



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS Y
DE SUS NITRO-DERIVADOS EN PARTÍCULAS SUSPENDIDAS EMITIDAS POR LA
COMBUSTIÓN DE DIESEL Y BIODIESEL EN EL SECTOR TRANSPORTE**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:

M. en C. BRENDA LÍZ VALLE HERNÁNDEZ

TUTOR

DR. OMAR AMADOR MUÑOZ

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. RAFAEL DE JESÚS VILLALOBOS Y PIETRINI

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

DR. ARÓN JAZCILEVICH DIAMANT

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

DRA. TELMA GLORIA CASTRO ROMERO

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

MÉXICO D. F., JUNIO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Arón Jazcilevich Diamant
VOCAL: Dr. Ricardo Torres Jardón
SECRETARIO: Dr. Omar Amador Muñoz
SUPLENTE: Dra. Violeta Mugica Álvarez
SUPLENTE: Dr. Javier Miranda Martín del Campo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y Desarrollo de Métodos Analíticos de la Sección de Mutagénesis Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR:

Dr. Omar Amador Muñoz

SUSTENTANTE:

M. en C. Brenda Líz Valle Hernández

AGRADECIMIENTOS

Institucionales

Al Posgrado de Ciencias de la Tierra y al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo y las facilidades otorgadas para realizar este proyecto doctoral, así como por la beca otorgada para terminación de escritura de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca asignada con el registro 176445.

A los proyectos PAPIIT IN116810-3 de la UNAM, PICS08-31 del Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal y 23600 del CONACYT-SEMARNAT, por el financiamiento para el desarrollo de la investigación.

Al Laboratorio de Emisiones de la Facultad de Ingeniería de la UNAM donde se realizó el muestreo.

Académicos

Al Dr. Omar Amador por la dirección de la tesis.

Al Dr. Rafael de Jesús Villalobos y Pietrini por las facilidades proporcionadas para realizar mis estudios de doctorado en el Grupo de Mutagénesis Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

Al Dr. Arón Jazcilevich Diamant por la oportunidad de formar parte del proyecto y por su apoyo.

A los Químicos: Graciela Lizett Santos Medina y Alfonso Enrique Hernández López por su apoyo en el muestreo, tratamiento analítico y análisis instrumental.

A todo el grupo de Mutagénesis Ambiental por su colaboración.

A la Dra. Violeta Mugica Álvarez y a los Doctores Arón Jazcilevich Diamant, Javier Miranda Martín del Campo y Ricardo Torres Jardón por la revisión de la tesis y por sus acertadas recomendaciones.

CONTENIDO

ABSTRACT	11
RESUMEN	12
1. INTRODUCCIÓN	13
2. ANTECEDENTES	15
2.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR FUENTES MÓVILES	15
2.1.1. <i>Diesel</i>	16
2.1.2. <i>Biodiesel</i>	18
2.2. PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS	20
2.2.1. <i>Composición orgánica</i>	21
2.2.2. <i>Estudios sobre la composición orgánica de las partículas en México</i>	22
2.3. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	23
2.4. NITRO-HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	25
2.5. EFECTOS SOBRE LA SALUD DE LOS HAPS Y NITRO-HAPS	28
2.6. EMISIONES PROVENIENTES DE LA COMBUSTIÓN DE DIESEL	31
2.7. EMISIONES PROVENIENTES DE LA COMBUSTIÓN DE BIODIESEL.....	32
2.8. ANÁLISIS DE LOS HAPS Y NITRO-HAPS.....	33
2.9. DIAGNÓSTICO DE FUENTES DE COMBUSTIÓN DE DIESEL Y DE BIODIESEL BASADO EN LA RELACIÓN DE LOS MARCADORES DE LOS HAPS Y NITRO-HAPS.....	34
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	37
3.1. HIPÓTESIS	37
3.2. OBJETIVOS.....	37
3.2.1. <i>Objetivo general</i>	37
3.2.2. <i>Objetivos específicos</i>	37
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	38
4.1. MUESTREO	38
4.1.1. <i>Diseño de la cámara de muestreo</i>	38
4.1.2. <i>Colecta de partículas</i>	39
4.2. MEDICIÓN AUTOMÁTICA DE CONTAMINANTES	41
4.3. DETERMINACIÓN DE LA MASA DE PARTÍCULAS	43
4.4. SELECCIÓN DE LA TÉCNICA DE EXTRACCIÓN DE LOS HAPS Y NITRO-HAPS CONTENIDOS EN LAS PARTÍCULAS	43
4.4.1. <i>Procedimiento de extracción mediante la CEMAUF-R/SR</i>	45
4.4.2. <i>Determinación de la materia orgánica extraída (MOE)</i>	45
4.5. ANÁLISIS Y CUANTIFICACIÓN DE LOS HAPS Y NITRO-HAPS	46
4.5.1. <i>Control de calidad</i>	48
4.6. TRATAMIENTO DE DATOS.....	50
4.6.1. <i>Análisis estadístico</i>	50

4.6.2.	<i>Porcentajes de reducción</i>	50
4.6.3.	<i>Diagnóstico de fuentes de combustión de diesel y biodiesel basado en la relación de los HAPs y nitro-HAPs</i>	50
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
5.1.	GASES EMITIDOS POR LA COMBUSTIÓN	51
5.2.	MASA Y EMISIÓN DE PARTÍCULAS	54
5.3.	MATERIA ORGÁNICA EXTRAÍDA	57
5.4.	HIROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS Y SUS NITRO-DERIVADOS POR RPM Y TORQUE	60
5.5.	EMISIÓN DE HAPs POR CICLO DE MANEJO	68
5.5.1.	<i>Porcentajes de reducción de los HAPs provenientes de la combustión de las mezclas de biodiesel con respecto al diesel</i>	70
5.6.	EMISIÓN DE NITRO-HAPs POR CICLO DE MANEJO	73
5.6.1.	<i>Porcentajes de reducción de los nitro-HAPs provenientes de la combustión de las mezclas de biodiesel con respecto al diesel</i>	75
5.7.	REDUCCIÓN DE HAPs CANCERÍGENOS	76
5.8.	CORRELACIONES ENTRE LOS HAPs Y NITRO-HAPs CON OTROS CONTAMINANTES.....	78
5.9.	DIAGNÓSTICO DE FUENTES DE COMBUSTIÓN DE DIESEL BASADO EN LA RELACIÓN DE LOS HAPs Y LOS NITRO-HAPs	83
5.9.1.	<i>Tasas de HAPs y nitro-HAPs</i>	83
5.9.2.	<i>Nuevas relaciones propuestas de las tasas de HAPs y nitro-HAPs de diesel y biodiesel</i>	85
6.	CONCLUSIONES	86
7.	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA GENERADA DEL DOCTORADO	89
8.	REFERENCIAS	91
ANEXOS	100	
ANEXO A.	VERIFICACIÓN DE LA BALANZA SARTORIUS MODELO BA210S CON MASAS CERTIFICADAS (OHAUS).	100
ANEXO B.	DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE LA MASA DE PARTÍCULAS CON Y SIN ESTABILIZAR LOS FILTROS DESPUÉS DEL MUESTREO	101
ANEXO C.	COMPARACIÓN DE TRES TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN	102
	<i>Extracción asistida por ultrasonido (EAU)</i>	102
	<i>Celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido (CEMAUF-R/SR)</i>	103
	<i>Desorción térmica (TDA)</i>	103
ANEXO D.	ANÁLISIS DE CORRELACIONES ENTRE LOS HAPs Y LOS NITRO-HAPs POR COMBUSTIBLE.....	109
ANEXO E.	RELACIONES DE HAPs Y NITRO-HAPs PARA DIAGNOSTICAR TASAS DE EMISIÓN.	111

INDICE DE TABLAS

Tabla I. Porcentajes de emisiones a la atmósfera de algunos gases y partículas por sector en el AMCM durante el 2010. Modificado del Inventario de emisiones del AMCM (2010)	16
Tabla II. Producción de biodiesel en diferentes países	18
Tabla III. Propiedades de algunos biodiesel de origen vegetal (Murugesan <i>et al.</i> 2009).....	19
Tabla IV. Clasificación de las partículas	20
Tabla V. Compuestos orgánicos presentes en partículas atmosféricas	22
Tabla VI. Estructura, abreviatura, fórmula condensada y pesos moleculares (PM) en g mol ⁻¹ de los 16 HAPs prioritarios por la EPA	24
Tabla VII. Estructura, abreviatura, fórmula condensada y pesos moleculares (PM) en g mol ⁻¹ de algunos nitro-HAPs	26
Tabla VIII. Nitro-HAPs formados por reacciones entre los HAPs y los radicales OH o NO ₃ en presencia de NO ₂	27
Tabla IX. Evidencia de carcinogenicidad de HAPs (IARC 1983, 1987)	29
Tabla X. Evidencia de carcinogenicidad de nitro-HAPs (IARC 1987, 1989, 1996, 2010)	30
Tabla XI. Sustancias tóxicas emitidas por los escapes de vehículos a diesel	31
Tabla XII. Relaciones de algunos HAPs, relacionados con fuentes de emisión	36
Tabla XIII. Condiciones de muestreo.....	41
Tabla XIV. Comparación de las técnicas de extracción	44
Tabla XV. Porcentajes de recuperación para las técnicas de EAU, CEMAUF-R/SR y TDA	44
Tabla XVI. Condiciones de operación para el análisis de HAPs y nitro-HAPs por CG-EM	46
Tabla XVII. Hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus nitro-derivados (HAPs y nitro-HAPs).....	47
Tabla XVIII. Hidrocarburos aromáticos policíclicos deuterados y sus nitro-derivados (HAPs-d y nitro-HAPs-d).....	48
Tabla XIX. Promedio, desviaciones estándar (DE) y coeficientes de variación (CV) de los porcentajes de recuperación de HAPs y nitro-HAPs deuterados (Santos-Medina 2012)	49
Tabla XX. Medianas de las emisiones de los gases medidos con el AXION.....	51
Tabla XXI. Masa de partículas en 10 min de muestreo y porcentajes de variación.....	55
Tabla XXII. Medianas de las emisiones de PM _{2.5} (mg s ⁻¹) medidas con el AXION	56
Tabla XXIII. Masa de MOE y porcentajes de contribución con respecto a las partículas, en 10 min de muestreo	58
Tabla XXIV. Emisión de HAPs y nitro-HAPs (ng s ⁻¹) emitidos por la combustión de diesel y B5 a diferentes RPM y torques.....	61

Tabla XXV. Emisión de HAPs y nitro-HAPs (ng s^{-1}) emitidos por la combustión de B10 y B16.67 a diferentes RPM y torques.....	62
Tabla XXVI. Estadística descriptiva. Medianas de la emisión de HAPs y nitro-HAPs (ng s^{-1}) por combustible.....	68
Tabla XXVII. Principales grupos funcionales del diesel y biodiesel usados en este estudio (Flores-Arias 2013).....	72
Tabla XXVIII. Correlación por rangos ordenados de Spearman entre los nitro-HAPs y HAPs (N=38) emitidos por la combustión de diesel y biodiesel. Valores en cursivas fueron significativos a $p < 0.01$	74
Tabla XXIX. Relaciones de reducción de las sumas de HAPs $\leq 206 \text{ g mol}^{-1}$, HAPs cancerígenos, HAPs y nitro-HAPs al usar B5, B10 y B16.67, respecto a diesel.	78
Tabla XXX. Coeficientes de correlación de Spearman (N=36) entre HAPs y nitro-HAPs con CO, HC, NO_x y $\text{PM}_{2.5}$. Valores resaltados y en cursivas fueron significativos a $p < 0.05$	79
Tabla XXXI. Medianas (MED), promedios (PROM), desviaciones (DE) y coeficientes de variación (% CV) de las tasas de HAPs para identificación de fuentes de emisión de combustión de diesel y biodiesel.	84
Tabla XXXII. Comparación de las tasas de las medianas de HAPs atribuidas a la combustión de motores a diesel en diferentes estudios.	84
Tabla XXXIII. Relaciones estables de tasas de HAPs emitidos por la combustión de diesel y biodiesel	85

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Sistema de muestreo. b) Esquema del sistema de muestreo.	38
Figura 2. Puntos de muestreo obtenidos de un recorrido preliminar, para seleccionar las condiciones (RPM y torque) del muestreo.....	40
Figura 3. Sistema portátil de emisiones, AXION.....	42
Figura 4. Filtros antes y después del muestreo.....	43
Figura 5. a) Extracción con la CEMAUF-R/SR, b) Filtración en visiprep y c) Reducción en EDO-SIMD con N ₂	45
Figura 6. Medianas (cuadrados internos) de las emisiones de CO ₂ y CO provenientes de la combustión de diesel y biodiesel. Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	52
Figura 7. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de HC provenientes de la combustión de diesel y biodiesel. Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	53
Figura 8. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de NO _x provenientes de la combustión de diesel y biodiesel. Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	54
Figura 9. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de partículas de la combustión del diesel (N=10), B5 (N=10), B10 (N=10) y B16.67 (N=10). Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	57
Figura 10. Porcentajes de reducción de la emisión de partículas emitidas por los biodiesel con respecto a diesel.	57
Figura 11. Comparación del porcentaje de MOE de las partículas atmosféricas primarias emitidas por la combustión de DIE (N=10), B5 (N=9), B10 (N=9) y B16.67 (N=10) en este estudio, con aquéllas en las PM _{2.5} en muestras atmosféricas (primarias y secundarias) del AMCM, obtenidas por: a) Amador-Muñoz <i>et al.</i> (2011) y b) Valle-Hernández <i>et al.</i> (2010).	59
Figura 12. Medianas (cuadrados internos) del % MOE con respecto a las partículas de la combustión de DIE (N=10), B5 (N=9), B10 (N=9) y B16.67 (N=10). Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	59
Figura 13. Medianas de la emisión en masa de las PM _{2.5} y la MOE (μg s ⁻¹) de DIE (N=10), B5 (N=9), B10 (N=9) y B16.67 (N=10).	60
Figura 14. Gráficas de las ΣHAPs (ng s ⁻¹) en: a) diesel, b) B5, c) B10 y d) B16.67, a diferentes RPM y torques.	63
Figura 15. Gráficas de las Σnitro-HAPs (ng s ⁻¹) en: a) diesel, b) B5, c) B10 y d) B16.67, a diferentes RPM y torques.	63
Figura 16. Cromatograma de los iones seleccionados de Fen y Ant (178 m/z), Flt y Pir (202 m/z) y sus respectivos deuterados (188 m/z y 212 m/z) emitidos por la combustión de diesel a 106 Nm y 1684 RPM.	64
Figura 17. Cromatograma de los iones seleccionados de Fen y Ant (178 m/z), Flt y Pir (202 m/z) y sus	

respectivos deuterados (188 m/z y 212 m/z) emitidos por la combustión de B5 a 102 Nm y 1791 RPM.	64
Figura 18. Cromatograma de los iones seleccionados de Fen y Ant (178 m/z), Flt y Pir (202 m/z) y sus respectivos deuterados (188 m/z y 212 m/z) emitidos por la combustión de B10 a 109 Nm y 1759 RPM.	65
Figura 19. Cromatograma de los iones seleccionados de Fen y Ant (178 m/z), Flt y Pir (202 m/z) y sus respectivos deuterados (188 m/z y 212 m/z) emitidos por la combustión de B16.6 a 105 Nm y 1792 RPM.	65
Figura 20. Cromatograma de los iones seleccionados del 1-NPir (247 m/z) y su deuterado (256 m/z) emitido por la combustión de diesel a 106 Nm y 1684 RPM.	66
Figura 21. Cromatograma de los iones seleccionados del 9-NAnt y su deuterado (223 y 232 m/z, respectivamente), del 3-NFen (223 m/z), del 1-NPir y su deuterado (247 y 256 m/z, respectivamente) y del 3-NFlt deuterado (256 m/z) emitidos por la combustión de B5 a 102 Nm y 1791 RPM.	66
Figura 22. Cromatograma de los iones seleccionados del 9-NAnt deuterado (232 m/z), del 3-NFen (223 m/z), del 1-NPir y su deuterado (247 y 256 m/z, respectivamente) y del 3-NFlt deuterado (256 m/z) emitidos por la combustión de B10 a 109 Nm y 1759 RPM.	67
Figura 23. Cromatograma de los iones seleccionados del 9-NAnt (232 m/z), del 3-NFen (223 m/z), del 1-NPir y su deuterado (247 y 256 m/z, respectivamente) y del 3-NFlt deuterado (256 m/z) emitidos por la combustión de B16.67 a 105 Nm y 1792 RPM.	67
Figura 24. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de HAPs (ng s^{-1}) al usar diesel (N=10). Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	69
Figura 25. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de HAPs (ng s^{-1}) al usar B5 (N=9). Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	69
Figura 26. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de HAPs (ng s^{-1}) al usar B10 (N=9). Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	70
Figura 27. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de HAPs (ng s^{-1}) al usar B16.67 (N=10). Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	70
Figura 28. Porcentajes de reducción de las medianas de los HAPs en B5, B10 y B16.67 con respecto al diesel.	71
Figura 29. Porcentajes de las principales familias de grupos orgánicos que integran al diesel y biodiesel B100 empleados en el presente proyecto doctoral (Flores-Arias 2013).	72
Figura 30. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de nitro-HAPs (ng s^{-1}). Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	73
Figura 31. Correlaciones entre a. 2-MAnt y 9-NAnt ($r=0.79$), b. BaA y 3-NFen ($r=0.71$) y c. Pir y 1-NPir ($r=0.64$). Con nivel de significancia $p<0.01$. Se eliminaron las tres concentraciones más altas para evitar una mala interpretación en las correlaciones de Spearman provocadas por las de Pearson.	75
Figura 32. Porcentajes de reducción de las medianas de los nitro-HAPs en B5, B10 y B16.67 con respecto al diesel.	76

Figura 33. Medianas (cuadrados) de las sumas de a. HAPs \leq 206 g mol ⁻¹ , HAPs cancerígenos y HAPs totales, b. nitro-HAPs totales (ng s ⁻¹). Emitidos por diesel (N=10), B5 (N=9), B10 (N=9) y B16.67 (N=10). Cajas: percentiles 25 th -75 th . Barras: percentiles 10 th -90 th	77
Figura 34. Porcentajes de reducción de las medianas de los HAPs y nitro-HAPs en B5, B10 y B16.67 con respecto al diesel.	77
Figura 35. Correlación entre PM _{2.5} y MOE (r=0.81).....	79
Figura 36. Correlaciones entre PM _{2.5} y a. la suma de HAPs (r=0.77) y b. la suma de nitro-HAPs (r=0.83).....	80
Figura 37. Correlaciones entre MOE y a. la suma de HAPs (r=0.74) y b. la suma de nitro-HAPs (r=0.78)	80
Figura 38. Correlaciones entre el CO y a. la suma de los HAPs cancerígenos (r=0.43) y b. la suma de los nitro-HAPs (r=0.42). Con nivel de significancia p<0.05.	81
Figura 39. Correlaciones entre los HC y a. la suma de los HAPs cancerígenos (r=0.32) y b. el 1-NPir (r=0.35). Con nivel de significancia p<0.05.....	82
Figura 40. Correlaciones entre los NO _x y a. la suma de los HAPs cancerígenos (r=0.67) y b. la suma de los HAPs (r=0.59). Con nivel de significancia p<0.05.....	82
Figura 41. Correlaciones entre los NO _x y a. 1-NPir (r=0.63) y b. la suma de los nitro-HAPs (r=0.57). Con nivel de significancia p<0.05.	83

ABSTRACT

The main objective of this study was to know the molecular weight distribution of PAHs and nitro-PAHs in the particulate matter emitted from the combustion of diesel and biodiesel blends (B5, B10 and B16.67) under different revolutions per minute (RPM) and torque conditions. The organic matter in particles was extracted with a micro-scale cell with reflux in an ultrasonic bath (MX/a/2012/000789 patent pending). PAHs and nitro-PAHs were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry using the isotope dilution method.

Particle emission reductions using biodiesel compared with diesel were observed. Reductions were 34 % for B5, 33 % for B10 and 11 % for B16.67. Solvent extracted organic matter mass with respect to particle mass in percentage was also determined. Medians were 65 % for diesel, 63 % for B5, 54 % for B10 and 53 % for B16.67. The most abundant PAHs in both, diesel and biodiesel emissions were pyrene, phenanthrene and fluoranthene (considered as source markers for diesel exhaust). In the case of nitro-PAH, 1-nitropyrene and 3-nitrophenanthrene (carcinogenic and mutagenic) were the most abundant compounds contained in particle emissions. PAHs and nitro-PAHs reductions in biodiesel compared with diesel were observed in all blends (B5, B10 and B16.67). Carcinogenic PAHs sum showed a reduction of 70 % for B5 and B10, and 56 % for B16.67, compared to diesel. Regarding to the sum of nitro-PAHs, reductions of 64 %, 68 % and 67 % for B5, B10 and B16.67 respectively, were obtained.

Associations between PAHs and nitro-PAHs emissions with CO, HC and NO_x were determined. CO significantly correlated ($p < 0.05$) with high molecular weight PAHs, from 228 g mol⁻¹ to 252 g mol⁻¹ (except BaP), as well as with those nitro-PAHs, markers of diesel combustion (3-NPhen and 1-NPyr). The HC correlated ($p < 0.05$) with high molecular weight PAHs (≥ 228 g mol⁻¹) and 1-nitropyrene. Regarding NO_x significantly correlated ($p < 0.05$) with PAHs ≥ 202 g mol⁻¹ (except 3,6-DMPhen) and also with naphthalene, fluorene and 2-methylanthracene. Associations between CO and PAHs with HC indicate that PAHs are mainly emitted by pyrolysis-pyrosynthesis and a lesser extends by evaporation. Nitro-PAHs also correlated significantly with the NO_x suggesting that nitration reactions are also favored.

The BaP/BghiP, BaP/I123cdP, I123cdP/(I123cdP+BghiP) and BghiP/I123cdP ratios were similar to those reported in the literature for diesel emissions. For biodiesel, the ratios (BbF+BkF)/BghiP and BghiP/I123cdP were determined. PAHs ratios of RSD <5 % are proposed as emission combustion markers of diesel and biodiesel blends of animal origin up to B16.67.

RESUMEN

El objetivo principal de este estudio fue conocer el tipo, la cantidad y la distribución de los HAPs y nitro-HAPs en partículas emitidas directamente de la combustión de un motor a diesel, empleando diesel y biodiesel mezclado en distintas proporciones (B5, B10 y B16.67) como combustibles, a diferentes revoluciones por minuto (RPM) y torque. La extracción se realizó con una celda a microescala asistida por ultrasonido con reflujo (en proceso de patente MX/a/2012/000789). El análisis se realizó por cromatografía de gases-espectrometría de masas empleando el método de dilución isotópica.

Se observaron reducciones en la emisión de partículas al usar los biodiesel con respecto al diesel, del 34 % para B5, 33 % para B10 y 11 % para B16.67. También se determinó el porcentaje de materia orgánica extraída con respecto a la masa de las partículas, con medianas en 65 % para diesel, 63 % para B5, 54 % para B10 y 53 % para B16.67. Los HAPs más abundantes en las emisiones del diesel y biodiesel fueron el pireno, el fenantreno y el fluoranteno (marcadores de la emisión de diesel), mientras que para los nitro-HAPs fueron el 1-nitropireno y el 3-nitrofenantreno (posibles cancerígenos y mutagénicos). Se observaron reducciones de la concentración de los HAPs y nitro-HAPs al usar biodiesel con respecto al diesel. La suma de los HAPs cancerígenos fue la que presentó mayor porcentaje de reducción en todas las mezclas con biodiesel, siendo de 70 % para B5 y B10, y de 56 % para B16.67, con respecto al diesel. En cuanto a la suma del total de los nitro-HAPs se obtuvieron reducciones del 64 %, 68 % y 67 %, para B5, B10 y B16.67, respectivamente.

Se determinaron las asociaciones entre las emisiones de los HAPs y nitro-HAPs con CO, HC y NO_x. El CO correlacionó significativamente ($p < 0.05$) con los HAPs de alto peso molecular de 228 g mol⁻¹ a 252 g mol⁻¹ (excepto el BaP), así como con los nitro-HAPs marcadores de la combustión de diesel (3-nitrofenantreno y 1-nitropireno). Los HC correlacionaron ($p < 0.05$) con los HAPs de alto peso molecular (≥ 228 g mol⁻¹) y con el 1-nitropireno. En cuanto a los NO_x correlacionaron significativamente ($p < 0.05$) con los HAPs de peso molecular ≥ 202 g mol⁻¹ (excepto el 3,6-DMFen) y con naftaleno, fluoreno y 2-metilantraceno. Las asociaciones del CO y los HAPs con los HC indican que el principal mecanismo de formación de los HAPs es la pirólisis seguida de la pirosíntesis y no la evaporación. Los nitro-HAPs también correlacionaron significativamente con los NO_x sugiriendo que las reacciones de nitración se ven favorecidas.

Las relaciones entre BaP/BghiP, BaP/I123cdP, I123cdP/(I123cdP+BghiP) y BghiP/I123cdP para emisiones de combustión de diesel, fueron consistentes con lo reportado en la literatura. Así como entre (BbF+BkF)/BghiP y BghiP/I123cdP para la emisión de biodiesel. Se propusieron tasas de HAPs con CV < 5 % como marcadores de la emisión de combustión de diesel y mezclas de biodiesel de origen animal hasta B16.67.

1. INTRODUCCIÓN

La dependencia y uso desmedido de los combustibles fósiles han traído graves problemas en los países industrializados. Por un lado, la escasez del petróleo por su empleo excesivo en la industria, en la agricultura, en los servicios, en el transporte y en otras necesidades humanas; y por el otro, el deterioro del ambiente, de la calidad de vida y de la salud pública por la emisión incontrolada de contaminantes a la atmósfera, siendo de mayor impacto en las grandes urbes como la Ciudad de México (Molina y Molina 2004).

En México, la generación primaria de energía depende aproximadamente del 90 % del uso de combustibles fósiles (SIE 2008), donde el sector transporte consume más del 61 % (Inventario de Emisiones de la ZMVM 2010). De 2000 a 2011, el consumo de energía en el país creció en promedio anual 2.08 % y la producción de energía primaria disminuyó a una tasa anual de 0.3 %, por lo que se estima que para el 2020 México se convierta en un importador neto de petróleo (SENER 2013). Adicionalmente, México enfrenta retos en materia ambiental donde los costos a la salud y al ambiente derivados de la generación y uso de la energía son significativos. Actualmente, existe una meta de reducción de emisiones del 30 % con relación a la línea base para el año 2020 (SENER 2013). Esta situación incrementará la presión por incorporar el uso de energías alternas que ayuden a cumplir dicha demanda y a su vez mitiguen la contaminación atmosférica.

Se ha demostrado que las fuentes móviles contribuyen fuertemente a la emisión de gases y de partículas, donde algunas son tóxicas (Nelson *et al.* 2008). Una alternativa para mitigar la contaminación podría ser el empleo de biocombustibles en el sector transporte, siendo el biodiesel una opción viable ya que es un combustible de origen biogénico cuyas emisiones son diferentes que las del diesel (Basha *et al.* 2009). Sin embargo, la introducción de biocombustibles en el sector transporte, tenderá a cambiar el perfil del contenido de emisiones, a medida que estas nuevas tecnologías se afiancen en el mercado. Por ello, es importante estimar las implicaciones de los contaminantes emitidos por este tipo de combustibles.

En algunos países se han empezado a usar combustibles alternos, como el caso de la Unión Europea que en un esfuerzo por combatir el cambio climático, diversificar fuentes de energía y asegurar el suministro de energía, ha promovido el uso de biocombustibles en el sector transporte, siendo el biodiesel el combustible de elección (Euroobserver 2008). En 2009 la Directiva 2009/28/EC del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea estableció que cada país miembro, debe cumplir una cuota de energía procedente de fuentes renovables de al menos el 10 % de su consumo final de energía en el sector transporte para el 2020. En Brasil es común el uso de mezclas con 5 % y 20 % de etanol en la gasolina, sin embargo, la concentración de compuestos cancerígenos como el formaldehído al parecer se han incrementado (Dondero y Goldenberg 2005).

Entre los principales contaminantes atmosféricos provenientes de fuentes vehiculares se encuentran las partículas suspendidas, que son matrices complejas formadas por cientos de compuestos, donde su contenido orgánico, es potencialmente mutagénico, citotóxico y carcinogénico (De Vizcaya-Ruiz *et al.* 2006, Villalobos-Pietrini *et al.* 2007, IARC 2013). Entre los compuestos de mayor interés presentes en el material orgánico extraído (MOE) de las partículas, se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (Marino *et al.* 2000, Villalobos-Pietrini *et al.* 2008, Amador-Muñoz *et al.* 2010) y sus nitro derivados (nitro-HAPs) (Bamford y Baker 2003, Valle-Hernández *et al.* 2010). Algunos han presentado actividad mutagénica directa y/o carcinogénica en diferentes modelos biológicos (Arey *et al.* 1988, Gil y Adonis 1993, 1996, Villalobos-Pietrini *et al.* 2007), tienen una fuerte implicación en los efectos mutagénicos (Feilberg *et al.* 2001, Kawanaka *et al.* 2004, 2008, Villalobos-Pietrini *et al.* 2007) y están asociados con el aumento en la incidencia de diversos tipos de cáncer en el hombre (IARC 1989, Pope *et al.* 2002, Kielhorn *et al.* 2003, Garshick *et al.* 2004). Los HAPs y nitro-HAPs se emiten a la atmósfera principalmente por procesos de combustión incompleta de los motores a diesel y a gasolina, fundidoras de aluminio, centrales eléctricas, entre otras; además, los nitro-HAPs también se forman por reacciones en la atmósfera (Feilberg *et al.* 2001).

