura 53.** Comportamiento de las emisiones vehiculares provenientes del Toyota Prius (TP) y del Nissan Sentra. Las barras mayores indican el valor de la desviación estándar y el punto central representa el valor medio.

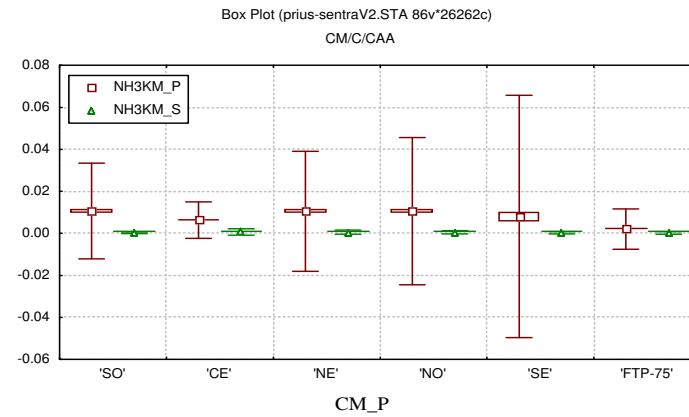
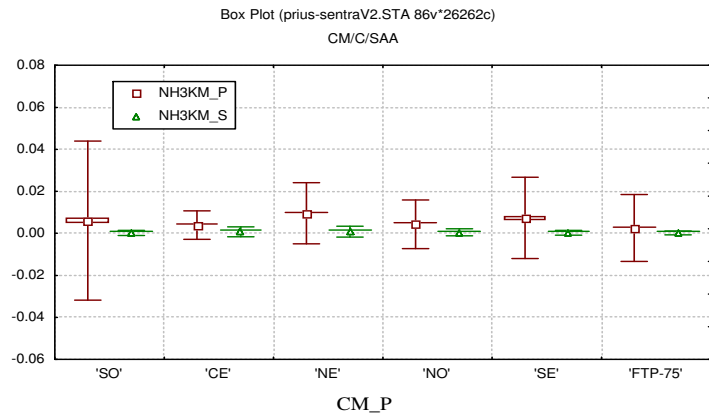
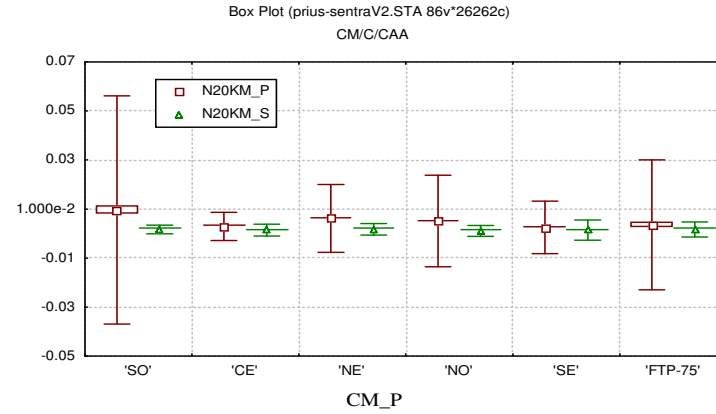
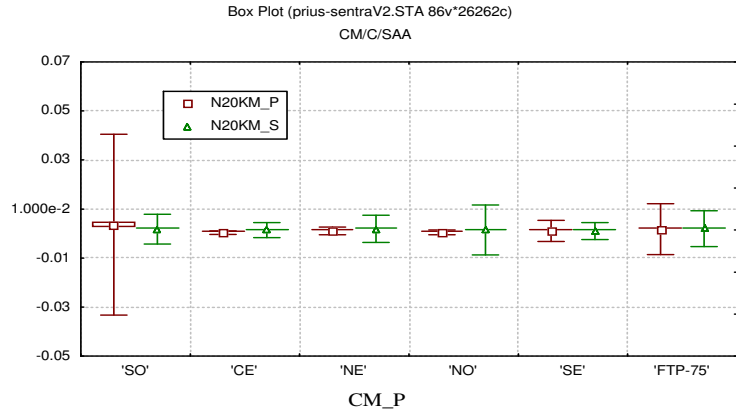




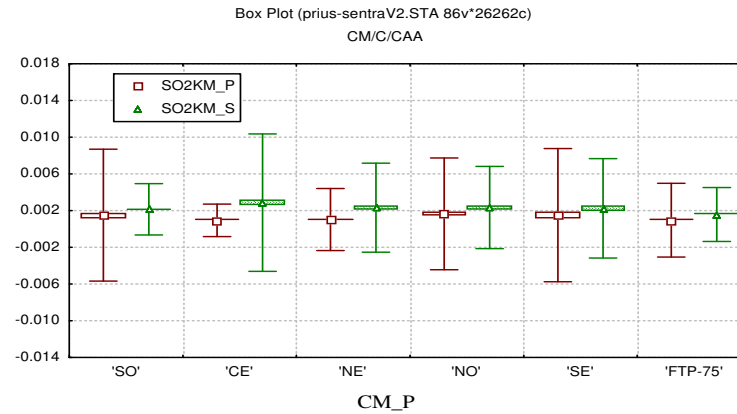
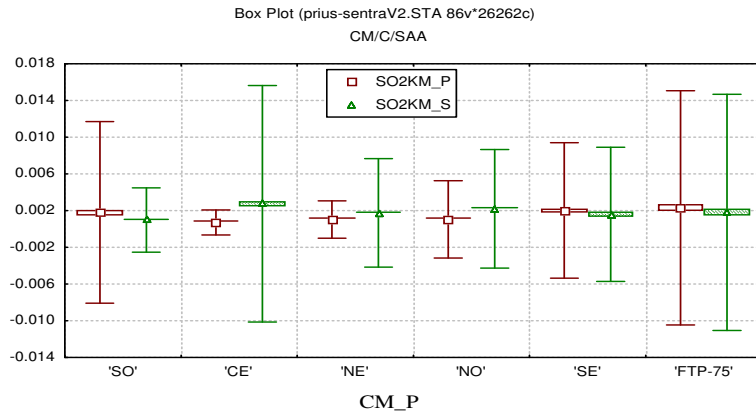
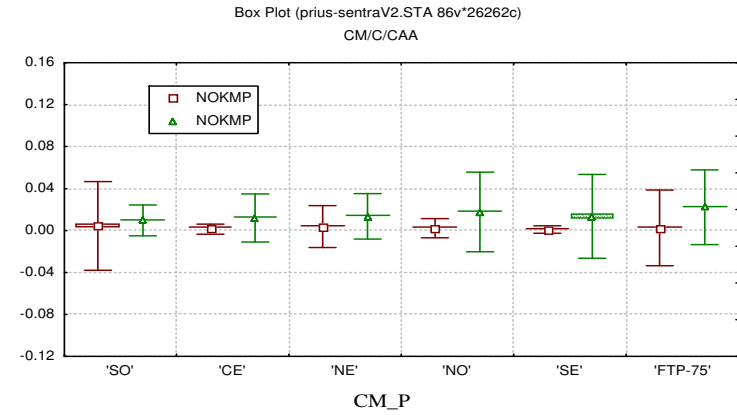
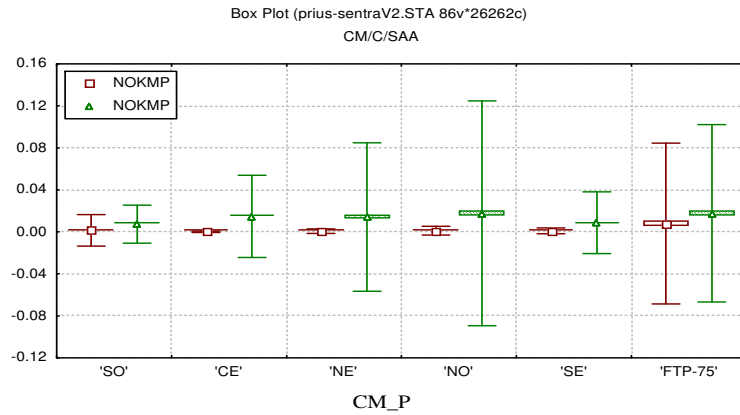
**Continuación figura 53.** Comportamiento de las emisiones vehiculares provenientes del Toyota Prius (TP) y del Nissan Sentra. Las barras mayores indican el valor de la desviación estándar y el punto central representa el valor medio.



**Continuación figura 53.** Comportamiento de las emisiones vehiculares provenientes del Toyota Prius (TP) y del Nissan Sentra. Las barras mayores indican el valor de la desviación estándar y el punto central representa el valor medio.



**Continuación figura 53.** Comportamiento de las emisiones vehiculares provenientes del Toyota Prius (TP) y del Nissan Sentra. Las barras mayores indican el valor de la desviación estándar y el punto central representa el valor medio.



**Continuación figura 53.** Comportamiento de las emisiones vehiculares provenientes del Toyota Prius (TP) y del Nissan Sentra. Las barras mayores indican el valor de la desviación estándar y el punto central representa el valor medio.



Se correlacionaron las emisiones vehiculares de los diferentes compuestos, es decir, las emisiones de TP, se correlacionaron entre sí y lo mismo se hizo con las emisiones de NS. También, se correlacionó cada contaminante emitido por el TP con el contaminante correspondiente del NS, con la finalidad de determinar si existía alguna relación entre las emisiones de ambos vehículos.

En la tabla 23, se muestra las correlaciones obtenidas entre las diferentes emisiones de contaminantes provenientes del TP. Se encontró que la distancia recorrida DTP no se correlaciona con ningún contaminante emitido; mientras que la velocidad presenta correlaciones positivas con el CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, THC y N<sub>2</sub>O, con valores del coeficiente de correlación (R) que varían de 0.316 a 0.616; y correlaciona de manera negativa con las emisiones de SO<sub>2</sub>, con  $r = 0.327$ . La aceleración de motor, representada por el incremento de la revoluciones RPM, correlaciona positivamente con el CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, THC y N<sub>2</sub>O, con valores de correlación que varían de 0.312 a 0.616, y de manera negativa con el SO<sub>2</sub>, con  $r = -0.327$ . La emisión de agua H<sub>2</sub>O del TP correlaciona con tres compuestos, el NH<sub>3</sub> ( $r = 0.402$ ), CH<sub>3</sub>OH ( $r = 0.417$ ) y el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ( $r = 0.338$ ).

Las emisiones de amoníaco, NH<sub>3</sub>, correlacionaron de manera positiva con el acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,  $r = 0.923$ ), el metanol (CH<sub>3</sub>OH,  $r = 0.9993$ ), el eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $r = 0.706$ ) y el agua (H<sub>2</sub>O,  $r = 0.402$ ); y de manera negativa con el bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>,  $r = 0.341$ ).

El SO<sub>2</sub> correlaciona de manera negativa con todas las variables analizadas con coeficientes de correlación de hasta -0.57 (con el CO<sub>2</sub>). Mientras que para el formaldehído, H<sub>2</sub>CO, no se encontró correlación con ningún



contaminante. Los hidrocarburos totales, THC, correlacionaron positivamente con varios compuestos de carbono, principalmente con los siguientes:  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$ , con  $0.574 \leq r \leq 0.704$ .

Las correlaciones entre las emisiones del Nissan Sentra (NS) mostraron un comportamiento diferente al encontrado para el TP para la mayoría de las variables, excepto para las emisiones de THC. Los coeficientes de correlación entre contaminantes emitidos por el NS se muestran en la tabla 24.

Los THC emitidos por el NS correlacionaron de manera positiva con la mayoría de los compuestos de carbono (similar al TP), principalmente con los siguientes: CO,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , con coeficientes de correlación que variaron de 0.663 a 0.874, y de manera negativa con el  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{CO}_2$ , con r cercano a -0.371.

Todos los compuestos de carbono correlacionaron positivamente entre sí, con valores del coeficiente de correlación  $r > 0.4$ .

Para las emisiones de  $\text{SO}_2$  del NS no se encontró correlación con ningún otro compuesto emitido por el vehículo.

La velocidad (VEL) y las revoluciones del motor (RPM) del NS correlacionaron solo con el NO y el  $\text{N}_2\text{O}$ , con coeficientes de correlación de 0.315 y 0.370 respectivamente.

Las concentraciones de amoníaco,  $\text{NH}_3$ , correlacionaron únicamente con el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $r=0.33$ ).



En la tabla 25 se presentan las correlaciones entre las emisiones del TP con las del NS. Las únicas variables que correlacionaron de manera significativa entre sí fueron el agua ( $H_2O$ ,  $r=0.628$ ), el amoníaco ( $NH_3$ ,  $r= 0.306$ ) y el eteno ( $C_2H_4$ ,  $r=0.481$ ).

Tabla 23. Correlaciones entre emisiones del Prius N=15808 (Casewise deletion of missing data).

	VEL1_P	DT_P	RPMR_P	H2OOF_P	CO2OF_P	COOF_P	CH4OF_P	NH3OF_P	HCONTOF_	NOOF_P	SO2OF_P	H2COF_P	C2H2OF_P	C2H4OF_P	C2H6OF_P	CH3OHOF_	N2OOF_P	
VEL1_P	1	0.1671 p=---																
DT_P		1	0.1671 p=0.00															
RPMR_P			1	-0.0366 p=.000	0.6157 p=0.00	0.4831 p=0.00	0.3031 p=0.00	-0.2336 p=0.00	0.4579 p=0.00	0.1705 p=0.00	-0.3273 p=0.00	0.0398 p=.000	-0.1559 p=0.00	0.0639 p=.000	0.2166 p=0.00	-0.2015 p=0.00	0.3162 p=0.00	
H2OOF_P				1	-0.0549 p=.000	-0.0136 p=0.00	-0.0213 p=.087	0.4017 p=.007	-0.1907 p=0.00	0.0228 p=.004	-0.1255 p=0.00	0.0458 p=.000	0.3377 p=0.00	0.2091 p=0.00	-0.0233 p=.003	0.4167 p=0.00	0.0566 p=.000	
CO2OF_P					1	0.77 p=0.00	0.7302 p=0.00	-0.3509 p=0.00	0.6896 p=0.00	0.1489 p=0.00	-0.5709 p=0.00	0.0526 p=.000	-0.2573 p=0.00	0.1184 p=0.00	0.5664 p=0.00	-0.3079 p=0.00	0.4024 p=0.00	
COOF_P						1	0.7692 p=0.00	-0.1743 p=0.00	0.7044 p=0.00	0.0801 p=.000	-0.4951 p=0.00	-0.0026 p=.745	-0.1167 p=0.00	0.262 p=0.00	0.646 p=0.00	-0.1396 p=0.00	0.4025 p=0.00	
CH4OF_P							1	-0.2151 p=0.00	0.5835 p=0.00	0.0927 p=0.00	-0.4177 p=.278	-0.0086 p=0.00	-0.2073 p=0.00	0.1627 p=0.00	0.8387 p=0.00	-0.1842 p=0.00	0.2486 p=0.00	
NH3OF_P								1	-0.0658 p=.000	-0.0489 p=.000	-0.0304 p=.000	-0.0575 p=.000	0.9277 p=0.00	0.7065 p=0.00	-0.1622 p=0.00	0.9932 p=0.00	-0.0571 p=.000	
HCONTOF_									1	-0.0054 p=.494	-0.3727 p=0.00	-0.0195 p=.014	0.0552 p=.000	0.5742 p=0.00	0.607 p=0.00	-0.0276 p=.001	0.295 p=0.00	
NOOF_P										1	-0.1825 p=0.00	0.0401 p=.000	-0.0689 p=.000	-0.0363 p=.000	0.0378 p=.000	-0.039 p=.000	0.4424 p=0.00	
SO2OF_P											1	-0.0684 p=.000	-0.0539 p=.000	-0.2254 p=0.00	-0.3059 p=0.00	-0.0521 p=.000	-0.3964 p=0.00	
H2COF_P												1	-0.0453 p=.000	-0.0763 p=.000	-0.0329 p=.000	-0.0364 p=.000	-0.0393 p=.000	
C2H2OF_P													1	0.7476 p=0.00	-0.1432 p=0.00	0.931 p=0.00	-0.0387 p=.000	
C2H4OF_P														1	0.2636 p=0.00	0.7208 p=0.00	0.1276 p=0.00	
C2H6OF_P															1	-0.135 p=0.00	0.2152 p=0.00	
CH3OHOF_																1	-0.0587 p=.000	
N2OOF_P																	1	p=---







**Tabla 24.** Correlaciones entre emisiones del NS N=12798 (Casewise deletion of missing data).

	VEL1_S	DT_S	RPMR_S	H2OOF_S	CO2OF_S	COOF_S	CH4OF_S	NH3OF_S	HCONTOF_	NOOF_S	SO2OF_S	H2COF_S	C2H2OF_S	C2H4OF_S	C2H6OF_S	CH3OHOF_	N2OOF_S
VEL1_S	1	0.1339	1	-0.0767	0.1201	0.0394	-0.0126	-0.1344	0.0099	0.3146	0.0137	-0.0872	-0.0107	-0.0249	0.069	-0.1257	0.3703
	p= ---	p=0.00	p=0.00	p=.000	p=0.00	p=.000	p=.153	p=0.00	p=.265	p=0.00	p=.122	p=.000	p=.226	p=.005	p=.000	p=0.00	p=0.00
DT_S		1	0.1339	0.1145	0.1444	-0.1564	-0.2007	0.0473	-0.1435	0.2044	-0.0042	-0.0542	-0.0421	-0.0878	-0.1268	-0.1175	0.005
		p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=.000	p=0.00	p=0.00	p=.632	p=.000	p=.000	p=.000	p=0.00	p=0.00	p=.570
RPMR_S			1	-0.0767	0.1201	0.0394	-0.0126	-0.1344	0.0099	0.3146	0.0137	-0.0872	-0.0107	-0.0249	0.069	-0.1257	0.3703
			p=.000	p=0.00	p=.000	p=.153	p=0.00	p=.265	p=0.00	p=.122	p=.000	p=.226	p=.005	p=.000	p=0.00	p=0.00	p=0.00
H2OOF_S				1	0.3222	-0.2533	0.017	0.1501	-0.3706	-0.0535	-0.0304	-0.2182	-0.1889	-0.2338	-0.2848	-0.286	-0.1928
				p=0.00	p=0.00	p=.054	p=0.00	p=0.00	p=.000	p=.001	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00
CO2OF_S					1	-0.1647	0.1047	0.027	-0.3199	0.0985	-0.0157	-0.0996	-0.474	-0.3726	-0.148	-0.1907	0.0091
					p=0.00	p=0.00	p=.002	p=0.00	p=.000	p=.076	p=.000	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=.302
COOF_S						1	0.7651	-0.1108	0.7044	0.1058	-0.024	0.1182	0.2225	0.6195	0.7723	0.3987	0.3079
						p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=.007	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00
CH4OF_S							1	-0.054	0.4551	0.0699	-0.1254	0.01	0.0631	0.3372	0.7234	0.1871	0.3027
							p=.000	p=0.00	p=.000	p=0.00	p=.259	p=.000	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00
NH3OF_S								1	0.0261	0.0349	0.0469	0.1383	-0.0459	0.0004	-0.0763	0.3354	-0.0748
								p=.003	p=.000	p=.000	p=0.00	p=0.00	p=.000	p=.968	p=.000	p=0.00	p=.000
HCONTOF_									1	0.2403	0.0506	0.1571	0.433	0.8737	0.6905	0.6632	0.2144
									p=0.00	p=.000	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00
NOOF_S										1	0.0615	-0.1244	0.0794	0.1624	0.2235	0.0227	0.377
										p=.000	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=.010	p=0.00	
SO2OF_S											1	-0.0221	-0.0655	0.1122	0.0343	0.0812	-0.0245
											p=.012	p=.000	p=0.00	p=.000	p=.000	p=.000	p=.006
H2COF_S												1	-0.0998	0.1987	0.1349	0.3501	-0.0689
												p=.000	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=.000
C2H2OF_S													1	0.5803	0.2784	0.2104	0.1278
													p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00
C2H4OF_S														1	0.6846	0.7355	0.1936
														p=0.00	p=0.00	p=0.00	p=0.00
C2H6OF_S															1	0.4838	0.5488
															p=0.00	p=0.00	p=0.00
CH3OHOF_																1	0.1094
																p=0.00	p=0.00
N2OOF_S																	1
																	p= ---



Tabla 25. Correlaciones entre las emisiones del TP y del NS.

Variable	R	N
H <sub>2</sub> O	0.628	12164
CO <sub>2</sub>	-0.069	12240
CO	0.114	12156
CH <sub>4</sub>	0.098	12189
NH <sub>3</sub>	0.306	11850
THC	0.090	12063
NO	0.171	11338
SO <sub>2</sub>	-0.082	10962
H <sub>2</sub> CO	0.118	11125
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0.081	11845
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.481	12045
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-0.004	11909
CH <sub>3</sub> OH	-0.064	12194
N <sub>2</sub> O	0.209	11279

Tomando en cuenta las correlaciones observadas entre los contaminantes emitidos por los diferentes vehículos y la emisión de amoníaco, NH<sub>3</sub>, se elaboraron gráficas de dispersión, para determinar si existían relaciones lineales (los mejores ajustes) entre sí. Los resultados se muestran en las Figuras 54 y 55. Los datos se trataron considerando si los vehículos se corrían con o sin aire acondicionado. Los resultados fueron similares en ambos casos, excepto para el agua (H<sub>2</sub>O), ya que parece existir una mayor



relación lineal cuando el auto corre sin aire acondicionado (SAA) que cuando lo hace con aire acondicionado (CAA).

Los datos de amoníaco se agrupan en mayor proporción en valores bajos de óxidos de nitrógeno, mientras que sucede lo contrario con el agua, ya que hay más amoníaco con valores altos de agua.

Dos compuestos mostraron una relación casi perfecta ( $r > 0.98$ ), con el amoníaco, el  $\text{CH}_3\text{OH}$  y el  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

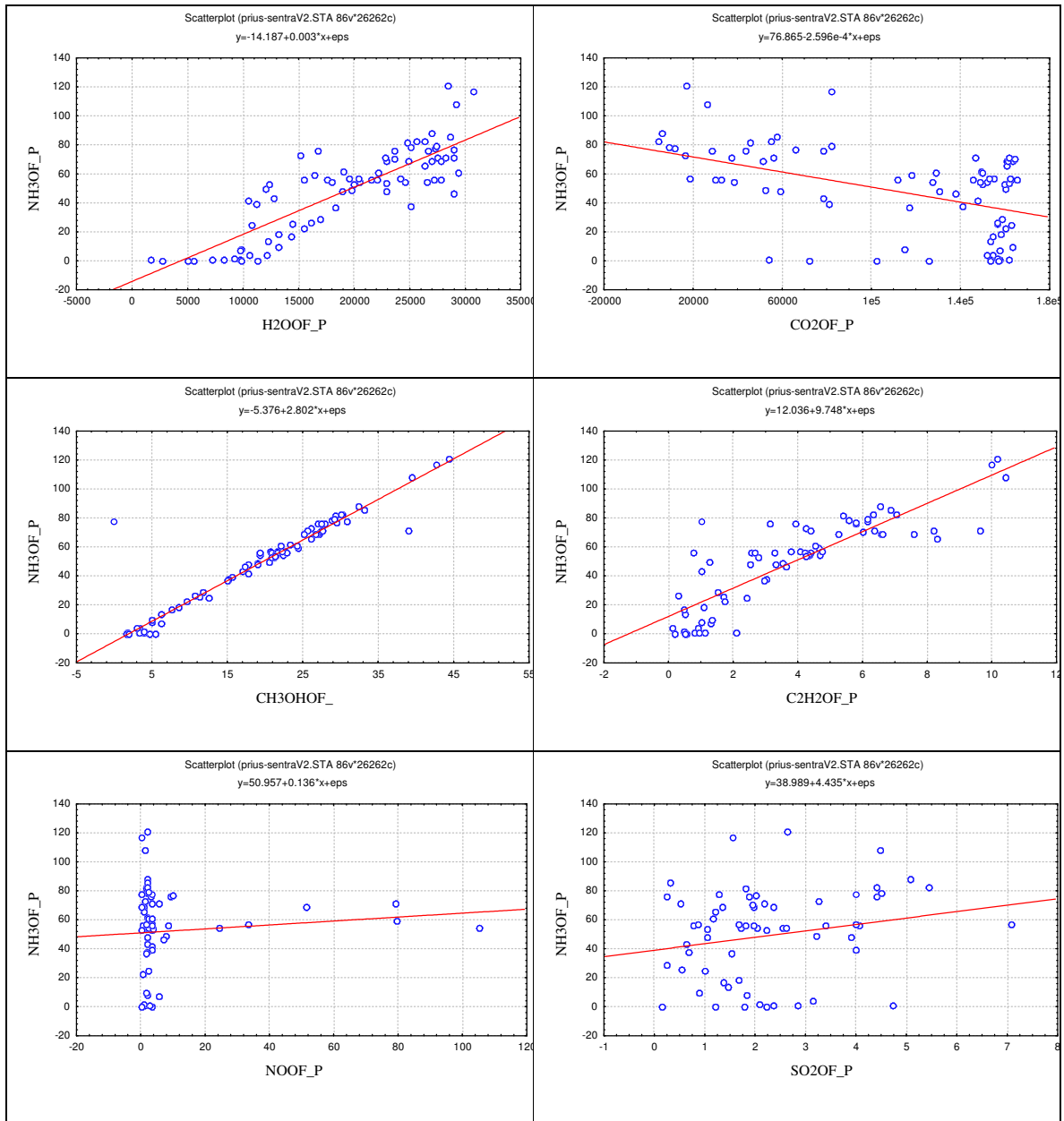


Figura 54. Gráficas de dispersión para el  $NH_3$ , considerando el ciclo de inicio en frío, para el Toyota Prius.

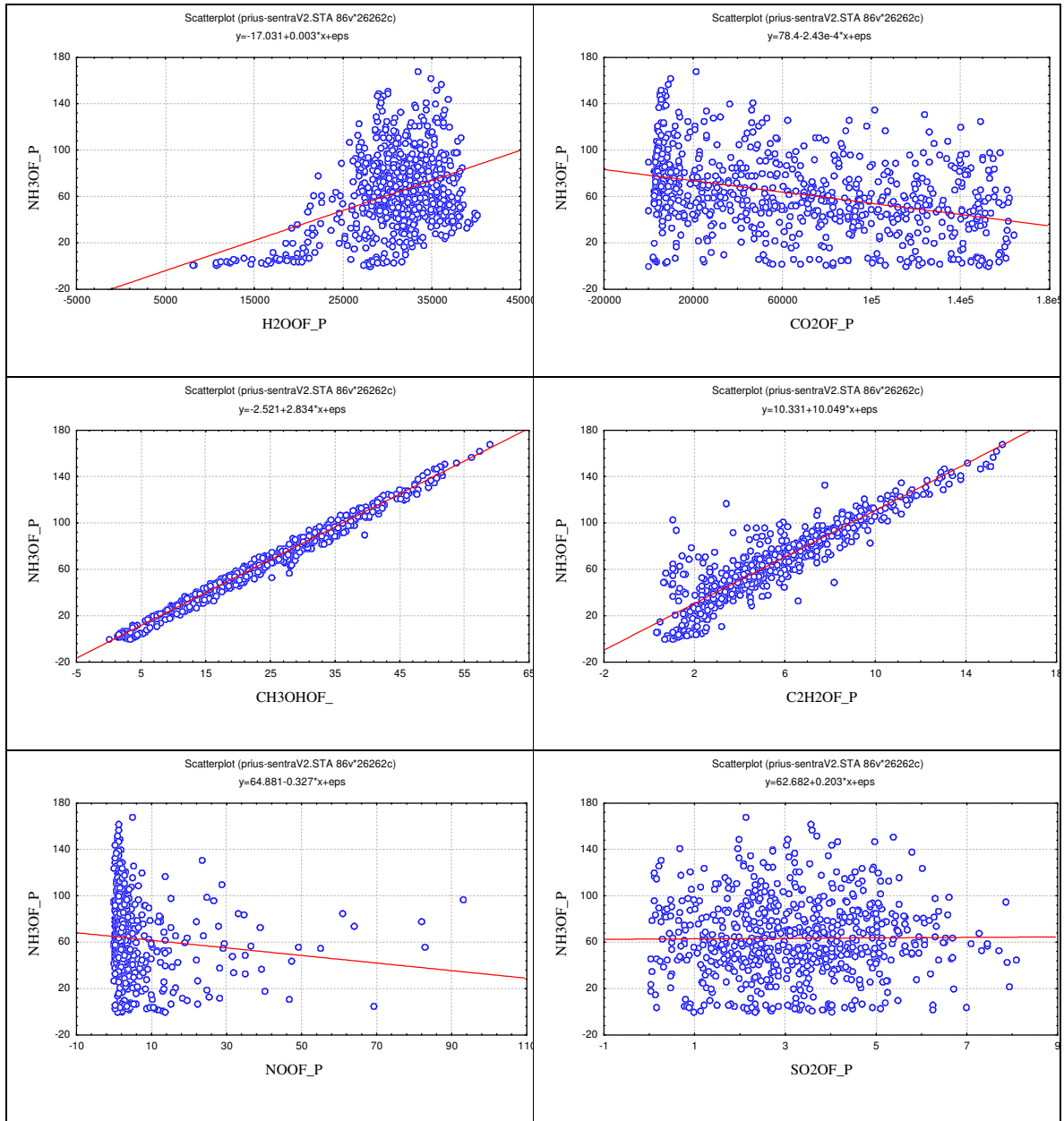


Figura 55. Gráficas de dispersión para el  $NH_3$ , considerando el ciclo de inicio en caliente, para el Toyota Prius.



## ii. Análisis multivariado.

Con los resultados de las correlaciones y el análisis de las gráficas de dispersión, se realizó un análisis de regresión multivariada, para determinar una ecuación que permita pronosticar las emisiones de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Los resultados se muestran en las tablas 26 y 27. Se consideró al amoníaco como variable dependiente, mientras que las variables independientes fueron el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), el bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), el eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), y el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Se obtuvieron mejores resultados para el pronóstico de amoníaco emitido por el TP que el NS, en el primer caso la correlación fue muy alta ( $R=0.9926$ ) y en el segundo bajo a casi la mitad ( $R=0.538$ ). En todos los casos el p-level fue menor a 0.005, lo cual indica que las relaciones eran significativas. En ambos casos el compuesto que más puede pronosticar las emisiones de amoníaco es el metanol. Este compuesto es aún más importante para las emisiones de amoníaco del TP que del NS. Para las emisiones de amoníaco del NS, se encontró que el metano tiene una contribución negativa alta.

Con base a los resultados mostrados en las Tablas 26 y 27, las ecuaciones de regresión lineal para el amoníaco, serían:

- Ecuación de regresión lineal para las emisiones de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en el TP:

$$c(\text{NH}_3)_{\text{TP}} = 0.4896 + 0.0044(c\text{H}_2\text{O}) - 0.0618(c\text{CO}_2) + 0.00554(c\text{C}_2\text{H}_2) + 0.02061(c\text{C}_2\text{H}_4) + 0.949(c\text{CH}_3\text{OH})$$



- Ecuación de regresión lineal para las emisiones de amoníaco (NH<sub>3</sub>) en el NS:

$$c(\text{NH}_3)_{\text{NS}} = -0.5455 + 0.2174(c\text{H}_2\text{O}) + 0.11057(c\text{CO}_2) + 0.03662(c\text{C}_2\text{H}_2) - 0.5157(c\text{C}_2\text{H}_4) + 0.771(c\text{CH}_3\text{OH})$$

Tabla 26. Análisis de regresión multivariada para el TP, variable dependiente NH<sub>3</sub>.

R= .99264754 R <sup>2</sup> = .98534914 Adjusted R <sup>2</sup> = .98534602						
F(5,23524)=3164E2 p<0.0000 Std.Error of estimate: 3.8947						
	BETA	St. Err.of BETA	B	St. Err.of B	t(23524)	p-level
Intercepto			0.48963537	0.14220077	3.44326817	0.00057573
H <sub>2</sub> O	0.00436608	0.00089054	2.3297E-05	4.7517E-06	4.9027526	9.5132E-07
CO <sub>2</sub>	-0.0617721	0.00097255	-3.8461E-05	6.0554E-07	-63.515833	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.00553726	0.00199554	0.06023042	0.02170609	2.77481659	0.00552764
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.02060725	0.00129147	0.27402447	0.01717326	15.9564645	0
CH <sub>3</sub> OH_	0.94944935	0.00215633	2.71470872	0.00616547	440.308529	0

Tabla 27. Análisis de regresión multivariada para el NS, variable dependiente NH<sub>3</sub>.

R= .53797180; R <sup>2</sup> = .28941366; Adjusted R <sup>2</sup> = .28923864						
F(5,20300)=1653.6 p<0.0000 Error estándar estimado : .97526						
	BETA	St. Err.of BETA	B	St. Err.of B	t(20300)	p-level
Intercepto			-0.54548703	0.059956	-9.09812316	1.0018E-19
H <sub>2</sub> O	0.2173808	0.00686644	2.6651E-05	8.4182E-07	31.658434	0
CO <sub>2</sub>	0.11057439	0.00741856	5.8103E-06	3.8982E-07	14.9050948	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.03661784	0.00696915	0.02358573	0.00448887	5.25427295	1.5011E-07
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-0.51566661	0.0089351	-0.0504121	0.0008735	-57.71247	0
CH <sub>3</sub> OH_	0.7707778	0.00887814	0.75269975	0.00866991	86.8174704	0



## 9. EVALUACIÓN DE RESULTADOS

### a. Evaluación de los resultados de concentración preliminares.

Con respecto a la evaluación de los resultados obtenidos en la etapa de pruebas preliminares que se presentan en las gráficas de la figura 45, en general dos son los aspectos que se presentan de interés. Uno es que los valores de concentración para el  $\text{SO}_2$  son parecidos en todas las tecnologías y en general presentan valores menores a 10 ppm lo cual es de esperarse porque los combustibles utilizados son las gasolinas comerciales de bajo azufre (PEMEX Magna y PEMEX Premium). El otro punto de interés se presenta en la concentración del  $\text{NH}_3$  generado en el vehículo de mayor edad (Blazer 92), en donde se observó que transcurrido un tiempo, después del encendido del motor se presentó un aumento en la concentración de  $\text{NH}_3$  con un valor hasta 30 veces mayor con respecto de los otros vehículos. Este incremento en la concentración se mantiene durante todo el tiempo en que el vehículo permanece encendido. También puede observarse que existe claramente una relación entre el comportamiento de la concentración y la aceleración del motor en donde el incremento en la concentración del  $\text{NH}_3$  concuerda exactamente con la etapa de aceleración. Este comportamiento ya se ha reportado en otros estudios (Durbin *et al.*, 2002). Algo importante de mencionar es que ya desde ésta etapa del presente proyecto de investigación se puede visualizar el potencial de análisis que presenta ésta nueva metodología propuesta para la evaluación de emisiones vehiculares en donde es posible analizar en forma simultánea y en tiempo real, la generación y evolución de diferentes contaminantes.

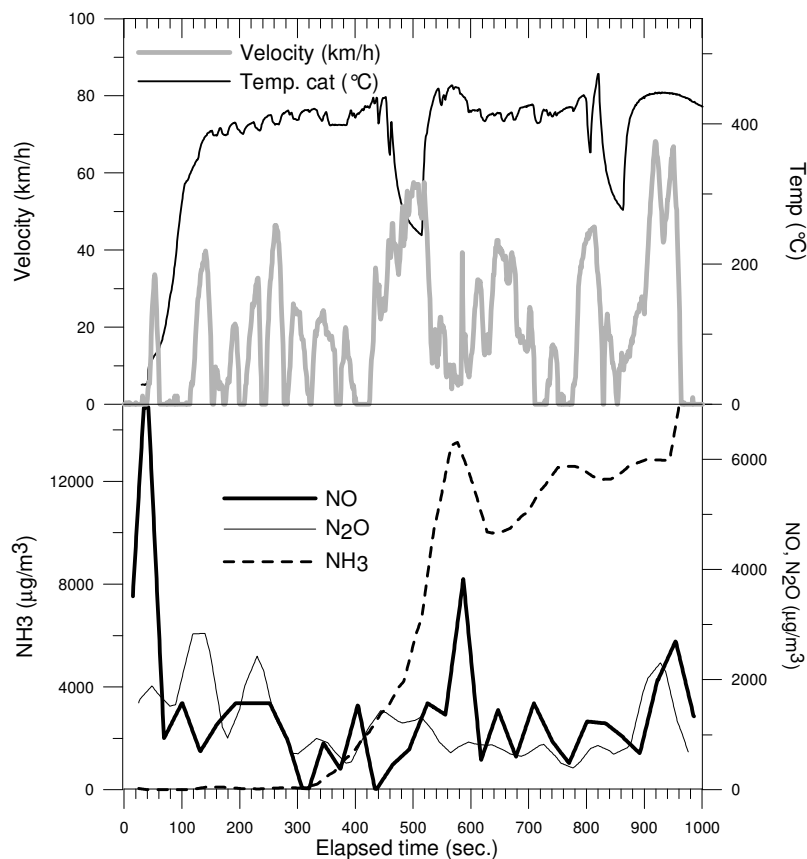


**b. Evaluación de los resultados de emisiones.**

Los resultados de emisión de CO<sub>2</sub> obtenidos en general son mayores (con excepción del caso SO/F/CAA) en el NS que en el TP y concuerdan con lo esperado, considerando que el NS es un vehículo convencional con motor de combustión interna y el TP es un vehículo de tecnología híbrida con un motor de combustión que alterna su funcionamiento con un motor eléctrico. Este sistema le permite recorrer al TP distancias mayores con un consumo de combustible menor y por lo tanto la emisión de CO<sub>2</sub> se espera sea menor en este tipo de vehículo. También el hecho de que la máxima emisión de CO y NO se observan para la condición de inicio en frío sin utilizar el aire acondicionado, concuerda con lo observado en diferentes estudios y es un punto importante en el cual las autoridades han puesto especial atención en programas de salud y en la elaboración de los inventarios de emisiones vehiculares. La presencia significativa de emisiones de compuestos no normados, en autos que cuentan con lo último en cuanto a sistemas de control de emisiones y particularmente el Toyota Prius que presenta mayores emisiones de estos compuestos, pone un punto de alerta con respecto a que los avances tecnológicos están encaminados a desarrollar tecnologías híbridas o motores que trabajen con combustibles alternos. Parece ser entonces que, en la parte del control de emisiones de compuestos no regulados, no se ha puesto la atención adecuada. Los resultados obtenidos muestran que las emisiones de N<sub>2</sub>O son mayores en la condición de inicio en F/SAA que en la condición de inicio en F/CAA, estos resultados concuerdan con estudios en donde se reporta la presencia de este compuesto y tiende a disminuir cuando el catalizador alcanza su temperatura óptima de funcionamiento, dando lugar a la generación de NH<sub>3</sub> (Mejía et al., 2007; Durbin, 2002).

c. Evolución de NO/NO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>

De gran interés para analizar el funcionamiento de los convertidores catalíticos de tres vías, es el comportamiento de las emisiones del NO, N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> presentado en la figura 56.



**Figura 56.** Evolución de la concentración de los gases NO, N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> (en µg/m<sup>3</sup>), en el tubo de escape del vehículo Toyota Prius 2002, durante el ciclo de manejo SO.

En la figura 56 puede observarse un pico importante de NO en el primer minuto de recorrido, cuando la temperatura del filtro catalítico aún es baja.



La presencia del  $N_2O$  durante los primeros 260 segundos está en promedio en  $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  con un máximo de  $1900 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Hasta ahora la ausencia del  $NH_3$  es notoria, pero después de los 260 segundos la concentración de  $N_2O$  tiende a disminuir y se observa la presencia de  $NH_3$  con una tendencia a aumentar.

Después de transcurridos 300 segundos, el aumento en la concentración del amoníaco es bastante rápido llegando a valores de concentración mayores a  $12,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  después de transcurridos 550 segundos. Esto concuerda completamente con los resultados obtenidos por (Durbin *et al.*, 2002, 2004; Huai, 2003 y Heeb, 2004).

Como productos contaminantes en los gases de escape durante la combustión en el motor de un vehículo se tiene principalmente a tres clases de compuestos: Monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos sin quemar.

El mecanismo de acción del convertidor catalítico de tres vías (TWC) es llamado así porque actúa eliminando principalmente estos tres tipos de contaminantes en el mismo compartimiento. Mediante reacciones de oxidación y reducción, transforma a los mismos en compuestos no tóxicos: Nitrógeno, agua y bióxido de carbono.

Para ello es necesario que la proporción entre la cantidad de aire y combustible que se introduce en la cámara de combustión se ajuste a límites establecidos. Cuando la relación de la mezcla aire/combustible es



14,7/1 (Coeficiente Lambda), el catalizador alcanza su máxima efectividad en la eliminación de los gases contaminantes.

Los motores que trabajan con mezclas pobres (Lambda mayor a 1) son muy económicos pero en contrapartida tienen el inconveniente de ver aumentada la concentración de óxidos de nitrógeno emitida. En cambio, una disminución del coeficiente Lambda a valores inferiores a 1 (mezcla rica en combustible) influye en la mayor emisión de monóxido de carbono e hidrocarburos sin quemar.

Los TWC imponen otra condición para que su funcionamiento sea óptimo: la catálisis sólo se produce con temperaturas superiores a 250 °C, motivo por el cual el lugar físico que ocupará el convertidor será próximo al múltiple de escape.

Los diseños de motores, en lo que hace a la ubicación del catalizador y/o calentamiento auxiliar del mismo, han ido evolucionando de manera de garantizar que dicha temperatura sea alcanzada en períodos de sesenta a noventa segundos.

El siguiente esquema de la figura 57 muestra la típica cama doble del sensor de control de un convertidor catalítico de tres vías.

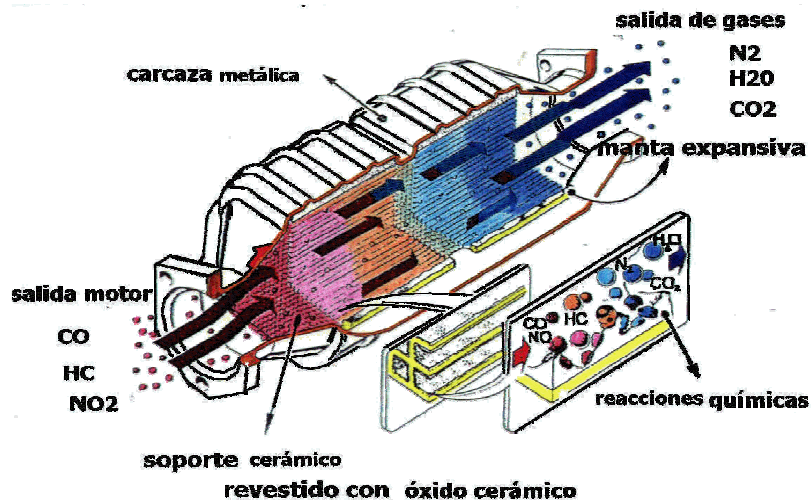


Figura 57. Corte de un convertidor catalítico de tres vías (Bazán, 2004).

Estudios más recientes y de acuerdo con Mejía *et al.*, 2007 las principales reacciones que tienen lugar en el TWC, se enumeran en la tabla 28. La remoción catalítica del NO<sub>x</sub> se basa en la reducción del NO a N<sub>2</sub> bajo condiciones ricas. En exceso de oxígeno, la reducción del NO<sub>x</sub> es lenta. La oxidación del monóxido de carbono y de los hidrocarburos a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O es casi completa cuando la composición en el escape del motor esta cercana al balance estequiométrico (Taylor, 1993). En un coche, el TWC completa un ciclo entre las condiciones ricas y pobres en cerca de 1 hertzio.

Además de las reacciones en la tabla 28, el TWC promueve la formación de H<sub>2</sub> y CO mediante reacciones vía reformados de vapor (SR) y del cambio del agua a gas (WGS). Esos dos compuestos, así como también el C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> presente en la corriente de alimentación, pueden reducir NO y formar subproductos indeseados tales como NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O a través de las reacciones de que se presentan en la tabla 29. En este complejo sistema de reacciones, la



presencia del  $\text{SO}_2$  desempeña un papel importante porque promueve algunas reacciones e inhibe otras.

Tabla 28. Principales reacciones en el convertidor catalítico de tres vías (Mejía *et al.*, 2007).

Reacciones de oxidación	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	9.1
	$2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$	9.2
	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	9.3
Reducción del NO	$2\text{NO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	9.4
	$2\text{NO} + 2\text{CO} \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$	9.5
	$10\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow 5\text{N}_2 + 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	9.6

Esta investigación y análisis proporciona información importante y contribuye a un mejor entendimiento en las emisiones de  $\text{NH}_3$  proveniente de automóviles de tecnología avanzada.

Tabla 29.- Otras reacciones en el catalizador de tres vías (TWC) (Mejía *et al.*, 2007).

Reformado de vapor (SR)	$\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CO} + 7\text{H}_2$	9.7
Cambio de agua a gas (WGS)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	9.8
Reducción secundaria de NO	$2\text{NO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	9.9
	$2\text{NO} + \text{CO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$	9.10
	$12\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow 2\text{N}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{N}_2$	9.11
	$2\text{NO} + 5\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	9.12



Existe una creciente importancia en evaluar el impacto que tiene la contribución de las fuentes móviles en la atmósfera, debido a que el amoníaco contribuye a la formación de partículas (Moya, 2004). En Durbin, 2004, se reportan emisiones de  $\text{NH}_3$  para vehículos con tecnologías de baja emisión sobre el ciclo FTP que resultan ser relativamente bajos con un rango entre los 14 y 21 mg/milla (8.7 y 13.1 mg/km) (Durbin *et al.*, 2004). En el caso de los resultados obtenidos durante este estudio y utilizando las secuencias de la ZMCM, obtenemos valores de 9.4 mg/km para la secuencia en frío y 8.8 mg/km para la secuencia en caliente. Estos resultados se muestran en la tabla 30.