A pesar de que se ha demostrado que el material orgánico policíclico asociado a las partículas atmosféricas, es mutagénico y/o carcinogénico (Lewtas y Nishioka 1990, Gil y Adonis 1993, 1996, Durant *et al.* 1996) en México no existe regulación de estos contaminantes. Sin embargo, se ha determinado la concentración de estos compuestos asociados a las partículas atmosféricas. Los primeros estudios en la Ciudad de México se enfocaron en la estimación de la concentración de la suma de HAPs (Marr *et al.* 2004, Velasco *et al.* 2004, Jiang *et al.* 2005, Marr *et al.* 2006, Baumgardner *et al.* 2007, Dzepina *et al.* 2007, Thornhill *et al.* 2008). Posteriormente se empezaron a identificar los HAPs de forma individual, cuantificando principalmente los HAPs prioritarios por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) de los EEUU (Saldarriaga *et al.* 2008, Guzman-Torres *et al.* 2009, Mugica *et al.* 2010, Amador-Muñoz *et al.* 2011) y algunos nitro-HAPs en PM₁₀ y PM_{2.5} (Saldarriaga *et al.* 2008, Valle-Hernández *et al.* 2010, Amador-Muñoz *et al.* 2011). Sin embargo, aunque el diesel se utiliza ampliamente en nuestro entorno no hay mediciones de estas dos familias emitidas directamente por fuentes primarias como la combustión de gasolina o diesel y menos de biocombustibles como el gasol o el biodiesel. Los motores diesel, han sido históricamente más versátiles y más baratos de mantener que los motores de gasolina, han sido ampliamente utilizados en los equipos de uso agrícola, en los camiones de carga, en el transporte público, en los camiones escolares, etc. No obstante, en 1998 la Oficina de Evaluación de Riesgos Ambientales para la Salud, OEHHA (por sus siglas en inglés, Office of Environmental Health Hazard Assessment) de la Agencia de Protección al Ambiente de California, realizó un amplio estudio para evaluar los efectos de las emisiones de diesel en la salud, concluyendo que estas son altamente tóxicas y representan una amenaza para la salud humana.

El objetivo de este estudio fue conocer el tipo, la cantidad, la distribución y el comportamiento de HAPs y nitro-HAPs en las partículas emitidas directamente de la combustión de un motor a diesel, empleando como combustibles diesel y biodiesel mezclado en distintas proporciones. Los experimentos se llevaron a cabo bajo diferentes condiciones de torque y revoluciones por minuto del motor a diesel. Se pretende que los resultados contribuyan a cuantificar las emisiones de los HAPs y nitro-HAPs provenientes de las fuentes móviles a diesel, a estimar las toneladas anuales y por lo tanto el riesgo de cáncer.

2. ANTECEDENTES

2.1. Contaminación atmosférica por fuentes móviles

La contaminación del aire ambiental se ha clasificado como carcinogénica para los humanos (Grupo 1) por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC 2013), lo que representa un gran interés, sobre todo en las mega ciudades, donde se centra la mayor cantidad de la población, y por consiguiente, el consumo y demanda de servicios se han incrementado considerablemente, trayendo consigo el uso indiscriminado de combustibles fósiles y la emisión de gran cantidad de contaminantes a la atmósfera.

En el Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) la demanda de servicios ha aumentado el consumo de energía y por consiguiente la emisión de contaminantes a la atmósfera. Tan sólo de 1990 al 2010 este consumo aumentó de 443 Petajoules (PJ) a 527 PJ; donde el sector transporte contribuyó con 78 PJ, siendo el principal consumidor de energía, con un parque vehicular (para el 2010) mayor a los 5 millones de vehículos automotores entre transporte público (taxis, combis, microbuses, autobuses, metrobuses, etc.), vehículos particulares (autos, camionetas y motos), vehículos de carga (ligeros y pesados) y tractocamiones de acuerdo con el Inventario de emisiones del AMCM (ZMVM 2010).

Así mismo, se reportó que los vehículos contribuyen con aproximadamente el 85 % de las emisiones de gases y partículas a la atmósfera (Inventario de Emisiones ZMVM 2010). La **tabla I** ilustra la masa emitida y el porcentaje por año de algunos contaminantes por sector en el AMCM. Las fuentes móviles emiten la mayor cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV), de monóxido de carbono (CO), de óxidos de nitrógeno (NO_x) y de partículas menores que 2.5 µm (PM_{2.5}). El Informe del 2011 Sobre Calidad del Aire en la Ciudad de México, reportó que las partículas, tanto PM₁₀ como PM_{2.5}, continúan rebasando, la mayoría de los días del año, los niveles establecidos en las normas oficiales mexicanas de salud. Otro sector que también representa un alto porcentaje de emisiones, tanto de PM₁₀ como de PM_{2.5}, son las vialidades con o sin pavimentación.

En el sector transporte del AMCM, el 69 % del combustible empleado es gasolina magna, seguido por diesel Pemex con un consumo del 20 %, gasolina Premium con el 6 % y por último el gas licuado de petróleo con el 5 %. Aunque el parque vehicular a gasolina en el AMCM es predominante, el 84 % de estos vehículos están equipados con convertidores catalíticos de tres vías y otros dispositivos de control de emisiones; el 5 % son vehículos de 1991 y 1992 con convertidores catalíticos de dos vías y sólo el 11 % de los vehículos tienen más de 20 años de antigüedad y no cuentan con sistemas de control de emisiones. Por el contrario, aunque la flota vehicular a diesel es menor que la de gasolina, el 32 % corresponde a modelos anteriores a 1993 con más de 20 años de antigüedad y altamente contaminantes por carecer de algún sistema de reducción de emisiones; el 7 % son vehículos de 1994 a 1997 con tecnologías EPA 94, EPA 98 y el resto de la flota son unidades con alguna mejora tecnológica que permite cumplir con estándares de emisiones como EURO III y

EURO IV (Inventario de emisiones de la ZMVM 2010).

Tabla I. Porcentajes de emisiones a la atmósfera de algunos gases y partículas por sector en el AMCM durante el 2010. Modificado del Inventario de emisiones del AMCM (2010)

Sector	% de emisiones						
	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO ₂	CO	NO _x	COT	COV
Total [t/año]	31606	9247	8115	1617512	214852	995409	602429
Industrial	18.1	13.2	91.5	0.4	6.5	17.0	25.1
Fuentes móviles	11.8	29.9	5.1	98.2	78.7	20.1	31.3
Servicios y comercios	1.1	3.2	3.0	0.7	2.7	4.5	5.9
Habitacional	2.9	9.5	0.2	0.3	2.0	20.5	27.3
Construcción	2.7	6.6	N/A	0.3	5.6	0.1	0.2
Agrícola	7.3	7.1	0.1	0.1	2.2	0.1	0.1
Ganadero	0.4	0.1	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Disposición de residuos	N/A	N/A	N/A	0.0	N/A	33.2	2.7
Vialidades sin/con pavimento	53.9	28.3	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Incendios	0.3	0.9	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
Vegetación	N/A	N/A	N/A	N/A	2.3	4.5	7.4
Erosión eólica del suelo	1.6	1.2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Total [%]	100	100	100	100	100	100	100

COT: Compuestos orgánicos totales, COV: Compuestos orgánicos volátiles, N/A: No aplica

El estudio de los contaminantes del aire, generados por la combustión de los hidrocarburos, empezó a tomar gran importancia desde 1953 y aunque la literatura sobre el tema es extensa, se necesita mayor conocimiento para tratar el problema de una manera eficaz. La emisión de contaminantes por fuentes móviles depende en gran medida de la antigüedad de los automóviles, del aumento del parque vehicular (que trae consigo congestionamiento vehicular urbano, aumento en los tiempos de traslado e incremento en el consumo de hidrocarburos a un ritmo que se hace insostenible), del tipo de combustible empleado, entre otros. Por esta razón desde hace algunos años se están considerando los biocarburantes como posible alternativa que pueda mitigar la crisis de los hidrocarburos y de la contaminación ambiental. El biodiesel es una alternativa a considerar, ya que este es un combustible que funciona como sustituto del diesel, proviene de fuentes renovables y al parecer reduce las emisiones de contaminantes.

2.1.1. Diesel

El diesel, también denominado gasóleo o gasoil, es un combustible obtenido por destilación fraccionada del petróleo, entre 250 °C y 350 °C a presión atmosférica. Está compuesto principalmente por hidrocarburos alifáticos saturados (alrededor del 75 %) y en menor medida por hidrocarburos aromáticos (aproximadamente el 25 %) (ASTDR 1995), entre ellos se encuentran naftalenos, fenantrenos, fluorenos, crisenos, benzopirenos y benzofluorenos (Briker *et al.* 2001). Es ampliamente utilizado en la industria y en el sector transporte como combustible en motores diesel.

El ciclo Diesel, que se utiliza en motores de encendido por compresión, se caracteriza por conseguir la energía a través de una combustión lenta. El proceso de combustión consiste en la inyección del combustible a la cámara de combustión, donde se encuentra el aire comprimido por el pistón. La

compresión aumenta la temperatura del aire (entre 600 °C y 900 °C) y al entrar el combustible vaporizado por la inyección, se inflama espontáneamente y se inicia la combustión. La proporción de combustible y aire varía dependiendo de la demanda de potencia del motor (González 2011). En el sector transporte, el diesel se utiliza en motores de encendido por compresión que siguen el ciclo Diesel en vehículos ligeros y pesados. Las propiedades más importantes que definen su uso en motores de ciclo Diesel son el número de cetano y la viscosidad.

- Número de cetano: Se define como la facilidad que tienen los combustibles para inflamarse. Los combustibles con alto número de cetano (>50) presentan menor retraso de ignición en el motor, por lo que suavizan sus condiciones de operación, reducen las emisiones de material particulado y de NO_x (Lee *et al.* 1998) y le dan mejor calidad al combustible. El número de cetano de los combustibles para motores diesel que se encuentran en el mercado, varía entre 40 y 70 (Martí 1996).
- Viscosidad: Influye en el diseño de los inyectores y en el proceso de pulverización (atomización de un fluido para producir gotas diminutas), por tanto en la calidad de la combustión en motores de encendido por compresión.

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM International, por sus siglas en inglés) es la encargada de designar la calidad del diesel. Las principales características que se deben tomar en cuenta para este combustible son: el número de cetano (mayor que 38), la concentración de azufre (menor que 15 ppm), el punto de inflamación (de 38 °C a 55 °C) y la viscosidad (ASTM 2010), estas pueden variar dependiendo de la calidad del combustible.

El empleo de diesel como combustible surgió por el interés de crear nuevas tecnologías para automóviles, con el deseo de mejorar la eficiencia del combustible y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (Weiss *et al.* 2000), sin embargo, en la realidad, los vehículos a diesel representan una fuente importante de emisiones, principalmente de partículas, de NO_x (Lloyd y Cackette 2001) y de gran variedad de compuestos traza que representan un grave problema para la salud, por ejemplo; el arsénico, el benceno, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y sus nitro-derivados (nitro-HAPs) causantes de cáncer en humanos (HEI 1995, Nelson *et al.* 2008).

La Oficina de Evaluación de Riesgos Ambientales para la Salud de California (OEHHA por sus siglas en inglés) denominó a las emisiones del escape de motores a diesel, como contaminante tóxico del aire ya que incluye más de 40 sustancias que figuran en la lista de la Agencia de Protección al Ambiente (EPA por sus siglas en inglés) de los EEUU clasificadas como peligrosas; quince de ellas agrupadas por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC por sus siglas en inglés) como probables o posibles cancerígenas en humanos, entre ellas están: acetaldehído, compuestos de antimonio y berilio, arsénico, benceno, dioxinas y dibenzofuranos, formaldehído, níquel, HAPs y sus derivados. A pesar de esto, en México sólo algunos contaminantes provenientes de las emisiones de los escapes de motores a diesel están regulados por la Secretaría del Medio Ambiente. Estos son: los hidrocarburos totales (HC), los hidrocarburos no metano, el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), las partículas y la opacidad por humo (NOM-044-SEMARNAT-2006).

Por otra parte, la normatividad sólo contempla la emisión de partículas como tal y no contempla su composición, siendo que estas pueden estar constituidas (dependiendo de su tipo de fuente de emisión) por cientos de compuestos (Vallero 2008), algunos de ellos con propiedades mutagénicas y/o carcinogénicas, como el caso de los HAPs y nitro-HAPs (Lewtas y Nishioka 1990, Gil y Adonis 1993, 1996, Durant *et al.* 1996).

2.1.2. Biodiesel

La biomasa ha sido reconocida como una de las principales y más importantes fuentes de energía renovable en el mundo (Jefferson 2006). Puede convertirse en biocombustibles, como el bioetanol y el biodiesel, mediante procesos bioquímicos. El bioetanol es un combustible que se puede usar como aditivo o sustituto de la gasolina y se produce a partir de caña de azúcar, maíz u otros granos. Por otra parte, el biodiesel se considera que es el sustituto del diesel, con la ventaja de que no contiene azufre, su punto de inflamación es más alto y es biodegradable (Bala 2005).

El biodiesel es un combustible que se puede producir a partir de aceites vegetales, grasas animales, aceites usados de cocina, aceites y/o grasas de desecho de frituras. Se puede mezclar con diesel a diferentes porcentajes: B5, cuando la mezcla tiene 95 % de diesel y 5 % de aceite vegetal o animal, B10 cuando contiene 90 % de diesel y 10 % de aceite vegetal o animal, B20 cuando tiene el 20 % de aceite, etc. Cuando se tiene “biodiesel puro” al 100 % se denomina B100. Para usar todas estas mezclas (grasas o aceites y diesel) como combustible, es necesario realizar un proceso de transesterificación, puesto que el aceite vegetal o grasa animal por su alto contenido de triglicéridos (aproximadamente 97 %) y di- y mono-glicéridos y ácidos grasos, otorga al biodiesel una mayor viscosidad (10 y 17 veces más que la del diesel) (Demirbas 2009). La transesterificación es un proceso químico mediante el cual los aceites o grasas se combinan con alcohol para generar una reacción que produce ésteres. El biodiesel contiene principalmente ésteres monoalquilados (ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga), con dos átomos de oxígeno por molécula. Siendo un combustible altamente oxigenado puede utilizarse en motores diesel para mejorar la eficiencia de combustión y reducir el consumo de combustibles fósiles y emisiones, por lo que su uso es una alternativa que se aplica en algunos países (**tabla II**) (Lin *et al.* 2006).

Tabla II. Producción de biodiesel en diferentes países

País	Fuente de biodiesel
USA	Soya
Brasil	Soya
Europa	Aceite de colza y de girasol
España	Aceites de linaza y oliva
Francia	Aceite de girasol
Italia	Aceite de girasol
Irlanda	Grasa animal y aceite vacuno
Indonesia	Aceite de palma
Malasia	Aceite de palma
Australia	Grasa animal, aceite vacuno y aceite de colza
China	Guang pi
Alemania	Aceite de colza
Canadá	Aceite vegetal y grasa animal

(Bajpai y Tyagi 2006)

Hasta el 2009, se habían identificado más de 350 cosechas de aceites para biocombustibles. Sin embargo, sólo pocas son consideradas como una alternativa potencial de combustible para los motores de diesel. Entre los aceites vegetales empleados con mayor frecuencia para la elaboración de biodiesel están el aceite de coco, de oliva, de girasol, de colza, de cacahuete, de palma y de jatrofa (Lin *et al.* 2006, Basha *et al.* 2009). Las propiedades del biodiesel varían según la materia prima a partir de la cual se obtuvo. Sin embargo, para que un biodiesel pueda ser empleado en los motores diesel, debe cumplir con las propiedades descritas en la **tabla III**, las cuales vienen especificadas en las normas de biodiesel de la Organización Europea (EN-14214-03) y de los EUA (ASTM D6751-03). El aceite sin procesar también puede utilizarse en motores diesel, pero con el ajuste necesario para los hábitos de manejo del motor (Murugesan *et al.* 2009).

Tabla III. Propiedades de algunos biodiesel de origen vegetal (Murugesan *et al.* 2009)

Aceite vegetal	Viscosidad a 38 °C (mm ² s ⁻¹)	Índice de cetano	Potencia calorífica (MJ kg ⁻¹)	Punto de niebla (°C)	Punto de fluidez (°C)	Punto de inflamación (°C)	Densidad (kg L ⁻¹)
Maíz	34.9	37.6	39.5	-1.1	-40.0	277	0.9095
Semilla de algodón	33.5	41.8	39.5	1.7	-15.0	234	0.9148
Crambe	53.6	44.6	40.5	10.0	-12.2	274	0.9048
Linaza	27.2	34.6	39.3	1.7	-15.0	241	0.9263
Cacahuete	39.6	41.8	39.8	12.8	-6.7	271	0.9026
Rabina	37.0	37.6	39.7	-3.9	-31.7	246	0.9115
Alazor	31.3	41.3	39.5	18.3	-6.7	260	0.9144
Sésamo	35.5	40.2	39.3	-3.9	-9.4	260	0.9133
Hade soja	32.6	37.9	39.6	-3.9	-12.2	254	0.9138
Girasol	33.9	37.1	39.6	7.2	-15.0	274	0.9161
Palma	39.6	42.0	-	31.0	-	267	0.9180
Babacu	30.3	38.0	-	20.0	-	150	0.9460
Diesel	3.06	50.0	43.8	-	-16.0	76	0.8550

El biodiesel ha alcanzado gran interés como fuente alternativa de energía, ya que algunas ventajas que presenta son (Graboski y McCormick 1998, Demirbas 2009, Fontaras *et al.* 2010):

- Es un combustible que se puede emplear en tecnologías convencionales (motores diesel) sin necesidad de modificarlas.
- Su alta lubricidad extiende la vida útil de los motores.
- Tiene un índice de cetano más alto que el diesel, dependiendo de su origen.
- Su alto contenido de oxígeno le proporciona mayor eficiencia en la combustión que el diesel, por lo que es menor contaminante.
- Proviene de fuentes renovables, ya que se puede producir año con año si es de origen vegetal o puede ser de origen animal o de aceites reciclados de cocina.
- Es comercialmente disponible.
- No contiene azufre e hidrocarburos aromáticos o poliaromáticos.
- Es biodegradable.
- No es tóxico.

Dadas las ventajas técnicas, estratégicas y ambientales que ofrece, constituye la mejor alternativa para sustituir parcial o totalmente al combustible diesel derivado del petróleo.

Sin embargo, algunas desventajas en el uso del biodiesel, tanto vegetal como animal, en motores diesel son: la disminución del desempeño del motor a causa de la alta viscosidad y la baja volatilidad, la corrosión del cobre, el incremento en el consumo de combustible hasta 5 % (dependiendo del tipo de mezcla) debido a problemas de encendido en frío (Maricq 2007) y hasta la fecha, su alto precio. Por otra parte, en términos generales se ha encontrado que las emisiones de los óxidos de nitrógeno (NO_x) incrementan con el uso de biodiesel. En cuanto a la emisión de otros compuestos, como CO_2 , CO, HC, partículas, olin y aldehídos, entre otros, algunos autores han observado aumento y otros disminución al usar biodiesel como combustible. Por lo cual hay mucho que investigar sobre este tema.

2.2. Partículas atmosféricas

Las partículas atmosféricas son agregados de moléculas sólidas o líquidas, o de ambas; están suspendidas en el aire y contienen gran cantidad de sustancias orgánicas y/o inorgánicas (Finlayson-Pitts y Pitts 2000). Varían en su tamaño (entre 10 nm y 100 μm) y composición dependiendo de su origen (natural o antropogénico) y/o fuente de emisión. El tamaño de las partículas puede determinarse por su diámetro aerodinámico, el cual se define como el diámetro de una esfera de densidad igual a 1 g cm^{-3} con la misma velocidad de sedimentación (Finlayson-Pitts y Pitts 2000).

Las partículas finas provienen generalmente de la combustión incompleta, como la generación de energía, humo de tabaco y emisiones vehiculares. Mientras que las partículas gruesas se forman a menudo por procesos mecánicos, entre sus fuentes de emisión destacan los aportes por resuspensión del material mineral del suelo, aportes naturales, la resuspensión y manipulación de materias primas y residuos industriales, las emisiones de la industria cerámica y cementera, la evaporación de aerosoles marinos, y las partículas biológicas, como fragmento de plantas, el polen y las esporas (Finlayson-Pitts y Pitts 2000). La **tabla IV** presenta una clasificación por tamaño y algunas de sus propiedades.

Tabla IV. Clasificación de las partículas

Tamaño	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$
Diámetro aerodinámico	< 10 μm	< 2.5 μm
Fuente de emisión	Procesos mecánicos (principalmente natural)	Procesos de combustión (principalmente antropogénica)
Origen	Primarias	Secundarias
Salud (Capacidad de penetración)	Parte superior de las vías respiratorias y pulmones	Pulmones y alveolos

A las partículas emitidas directamente a la atmósfera se les denomina partículas primarias y son generalmente las partículas gruesas, mientras que las partículas secundarias, generalmente las finas, son aquellas formadas a partir de reacciones químicas entre gases precursores en la atmósfera o provenientes de la combustión con la luz del sol y el vapor de agua. Las partículas finas secundarias se forman por procesos de nucleación de especies gaseosas, por condensación y coagulación. Están compuestas principalmente de sulfatos y nitratos, amonio, carbono elemental, compuestos orgánicos y metales (Hidy *et al.* 1978, Vallero 2008).

2.2.1. Composición orgánica

La composición química de las partículas es diversa; y al igual que el tamaño depende de su fuente de emisión; las partículas finas están constituidas principalmente de compuestos metálicos, iones inorgánicos, iones de amonio, sulfatos, nitratos, ácidos, cloruros, agua, compuestos orgánicos y carbonos elemental y orgánico (Seinfeld y Pandis 2006, Vallero 2008). Las partículas más gruesas en su mayoría se componen de Si, Al, Ti, Mg, Fe, CaCO₃, NaCl, polen, esporas, hongos, cenizas y fragmentos de plantas y animales.

La fracción orgánica es difícil de caracterizar puesto que contiene a menudo millares de compuestos orgánicos (Vallero 2008), que puede representar del 30 % al 90 % de la masa de las partículas (Lim y Turpin 2002), dependiendo del sitio de estudio y del tipo de emisión, por lo que no todas las propiedades de la fracción orgánica están completamente caracterizadas (Fuzzi *et al.* 2006).

Las partículas provenientes de zonas rurales (con poca actividad antropogénica) contienen mayormente materia orgánica de emisiones biogénicas como alcanos, alquenos, aromáticos, ácidos grasos, alcoholes y bases orgánicas. Se ha identificado que los n-alcanos en el intervalo de C₁₅-C₃₅ están frecuentemente asociados con aerosoles no urbanos.

Las partículas provenientes de zonas urbanas (altamente influenciadas por emisiones antropogénicas) son matrices más complejas, que además de contener materia orgánica de emisiones biogénicas, en su mayoría contienen compuestos orgánicos complejos que se emiten directamente a partir de fuentes asociadas con actividades humanas como: n-alcanos, ácidos n-alcanoicos, aldehídos y ácidos aromáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus oxi-derivados provenientes de la combustión de motores de vehículos y camiones a diesel (Rogge *et al.* 1993a). También contienen compuestos formados por reacciones con otros contaminantes atmosféricos (Finlayson-Pitts y Pitts 2000). Algunos de estos tienen presiones de vapor lo suficientemente bajas como para encontrarlos principalmente en la fase condensada particulada.

El material carbonoso ya sea de origen primario o secundario, es uno de los principales componentes de las partículas, se divide en carbono elemental proveniente principalmente de la quema de madera y diesel y carbono orgánico, constituido por gran cantidad de compuestos individuales, emitido principalmente por los procesos pirogénicos de combustión, por fuentes antropogénicas, biogénicas o formado *in situ* por la condensación de productos de la fotoxidación de hidrocarburos de baja volatilidad.

Hamilton *et al.* (2004) identificaron 10,000 compuestos orgánicos asociados con PM_{2.5} en un ambiente urbano. La **tabla V** muestra algunas de las clases de compuestos orgánicos que se han encontrado en las partículas atmosféricas.

Entre los compuestos de mayor interés presentes en el material orgánico extraído (MOE) de las partículas se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y sus nitro derivados (nitro-HAPs) considerados como unos de los contaminantes del aire más peligrosos, por su alta actividad mutagénica directa y/o carcinogénica (Arey *et al.* 1988, IARC 1989, Gil y Adonis 1993, Kielhorn *et al.* 2003, Garshick *et al.* 2004, Villalobos-Pietrini *et al.* 2007). Por lo que existe una gran preocupación acerca de la relación entre la

exposición a los HAPs presentes en el aire ambiente y el potencial de contribución a la incidencia de cáncer en humanos (IARC 2013).

Tabla V. Compuestos orgánicos presentes en partículas atmosféricas

Insolubles en agua	Solubles en agua
n-Alcanos	Ácidos dicarboxílicos
Ácidos n-alcanoicos	Glioxal (Etano-1,2-diona/ biformilo)
Di-terpeno ácido	Cetoácidos
Ácidos aromáticos policarboxílicos	Polioles
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	Hidroxilaminas
Nitro-hidrocarburos aromáticos policíclicos	Aminoácidos
Oxi-hidrocarburos aromáticos policíclicos	Nitrofenol
Hidrocarburos alifáticos	
Cetonas aromáticas policíclicas	
Quinonas aromáticas policíclicas	
Varios ácidos y bases	

Modificada de Ketseridis *et al.* (1976), Saxena y Hildemann (1996).

2.2.2. Estudios sobre la composición orgánica de las partículas en México

En México se han realizado diversos estudios sobre la emisión de HAPs asociados a las partículas. Desde principios del 2000 se empezó a estimar mediante la utilización de sensores en tiempo real la concentración de HAPs totales adsorbidos a la superficie de las partículas, aunque sólo de forma semi cuantitativa, ya que con esta técnica no se pueden medir los HAPs dentro de las partículas (Thornhill *et al.* 2008). Marr *et al.* y Velasco *et al.* (2004) estimaron la concentración de la suma de HAPs en algunos sitios de alto aforo vehicular. En la campaña de Mexico City Metropolitan Area en el 2003 (MCMA-2003) se midieron las emisiones totales de los HAPs (Jiang *et al.* 2005, Marr *et al.* 2006, Baumgardner *et al.* 2007, Dzepina *et al.* 2007). Durante la campaña MILAGRO (Megacity Initiative: Local and Global Research Observations) en marzo del 2006, también se estimó la emisión de los HAPs totales (Thornhill *et al.* 2008).

En cuanto a la cuantificación e identificación de HAPs y nitro-HAPs individuales, asociados a partículas atmosféricas (especialmente PM₁₀ y PM_{2.5}) algunos estudios se describen a continuación:

De octubre de 1998 a febrero de 1999 y de junio a octubre de 1999, en Ciudad Universitaria de la UNAM, al sur de la Ciudad de México, fueron determinadas la materia orgánica extraíble (MOE) y los HAPs presentes en las partículas, encontrando mayores concentraciones en la época de secas frías. En la época de lluvias hubo un decremento en la concentración de partículas y HAPs de alto peso molecular ($\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$). La distribución de los HAPs fue inversamente proporcional al tamaño de las partículas. Las correlaciones entre otros contaminantes atmosféricos, la masa de partículas, la MOE y los HAPs, también sugirió a los vehículos como una fuente importante de MOE y HAPs (Amador-Muñoz *et al.* 2010).

Del 17 al 31 de marzo del 2003 se llevó a cabo un muestreo en la Merced (sitio asociado con emisiones vehiculares) y el Pedregal (área receptora, con poco flujo vehicular) donde se midieron 16 HAPs en PM₁₀. Se encontraron altas concentraciones de benzo[a]pireno (cancerígeno en humanos). En comparación con Los

Ángeles, los niveles de benzo[*a*]pireno en la ciudad de México fueron aproximadamente 6 veces mayores. También se encontró benzo[*ghi*]perileno, cuyas concentraciones sugirieron que las emisiones de los escapes de vehículos ligeros son un factor importante en las emisiones de HAPs a la atmósfera. Las concentraciones de HAPs se encontraron predominantemente en la fase particulada ($>202 \text{ g mol}^{-1}$) (Guzmán-Torres *et al.* 2009).

En febrero y abril del 2004, se llevó a cabo un muestreo de PM_{10} en la Ciudad Universitaria de la UNAM. Se determinó la concentración de partículas y de materia orgánica extraíble (MOE). Se analizaron 13 n-alcanos, 14 HAPs y 5 nitro-HAPs. Se encontraron altas concentraciones de n-alcanos ($>\text{C}_{24}$), indicando emisiones biogénicas como fuente principal. Los HAPs más abundantes fueron coroneno, benzo[*ghi*]perileno, benzo[*b+j+k*]fluorantenos e indeno[1,2,3-*cd*]pireno, sugiriendo como fuente principal la combustión de gasolina. También se observó la presencia de 9-nitroantraceno y 2-nitrofluoranteno (Saldarriaga *et al.* 2008).

De abril del 2006 a febrero del 2007 se muestrearon PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, al norte de la Ciudad de México. Se determinó la concentración de partículas, MOE y 8 nitro-HAPs. Se presentó mayor concentración de nitro-HAPs en la época de secas-fría. Las mayores concentraciones fueron del 9-nitroantraceno en ambos tamaños de partículas, seguidas del 2-nitrofluoranteno y 7-nitrobenzo[*a*]antraceno, sugiriendo reacciones fotoquímicas (Valle-Hernández *et al.* 2010).

La naturaleza tóxica, mutagénica y carcinogénica de algunos compuestos presentes en las partículas atmosféricas, como los HAPs y nitro-HAPs, deberían garantizar su inclusión en la legislación ambiental, ya que en la actualidad no existen normas sobre las concentraciones de estos compuestos. Por otra parte, aunque hay estudios de HAPs en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, no los hay en partículas provenientes directamente de las fuentes, como es el caso de los escapes de motores de vehículos a diesel y biodiesel en México.

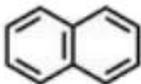
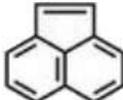
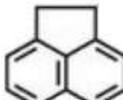
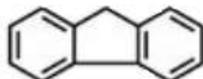
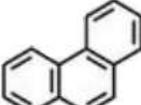
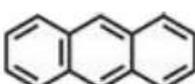
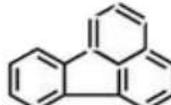
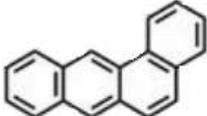
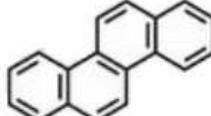
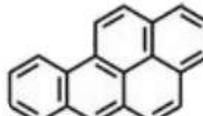
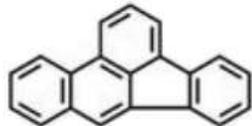
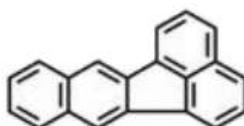
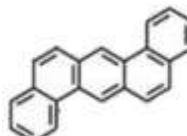
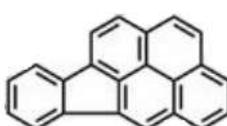
2.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son compuestos orgánicos ubicuos, formados por átomos de carbono e hidrógeno, constituidos por dos o más anillos aromáticos fusionados, donde los sistemas de anillos están presentes en múltiples configuraciones y pueden estar o no sustituidos (WHO 1998, Mastandrea *et al.* 2005). Son químicamente estables, hidrofóbicos, altamente solubles en disolventes orgánicos y van desde moléculas semivolátiles a moléculas con puntos de ebullición altos. A temperatura ambiente, los HAPs son sólidos con puntos de fusión que van de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, puntos de ebullición de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $570 \text{ }^\circ\text{C}$ y presiones de vapor de 10^{-4} atm. a 10^{-11} atm. Por lo que se pueden encontrar tanto en fase gas o absorbidos/adsorbidos a las partículas del aire o en mezclas de ambas fases (Sagrado *et al.* 2003). Cerca de 500 HAPs diferentes han sido detectados en el aire, sin embargo, la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA, Environmental Protection Agency) monitorea sólo 16 HAPs como contaminantes prioritarios en el aire (**tabla VI**).

Los HAPs se emiten principalmente por la combustión incompleta de materiales orgánicos y combustibles fósiles que contienen carbono e hidrógeno (WHO 1998, Duan *et al.* 2007). Entre las fuentes naturales de

emisión de los HAPs se encuentran los incendios forestales y erupciones volcánicas (Duan *et al.* 2007) y entre las fuentes antropogénicas están los procesos industriales, los procesos de cocción y conservación de los alimentos, el humo del cigarrillo y principalmente, las emisiones vehiculares de gasolina y diesel (Baek *et al.* 1991, Amador-Muñoz *et al.* 2011). La contribución de las fuentes naturales es mínima comparada con las emisiones causadas por el ser humano en las grandes zonas urbanas (Sagrado *et al.* 2003).

Tabla VI. Estructura, abreviatura, fórmula condensada y pesos moleculares (PM) en g mol⁻¹ de los 16 HAPs prioritarios por la EPA

			
Naftaleno (Naf) C ₁₀ H ₈ , PM. 128.171	Acenaftileno (Actil) C ₁₂ H ₈ , PM. 152.192	Acenafteno (Acno) C ₁₂ H ₁₀ , PM. 154.208	Fluoreno (Fno) C ₁₃ H ₁₀ , PM. 166.219
			
Fenantreno (Fen) C ₁₄ H ₁₀ , PM. 178.229	Antraceno (Ant) C ₁₄ H ₁₀ , PM. 178.229	Fluoranteno (Flt) C ₁₆ H ₁₀ , PM. 202.251	Pireno (Pir) C ₁₆ H ₁₀ , PM. 202.251
			
Benzo[a]antraceno (BaA) C ₁₈ H ₁₂ , PM. 228.228	Criseno (Cris) C ₁₈ H ₁₂ , PM. 228.228	Benzo[a]pireno (BaP) C ₂₀ H ₁₂ , PM. 252.309	Benzo[b]fluoranteno (BbF) C ₂₀ H ₁₂ , PM. 252.309
			
Benzo[k]fluoranteno (BkF) C ₂₀ H ₁₂ , PM. 252.309	Dibenz[ah]antraceno (DBahA) C ₂₂ H ₁₄ , PM. 278.347	Indeno[1,2,3-cd]pireno (I123cdP) C ₂₂ H ₁₂ , PM. 276.331	Benzo[ghi]perileno (BghiP) C ₂₂ H ₁₂ , PM. 276.331

Los HAPs pueden formarse por la descomposición térmica de algunos materiales orgánicos que contengan carbono e hidrógeno. Su formación se basa en dos mecanismos principales: la pirólisis y la pirosíntesis (Björseth y Ramdahl 1985). Los HAPs se pueden sintetizar a partir de hidrocarburos saturados mediante el proceso de la pirólisis, en el cual a temperaturas superiores a 500 °C y en condiciones deficientes de oxígeno se rompen los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono para formar moléculas más pequeñas y radicales libres. Estos fragmentos o radicales son altamente reactivos y sólo existen como intermediarios durante periodos muy breves de tiempo. Los radicales sufren deshidrogenación y se combinan químicamente (pirosíntesis) para formar estructuras aromáticas de anillos resistentes a la degradación térmica (Manahan 1994).

Los combustibles que forman HAPs son el metano, otros hidrocarburos, hidratos de carbono, ligninas,

péptidos, etc. Sin embargo, también los compuestos insaturados y las estructuras cíclicas suelen favorecer la formación de los HAPs. Crittenden y Long (1976) determinaron las especies químicas formadas de la flama de oxiacetileno y oxietileno. Los compuestos identificados sugirieron que las especies de C_2 reaccionan para formar especies de C_4 , C_6 y C_8 , estas reacciones involucran estireno y fenilacetileno, que son probablemente importantes en la formación de HAPs. Haynes (1991) observó que el mecanismo principal de generación de HAPs durante la combustión dentro del motor de combustión interna, es la formación de radicales; sin embargo, este debe ocurrir rápidamente. Al parecer, los radicales de hidrocarburos gaseosos se reorganizan muy rápido, facilitando el mecanismo de formación de los HAPs. La adición de radicales de hidrocarburos de HAPs de bajo peso molecular conduce, entonces, vía alquil-HAP, a la formación de HAPs mayores (Wiersum 1996). Gran cantidad de HAPs pueden formarse durante reacciones primarias; sin embargo sólo algunos de ellos entran al ambiente. Muchos HAPs formados por reacciones primarias podrían tener una vida media corta bajo condiciones de la pirólisis, estabilizándose en reacciones posteriores. La formación de HAPs parece depender más de las condiciones de la combustión (como la temperatura de la reacción) que del tipo de material orgánico quemado (Björseth y Ramdahl 1985).

Los HAPs no sólo se forman por pirólisis a altas temperaturas, ya que diversos procesos de carbonización (por ejemplo, durante la generación de aceite mineral y carbón) conducen a la formación de HAPs a partir de la descomposición de material biológico a bajas temperaturas (menores a 200 °C) y altas presiones, sobre un periodo de millones de años. La transformación se asemeja a la pirólisis, pero las reacciones son extremadamente lentas debido a las bajas temperaturas (Björseth y Ramdahl 1985).

Los HAPs pueden reaccionar químicamente por sustitución del hidrógeno o por adición cuando se produce la saturación, conservando el sistema de anillos. La mayoría de los HAPs sufren foto-oxidación, siendo esta una forma para eliminarlos de la atmósfera. La reacción de foto-oxidación más frecuente es la formación de endoperóxidos, que pueden convertirse a quinonas (Mastandrea *et al.* 2005). Los HAPs se foto-oxidan en el aire en presencia de radicales como OH, NO_3 y O_3 . En condiciones de laboratorio, la vida media de la reacción con los radicales OH en el aire es aproximadamente un día, mientras que las reacciones con NO_3 y O_3 generalmente tienen constantes de velocidad mucho más bajas. La adsorción de los HAPs de alto peso molecular sobre partículas carbonosas en el ambiente, puede estabilizar la reacción con los radicales OH. Las reacciones de los HAPs de dos a cuatro anillos, que se producen principalmente en la fase de vapor, con NO_3 conducen a nitro-HAPs, que son conocidos por su alta mutagenicidad. Cálculos basados en parámetros físico-químicos y degradación indican que los HAPs con cuatro o más anillos aromáticos persisten en el ambiente.

2.4. Nitro-hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los nitro-hidrocarburos aromáticos policíclicos (nitro-HAPs) son compuestos orgánicos derivados de los HAPs con al menos un grupo funcional nitro- (NO_2) en el anillo aromático (Dimashki *et al.* 2000), son más polares que los HAPs, son insolubles en agua y muy solubles en disolventes orgánicos, son semi-volátiles y con potencial de equilibrio entre la fase vapor o gaseosa y la fase particulada, dependiendo de su peso

molecular y presión de vapor (Dimashki *et al.* 2000). En general, los nitro-HAPs de 4 o más anillos con pesos moleculares $> 247 \text{ g mol}^{-1}$ están asociados con las partículas atmosféricas y los nitro-HAPs de pesos moleculares $< 247 \text{ g mol}^{-1}$ a la fase gaseosa (Arey *et al.* 1987, Feilberg *et al.* 2001). En la **tabla VII**, se presentan las estructuras de algunos nitro-HAPs asociados a gases y partículas.

Tabla VII. Estructura, abreviatura, fórmula condensada y pesos moleculares (PM) en g mol^{-1} de algunos nitro-HAPs

1-Nitronaftaleno (1-NNaf) $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$, PM. 173.17	2-Nitronaftaleno (2-NNaf) $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$, PM. 173.17	5-Nitroacenafteño (5-NAcno) $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$, PM. 199.21
2-Nitrofluoreno (2-NFno) $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_2$, PM. 211.22	2,7-Dinitrofluoreno (2,7-DNFno) $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$, PM. 256.22	9-Nitroantraceno (9-NAnt) $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$, PM. 223.23
9-Nitrofenantreno (9-NFen) $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$, PM. 223.23	2-Nitrofluoranteno (2-NFlt) $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$, PM. 247.25	1-Nitropireno (1-NPir) $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$, PM. 247.25
2-Nitropireno (2-NPir) $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$, PM. 247.25	1,6-Dinitropireno (1,6-DNPir) $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$, PM. 292.25	6-Nitrocriseno (6-NCris) $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, PM. 273.29
7-Nitrobenzo[a]antraceno (7-NBaA) $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, PM. 273.29	6-Nitrobenzo[a]pireno (6-NBaP) $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, PM. 297.31	3-Nitroperileno (3-NPer) $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, PM. 297.31

Los nitro-HAPs se pueden emitir directamente al ambiente por la combustión incompleta y/o formar a través de reacciones de los HAPs con otros compuestos orgánicos presentes en la atmósfera (Bamford y Baker 2003). Después de formarse o emitirse a la atmósfera, estos pueden transportarse largas distancias desde su fuente de origen, debido a que son persistentes en el ambiente (Bamford *et al.* 2003).

La fuente principal de emisión de los nitro-HAPs es la combustión incompleta de vehículos tanto de motor a

gasolina como a diesel y en menor proporción las centrales eléctricas, fundidoras de aluminio, calentadores de queroseno y el humo del cigarro. Los HAPs y nitro-HAPs pueden reaccionar en fase gas con radicales OH, NO₃ y O₃ (Atkinson 1989, 1990). La mayoría de los mecanismos de formación de los nitro-HAPs son dudosos. Uno de ellos, explica la formación de algunos nitro-HAPs en la atmósfera, mediante un mecanismo heterogéneo que propone una reacción que incluye dos pasos: 1) la adición de un radical hidroxilo (OH) durante el día o radicales nitrato (NO₃) durante la noche, en la posición 1 de los HAPs, seguido por; 2) un ataque de dióxido de nitrógeno (NO₂) a la posición orto. Esta reacción solo puede ocurrir en la fase gas, seguida por la absorción sobre las partículas suspendidas (Marino *et al.* 2000, Bamford y Baker 2003).

Algunos nitro-HAPs además de emitirse directamente a la atmósfera por la combustión, también se forman vía reacciones heterogéneas de nitración de partículas asociadas a algún HAP, como es el caso del 3-nitrofluoranteno (Feilberg *et al.* 2001). En la **tabla VIII** se presentan algunos nitro-HAPs formados por reacciones en la atmósfera durante el día y la noche.

Tabla VIII. Nitro-HAPs formados por reacciones entre los HAPs y los radicales OH o NO₃ en presencia de NO₂

HAPs	Reacciones en el día	Reacciones en la noche
	Reacción con el radical OH seguida por la reacción con NO ₂	Reacción con el radical NO ₃
Naftaleno	1-Nitronaftaleno (0.3%) 2-Nitronaftaleno (0.3%)	1-Nitronaftaleno (17%) 2-Nitronaftaleno (7%)
Acenafteno	5-Nitroacenafteno 3-Nitroacenafteno 4-Nitroacenafteno (Σ ~0.2%)	4- Nitroacenafteno (40%) 3- Nitroacenafteno (~2%) 5- Nitroacenafteno (~1.5%)
Acenaftileno	4-Nitroacenaftileno (2%)	Ningún isómero formado
Fluoreno	3-Nitrofluoreno (~1.4%) 1-Nitrofluoreno (~0.6%) 4-Nitrofluoreno (~0.3%) 2-Nitrofluoreno (~0.1%)	
Antraceno	1-Nitroantraceno 2-Nitroantraceno (% muy bajo)	1-Nitroantraceno 2-Nitroantraceno (% muy bajo)
Fluoranteno	2-Nitrofluoranteno (~3%) 7-Nitrofluoranteno (~1%) 8-Nitrofluoranteno (~0.3%)	2-Nitrofluoranteno (~24%)
Pireno	1-Nitropireno 2-Nitropireno (~0.5%) 4-Nitropireno (~0.06%)	4-Nitropireno (~0.06%)
Bifenil	3-Nitrobifenil	Sin reacción
Fenantreno	Dos nitro-isómeros producidos en trazas (ninguno es 9-Nitrofenantreno)	Cuatro nitro-isómeros producidos en trazas (incluyendo al 9-Nitrofenantreno)

Arey *et al.* (1986), Feilberg *et al.* (2001), Kielhorn *et al.* (2003)

Los nitro-HAPs emitidos por la combustión de diesel, son diferentes a los formados en la atmósfera (Atkinson y Arey 1994). En las emisiones provenientes de la combustión de diesel, se han observado el 1-nitropireno, el 3-nitrofluoranteno y el 2-nitrofluoreno (Paputa-Peck *et al.* 1983). Por otra parte, para nitro-HAPs formados en la atmósfera se han observado el 2-nitropireno, el 2-nitrofluoranteno y el 3-nitrofluoreno (Arey *et al.* 1986, Atkinson 1990).

Los nitro-HAPs se forman durante la combustión a través de sustitución electrofílica en presencia de NO₂ (Nielsen 1984). Arey *et al.* (1986) observaron que en los sistemas de escape de los motores a diesel ocurren reacciones de nitración entre los HAPs, ácido nitroso (HNO₂) y ácido nítrico (HNO₃). Por ejemplo, entre los nitro-HAPs producidos en los motores a diesel se puede formar 1-nitropireno.

Feilberg y Nielsen (2000) observaron que el destino de los nitro-HAPs en partículas es altamente dependiente de la composición química de los aerosoles. Algunos compuestos son capaces de acelerar significativamente la tasa de descomposición de los nitro-HAPs. Se ha demostrado que la degradación y fotodegradación de los nitro-HAPs puede ser más rápida en aerosoles orgánicos viejos que en aerosoles recién emitidos (Feilberg y Nielsen 2000).

2.5. Efectos sobre la salud de los HAPs y nitro-HAPs

Las partículas emitidas durante la combustión incompleta de la materia orgánica tienen efectos mutagénicos claramente asociados con la presencia de HAPs (Richter y Howard 2000), ya que estos compuestos y sus derivados están asociados al aumento en la incidencia de diversos tipos de cáncer en el hombre (Stellman y McCan 1998). Las partículas ultra finas con alto contenido de HAPs penetran profundamente en los pulmones y aumentan la disponibilidad de los HAPs para la actividad biológica, aumentando el riesgo de desarrollar algún tipo de cáncer o daño en la salud.

Se ha observado que muchos de los HAPs presentes en el aire ambiente tienen efectos sobre la salud. En la piel producen hiperqueratosis y dermatitis aguda y crónica. En ojos producen irritación e hipersensibilidad, edema de párpados e hiperemia conjuntival (ojos rojos). También causan irritación en las vías aéreas superiores con bronquitis y tos crónica (Stellman y McCan 1998). Tras la exposición prolongada causan pigmentación en la piel con cornificación (engrosamiento) de las capas superficiales y telangioectasis (dilatación de los vasos capilares sanguíneos), pueden producir cáncer cutáneo (escroto y cara), cáncer broncogénico en vías respiratorias y cáncer de vejiga. En el sistema hematopoyético (productor de células sanguíneas) pueden originar leucemia y linfoma (IARC 1985). Estudios experimentales a corto plazo han demostrado efectos hematológicos como mielotoxicidad y cambios hemolinfáticos (Boström *et al.* 2002).

El benzo[*a*]pireno (BaP) es el marcador tradicional de exposición de HAPs, debido a que se halla presente en la mayoría de las fuentes de estos compuestos con una vida media en el suelo de 162 días. Este es empleado como elemento de referencia en diferentes estudios ambientales, ya que es uno de los HAPs que posee la capacidad de desarrollar efectos carcinogénicos, genotóxicos y/o mutagénicos, por lo que la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) lo ha clasificado en el Grupo 1 conocido como carcinógeno humano (IARC 2010). También se ha demostrado que el BaP es embriotóxico para ratones y ratas, así como teratogénico y causa daños reproductivos (Larsen y Lanser 1998). Así, el riesgo potencial de los HAPs puede ser determinado en términos del BaP.

La Oficina de Evaluación de Riesgos Ambientales para la Salud de California (OEHHA, por sus siglas en inglés) de Estados Unidos de Norteamérica, evalúa los efectos de los HAPs asociados a las partículas atmosféricas,

en términos del Factor Equivalente Potencial de carcinogenicidad (FEP), donde el BaP es el compuesto de referencia con valor de 1.0.

En términos del factor de equivalencia tóxica del BaP, se han desarrollado varios métodos para obtener una evaluación del riesgo potencial de la exposición a una mezcla compleja de HAPs (Duran *et al.* 1996, 1999). Dos de estos métodos son: el factor de equivalencia de carcinogenicidad (TEF, por sus siglas en inglés) y el factor de equivalencia mutagénico (MEF, por sus siglas en inglés) propuesto por Durant *et al.* (1996, 1999).

Otros HAPs, como el criseno, el benzo[b]fluoranteno, el benzo[j]fluoranteno, el benzo[k]fluoranteno, el dibenzo[a,h]antraceno, el dibenzo[a,e]pireno, el dibenzo[a,l]pireno y el antantreno, también se ha encontrado que son cancerígenos en animales de laboratorio después de la inhalación o ingestión intratraqueal (IARC 1983, 1984, 1985, 2010). En la **tabla IX** se muestra la clasificación carcinogénica de algunos HAPs.

Tabla IX. Evidencia de carcinogenicidad de algunos HAPs (IARC 1983, 1987)

HAPs	Cancerígeno	Genotóxico	Mutagénico	Abreviaturas
Antraceno	3	L	N/R	I: Evidencia inadecuada
Fenantreno	3	L	+	L: Evidencia limitada
Criseno	3	N/R	N/R	S: Evidencia suficiente
Pireno	3	L	+	1: Cancerígeno en humanos
Benzofluorenos	3	I	?	2A: Probable carcinogénico en humanos
Benzo[a]antraceno	2A	S	+	2B: Posible carcinogénico en humanos
Benzo[b]fluoranteno	2B	N/R	N/R	3: Cancerígeno en animales de experimentación
Benzo[k]fluoranteno	2A	N/R	N/R	
Benzo[a]pireno	1	S	+	Mutagenicidad (Test de Ames):
Benzo[e]pireno	3	L	+	+ (positivo)
Dibenzo[a,h]antraceno	2A	N/R	+	- (negativo)
Benzo[ghi]perileno	3	I	+	? (inconcluso)
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2B	N/R	N/R	
Dibenzopirenos	2A	I	+	

N/R: No reportado

La Directiva 2004/107/CE del parlamento de la Unión Europea estableció un límite máximo de 1 ng m^{-3} para el BaP, como indicador del riesgo cancerígeno en aire ambiente (UE, 1996, 2004). El Real Decreto 812/2007 de 22 de junio también sugirió un valor objetivo de concentración de BaP en aire ambiente de 1 ng.m^{-3} a fin de prevenir o reducir los efectos perjudiciales en la salud humana y en el ambiente en su conjunto.

Los HAPs pueden reaccionar en la atmósfera con oxígeno, ozono, radicales oxidrilo, óxidos de nitrógeno, ácido nítrico, óxidos de azufre y ácido sulfúrico y producir nuevos compuestos, que pueden ser más tóxicos y potentes carcinógenos que los originales, entre ellos se encuentran los nitro-HAPs (IARC 1984).

La mayoría de los nitro-HAPs de cuatro o más anillos son genotóxicos (Feilberg *et al.* 2001) y pueden ser 100,000 veces más mutagénicos y 10 veces más carcinogénicos que los HAPs (Lewtas y Nishioka 1990, Duran *et al.* 1996). Algunos estudios han estimado que los nitro-HAPs representan del 10 % a más del 50 % del

total de la mutagenicidad de las partículas atmosféricas (Ross *et al.* 1987, Marino *et al.* 2000, Bacolod y Basu 2001).

La Oficina de Evaluación de Riesgos Ambientales para la Salud de California, ha incluido algunos nitro-HAPs (conocidos por ser cancerígenos en animales) en su esquema de Factores Equivalentes Potenciales de carcinogenicidad, para evaluar sus efectos en partículas atmosféricas. Los FEP para los nitro-HAPs fueron desarrollados comparando la actividad cancerígena del B_aP debido a que éste es considerado como carcinógeno en humanos (IARC 1983, 1987, 2010). En la **tabla X** se presenta la clasificación de la IARC para algunos nitro-HAPs. Aunque no todos los nitro-HAPs tienen efectos sobre la salud, en conjunto pueden ser muy dañinos.

Tabla X. Evidencia de carcinogenicidad de nitro-HAPs (IARC 1987, 1989, 1996, 2010)

nitro-HAPs	Carcinogenicidad	*Genotoxicidad	Abreviaturas
1-Nitronaftaleno	3,I	+	I: Evidencia inadecuada
2-Nitronaftaleno	3,I	?	L: Evidencia limitada
5-Nitroacenafteno	2B,S	?	S: Evidencia suficiente
2-Nitrofluoreno	2B,S	+	
9-Nitroantraceno	3	+	1: Carcinogénico en humanos
9-Nitrofenantreno	N/R	N/R	2B: Posible carcinogénico en humanos
3-Nitrofluoranteno	3,I	+	3: No carcinogénico en humanos
3,7-Dinitrofluoranteno	2B,S	+	
3,9-Dinitrofluoranteno	2B,S	+	
1-Nitropireno	2B,S	+	+ (positivo)
2-Nitropireno	3,I	N/R	- (negativo)
4-Nitropireno	2B,S	N/R	? (inconcluso)
1,3-Dinitropireno	3,L	+	
1,6-Dinitropireno	2B,S	+	
1,8-Dinitropireno	2B,S	+	
6-Nitrocriseno	2B,S	+	
7-Nitrobenzo[a]antraceno	3,L	N/R	
6-Nitrobenzo[a]pireno	3,L	N/R	
3-Nitroperileno	3,I	N/R	
Emisiones de diesel	1,S	N/R	

*Experimentos *in vivo*, N/R: No reportado.

Otros nitro-HAPs que han presentado efectos cancerígenos en animales de experimentación, son el 3-nitrofluoranteno, el 2-nitropireno, el 2- y 6-nitrobenzo[a]pireno, el 3-nitroperileno, el 7-nitrobenzo[a]antraceno, el 3,6-dinitrobenzo[a]pireno y el 7-nitrodibenzo[a,h]antraceno (Kielhorn *et al.* 2003). Algunos estudios han mostrado que el 6-nitrocriseno parece ser el más cancerígeno de los nitro-HAPs (Von Tungeln *et al.* 1999).

También se han observado efectos tóxicos y mutagénicos de algunos nitro-HAPs, como 9-nitroantraceno, 2-nitrofluoranteno, 3-nitrofluoranteno, 1-nitropireno y 1-, 3-, 6-nitrobenzo[a]pirenos (Durant *et al.* 1996, Fu *et al.* 1997). Los dinitropirenos son los nitro-HAPs más mutagénicos en las pruebas de Ames (Klopman *et al.* 1985).

2.6. Emisiones provenientes de la combustión de diesel

Las emisiones provenientes de la combustión de los escapes de vehículos a diesel contienen cientos de compuestos químicos, particionados entre las fases gaseosa y particulada (Turrio-Baldassarri *et al.* 2004). Muchos de estos contaminantes, a los que estamos expuestos, son tóxicos (Lim y Turpin 2002). La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasificó a las emisiones provenientes de los escapes de vehículos a diesel en el Grupo 1 (carcinógeno en humanos) incluyendo al benzo[*a*]pireno. La Junta de Recursos del Aire de California (Californian Air Resources Board, por sus siglas en inglés, CARB 1998) enlistó más de 40 sustancias tóxicas emitidas por la combustión de diesel (**tabla XI**). En cuanto a los hidrocarburos aromáticos policíclicos, hasta el 2002 se habían identificado más de 32 HAPs en emisiones de diesel (US EPA, 2002b). Sin embargo, la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA) ha seleccionado sólo 16 de estos compuestos como contaminantes prioritarios.

Los HAPs, pueden estar presentes entre la fase gaseosa y la particulada de las emisiones de los motores a diesel. Su distribución entre ambas fases depende de su peso molecular, de la temperatura ambiente, de la composición de las partículas y de su concentración (Christensen 2003). Aunque los HAPs de alto peso molecular están usualmente presentes en menores concentraciones que los de bajo peso molecular, se ha demostrado que la mayoría de los HAPs de alto peso molecular son carcinogénicos y aumenta su potencial conforme aumenta su peso molecular (Ravindra *et al.* 2008). Los mecanismos principales asociados a las emisiones de HAPs en motores de diesel son 1) la emisión directa de HAPs presentes en el diesel, ya que estos pueden sobrevivir al proceso de combustión, y 2) la formación de HAPs por reacciones de combustión (pirólisis y pirosíntesis), así como la formación de nuevos compuestos (Ballesteros *et al.* 2010).

Tabla XI. Sustancias tóxicas emitidas por los escapes de vehículos a diesel

Sustancias tóxicas		
Acetaldehído	Compuestos de cobalto	Naftaleno
Acroleína	Isómeros de cresol	Níquel
Anilina	Compuestos de cromo	4-Nitrobifenil
Compuestos de antimonio	Compuestos de cianuro	Fenol
Arsénico	Dioxinas y dibenzofuranos	Fósforo
Benceno	Dibutilftalato	Material Orgánico Policíclico incluyendo HAPs y sus derivados
Compuestos de berilio	Etilbenceno	Propionaldehído
Bifenil	Formaldehído	Selenio (compuestos de)
Bis[2-etilhexil]ftalato	Hexano	Estireno
1,3-Butadieno	Plomo inorgánico	Tolueno
Cadmio	Compuestos de manganeso	Isómeros de Xileno y mezclas
Cloro	Compuestos de mercurio	<i>o</i> -Xileno
Clorobenceno	Metanol	<i>m</i> -Xilenos
Compuestos de cromo	Metil etil cetona	<i>p</i> -Xilenos

(CARB 1998)

Paputa-Peck *et al.* (1983) y la IARC (1989) reportaron aproximadamente 100 nitro-HAPs en partículas emitidas por la combustión de diesel. Los nitro-HAPs que se han observado principalmente en los gases de combustión provenientes de los escapes de vehículos a diesel son el 1-nitronaftaleno, el 2-nitronaftaleno, 3-nitrofluoranteno, el 1-nitropireno, el 9-nitroantraceno, el 2-nitrofluoreno, el 8-nitrofluoranteno, el 6-

nitrobenzo[*a*]pireno, el 1,3-dinitropireno, el 1,6-dinitropireno y el 1,8-dinitropireno, siendo el 1-nitropireno el principal nitro-HAP presente en dichos escapes (Paputa-Peck *et al.* 1983, IARC 1989, Bamford y Baker 2003).