**Tabla 30.** Resultados de las emisiones obtenidas para el Toyota Prius 2002, evaluado en un dinamómetro de chasis y corriendo los ciclos de manejo diseñados específicamente bajo las condiciones de la Ciudad de México, y la fase caliente del ciclo de manejo FTP-75 (bolsa 3). La desviación estándar de todas las pruebas consideradas se presenta entre paréntesis.

Emissions	Inicio en frío secuencia ZMVM	Inicio en caliente secuencia ZMVM	FTP-75 fase de inicio en caliente
$\text{CO}_2$ (g/km)	50.4 (19.2)	40.5 (8.1)	48.0 (6.0)
CO (g/km)	0.8 (0.4)	0.6 (0.2)	0.60 (0.1)
$\text{NH}_3$ (mg/km)	9.4 (3.2)	8.8 (3.0)	1.56 (1.0)
$\text{CH}_4$ (mg/km)	6.7 (3.1)	5.2 (1.2)	3.73 (1.1)
$\text{CH}_3\text{OH}$ (mg/km)	6.7 (2.2)	6.2 (2.0)	1.51 (0.9)
NMHC (mg/km)	5.7 (3.9)	4.1 (1.9)	4.09 (1.5)
$\text{N}_2\text{O}$ (mg/km)	2.7 (2.4)	2.7 (2.7)	2.59 (1.7)
NO (mg/km)	1.6 (1.4)	1.7 (1.1)	2.83 (0.9)
$\text{SO}_2$ (mg/km)	1.4 (0.6)	1.3 (0.5)	1.03 (0.4)
$\text{H}_2\text{CO}$ (mg/km)	0.05 (0.02)	0.06 (0.02)	0.07 (0.03)



En comparación con estudios previos realizados en vehículos más viejos, Durbin encuentra una disminución general en la emisión de  $\text{NH}_3$  en vehículos fabricados con las nuevas tecnologías de control de emisiones y en este estudio, también se observa que existe una fuerte correlación con respecto a las aceleraciones; a mayor aceleración mayor emisión de  $\text{NH}_3$  (Durbin *et al.*, 2002). Este comportamiento también se observa en los resultados obtenidos durante el presente trabajo de investigación. En la tabla 30 se presenta de forma condensada un cuadro resumen de los datos obtenidos experimentalmente para el Toyota Prius 2002.

#### **d. Comparación del Toyota Prius con otros estudios**

Debido a que los laboratorios de NREL han realizado estudios de emisiones en el Toyota Prius, se ha aprovechado la oportunidad de poder comparar sus resultados con los obtenidos en el presente estudio, en esta comparación, presentada en la tabla 31 se puede observar que las emisiones para este vehículo son considerablemente bajas en comparación con las observadas para vehículos convencionales evaluados en diferentes localidades. Las emisiones para el  $\text{CO}_2$  obtenidas en este estudio están en un factor de dos o más por debajo de los valores obtenidos en un Toyota Prius evaluado en otra localidad, mientras que la emisión de  $\text{CO}$  es de 2 a 8 veces mayor. Lo anterior puede ser indicativo de una baja eficiencia en la combustión debido a la altitud de la Ciudad de México (2240 msnm). Otra posible explicación de la reducción en las emisiones de  $\text{CO}_2$  obtenidas es que el dinamómetro utilizado en este estudio no tenía instaladas las masas de inercia, las cuales permiten realizar una mejor simulación del peso del auto durante la aceleración o desaceleración y frenado. Los rodillos fueron equipados con un freno magnético que aplica una fuerza constante durante





el tiempo que dura el ciclo de manejo seleccionado. En realidad, esto no es representativo de los efectos de inercia que el auto experimenta en condiciones reales o en un dinamómetro con sus masas de inercia adecuadamente instaladas.

Para el caso de las emisiones de NO obtenidas en la presente evaluación, éstas son ligeramente altas comparadas con las reportadas por NREL, 2001, sin embargo, en el estudio de NREL se reportan las emisiones como NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>).

**Tabla 31.** Comparación de los resultados de las emisiones obtenidos en el presente trabajo con otros estudios.

Emisión	CO <sub>2</sub> g/km	CO g/km	NMHC g/km	NO mg/km	N <sub>2</sub> O mg/km	NH <sub>3</sub> mg/km
Flotilla, 39-vehículos, FTP <sup>a)</sup>	--	4.31	0.258	358 <sup>g</sup>	--	34
Flotilla, Modelos 1993-1995 <sup>b)</sup>	--	2.11	0.250	620	--	--
Prius, FTP, EPA <sup>c)</sup>	110.0	0.27	0.035	32 <sup>g</sup>	--	--
Prius, FTP, NREL <sup>d)</sup>	98.2	0.07	0.006	1.9 <sup>g</sup>	--	--
Prius, FTP, México <sup>e)</sup>	49.2	0.62	0.005	3.22	1.3	1.5
Prius, ZMCM, México <sup>f)</sup>	44.0	0.70	0.005	1.16	1.3	9.2

a) Durbin *et al.*, 2001, en promedio modelos de 1996

b) Mediciones sobre vialidades realizadas por Bishop (1997), en Monterrey, México

c) (EPA, 1998), se consideran las 4 Bolsas

d) (NREL, 2001), se consideran las 4 Bolsas

e) Este trabajo, FTP-75, Fase de inicio en caliente (bolsa #3 únicamente)

f) Este trabajo, secuencia de inicio en caliente

g) NO<sub>x</sub> se reporta en lugar del NO



De las tablas 30 y 31 en el presente estudio puede observarse que las emisiones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  durante el ciclo de manejo FTP- 75 bolsa 3, son menores en un factor de 6 y 3 respectivamente con respecto a las obtenidas en la secuencia CM. Por otra parte, la emisión del NO es menor en casi un factor de 3 en la secuencia CM con respecto a las que se obtienen en el ciclo FTP-75 bolsa caliente. Sin embargo, las emisiones de estos gases son muy bajas cuando se comparan con los valores que presentan las emisiones obtenidas en flotillas compuestas por vehículos convencionales. Es interesante observar estas grandes discrepancias cuando diferentes patrones de manejo son analizados. Bajas velocidades de manejo tienden a liberar menos NO por distancia recorrida pero considerablemente más  $\text{NH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  que cuando se maneja a altas velocidades (FTP-75). Esto ya se ha mencionado en la literatura (Heeb *et al.*, 2004) y se ha hecho evidente en el presente estudio. Esto sugiere que cuando se estiman factores de emisión de las fuentes móviles utilizando diferentes patrones de manejo a los que se practican en la localidad bajo estudio, puede generarse una incertidumbre importante.

#### e. Disolución de gases en agua condensada

Durante el desarrollo en la parte experimental del presente trabajo se observa una ligera acumulación de agua en la línea de toma de muestra específicamente en el filtro-regulador de presión. Esto puede dar lugar a pensar que esta condensación de agua puede interferir con algunos de los compuestos de interés como el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{CH}_3\text{OH}$ , por lo que es de suma importancia mostrar cual es el efecto que tiene la presencia de agua condensada en la línea de toma de muestra, con respecto a los resultados obtenidos.



Tomando para nuestro análisis los datos de la fase caliente de uno de los experimentos que se realizaron y que consta de una secuencia de ciclos de manejo para la ciudad de México y dos etapas calientes del FTP-75, tenemos que:

Tiempo de duración de toda la secuencia. = 4,883 segundos (81.38 min)

Cantidad de agua analizada en el FTIR. = 144.58 gramos (144.58 ml)

Cantidad de agua en la trampa. = 12 ml

Cantidad de Amoníaco analizado en el FTIR= 0.1802 gramos

La temperatura en la trampa de agua = 62 °C (335.15 K)

Del análisis mediante el sistema FTIR se obtuvo un volumen de 144.58 ml de agua, equivalente a 144.58 gramos, que corresponde a la cantidad de agua que se encuentra presente en la corriente de la muestra que entra a nuestro sistema de análisis, mientras que el volumen de 12 ml, es el condensado durante el tiempo en que transcurre una secuencia de análisis (4,883 segundos). Por lo tanto el volumen total de agua presente en la corriente de muestra durante el tiempo de análisis es de 156.58 ml.

De lo anterior podemos deducir que el porcentaje que representa el agua condensada equivale a menos del 8% del total, lo cual resulta ser significativamente pequeño si consideramos el tiempo que dura la prueba (1 hora con 21 minuto), más aun si consideramos que por las condiciones del sistema, la mayoría de las gotas de agua que se forman, pasan a la celda óptica en donde se evaporan, liberando el  $\text{NH}_3$  que hallan podido atrapar.



El sistema siempre está fuera del equilibrio debido a las condiciones de presión, temperatura, flujo y la dinámica de toma de muestra y análisis. Sin embargo, suponiendo que el sistema estuviera en equilibrio, calculamos la presión parcial del  $\text{NH}_3$  a las condiciones de presión y temperatura del sistema:

$$PV = n_T RT \quad 9.13$$

donde:  $P = 300$  torr  
 $V = 26$  litros  
 $R = 0.082$  l-atm / mol-K  
 $T = 180$  °C (453.15 K).

Despejando  $n_T$  y realizando los cálculos, obtenemos

$$n_T = 0.2799 \text{ mol} \quad 9.14$$

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_T} ; \quad y_{\text{NH}_3} = \frac{1.2941 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{min}}}{0.2799} ; \quad y_{\text{NH}_3} = 4.6234 \times 10^{-4} \quad 9.15$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_T} P_T ; \quad P_{\text{NH}_3} = (4.6234 \times 10^{-4})(4 \times 10^{-1}) ; \quad P_{\text{NH}_3} = 1.8494 \times 10^{-4} \text{ atm} \quad 9.16$$

Para una temperatura de 62 °C, que es la temperatura a la que se encuentra el agua condensada presente en la trampa, y con base en la ecuación para la Ley de Henry, tenemos:

$$\log H_{\text{NH}_3} = -3.22 + \frac{1396}{T} \quad (\text{Shi et.al., 1999}) \quad 9.17$$

$$\log H_{\text{NH}_3} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \text{ atm}^{-1} \right] = -3.22 + \frac{1396}{335.15} = 0.9452$$



$$\log H_{NH_3} \left[ \frac{mol}{litro} atm^{-1} \right] = 0.9452$$

$$H_{NH_3} \left[ \frac{mol}{litro} atm^{-1} \right] = 8.82 \frac{mol}{litro} atm^{-1}. \quad 9.18$$

La cantidad de amoníaco presente en el condensado es el inverso de  $H_{NH_3}$  multiplicado por la presión parcial del amoníaco presente. Por lo tanto tenemos que:

$$\left[ \frac{mol}{litro} \right]_{NH_3} = \frac{1.8494 \times 10^{-4} atm}{8.82 \frac{atm}{\frac{mol}{litro}}} \quad 9.19$$

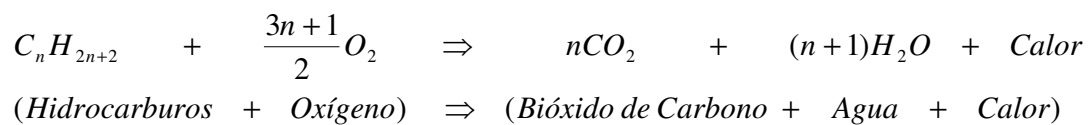
$$\left[ \frac{mol}{litro} \right]_{NH_3} = 2.0968 \times 10^{-5} \frac{mol}{litro}$$

Esto significa que tenemos  $3.6 \times 10^{-4}$  gramos de  $NH_3$  por litro de agua. La cantidad de  $NH_3$  secuestrado en el condensado es de  $4.3 \times 10^{-6}$  gramos de  $NH_3$ . Esto corresponde a menos del  $\ll 1$  % de los 0.1802 gramos de  $NH_3$  analizados por el sistema FTIR y por lo tanto las pérdidas por condensación no son significativas.

**f. Cálculo del rendimiento estequiométrico del CO<sub>2</sub>**

Con base en la tabla 31 otro aspecto que también atrae la atención es la baja emisión de CO<sub>2</sub> que se obtiene en los experimentos realizados para el Toyota Prius, durante la etapa caliente del ciclo de manejo FTP-75 en el presente estudio es menor (49.2 g/km), en comparación con los obtenidos por NREL (98.2 g/km), obtenidos corriendo un ciclo de manejo FTP-75 modificado (4 bolsas) y considerando las cuatro etapas de que consta este ciclo. Para explicar si nuestro resultado es correcto o no, es necesario recurrir a la estequiometría para la combustión de la gasolina PEMEX-Magna, que es el combustible utilizado durante el desarrollo del experimento. Su densidad fluctúa entre 0.545 y 0.70 g/km de acuerdo con información consultada en la página del INE en Internet y de la literatura.

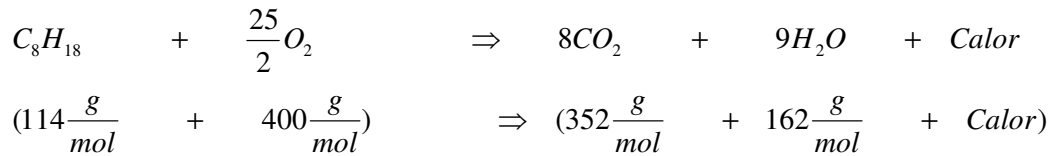
El proceso químico clave en las máquinas de conversión de energía es la oxidación de los hidrocarburos presentes en el combustible con el oxígeno presente en el aire ambiente. La transición ideal en un proceso de combustión se expresa mediante la ecuación 9.20 de la siguiente forma:



(Klingenberg, H. 1996)

9.20

y considerando el combustible como un octano puro;



Por lo tanto, la relación estequiométrica obtenida es la siguiente:

$$\frac{352 \text{ g de } CO_2}{114 \text{ g de gasolina}} = 3.09 \frac{\text{g de } CO_2}{\text{g de gasolina}} \quad \text{ó} \quad 3.09 \frac{\text{Kg de } CO_2}{\text{Kg de gasolina}} \quad 9.21$$

Tomando en cuenta que el índice de octano es la medida de la calidad y capacidad antidetonante de una gasolina y es indicativo del grado de eficiencia de la combustión, eliminando la presencia de explosiones múltiples dentro del motor de forma tal que se produzca la máxima cantidad de energía útil (mencionado en el portal de franquicia de PEMEX-Refinación).

<http://www.ref.pemex.com/index.cfm?action=content&sectionID=11&catID=23&subcatID=70>

La gasolina Pemex Magna garantiza un octanaje de 87 R+M/2 libre de plomo, en términos de eficiencia térmica del motor. (SENER-SCFI, 2005). Por lo tanto la relación estequiométrica puede afectarse como sigue.

$$3.09 \frac{\text{Kg de } CO_2}{\text{Kg de gasolina}} * 0.87 = 2.68 \frac{\text{Kg de } CO_2}{\text{Kg de gasolina}}$$

Obteniendo un nuevo valor para la relación estequiométrica de

$$2.68 \frac{\text{Kg de } CO_2}{\text{Kg de gasolina}} \quad 2.22$$

Ahora con esta relación, podemos calcular cuales son los gramos de CO<sub>2</sub> por km recorrido que esperaríamos obtener si la combustión en el vehículo



Toyota Prius se comportara en forma estequiométrica. La estequiometría nos ayuda a saber cual es la mayor emisión de CO<sub>2</sub> posible a las condiciones de experimentación.

La información técnica de EPA para el Toyota Prius indica un rendimiento de combustible de 52 mpg (EPA, 1998) y NREL 57.3 mpg (NREL, 2001), sin embargo en nuestro estudio los resultados del consumo de combustible fueron de 47.7 mpg durante la secuencia CM de inicio en frío, 50.6 mpg durante la secuencia CM de inicio en caliente y para la etapa de inicio en caliente (Bolsa 3) del FTP-75 el rendimiento de combustible fue de 81 mpg. Partiendo de los siguientes datos.

- Rendimiento de combustible = 81 mpg  $\approx$  34.43 km/l  $\approx$  0.029 l/km
- Densidad de la gasolina PEMEX Magna =  $\rho = 0.68$  g/l
- Relación estequiométrica =  $2.68 \frac{\text{Kg de CO}_2}{\text{Kg de gasolina}}$

Podemos obtener los Kg de gasolina consumida por km recorrido.

$$= 0.029 \frac{\text{Litros de gasolina}}{\text{km recorrido}} * 0.68 \frac{\text{Kg de gasolina}}{\text{Litro de gasolina}} = 0.0197 \frac{\text{Kg de gasolina}}{\text{km recorrido}}$$

Con base en la relación estequiométrica obtenemos la máxima emisión de CO<sub>2</sub> en g de CO<sub>2</sub> por km recorrido, que podemos esperar medir en el FTIR.

$$0.0197 \frac{\text{Kg de gasolina}}{\text{km recorrido}} * 2.68 \frac{\text{Kg de CO}_2}{\text{Kg de gasolina}} = 0.05285 \frac{\text{Kg de CO}_2}{\text{km recorrido}}$$
$$= 52.85 \frac{\text{g de CO}_2}{\text{km recorrido}}$$





Obtener un valor de emisión medido por FTIR mayor al valor calculado en forma estequiométrica indica que algo está mal porque no es posible obtener más CO<sub>2</sub> del que estequiométricamente se espera. Sin embargo vemos que nuestro valor de emisión para el CO<sub>2</sub> (tabla 30) es menor al estequiométrico en aproximadamente un 6.9 %.

Utilizando el valor de la relación estequiométrica igual a

$$2.68 \frac{\text{Kg de CO}_2}{\text{Kg de gasolina}}$$

y con los valores máximos, promedio y mínimo obtenidos para el rendimiento de la etapa caliente del FTP-75, obtenemos los valores que se muestran en la tabla 32.

**Tabla 32.** Cálculo de la diferencia en porcentaje entre el rendimiento estequiométrico, y el valor obtenido experimentalmente.

MPG	Rendimiento		Densidad		$\frac{\text{Kg}_{(\text{gasolina})}}{\text{km}}$	$\frac{\text{g}_{(\text{CO}_2)}}{\text{km}}$	% del valor obtenido por abajo del valor estequiométrico
	km/l	l/km	Kg/l				
66	28.05	0.03565	0.68		0.0242	64.86	24
73.6	31.28	0.03197	0.68		0.0217	58.16	15.41
81	34.43	0.02905	0.68		0.0197	52.85	6.9



## 10. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### a. Conclusiones

En el presente proyecto de investigación se ha logrado desarrollar una metodología que permite medir en tiempo real, en forma simultánea y continua, las emisiones vehiculares de una amplia gamma de gases mediante la técnica de extracción utilizando un espectrómetro FTIR. Analizando los espectros colectados mediante esta técnica se pueden obtener los valores de las emisiones de los gases contaminantes en unidades de gramos por litro de combustible o kilómetro recorrido y con esto se cumple la meta planteada en el presente trabajo de tesis. El análisis de las emisiones vehiculares incluye compuestos regulados como compuestos no regulados entre los que se encuentran el  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CH}_4$ , hidrocarburos ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), formaldehído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) y metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Una parte importante del desarrollo de esta técnica, es la contribución que ofrece para disminuir la incertidumbre en los inventarios de emisiones mediante la aportación de información obtenida experimentalmente a las condiciones de la Ciudad de México.

Al igual que con la meta planteada en el presente trabajo de investigación, se logró el cumplimiento y alcance de los objetivos al realizar el acoplamiento del espectrómetro FTIR a una celda óptica, para poder medir las emisiones vehiculares de los compuestos contaminantes que se liberan a la atmósfera, a través del tubo de escape de un vehículo automotor. Así también se realizó el diseño y construcción de un sistema para la medición



de flujo y toma de muestra que se instala en el tubo de escape de los vehículos automotores. Este sistema fue instrumentado con un sistema de adquisición de datos que recibe y almacena la información, en forma electrónica, en tiempo real y de forma continua. Con los registros de esta información se desarrollaron las bases de datos de las mediciones experimentales realizadas y los algoritmos matemáticos para la obtención de los factores de emisiones vehiculares que se muestran en los resultados del presente trabajo. También se realizó el cálculo de la incertidumbre en la medición de los datos con un valor del 2% que cumple con el criterio de aceptación de acuerdo con la NMX-CH-140-IMNC-2002. El algoritmo para el cálculo de la incertidumbre, se presenta en el anexo I del presente trabajo de tesis. Con el aporte de lo anterior descrito fue posible evaluar las emisiones vehiculares de gases contaminantes criterio como el CO y el SO<sub>2</sub>, algunos compuestos regulados por la autoridad ambiental como el CO<sub>2</sub> y de otros no regulados (por ejemplo: NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, HCHO, CH<sub>3</sub>OH, HCT, NO) y por lo tanto, los parámetros y condiciones de muestreo y análisis se han definidos.

Con base en los resultados obtenidos y utilizando la metodología propuesta, esta investigación presenta la importancia significativa que utilizan en su análisis de emisiones vehiculares los métodos de espectroscopía infrarroja, en este campo. Incluso, es una propuesta importante que debe ser considerada para modificar, enriquecer y actualizar los métodos tradicionales utilizados, o bien, para enriquecer a los métodos existentes que continúan siendo utilizados para la toma y manejo de muestras, como son los métodos: EPA-1998a; CARB-2004; ASTM-2002 y otros como NIOSH-2000 y VDI-2000. Mas aún, esta propuesta puede ser la base para promulgar



nuevos métodos como una forma extensiva a los métodos ya existentes y por último, pueden generarse nuevas Normas Oficiales Mexicanas que sean el apoyo para evaluar el desempeño de los autos de reciente fabricación equipados con las nuevas tecnologías en sistemas de reducción y control de emisiones que demandan para su evaluación métodos de muestreo y análisis de gran precisión y respuesta alta a concentraciones extremadamente bajas de contaminantes no regulados. Las ventajas del análisis mediante FTIR incluyen poder realizar el muestreo y análisis directamente en el escape del vehículo sin previo tratamiento de la muestra y al mismo tiempo, medir varios compuestos con un solo analizador, una alta estabilidad en la calibración y una incertidumbre bastante aceptable. Se requiere de un cuidadoso control de los parámetros de toma de muestra y análisis para obtener resultados exactos y finalmente, los programas de cómputo para NL-CLS y FFT son de gran importancia para proporcionar la exactitud requerida y minimizar los errores.

El sistema de medición de flujo y toma de muestra que se desarrolló para el presente estudio tiene firmes posibilidades de ser utilizado en una amplia gamma de aplicaciones en donde sea necesaria la medición de flujo.

Esta metodología e instrumentación que se desarrollaron en el presente proyecto, actualmente es utilizada por investigadores del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM para medir emisiones vehiculares en el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA) del Instituto Nacional de Ecología (INE) y obtener factores de emisiones vehiculares mediante la espectroscopía FTIR y alimentando con información propia a simuladores específicos como puede ser el ADVISOR (Jazcilevich, 2007) o bien en modelos de calidad del aire y así tener una mejor



estimación del impacto de los hidrocarburos en los procesos fotoquímicos, de los compuestos reactivos y tóxicos en los efectos en la salud humana y la calidad del aire de las Ciudades Mexicanas.