La cantidad de HAPs emitidos a la atmósfera por vehículos se ha reducido considerablemente por la introducción de convertidores de tres vías. Sin embargo, la mayoría de vehículos de diesel y gasolina que circulan en la Ciudad de México no cuentan con convertidores catalíticos adecuados y por lo tanto emiten de 5 a 10 veces más cantidad de HAPs que los coches modernos. Además, el arranque en frío a temperaturas inferiores al arranque en frío estándar (23 °C), y en especial a temperaturas inferiores a 0 °C, da lugar a un aumento en las emisiones de HAPs (WHO, 1998). Así mismo, las emisiones provenientes de la combustión de diesel, también dependen del tipo de motor empleado, de las condiciones de operación, del combustible y de los sistemas de control de emisiones presentes (HEI 1995). Por lo que las comparaciones de las concentraciones reportadas en diversos estudios deben realizarse de manera muy cuidadosa y nunca de forma directa, ya que cada estudio se hace bajo diferentes condiciones, y el diesel empleado a menudo es de composición diferente.

Se han realizado gran cantidad de trabajos sobre las emisiones de diesel, sin embargo la mayoría son de naturaleza cualitativa y no estiman el total de las emisiones, debido al difícil tratamiento de las muestras y a la diversidad de los métodos analíticos. Por lo que no se ha logrado una adecuada cuantificación de muchas especies individuales y potencialmente tóxicas (Nelson *et al.* 2008).

2.7. Emisiones provenientes de la combustión de biodiesel

Se ha observado que los vehículos a diesel tienen mayor economía de combustible comparada con los vehículos a gasolina (Zervas *et al.* 2006). Sin embargo, emiten contaminantes en mayor concentración, por lo que se han buscado nuevas alternativas como el biodiesel. La combustión de biodiesel, al igual que la de otros combustibles puede alterar el tipo de emisiones. En cuanto a los contaminantes criterio, se ha observado que su uso incrementa las emisiones de NO_x y reduce las de CO, CO₂ y HC (Basha *et al.* 2009). Con respecto a las partículas, el biodiesel puede alterar sus características, propiedades químicas, tensión superficial y aumentar su viscosidad, ocasionado una variación, que incluso puede aumentar significativamente su emisión (Fontaras *et al.* 2010).

En general, el análisis cualitativo y cuantitativo de la fracción orgánica soluble de las partículas sugiere que la adición de biodiesel reduce el contenido de alcanos, alquenos y especies aromáticas (US EPA 2002a, Ballesteros *et al.* 2010). Sin embargo, es complicado determinar la influencia de los combustibles alternos sobre las emisiones de los HAPs, debido a que no hay información suficiente sobre los compuestos individuales, además de que existe gran variabilidad de datos que no permiten comparar las emisiones entre los diferentes tipos de combustibles (US EPA 2002, Turrio-Baldassarri *et al.* 2004, Ballesteros *et al.* 2010).

Los HAPs más abundantes en las emisiones de biodiesel, son aquellos de bajo peso molecular (de dos o tres anillos) tales como fenantreno, antraceno y pireno, seguidos del fluoranteno, criseno, benzo[*a*]antraceno y

benzo[*a*]pireno. Los HAPs de alto peso molecular, también se han observado en los escapes, aunque en menor concentración, la presencia de estos HAPs pueden deberse a la pirólisis de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y a la composición del aceite lubricante (Fontaras *et al.* 2010).

Ballesteros *et al.* (2010) observaron que la disminución de las emisiones de HAPs pueden variar de 80 % a 90 % (hasta un 100 % para el dibenzo[*a,h*]antraceno, indeno[*1,2,3-cd*]pireno y benzo[*ghi*]perileno) con el uso de biodiesel puro (B100) con respecto al diesel. Karavalakis *et al.* (2010) observaron que algunos HAPs ≥ 228 g mol⁻¹, como benzo[*a*]pireno, benzo[*a*]antraceno y criseno, conocidos por sus propiedades cancerígenas y teratogénicas se redujeron para todas las combinaciones de combustible y ciclos, considerando este resultado como una característica deseable del uso de este biocombustible. Sin embargo, en otros estudios se ha observado que no se presentan diferencias significativas en el uso de diesel y biodiesel (Turrio-Baldassarri *et al.* 2004).

En cuanto a los nitro-HAPs en partículas provenientes de la combustión de diesel, se ha observado que uno de los más abundantes es el 1-nitropireno, considerado un potente mutágeno directo (IARC 1989). Karavalakis *et al.* (2010) observaron que la adición de biodiesel redujo la emisión de este contaminante en comparación con la del diesel, debido a la ausencia de HAPs en el biodiesel puro.

Aunque algunos autores han observado disminución en las emisiones de HAPs al emplear biodiesel puro y/o en mezcla (Karavalakis *et al.* 2009a), la información de la literatura acerca del efecto del biodiesel en las emisiones de los HAPs es limitada y no consistente. En general, las tendencias muestran que las emisiones de HAPs y nitro-HAPs están claramente influenciadas por el incremento de la concentración de biodiesel, los ciclos de manejo (Fontaras *et al.* 2010), el tipo de motor, la carga y velocidad, y la calidad del combustible y del sistema de control de emisiones en el escape (Karavalakis *et al.* 2009a, 2010).

2.8. Análisis de los HAPs y nitro-HAPs

Los procedimientos analíticos tradicionales usados para la identificación y la cuantificación de HAPs en partículas ambientales requieren principalmente de su extracción con disolventes, ya sea por Soxhlet o asistida por ultrasonido, seguida de su evaporación, purificación y posterior análisis instrumental, siendo la cromatografía, de líquidos o de gases, la más frecuentemente empleada, donde esta última con detector de ionización de flama (CG-DIF) o acoplada a espectrometría de masas (GC-EM) ha sido la de mayor uso.

Para el análisis de compuestos orgánicos termoestables a concentraciones traza en muestras ambientales, la GC-EM es el método comúnmente empleado, debido a su alta eficiencia en la separación de compuestos en muestras complejas, lo que resulta en el incremento de la selectividad y sensibilidad en su detección (Willard *et al.* 1991, McNair y Millar 1997, Bezabeh *et al.* 2003, Albinet *et al.* 2006, Crimmins y Baker 2006, Zielinska y Samy 2006, Wolska *et al.* 2009).

Por otra parte, la dilución isotópica se considera un método definitivo para el análisis cuantitativo de trazas de compuestos. La Oficina Internacional de Pesas y Medidas ha clasificado a la dilución isotópica por

espectrometría de masas (DIEM), como un método primario de la más alta calidad metrológica (Quinn 1997), debido a que proporciona resultados con alta precisión y exactitud en la especiación de compuestos traza (Wnorowski *et al.* 2006). Aunque el método de DIEM tiene el potencial de proporcionar resultados con alta precisión, los requisitos de calibración de este método siempre deben ser verificados y cumplidos con el fin de obtener resultados de medición exactos. En esencia, es importante recordar que la dilución isotópica pertenece a la clase de métodos de normalización interna y, como tal, está sujeta al mismo control analítico que el método de adición de estándares o el método de estándar interno (Meija y Mester 2008).

El método DIEM se basa en el empleo de estándares internos marcados isotópicamente para llevar a cabo la identificación y cuantificación de los compuestos de interés en una mezcla compleja (Itoh *et al.* 2008). La cuantificación del analito de interés se realiza comparando su señal contra la de un compuesto idéntico pero marcado isotópicamente (estándar interno) o, en ausencia del mismo, con uno de similar estructura, masa molecular, cuyas propiedades químicas sean parecidas (Boden y Reiner 2004, Wnorowski *et al.* 2006). De esta forma, se obtiene la abundancia relativa de la señal analito/estándar interno. Asumiendo un equilibrio completo entre la muestra y el estándar interno, y conociendo la cantidad de estándar interno inicial se determina la concentración del analito de interés. Este método también se emplea para determinar el porcentaje de recuperación del analito durante la preparación y análisis de las muestras, para corregir su concentración y conocer el valor “verdadero” en la matriz de interés (Boden y Reiner 2004).

De esta forma, la identificación y cuantificación de los HAPs y los nitro-HAPs en muestras ambientales, se puede llevar por CG-EM utilizando dilución isotópica, debido a la exactitud y precisión en su determinación (Boden y Reiner 2004, Itoh *et al.* 2008, Wolska *et al.* 2009).

2.9. Diagnóstico de fuentes de combustión de diesel y de biodiesel basado en la relación de los marcadores de los HAPs y nitro-HAPs

El estudio de las tasas de emisión de una misma clase de compuestos orgánicos provenientes de una fuente dada, sirve para investigar la relación de las especies químicas con el fin de identificar el perfil de la fuente de emisión. Los perfiles se utilizan para evaluar la contribución relativa de las diferentes fuentes de contaminación (Perrone *et al.* 2012).

En la literatura se han sugerido algunos HAPs como indicadores de ciertos procesos que liberan HAPs al ambiente. Estos HAPs son denominados marcadores o trazadores de fuentes de emisión, debido a que su perfil de concentración y su proporción se utilizan para determinar la contribución de diferentes fuentes de emisión al aire.

Li y Kamens (1993) caracterizaron HAPs de tres fuentes de combustión: leña residencial, emisiones de los motores de encendido por chispa (gasolina) y emisiones de los motores diesel. Khalili *et al.* (1995) realizaron un estudio en el Área Metropolitana de Chicago, de 1990 a 1992, y determinaron la composición química de las principales fuentes de HAPs en el aire. Ellos encontraron que los HAPs de 2 y 3 anillos contribuyeron con cerca del 73 % de la concentración total de 20 HAPs provenientes de motores diesel. Perrone *et al.* (2014)

determinaron las emisiones de HAPs provenientes de fuentes vehiculares y observaron que los vehículos a diesel emiten en su mayoría HAPs de menor peso molecular, observando una contribución del 60 %, aproximadamente, para el pireno con respecto a la suma de los HAPs observados.

Los siguientes HAPs han sido sugeridos como marcadores de las fuentes descritas a continuación (Duval y Friedlander 1981, Freeman y Cattell 1990, Li y Kamens 1993, Khalili *et al.* 1995, Harrison 1996, Miguel *et al.* 1998, Smith y Harrison 1998, Ravindra *et al.* 2006, 2007, 2008):

- Combustión de carbón: criseno, benzo[*k*]fluoranteno, antraceno y fluoranteno.
- Combustión de madera: acenaftileno, naftaleno, antraceno, fenantreno, benzo[*a*]pireno y benzo[*e*]pireno.
- Combustión de aceite: HAPs más volátiles, como fluoreno, fluoranteno y pireno. Así como HAPs de peso molecular alto, aunque en menor concentración, como benzo[*b*]fluoranteno e indeno[1,2,3-*cd*]pireno.
- Hornos de coque: fluoranteno, naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoreno y antraceno (mayormente HAPs de dos y tres anillos).
- Emisiones de incineradores: fenantreno, pireno y fluoranteno.
- Combustión de petróleo: fluoreno, pireno y fluoranteno.
- Emisiones de motores de vehículos: benzo[*ghi*]perileno, coroneno y fenantreno.
- Emisiones de gasolina: principalmente HAPs de alto peso molecular, benzo[*a*]antraceno, benzo[*a*]pireno, benzo[*e*]pireno, dibenzo[*a,h*]antraceno, acenaftileno, pireno, acenafteno, criseno y coroneno.
- Emisiones de diesel: HAPs de menor peso molecular como pireno, fluoranteno, fenantreno, naftaleno, acenaftileno, antraceno, benzo[*a*]antraceno, criseno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno (mayormente los de tres anillos).

Así mismo, se han empleado las relaciones entre HAPs para diagnosticar fuentes potenciales de emisión (Pandey *et al.* 1999, Park *et al.* 2002, Manoli *et al.* 2004). En la **tabla XII** se muestran algunas relaciones entre HAPs obtenidas por diversos autores.

Otro método para identificar fuentes de HAPs es el método de relación binaria, que consiste en comparar las proporciones de pares de emisiones de HAPs frecuentemente encontradas. Por ejemplo, los HAPs resultantes del uso del carbón, el petróleo y la madera son bajos en coroneno en relación con el benzo[*a*]pireno, mientras que las emisiones de la combustión de fuentes móviles de diesel y petróleo son altas en benzo[*ghi*]perileno y coroneno en relación con el benzo[*a*]pireno (Stenberg *et al.* 1979). Así, la relación de dichos HAPs se puede utilizar para distinguir entre el perfil de HAPs del tráfico y otras fuentes (Brasser 1980, Mainwaring y Stirling 1981, Hooper *et al.* 1993).

También se pueden caracterizar fuentes de HAPs a partir de las relaciones de diagnóstico, ya sea con las relaciones de HAPs específicos o en grupo (Ravindra *et al.* 2006a,b). La identificación de fuentes se puede mejorar usando varias relaciones propuestas y realizando su comparación relativa. Sin embargo, el método de coeficientes de diagnóstico se debe usar con precaución, ya que a menudo es difícil discriminar entre

algunas fuentes (Ravindra *et al.* 2006a) pues la relación se puede alterar debido a la reactividad de algunos HAPs con algunos componentes en la atmósfera, como el ozono y/o los óxidos de nitrógeno (Robinson *et al.* 2006a,b).

Tabla XII. Relaciones de algunos HAPs, relacionados con fuentes de emisión

Fuente	Emisiones de tráfico y otros	Motores diesel	Motores Gasolina	Quema carbón	Quema madera	Estiercol ganado	Industria	Fundición metales
Fen/Fno	NR	2.2 ¹³ 2.4 ¹⁴ 2.5 ¹⁵	NR	NR	NR	NR	NR	NR
BaP/(BaP+Cris)	NR	0.49 ¹ 0.5 ¹⁰	0.73 ¹	NR	NR	NR	NR	NR
BaP/BghiP	0.5-0.6 ² 0.5 ¹⁰	0.46-0.81 ¹⁷ 0.3-0.4 ²⁰	0.30-0.44 ¹²	0.9-6.6 ¹²	NR	1.25 ² 1.2 ¹⁰	NR	NR
BaP/IcdP	NR	1.00 ¹²	0.4 ¹²	NR	NR	NR	NR	NR
Flt/(Flt+Pir)	NR	0.6-0.7 ¹²	0.4 ¹² 0.44 ²⁰	NR	0.74 ¹²	NR	NR	0.45 ¹²
I123cdP/BghiP	NR	~1.0 ³ 1.7 ¹⁰	~0.4 ³	NR	NR	NR	NR	NR
I123cdP/(I123cdP + BghiP)	NR	0.35-0.7 ⁴ 0.37 ⁶ 0.63 ¹⁰ 0.94 ¹¹ 0.46 ¹⁶	0.18 ⁶	0.56 ⁶	0.62 ⁴	NR	NR	NR
Fno/(Fno + Pir)	NR	>0.5 ⁵	<0.5 ⁵ 0.73 ⁷	NR	NR	NR	NR	NR
BbF/BkF	NR	>0.5 ² 0.89 ¹⁹	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Flt/BeP	3.5±0.5 ⁸ 0.5 ¹⁰	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Pir/BeP	NR	6±1 ⁸	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Pir/BaP	NR	~10 ⁸ 0.81 ¹⁷	~1 ⁸ 0.7 ¹⁰	NR	NR	NR	NR	NR
Flt/Pir	0.6 ⁹ 0.8 ¹⁰	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
(BbF+BkF)/BghiP	NR	1.6 ¹⁷ 1.44, 2.03 ¹⁹	NR	NR	2.18 ¹²	NR	7.1-11.2 ¹²	4.0 ¹²
BaA/(BaA+Cris)	NR	0.92 ¹¹ 0.45 ¹⁶ 0.47, 0.46 ¹⁹	NR	0.5-0.55 ¹²	0.43 ¹²	NR	NR	0.28 ¹²
BghiP/I123cdP	NR	1.1 ¹⁸ 2.01, 1.98 ¹⁹	NR	NR	NR	NR	NR	NR

NR=No reportado

¹Khalili *et al.* (1995), ²Guo *et al.* (2003), ³Pandey *et al.* (1999), ⁴Park *et al.* (2002), ⁵Caricchia *et al.* (1999), ⁶Kavouras *et al.* (2001), ⁷Mandalakis *et al.* (2002), ⁸Fang *et al.* (2004), ⁹Grimmer *et al.* (1983), ¹⁰Ravindra *et al.* (2006a,b), ¹¹Guo *et al.* (2003), ¹²Oda *et al.* (2001), ¹³Neilson (1998), ¹⁴Singh *et al.* (2010), ¹⁵Manoli *et al.* (2004), ¹⁶Sicre *et al.* (1987), ¹⁷Kavouras *et al.* (2001), ¹⁸Manoli *et al.* (2004), ¹⁹Ho *et al.* (2002), ²⁰Park *et al.* (2002), ²¹Wingfors *et al.* (2001), ²²Tavares *et al.* (2004), ²³Sicre M.A *et al.* (1987), ²⁴Westerholm *et al.* (1991), ²⁵Ströher *et al.* (2007), ²⁶Li y Kamens (1993), ²⁷Valle-Hernandez *et al.* (2013). Medianas (diesel, biodiesel), ²⁸Amador-Muñoz *et al.* (2013).

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

El uso de biodiesel puede influir en la modificación del perfil de las emisiones de vehículos a diesel e incluso reducir la emisión de HAPs y nitro-HAPs presentes en las partículas provenientes directamente de la combustión.

3.2. Objetivos

3.2.1. Objetivo general

Cuantificar a los HAPs y nitro-HAPs presentes en las partículas provenientes de la combustión de un motor a diesel, utilizando como combustible diesel y diferentes mezclas de biodiesel (B5, B10 y B16.67) a distintas condiciones de operación (torques y revoluciones por minuto).

3.2.2. Objetivos específicos

- 3.2.2.1 Diseñar una cámara de muestreo para la colecta de partículas provenientes directamente del escape de un motor a diesel.
- 3.2.2.2 Establecer las condiciones de muestreo mediante pruebas preliminares.
- 3.2.2.3 Seleccionar la mejor técnica de extracción de HAPs y nitro-HAPs comparando tres técnicas analíticas: 1) extracción asistida por ultrasonido (EAU), 2) celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujo, acoplada a un sistema de filtración (CEMAUF-R/SR) y 3) desorción térmica (TDA).
- 3.2.2.4 Determinar la masa y emisión de partículas menores a 10 μm (PM_{10}) y 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$); así como la emisión de hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x).
- 3.2.2.5 Determinar la masa y el porcentaje de la materia orgánica extraída (MOE) de las partículas emitidas por la combustión de diesel y los biodiesel, mediante la CEMAUF-R/SR.
- 3.2.2.6 Cuantificar por dilución isotópica los HAPs y nitro-HAPs en las partículas suspendidas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- 3.2.2.7 Comparar la emisión de HAPs y nitro-HAPs al emplear diesel y biodiesel a diferentes mezclas y condiciones de operación (torque y revoluciones por minuto).
- 3.2.2.8 Analizar descriptivamente la emisión de los HAPs y nitro-HAPs.
- 3.2.2.9 Determinar las asociaciones entre las emisiones de los HAPs y nitro-HAPs con MOE, PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, HC, CO y NO_x .
- 3.2.2.10 Determinar tasas de asignación de fuentes de combustión de diesel y biodiesel (B5, B10 y B16.67) basado en la relación de marcadores de HAPs.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Muestreo

4.1.1. Diseño de la cámara de muestreo

El sistema de muestreo juega un papel importante en la medición de partículas, ya que actúa como una interfaz entre el escape y los sistemas de medición. El muestreo de volumen constante (CVS por sus siglas en inglés) es el método aceptado para medir la masa de los contaminantes emitidos por los escapes de vehículos. Este consta de un túnel de dilución donde se mezclan los gases que salen del escape con aire de dilución ser enfriados y para eliminar el problema de condensación de agua durante el muestreo. Sin embargo, cuando las emisiones de los contaminantes son bajas o el caudal de salida es alto, se recomienda muy poca o nula dilución.

Para la colecta de las partículas se construyó un sistema de muestreo (**figura 1a,b**), formado por una cámara o túnel de 2 m de longitud por 20 cm de diámetro (1), conectado al escape del motor del camión a diesel (2) mediante un tubo de aluminio flexible de 2 m de largo (3). En este sistema de muestreo no se aplicó dilución al gas de escape, con el fin de coleccionar la suficiente masa de partículas y por consiguiente de HAPs y nitro-HAPs. En la cámara se conectaron dos boquillas de 3/8 y 7/16 pulgadas de diámetro, seguidas de un sistema de condensación con geles de enfriamiento (4) y un termopar (5) para medir la temperatura interna en la toma de la muestra. Después de cada sistema de condensación, se conectó un porta filtro (holder) (6) al final del cual se conectó una bomba de vacío (7) para succionar los gases del escape. Se coleccionaron dos muestras por cada condición de RPM y torque. En una de las tomas, después de la colecta de las partículas se filtró la fase gaseosa (8).

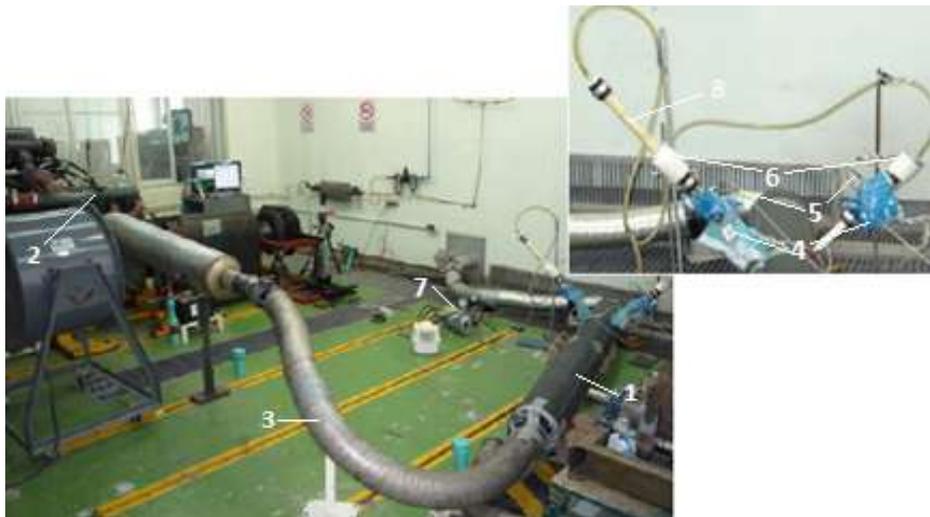


Figura 1. a) Sistema de muestreo. Los números se explican en el texto.

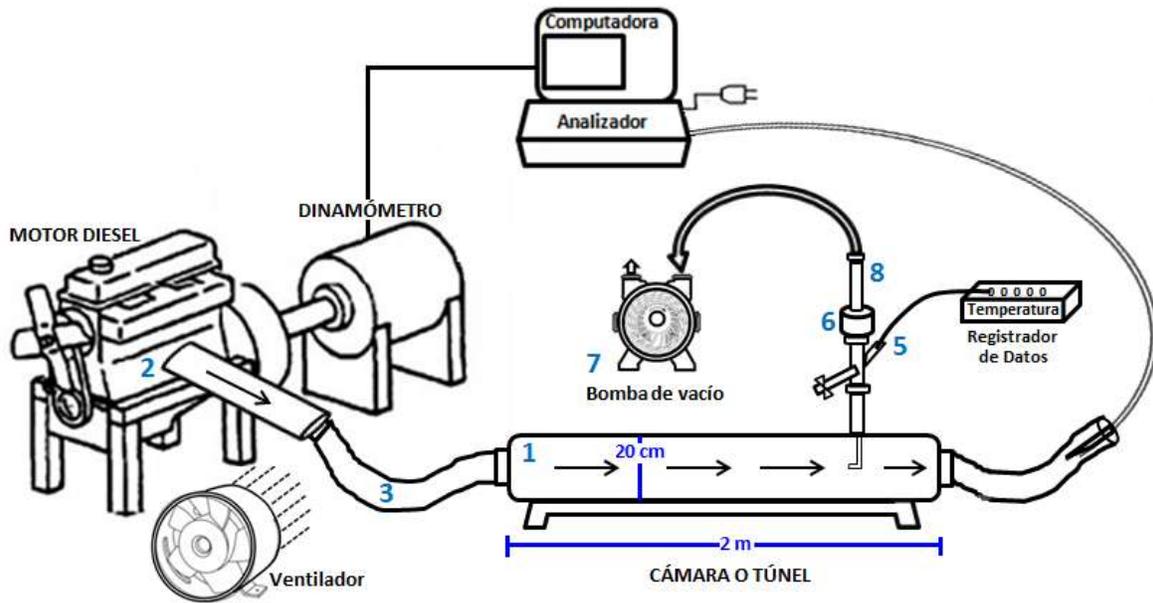


Figura 1. b) Esquema del sistema de muestreo. Los números se explican en el texto.

Cuando se toma una muestra de partículas de un flujo de gas, lo ideal es que el flujo en la toma de muestreo sea igual al flujo en el ducto, una condición conocida como muestreo isocinético. Sin embargo, para el tamaño de las partículas emitidas por la combustión de diesel, el error debido al muestreo no-isocinético es insignificante (Hinds 1999), pues se ha observado que las partículas menores a $4 \mu\text{m}$ de diámetro son arrastradas y siguen la trayectoria del flujo del gas.

4.1.2. Colecta de partículas

El muestreo de partículas se realizó en el Laboratorio de Emisiones de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Las partículas se colectaron directamente del escape de un motor a diesel Mercedes-Benz OM366LACID364 de 6 cilindros, con un torque máximo de 560 Nm (a 1400 rpm–1800 rpm), una potencia nominal de 127 KW (170 HP) a 2600 rpm, de 5.9 L, año 1992 (similar al usado en los camiones de carga de 19 toneladas que circulan en el AMCM) el cual fue conectado a un dinamómetro marca TELMA.

El muestreo se realizó a diferentes revoluciones por minuto (RPM) y torques (Nm). Las condiciones de muestreo (RPM y torques) fueron seleccionadas mediante un estudio preliminar, en el cual un camión a diesel (con un motor similar al utilizado en el muestreo en el laboratorio) realizó un recorrido en las avenidas de Ciudad Universitaria (Valle-Hernández *et al.* 2013). Los datos obtenidos del recorrido se introdujeron en un simulador de vehículos ADVISOR arrojando una gráfica de dispersión de los puntos de muestreo (RPM vs Torque) (figura 2).

Para el muestreo final se consideraron las zonas de mayor incidencia en la figura 2, seleccionando puntos similares a los que se encuentran marcados, los cuales son puntos que se asemejan más a las condiciones

reales de operación de un camión que circula en la ciudad. Se seleccionaron en promedio 10 condiciones (RPM y toque) por tipo de combustible (diesel, B5, B10 y B16.67) obteniendo en promedio 40 observaciones (**figura 2**). Al conjunto de las 10 condiciones por combustible se le denominó ciclo de manejo, ya que representa los puntos más frecuentes en un recorrido.

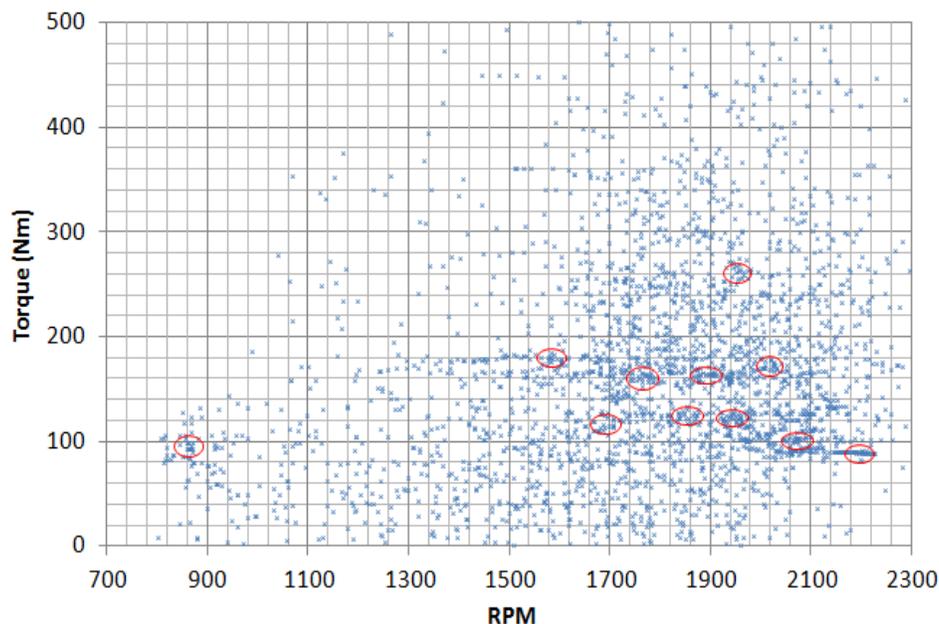


Figura 2. Puntos de muestreo obtenidos de un recorrido preliminar, para seleccionar las condiciones (RPM y torque) del muestreo.

Los combustibles utilizados fueron diesel y biodiesel de origen animal a diferentes proporciones. Las mezclas de B5, B10 y B16.67 fueron preparadas con una relación de diesel:biodiesel, 95:5, 90:10 y 83.33:6.67 (en porcentaje). Se prepararon 20 L de las mezclas de biodiesel B5 (19 L de diesel y 1 de biodiesel) y B10 (18 L de diesel y 2 L de biodiesel). Para la mezcla de B16.67 se prepararon 24 L (20 L de diesel y 4 L de biodiesel).

El diesel fue obtenido de una estación gasolinera de la Ciudad de México (Diesel PEMEX), con 50 ppm de azufre, 30 % de compuestos aromáticos y un número de cetano de 52. Los motores diesel están diseñados para índices de cetano entre 40 y 55, debajo de 38 se incrementa el retardo en la ignición. Las mezclas de biodiesel-diesel se prepararon con el diesel mencionado y con biodiesel de origen animal (cebo de res), proporcionado por la empresa Asfaltos Energex, S.A. de C.V. Se sabe que el número de cetano en biodiesel de origen animal es mayor al del diesel. Las condiciones del muestreo se presentan en la **tabla XIII**.

Los filtros empleados para la colecta de las partículas fueron de fibra de vidrio recubiertos con teflón (PALLFLEX Life Sciences de 47 mm de diámetro y 0.2 μm de tamaño de poro) previamente acondicionados a 280 °C por 24 h (para remover cualquier residuo de materia orgánica que pudiera causar interferencias en el análisis) y estabilizados a 24 °C y 23 % de humedad relativa. Se colectaron dos filtros por cada condición de muestreo y un blanco por cada prueba. Después del muestreo los filtros fueron transportados en hieleras y refrigerados a -20 °C hasta su tratamiento analítico.

Tabla XIII. Condiciones de muestreo

	#	Fecha	Filtros	t (min)	Condiciones	
					Torque (Nm)±5	rpm ± 5
DIESEL	1	02-Jun-11	D-10*, D-11	10	80	2075
	2	06-Jun-11	D-14*, D-15	10	89	2094
	3	06-Jun-11	D-20*, D-21	10	90	2020
	4	06-Jun-11	D-18*, D-19	9	95	1875
	5	01-Jun-11	D-01*, D-03	10	100	884
	6	06-Jun-11	D-16*, D-17	10	105	1761
	7	01-Jun-11	D-04*, D-05	9	110	1669
	8	02-Jun-11	D-12*, D-13	10	110	1800
	9	02-Jun-11	D-08*, D-09	10	115	2006
	10	02-Jun-11	D-06*, D-07	10	150	1600
B5	1	09-Jun-11	B5-17*, B5-18	10	57	1390
	2	09-Jun-11	B5-15*, B5-16	10	60	1693
	3	09-Jun-11	B5-13*, B5-14	10	85	2140
	4	09-Jun-11	B5-19*, B5-20	10	86	1435
	5	09-Jun-11	B5-11*, B5-12	10	88	2130
	6	08-Jun-11	B5-07*, B5-08	10	90	1890
	7	08-Jun-11	B5-05*, B5-06	10	95	2030
	8	08-Jun-11	B5-01*, B5-02	10	100	950
	9	09-Jun-11	B5-09*, B5-10	10	100	1784
	10	08-Jun-11	B5-03*, B5-04	10	110	1680
B10	1	14-Jun-11	B10-05*, B10-06	10.5	58	1400
	2	14-Jun-11	B10-07*, B10-08	10	67	1675
	3	14-Jun-11	B10-03*, B10-04	10	70	1305
	4	14-Jun-11	B10-13*, B10-14	10	85	1900
	5	14-Jun-11	B10-15*, B10-16	10	85	2032
	6	14-Jun-11	B10-01*, B10-02	10	90	955
	7	14-Jun-11	B10-17*, B10-18	10	98	2060
	8	14-Jun-11	B10-09*, B10-10	10.5	108	1755
	9	14-Jun-11	B10-11*, B10-12	10.5	110	1675
B16.67	1	13-Jun-11	B16.6-19*, B16.6-20	10	56	1398
	2	13-Jun-11	B16.6-17*, B16.6-18	10	60	1690
	3	13-Jun-11	B16.6-15*, B16.6-16	10	70	2030
	4	10-Jun-11	B16.6-05*, B16.6-06	10.5	78	1320
	5	13-Jun-11	B16.6-13*, B16.6-14	10	79	2160
	6	10-Jun-11	B16.6-03*, B16.6-04	10.5	90	2050
	7	10-Jun-11	B16.6-11*, B16.6-12	11	91	1890
	8	10-Jun-11	B16.6-01*, B16.6-02	11	95	950
	9	10-Jun-11	B16.6-09*, B16.6-10	10	105	1795
	10	10-Jun-11	B16.6-07*, B16.6-08	10.5	106	1675

* Muestreo de las fases particulada y gaseosa.

4.2. Medición automática de contaminantes

Simultáneamente al muestreo de partículas, se midieron las emisiones (dadas en masa por segundo, mg s^{-1}) de hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x) y partículas menores que $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) y $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$). Estas mediciones se realizaron de forma automática (cada segundo), con un sistema portátil de medición de emisiones (PEMS, por sus siglas en inglés) modelo AXION, marca Clean Air (**figura 3**). Este equipo cuenta con sondas de muestreo de gases y partículas y con un conjunto de sensores para medir revoluciones por minuto, presión y temperatura. El PEMS reporta

parámetros de las especificaciones generales del vehículo y de los sensores.

- Variables del vehículo provenientes de la Unidad de Control del Motor: velocidad del vehículo, aceleración, rpm del motor, presión del aire de admisión, temperatura del aire de admisión, temperatura del refrigerante del motor, carga del motor, torque (esfuerzo de torsión), relación aire/combustible, posición del acelerador.
- Variables del sensor AXION: flujo de escape (m/s), % humedad relativa, temperatura ambiente, presión barométrica, localización (longitud, latitud, altitud), velocidad del vehículo, rpm del motor, presión del aire del colector, temperatura del aire de admisión.

Los métodos que emplea el AXION para realizar las mediciones de los contaminantes son:

- CO₂, CO y HC: se miden mediante un dispositivo infrarrojo no dispersivo (NDIR, por sus siglas en inglés). Estos compuestos absorben radiación en la zona infrarroja del espectro. Cuando la radiación los atraviesa, esta se atenúa.
- NO_x: en una celda electroquímica, mediante la técnica de quimioluminiscencia, basado en la reacción con ozono en fase gas. Los NO_x se calculan a partir de la medición del NO.
- PM₁₀ y PM_{2.5}: mediante la dispersión de un haz de luz.

El AXION calcula algunos parámetros como los gramos por segundo (g s^{-1}), miligramos por metro cubico (mg m^{-3}) y partes por millón (ppm) de los contaminantes, así como los flujos de aire de admisión y del escape. El flujo de salida del escape se determina indirectamente mediante parámetros de funcionamiento del motor, como son cilindros, torque y volumen, así como mediante propiedades del combustible y concentraciones de los gases del escape (Technology 2009).



Figura 3. Sistema portátil de medición de emisiones, AXION.

El equipo AXION se calibró usando una mezcla de gases de calibración “smog check” (propano, CO, CO₂, NO). Los datos de varios laboratorios utilizando diversos vehículos y combustibles muestran que cuando el AXION se opera simultáneamente con el sistema de laboratorio, la diferencia es típicamente menor a 10 % para NO_x y CO₂. La precisión de las mediciones de HC y CO depende del combustible utilizado y de los niveles de emisión. La precisión de la medición de PM no se ha cuantificado. Los datos del Laboratorio de la EPA en Michigan también muestra que la diferencia entre el sistema portátil y dos sistemas de laboratorio (modelo y bolsa de muestreo) fue comparable a las diferencias entre los dos sistemas de laboratorio.

4.3. Determinación de la masa de partículas

La masa de partículas se determinó por gravimetría (**ecuación 1**). Para determinar la masa de las partículas, el filtro se debe estabilizar antes y después del muestreo a temperatura y humedad relativa controladas. Sin embargo, en este proceso, algunos compuestos orgánicos se pueden volatilizar y perder, alterando la composición de la muestra. Por lo que la determinación gravimétrica se llevó a cabo en 4 filtros de diesel y en 4 de biodiesel colectados en experimentos adicionales para la determinación de HAPs. Para ello, los filtros se pesaron antes y después del muestreo (**figura 4**) en una balanza analítica (Sartorius BA210S, resolución de 0.1 mg) previamente verificada con masas certificadas de 1.0 mg a 10.0 g (**Anexo A**). Los filtros se estabilizaron por 24 h a condiciones de temperatura y humedad relativa (24 °C y 23 %, respectivamente). Se observaron porcentajes del coeficiente de variación promedio de 2.9 % (de 0.0 a 4.8 %), siendo la variación no significativa, por lo que se decidió pesar los filtros sin estabilizarlos (**Anexo B**).

$$\text{Masa de partículas (mg)} = \text{masa del filtro con partículas (mg)} - \text{masa del filtro (mg)} \dots \text{(ec. 1)}$$



Figura 4. Filtros antes y después del muestreo.

4.4. Selección de la técnica de extracción de los HAPs y nitro-HAPs contenidos en las partículas

Para la extracción de los HAPs y nitro-HAPs se realizó un estudio preliminar con el objetivo de seleccionar la mejor técnica de extracción. Se compararon tres técnicas:

- 1) Extracción asistida por ultrasonido (EAU), método tradicional y de referencia en el laboratorio (Valle-Hernández *et al.* 2010).
- 2) Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujo, acoplada a un sistema de filtración (CEMAUF-R/SR) evaluada en el laboratorio (Santos-Medina 2012) y en proceso de patente (Amador-Muñoz *et al.* 2012a).
- 3) Desorción térmica (TDA) (Hernández-López 2012).

Tomando en cuenta los resultados de cada técnica de extracción, se seleccionó la que proporcionó mayores ventajas, en cuanto a la cantidad de muestra necesaria para la extracción, los pasos en la manipulación de la muestra, el volumen de disolvente empleado, la rapidez (**tabla XIV**) y la eficiencia. Para determinar la eficiencia en la extracción, se determinaron los porcentajes de recuperación (% REC) para cada HAP con las tres técnicas (**tabla XV**).

Tabla XIV. Comparación de las técnicas de extracción

	EAU	CEMAUF-R/SR	TDA
Cantidad de muestra extraída	¼ filtro	¼ filtro	1/16 filtro para biodiesel 1/32 filtro para diesel
Paso 1	Extracción	Extracción y filtración	-
Periodos de extracción	2	2	
Volumen total de DCM	30 mL	10 mL	
Tiempo total de extracción	60 min.	10 min.	
Temperatura de extracción	60 °C	60 °C	
Paso 2	Reducción	Reducción	-
Método	Rotavapor	N ₂	
Volumen a reducir	30 mL	5 mL	
Condiciones de reducción	30 °C, -5 in Hg y 120 rpm	Flujo suave	
Paso 4	Filtración	-	-
Paso 5	Aforo	Aforo	-
	1mL	1mL	
Paso 6	Análisis	Análisis	Extracción y análisis

Tabla XV. Porcentajes de recuperación para las técnicas de EAU, CEMAUF-R/SR y TDA

	Técnica de extracción	EAU	CEMAUF-R/SR	TDA
#	HAPs			SRM2975
1	Naftaleno	68.5	78.1	-
2	Acenaftileno	69.2	89.1	-
3	Acenafteno		86.1	-
4	Fluoreno	79.2	84.9	-
5	Fenantreno	84.8	103.2	95
6	Antraceno	67.5	75.2	-
7	1-Metilantraceno	72.8	73.8	-
8	2- Metilantraceno	103.3		-
9	9- Metilantraceno	101.7		-
10	4,5-Metilenfenantreno	81.5	75.2	-
11	3,6-Dimetilfenantreno	75.8	90.0	-
12	Fluoranteno	90.5	84.7	96
13	Pireno	86.1	87.7	122
14	Tripticeno	82.3	88.3	-
15	Benzo[a]fluoreno	89.4	94.0	-
16	Benzo[a]antraceno	90.0	97.4	-
17	Trifenileno+Criseno	89.7	83.8	-
18	Benzo[b]fluoranteno	84.4	100.6	-
19	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	83.5		-
20	Benzo[k]fluoranteno	87.9	81.3	-
21	Benzo[e]pireno	79.3	90.4	-
22	Benzo[a]pireno	87.0	92.8	-
23	Perileno	81.0	87.5	-
24	Dibenzo[a,c]antraceno	91.5	100.2	-
25	Indeno[1,2,3-cd]pireno	90.3	94.8	-
26	Dibenzo[a,h]antraceno	79.7	93.2	-
27	Benzo[ghi]perileno	84.1	87.4	-
	Max	103.3	103.2	
	Min	67.5	73.8	

En términos generales las técnicas de extracción EAU y CEMAUF-R/SR presentaron similares porcentajes de recuperación. Para la técnica por TDA sólo se pudo obtener la eficiencia de extracción del fenantreno, del fluoranteno y del pireno, presentes en la muestra, debido a que estos eran los únicos HAPs presentes en el estándar de referencia SRM2975 (polvo diesel) de la NIST. Los procedimientos y resultados a detalle se

Donde:

MOE	Materia orgánica extraída, en mg.
Vial MOE	Masa del vial con la alícuota evaporada de la MOE, en mg.
Vial vacío	Masa del vial, en mg.
$V_{\text{Alícuota}}$	Volumen del extracto orgánico tomado del aforo, en μL .
V_{Aforo}	Volumen del extracto orgánico aforado, en μL .

El porcentaje de MOE con respecto a las partículas se determinó conforme a la **ecuación 3**.

$$\% \text{ MOE} = \frac{\text{MOE (mg)} \times 100 \%}{\text{Partículas (mg)}} \dots \dots \dots \text{(ec. 3)}$$

4.5. Análisis y cuantificación de los HAPs y nitro-HAPs

El análisis de los HAPs y los nitro-HAPs en las muestras de partículas provenientes de la emisión de diesel y biodiesel (B5, B10 y B16.67) se llevó a cabo por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) mediante un CG modelo 6890 plus, acoplado a un EM modelo 5973N, Agilent Technologies, EUA. La **tabla XVI** muestra las condiciones empleadas.

Tabla XVI. Condiciones de operación para el análisis de HAPs y nitro-HAPs por CG-EM

Dispositivo	Condiciones de operación para el análisis			
HAPs	Horno	Rampa de temperatura:		
		Incremento, $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Tiempo permanencia, min.
			40	1
		50	110	0
		5	303	0
		20	335	13
				Tiempo de corrida, min.
				1.0
				2.4
				41.0
			55.6	
	Inyector	Temperatura: 300 $^{\circ}\text{C}$. Modo: Sin división "Splitless" Volumen de inyección: 1 μL Gas de acarreo: Helio (99.999 %) a 1.2 mL min^{-1} .		
	EM	Temperatura cuadrupolo: 150 $^{\circ}\text{C}$. Temperatura fuente de iones: 230 $^{\circ}\text{C}$. Gas de reacción: Metano (99.97 %) a 40 mL min^{-1} .		
Nitro-HAPs	Horno	Rampa de temperatura:		
		Incremento, $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Tiempo permanencia, min.
			40	1
		50	180	0
		5	220	0
		10	290	32
				Tiempo de corrida, min.
				1
				3.8
				11.8
			50.8	
	Inyector	Temperatura: 250 $^{\circ}\text{C}$. Modo: Sin división "Splitless" Volumen de inyección: 2 μL Gas de acarreo: Helio (99.999 %) a 1.0 mL min^{-1} .		
	EM	Temperatura cuadrupolo: 106 $^{\circ}\text{C}$. Temperatura fuente de iones: 150 $^{\circ}\text{C}$. Gas de reacción: Metano (99.97 %) a 40 mL min^{-1} .		

Tabla XVII. Hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus nitro-derivados (HAPs y nitro-HAPs)

Compuesto	Abreviación	Peso molecular g mol ⁻¹	Iones seleccionados m/z	tr min	
Hidrocarburos aromáticos policíclicos					
1	Naftaleno	Naf	128	128,129,64	7.40
2	Acenaftileno	Actil	152	152,153,76	13.49
3	Acenafteno	Acno	154	154,153,76	14.16
4	Fluoreno	Fno	166	166,165,82	16.47
5	Fenantreno	Fen	178	178,179,89	21.40
6	Antraceno	Ant	178	178,179,89	21.60
7	2-Metilantraceno	2-MAnt	192	192,193,96	23.89
8	1-Metilantraceno	1-MAnt	192	192,193,96	24.14
9	9-Metilantraceno	9-MAnt	192	192,193,96	25.21
10	3,6-Dimetilfenantreno	3,6-DMFen	206	206,207,103	25.47
11	Fluoranteno	Flt	202	202,203,101	27.37
12	9,10-Dimetilantraceno	9,10-DMAnt	206	206,207,103	28.65
13	Pireno	Pir	202	202,203,101	28.65
14	Tripticeno	Trip	254	254,255,127	29.62
15	Benzo[a]fluoreno	BaF	216	216,217,108	30.23
16	Benzo[a]antraceno	BaA	228	226,229,114	34.68
17	Trifenileno+Criseno	Trif+Cris	228	226,229,114	34.94
18	Benzo[b]fluoranteno	BbF	252	252,253,126	39.83
19	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	7,12-DMBaA	256	256,257,128	39.92
20	Benzo[k]fluoranteno	BkF	252	252,253,126	39.93
21	Benzo[e]pireno	BeP	252	252,253,126	41.27
22	Benzo[a]pireno	BaP	252	252,253,126	41.47
23	Perileno	Per	252	252,253,126	41.86
24	Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,2,3-cdP	276	276,277,138	44.60
25	Dibenzo[a,c]antraceno	DBacA	278	278,279,139	44.52
26	Dibenzo[a,h]antraceno	DBahA	278	278,279,139	44.62
27	Benzo[ghi]perileno	BghiP	276	276,277,138	45.57
nitro-Hidrocarburos aromáticos policíclicos					
1	1-Nitronaftaleno	1-NNaf	173	173,174	8.81
2	2-Nitronaftaleno	2-NNaf	173	173,174	9.15
3	2-Nitrobifenilo	2-NBif	199	199,200	9.91
4	3-Nitrobifenilo	3-NBif	199	199,200	11.30
5	5-Nitroacenafteno	5-NAcno	199	199,200	14.67
6	2-Nitrofluoreno	2-NFno	211	211,212	15.68
7	9-Nitroantraceno	9-NAnt	223	223,224	16.25
8	9-Nitrofenantreno	9-NFen	223	223,224	16.95
9	3-Nitrofenantreno	3-NFen	223	223,224	17.36
10	1,8-Dinitronaftaleno	1,8-DNNaf	218	218,219	17.59
11	2-Nitrofluoranteno	2-NFlt	247	247,248	20.14
12	3-Nitrofluoranteno	3-NFlt	247	247,248	20.53
13	1-Nitropireno	1-NPir	247	247,248	21.53
14	2-Nitropireno	2-NPir	247	247,248	21.66
15	7-Nitrobenzo[a]antraceno	7-NBaA	273	273,274	24.07
16	6-Nitrocriseno	6-NCris	273	273,274	25.73
17	1,3-Dinitropireno	1,3-DNPir	292	292,293	27.81
18	1,6-Dinitropireno	1,6-DNPir	292	292,293	33.38

tr: tiempo de retención.

Los HAPs se separaron en una columna capilar DB35-MS (J&W Scientific), de 30 m de longitud x 0.25 mm de diámetro interno x 0.25 µm de espesor de la película. Analizados en impacto electrónico (IE) a 70 eV. Para los nitro-HAPs se empleó una columna capilar HP50+MS (J&W Scientific, USA) con fase estacionaria difenil

al 50 % y dimetilsiloxano al 50 %, 30 m de longitud x 0.25 mm de diámetro interno x 0.25 μm de espesor de la película. Estos se analizaron en ionización química negativa (IQN). Las dos familias de compuestos fueron analizadas en modo SIM (Monitoreo del ión selectivo). Este modo es más sensible que en “scan” completo.

Para la identificación de los HAPs y los nitro-HAPs en las muestras, se inyectó un estándar con 27 HAPs a una concentración de $\approx 0.5 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ y otro de 18 nitro-HAPs a $\approx 28 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ (**tabla XVII**). Con ella, se obtuvieron sus tiempos de retención absolutos. Los estándares fueron obtenidos de Chem Service (West Chester, PA, EUA), UltraScientific (North Kingstown, RI, EUA) y Supelco (Bellefonte, PA, EUA).

La cuantificación de los compuestos de interés se llevó a cabo por el método de dilución isotópica, empleando estándares deuterados (16 HAPs-d y 6 nitro-HAPs-d), con pureza del 98 % al 100 %, adquiridos de Chiron (Trondheim, Noruega), los cuales fueron adicionados a los filtros antes de la extracción (**tabla XVIII**). La masa adicionada de los HAPs-d fue de $\approx 150 \text{ pg}$ y para los nitro-HAPs-d de 30 pg . Cabe mencionar que aquellos compuestos que no contaban con estándar deuterado para su cuantificación, se cuantificaron con el deuterado anterior inmediato. La masa de adición de los HAPs-d y nitro-HAPs-d se determinó de un estudio preliminar realizado en el laboratorio (Valle-Hernández *et al.* 2013).

Tabla XVIII. Hidrocarburos aromáticos policíclicos deuterados y sus nitro-derivados (HAPs-d y nitro-HAPs-d)

Compuesto	Abreviación	Peso molecular g mol^{-1}	Masa del ion seleccionado	tr (min)	Masa adicionada pg
Hidrocarburos aromáticos policíclicos					
1 Naftaleno-d ₈	Naf-d ₈	136	136,137,108	7.40	155
2 Acenaftileno-d ₈	Actil-d ₈	160	160,161,80	13.46	157
3 Acenafteno-d ₁₀	Acno-d ₁₀	164	164,165,160	14.01	154
4 Fluoreno-d ₁₀	Fno-d ₁₀	176	176,177,88	16.32	155
5 Fenantreno-d ₁₀	Fen-d ₁₀	188	188,189,94	21.27	154
6 Antraceno-d ₁₀	Ant-d ₁₀	188	188,189,94	21.49	158
7 Fluoranteno-d ₁₀	Flt-d ₁₀	212	212,213,106	27.25	154
8 Pireno-d ₁₀	Pir-d ₁₀	212	212,213,106	28.57	154
9 Benzo[a]antraceno-d ₁₂	BaA-d ₁₂	240	240,241,120	34.54	155
10 Criseno-d ₁₂	Cris-d ₁₂	240	240,241,120	34.86	157
11 Benzo[b]fluoranteno-d ₁₂	BbF-d ₁₂	264	264,265,132	39.70	155
12 Benzo[k]fluoranteno-d ₁₂	BkF-d ₁₂	264	264,265,132	39.82	154
13 Benzo[a]pireno-d ₁₂	BaP-d ₁₂	264	264,265,132	41.36	153
14 Indeno[123-cd]pireno-d ₁₂	I123cdP-d ₁₂	288	288,289,144	44.52	155
15 Dibenzo[a,h]antraceno-d ₁₄	DBaA-d ₁₄	292	292,293	44.50	154
16 Benzo[ghi]perileno-d ₁₂	BghiP-d ₁₂	288	288,289,144	45.46	156
nitro-Hidrocarburos aromáticos policíclicos					
1 2-Nitrofluoreno-d ₉	2-NFno-d ₉	220	220	15.59	32
2 9-Nitroantraceno-d ₉	9-NAnt-d ₉	232	232	16.20	32
3 3-Nitrofluoranteno-d ₉	3-NFlt-d ₉	256	256	20.46	32
4 1-Nitropireno-d ₉	1-NPir-d ₉	256	256	21.47	32
5 6-Nitrocriseno-d ₁₁	6-NCris-d ₁₁	284	284	25.54	32
6 6-Nitrobenzo[a]pireno-d ₁₁	6-NBaP-d ₁₁	308	308	36.48	32

4.5.1. Control de calidad

El método de extracción a microescala asistida por ultrasonido (CEMAUF-R/SR) fue estandarizado en el laboratorio para determinar HAPs en partículas emitidas por la combustión de diesel y biodiesel (Santos-

Medina 2012). El intervalo lineal del método analítico para los HAPs abarcó de 4 ng a 902 ng. Los límites de cuantificación se encontraron entre 1 ng para el benzo[ghi]perileno y 382 ng para el 9,10-dimetilantraceno.

Para determinar la eficiencia en la extracción de los HAPs y nitro-HAPs se determinaron los porcentajes de recuperación (% REC) de los 16 HAPs-d y los 6 nitro-HAPs-d, la desviación estándar y los coeficientes de variación (**tabla XIX**). La masa de adición de los HAPs-d fue aproximadamente 150 ng con porcentajes de recuperación entre $70\pm 3\%$ y $88\pm 20\%$ (N=4). En cuanto a los nitro-HAPs-d, la masa de adición fue 15 ng con porcentajes de recuperación entre $61\pm 8\%$ y $81\pm 11\%$ (N=10).

La Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) en su método TO-13A establece que cualquier procedimiento analítico que obtenga porcentajes de recuperación de HAPs en partículas entre 60 y 120 % se considera como un método adecuado para su determinación. A pesar de que la masa de nitro-HAPs presentes en las partículas, es un orden de magnitud menor a la masa de HAPs, sus recobros fueron aceptables.

Tabla XIX. Promedio, desviaciones estándar (DE) y coeficientes de variación (CV) de los porcentajes de recuperación de HAPs y nitro-HAPs deuterados

#		Masa adicionada ng	Recuperación %	DE %	CV %
HAPs					
1	Naftaleno-d ₈	154.0	70	3	5
2	Acenaftileno-d ₈	156.0	80	4	4
3	Acenafteno-d ₁₀	152.9	76	3	4
4	Fluoreno-d ₁₀	154.4	80	3	3
5	Fenantreno-d ₁₀	152.9	80	8	10
6	Antraceno-d ₁₀	157.4	84	13	16
7	Fluoranteno-d ₁₀	152.9	79	7	8
8	Pireno-d ₁₀	152.9	81	8	10
9	Benzo[a]antraceno-d ₁₂	154.4	81	12	15
10	Criseno-d ₁₂	156.3	83	15	18
11	Benzo[b]fluoranteno-d ₁₂	154.4	87	17	20
12	Benzo[k]fluoranteno-d ₁₂	152.9	88	20	23
13	Benzo[a]pireno-d ₁₂	152.6	78	20	26
14	Indeno[1,2,3-cd]pireno-d ₁₂	154.4	77	7	10
15	Dibenzo[a,h]antraceno-d ₁₄	152.7	79	12	15
16	Benzo[ghi]perileno-d ₁₂	155.2	85	15	17
	Mínimo		70	3	
	Máximo		88	20	
nitro-HAPs					
1	2-Nitrofluoreno-d ₉	15.8	73	10	13
2	9-Nitroantraceno-d ₉	15.9	81	11	13
3	3-Nitrofluoranteno-d ₉	15.9	67	9	14
4	1-Nitropireno-d ₉	15.9	67	9	13
5	6-Nitrocriseno-d ₁₁	16.0	61	8	13
6	6-Nitrobenzo[a]pireno-d ₁₁	15.7	70	12	18
	Mínimo		61	8	
	Máximo		81	11	

Se obtuvo un blanco por cada día de muestreo. Estos fueron tratados bajo el mismo procedimiento de manipulación, extracción y análisis que las muestras. En el análisis sólo se observaron bajas señales de naftaleno en algunos filtros y fueron restadas a las respectivas muestras.

4.6. Tratamiento de datos

4.6.1. Análisis estadístico

Se realizó el análisis estadístico con el software STATISTICA v. 8 (Statsoft, OK, EUA). Se usó estadística no paramétrica debido a que las distribuciones de las muestras no cumplieron con el supuesto de normalidad, evaluado con la prueba de Shapiro-Wilks. Se aplicó la prueba no paramétrica U de Mann-Whitney para evaluar las medianas de los gases, partículas, MOE, HAPs y nitro-HAPs emitidos por los combustibles, esta prueba se usa para comparar dos muestras independientes. Se empleó la prueba de rangos ordenados de Spearman para observar correlaciones entre los HAPs y nitro-HAPs con las partículas, los HC, los CO y los NO_x, emitidos del escape del motor.

4.6.2. Porcentajes de reducción

Se determinaron los porcentajes de reducción de los HAPs y nitro-HAPs provenientes de la combustión de biodiesel con respecto al diesel. Estos se obtuvieron con las medianas de las emisiones de cada HAP y nitro-HAP para B5, B10 y B16.67. También se obtuvieron los porcentajes de reducción de las sumas de HAPs ≤ 206 g mol⁻¹ (no cancerígenos), HAPs cancerígenos, HAPs totales y nitro-HAPs, emitidos por los biodiesel con respecto al diesel. Los porcentajes de reducción se obtuvieron conforme a la **ecuación 4**.

$$\% \text{ Reducción} = 100 \% - \left(\frac{\text{Emisión en biodiesel}}{\text{Emisión en diesel}} \right) \times 100 \% \dots \dots \dots (4)$$

Donde:

% Reducción	De los analitos emitidos por biodiesel (B5, B10 o B16.67) con respecto a diesel.
Emisión en biodiesel	De los analitos en la mezcla del biodiesel a evaluar, en ng s ⁻¹ .
Emisión en diesel	De los analitos en el diesel, en ng s ⁻¹ .