Otras conclusiones que se obtienen con base en el análisis de los resultados del presente trabajo de investigación son las siguientes:

- Bajas velocidades de manejo tienden a liberar menos NO por distancia recorrida pero considerablemente más NH<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>OH que cuando se maneja a altas velocidades (FTP-75).
- Parte importante es la detección y cuantificación de contaminantes como el NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O y especialmente el metanol de los cuales existe muy poca información ó no se tienen estudios de emisiones de este tipo de compuestos generados por la combustión de las actuales gasolinas comerciales utilizadas en el parque vehicular de las Ciudades Mexicanas.
- La concentración de NH<sub>3</sub> en la mezcla de gases emitidos por el escape del vehículo es directamente proporcional con la aceleración del motor.
- Considerando el ciclo de manejo, la condición de inicio y utilización de aire acondicionado, la emisión de contaminantes normados primarios CO, NO y SO<sub>2</sub> fueron mayores en el auto de tecnología convencional (NS) con respecto al híbrido (TP), pero la tecnología híbrida presenta mayor emisión de contaminantes no normados como son el NH<sub>3</sub> y el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH.



- La mayor emisión vehicular de CO se presenta cuando se inicia el encendido del auto en frío.
- Las emisiones de contaminantes aumentan cuando se utiliza el aire acondicionado en los automóviles
- La emisión de contaminantes no sigue un patrón regular con respecto al ciclo de manejo.

#### **b. Recomendaciones**

- Un siguiente estudio derivado de la presente investigación es implementar un sistema de medición a bordo del vehículo que incluya utilizar un sistema FTIR para el análisis de las emisiones contaminantes y un sistema de medición de flujo en el tubo de escape para determinar el factor de emisión. Pues si bien las condiciones de prueba sobre dinamómetro pueden generar grandes cantidades de datos, éstos están limitados por su capacidad de poder reproducir las condiciones de manejo del “mundo real”. Por lo tanto, si los datos básicos utilizados en un modelo de factor de emisión no reflejan las condiciones del mundo real en cierta medida, cabe esperar que los factores de emisión promedio proyectados por el modelo estén sesgados en un grado equivalente.
- Es importante proponer un proyecto de investigación en donde sea posible determinar el impacto que tiene la introducción de vehículos con nuevas tecnologías en cuanto al uso de combustibles alternos, máquinas híbridas y nuevos sistemas en el control de emisiones



contaminantes. Probablemente estos programas se enfoquen en cumplir con los valores de emisión fijados por la autoridad ambiental pero no consideran adecuadamente la emisión de los compuestos no regulados que pueden tener un impacto adverso en la salud humana, al medio ambiente o al efecto invernadero que tenga como resultados, consecuencias de un alto costo ambiental, de salud y económico.

- Desarrollar un estudio que tenga como objetivo evaluar las emisiones de compuestos no regulados utilizando flotillas de vehículos de modelos recientes y que utilizan los actuales combustibles comercializados en las Ciudades Mexicanas.



## 11. Bibliografía

1. Adachi, M. 1992. Multicomponent continuous measurement of automotive emissions using FTIR spectrophotometer. Bull. OIML no 129.
2. Adachi, M. et. Al. 1997. Discussion of parameters and analysis capability for a Fourier transform infrared emission analyzer, SAE paper 971018.
3. Adachi, M. 2000. Emission measurement techniques for advanced powertrains, Measurement Science and Technology, 11 (10), R113-R129, 2000.
4. Allan, J. D., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Williams, P. I., Gallagher, M.W., Jiménez, J. L., McDonald, A., Nemitz E., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Coe, H., Worsnop, D. R. 2003. Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer - 2. Measurements of fine particulate chemical composition in two U.K. cities. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, No. D3, 4091, doi: 10.1029/2002JD002359.
5. Ann Arbor, M.I. 1968. Industrial Ventilation, Edwards Brothers, Inc. 10th ed.
6. ASTM: 2002. Standard test method for determination of gaseous compounds by extractive direct interface Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, American Society for Testing and Materials, ASTM Designation: D6348, PA, USA.
7. Baird, C. 2001. Química Ambiental. Ed. Reverté, Barcelona, España.
8. Basaldud, C.R. 2004. Elaboración de un Sistema de Adquisición de Datos para una Estación Meteorologica Utilizando Herramientas LabView. Tesis de Licencia, Facultad de Química, UNAM, México D.F.
9. Bazán, N.G. 2004. Gasolinas y Contaminación en la Zona Metropolitana del Valle de México. Energía a Debate, publicación bimestral de análisis y opinión de temas energéticos., ed. Mundi Comunicaciones S.A. de C.V. Edit. Toledo Scanner Editorial S.A. de C.V. Certificado Lloyd.  
[http://www.energiaadebate.com.mx/Articulos/Agosto%202004/gerardo\\_bazan\\_navarrete.htm](http://www.energiaadebate.com.mx/Articulos/Agosto%202004/gerardo_bazan_navarrete.htm)
10. Beaton, S.P., Bishop, G.A., Stedman, D.H. 1992. Emissions Characteristics of Mexico City Vehicles. J. Air Waste Manage. Assoc., 42(11):1424-1429.
11. Bishop, G.A., Starkey, J.R., Ihlenfeldt, A., Williams, W.J., Stedman. D.H. 1989. IR Long-Path Photometry, A Remote Sensing Tool For Automobile Emissions. Anal. Chem., 61:671A.





12. Bishop, G.A., Stedman. D.H. 1990. An analysis of On-road remote sensing as a tool for automobile emissions control. Final Report Prepared by: University of Denver Chemistry Department. ILENR/RE-AQ-90/05.
13. Bishop, G.A., Stedman. D.H. 1995. On-Road Remote Sensing of Vehicle Emissions in Monterrey, N.L. México. Final Report Prepared for: The World Bank Group, Department of Environment & Urban Development. Washington, D.C. 20433.
14. Bishop, G.A., Stedman. D.H. 1996. Measuring the Emissions of Passing Cars. *Accounts of Chemical Research*. 29, 489-495.
15. Bishop, G.A., Stedman. D.H., Garza J.C., Dávalos F.J. 1997. On-Road Remote Sensing of Vehicle Emissions in Mexico. *Environmental Science and Technology*. 31, No.12, 3505-3510.
16. Bishop, G.A., Stedman. D.H. 2003. Fuel Efficiency Automobile Test Quality Assurance Narrative Standard Operating Procedures. Help Notes Roadside Check List. University of Denver Department of Chemistry and Biochemistry Denver, CO. 80208.
17. Bishop, G.A., Stedman. D.H. 2006. On-Road Remote Sensing of Automobile Emissions in west Los Angeles: Year 4, October 2005. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Denver. Prepared for: Coordinating Research Council, Inc. CRC Project No. E-23-4.
18. Bishop, G.A., Zhang, Y., McLaren, S.E., Guenther, P.L., Beaton, S.P., Peterson, J.E., Stedman, D.H., Pierson, W.R., Knapp, K.T., Zweidinger, R.B., Duncan, J.W., McArver, A.Q., Groblicki, P.J., Day, J.F. 1993. Enhancements of Remote Sensing for Vehicle Emissions in Tunnels. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*
19. Brasseur, G.P., Orlando, J.J., Tyndall, G.S. 1999. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, Inc, New York, USA.
20. Burgard, D.A., Bishop, G.A., Williams, M.J., Stedman, D.H. 2003. On-Road Remote Sensing of Automobile Emissions in the Denver Area: Year 4. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Denver. Prepared for: Coordinating Research Council, Inc. CRC Project No. E-23-4. <http://www.feat.biochem.du.edu>.
21. Cadle, S.H., Gorse, R.A., Belian, T.C., Lawson D.R. 1998. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 48, 174.
22. Cadle, S.H., Gorse, R.A., Belian, T.C., Lawson D.R. 1997. Real-world vehicle emission: A summary of the sixth coordinating research council on-road vehicle emissions workshop. *Journal of the Air and Waste Management Association*. 47, 426-438.



23. Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Ghertner, A., Herndon, S., Shi, Q., Jimenez, J. L., Silva, P., Williams, P., Lanni, T., Drewnick, F., Demerjian, K. L., Kolb, C. E., Worsnop, D. R. 2004. Chase studies of particulate emissions from in-use New York City vehicles. *Aerosol Sci. Technol.* 38, 555-573.
24. CARB: 2004. Procedure for determination of nitrous oxide in automotive exhaust by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, California Environmental Protection Agency, El Monnte, Ca. pp. 1-23.
25. CCDoTT. 2002. In situ engine emissions testing and comparison for a high speed ferry and competing land transit vehicle, phase I; Task 7.0. Final report. FY 2001, program element 1.16; subcontract No.DTMA91-97-H00007. Centro for Cemmercial Deployment of Transportation Technology (CCDoTT).
26. Delgado, S.J.M. 2004. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis doctoral, Universitat Jaime I. Castellon de la Palma. España. <http://www.tdx.cesca.es/TDX-0415105-125337/>
27. Doussin, J.F., Dominique, R., Patrick, C. 1999. Multiple-pass cell for very-long-path infrared spectrometry. *Applied Optics*. Vol. 38, No. 19, 4145-4150.
28. Durbin, T. D., Norbeck, J.M., Huai, T., Rhee, S.H. 2001. Investigation of Emission Rates of Ammonia and Other Toxic and Low-Level Compounds Using FTIR; Final Report for the South Coast Air Quality Management District under contract No. 99131 by the Bourns College of Engineering Center for Environmental Research and Technology:Riverside, CA 92521. pp 1-47.
29. Durbin, T.D., Pisano, J.T., Younglove, T., Sauer, C.G., Rhee, S.H., Huai, Tao., Miller, J.W., MacKay, G.I., Hochhauser, A.M., Ingham, M.C., Gorse, R.A., Beard, L.K., DiCicco, D., Thompson, N., Stradling, R.J., Rutherford, J.A., Uihlein, J.P. 2004. The effect of fuel sulfur on NH<sub>3</sub> and other emissions from 2000-2001 model year vehicles. *Atmospheric Environmental* 38, 2699-2708.
30. Durbin, T.D., Wilson, R.D., Norbeck, J.M., Wayne, J.M., Huai, T., and Rhee, S.H. 2002. Estimates of the emission rates of ammonia from light-duty vehicles using standard chassis dynamometer test cycles, *Atmospheric Environment*, 36, 1475-1482.
31. e-CFR.. 2005. Control of emissions from new and in-use highway vehicles and engines. [en línea] (Electronic Code of Federal Regulations) [Title 40: Protection of Environment. Part 86—. e-CFR Data is current as of June 21, 2007] [consultado 25-06-2007]: Disponible en:



<http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=f4b4717ea25bceeb9931bbd76e59aa78&rgn=div5&view=text&node=40:17.0.1.1.1&idno=40>

32. EPA. 1998. Evaluation of a Toyota Prius Hybrid System (THS), United States Environmental Protection Agency (USEPA), Ann Arbor, MI 48105, 1-63.
33. EPA. 1998a. Method 320. 1998. Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, in Federal Register, Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 63, Appendix A to Part 63-Test Methods, (March 24, 1998), 14219-14228.
34. EPA. 1999. Óxidos de nitrógeno (NOx), ¿Porqué y cómo se controlan?. EPA-456-F-00-002., (Noviembre de 1999), 1-53.
35. Finlayson-Pitts, B.J., Pitt, J.N. 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications. Academic Press., pp.34
36. Garibaldi, A. 2007. Conceptos Mécanicos Básicos. [11 pag.] [en línea] [Consultado 06-09-2007] Disponible en:  
<http://www.autotecnica.tv.com.ar/ParaPublicar/ArticulosTecnicosII/ArticulosTecnicosII.html>
37. Garza, G. 1996. Uncontrolled Air Pollution in Mexico City. Cities, 13(5), 315-328.
38. Gautam, D., Thompson, G.J., Karder, D.K., Clark, N.N., Shade, B.C., Riddle, W.C., Lyons, D.W. 2001. Measurement of In-Use, On-Board Emissions from Heavy-Duty Diesel Vehicles: Mobile Emissions Measurement System. Dept. of Mechanical and Aerospace Engrg., West Virginia University. SAE Paper No. 2001-01-3643
39. Giraldo, L. A., Behrentz, E. 2006. estimación del inventario de emisiones de fuentes móviles para la ciudad de Bogotá e identificación de variables pertinentes. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia. 1-16
40. Glover, E.L., Clemmens W.B. 1991. "Identifying excess emitters with a remote sensing device: A preliminary analysis," Soc. Automotive Eng., no. 911672.
41. González-Oropeza, R. 2005. Los ciclos de manejo, una herramienta útil si es dinámica para evaluar el consumo de combustible y las emisiones contaminantes del auto transporte. Ingeniería Investigación y Tecnología., VI. 3. 147-162 (artículo arbitrado).
42. González-Oropeza, R., Galván-Zacarías, A. 2003. Desarrollo de ciclos de manejo característicos de la Ciudad de México. Memorias del IX Congreso Anual Investigación y Desarrollo Tecnológico en Ingeniería Macánica, SOMIM, México., 535-544.



43. Grutter, M., Flores, E., Basaldud, R., Ruiz-Suárez, L. G. 2003. Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City, *Atmospheric and Oceanic Optics*, 16, No. 3, 232-236.
44. Grutter, M. 2003a. Multi-Gas analysis of ambient air using FTIR spectroscopy over Mexico City, *Atmósfera*, 16, 1-13.
45. Guenther, P. L., Stedman, D. H. Bishop, G. A., Beaton, S. P., Bean, J. H., Quine R. W. 1995. A hydrocarbon detector for the remote sensing of vehicle exhaust emissions. *Rev. Sci. Instrum.*, 66, 4, 3024-3029.
46. Haaland, D.M. 1992. *Computer-Enhanced Analytical Spectroscopy vol 3* (New York: Plenum).
47. Haack, P.L., LaCourse, L.D., Korniski, J.T. 1986. Comparison of Fourier Transform Infrared Spectrometry and 2,4-dinitrophenylhydrazine impinger techniques for the measurement of formaldehyde in vehicle exhaust, *Analytical Chemistry*, 58, 1, 68-72.
48. Heeb, N. V. F., Brühlmann, A.M., Lüscher, S., Saxer, R. T., Ch.Hug, P. 2004. Presented at 13th Int. scientific symposium on transport and air pollution, September 13-15 Boulder, CO, USA, 149-156, 2004.
49. Heywood, J. B., 1988. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill: New York.
50. Huai, T., Durbin, T.D., Rhee, S.H., Norbeck, J.M. 2003. Investigation of emissions rates of ammonia, nitrous oxide and other exhaust compounds from alternative fuel vehicles using a chassis dynamometer. *International Journal of Automotive Technology*, Vol.4, No.1, pp. 9-19.
51. IMACC. 2000. *Procedures for FTIR alignment and operation*. Industrial monitor and control corporation (IMACC). Round Rock 78664. Texas. USA.
52. IPCC. 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T.,Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K.Maskell, and C.A. Johnson (eds.)], pp. 881, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
53. Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., Worsnop, D. R. 2000. Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 49-70.
54. Jazcilevich A.D. 2007. Evaluación de medidas de control y reducción de los efectos de la contaminación fotoquímica en la región central de la República Mexicana.



- Informe del Proyecto: CONACYT SEMARNAT C01-082277 A1. Fondo sectorial de Investigación Ambiental. Centro de Ciencias de la Atmósfera. UNAM. México.
55. Jean, D. Ken, M. and Tim, M. 1993. The effect of gasoline composition on vehicle tailpipe emissions at low ambient temperature. Sell Canada Ltd. SAE paper No. 932669.
  56. Jiang, M., Marr, L. C., Dunlea, E. J., Herndon, S. C., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Knighton W. B., Rogers T. M, Zavala M., Molina, L. T., Molina, M. J. 2005. Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3377-3387.
  57. Jiménez, J. L., McManus, J. B., Shorter, J. H., Nelson, D. D., Zahniser, M. S., Koplow, M., McRae, G. J., Kolb, C. E. 2000. Cross road and mobile tunable infrared laser measurements of nitrous oxide emissions from motor vehicles, *Chemosphere - Global Change Science*, 2, 397-412.
  58. Kawarabayashi, S., Yamagishi, Y. 1990. Measurement of vehicle emissions with Fourier Transform Infrared (FTIR) Method. International symposium COMODIA 90: 365-369.
  59. Kittelson, D., Johnson, J., Watts, W., Wei, Q., Drayton, M., Paulsen, D. 2000. Diesel Aerosol Sampling in the Atmosphere. SAE Technical Paper Series; 2000-01-2212.
  60. Klingenberg, H. 1996. Automotive Exhaust Emissions Testing. Measurement of regulated and unregulated exhaust gas components, exhaust emission tests. Editorial Springer.
  61. Knapp, K.T. 1992. "Dynamometer Testing of On-Road Vehicles from the Los Angeles in-use Emissions Study," Presented at A&WMA International Specialty Conference on PM10 Standards and Non-traditional Source Controls, Phoenix.
  62. Kolb, E. C H., Herndon, C.S., McManus, J.B., Shorter, J.H., Zahniser, M.S., Nelson, D.D., Jayne, J.T., Canagaratna, M. R., Worsnop, D.R. 2004. Mobile Laboratory with Rapid Response Instruments for Real-Time Measurements of Urban and Regional Trace Gas and Particulate Distributions and Emission Source Characteristics. *Environ. Sci. Technol.* 38, No.21, 5694-5703.
  63. LaCosse, J. P. (2000). "Introduction to Engine Emission Measurements Using FTIR Spectroscopy (EPA Method 320)". Gas Machinery Conference 2000. Durham, NC 27704: 16



64. Lomelí R. M. G., Tamayo O. R. 2007. Contaminación atmosférica UNAM-CCH. [3 pag.] [en línea] [Consultado 3-09-2007]: México. Disponible en: <http://www.sagan-gea.org/hojared/CAtm.html>
65. Mage, D., Ozolins, G., Peterson, P., Webster, A., Orthofer, R., Vandeweerd, V., Gwynne, M. 1996. Urban Air pollution in megacities of the world. *Atmospheric Environment*, 30(5), 681-686.
66. Manahan, S.E. 1994. *Environmental Chemistry*. CRC Press, Inc., Florida, USA.
67. Marcano, J. E. 2007. Los contaminantes atmosféricos. [1 pag.] [en línea] [consultado 27-06-2007]: Disponible en: <http://www.jmarcano.com/recursos/contamin/catmosf2.html>
68. McManus, J. B., Nelson, D. D., Shorter J. H., Zahniser, M. S. 2002. Quantum Cascade Lasers for Open- and Closed-Path Measurement of Atmospheric Trace Gases. In *Diode Lasers and Applications in Atmospheric Sensing*, SPIE Proceedings; Vol.4817, pp 22-33.
69. Mejía, I. C., Martínez, A. H., Fuentes, G.A. 2007. Effect of low-sulfur fuels upon NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O emisión during operation of commercial three-way catalytic converters. *Topics in catalysis*. DOI: 10.1007/s11244-007-0210-2, in press.
70. Molina, L.T., Molina, M.J. 2002. *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*; Molina, L.T., Molina, M.J., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.
71. Molina, L.T., Molina, M.J. 2004. Megacities and Atmospheric Pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association. Critical Review*, 54, 644-680.
72. Morente, J.A.Ch. 2007. *Técnicas experimentales básicas. Primer curso de física*. Departamento de física aplicada. Universidad de Granada. [39 pág.][en línea] [Consultado 27-06-2007]: Disponible en: <http://www.ugr.es/~andyk/Docencia/TEB/Tema4.pdf>
73. Moosmüller, H., Arnott, W. P., Rogers, C. F., Bowen, J. L., Gillies, J. A., Pierson, W. R., Collins, J. F., Durbin, T. D., Norbeck, J. M. 2001. Time resolved characterization of diesel particulate emissions. 1. Instruments for particle mass measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 781-787.
74. Moya, M., Grutter, M., Baéz, A. 2004. Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City, *Atmospheric Environment*, 38, 5651-5661.



75. Nelson, D. D., Shorter, J. H., McManus, J. B., Zahniser, M. S. 2002. Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer. *Applied Physics B: Lasers and Optics Appl. Phys. B.*, 75, 343-350.
76. Nelson, D. D., Zahniser, M. S., McManus, J. B., Kolb, C.E., Jiménez, J.L. 1998. A tunable diode laser system for the remote sensing of on-road vehicle emissions. *Applied Physics. B. Lasers and Optics*, 67, 433-441.
77. Nelson, G.O. 1992. *Gas Mixtures Preparation and Control*. Miller Nelson Research Inc. Monterey, California. Lewis Publishers.
78. Nicolet. 2000. *OMNIC User's Guide*. Version 5.2a; Nicolet Instrument Corporation.
79. NIOSH. 2000. Method 3800; Organic and inorganic gases by FTIR spectroscopy, in *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*, 1-47.
80. NMX-AA-11-1993-SCFI. Método de prueba para la evaluación de emisiones de gases del escape de los vehículos automotores nuevos en planta que usan gasolina como combustible. Dirección General de Normas. México. Diciembre, 1993
81. NMX-CH-140-IMNC-2002. Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones (Cancela a la NMX-CH-140-1996-IMNC). Secretaría de Economía. Dirección General de Normas. México. Febrero 17, 2003
82. NOM-047-ECOL-1999. Que establece las características del equipo y el procedimiento de medición para la verificación de los límites de emisión de contaminantes, provenientes de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos. NORMA Oficial Mexicana. Semarnap. México. Mayo 10 de 2000.
83. NOM-037-SEMARNAT-1993. Que establece los métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de nitrógeno en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición. Norma Oficial Mexicana. Semarnat. México. Ratificada en el Diario Oficial de la Federación el 23 de Abril de 2003.
84. NREL. 2001. Benchmarking of OEM Hybrid Electric Vehicles at NREL, pp. 1-104, Center for Transportation Technologies and Systems. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA.
85. NREL. 2007. Chasis dynamometer. [1 pág.][en línea][Consultado 20-06-2007]: Disponible en: [http://www.avt.nrel.gov/emis\\_tour/dynam.html](http://www.avt.nrel.gov/emis_tour/dynam.html)



86. Ordoñez, A.J.A. 2005. Medidores de flujo (fluxómetros) mecánica de fluidos e hidráulica de tuberías. [13 pág.] [en línea] [Consultado 27-06-2007]: Disponible en: <http://www.monografias.com/trabajos31/medidores-flujo/medidores-flujo.shtml>
87. Owen, E., Pankhurst, R.C. 1966. The measurement of air flow, 4th ed. Elmsford, NY: Pergamon Publishing Co.
88. Powell, C.H., Hosey, A.D. Eds. 1965. The Industrial Environment - Its Evaluation and Control Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office.
89. PUCCL. 2001. Las propiedades medias de la atmósfera y sus componentes. [2 pag.] [en línea] [Consultado 3-09-2007], Pontificia Universidad Católica de Chile (PUCCL), Chile: Disponible en :  
[http://www.puc.cl/sw\\_educ/contam/frcontam.htm](http://www.puc.cl/sw_educ/contam/frcontam.htm)
90. Radian International y Eastern Research Group. 2003. Manuales del Programa de Inventario de Emisiones de México; elaborado para: La Asociación de Gobernadores del Oeste, Denver Colorado y para el Comité Asesor Binacional; preparados por Radian International y Eastern Research Group; elaborados en el periodo de 1996 al 2003.
91. Radian International. 1997. Fundamentos de inventarios de emisiones. Manuales del Programa de Inventarios de Emisiones de México: Volumen II. Asociación de Gobernadores del Oeste y Comité Asesor Binacional. 0389. Old Placerville Road Sacramento, CA 95827. Diciembre de 1997.
92. Radian International. 1996. Técnicas Básicas de estimación de emisiones: Volumen III. Asociación de Gobernadores del Oeste y Comité Asesor Binacional. 0389. Old Placerville Road Sacramento, CA 95827. Mayo de 1996.
93. Reinhard, B. 1992. Remote sensing by Fourier Transform Spectrometry. New York, John Wiley & Sons, Inc.
94. Rincón, P. 2001. Instrumentación del Dinamómetro de Chasis del Laboratorio de Control de Emisiones de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería. UNAM.
95. Rothman, L.S., Jacquemart, D., Barbe, A., Chris Benner, D., Birk, M., Brown, L.R., Carleer, M.R., Chackerian, Jr., C., Chance, K., Coudert, L.H., Dana, V., Devi, V.M., Flaud, J.-M., Gamache, R.R., Goldman, A., Hartmann, J.-M., Jucks, K.W., Maki, A.G., Mandin, J.-Y., Massie, S.T., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C.P., Smith, M.A.H., Tennyson, J., Tolchenov, R.N., Toth, R.A., Vander Auwera, J., Varanasi, P.,





- Wagner, G. 2005. The HITRAN 2004 molecular spectroscopy database, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 96, 139-204.
96. SADS. 2007. Laboratorio de emisiones vehiculares. Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. Argentina [en línea] [consultado 02-01-2007]. Disponible en:  
[http://www2.medioambiente.gov.ar/contaminacion/aire/laboratorio\\_emisiones/default.htm](http://www2.medioambiente.gov.ar/contaminacion/aire/laboratorio_emisiones/default.htm)
97. Santiago, C.L., Rincón, G.P.I. 2000. Instrumentation of the Dynamometer of the Emission Control Laboratory at the Engineering School of the National Autonomous University of Mexico. *Instrumentation and Development*. vol. 4 Nr. 5.
98. Schifter, I., Díaz, L., Avalos, S., Vera, M., Mejia, I., Reyes, F., López-Salinas, E. 2004. Trends of exhaust emissions from gasoline motor vehicles in the metropolitan area of Mexico City. *Int. J. Environment and Pollution*, Vol. 21, No. 2, pp. 166-174.
99. Schifter, I., Diaz, L., Duran, J., Guzman, B., Chavez, O., Lopez-Salinas, E., 2003. Remote sensing study of emissions from motor vehicles in the metropolitan area of Mexico City. *Environmental Science and Technology*, 37, 395-401.
100. Schuetzle, D., Siegl, O. W., Jensen, E. T., Dearth, A. M., Kaiser, E. W., Gorse, R., Kreucher, Walter., Kulik, E. 1994. The Relationship between Gasoline Composition and Vehicle Hydrocarbon Emissions: A Review of Current Studies and Future Research Needs. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 102, Supplement 4: Risk Assessment of Urban Air: Emissions, Exposure, Risk Identification, and Risk Quantitation (Oct., 1994), pp. 3-12
101. Schuetzle, D. 1983. Sampling of Vehicle Emissions for Chemical Analysis and Biological Testing. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 47, Jan., 1983, pp. 65-80
102. Schwartz, J. 1995. An Analysis of the USEPA's 50-Percent Discount for Decentralized I/M Programs, Draft report to the California Inspection and Maintenance Review Committee, Feb. 1995.
103. SEMARNAT. 2007. Ley general del equilibrio ecológico y la protección al ambiente artículo 3°, fracción XIV. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales Diario Oficial de la Federación 28 de enero de 1998. Última reforma publicada DOF 12-02-2007.
104. SEMTECH-EFM. 2004. Sensors' Emissions Measurement Technology. Catalogo del fabricante <http://www.sensors-inc.com/semtechg.htm>



105. SENER-SCFI. 2005. Proyecto de Norma Oficial Mexicana. PROY-NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental., Diario Oficial de la Federación -D. O. F.-, 20 de septiembre de 2005.
106. Shi, Q., Davidovits, P., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Kolb, C. E. 1999. Uptake of Gas-Phase Ammonia. 1. Uptake by Aqueous Surfaces as a Function of pH, *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 103, No. 44, 8812-8823.
107. Shorter, J. H., McManus, J. B., Kolb, C. E., Allwine, E. J., O'Neill, S. M., Lamb, B. K., Scheuer, E., Crill, P. M., Talbot, R. W., Ferreira, J., Jr., McRae, G. J. 1998. Recent Measurements of Urban Metabolism and Trace Gas Respiration, *American Meteorological Society Proceedings, Second Urban Environment Symposium*, Albuquerque, NM. 49-52.
108. Shorter, J. H., McManus, J. B., Kolb, C. E., Lamb, B. K., O'Neill, S. M., Allwine, E. J., Talbot, R. W., Scheuer, E., Crill, P. M., Ferreira, J., Jr., McRae, G. J. 2000. Understanding the Influence of Local and Regional Sources on the Temporal and Spatial Variability of Pollutants in Urban Environments, *American Meteorological Society Proceedings, Third Symposium on the Urban Environment*. 90-91.
109. Shorter, J. H., Herndon, S. C., Zahniser, M. S., Nelson, D. D., Jayne, J. J., Kolb, C. E. 2001. Characterization of heavy-duty vehicle exhaust in dense urban environments, *Proceedings of the 10th International Symposium Transport and Air Pollution*, Boulder, Colorado. 33-40.
110. SIMAT. 2000. Dióxido de Azufre (SO<sub>2</sub>). Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT). [1 pag.] [en línea] [consultado 18-07-2007]: Disponible en: <http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnso2.htm>
111. SMA-GDF. 2002. Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México, Secretaría del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal, México.
112. SMA-GDF. 2004. Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México, Secretaría del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal, México.
113. Streit, G. E., Guzman, F.L-F. 1996. Mexico City air quality: Progress of an international collaborative project to define air quality management options. *Atmospheric Environment*, Vol. 30, No. 5. 723-733.
114. Summer, P.D., Mark,C.A., James W.B. 2001. *Fourier transform spectrometry*. London, Academic Press.
115. Taylor, K.C. 1993. Nitric oxide Catalysis in automotive exhaust systems. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35(4) 457-481.



116. UC3M. 2001. Principios básicos de la espectrometría infrarroja por transformada de Fourier. Laboratorio de teledetección y sensores infrarrojos. Universidad Carlos III de Madrid. [en línea] [Consultado 25-06-2007]: Disponible en <http://bacterio.uc3m.es/investigacion/sensores/temas/ftir/interfer.html>
117. Uruchurtu, G. 2006. Aire limpio, ¿Un milagro? ¿Cómo ves? Revista de Divulgación de la Ciencia de la Universidad Nacional Autónoma de México. ISSN 1870-3186. Año 8, No. 91.
118. VDI. 2000. Remote sensing - Atmospheric measurements near ground with FTIR spectroscopy - Measurement of gaseous emissions and immissions - Fundamentals, VDI 4211 Düsseldorf, Germany, pp. 76.
119. Vogt, R., Scheer, V., Casati, R., Benter, T. 2003. On-Road measurement of particle emission in the exhaust plume of a Diesel passenger car. Environ. Sci. Technol. 37, 4070-4076.
120. Waggoner, A. P., Weiss, R. E., Ahlquist, N. C., Covert, D. S., Will, S., Charlson, R. J. 1981. Optical characteristics of atmospheric aerosols, Atmos. Environ., 15, 1891-1909.
121. Warner-Selph, M.A. y De Vita J. 1989. Measurement of toxic exhaust emissions from gasoline-powered light-duty vehicles. Southwest Research Institute, San Antonio texas, CARB El monte CA.
122. Williams, R. 1995. Spectroscopy and the Fourier transform. An interactive tutorial ISBN 1-56081-576-0 VCH Publishers, Inc.
123. White, J.U., (1942): Long optical paths of large aperture. J Opt. Soc. Am., 32, 285-288.
124. Xie, S., Bluett, J.G., Fisher, G.W., Kuschel, G.I., Stedman, D.H. 2005. On-Road Remote Sensing of Vehicle Exhaust Emissions in Auckland, New Zealand. Clean Air and Environmental Quality Volume 39 No.4. 37-42.
125. Zavala, M., Herndon, S. C., Slott, R. S., Dunlea, E. J., Marr, L. C., Shorter, J. H., Zahniser, M., Knighton, W. B., Rogers, T. M., Kolb, C. E., Molina, L. T. Molina M. J. 2006. Characterization of on-road vehicle emissions in the Mexico City Metropolitan Area using a mobile laboratory in chase and fleet average measurement modes during the MCMA-2003 field campaign. Atmos. Chem. Phys., 6, 5129-5142 [www.atmos-chem-phys.net/6/5129/2006](http://www.atmos-chem-phys.net/6/5129/2006)



126. Zahniser, M. S., Nelson, D. D., McManus, J. B., Keabian, P. L. 1995. Measurement of trace gas fluxes using tunable diode-laser spectroscopy. *Philos. Trans. R. Soc. London A.* 351, 371-382.
127. Zhang, Y., Stedman, D. H., Bishop, G. A., Beaton, S. P., Guenther P. L. y McVey, I.F. 1996. Enhancement of Remote Sensing for Mobile Source Nitric Oxide. *Journal of the Air and Waste Management Association.* Vol. 46. ISSUE. 1. 25-29.



## Acrónimos y simbología

<b>A</b>	Amperio
Ai	Absorbancia del compuesto i
<b>A/F</b>	Relación Aire Combustible
<b>AMS</b>	Espectrómetro de Masas en Aerosoles
AMCM	Área Metropolitana de la Ciudad de México
<b>ARI</b>	Aerodyne Research Inc
<b>BC</b>	carbón negro -hollín-
<b>CARB</b>	California Air Resources Board (Consejo de Recursos del Aire de California)
CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera
CENAM	Centro Nacional de Metrología
CH <sub>4</sub>	metano
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	etano
<b>CLA</b>	analizador por quimiluminiscencia
<b>CLD</b>	detector por quimiluminiscencia
<b>CLS</b>	Regresión numérica clásica de mínimos cuadrados
<b>COHb</b>	carboxihemoglobina
COT	compuestos orgánicos totales
<b>CO</b>	monóxido de carbono
<b>CO<sub>2</sub></b>	dióxido de carbono
<b>Cold CO</b>	Ciclo de Manejo FTP-75 en una celda a 20 °F (The US06 SFTP)
COV's	Compuestos orgánicos volátiles
<b>CVS</b>	Sistema de toma de muestra a volumen constante
<b>DOAS</b>	Espectroscopia por absorción diferencial óptica
<b>EEA</b>	Agencia Ambiental Europea
EM	Energía electromagnética
<b>EUA</b>	Estados Unidos de América
<b>°F</b>	grados Fahrenheit
<b>FEAT</b>	Prueba de Eficiencia de Combustible en el Automóvil

Nota: Los acrónimos que aparecen con letras remarcadas en color negro, mantienen sus siglas en el idioma inglés.



## Acrónimos y simbología

<b>FID</b>	Detector de llama ionizante
<b>FTIR</b>	Transformadas de Fourier en el Infrarrojo
<b>FTP</b>	Procedimiento Federal de Pruebas
<b>FTP-75</b>	Procedimiento Federal de Pruebas de 1975
<b>GC</b>	Cromatografía de gases
<b>GLC</b>	Cromatografía de gases en fase estacionaria líquida
<b>GSC</b>	Cromatografía de gases en fase estacionaria sólida
<b>GDF-SMA</b>	Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal
<b>GDF</b>	Gobierno del Distrito Federal
<b>g/km</b>	gramo por kilómetro recorrido
<b>g/m</b>	gramos por metro
<b>g/l</b>	gramos por litro de combustible
<b>h</b>	hora
<b>HAPs</b>	contaminantes peligrosos del aire (Hazardous Air Pollutant)
<b>Hb</b>	Hemoglobina de la sangre
<b>HC</b>	hidrocarburo
<b>HC's</b>	hidrocarburos
<b>HC<sub>totales</sub></b>	Hidrocarburos totales
<b>H<sub>2</sub>CO</b>	formaldehído
<b>HONO</b>	ácido nitroso
<b>HNO<sub>3</sub></b>	ácido nítrico
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	ácido sulfúrico
<b>hrs</b>	horas
<b>HWFET</b>	Ciclo de Manejo para Estimar la Economía de Combustible en Autopista
<b>IM-240</b>	Ciclo de Manejo para Inspección y Mantenimiento
<b>km</b>	kilómetro
<b>l</b>	litro
<b>MCTD</b>	Detector Mercurio Cadmio Telurio - HgCdTe -

Nota: Los acrónimos que aparecen con letras remarcadas en color negro, mantienen sus siglas en el idioma inglés.



## Acrónimos y simbología

msnm	metros sobre el nivel del mar
<b>MIT</b>	Instituto Tecnológico de Massachussets
<b>mph</b>	millas por hora
<b>NDIR</b>	infrarrojo no dispersivo
<b>NDUV</b>	ultravioleta no dispersivo
<b>NEMA</b>	Asociación Nacional de Fabricantes Eléctricos, (National Electrical Manufacturers Association).
NH <sub>3</sub>	amoníaco
nm	nanometro
<b>NO</b>	monóxido de nitrógeno (óxido nítrico)
<b>NO<sub>2</sub></b>	bióxido de nitrógeno
NO <sub>x</sub>	óxidos de nitrógeno
N <sub>2</sub> O	óxido nitroso
<b>NREL</b>	National Renewable Energy Laboratory
O <sub>3</sub>	ozono
ORL	otorrinolaringológicas
Pa	Pascal
<b>PAU</b>	Unidad de Absorción de Potencia
pca	pulgadas en columna de agua
<b>PAHs</b>	hidrocarburos aromáticos policíclicos (polycyclic aromatic hydrocarbons)
Pb	plomo
PICCA	Programa Integral para el Control de la Contaminación Atmosférica
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	Partículas de diámetro aerodinámico igual o menor a 2.5 micrómetros
<b>PM<sub>10</sub></b>	Partículas de diámetro aerodinámico igual o menor a 10 micrómetros
ppb	partes por billón
ppm	partes por millón
ProAire	Programa para Mejorar la Calidad del Aire en la ZMVM
<b>PTR-MS</b>	Espectrómetro de Masas - Transferencia de Protones por Reacción

Nota: Los acrónimos que aparecen con letras remarcadas en color negro, mantienen sus siglas en el idioma inglés.





**Acrónimos y simbología**

SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
<b>SFTP</b>	Procedimiento Federal de Pruebas (Supplemental Federal Test Procedure)
SO <sub>2</sub>	bióxido de azufre
<b>SUNY Albany</b>	Universidad Estatal de New York en Albany
Ti	Transmitancia del compuesto i
<b>TDLAS</b>	Espectrometro de Absorción Láser de Diodos Sincronisables
<b>THC</b>	hidrocarburos totales
<b>TWC</b>	convertidor catalítico de tres vías
<b>UCLA</b>	Universidad de los Ángeles California
<b>UDDS</b>	Agenda de Manejo Urbano
<b>UNH</b>	Universidad New Hampshire
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
<b>USA</b>	Estados Unidos de América
<b>US06</b>	Ciclo de manejo para certificación de emisiones en los EUA
<b>USEPA</b>	Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de Norteamérica
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>WSU</b>	Universidad Estatal de Washington
ZMCM	Zona Metropolitana de la Ciudad de México
µm	micrómetros
λ	Longitud de onda
v	Frecuencia
$\tilde{\nu}$	Número de onda
c	Velocidad de la luz

Nota: Los acrónimos que aparecen con letras remarcadas en color negro, mantienen sus siglas en el idioma inglés.





## Índice de Figuras

		Página
Figura 1.	Se muestra un diagrama esquemático propiedad de la Universidad de Denver para la “Prueba de Eficiencia de Combustible en el Automóvil” (FEAT). U.S. Patent No. 5210702. (Bishop y Stedman 1990, 1995).	40
Figura 2.	Comparación del % de emisiones de CO obtenidas con FEAT y convertida a emisión en gramos/milla contra emisiones de CO en gramos/milla obtenidas mediante el IM240. El tamaño de la flotilla vehicular se muestra junto a cada símbolo (Bishop y Stedman, 1995).	42
Figura 3.	Promedio por quintil de las emisiones de HC obtenidas mediante FEAT y comparadas contra emisiones de HC obtenidas mediante FTP. Se utilizó una flotilla de 554 vehículos en California (Schwartz, 1995). La $r^2$ para la regresión es de 0.999.	43
Figura 4.	Elementos básicos de un dinamómetro (Rincón, 2001).	44
Figura 5.	Dinamómetro en funcionamiento. Nótese la deformación de la celda de carga (Rincón, 2001)	46
Figura 6.	Simulación del trazado de ruta en el monitor, velocidad contra tiempo.	50
Figura 7.	Representación gráfica del ciclo de manejo FTP-75 (NREL, 2007).	51
Figura 8.	Representación gráfica del ciclo de manejo IM-240 (NREL, 2007).	52
Figura 9.	Representación gráfica del ciclo de manejo HWFET (NREL, 2007).	53
Figura 10.	Representación gráfica del ciclo de manejo US06 (NREL, 2007).	53
Figura 11.	Esquema para el sistema de toma de muestra a volumen constante (CVS) y el análisis de emisiones provenientes del escape de vehículos automotores considerando un ciclo de manejo en un laboratorio de emisiones que cuenta con equipo convencional (Klingenberg, 1996).	59
Figura 12.	Esquema de un analizador por quimiluminiscencia para NO <sub>x</sub> (Klingenberg, 1996).	61
Figura 13.	Esquema de un analizador de CO y CO <sub>2</sub> , utilizando el método de detección mediante el infrarrojo no dispersivo (NDIR) (Klingenberg, 1996).	62



	Página	
Figura 14.	Diagrama del principio de operación de un detector de ionización de flama operando a presión negativa (Klingenberg, 1996).	65
Figura 15.	Cromatografía de Gases Multidimensional para determinar "hidrocarburos Individuales" (Klingenberg, 1996).	68
Figura 16.	Diagrama de un Sistema de Espectrometría de Masas (Klingenberg, 1996).	69
Figura 17.	El espectro electromagnético (La Cosse, 2000).	71
Figura 18.	Diagrama de un espectrómetro simple (LaCosse, 200).	73
Figura 19.	Espectros del monóxido de carbono y del metano.	74
Figura 20.	Diagrama de un espectrómetro por transformadas de Fourier (Klingenberg, 1996).	76
Figura 21.	Gráfica de distribución de la densidad de la intensidad espectral del haz infrarrojo que emerge del espectrómetro FTIR en relación a la trayectoria del espejo con y sin absorción.	79
Figura 22.	Un interferograma obtenido de una fuente de IR.	83
Figura 23.	Diferentes funciones de apodización y sus correspondientes transformadas de Fourier (UC3M, 2001).	87
Figura 24.	Un espectro IR obtenido de las emisiones de un vehículo Toyota Prius 2002 como comúnmente se registró durante los experimentos realizados en este trabajo de investigación.	89
Figura 25.	Esquema del espectrómetro FTIR utilizado para realizar el presente proyecto de investigación (Grutter, 2003a). Se presentan fotografías como apoyo para conceptualizar el sistema, (a) Unidad base que contiene al interferómetro, (b) La celda White y (c) Ambos componentes acoplados (IMACC, 2000).	102
Figura 26.	Vista del interior de la celda clásica del tipo White con una configuración para 8 pasos. Los puntos B y C corresponden a los centros de la curvatura para cada uno de los espejos objetivo. Los puntos de foco sobre el espejo de campo se identifican a lo largo de la trayectoria óptica con los números 1, 2, y 3. El foco a la entrada y salida de la celda se indican con los puntos A y D respectivamente (White, 1942).	104



---

	Página
Figura 27. Patrón típico de las imágenes en el espejo del campo. Es importante observar que siempre se presenta una imagen más en el renglón inferior que en el superior. El caso que se muestra es para 16 pasos del haz de luz al interior de la celda (IMACC, 2000).	105
Figura 28. Esquema de un medidor de flujo tipo Venturi (Morente, 2007).	108
Figura 29. Anemómetro de hilo caliente y circuito con el puente de Wheatstone para la realimentación (Morente, 2007).	109
Figura 30. Esquema del tubo Pitot estándar (Powell y Hosey, 1965).	112
Figura 31. Diseño del sistema para medir el flujo de emisiones en el escape de vehículos automotores construido durante el presente proyecto de tesis.	114
Figura 32. Comunicación e intensidad “throughput” de la celda óptica (Adachi, 2000).	122
Figura 33. Interacción de parámetros que afectan al tiempo de respuesta del sistema (Adachi, 2000).	123
Figura 34. Espectros para el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) y N <sub>2</sub> O, a alta (0.25 cm <sup>-1</sup> ) y baja (2.0 cm <sup>-1</sup> ) resolución (Adachi, 2000).	124
Figura 35. Parámetros que afectan el límite mínimo de detección (Adachi, 2000).	125
Figura 36. Sistema de pretratamiento de la muestra de gas extraída del tubo de escape.	135
Figura 37. Esquema del método propuesto para la medición de emisiones vehiculares mediante la técnica de extracción - FTIR.	137
Figura 38. Calibración del tubo Pitot vs. Un anemómetro de hilo caliente, utilizando el sensor de presión diferencial en el intervalo de 0 a 0.25 pca.	147
Figura 39. Comportamiento del flujo medido por el sistema de medición desarrollado con respecto a las RPM del motor y velocidad del auto. Ciclo Centro (CE) Ciudad de México, Secuencia 1 -Caliente-, Toyota Pruis 2002.	149
Figura 40. Espectros de referencia para cada uno de los compuestos utilizados durante el análisis de emisiones por el escape de un vehículo mediante la técnica Extracción-FTIR.	150