4.6.3. Diagnóstico de fuentes de combustión de diesel y biodiesel basado en la relación de los HAPs y nitro-HAPs

Se han usado algunos HAPs y nitro-HAPs como "marcadores" de combustión de diesel, como el pireno (Ravindra *et al.* 2006), el indeno[1,2,3-*cd*]pireno (Li y Kamens 1993) y el 1-nitropireno (Arey 1986, Albinet *et al.* 2008). La relación de éstos con otros HAPs y nitro-HAPs, respectivamente, como benzo[*a*]antraceno y criseno (Rogge *et al.* 1993b, Khalili *et al.* 1995) se usan para diagnosticar fuentes potenciales de emisión de diesel (Rogge *et al.* 1993b, Pandey *et al.* 1999, Park *et al.* 2002, Manoli *et al.* 2004). En este estudio, se calcularon las relaciones entre HAPs y nitro-HAPs para proponer marcadores específicos de combustión de diesel y mezclas de biodiesel hasta B16.67. Las tasas se obtuvieron agrupando todos los combustibles (diesel, B5, B10 y B16.67). Se realizó una comparación con las tasas de emisión de la literatura. Por último, para hacer más robusto el análisis, se realizó un análisis que involucró una combinación de las relaciones de los HAPs y nitro-HAPs. Con ello se propusieron marcadores de la emisión de diesel y biodiesel animal en mezclas menores a 16.67 %.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Gases emitidos por la combustión

La **tabla XX** presenta las medianas y los percentiles 10 y 90 de las emisiones de CO₂, CO, HC y NO_x obtenidos con el equipo AXION a diferentes condiciones de RPM y torques (Nm). Las mayores emisiones fueron del CO₂ cuyos valores fueron tres órdenes de magnitud mayores que los NO_x y éste un orden de magnitud que el CO y los HC.

Tabla XX. Medianas de las emisiones de los gases medidos con el AXION

	Condiciones		CO ₂ [g s ⁻¹]			CO [mg s ⁻¹]			HC [mg s ⁻¹]			NO _x [mg s ⁻¹]		
	RPM±5	Tor, Nm±5	Med	P10	P90	Med	P10	P90	Med	P10	P90	Med	P10	P90
DIE	880	99	2.0	2.0	2.0	7.0	6.1	7.6	2.0	1.6	2.3	43.8	42.6	44.9
	1684	106	4.4	4.2	4.5	13.9	11.0	16.1	4.5	3.5	5.1	59.3	53.9	61.1
	1622	150	5.3	5.2	5.5	11.0	8.7	12.6	4.7	3.8	5.3	78.9	76.3	83.3
	2001	115	6.4	6.3	6.6	10.9	8.5	12.6	5.5	4.3	6.7	84.1	80.4	86.1
	2080	83	5.5	4.8	6.1	12.7	10.1	16.8	7.4	6.3	7.8	65.0	50.7	76.2
	1800	109	4.6	4.6	4.7	8.6	7.2	9.9	6.8	5.4	7.3	66.3	65.0	67.5
	2078	81	5.6	5.6	5.7	11.3	9.7	13.4	8.4	6.7	9.5	69.4	68.1	72.1
	1767	101	4.6	4.5	4.7	6.5	3.9	9.1	6.5	5.4	7.1	69.7	67.8	71.8
	1874	101	5.0	4.9	5.0	8.4	5.5	10.3	7.0	5.6	7.6	68.1	66.4	69.4
	2021	90	5.3	5.1	5.5	10.7	6.1	11.6	7.4	4.4	8.7	66.5	61.0	69.7
B5	948	103	1.9	0.6	2.0	6.8	1.3	8.0	2.6	1.5	3.6	39.7	10.3	41.7
	1682	107	4.7	4.5	4.8	10.9	8.4	11.9	5.3	4.1	6.6	69.9	67.9	74.3
	2029	96	5.1	3.8	5.7	8.9	5.4	11.5	5.9	3.8	6.4	60.2	35.0	68.7
	1881	92	5.1	4.9	5.1	9.8	5.4	11.0	5.5	4.0	7.0	66.0	62.1	67.4
	1791	102	3.8	3.6	4.6	6.6	4.6	9.3	7.2	5.7	8.5	57.2	51.4	68.9
	2138	82	4.5	4.4	4.7	9.8	8.2	12.3	8.5	6.7	10.8	48.7	46.8	50.7
	1701	56	3.1	3.1	3.1	9.9	7.6	11.1	6.2	5.4	7.3	46.1	45.2	46.9
	1392	58	2.2	2.2	2.3	6.5	5.5	7.4	4.1	3.5	4.5	31.9	31.1	32.8
	1445	84	2.8	2.7	2.8	6.9	5.9	8.0	5.4	4.7	5.7	40.9	39.9	41.9
B10	967	96	2.1	2.0	2.2	8.6	7.8	9.6	5.8	3.9	6.1	41.4	39.1	43.6
	1311	75	2.7	2.6	2.7	7.1	5.4	8.0	6.4	5.0	6.9	38.0	36.6	38.8
	1406	58	2.7	2.6	2.7	8.1	6.6	9.1	6.4	5.5	7.1	35.5	34.5	36.3
	1693	60	3.4	3.4	3.5	9.6	7.1	11.1	7.6	6.5	8.3	48.9	47.0	51.2
	1759	109	4.9	4.8	4.9	9.1	7.8	10.8	8.4	7.0	8.9	68.9	67.2	70.7
	1695	108	4.5	4.4	4.6	8.8	7.4	10.5	8.9	7.6	9.9	65.2	61.9	68.3
	1884	88	5.0	4.9	5.1	6.2	4.2	9.1	8.8	7.4	9.3	63.9	60.5	65.7
	2035	84	5.5	5.5	5.6	9.9	7.6	12.3	9.7	8.6	10.5	64.6	63.3	65.7
	2056	98	6.1	6.0	6.1	8.7	6.3	11.0	10.6	8.5	11.0	74.1	72.0	75.7
B16.67	956	93	1.5	1.5	1.6	5.8	4.7	7.5	3.6	2.7	4.2	29.8	28.4	30.9
	2050	85	4.6	4.4	4.7	7.6	5.4	9.2	10.2	7.7	11.7	54.2	51.1	55.8
	1322	76	2.0	1.9	2.0	5.3	4.0	6.1	3.8	3.2	4.5	28.3	25.7	29.6
	1675	108	4.0	4.0	4.1	8.3	6.7	9.8	7.2	5.8	7.9	61.4	59.6	63.7
	1792	105	4.8	4.7	4.8	8.7	7.2	9.5	8.3	6.8	9.4	68.8	66.4	70.1
	1886	92	4.8	4.8	4.9	6.3	4.8	7.7	8.9	7.1	9.6	65.2	63.7	66.5
	2160	79	6.1	6.0	6.4	11.7	10.1	13.8	10.8	7.5	12.5	65.4	63.8	66.9
	2037	76	5.5	5.5	5.6	11.3	9.9	12.9	11.1	8.4	12.3	62.9	61.4	64.4
	1700	58	3.6	3.6	3.7	8.3	6.5	9.6	8.0	6.0	8.8	50.7	49.3	52.0
	1392	58	2.7	2.6	2.7	7.0	5.7	8.0	6.1	5.2	6.5	35.6	34.5	36.6

Se compararon las medianas de cada gas entre los combustibles. No se observaron diferencias significativas ($p > 0.05$) entre los biodiesel (B5, B10 y B16.67) para ningún gas, excepto para HC entre B5 y B10 ($p < 0.01$). Entre el diesel y los biodiesel se observaron diferencias significativas para algunos contaminantes, las cuales se explican más adelante.

Las emisiones del bióxido de carbono (CO_2) fueron las más altas debido a que el CO_2 es un producto normal de la combustión. En condiciones ideales, se produce sólo CO_2 y agua, donde su proporción depende de la relación carbono-hidrógeno. En el diesel la relación es alrededor de 1:1.75. Aunque el CO_2 no tiene efectos en términos de salud su medición es importante, ya que contribuye con el calentamiento global por su efecto invernadero. En este estudio se observaron reducciones de las emisiones de CO_2 . La mayor reducción se presentó al usar B5, con un valor del 26 %, seguida de B16.67 con 17 % y por último B10 con 13 % (**figura 6**). Serin y Akar (2014) también observaron reducciones en las emisiones de CO_2 al usar B100, de 4.10 % a 19.22 %. Aunque se presentaron reducciones, las emisiones del diesel y los biodiesel no fueron significativamente diferentes ($p > 0.05$).

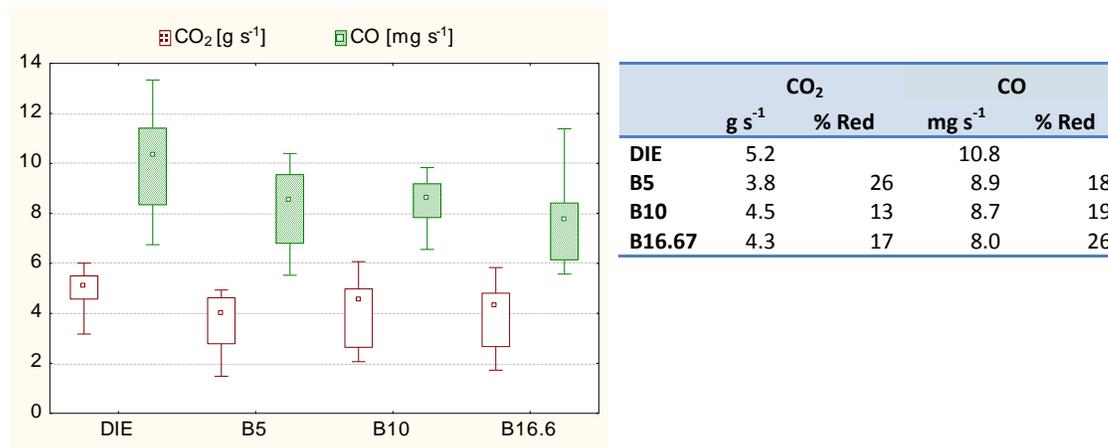
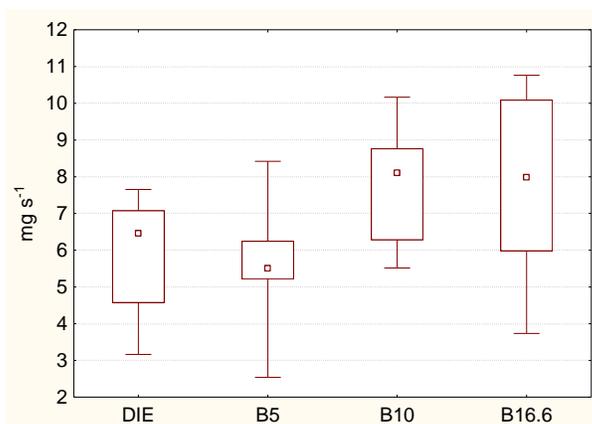


Figura 6. Medianas (cuadrados internos) de las emisiones de CO_2 y CO provenientes de la combustión de diesel y biodiesel. Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

También se observaron reducciones de las emisiones de CO al mezclar el diesel con el biodiesel. La mezcla B16.67 presentó el mayor porcentaje de reducción, con 26 %, seguido del B10 con 19 % y el B5 con 18 % (**figura 6**). El CO es un producto de la combustión incompleta y ocurre cuando el carbono en el combustible se oxida parcialmente. De esta forma, las reducciones, pueden deberse a la mayor cantidad de oxígeno contenida en el biodiesel, logrando una mejor combustión, sin embargo, la razón aire/combustible debe ser adecuada. Otro factor que afecta las emisiones de CO en los motores a diesel, es una mezcla incompleta en la cámara de combustión porque en algunos lugares de ésta operan a un régimen de mezcla pobre. Los resultados de nuestro estudio coinciden con los obtenidos por Serin y Akar (2014), con reducciones de CO de 18.5 %. Selvam y Vadivel (2013) obtuvieron porcentajes de reducción de las emisiones de CO para las mezclas B25, B50, B75 y B100 de 3.8 %, 9.2 %, 15.4 % y 23.1 %, respectivamente, en comparación con el diesel puro. Otros autores también han reportado disminución de las emisiones de CO al usar biodiesel puro y sus mezclas, con respecto al diesel (Last *et al.* 1995, Nabi *et al.* 2006, Lapuerta *et al.* 2008). Aunque hubo reducción en las emisiones de biodiesel, estas no fueron significativamente diferentes ($p > 0.05$).

Las medianas de las emisiones de los HC presentaron diferencias significativas entre el B10 y el diesel ($p < 0.05$) y entre el B10 y el B5 ($p < 0.01$). En la **figura 7** se observa que las medianas de las emisiones de HC fueron mayores para B10 (8.4 mg s^{-1}) y B16.67 (8.2 mg s^{-1}) y menores para diesel (6.7 mg s^{-1}) y B5 (5.5 mg s^{-1}). Las emisiones de los HC con respecto al diesel redujeron 17 % al emplear B5 y aumentaron cuando se emplearon B10 (26 %) y B16.67 (23 %). Se observó, que el aumento de la concentración de biodiesel en la mezcla provoca la disminución de la eficiencia del motor, por consiguiente el aumento de consumo de combustible. Se ha observado un aumento en el consumo de combustible en pruebas con mezclas de biodiesel, debido al menor poder calórico del biodiesel respecto al diesel (Gerpen y Chang 1997). La mezcla B5 fue la única que presentó reducción del 17 % con respecto al diesel, sin embargo, las diferencias no fueron significativas ($p > 0.05$).



	HC		
	mg s^{-1}	% Reducción	% Aumento
DIE	6.7		
B5	5.5	17	-
B10	8.4	-	26
B16.67	8.2	-	23

Figura 7. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de HC provenientes de la combustión de diesel y biodiesel. Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

En la mayoría de los estudios se ha observado que al emplear biodiesel, como sustituto del diesel, hay un aumento en las emisiones de NO_x (Karavalakis *et al.* 2009, 2011, Chauhan *et al.* 2013, Sadiktsis *et al.* 2014). Sin embargo, en este estudio hubo reducciones en las emisiones de NO_x de 28 % para B5, 5 % para B10 y 14 % para B16.67 con respecto a las del diesel. Las medianas de las emisiones de NO_x para cada combustible se muestran en la **figura 8**. Aunque se presentaron reducciones para todos los biodiesel, sólo se observaron diferencias significativas entre el diesel y el B5 y entre el diesel y el B16.67 ($p < 0.02$).

Estos resultados son opuestos a aquellos que han probado biodiesel de origen vegetal. Selvam y Vadivel (2013) emplearon biodiesel de manteca de cerdo y también observaron reducción en las emisiones de NO_x en comparación con el diesel puro, de 1.6 %, 2.7 %, 4.3 % y 5.2 %, para mezclas de B25, B50, B75 y B100, respectivamente.

En los procesos de combustión interna, los principales factores que influyen en la formación de NO_x son la temperatura de combustión (generalmente superiores a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$), la concentración de oxígeno y el índice de cetano (Zheng *et al.* 2008), el cual determina la capacidad de ignición de un combustible. Un número de cetano más bajo significa un aumento en el retraso de la ignición y por consiguiente más acumulación de la mezcla de combustible/aire, lo que provoca una liberación rápida de calor al comienzo de la combustión, alcanzando altas temperaturas y mayor formación de NO_x (Kwanchareon *et al.* 2007).

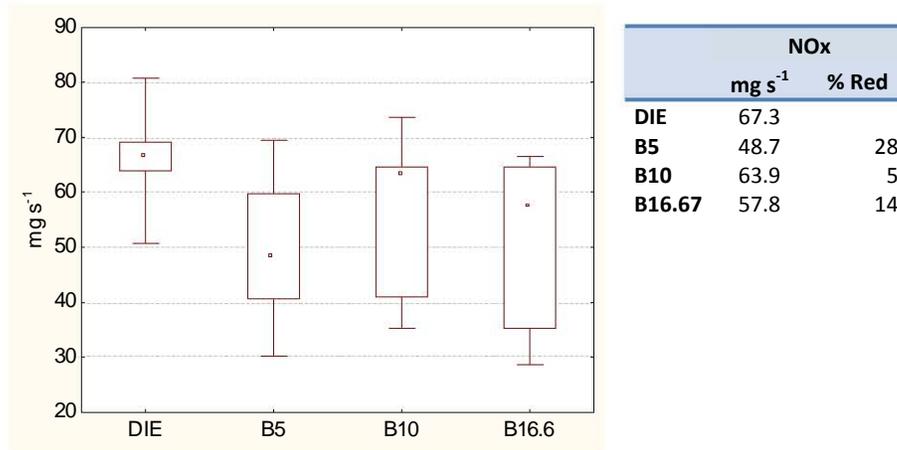


Figura 8. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de NO_x provenientes de la combustión de diesel y biodiesel. Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

Zheng *et al.* (2008) observaron que el biodiesel de aceite vegetal con similar número de cetano (50 a 53) que el diesel, produce mayor emisión de NO_x que el diesel. Mientras que los biodiesel de grasa animal con mayor número de cetano (61) emiten similar emisión de NO_x que el diesel. Esto se debe a que un número de cetano superior acorta el retardo de la ignición, disminuyendo el tiempo de mezclado aire/combustible antes de la combustión, lo que genera una mezcla más débil con menor emisión de NO_x. Wyatt *et al.* (2005) observaron que el biodiesel producido a partir de grasas animales, incluidos sebo vacuno, manteca de cerdo y grasa de pollo, emite menores niveles de NO_x que el biodiesel a base de aceite de soja. Similarmente, Kumar *et al.* (2006) observaron reducciones en las emisiones de CO, HC y NO_x al usar B100 de origen animal comparado con el diesel a altas condiciones de carga. Oner y Altun (2009) observaron reducción en las emisiones de CO, NO_x y SO₂ de 15 %, 38.5 % y 72.7 %, respectivamente, en B100 de origen animal en comparación con el diesel. Las emisiones de diesel y biodiesel, reportadas en diversos estudios, depende de múltiples variables, como porcentaje en las mezclas de biodiesel/diesel, tipo de biodiesel empleado (animal o vegetal), propiedades de los combustibles, eficiencia del motor y condiciones de operación. Por lo que no se puede generalizar que el uso de biodiesel de origen animal, reduce las emisiones de contaminantes.

5.2. Masa y emisión de partículas

Simultáneamente a la medición de los gases, se midieron las emisiones de PM_{2.5} y de PM₁₀ (mg s⁻¹) con el equipo automático AXION en tiempo real. Las PM₁₀ tuvieron la misma emisión que las PM_{2.5} debido a que las partículas provenientes de la combustión son menores a 2.5 μm (Finlayson-Pitts y Pitts 2000). Por otra parte, también se colectó la masa de partículas (mg) en filtros para su gravimetría y su especiación química.

La **tabla XXI** muestra la masa de las partículas colectada en los filtros durante 10 minutos de muestreo a las RPM y torque seleccionados. Se determinó el promedio (Prom.), la desviación (Desv.) y el porcentaje de variación (% Var.) por condición de RPM y torque, estos valores son sólo indicativos y deben tomarse con precaución debido a que sólo fue posible realizar dos tomas simultáneamente en cada condición de muestreo. No se determinó el promedio por ciclo de manejo (con las 10 condiciones de RPM y torque)

debido a que no se pudo medir el flujo en la toma de la muestra de partículas en el filtro, y por lo tanto no se puede asegurar que el muestreo fue al mismo flujo para cada condición.

Se calculó la mediana de los porcentajes de variación de todas las condiciones, para observar reproducibilidad, siendo del 5 % (N=39) con percentiles 10th y 90th de 1 % y 18 %, respectivamente. Como se aprecia, la toma de las muestras fue reproducible para 29 de las 39 condiciones de combustión evaluadas con variación ≤ 10 %.

Tabla XXI. Masa de partículas en 10 min de muestreo y porcentaje de variación

	rpm±5	Tor (Nm)±5	Filtros	Partículas (mg)		Prom.	Desv.	% Var.
DIE	2075	80	D-10, D-11	2.2	3.1	2.6	0.6	23
	2094	89	D-14, D-15	4.2	4.0	4.1	0.1	3
	2020	90	D-20, D-21	2.8	2.9	2.9	0.1	2
	1875	95	D-18, D-19	2.2	2.7	2.5	0.3	14
	884	100	D-01, D-03	7.4	6.7	7.1	0.5	7
	1761	105	D-16, D-17	2.5	2.5	2.5	0.0	1
	1669	110	D-04, D-05	9.5	16.9	13.2	5.2	40
	1800	110	D-12, D-13	3.7	3.8	3.8	0.1	2
	2006	115	D-08, D-09	6.1	6.3	6.2	0.1	2
	1600	150	D-06, D-07	10.2	8.9	9.6	0.9	10
B5	1390	57	B5-17, B5-18	3.0	3.6	3.3	0.4	13
	1693	60	B5-15, B5-16	3.2	3.7	3.4	0.4	10
	2140	85	B5-13, B5-14	3.1	3.3	3.2	0.1	4
	1435	86	B5-19, B5-20	3.9	4.3	4.1	0.3	7
	2130	88	B5-11, B5-12	2.8	2.9	2.9	0.1	2
	1890	90	B5-07, B5-08	2.3	2.8	2.6	0.4	14
	2030	95	B5-05, B5-06	3.9	4.2	4	0.2	5
	950	100	B5-01, B5-02	5.7	6.3	6	0.4	7
	1784	100	B5-09, B5-10	4.9	4.7	4.8	0.2	3
	1680	110	B5-03, B5-04	5.7	5.8	5.8	0.1	1
B10	1400	58	B10-05, B10-06	4.4	4.6	4.5	0.2	4
	1675	67	B10-07, B10-08	3.7	5.0	4.3	0.9	21
	1305	70	B10-03, B10-04	6.2	6.6	6.4	0.3	4
	1900	85	B10-13, B10-14	3.1	3.3	3.2	0.1	5
	2032	85	B10-15, B10-16	2.8	3.3	3.1	0.4	12
	955	90	B10-01, B10-02	4.3	5.4	4.9	0.8	16
	2060	98	B10-17, B10-18	3.6	3.8	3.7	0.1	4
	1755	108	B10-09, B10-10	4.4	4.5	4.4	0.1	2
	1675	110	B10-11, B10-12	4.4	4.7	4.5	0.2	4
B16.67	1398	56	B16-19, B16-20	2.9	3.1	3	0.1	4
	1690	60	B16-17, B16-18	2.3	2.6	2.5	0.2	9
	2030	70	B16-15, B16-16	2.6	2.9	2.7	0.2	7
	1320	78	B16-05, B16-06	6.2	6.2	6.2	0.0	0
	2160	79	B16-13, B16-14	4.9	3.8	4.4	0.7	17
	2050	90	B16-03, B16-04	4.6	5.0	4.8	0.3	6
	1890	91	B16-11, B16-12	2.5	3.3	2.9	0.6	21
	950	95	B16-01, B16-02	6.3	6.2	6.2	0.1	1
	1795	105	B16-09, B16-10	4.6	4.6	4.6	0.0	1
	1685	106	B16-07, B16-08	5.1	5.4	5.3	0.2	4
Mediana (10th- 90th percentiles)								5 (1-18)

La **tabla XXII** muestra las medianas de las emisiones de partículas por condición y por combustible, ya que se midieron automáticamente cada segundo. Las medianas de las partículas por combustible, oscilaron entre

0.14 mg s⁻¹ y 0.21 mg s⁻¹, encontrándose en diesel las mayores emisiones de 0.11 mg s⁻¹ a 0.86 mg s⁻¹ (percentiles 10th y 90th). Se puede observar que la desviación estándar (DE) es muy alta en todos los combustibles debido a la variación en RPM y torque.

Tabla XXII. Medianas de las emisiones de PM_{2.5} (mg s⁻¹) medidas con el AXION

DIESEL					B5				
RPM	Tor, Nm	Mediana	P10	P90	RPM	Tor, Nm	Mediana	P10	P90
880	99	0.24	0.23	0.25	948	103	0.16	0.11	0.16
1684	106	1.39	0.66	2.04	1682	107	0.22	0.19	0.28
1622	150	0.80	0.52	1.25	2029	96	0.33	0.26	0.36
2001	115	0.39	0.33	0.42	1881	92	0.14	0.12	0.16
2080	83	0.11	0.09	0.14	1791	102	0.14	0.12	0.17
1800	109	0.09	0.08	0.11	2138	82	0.14	0.12	0.18
2078	81	0.26	0.21	0.31	1701	56	0.06	0.05	0.07
1767	101	0.12	0.11	0.14	1392	58	0.05	0.04	0.06
1874	101	0.14	0.13	0.17	1445	84	0.08	0.07	0.11
2021	90	0.18	0.16	0.22					
Mediana (10th - 90th)		0.21(0.11-0.86)			Mediana (10th - 90th)		0.14 (0.06-0.24)		
Prom.± DE		0.37 ± 0.42			Prom.± DE		0.15± 0.09		
B10					B16.67				
RPM	Tor, Nm	Mediana	P10	P90	RPM	Tor, Nm	Mediana	P10	P90
967	96	0.12	0.10	0.13	956	93	0.15	0.15	0.15
1311	75	0.04	0.04	0.05	2050	85	0.37	0.31	0.41
1406	58	0.04	0.04	0.05	1322	76	0.06	0.05	0.07
1693	60	0.08	0.07	0.10	1675	108	0.29	0.29	0.30
1759	109	0.28	0.24	0.30	1792	105	0.27	0.21	0.32
1695	108	0.14	0.12	0.16	1886	92	0.22	0.20	0.26
1884	88	0.19	0.16	0.21	2160	79	0.43	0.25	0.45
2035	84	0.20	0.17	0.26	2037	76	0.15	0.13	0.18
2056	98	0.34	0.29	0.37	1700	58	0.04	0.04	0.05
					1392	58	0.03	0.03	0.04
Mediana (10th - 90th)		0.14 (0.04-0.29)			Mediana (10th - 90th)		0.19 (0.04-0.38)		
Prom.± DE		0.16 ± 0.10			Prom.± DE		0.20 ± 0.14		

Las medianas de la emisión de las partículas entre los combustibles (**figura 9**), no mostraron diferencias significativas (p<0.05), es decir, la generación de las partículas aparentemente es independiente del tipo de combustible, sin embargo, la gran variabilidad observada en el diesel pudo enmascarar dichas diferencias y por lo tanto a las reducciones en la emisión con respecto a éste, siendo del 34 % para B5, del 33 % para B10 y del 11 % para B16.67 (**figura 10**). Resultados similares han sido informados en otros estudios (Choi *et al.* 1997, Lapuerta *et al.* 2002, Payri *et al.* 2005, Karavalakis *et al.* 2009b). Estas reducciones pueden explicarse principalmente por:

- El mayor contenido de oxígeno en los biodiesel, lo que contribuye a una combustión más completa, así como una mejor oxidación del hollín formado (Graboski y McCormick 1998, Wang *et al.* 2000, Lapuerta *et al.* 2002, 2005).
- La ausencia de compuestos aromáticos en los biodiesel, ya que son precursores de la formación de hollín, también conocido como carbono elemental (Wang *et al.* 2000, Lapuerta *et al.* 2002).
- La ausencia de azufre en la composición elemental del biodiesel, que elimina la formación de los

sulfatos que se encuentran en la fracción insoluble de las partículas y que actúan como centro de sorción de hidrocarburos (Choi *et al.* 1997, Wang *et al.* 2000, Lapuerta *et al.* 2002).

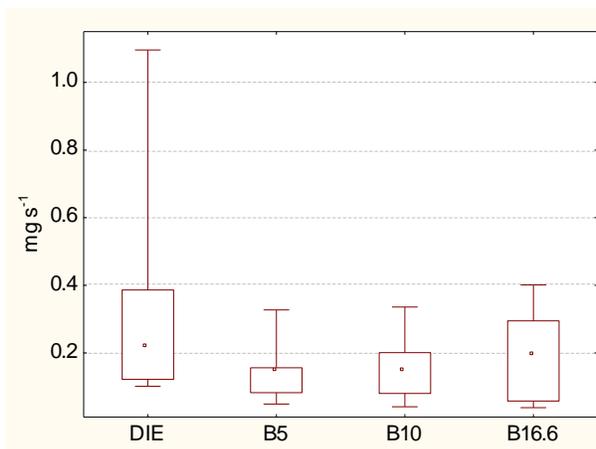


Figura 9. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de partículas de la combustión del diesel (N=10), B5 (N=10), B10 (N=10) y B16.67 (N=10). Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

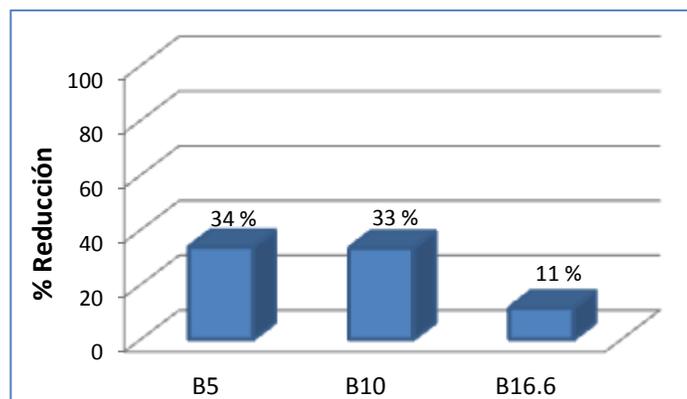


Figura 10. Porcentajes de reducción de la emisión de partículas emitidas por los biodiesel con respecto a diesel.