	Página
Figura 41.	Ruido en función de la resolución espectral. Datos obtenidos en la ventana espectral de 2460 a 2440 $\text{cm}^{-1}$ y una velocidad constante del espejo (1.9 m/s). 151
Figura 42.	Ruido espectral expresado como la raíz cuadrada de la media (RMS) en la región de 2400-2500 $\text{cm}^{-1}$ en función del tiempo de adquisición para resoluciones de 1.0 y 0.5 $\text{cm}^{-1}$ . 152
Figura 43.	Ruido espectral contra resolución espectral, manteniendo el tiempo de adquisición constante. 153
Figura 44.	Espectro de Absorción obtenido durante las pruebas de muestreo y análisis de las emisiones por el escape de seis vehículos. 154
Figura 45.	Resultados de la concentración en ppm, de diferentes compuestos emitidos por el escape de cada uno de los seis vehículos utilizados para las pruebas preliminares realizadas en el estacionamiento del CCA de la UNAM. 156
Figura 46.	Espectro de fondo obtenido antes y después del experimento. 159
Figura 47.	Ejemplo de una secuencia con los cinco ciclos (SO-CE-NE-NO-SE) Secuencia en frío para el Toyota Prius 2002. Se muestra la concentración y emisión del $\text{CO}_2$ durante toda la secuencia. 161
Figura 48.	Ejemplo de una secuencia con los cinco ciclos (SO-CE-NE-NO-SE) Secuencia en frío para el Nissan Sentra 2002. Se muestra la concentración y emisión del $\text{CO}_2$ durante toda la secuencia. 162
Figura 49.	Series de tiempo para la secuencia con el ciclo de manejo SO. Prius Toyota 164
Figura 50.	Series de tiempo para la secuencia con el ciclo de manejo SO. Nissan Sentra. 165
Figura 51.	Concentración para el $\text{CO}_2$ en ppm y $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y valores de emisiones en g/h y g/km, durante la secuencia 3 -caliente- Ciclo Centro (CE) Ciudad de México. Para el Toyota Prius y Nissan Sentra. 166
Figura 52.	Concentración para el $\text{NH}_3$ en ppm y $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y valores de emisiones en g/h y g/km, durante la secuencia 3 -caliente- Ciclo Centro (CE) Ciudad de México. Para el Toyota Prius y Nissan Sentra. 167
Figura 53.	Comportamiento de las emisiones vehiculares provenientes del Toyota Prius (TP) y del Nissan Sentra. Las barras mayores indican el valor de la desviación estándar y el punto central representa el valor medio. 176



	Página
Figura 54. Gráficas de dispersión para el $\text{NH}_3$ , considerando el ciclo de inicio en frío, para el Toyota Prius.	190
Figura 55. Gráficas de dispersión para el $\text{NH}_3$ , considerando el ciclo de inicio en caliente, para el Toyota Prius.	191
Figura 56. Evolución de la concentración de los gases $\text{NO}$ , $\text{N}_2\text{O}$ y $\text{NH}_3$ (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), en el tubo de escape del vehículo Toyota Prius 2002, durante el ciclo de manejo 50.	196
Figura 57. Corte de un convertidor catalítico de tres vías (Bazán, 2004).	199



## Índice de Tablas

	Página
Tabla 1. Cuadro resumen de los Inventarios de Emisiones para los años 1983, 1987, 1989, 1994, 1998, 2000, 2002, y 2004. Puede verse claramente como el sector transporte es el principal contribuyente de emisiones contaminantes a la atmósfera de la ZMCM. Los datos se reportan en Toneladas/año.	28
Tabla 2. Composición típica de las emisiones por el tubo de escape en un vehículo sin convertidor catalítico (Klingenberg, 1996).	35
Tabla 3. Lista de compuestos no regulados emitidos por el escape, tomados de la lista de sustancias contaminantes elaborada por la USEPA (Klingenberg, 1996).	37
Tabla 4. Ciclos de manejo para la Ciudad de México utilizados para la evaluación de emisiones vehiculares mediante la técnica de Extracción-FTIR en el presente proyecto de investigación. Una secuencia de prueba consta de cinco ciclos en el siguiente orden: SO-CE-NE-NO-SE, designada como secuencia Ciudad de México (SCM).	55
Tabla 5. C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> Especies de hidrocarburos formados por la combustión de una mezcla de gasolina (Schuetzle <i>et al.</i> 1994).	66
Tabla 6. Determinación mediante la cromatografía de gases de los componentes de una muestra de gases provenientes del escape de un vehículo sin un tratamiento previo (Klingenberg, 1996).	67
Tabla 7. “Hidrocarburos individuales” más representativos (Definición de la EPA). Sus propiedades fisicoquímicas y sus concentraciones en las emisiones por el escape de un vehículo automotor (Klingenberg, 1996).	67
Tabla 8. Límite de detección para algunos componentes en emisiones vehiculares medidas en el tubo de escape mediante la técnica Extracción-FTIR.	98
Tabla 9. Especificaciones para las celdas ópticas tipo “White” utilizadas (IMACC, 2000).	106
Tabla 10. Regiones en el espectro IR en las que absorbe cada compuesto de interés. En la cuarta columna se indican los compuestos que generan interferencia en cada región de estudio. La importancia de estudiar cada uno de los compuestos seleccionados se indica en la quinta columna.	130



	Página
Tabla 11. Especificaciones de la certificación para los gases de prueba utilizados.	131
Tabla 12. Secuencia de manejo propuesta para realizar las pruebas preliminares a seis vehículos en el estacionamiento del CCA de la UNAM.	133
Tabla 13. Características de los vehículos utilizados y condiciones durante la prueba.	136
Tabla 14. Desarrollo experimental del proyecto de investigación.	141
Tabla 15. Estratificación o categorización de los datos experimentales para el análisis estadístico, en cada vehículo.	143
Tabla 16. Resultados del volumen medido con el sistema diseñado para medir flujo y un medidor de volumen calibrado en el CENAM.	146
Tabla 17. Resultados de la regresión lineal en pruebas de calibración.	147
Tabla 18. Corrección en el sistema diseñado para la medición de flujo.	148
Tabla 19. Descripción de la secuencia de manejo propuesta para realizar las pruebas preliminares en seis vehículos en el estacionamiento del CCA de la UNAM, en donde se busca obtener muestras de los gases de interés emitidos por el tubo de escape para su análisis mediante espectroscopía FTIR.	155
Tabla 20. Definición de parámetros para la toma y análisis de muestra.	158
Tabla 21. Estadística básica de las emisiones vehiculares por kilómetro (g/km), a dos condiciones de inicio para el TP y el NS.	172
Tabla 22. Estadística básica de las emisiones por kilómetro (g/km), para el TP y el NS, considerando diferentes condiciones de inicio y ciclos de manejo.	173
Tabla 23. Correlaciones entre emisiones del Prius N=15808 (Casewise deletion of missing data).	186
Tabla 24. Correlaciones entre emisiones del NS N=12798 (Casewise deletion of missing data)	187
Tabla 25. Correlaciones entre las emisiones del TP y del NS.	188
Tabla 26. Análisis de regresión multivariada para el TP, variable dependiente NH <sub>3</sub> .	193



	Página
Tabla 27. Análisis de regresión multivariada para el NS, variable dependiente NH <sub>3</sub> .	193
Tabla 28. Principales reacciones en el convertidor catalítico de tres vías (Mejía <i>et al.</i> , 2007).	200
Tabla 29. Otras reacciones en el catalizador de tres vías (TWC) (Mejía <i>et al.</i> , 2007).	200
Tabla 30. Resultados de las emisiones obtenidas para el Toyota Prius 2002, evaluado en un dinamómetro de chasis y corriendo los ciclos de manejo diseñados específicamente bajo las condiciones de la Ciudad de México, y la fase caliente del ciclo de manejo FTP-75 (bolsa 3). La desviación estándar de todas las pruebas consideradas se presenta entre paréntesis.	201
Tabla 31. Comparación de los resultados de las emisiones obtenidos en el presente trabajo con otros estudios.	203
Tabla 32. Cálculo de la diferencia en por ciento entre el rendimiento estequiométrico, y el valor obtenido experimentalmente.	211





ANEXO 1

Cálculo de la incertidumbre en la medición



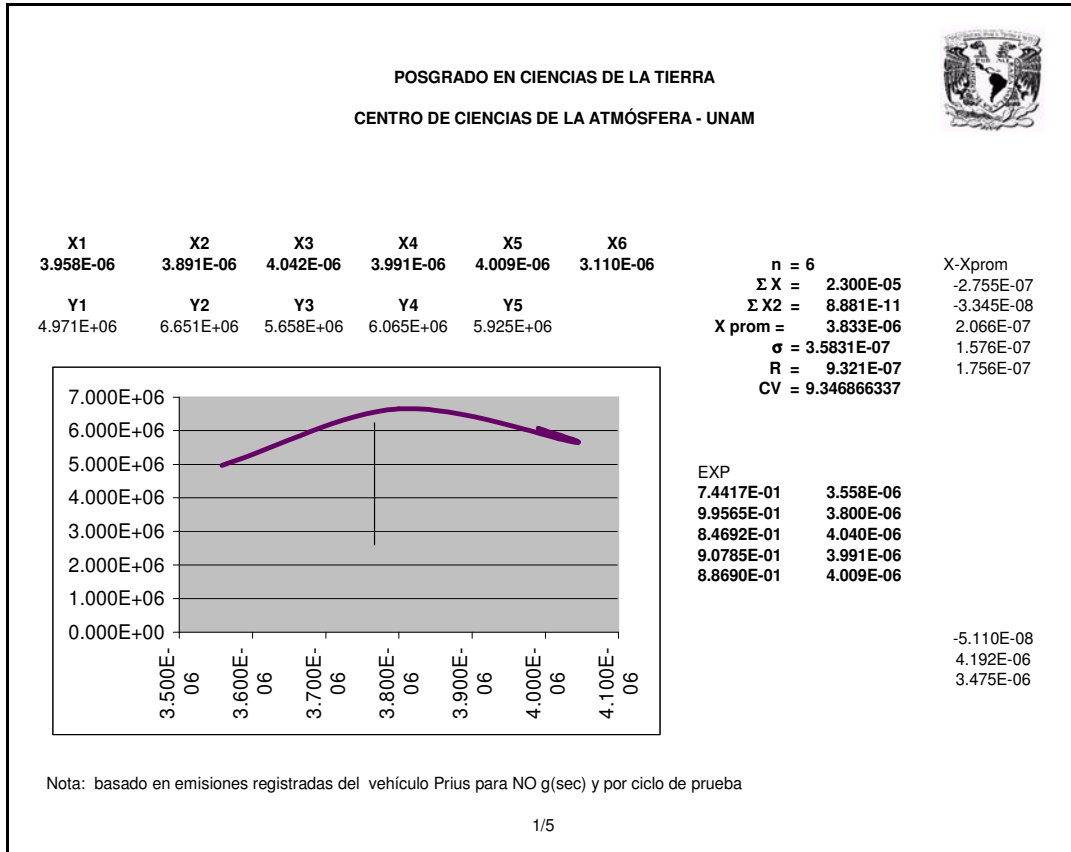
### A.1. Cálculo de la incertidumbre en la medición

En general el resultado de una medición, sólo es una aproximación o estimado del valor del mensurando y entonces es completo sólo cuando va acompañado por una declaración de la incertidumbre de ese estimado. En el presente estudio se realizó el algoritmo matemático para el cálculo de la incertidumbre en la medición con base en la Norma Mexicana NMX-CH-140-IMNC-2002 “Guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones”. Junto con el cálculo de la incertidumbre en la medición se realizó un estudio R y R tipo I. El estudio de R y R nos dice si nuestro sistema de medición es adecuado para medir nuestro proceso. Cuando un estudio de R y R arroja un resultado mayor del 30% indica que el sistema de medición es inaceptable. No necesariamente significa que el instrumento mida incorrectamente. La causa de un elevado % R y R puede radicar en el instrumento, en los operadores o en el método de medición. El estudio de R y R evalúa el sistema de medición y no sólo al instrumento de medición. Para encontrar la verdadera causa de un alto % R y R se deben analizar las gráficas del estudio como rangos, medias, corridas, puntos individuales. Estas gráficas indicarán exactamente cual es la causa del problema.

El primer paso consiste en conocer si el comportamiento de las mediciones corresponde a una distribución normal, el procedimiento de cálculo se indica en el formato 1.




Formato 1. Verificación del comportamiento normal de los datos obtenidos en la medición.



Los resultados obtenidos en el formato 1, muestran que el comportamiento de los datos de la medición corresponde a una distribución normal y por lo tanto se puede pasar al cálculo de la incertidumbre utilizando el modelo y las formulas que se indican en el formato 2.



**Formato 2.** Cálculo de la incertidumbre en la medición. Se establece por pasos el planteamiento del cálculo.

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA		
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA - UNAM		
<b>Cálculo de la incertidumbre en la medición de emisiones vehiculares por espectroscopía FTIR</b>		
PASO 1.- Identificación del mensurando		
<b>Concentración</b>		
PASO 2.- Determinar las variables de influencia		
<b>VARIABLES DE INFLUENCIA</b>	<b>TIPO</b>	
Calibración del instrumento	<b>B</b>	
Operario	<b>A</b>	
Repetibilidad del instrumento de medición	<b>A</b>	
		<b>Incertidumbre de calibración</b> U = 2%
		<small>Nota: se calibró el FTIR utilizando espectros de referencia</small>
PASO 3.- Determinar la incertidumbre estándar (Us) de cada una de las variables		
Calibración del instrumento	Uc= UE/2 =	1.00      CV <sub>1</sub> <sup>2</sup> = 62.5
Operador del equipo	σ = AV/5.15 =	0.00000      CV <sub>2</sub> <sup>2</sup> = 10.30013843
Repetibilidad del instrumento	Us = σ =	0.00001      CV <sub>3</sub> <sup>2</sup> = 0.000814907
<small>Nota: la repetibilidad está basada en el ciclo de manejo</small>		
PASO 4.- Aplicación de uno de los modelos matemáticos para obtener la incertidumbre combinada		
Utilizando el modelo Multiplicativo		
$U_c = (CV_1^2 + CV_2^2 + CV_n^2)^{1/2} = 1$		
PASO 5.- Obtención de la incertidumbre expandida		
<b>UE = K Uc =</b>	<b>2</b>	<b>%</b>
Donde:		
K = Factor de cobertura = 2		
UE = incertidumbre expandida		
Uc = incertidumbre combinada		
Us = incertidumbre estándar		
<small>Basado en la NMX-CH-140-IMNC-2002 Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones</small>		
2/5		



**Formato 3.** Formato para realizar el estudio R y R tipo I. Se obtienen los límites superior e inferior para el control de rangos y promedios en las mediciones obtenidas en cada evento.

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA									
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA									
Estudio R&R Tipo I									
Formato para el registro de Datos de la prueba de repetibilidad y reproducibilidad									
	Operador / Intento	PARTE						PROMEDIO	
		1	2	3	4	5	6		
1	A-1	3.558E-06	7.790E-06	4.042E-06	4.009E-06	4.042E-06	5.076E-06		
2	A-2	2.882E-06	3.891E-06	3.491E-06	1.757E-06	8.168E-06	4.368E-06		
3	A-3	1.757E-06	8.141E-06	8.498E-06	8.498E-06	8.168E-06	2.882E-06		
4	Rangos	9.321E-07	4.250E-06	5.006E-06	6.740E-06	4.126E-06	2.194E-06	Ra=	3.9E-06
5	Promedio	2.732E-06	6.608E-06	5.344E-06	4.755E-06	6.793E-06	4.109E-06	Xa=	5.1E-06
6	B-1	3.558E-06	7.790E-06	4.042E-06	4.009E-06	4.042E-06	8.168E-06		
7	B-2	8.498E-06	3.891E-06	3.491E-06	8.168E-06	8.168E-06	4.368E-06		
8	B-3	1.757E-06	8.141E-06	8.498E-06	8.498E-06	8.168E-06	2.882E-06		
9	Rangos	6.740E-06	4.250E-06	5.006E-06	4.489E-06	4.126E-06	5.286E-06	Rb=	5.0E-06
10	Promedio	4.604E-06	6.608E-06	5.344E-06	6.892E-06	6.793E-06	5.139E-06	Xb=	5.9E-06
11	C-1	3.558E-06	4.042E-06	5.076E-06	4.009E-06	4.042E-06	4.042E-06		
12	C-2	2.882E-06	3.891E-06	3.491E-06	1.757E-06	8.168E-06	4.368E-06		
13	C-3	5.076E-06	8.141E-06	8.498E-06	8.498E-06	5.076E-06	2.882E-06		
14	Rangos	2.194E-06	4.250E-06	5.006E-06	6.740E-06	4.126E-06	1.486E-06	Rc=	4.0E-06
15	Promedio	3.839E-06	5.358E-06	5.688E-06	4.755E-06	5.762E-06	3.764E-06	Xc=	4.9E-06
								Xabc=	5.3E-06
16									
17	((Ra= )+(Rb= )+(Rc= ))/(# de operadores= )							R=	4.3E-06
18	(Xmax-Xmin.) =X dif.							Xdif.=	1.04E-06
19	(R= )*(D4= ) = LSCR							LSCR=	1.1E-05
20	(R= )*(D3= ) = LICR							LICR =	0E+00
<p>D3= 0 hasta 7 intentos (valor obtenido de tablas)  D4= 3.27 para 2 intentos y 2.58 para 3 intentos (valor obtenido de tabla)  LSCR Límite Superior Para el Control de Rangos  LICR Límite Inferior Para el Control de Rangos</p> <p>Se utiliza el Tipo I de R&amp;R pues es el recomendable para la industria automotriz</p> <p><b>Los números resaltados en negro son datos que el usuario debe proporcionar</b></p>									



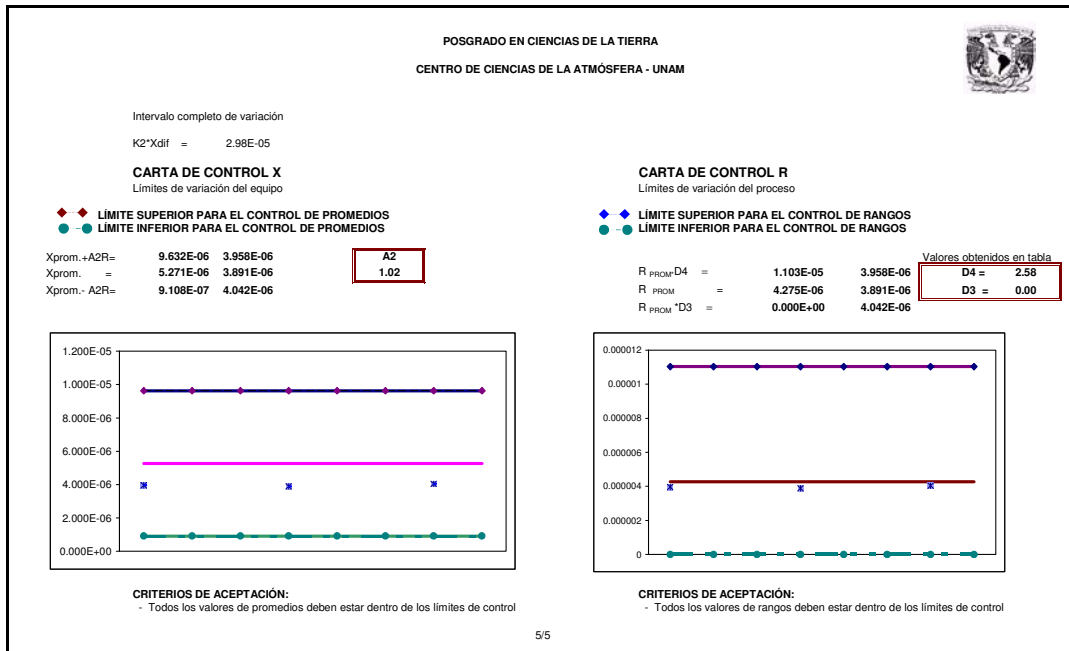
**Formato 4.** Formato para el reporte de repetibilidad y reproducibilidad tipo I. Se obtiene el reflejo de la armonización del sistema instrumento-operario expresado en porcentaje.

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA		CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA								
<b>Reporte de Repetibilidad y Reproducibilidad Tipo I</b>										
Método de prueba: Emisión vehicular		Nombre del dispositivo: Espectrómetro FTIR		Fecha: Nov 15, 2007						
Característica: Concentración				Realizado por: Faustino Martín Reyes Villegas						
<b>Análisis de unidad de medición</b>			<b>% de variación total (TV)</b>							
Repetibilidad-Variación del equipo (EV)  $EV = R \cdot K_1$ $EV = 0.0000130$ <table border="1" style="display: inline-table; margin-left: 20px;"> <tr><th>Intentos</th><th><math>K_1</math></th></tr> <tr><td>2</td><td>4.56</td></tr> <tr><td>3</td><td>3.05</td></tr> </table>			Intentos	$K_1$	2	4.56	3	3.05	Tolerancia(T) = Valor de Referencia(VR) Resolución del instrumento= <b>0.5 cm<sup>-1</sup></b> $VR = T = 20 \cdot k_1 \cdot \text{resolución del instrumento}$ $VR = T = 30.5$ % EV=100 (EV/TOLERANCIA) % EV = 0.00004275%	
Intentos	$K_1$									
2	4.56									
3	3.05									
Reproducibilidad-variación del operador (AV)  $AV = ((X_{diff} \cdot K_2)^2 - (EV^2 / nr))^{1/2} = 0.000003$ <table border="1" style="display: inline-table; margin-left: 20px;"> <tr><th>Operadores</th><th>2</th><th>3</th></tr> <tr><th><math>K_2</math></th><td>3.65</td><td>2.7</td></tr> </table>			Operadores	2	3	$K_2$	3.65	2.7	% AV=100(EV/Tolerancia) % AV = 0.0000092%  n = número de partes = <b>6</b> r = número de intentos= <b>3</b>	
Operadores	2	3								
$K_2$	3.65	2.7								
Reproducibilidad & Repetibilidad (R&R)  $R\&R = (EV^2 + AV^2)^{1/2} = 1.3335E-05$			% R&R = 100 (R&R/tolerancia)  % R&R = 0.0007%							
<b>CONCLUSIONES:</b>										
El %R&R es aceptable ya que el resultado obtenido es menor al 10% lo que implica que el sistema instrumento operario funciona satisfactoriamente.										
 <b>Criterios de aceptación:</b>										
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Valores menores al 10% son aceptables</li> <li>- Valores entre 10% y 30% implican el uso del instrumento de medición, con reserva dado que no funciona bien el sistema instrumento operario.</li> <li>- Valores mayores al 30% son inaceptables, no puede utilizarse el sistema instrumento-operario.</li> </ul>										
4/5										

Los resultados indican que para el presente estudio el operario es hábil para manejar un equipo que está en óptimas condiciones.



Formato 5. Formato para generar las cartas de control X (promedios) y R (rangos).



Las cartas de control obtenidas en el formato 5 indican que las mediciones tomadas están dentro del intervalo que marcan los límites superior e inferior de rangos y promedios, la variación en las mediciones que pudiera tener el equipo están dentro de un intervalo establecido por un estudio R y R. Para el caso de que alguna medición estuviera fuera de intervalo, habría que analizar en donde estuvo el error:

1. Si fue en la reproducibilidad. Refleja un mal manejo del operario.
2. Si fue en la repetibilidad. Refleja que es necesario calibrar o verificar el equipo.

El objetivo de las cartas de control es principalmente de carácter ilustrativo.



**ANEXO 2**

**Artículo publicado**



## Tecnical Note: Analysis of non-regulated vehicular emissions by extractive FTIR spectrometry: tests on a hybrid car in Mexico City

F. Reyes<sup>1</sup>, M. Grutter<sup>1</sup>, A. Jazcilevich<sup>1</sup>, and R. González-Oropeza<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., Mexico

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., Mexico

Received: 2 May 2006 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 3 July 2006

Revised: 4 October 2006 – Accepted: 16 November 2006 – Published: 27 November 2006

**Abstract.** A methodology to acquire valuable information on the chemical composition and evolution of vehicular emissions is presented. The analysis of the gases is performed by passing a constant flow of a sample gas from the tail-pipe into a 10 L multi-pass cell. The absorption spectra within the cell are obtained using an FTIR spectrometer at  $0.5\text{ cm}^{-1}$  resolution along a 13.1 m optical path. Additionally, the total flow from the exhaust is continuously measured from a differential pressure sensor on a Pitot tube installed at the exit of the exhaust. This configuration aims to obtain a good speciation capability by coadding spectra during 30 s and reporting the emission (in g/km) of both criteria and non-regulated pollutants, such as CO<sub>2</sub>, CO, NO, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCHO and some NMHC, during predetermined driving cycles. The advantages and disadvantages of increasing the measurement frequency, as well as the effect of other parameters such as spectral resolution, cell volume and flow rate, are discussed. To test and evaluate the proposed technique, experiments were performed on a dynamometer running FTP-75 and typical driving cycles for the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) on a Toyota Prius hybrid vehicle. This car is an example of recent marketed automotive technology dedicated to reduced emissions, increasing the need for sensitive detection techniques. This study shows the potential of the proposed technique to measure and report in real time the emissions of a large variety of pollutants, even from a super ultra-low emission vehicle (SULEV). The emissions of HC's, NO<sub>x</sub>, CO and CO<sub>2</sub> obtained here were compared to experiments performed in other locations with the same model vehicle. The proposed technique provides a tool for future studies comparing in detail the emissions of vehicles using alternative fuels and emission control systems.

### 1 Introduction

Automotive emissions are a major component in the formation of photochemical smog in many modern cities. For example in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA), over 99% of carbon monoxide (CO), 83% of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), 20% of ammonia (NH<sub>3</sub>) and 38% of volatile organic hydrocarbons (VOC) that are emitted to the atmosphere originate from mobile sources according to the local emissions inventory (GDF, 2002). Substantial progress in automotive technology such as catalytic converters, fuel injection systems and improved gasoline formulations has allowed a considerable reduction in emissions per car, but has considerably been offset by the rapid increase in both car population and use.

One relatively recent innovation in car technology to enter the market is the gas-electric hybrid car. It has become a realistic way of considerably reducing gasoline consumption and lowering pollutant emissions. Hybrid cars do not sacrifice the autonomy of conventional vehicles since they are powered by an internal combustion engine (IC) using regular gasoline and an alternating electrical synchronous motor that provides torque either in parallel or in series. A battery pack is recharged by the IC when needed but also during deceleration or braking when the electric motor acts as a generator. Comprehensive studies of Toyota and Honda hybrid vehicles (NREL, 2001; EPA, 1998; EPA, 2005) have shown that these technologies can achieve notably high efficiencies and ultra-low emissions.

Advances like the gas-electric hybrid system to power automobiles and the growing concern for the protection of the environment have been forcing vehicle exhaust emissions to be reduced to an extremely low level while increasing achievable fuel economy. Such a decrease in pollutant concentrations is a challenge for emissions measuring systems and requires improvements in the analytical techniques as a whole, including the gas analyzers and the sample handling systems

Correspondence to: M. Grutter  
(grutter@servidor.unam.mx)

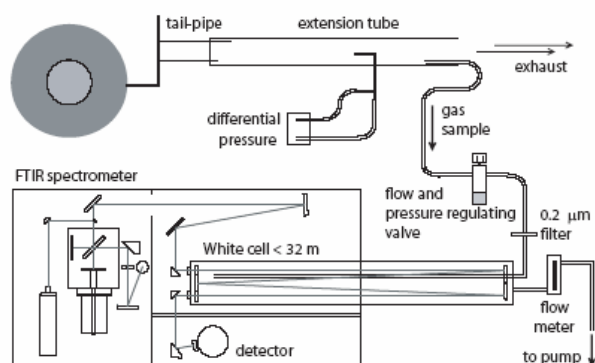


Fig. 1. Schematic diagram of the exhaust analysis system composed of a flow measurement tube, a sample line, water extraction valve, filters, gas cell and FTIR spectrometer.

(Adachi, 2000). Non-criteria gaseous emissions such as ammonia ( $\text{NH}_3$ ), nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ), aldehydes, aromatics, alcohols and other toxic and reactive compounds are receiving increased attention for their impact on human health and their potential in the formation of photochemical smog including secondary aerosols. New experimental methods to continuously monitor these pollutants are being developed.

$\text{NH}_3$  is an important non-regulated gas emitted by cars. It has been shown experimentally that  $\text{NH}_3$  emissions from vehicles may be more significant than previously thought (Durbin et al., 2001; Fraser et al., 1998; Shores et al., 2000; Kean et al., 2000; Baum et al., 2000; Gertler et al., 2001). This could contribute to increased levels of aerosols having health implications and playing an important role in the atmospheric chemistry of urban air (Finlayson-Pitts et al., 2000). It has been shown that the large concentrations of gaseous  $\text{NH}_3$  detected in Mexico City, peaking  $>30$  ppb in some places, are converted to accumulation mode aerosols (Moya et al., 2004). The emissions of  $\text{N}_2\text{O}$  have also been investigated and need to be properly regulated since it is an important greenhouse gas (Berges et al., 1993; Ballantyne et al., 1994; Michaels et al., 1998; Baronick et al., 2000) having a global warming potential 296 times greater of that of carbon dioxide (IPCC, 2001). The global atmospheric concentration of  $\text{N}_2\text{O}$  has steadily increased 1.5 ppb/year in the past two decades, and is now 16% (46 ppb) larger than before the start of the Industrial Era (1750).

Since  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  are primarily formed in reactions that occur on the reduction catalyst surface, their emissions need to be investigated in specific operating conditions and for specific fuel types. Only the more recent emissions inventory of the Mexico City Metropolitan Area (GDF, 2002) includes ammonia, although the estimates are calculated based on studies made on other locations rather than from measurements performed locally. These estimates need to be reconsidered based on real observations in order to determine more precisely what fraction of the total ammonia and  $\text{N}_2\text{O}$  emis-

sions in the city originate from mobile sources.

FTIR (Fourier Transform Infrared) spectroscopy is now considered a valuable and useful tool for vehicle emission analysis due to its multicomponent analysis capability, sensitivity and time resolution (Adachi, 2000; Durbin, 2002). It is especially well suited for monitoring non-regulated pollutants when testing alternative fuels and newer emission-control technologies. The FTIR technique is a well established methodology which has been validated by several regulatory and standardization agencies for extractive gas-sampling analysis (EPA, 1998a; NIOSH, 2000; VDI, 2000; ASTM, 2002; CARB, 2004). It is known as a reliable, self-validating (in terms of post-analysis verifications) and powerful method, capable of monitoring several gaseous pollutants simultaneously.

As opposed to the widely used constant volume sampler (CVS), the FTIR technique does not require dilution, which in the case of the ultra low emission vehicles (ULEV) or the SULEV, becomes a problem since the concentrations of pollutants are more difficult to detect and monitor with sufficiently high-response times. The CVS systems may run into the problem that the pollutant concentrations from the low emission vehicles may be similar to those in the ambient air used for the dilution. FTIR can measure the raw exhaust directly. Many highly reactive species in the exhaust can be measured by FTIR even below the part-per-million levels, replacing several discrete analyzers which may require complicated calibration procedures. The sampling techniques, however, remain advantageous when detailed analysis is desired, such as complete hydrocarbon speciation achievable with gas chromatographic methods.

The objective of this study was to develop a methodology to measure in real-time detailed emissions of vehicular exhausts using FTIR spectroscopy. Particular emphasis was placed on evaluating emissions of regulated and non-regulated gases such as  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , NO,  $\text{CH}_4$ , non-methane hydrocarbons ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), formaldehyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) and methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) as part of an ongoing project to improve the emission inventories used in air quality models.

## 2 Experimental section

Emission experiments were performed on a Toyota 2002 Prius Hybrid vehicle on a dynamometer facility located at the Department of Engineering (UNAM), running typical MCMA driving cycles. Emission factors were obtained from the FTIR spectroscopic measurements in conjunction with exhaust flows determined with a Pitot tube installed on the tail-pipe.

The general set-up used for vehicle exhaust analysis is depicted in Fig. 1. It consists of a test vehicle on a chassis dynamometer, a mass flow measurement system on the tail-pipe, a sample extraction line, a gas cell and an FTIR spectrometer. The gas sample is drawn from a stainless steel

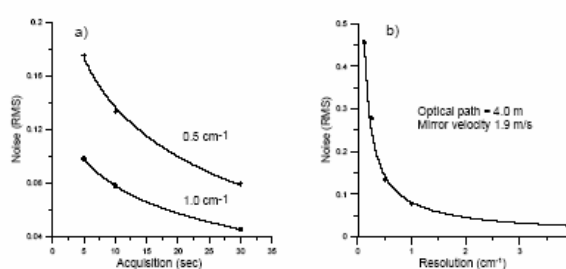


extension tube by a probe connected to an unheated Teflon hose (length: 2.3 m, ID: 3/16 in), which is pumped at a constant flow of 26 liters  $\text{min}^{-1}$ . Before entering the 10 liter gas cell, which was heated to 185°C and held at a constant pressure of 400 mbar, the sample gas passes through a flow and pressure-regulating valve and a 0.2  $\mu\text{m}$  porous particle filter. The flow time between the tail-pipe and analytical region is 3 s.

### 2.1 On-line measurements of non-regulated gases

The FTIR spectrometer used for the analysis is the same instrument deployed previously for the measurement of ambient air in the MCMA both in the extractive configuration (Grutter, 2003a) and along a 426 m open-path (Grutter, 2003b). The interferometer is a Nicolet<sup>®</sup> Nexus with a maximum unapodized resolution of 0.125  $\text{cm}^{-1}$ , which is equipped with a ZnSe beamsplitter and a  $\text{N}_2(\text{l})$  cooled MCT detector. The operating spectral range is 700 to 4000  $\text{cm}^{-1}$ . The pollutant gas concentrations are retrieved from the measured spectra with a non-linear least-squares algorithm. Reference spectra are synthetically generated from the HITRAN spectral database when available (Rothman, 2005), or from infrared libraries. In order to avoid interferences from ambient pollutant levels, a spectrum before and after the experiment from ventilated laboratory air was taken and used as background.

A detailed discussion of the optimal parameters used for the analysis of exhaust gases from vehicles by FTIR spectroscopy has been reviewed elsewhere (Adachi, 2000; Larry, 1986). Basically, the main factors to be considered are spectral resolution, scanning velocity, optical path length, cell volume and sampling flow-rate. The first three factors define the sensitivity of the measurement while the spectrometer's response time will be determined by the latter two. At lower spectral resolutions ( $\geq 1 \text{ cm}^{-1}$ ), higher signal-to-noise leads to lower detection limits and higher response times of the spectrometer, whereas selectivity will greatly be affected by interferences of other absorbing species. For this application, the spectral resolution, mirror velocity and integrating time were set at 0.5  $\text{cm}^{-1}$ , 1.9 m/s and 25 s, respectively. The optical-path within the closed "White" cell was set at 13.1 m, corresponding to 16 passes, to avoid saturated absorptions for some gases. These parameters were chosen to obtain good sensitivity and speciation capability rather than a fast response, which in this case is limited by the sample flow time through the cell. With the given cell volume and sample flow rate, the sample renewal time was approximately  $\sim 20$  s. Experiments with higher system's response times (5 s) can be achieved by replacing the gas cell with one of smaller volume (0.75 L) and operating the spectrometer at lower spectral resolutions (1.0  $\text{cm}^{-1}$ ), but the results of these tests are not included in the present contribution. In Fig. 2a, one can observe the dependence of the relative spectral noise, calculated as the root-mean-square (RMS) in the 2400–2500  $\text{cm}^{-1}$



**Fig. 2.** (a) Spectral noise expressed as the root-mean-square (RMS) in the region 2400–2500  $\text{cm}^{-1}$  as a function of acquisition time for 0.5 and 1.0  $\text{cm}^{-1}$  resolutions. (b) Spectral noise versus spectral resolution keeping the acquisition time constant.

spectral window, with acquisition time for two different spectral resolutions. The spectral noise can be related to the sensitivity since the concentrations of the gases are retrieved from the measured spectra by a non-linear least-squares algorithm. Similarly, the noise is plotted against the spectral resolution in Fig. 2b, where a fast decrease in sensitivity is observed for the higher spectral resolutions, a 0.5  $\text{cm}^{-1}$  spectral resolution was chosen for this study.

### 2.2 Flow measurements

The mass flow rate was measured directly in the exhaust stream, although it is also possible to determine it from the intake flow (prior to the compressor) or after the compressor prior to the engine. The exhaust stream is the most logical choice since this would be a direct measurement of the stream associated with the emissions that are being measured (Mridul, 2001). The vehicle tail-pipe was connected to a stainless steel extension tube (length: 1.4 m; ID: 2.5 in.), which was equipped with a *Pitot* tube centered within the extension tube allowing a direct measurement of the dynamic and static pressures by means of a low-differential pressure transmitter (Cole-Parmer A068071-18, range 0–0.62 mbar) and a K-type thermo-couple. The signals were averaged and registered with a National Instruments<sup>®</sup> card (DAQ-6035) every 1 s running under the LabView<sup>®</sup> environment. From this information, the gas velocity within the extension tube and thus the flow rate could be calculated. A comparison and calibration of the flow rate from the *Pitot* tube in the 110–1340 liter  $\text{min}^{-1}$  range could be performed against a hot-wire system (Dantec, Stream Line 90N10). A plot of this data, presented in Fig. 3, shows a deviation from linearity in the lower end of this range, associated with the limited sensitivity of the *Pitot* tube system. Mass-flow rates for the tick-over mode, however, were measured independently, averaged and used where appropriate.

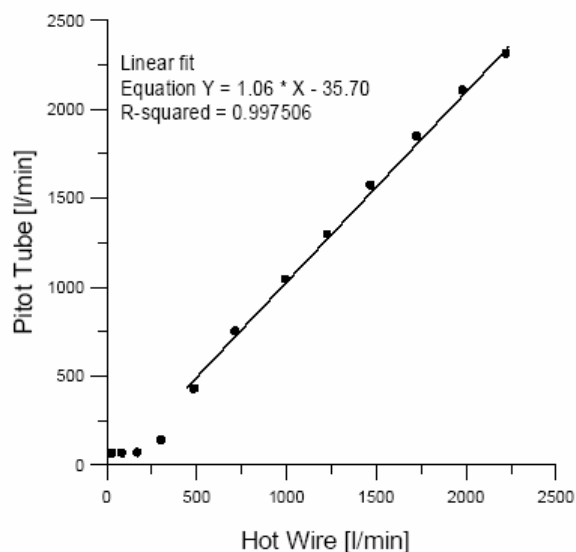


Fig. 3. Calibration curve of the tail-pipe flow rate measured continuously with the *Pitot* tube versus a hot-wire system.

### 2.3 Test vehicle

The test vehicle was a Toyota Prius Hybrid System (THS) model 2002, that was lent to the University by the Mexican Ministry of the Environment (INE-SEMARNAT) for a 2-week period. This vehicle is powered by an internal combustion engine (16-valve, 1.5-liter displacement, in line 4-cylinder engine) using the local regular unleaded gasoline PEMEX Magna (DGN-SECOFI, 1994) and an alternating electrical synchronous motor. The electric drive is composed of a permanent magnet AC synchronous motor, a generator, an inverter and a nickel-metal hydride battery pack, which is recharged during deceleration or breaking allowing it to operate as a regular light-duty vehicle. The 2002 hybrid motor is capable of producing 58 horsepower at 4000 rpm. For more details on the THS the reader is advised to access (<http://www.toyota.com/prius/>).

### 2.4 Dynamometer and driving cycles

A chassis dynamometer built by the Department of Engineering of UNAM (Santiago et al., 2000) was used for the emission tests. The rolls supporting the front wheels of the vehicle are equipped with magnetic brakes that apply a constant force during the driving cycle in order to simulate the mass of the vehicle. This does not reproduce the full effect of vehicle inertia. The magnitude of the applied resistance was based from values determined in previous studies.

Five driving cycles developed for different regions of Mexico City (González et al., 2003), labeled according to section of the city (SO=south-west, CE=center, NE=north-

east, NO=north-west, SE=south-east), comprise the MCMA-sequence used in these experiments. Each cycle is between 323 and 1002 s long and the entire sequence is more than 1 h long. Cycles of the Federal Test Procedure (FTP-75) were also run at the dynamometer for comparison purposes. As can be expected from the traffic conditions in Mexico City and the reduced number of highways, the MCMA sequence has a much lower average velocity (17 km/h) than the FTP-75 cycle (45 km/h), commonly used in the United States for evaluating vehicular emissions.

## 3 Results and discussion

The test vehicle and dynamometer were instrumented so that the following parameters were registered during the driving sequence: velocity, rpm, torque, power, temperature of the oil, temperatures before and after the catalytic filters, voltage and current from the battery pack, flow and temperature at the tail-pipe. Moreover, fuel consumption and distance were registered before and after every driving cycle. In Fig. 4, some of these parameters are plotted during a cold-start sequence. It can be seen by following the revolutions-per-minute (rpm) curve that the internal-combustion engine of the hybrid vehicle is permanently on during the first 6 to 9 min when started in cold conditions, although this may vary depending on the state-of-charge of the battery pack. The rpm's, which were measured directly at the spark-plugs by a reflective sensor, HOA1405, correlate very well with the mass-flow measured at the tail-pipe by the *Pitot* tube. The information acquired during the cycles, together with the concentration of various gases measured at the tail-pipe with the FTIR spectrometer, allowed for the determination of emission factors either in mass units per volume of fuel consumed or per distance traveled. Even though the concentration of the gases increases at the tail-pipe due to accumulation when the IC engine stops, as can be seen at  $\sim 500$  s in Fig. 4, the calculated emissions during these events cancels out since the mass flow at the tail-pipe is zero. These events become more frequent as the hybrid vehicle reaches a quasi steady-state. The evolution of certain gases, as will be shown later, can also be followed and analyzed along specific driving conditions. Data of six MCMA sequences on the Prius 2002 were used to calculate the emission levels presented here. The average emissions from three cold-start MCMA sequences and three hot-start sequences, together with four FTP-75 cycles (bag #3) run for comparison purposes, are presented in Table 1. It is evident when comparing the results from the local MCMA to the more widely used driving FTP sequence, that the emissions of some pollutants depend strongly on local driving patterns and habits. This could have important impacts on estimated emission factors from mobile sources at various locations.

Table 2 presents a summary of the results from other studies as well as this work. Although an evaluation of

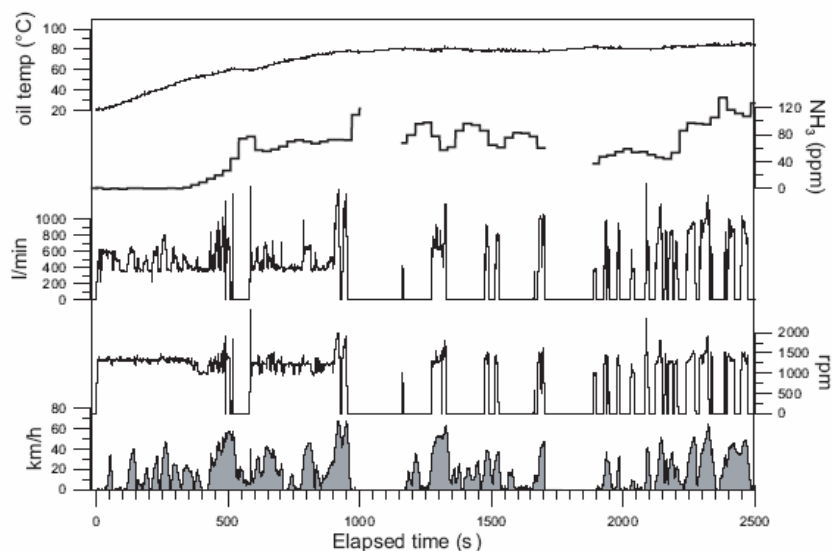


Fig. 4. Example of some of the parameters registered from the Toyota Prius during the first 2500 s of the MCMA-driving sequence. This section corresponds to the first three cycles (SO, CE and part of NE) run during the cold-start phase.

Table 1. Emissions from the Toyota Prius 2002 tested on a dynamometer under typical Mexico City conditions and during the hot FTP-75 cycle (Bag 3). The standard deviation from all test considered are given in brackets.

Emissions	MCMA cold-start sequence	MCMA hot-start sequence	FTP hot-start phase
CO <sub>2</sub> (g/km)	50.4 (19.2)	40.5 (8.1)	48.0 (6.0)
CO (g/km)	0.8 (0.4)	0.6 (0.2)	0.60 (0.1)
NH <sub>3</sub> (mg/km)	9.4 (3.2)	8.8 (3.0)	1.56 (1.0)
CH <sub>4</sub> (mg/km)	6.7 (3.1)	5.2 (1.2)	3.73 (1.1)
CH <sub>3</sub> OH (mg/km)	6.7 (2.2)	6.2 (2.0)	1.51 (0.9)
NMHC (mg/km)	5.7 (3.9)	4.1 (1.9)	4.09 (1.5)
N <sub>2</sub> O (mg/km)	2.7 (2.4)	2.7 (2.7)	2.59 (1.7)
NO (mg/km)	1.6 (1.4)	1.7 (1.1)	2.83 (0.9)
SO <sub>2</sub> (mg/km)	1.4 (0.6)	1.3 (0.5)	1.03 (0.4)
H <sub>2</sub> CO (mg/km)	0.05 (0.02)	0.06 (0.02)	0.07 (0.03)

a single vehicle cannot be representative of a class of vehicles (something that is still very difficult to achieve for hybrid vehicles), it is worthwhile comparing results from multiple investigations and among different driving patterns. Not surprisingly, Table 2 indicates that emissions from hybrid vehicles are considerably lower than from fleets of conventional vehicles tested in different locations. In general, the CO<sub>2</sub> emissions from the Prius tested here are a factor of two or more lower than from studies performed on the Toyota Prius vehicle in other locations, whereas the CO emissions are 2–8 times higher (see supplemental information <http://www.atmos-chem-phys.net/6/5339/2006/acp-6-5339-2006-supplement.zip>). NO emissions running in the FTP hot-start cycles are also slightly higher in this

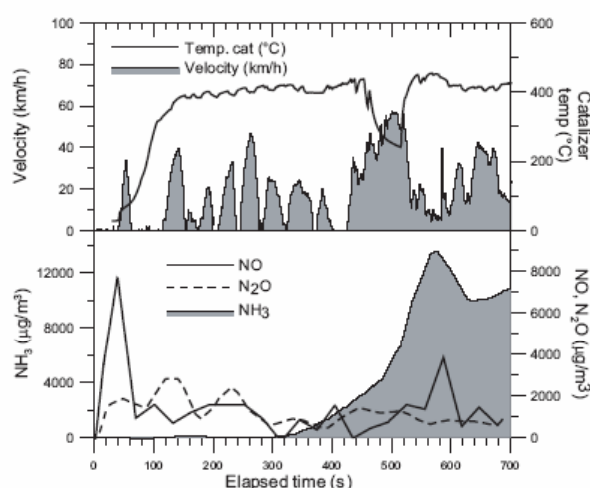
evaluation when compared to the study performed by NREL, although here NO emissions is reported specifically rather than NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>). Fuel consumption in our study is fairly similar to the ones reported for city conditions elsewhere. EPA reports 52 mpg (EPA, 1998) and NREL 57.3 mpg (NREL, 2001) for cold-start conditions. The consumption results in this study were 47.8 mpg during the cold-start and 50.6 mpg during the hot-start of the MCMA sequence. The average fuel consumption for the hot FTP-75, however, was 73.6 mpg. Although the lack of inertial weights (higher fuel economy) in this experiment may account for most of the reduced CO<sub>2</sub> observed, other factors such as gasoline composition and altitude are likely to make a contribution. Moreover, the considerably higher CO and



**Table 2.** Comparison of emissions from other studies with this work.

Emissions	CO <sub>2</sub> g/km	CO g/km	NMHC g/km	NO mg/km	N <sub>2</sub> O mg/km	NH <sub>3</sub> mg/km
Fleet, 39-vehicle, FTP <sup>a)</sup>	–	4.31	0.258	358 <sup>g)</sup>	–	34
Fleet, ages 1993–1995 <sup>b)</sup>	–	2.11	0.250	620	–	–
Prius, FTP, EPA <sup>c)</sup>	110.0	0.27	0.035	32 <sup>g)</sup>	–	–
Prius, FTP, NREL <sup>d)</sup>	98.2	0.07	0.006	1.9 <sup>g)</sup>	–	–
Prius, FTP, Mexico <sup>e)</sup>	49.2	0.62	0.005	3.22	1.3	1.5
Prius, MCMA, Mexico <sup>f)</sup>	44.0	0.70	0.005	1.16	1.3	9.2

<sup>a)</sup> (Durbin et al., 2001) average age 1996. <sup>b)</sup> On-road measurements by Bishop (1997) in Monterrey, Mexico. <sup>c)</sup> (EPA, 1998), all 4 bags weighted. <sup>d)</sup> (NREL, 2001), all 4 bags weighted. <sup>e)</sup> This work, FTP-75, Hot-start phase (Bag #3 only). <sup>f)</sup> This work, hot-start sequence. <sup>g)</sup> NO<sub>x</sub> is reported rather than NO.