5.3. Materia orgánica extraída

Se determinó la masa (mg) de la materia orgánica extraída (MOE) obtenida durante los 10 minutos de muestreo y su porcentaje con respecto a las partículas (% MOE) para cada condición (**tabla XXIII**). Se trabajó con los % MOE, debido a que al igual que con la masa de partículas, la masa de MOE fue función del flujo del muestreo.

Se determinaron las medianas y los percentiles (10th-90th) del % MOE para cada combustible, siendo 65 % (54-91 %) para diesel, 63 % (53-96 %) para B5, 54 % (30-95 %) para B10 y 53 % (42-94 %) para B16.67. El % MOE indica la contribución de la materia orgánica contenida en las partículas, sugiriendo que al menos 50 % de la masa total de las partículas provenientes directamente de los escapes de vehículos a diesel (usando diesel o biodiesel como combustibles) son compuestos orgánicos (producidos por la combustión incompleta

o combustible no quemado). El resto probablemente es carbono elemental y en menor cantidad compuestos metálicos (Kleeman *et al.* 2000).

Tabla XXIII. Masa de MOE y porcentajes de contribución con respecto a las partículas, en 10 min de muestreo

	rpm±5	tor(Nm)±5	FILTRO	MOE (mg)	Réplica MOE (mg)	% MOE	Réplica % MOE	Var.
DIESEL	2075	80	D-11	1.6		52		
	2094	89	D-14, D-15	2.5	2.5	60	63	3
	2020	90	D-21	2.1		74		
	1875	95	D-19	2.2		80		
	884	100	D-01, D-03	7.0	6.0	95	90	4
	1761	105	D-17	1.5		62		
	1669	110	D-05	11.0		65		
	1800	110	D-12, D-13	2.4	2.5	65	66	1
	2006	115	D-09	3.3		53		
	1600	150	D-07	8.1		91		
Mediana (10th- 90th percentiles)						65 (54-91)		
B5	1390	57	B5-18	2.4		66		
	1693	60	B5-16	3.6		98		
	2140	85	B5-13, B5-14	3.0	2.0	97	61	33*
	1435	86	B5-20	3.7		86		
	1890	90	B5-08	1.9		66		
	2030	95	B5-06	2.3		55		
	950	100	B5-01, B5-02	3.5	3.5	61	56	7
	1784	100	B5-10	3.0		64		
	1680	110	B5-03, B5-04	3.0	3.0	53	52	1
Mediana (10th- 90th percentiles)						63 (53-96)		
B10	1400	58	B10-06	4.5		97		
	1675	67	B10-08	5.0		101		
	1305	70	B10-04	5.0		75		
	1900	85	B10-14	1.1		33		
	2032	85	B10-15, B10-16	1.0	1.0	36	30	12
	955	90	B10-01, B10-02	2.5	3.5	58	65	8
	2060	98	B10-18	1.1		28		
	1755	108	B10-10	2.1		47		
	1675	110	B10-11, B10-12	2.2	2.9	50	61	15
Mediana (10th- 90th percentiles)						54 (30-95)		
B16.67	1398	56	B20-20	1.5		50		
	1690	60	B20-18	1.9		71		
	2030	70	B20-16	3.3		116		
	1320	78	B20-06	6.1		99		
	2160	79	B20-14	2.0		53		
	2050	90	B20-03, B20-04	2.4	2.4	52	48	6
	1890	91	B20-12	2.5		75		
	950	95	B20-01, B20-02	4.5	4.5	72	74	1
	1795	105	B20-10	1.9		41		
	1685	106	B20-07, B20-08	1.9	2.4	37	44	12
Mediana (10th- 90th percentiles)						53 (42-94) 7 (1-15)		

*Problemas en el muestreo, dato no considerado.

El contenido de MOE en las partículas emitidas por la combustión de diesel y mezclas de biodiesel, fue mayor al % MOE encontrado en las PM_{2.5} del Área Metropolitana de la Ciudad de México (**figura 11**), en donde se reportaron medianas entre 15 % y 26 % de la MOE, dependiendo de la temporada y sitio de muestreo (Valle-Hernández *et al.* 2010, Amador-Muñoz *et al.* 2011). Por lo que se puede observar que las

emisiones directas de vehículos a diesel contienen mayor cantidad de compuestos orgánicos que las partículas atmosféricas. Esto es debido a que en las partículas atmosféricas ya hubo dilución con el aire.

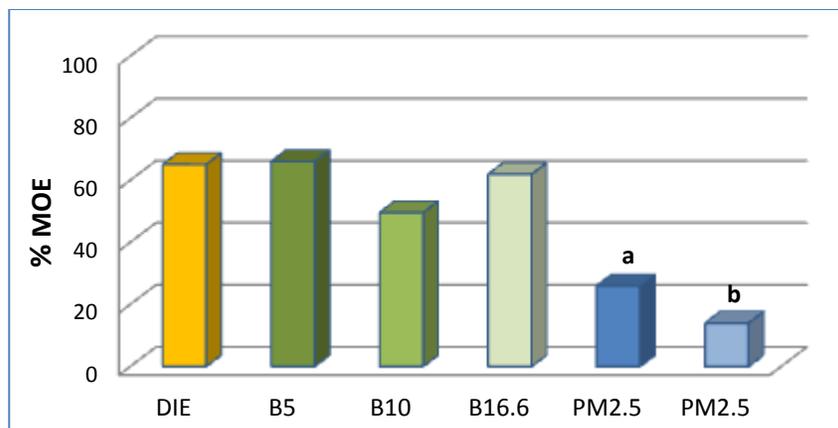
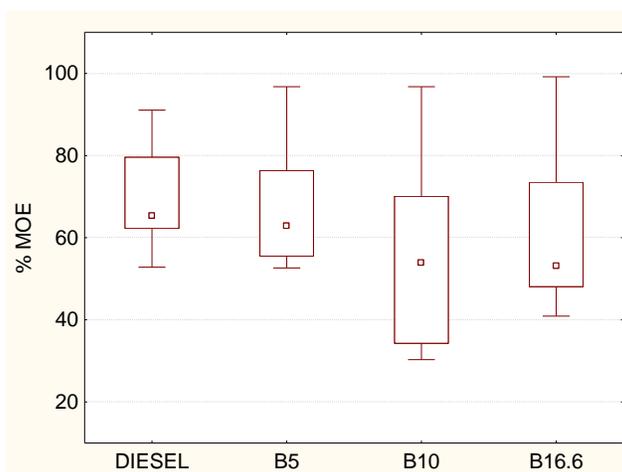


Figura 11. Comparación del porcentaje de MOE de las partículas atmosféricas primarias emitidas por la combustión de DIE (N=10), B5 (N=9), B10 (N=9) y B16.67 (N=10) en este estudio, con aquellas en las PM_{2.5} en muestras atmosféricas (primarias y secundarias) del AMCM, obtenidas por: a) Amador-Muñoz *et al.* (2011) y b) Valle-Hernández *et al.* (2010).

La comparación de las medianas del % MOE entre el diesel y los biodiesel (**figura 12**) no fueron estadísticamente diferentes ($p > 0.1$). Sin embargo, la emisión de la MOE disminuyó al emplear los biodiesel con respecto al diesel (**figura 13**).



	% MOE	% Red
DIE	65	-
B5	63	3
B10	54	17
B16.67	53	18

Figura 12. Medianas (cuadrados internos) del % MOE con respecto a las partículas de la combustión de DIE (N=10), B5 (N=9), B10 (N=9) y B16.67 (N=10). Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

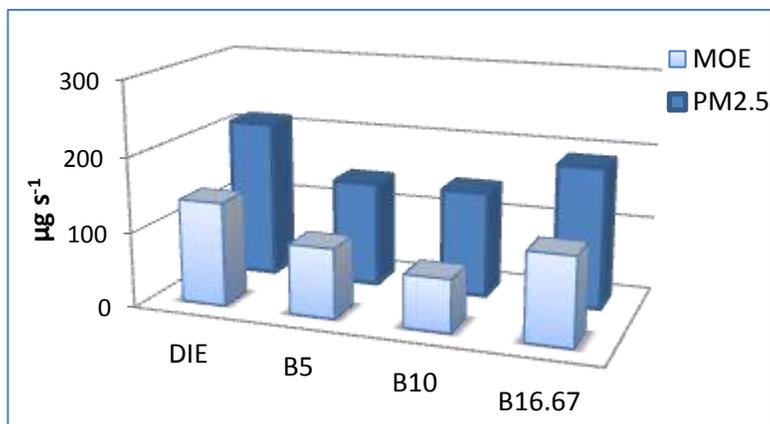


Figura 13. Medianas de la emisión en masa de las PM_{2.5} y la MOE (µg s⁻¹) de DIE (N=10), B5 (N=9), B10 (N=9) y B16.67 (N=10).

Con el objeto de evaluar la variabilidad en la determinación de la MOE, la relacionada con el muestreo y con el tratamiento gravimétrico de la extracción, se determinó la variación (Var.) del % MOE con doce muestras tomadas por duplicado, considerando tres condiciones similares de cada combustible. La variación osciló entre 1 % y 15 % (percentiles 10th y 90th) (tabla XXIII). Esto sugirió que todo el procedimiento fue reproducible y que la contribución de la masa de orgánicos solubles por mg de partículas se mantiene más o menos constante en los cuatro tipos de combustibles y en las ~40 condiciones de operación.

5.4. Hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus nitro-derivados por RPM y torque

De los compuestos analizados (27 HAPs y 18 nitro-HAPs) se detectaron 21 HAPs y 6 nitro-HAPs en las partículas provenientes de la combustión por el motor empleado. En las tablas XXIV y XXV se muestra su emisión para cada combustible a las diferentes RPM y torques.

Las figuras 14 y 15, muestran los mapas de emisión del total de los HAPs y nitro-HAPs, respectivamente, por condición de operación (RPM y torque). Para el diesel, se observó que las emisiones de HAPs y nitro-HAPs, dependen más de las RPM y menos (sin dejar de ser importante) del torque (medio-alto); aunque para dos condiciones a torques altos (106 y 150 Nm) y RPM medias-bajas (1684 y 1622, respectivamente) se presentaron las mayores emisiones de HAPs y nitro-HAPs en diesel (figuras 14a y 15a). Resultados similares para B5 y B10 se observaron, donde a mayor RPM y torque se presentaron los mayores niveles de emisión de HAPs y nitro-HAPs, siendo los dos factores igualmente importantes (figuras 14b,c y 15b,c). En el caso de B16.67, las mayores emisiones se encontraron en condiciones de RPM y torques más bajos con menor cantidad de HAPs y nitro-HAPs (figuras 14d y 15d). Esto sugiere que la emisión depende no sólo del tipo de combustible, sino también de las condiciones de manejo.

Tabla XXIV. Emisión de HAPs y nitro-HAPs (ng s⁻¹) emitidos por la combustión de diesel y B5 a diferentes RPM y torques

	Diesel										B5								
	RPM	880	1622	1684	1767	1800	1874	2001	2021	2078	2080	948	1392	1445	1682	1701	1791	1881	2029
Torque (Nm)	99	150	106	101	109	101	115	90	81	83	103	58	84	107	56	102	92	96	82
1 Naf	0.8	12.5	8.7	7.1	2.5	9.1	10.9	6.6	0.5	4.0	0.3	1.0	1.1	0.8	1.3	2.3	4.0	8.1	0.8
2 Actil	0.9	5.8	7.4	0.1	0.1	0.1	1.3	0.3	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.6	0.2	0.3	0.1	0.4	0.2
3 Fno	4.4	7.5	17.4	0.5	0.4	0.4	1.6	0.9	0.4	0.4	0.5	0.2	0.6	0.6	0.4	0.5	0.5	1.0	0.3
4 Fen	35	83.3	178.9	4.1	2.8	2.3	8.0	6.9	3.4	2.0	10.7	2.3	5.5	6.6	3.3	5.3	3.6	8.1	2.2
5 Ant	4.8	18.9	37.1	1.0	0.7	0.6	2.4	1.8	0.6	0.5	1.5	0.6	1.2	1.0	0.9	1.2	0.8	1.9	0.4
6 2-MAnt	0.7	2.9	5.2	0.3	0.1	0.2	0.5	0.4	0.2	0.1	0.4	0.1	0.2	0.5	0.2	0.3	0.2	0.5	0.2
7 3,6-DMFen	4.6	26.6	33.6	1.2	0.7	0.8	2.1	2.6	1.6	0.4	2.1	0.6	1.3	2.1	1.0	1.4	1.0	2.4	0.9
8 Flt	12.4	105.4	97.9	5.6	2.6	3.7	9.0	9.6	4.6	1.5	7.5	1.9	4.5	6.7	2.8	6.5	4.9	10.4	2.1
9 Pir	19.3	212.7	214.3	16.1	7.6	12.0	20.7	30.0	11.0	4.5	12.9	6.2	13.9	13.1	9.2	20.3	18.1	36.8	6.5
10 BaF	1.2	6.3	6.8	0.5	0.3	0.4	0.9	1	0.8	0.2	0.6	0.2	0.4	1.0	0.3	0.5	0.4	0.8	0.5
11 BaA	1.9	13.2	16.3	2.5	1.7	2.8	6.5	4.7	3.0	1.8	0.7	0.7	1.3	1.4	0.7	2.4	2.8	5.8	1.3
12 Trif+Cris	3.6	33.6	41.2	4.5	3.3	5.5	19.6	9.1	5.9	4.0	1.3	1.1	2.0	2.6	1.0	4.2	5.6	12.7	2.3
13 BbF	2.4	17.3	25.4	2.2	1.6	3.1	14.8	4.9	4.0	4.2	0.4	0.6	0.9	0.7	0.5	2.0	3.5	7.9	0.8
14 BkF	2.7	16.0	22.7	2.1	1.4	2.8	12.1	4.5	4.5	3.9	0.4	0.5	0.8	0.7	0.5	2.0	3.1	6.3	0.9
15 BeP	2.6	24.8	32.5	3.6	2.4	4.6	18.9	7.5	4.4	6.7	0.5	0.8	1.5	0.9	0.7	3.4	5.4	10.4	1.0
16 BaP	0.6	3.9	5.0	1.4	1.7	3.5	2.4	2.5	1.0	2.0	0.2	0.5	0.6	0.4	0.4	1.0	1.4	2.1	0.4
17 Per	0.2	0.5	0.9	0.3	0.2	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.2	0.3	0.4	0.2
18 I123cdP	1.2	11.5	16.6	1.0	0.7	1.2	5.4	2.1	2.2	2.4	0.1	0.3	0.4	0.2	0.4	0.9	1.1	2.5	0.2
19 DBacA	0.1	0.6	0.4	0.3	0.1	0.3	0.5	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.5	0.1
20 DBahA	0.3	1.1	1.9	0.2	0.1	0.2	0.9	0.2	0.3	0.2	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.2	0.3	0.1
21 BghiP	2.1	25.4	32.5	2.1	1.4	2.7	10.7	4.4	3.7	5.7	0.2	0.7	1.0	0.3	0.8	2.0	2.3	5.2	0.3
ΣHAPs≤206 g mol⁻¹	83	476	601	36	18	29	57	59	23	14	36	13	29	32	19	38	33	70	14
ΣHAPs_{cancerigenos}	13	97	129	14	11	19	62	28	21	19	3	4	6	6.1	4	13	18	38	6
ΣHAPs	102	630	803	56.7	32	57	150	101	53	45	41	19	38	41	25	57	60	125	22
1 1-NNaf	1.21	2.05	2.25	0.02	0.05	0.05	0.48	0.11	0.43	0.08	0.14	0.01	0.03	0.16	0.01	0.06	0.06	0.21	ND
2 2-NNaf	2.22	2.09	2.97	0.03	0.05	0.04	0.30	0.09	ND	0.07	ND	0.02	0.05	0.54	0.03	0.07	ND	0.19	ND
3 9-NAnt	0.87	0.79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.44	0.02	0.06	0.75	0.04	0.15	ND	ND	ND
4 3-NFen	0.89	11.83	11.21	0.49	0.44	0.49	5.89	1.22	1.82	0.63	0.14	0.04	0.08	0.90	0.05	0.47	0.72	2.39	0.61
5 1,8-DNNaf	0.32	3.80	7.90	ND	0.08	0.13	2.41	0.34	ND	0.17	0.32	0.02	0.05	ND	0.02	0.14	0.23	0.87	ND
6 1-NPir	1.04	6.13	6.16	0.86	0.67	1.45	7.62	2.84	4.49	1.61	0.42	0.11	0.28	1.98	0.10	1.09	1.83	6.79	1.84
Σnitro-HAPs	6.5	26.7	30.5	1.4	1.3	2.2	16.7	4.6	6.7	2.6	1.5	0.2	0.6	4.3	0.3	2.0	2.8	10.5	2.5

ND. No detectado.

Tabla XXV. Emisión de HAPs y nitro-HAPs (ng s⁻¹) emitidos por la combustión de B10 y B16.67 a diferentes RPM y torques

		B10									B16.67									
RPM		967	1311	1406	1693	1695	1759	1884	2035	2056	956	1322	1392	1675	1700	1792	1886	2037	2050	2160
Torque (Nm)		96	75	58	60	108	109	88	84	98	93	76	58	108	58	105	92	76	85	79
1	Naf	0.5	0.7	0.5	0.0	3.1	6.0	5.9	0.5	5.7	1.1	0.8	1.3	0.9	2.7	5.1	3.6	6.9	1.3	11.9
2	Actil	0.5	0.1	0.1	0.0	0.1	0.4	0.2	0.1	0.2	0.3	0.1	0.0	0.4	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.4
3	Fno	0.9	0.2	0.2	0.4	0.5	0.7	0.7	0.2	0.8	0.6	0.3	0.1	0.5	0.2	0.6	0.6	0.4	0.4	1.2
4	Fen	10.5	2.4	1.5	3.9	5.4	6.5	4.0	0.9	3.6	9.7	2.9	1.1	5.3	1.3	4.6	5.8	2.6	4.1	9.1
5	Ant	1.7	0.6	0.4	1.0	1.2	1.5	0.9	0.2	0.8	1.5	0.7	0.3	0.8	0.3	1.0	1.3	0.6	0.7	2.0
6	2-MAnt	0.3	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.3	0.1	0.2	0.4	0.1	0.1	0.5	0.1	0.3	0.4	0.2	0.3	0.6
7	3,6-DMFen	1.9	0.7	0.5	1.2	1.7	2.2	1.2	0.3	0.8	1.6	0.8	0.3	1.7	0.4	1.2	1.8	0.7	1.5	2.2
8	Flt	5.1	2.9	1.4	3.7	7.9	11.2	5.9	1.3	3.5	4.3	3.0	1.1	6.3	1.4	6.9	9.0	3.3	5.2	10.2
9	Pir	8.9	7.9	4.4	11.5	25.9	37.0	21.4	3.6	15.2	8.6	9.0	3.5	12.9	5.0	24.7	30.0	12.8	12.6	36.0
10	BaF	0.5	0.2	0.1	0.4	0.6	0.9	0.6	0.3	0.4	0.4	0.2	0.1	0.8	0.1	0.6	0.6	0.3	0.9	1.0
11	BaA	0.5	0.6	0.5	1.2	2.5	5.2	3.8	1.0	4.7	0.4	0.7	0.4	1.1	0.6	4.0	3.0	2.1	3.0	8.3
12	Trif+Cris	0.8	1.0	0.8	2.0	4.5	10.0	7.1	2.0	8.9	0.7	1.1	0.7	2.3	1.0	7.2	5.8	3.9	5.5	14.8
13	BbF	0.3	0.4	0.4	0.9	1.7	4.1	3.6	0.9	6.0	0.3	0.5	0.4	0.5	0.5	3.0	2.7	2.1	3.2	10.4
14	BkF	0.3	0.4	0.3	0.8	1.5	3.5	3.4	0.9	4.9	0.3	0.5	0.3	0.5	0.5	2.7	2.3	1.8	3.5	9.1
15	BeP	0.4	0.8	0.5	1.2	3.3	7.0	6.7	1.1	9.8	0.5	1.0	0.6	0.6	0.7	5.6	4.3	3.0	3.4	16.3
16	BaP	0.2	0.3	0.2	0.5	1.1	1.9	2.6	0.4	3.1	0.2	0.5	0.5	0.3	0.8	1.8	1.4	1.8	1.0	6.0
17	Per	0.1	0.1	0.0	0.1	0.3	0.4	1.1	0.2	0.7	0.2	0.1	0.1	0.4	0.1	0.4	0.3	0.3	0.5	0.8
18	I123cdP	0.1	0.3	0.2	0.5	0.7	1.3	3.8	0.2	1.9	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	1.1	0.8	0.8	0.7	5.2
19	DBacA	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.8	2.8	0.1	0.7	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.6	0.6	0.4	0.2	0.9
20	DBahA	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3	1.9	0.1	0.4	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.3	0.2	0.1	0.4	0.7
21	BghiP	0.2	0.6	0.4	1.0	1.6	3.3	6.1	0.3	4.6	0.2	0.8	0.5	0.2	0.6	2.4	1.9	1.7	1.2	12.3
ΣHAPs≤206 g mol⁻¹		30	16	9	22	46	66	41	7	31	28	18	8	29	12	45	53	28	26	74
ΣHAPs cancerígenos		2	3	2	6	12	26	26	6	30	2	4	3	5	4	20	16	13	17	55
ΣHAPs		34	20	13	31	64	105	84	15	77	32	24	12	37	17	74	77	46	50	159
1	1-NNaf	0.10	0.02	0.01	0.02	0.05	0.07	ND	ND	ND	0.14	0.02	ND	0.05	ND	0.10	0.08	ND	0.23	0.18
2	2-NNaf	0.16	0.02	0.02	0.04	0.05	0.11	ND	ND	ND	0.24	0.02	ND	0.26	ND	0.10	0.09	ND	0.07	0.24
3	9-NAnt	0.18	0.06	0.03	0.08	0.11	0.17	0.07	ND	ND	0.19	0.03	ND	0.23	ND	0.11	0.12	ND	0.13	0.23
4	3-NFen	0.13	0.06	0.04	0.11	0.38	1.00	0.50	0.30	0.74	0.06	0.04	ND	0.46	ND	0.69	0.78	0.31	0.90	1.94
5	1,8-DNNaf	ND	0.03	0.03	0.05	0.12	0.25	0.16	ND	0.15	0.15	0.03	ND	ND	0.15	0.16	0.09	0.38	0.56	
6	1-NPir	0.11	0.14	0.19	0.45	1.07	3.95	2.03	1.54	3.72	0.18	0.09	0.05	1.07	0.11	2.30	2.13	1.16	3.90	6.85
Σnitro-HAPs		0.7	0.3	0.3	0.8	1.8	5.6	2.8	1.8	4.6	1.0	0.2	0.1	2.1	0.1	3.5	3.4	1.6	5.6	10.0

ND. No detectado.

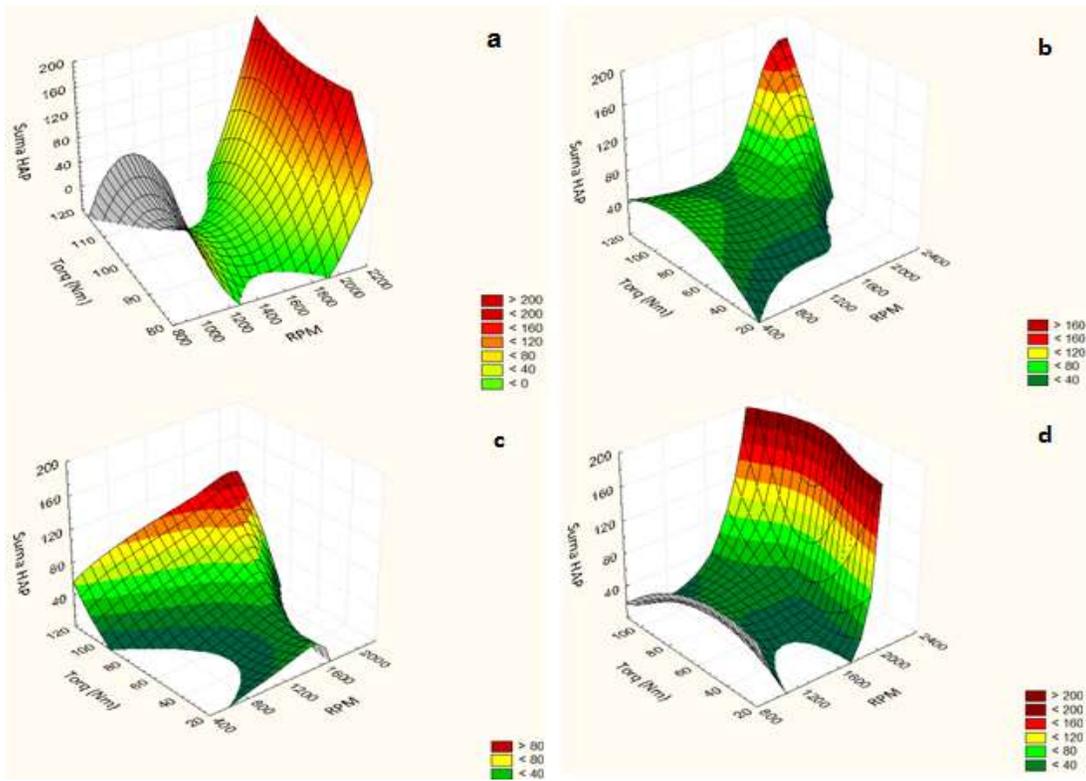


Figura 14. Gráficas de las Σ HAPs (ng s^{-1}) en: a) diesel, b) B5, c) B10 y d) B16.67, a diferentes RPM y torques.

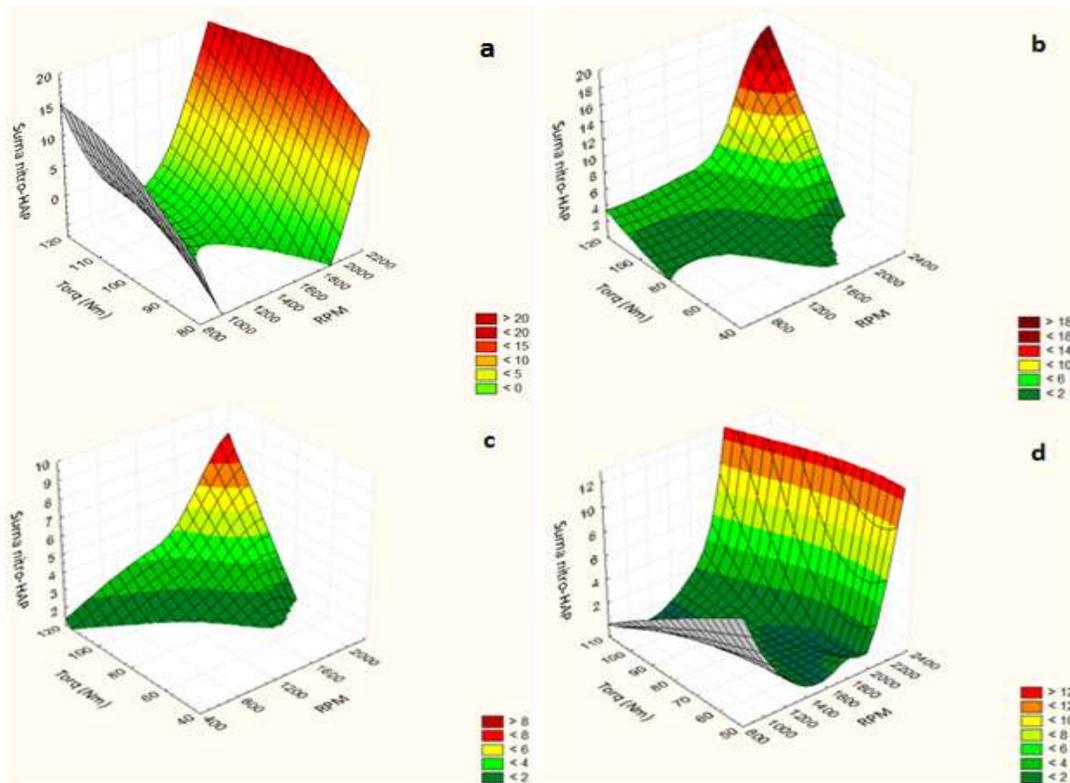


Figura 15. Gráficas de las Σ nitro-HAPs (ng s^{-1}) en: a) diesel, b) B5, c) B10 y d) B16.67, a diferentes RPM y torques.