**Fig. 5.** Evolution of the gas concentrations at the tail-pipe of the Toyota Prius for NO, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> (in µg/m<sup>3</sup>) after cold-start of the first 700 s of the MCMA driving sequence.

NO emissions found in this study compared to NREL following the FTP-75 driving cycles, would suggest that these factors are affecting the emissions for which this vehicle was designed.

Although the Prius emissions of NH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>OH (shown in Table 1) are low compared to the emissions of fleets composed of conventional vehicles, it is interesting to observe such large discrepancies when different driving patterns are analyzed. Substantial sampling losses of these soluble gases are not anticipated since only less than 8% of the total exhaust water was held at the trap shown in Fig. 1. In the supplemental information (<http://www.atmos-chem-phys.net/6/5339/2006/acp-6-5339-2006-supplement.zip>) is also shown, that the amount of ammonia dissolved in the condensed water is negligible under these operating conditions. Lower driving speeds tend to release less NO per distance traveled but

considerably more NH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>OH than when driving at higher speeds (FTP). This has been noted elsewhere (Heeb et al., 2004) and made evident in this study, suggesting that important uncertainties may arise when estimating the emission factors of mobile sources using different driving patterns from those practiced in that location.

Figure 5 shows the evolution of NO, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> as the temperature of the catalytic converter increases and reaches a specific working range. In this plot one can observe that the emission of NO is rapidly reduced to very low values as the catalyst heats up after cold ignition, giving rise to moderate N<sub>2</sub>O and eventually NH<sub>3</sub> emissions. It is also evident that since the IC engine is constantly turning on and off, happening after 400 s in this particular example, the temperature within the catalytic filter is not stable and may never reach a steady state in hybrid vehicles. This non-steady operation could be affecting the efficiency of the filter. The increase of NO and NH<sub>3</sub> after the ~2 min cool-down observed in the plot could be a proof of this.

#### 4 Conclusions

In summary, the methodology described here serves as a valuable tool to determine vehicle emissions of both regulated and unregulated gaseous pollutants. In particular, it has been shown that it can be used to measure real-time emissions from vehicles below the ULEV standards. This study presents the first reports of non-regulated emissions of a hybrid vehicle tested in a high altitude location and using the local gasoline for MCMA driving patterns. Results include the emissions of CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, selected NMHC, NO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO and CH<sub>3</sub>OH both for the MCMA-sequence and the FTP-75 (bag #3) driving cycles. This experimental set-up can be applied to the study of vehicles with alternative fuels, like compressed natural gas (CNG), liquefied petroleum gas (LPG), alcohol blends with Diesel and bio-Diesel. Spectroscopic techniques can be further devel-

oped to satisfy the automotive industry needs to accurately measure the exhausts gases of newer vehicles with higher efficiencies and lower emissions. Furthermore, the detailed and on-line measurement of exhaust gas composition can be used to optimize emission control systems, as indicated above.

Future work will further optimize the FTIR analytical method for specific applications. There is a strong need to measure vehicle emissions for on-road conditions, which together with GPS data, will serve to supplement and evaluate the dynamometer studies. The data acquired for specific rpm and torque can be used as input for the Advisor software (NREL Advisor, 2002), which will be capable of simulating the emissions over any given route for a specific type of vehicle. This information can be extrapolated for a specific fleet composition so that the emissions inventories due to mobile sources could be improved significantly for the MCMA or other regions.

*Acknowledgements.* This research has been funded by UNAM-DGAPA (PAPIIT-101002), SEMARNAT-CONAYT (C01-0252) and the Earth Sciences Graduate Program of UNAM.

Edited by: C. E. Kolb

## References

- Adachi, M.: Emission measurement techniques for advanced powertrains, *Meas. Sci. Technol.*, 11(10), R113–R129, 2000.
- ASTM: Standard test method for determination of gaseous compounds by extractive direct interface Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, American Society for Testing and Materials, PA, USA, 2002.
- Ballantyne, V. F., Howes, P., and Stephanson, L.: Nitrous oxide emissions from light-duty vehicles, SAE Technical Paper, No. 940304, 1994.
- Baronick, J., Heller, B., Lach, G., and Ramacher, B.: Impact of sulfur in gasoline on nitrous oxide and other exhaust gas components, SAE Technical Paper, No. 2000-01-0857, 2000.
- Baum, M. M., Kiyomiya, E. S., Kumar, S., and Lappas, A. M., and Lord III, H. C.: Multi-component remote sensing of vehicle exhaust by dispersive absorption spectroscopy. 1. Effect of fuel type and catalyst performance, *Environ. Sci. Technol.*, 34(13), 2851–2858, 2000.
- Berges, M. G. M., Hofmann, R. M., Scharffe, D., and Crutzen, P. J.: Nitrous-oxide emissions from motor-vehicles in tunnels and their global extrapolation, *J. Geophys. Res.*, 98, 18 527–18 531, 1993.
- Bishop, G., Stedman, D., Delagarza, C. J., and Dávalos, F.: On-Road remote sensing of vehicle Emission in Mexico, *Environ. Sci. Technol.*, 31(12), 3505–3510, 1997.
- CARB: Procedure for determination of nitrous oxide in automotive exhaust by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, pp. 1–23, California Environmental Protection Agency, El Monte, Ca, 2004.
- DGN-SECOFI: Contaminación atmosférica-especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles, in NORMA Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994, 1–14, México DF, 1994.
- Durbin, T. D., Norbeck, J. M., Huai, T., and Rhee, S. H.: Investigation of emission rates of ammonia and other toxic and low-level compounds using FTIR, Final Report for the South Coast Air Quality Management District under contract No. 99131 by the Bourns College of Engineering Center for Environmental Research and Technology, September, Riverside, CA 92521, 2001.
- Durbin, T. D., Wilson, R. D., Norbeck, J. M., Wayne, J. M., Huai, T., and Rhee, S. H.: Estimates of the emission rates of ammonia from light-duty vehicles using standard chassis dynamometer test cycles, *Atmos. Environ.*, 36, 1475–1482, 2002.
- EPA: Evaluation of a Toyota Prius Hybrid System (THS), United States Environmental Protection Agency (USEPA), Ann Arbor, MI 48105, 1–63, 1998.
- EPA: Method 320; Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, in: Federal Register, Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 63, Appendix A to Part 63-Test Methods, (March 24, 1998), 14 219–14 228, 1998a.
- EPA: Fuel Economy Guide, DOE/EE-0302, U.S. Department of Energy, 1–26, 2005.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N.: Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press, San Diego, California, 2000.
- Fraser, M. P. and Cass, G. R.: Detection of excess ammonia emissions from in-use vehicles and the implications for fine particle control, *Environ. Sci. Technol.*, 32(8), 1053–1057, 1998.
- GDF: Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México, Gobierno del Distrito Federal, Secretaria del Medio Ambiente, México D.F., 1–309, 2002.
- Gertler, A. W., Sagebiel, J. C., and Cahill, T. A.: Measurements of ammonia emissions from vehicles in a highway tunnel, in Proceedings of the 11th CRC Onroad Vehicle Emissions Workshop, San Diego, CA, March, 2001.
- González, O. R. and Galván, Z. A.: Desarrollo de ciclos de manejo característicos de la Ciudad de México, in Memorias del IX Congreso Anual, Soc. Mex. de Ing. Mec., 535–544, 2003.
- Grutter, M.: Multi-Gas analysis of ambient air using FTIR spectroscopy over Mexico City, *Atmósfera*, 16, 1–13, 2003a.
- Grutter, M., Flores, E., Basaldud, R., and Ruiz-Suárez, L. G.: Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City, *Atmos. Ocean. Opt.*, 16(3), 232–236, 2003b.
- Heeb, N. V. F., Brühlmann, A. M., Lüscher, S., Saxer, R. T., and Ch. Hug, P.: Presented at 13th Int. scientific symposium on transport and air pollution, September 13–15 Boulder, CO, USA, 149–156, 2004.
- IPCC: Climate Change 2001: The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by: Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., and Johnson, C. A., pp. 881, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001.
- Kean, A. J., Harley, R., Littlejohn, D., and Kendall, G.: On-road measurement of ammonia and other Motor vehicle exhaust emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 34(17), 3535–3539, 2000.
- Larry, P. H.: Comparison of Fourier Transform Infrared Spectrometry and 2,4-dinitrophenylhydrazine impinger techniques for the

- measurement of formaldehyde in vehicle exhaust, *Anal. Chem.*, 58(1), 68–72, 1986.
- Michaels, H., Fulper, C., and Kolowich, B.: Nitrous oxide emission factors for mobile sources, Presented at the AWMA Emission Inventory Conference, New Orleans, LA, 1998.
- Moya, M., Grutter, M., and Baéz, A.: Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City, *Atmos. Environ.*, 38, 5651–5661, 2004.
- Mridul, G., Gregory, J. T., Daniel, K. C., Nigel, N. C., Benjamin, C. S., Wesley, C. R., and Donald, W. L.: Measurement of In-Use, on board emissions from heavy-duty diesel vehicles: Mobile emissions measurement system, SAE Technical Paper, No. 2001-01-3643, 2001.
- NIOSH: Method 3800; Organic and inorganic gases by FTIR spectroscopy, in NIOSH Manual de Analytical Methods (NMAM), 1–47, 2000.
- NREL: Benchmarking of OEM Hybrid Electric Vehicles at NREL, pp. 1–104, Center for Transportation Technologies and Systems, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA, 2001.
- NREL: ADVISOR (Advanced Vehicle Simulator), U.S. Department of Energy (DOE) and National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2002.
- Rothman, L. S., Jacquemart, D., Barbe, A., Chris Benner, D., Birk, M., Brown, L. R., Carleer, M. R., Chackerian Jr., C., Chance, K., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, V. M., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Hartmann, J.-M., Jucks, K. W., Maki, A. G., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Tennyson, J., Tolchenov, R. N., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P., and Wagner, G.: The HITRAN 2004 molecular spectroscopy database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 96, 139–204, 2005.
- Santiago, C. L. and Rincón, G. P. I.: Instrumentation of the emission control laboratory at the engineering school of the National Autonomous University of Mexico, *Instrumentation and Development*, 4(5), 19–24, 2000.
- Shores, R. C., Walker, J., Kimbrough, S., McCulloch, R. B., Rodgers, M. O., and Pearson, J. R.: Measurement of ammonia emissions from EPA's instrumented vehicle, in: Proceedings of the 10th CRC On-Road Vehicle Emissions Workshop, 2000.
- VDI: Remote sensing – Atmospheric measurements near ground with FTIR spectroscopy – Measurement of gaseous emissions and immissions - Fundamentals, VDI 4211 Düsseldorf, pp. 76, Germany, 2000.





ANEXO 3

Poster





ANEXO 4

Reportaje en la Gaceta UNAM

ACADEMIA

Participan Geología y Geofísica

## Estudio conjunto del clima con la Universidad de Minnesota

⇒ 11

COMUNIDAD

El Centro de Ciencias de la Atmósfera y el Instituto de Ingeniería realizan pruebas de un vehículo eléctrico y de combustión interna para transitar en el DF.

4-5



Ciudad Universitaria  
5 de marzo de 2004  
Número 3,685  
ISSN 0188-5138  
<http://www.unam.mx/gaceta>  
dirección electrónica (Email):  
dginfo@condor.dgaca.unam.mx

# Gaceta

ÓRGANO INFORMATIVO DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



# A la Secretaría General, la reforma universitaria

**ACUERDO DEL RECTOR JUAN RAMÓN DEL FUENTE SERE DISTRIBUYEN FUNCIONES EN LA ADMINISTRACIÓN CENTRAL SIN CREAR EL PARTIDO ADMINISTRATIVO**

⇒ 2 y 22-24

## REANUDACIÓN DE ACTIVIDADES



La Universidad recobra hoy su vida académica.

COMUNIDAD

2003, año  
de grandes  
logros y  
nuevos retos

⇒ 8-10

CULTURA

**MIGUEL LEÓN-PORTILLA**

Mi Vida en las  
Humanidades y las  
Ciencias Sociales

⇒ 19

# Prueban vehículo híbrido para transitar en el DF

Funciona con dos motores: uno eléctrico y otro de combustión interna; podría sustituir a taxis y autos particulares

**E**l Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) y la Facultad de Ingeniería (FI) realizan pruebas con un vehículo híbrido que funciona mediante dos motores: uno eléctrico y otro de combustión interna, para determinar su viabilidad de operación en la ciudad de México.

Aron Jazcilevich, investigador del CCA, dio a conocer que, en colaboración con la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat), el Instituto Nacional de Ecología y el Conacyt investigan la relación costo-beneficio de este proyecto que implica innovación tecnológica.

"No sólo nos interesa la fase experimental, sino también evaluar desde un punto de vista de costo y beneficio social la introducción de este tipo de tecnología en el área metropolitana de la ciudad de México", refirió.

Es necesario evaluarlo desde diferentes aspectos para saber si podrían sustituirse los automóviles particulares e incluso los taxis con este tipo de vehículos. Ese será el resultado final del proyecto.

Aron Jazcilevich dijo que al país llegaron 10 unidades Prius Hybrid, de la marca Toyota, para someterse a los estudios respectivos. Este modelo ya se comercializa en Estados Unidos y Japón; en Europa está por salir a la venta. Debido al Tratado de Libre Comercio de América del Norte, en unos años o meses podrían llegar a suelo mexicano, de acuerdo con la oferta y la demanda. Su costo aproximado es de 20 mil dólares.

Explicó que la fuerza motriz del vehículo es proporcionada por un motor eléctrico

y otro de combustión interna. El eléctrico adquiere potencia de una batería, que a su vez es recargada por el de combustión interna.

## Más de 500 kilómetros

Este carro tiene una autonomía de más de 500 kilómetros. Es decir, una persona puede viajar esa distancia sin cargar gaso-

lina, porque el motor de combustión interna gasta poco combustible y, cuando es necesario, el eléctrico proporciona la fuerza automotriz.

Tiene un consumo de 25 kilómetros por litro de gasolina. Un poco más del doble del rendimiento de una unidad económica en condiciones normales. Al tener mayor rendimiento también disminuyen de manera considerable las emisiones contaminantes, parte fundamental del estudio.

Además, el motor de combustión interna tiene la tarea de recargar la batería y cuenta con una amplia autonomía, lo que refrenda su carácter híbrido.

## Tecnología del 2020

Comentó que el CCA tiene modelos computacionales capaces de reproducir el fenómeno de la contaminación ambiental en el Valle de México. "Los datos que obtengamos serán usados en la fase de modelación. Además, esta tecnología estará en el contexto de la ciudad de México en 2020. Todo eso nos dará una idea de cuál será el costo y cuál el beneficio".

Informó también que la vida de su batería alcanza, al utilizarse de forma adecuada, más de 300 mil kilómetros: la duración total del vehículo.

Cuando el auto está parado el motor de combustión interna se apaga, y la batería alimenta el aire acondicionado, la radio y las luces, por lo que no gasta combustible; ello lo convierte en un gran ahorrador, sobre todo en las condiciones de manejo prevalentes en la capital de la República.



Evalúan también su costo y beneficio social. Fotos: Fernando Velázquez.

## Medición de gases

Michael Grutter de la Mora, investigador del mismo centro, dijo que otro aspecto fundamental del proyecto es caracterizar los gases criterio, es decir, los que se miden de manera rutinaria en verificentros o a niveles ambientales por el Gobierno del Distrito Federal.

Para ello se extrae una muestra de aire del escape y se introduce en una celda de 10 litros. Ello permite un análisis detallado y se detecta de inmediato la abundancia de cualquiera sustancia volátil. Este procedimiento se realiza casi de manera automática. Primero se definen los perfiles a monitorear y después las propiedades de la medición, como temperatura y presión.

Se mide el bióxido y monóxido de carbono, óxido nítrico, amoníaco, formaldehído, metano, acetileno y etano, entre otros, que pueden identificarse sin mucho esfuerzo. Posteriormente se apreciarán los compuestos más específicos como ciertos aromáticos, algunos componentes de la gasolina y otros compuestos poco comunes en las emisiones.

Michael Grutter aclaró que se realizan pruebas en condiciones de manejo reales de esta urbe y luego de cómo se emiten los compuestos a la atmósfera, según el funcionamiento del motor y del filtro catalítico. Por ejemplo, las mayores emisiones se dan cuando se enciende el motor en frío y se reducen conforme se calienta el filtro catalítico. Después se generan de otro tipo.

Más tarde se le comparará con otra unidad de la misma categoría. Sin embargo, no se trata de obtener una caracterización de las emisiones de la flota en general que circula por la zona metropolitana.



El grupo multidisciplinario.

Se puede viajar más de 500 kilómetros sin cargar gasolina porque el motor de combustión interna gasta poco combustible y, cuando es necesario, el eléctrico proporciona la fuerza automotriz



Informó que mientras los contaminantes de los vehículos convencionales son fáciles de encontrar, en éste no lo ha sido tanto. El reto es ver hasta dónde es posible determinar los compuestos emitidos por las nuevas tecnologías.

Consideró que este vehículo híbrido es una opción para el Distrito Federal, pues es atractivo desde el punto de vista ecológico y autónomo. En cuanto a las emisiones, se quiere ver cuántas unidades deben reemplazarse en la flota para que haya un cambio en la calidad del aire.

Respecto a esto,

Rogelio González Oropeza, responsable del Laboratorio de Control de Emisiones de la FI, dijo que además se valora el impacto ambiental por el uso de combustibles alternativos y se proporcionan otros servicios, como evaluaciones de aditivos y de dispositivos para disminuir la polución, entre otras.

Irma Rosas, coordinadora del Programa Universitario de Medio Ambiente, comentó que junto con Semarnat se estructura un plan nacional de adquisiciones ambientales, en donde se valoran y certifican todos los productos nocivos en grado menor que se expelen al ambiente.

Informó que en los próximos meses elaborarán un manual de buenos hábitos, en donde los ciudadanos y los especialistas en la innovación y la evaluación tecnológica logren armar un plan importante para el país. Se trata ya no de restaurar de forma periódica, sino de reducir productos que dañan la atmósfera.

En el proyecto participan también Rodrigo Rincón, Miguel Huerta, Sergio Villanueva y Faustino Reyes Villegas, con apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico.



ANEXO 5

Reportaje en la revista CAMBIO

Fecha: 1 de febrero de 2004

Sección: vida Moderna

Título: ¿Nuevo es Mejor?



# ¿NUEVO ES MEJOR?

Investigadores estudian los beneficios de usar coches híbridos en la Ciudad de México.

Por ADRIANA HERNÁNDEZ URESTI

**T**os coches híbridos están atrayendo los reflectores en Europa y Estados

Semarnat y el Conacyt, participan cuatro grupos de trabajo. El primero, dirigido por el doctor Michel Grutter

porque emiten menos gases al ambiente. Pero ¿quién asegura que un auto híbrido es más eficiente y más barato que uno convencional? En la Ciudad de México y en qué porcentaje? Para contestar estas dudas investigadores del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM y del Instituto Nacional de Ecología realizan pruebas con vehículos de la firma Toyota. El objetivo último es conocer qué tanto conviene a los habitantes del DF y del área metropolitana adoptar masivamente esta tecnología de punta.

El doctor Arón Jazcilevich, uno de los líderes del estudio, explica: "Si hay menos emisiones, hay menos contaminación, menos gente enferma, menos hospitalizados por males respiratorios, por lo que menos personas faltan al trabajo y eso es benéfico. Lo que nos interesa saber es el costo-beneficio de adoptar esta tecnología para orientar, con bases científicas, a quienes toman las decisiones en políticas ambientales". Dicho estudio se apoyará en otro realizado en el Instituto Nacional de Ecología que demostró que con sólo cambiar los taxis por vehículos nuevos convencionales se evitaba la muerte de 86 personas al año.

**POR LOS CAMBIOS DEL DF**

En el proyecto, patrocinado por la

emitan los coches híbridos para luego compararlo con los registros de un vehículo convencional. Como las emisiones varían según la ruta que se siga no se genera la misma contaminación al circular por las calles del Centro que por Cuajimalpa— los investigadores trazaron un tipo de acuerdo con el tránsito vehicular de cinco zonas del Distrito Federal (norte, centro, sur, suroeste y sureste). De acuerdo con los resultados preliminares, un vehículo híbrido contamina un 80 por ciento menos que uno convencional, además de consumir entre un 45 y un 50 por ciento menos combustible, porque cuando el vehículo avanza a poca velocidad (en primera) sólo funciona el motor eléctrico.

Estos resultados son muy confiables pues a diferencia de los equipos tradicionales (los usados en los centros de verificación), el que utilizan los investigadores es más sensible y mide más gases; además de que el registro de los contaminantes puede hacerse en tiempo real y a lo largo de todo el recorrido sin importar la variación en el flujo de los componentes.

Faustino Reyes, estudiante de doctorado del Centro de Ciencias de la Atmósfera y creador del sistema, explica que anteriormente para hacer este tipo de análisis se tomaba una



Fotos: Cortesía UNAM

*En el laboratorio. El equipo usado para medir las emisiones es mucho más sensible que los convencionales. En el monitor aparecen las rutas seguidas.*