Los HAPs que se encontraron en mayor abundancia fueron: pireno, fenantreno y fluoranteno, en todas las condiciones de manejo, tanto de diesel como de biodiesel. En las **figuras 16-19** se presentan los cromatogramas de los iones de los HAPs más abundantes en las muestras de diesel y en las de biodiesel, con sus respectivos deuterados para una condición de combustión similar de manejo. Comparando los iones de los HAPs encontrados en las muestras, con los HAPs deuterados, se observa una clara disminución de su intensidad en las emisiones de los biodiesel. La escala de la muestra de diesel (**figura 16**) es cinco veces mayor a la de los biodiesel (**figuras 17-19**) y no se homologaron para apreciar las señales de los biodiesel.

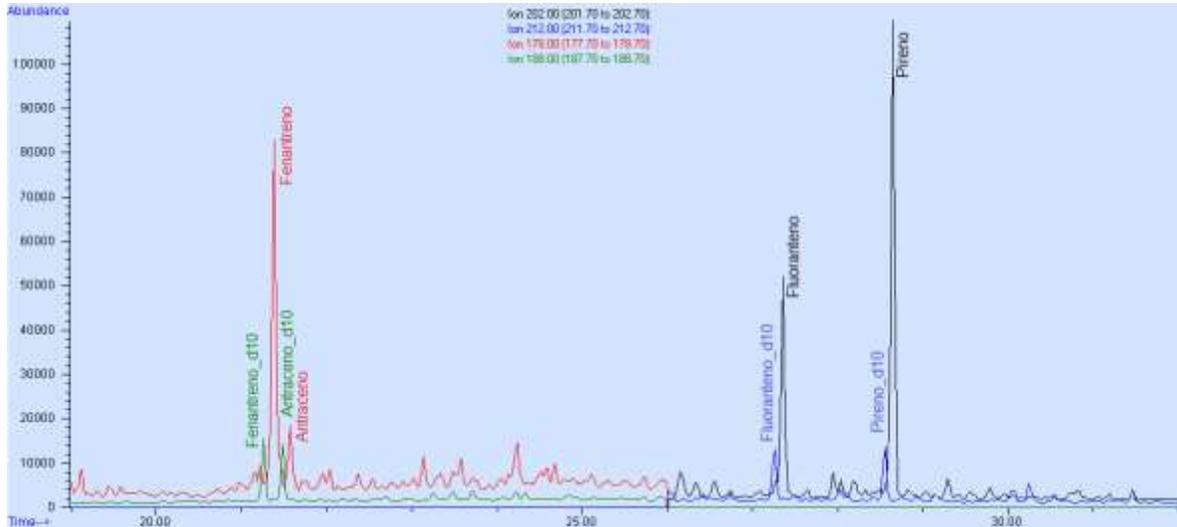


Figura 16. Cromatograma de los iones seleccionados de Fen y Ant (178 m/z), Flt y Pir (202 m/z) y sus respectivos deuterados (188 m/z y 212 m/z) emitidos por la combustión de diesel a 106 Nm y 1684 RPM.

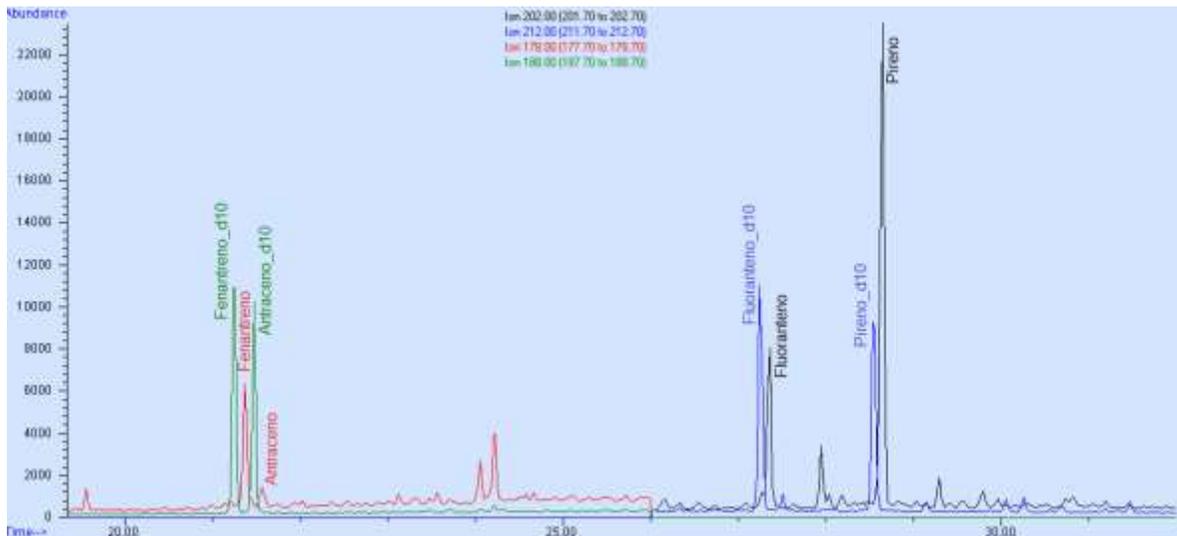


Figura 17. Cromatograma de los iones seleccionados de Fen y Ant (178 m/z), Flt y Pir (202 m/z) y sus respectivos deuterados (188 m/z y 212 m/z) emitidos por la combustión de B5 a 102 Nm y 1791 RPM.

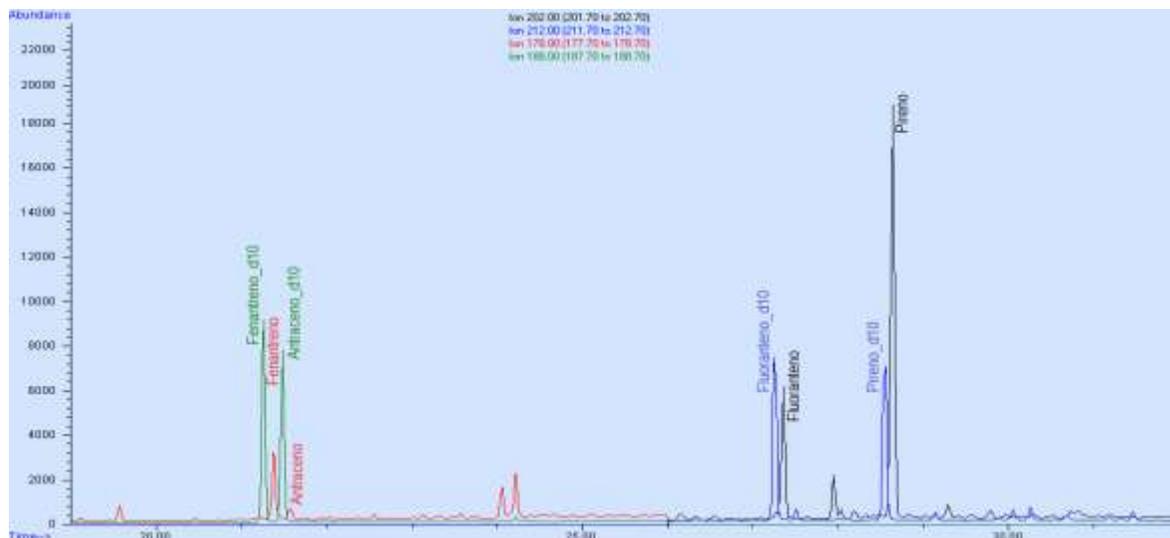


Figura 18. Cromatograma de los iones seleccionados de Fen y Ant (178 m/z), Flt y Pir (202 m/z) y sus respectivos deuterados (188 m/z y 212 m/z) emitidos por la combustión de B10 a 109 Nm y 1759 RPM.

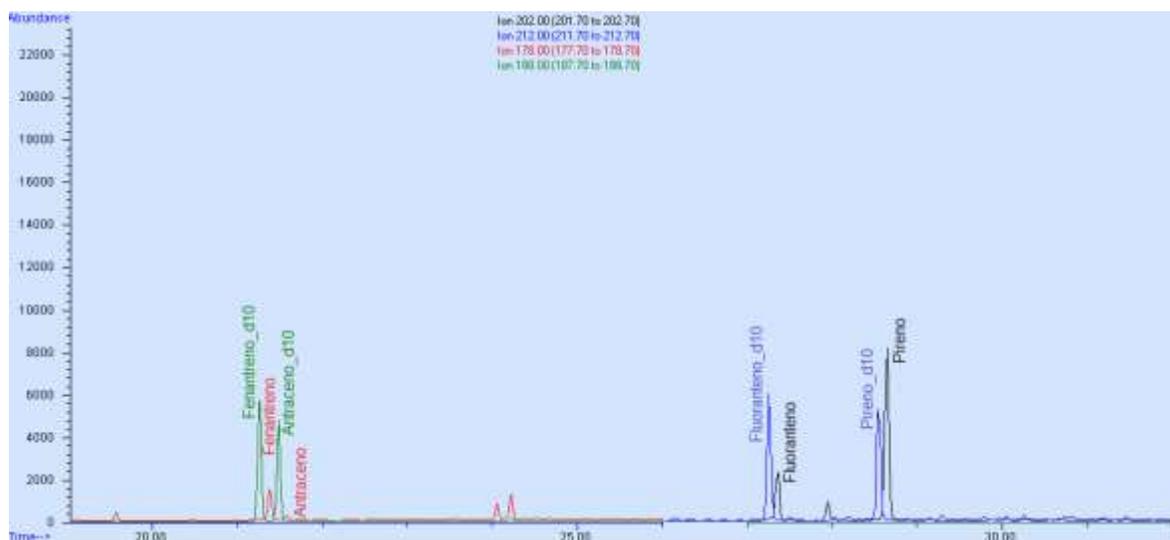


Figura 19. Cromatograma de los iones seleccionados de Fen y Ant (178 m/z), Flt y Pir (202 m/z) y sus respectivos deuterados (188 m/z y 212 m/z) emitidos por la combustión de B16.67 a 105 Nm y 1792 RPM.

Los nitro-HAPs de mayor concentración en todas las muestras de diesel y de biodiesel fueron el 1-nitropireno y el 3-nitrofenantreno (marcadores de la emisión de diesel). La **figura 20** presenta un cromatograma de los iones seleccionados del 1-nitropireno y su deuterado en una muestra de diesel, mientras que las **figuras 21-23** ilustran algunos otros nitro-HAPs con sus respectivos deuterados de una muestra de cada biodiesel a condiciones de manejo similares. En estos cromatogramas se puede observar la abundancia del 1-nitropireno respecto a su deuterado, apreciándose una clara disminución en los biodiesel, principalmente en B5 y B16.67.

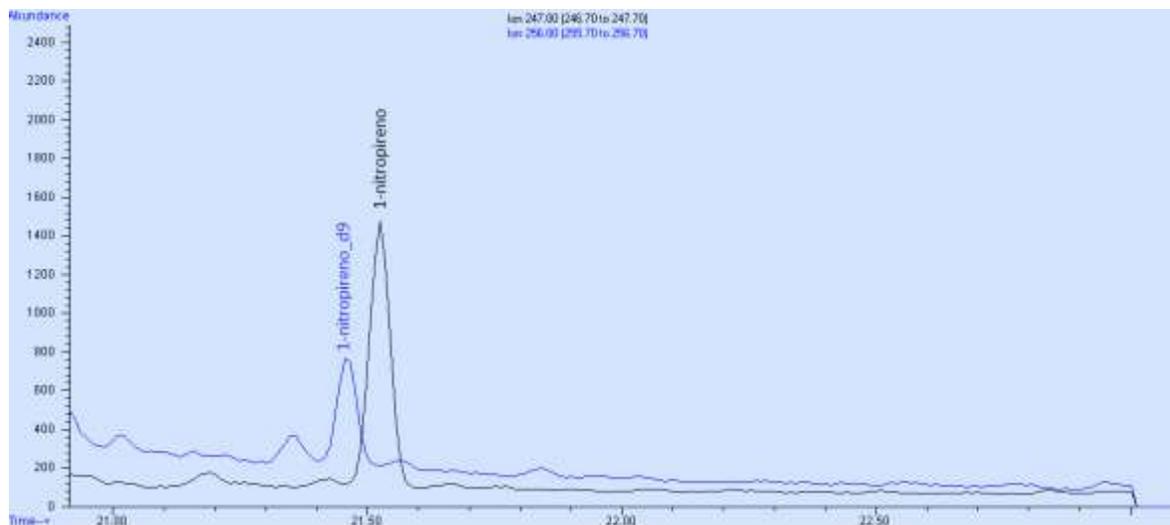


Figura 20. Cromatograma de los iones seleccionados del 1-NPir (247 m/z) y su deuterado (256 m/z) emitido por la combustión de diesel a 106 Nm y 1684 RPM.

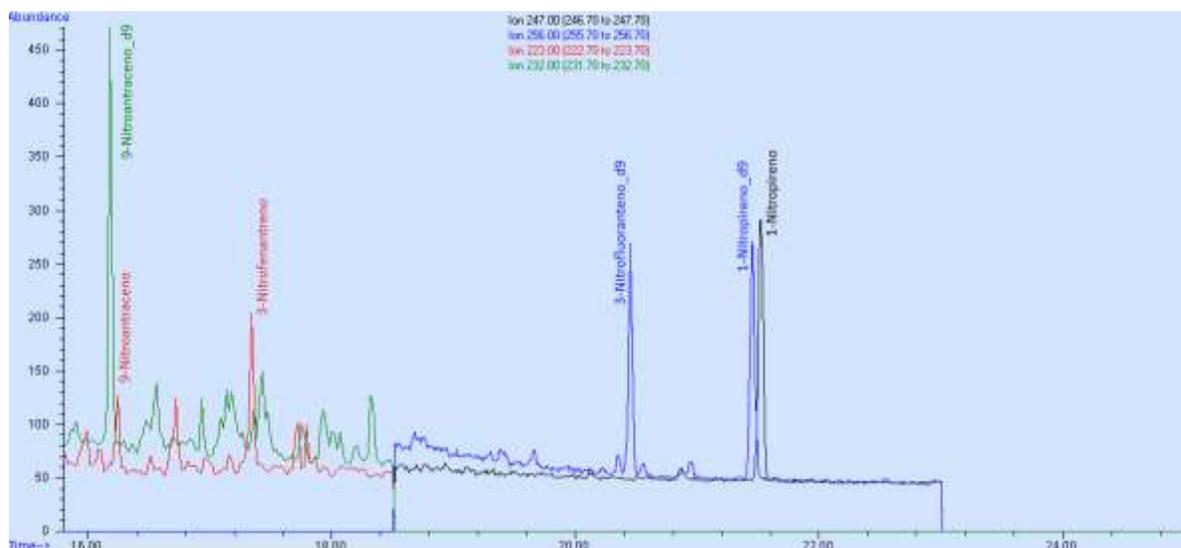


Figura 21. Cromatograma de los iones seleccionados del 9-NANT y su deuterado (223 y 232 m/z, respectivamente), del 3-NFen (223 m/z), del 1-NPir y su deuterado (247 y 256 m/z, respectivamente) y del 3-NFlt deuterado (256 m/z) emitidos por la combustión de B5 a 102 Nm y 1791 RPM.

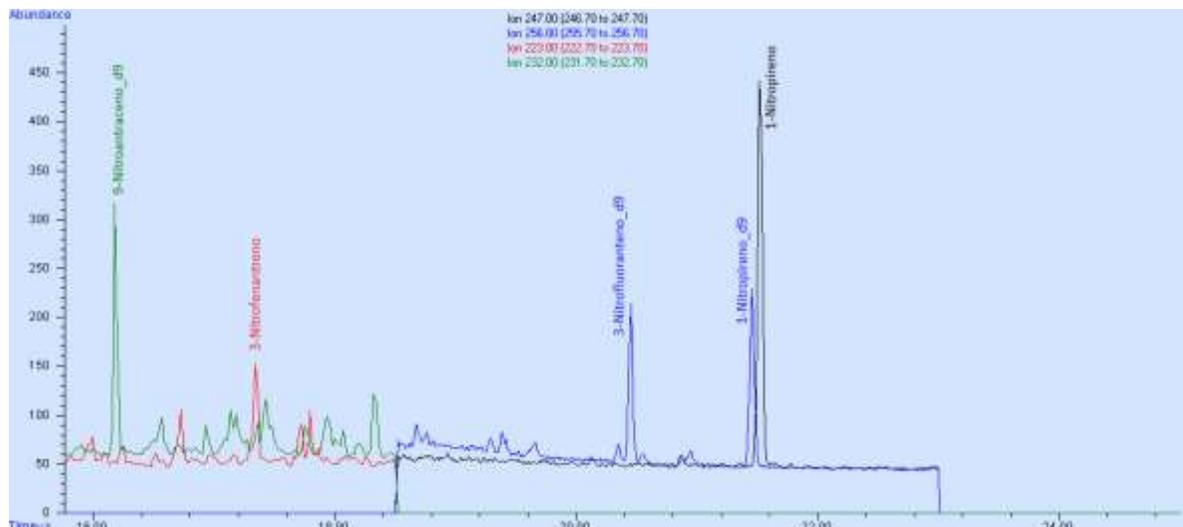


Figura 22. Cromatograma de los iones seleccionados del 9-NANT deuterado (232 m/z), del 3-NFen (223 m/z), del 1-NPir y su deuterado (247 y 256 m/z, respectivamente) y del 3-NFlt deuterado (256 m/z) emitidos por la combustión de B10 a 109 Nm y 1759 RPM.

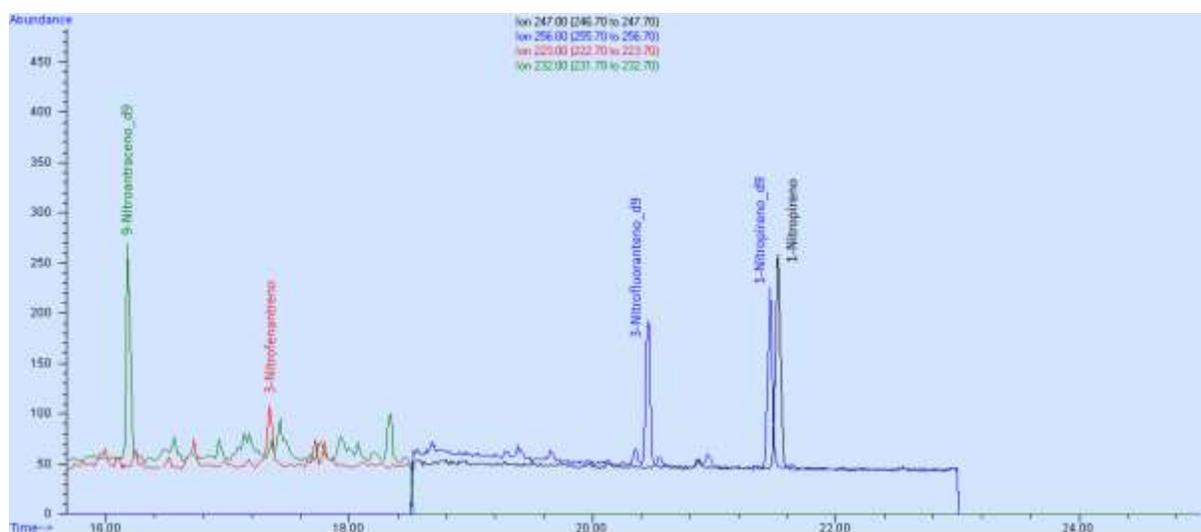


Figura 23. Cromatograma de los iones seleccionados del 9-NANT (232 m/z), del 3-NFen (223 m/z), del 1-NPir y su deuterado (247 y 256 m/z, respectivamente) y del 3-NFlt deuterado (256 m/z) emitidos por la combustión de B16.67 a 105 Nm y 1792 RPM.

No se pudo realizar una comparación entre condiciones exactas de manejo, en los diferentes combustibles, debido a que la eficiencia del motor es diferente cuando se emplea diesel o las diferentes mezclas de biodiesel, pues al emplear biodiesel disminuyó la eficiencia del motor y no alcanzó las mismas RPM y torques que con el diesel. Por esta razón, se trabajó con los ciclos completos de manejo, para calcular las emisiones de HAPs y nitro-HAPs similares a las generadas por los ciclos representativos de los camiones que circulan en el Área Metropolitana de la Ciudad de México.

De esta forma, el análisis estadístico se llevó a cabo con las medianas de las emisiones (ng s^{-1}) de los HAPs y nitro-HAPs debido a que son medidas de tendencia central más robustas que los promedios, menos

sensibles a valores extremos. En la **tabla XXVI** se muestran las medianas y los percentiles 10 y 90 de las emisiones de los HAPs y nitro-HAPs identificados.

Tabla XXVI. Estadística descriptiva. Medianas de la emisión de HAPs y nitro-HAPs (ng s^{-1}) por combustible

		DIE (N=10)			B5 (N=9)			B10 (N=9)			B16.67 (N=10)		
RPM		880-2080			948-2138			967-2056			956-2160		
Torque		81-150			56-107			58-109			58-108		
		Med.	Percentiles		Med.	Percentiles		Med.	Percentiles		Med.	Percentiles	
			10 th	90 th		10 th	90 th		10 th	90 th		10 th	90 th
1	Naf	6.8	0.7	11.7	1.1	0.3	8.1	0.7	0.0	6.0	2.0	0.8	9.4
2	Actil	0.3	0.1	6.6	0.2	0.1	0.6	0.1	0.0	0.5	0.2	0.0	0.4
3	Fno	0.7	0.4	12.4	0.5	0.2	1.0	0.5	0.2	0.9	0.5	0.2	0.9
4	Fen	5.5	2.2	131.1	5.3	2.2	10.7	3.9	0.9	10.5	4.3	1.2	9.4
5	Ant	1.4	0.5	28.0	1.0	0.4	1.9	0.9	0.2	1.7	0.8	0.3	1.8
6	2-MAnt	0.3	0.1	4.0	0.2	0.1	0.5	0.2	0.1	0.4	0.3	0.1	0.5
7	3,6-DMFen	1.9	0.6	30.1	1.3	0.6	2.4	1.2	0.3	2.2	1.3	0.3	2.0
8	Flt	7.3	2.0	101.6	4.9	1.9	10.4	3.7	1.3	11.2	4.8	1.2	9.6
9	Pir	17.7	6.0	213.5	13.1	6.2	36.8	11.5	3.6	37.0	12.7	4.2	33.0
10	BaF	0.9	0.2	6.6	0.5	0.2	1.0	0.4	0.1	0.9	0.5	0.1	0.9
11	BaA	2.9	1.7	14.8	1.3	0.7	5.8	1.2	0.5	5.2	1.6	0.4	6.1
12	Trif+Cris	5.7	3.4	37.4	2.3	1.0	12.7	2.0	0.8	10.0	3.1	0.7	11.0
13	BbF	4.1	1.9	21.4	0.8	0.4	7.9	0.9	0.3	6.0	1.3	0.3	6.8
14	BkF	4.2	1.8	19.4	0.8	0.4	6.3	0.9	0.3	4.9	1.1	0.3	6.3
15	BeP	5.7	2.5	28.6	1.0	0.5	10.4	1.2	0.4	9.8	2.0	0.5	10.9
16	BaP	2.2	0.8	4.5	0.5	0.2	2.1	0.5	0.2	3.1	0.9	0.2	3.9
17	Per	0.4	0.2	0.7	0.2	0.1	0.5	0.2	0.0	1.1	0.3	0.1	0.6
18	I123cdP	2.1	0.8	14.1	0.4	0.1	2.5	0.5	0.1	3.8	0.5	0.2	3.1
19	DBacA	0.3	0.1	0.6	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1	2.8	0.2	0.1	0.8
20	DBahA	0.3	0.1	1.5	0.1	0.0	0.3	0.1	0.0	1.9	0.2	0.0	0.5
21	BghiP	4.1	1.7	28.9	0.8	0.2	5.2	1.0	0.2	6.1	1.0	0.2	7.3
ΣHAPs<206 g mol⁻¹		42	13	539	28	12	72	23	6	70	27	8	67
ΣHAPs_{cancerígenos}		21	11	113	6	3	38	6	2	35	9	2	38
ΣHAPs		75	28	717	36	16	127	32	9	126	39	12	125
1	1-NNaf	0.27	0.04	2.15	0.06	0.01	0.21	0.04	0.01	0.10	0.10	0.02	0.23
2	2-NNaf	0.10	0.03	2.97	0.06	0.02	0.54	0.05	0.02	0.16	0.10	0.02	0.26
3	9-NAnt	0.83	0.79	0.87	0.11	0.02	0.75	0.08	0.03	0.18	0.13	0.03	0.23
4	3-NFen	1.06	0.46	11.52	0.47	0.04	2.39	0.30	0.04	1.00	0.58	0.04	1.94
5	1,8-DNNaf	0.33	0.08	7.90	0.14	0.02	0.87	0.12	0.03	0.25	0.15	0.03	0.56
6	1-NPir	2.22	0.77	6.89	1.10	0.10	6.80	1.07	0.11	3.95	1.12	0.07	5.37
Σnitro-HAPs		4.8	2.2	32.3	1.9	0.2	11.6	1.7	0.2	5.6	2.2	0.2	8.6

5.5. Emisión de HAPs por ciclo de manejo

Las **figuras 24-27** muestran las medianas de la emisión de los HAPs para cada ciclo de manejo y combustible. Se observa la distribución en el comportamiento de los HAPs en todos los combustibles. Los HAPs de bajo peso molecular $<228 \text{ g mol}^{-1}$ (HAPs ligeros) como pireno, fenantreno y fluoranteno, denominados marcadores de la emisión de diesel (Ravindra *et al.* 2006, Lin *et al.* 2006, Karavalakis *et al.* 2009) fueron los más abundantes en todos los combustibles. Estos resultados son similares a los obtenidos por Lin *et al.* (2006) y Lim-McKenzie *et al.* (2007) que muestran el predominio de los HAPs ligeros en emisiones provenientes de motores a diesel. Otros HAPs de bajo peso molecular detectados fueron: naftaleno, acenaftileno, fluoreno y antraceno.

En cuanto a los HAPs de alto peso molecular $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ (HAPs pesados) se detectaron BaF, BaA, Trif+Cris, BbF, BkF, BeP, BaP, Per, I123cdP, DBahA y BghiP, que también se han detectado en emisiones de la combustión de motores a diesel por otros autores (Zhou y Atkinson 2003, Ballesteros *et al.* 2010). Estos podrían deberse a la pirosíntesis de compuestos de bajo peso molecular y a la contribución del aceite lubricante (Lim-McKenzie *et al.* 2007). Se ha observado que durante la combustión, los compuestos orgánicos presentes en el combustible se fragmentan en pequeñas moléculas inestables (radicales libres) que pueden reaccionar a través de diferentes mecanismos, para producir el primer anillo aromático. La reacción adicional con moléculas pequeñas (de 2 a 3 átomos de carbono) conduce a la formación de estructuras con múltiples anillos, más grandes y estables (Ritchter y Howard 2000).

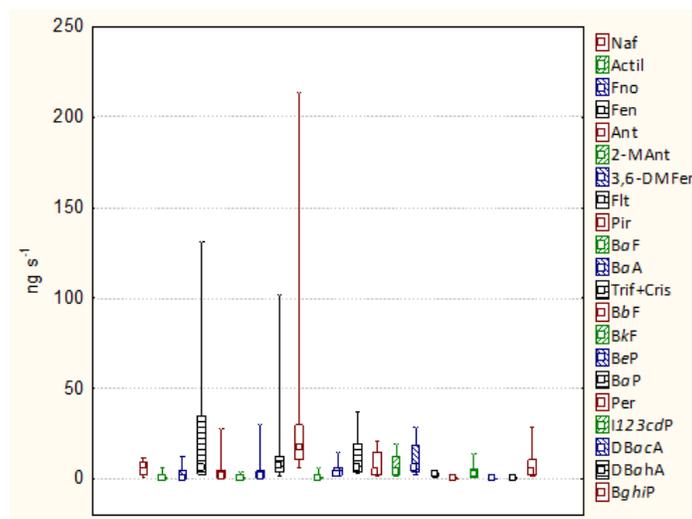


Figura 24. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de HAPs (ng s^{-1}) al usar diesel (N=10). Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

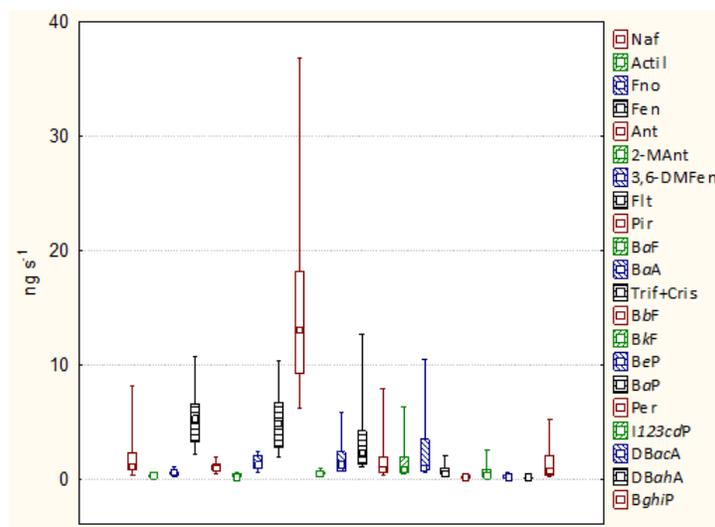


Figura 25. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de HAPs (ng s^{-1}) al usar B5 (N=9). Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

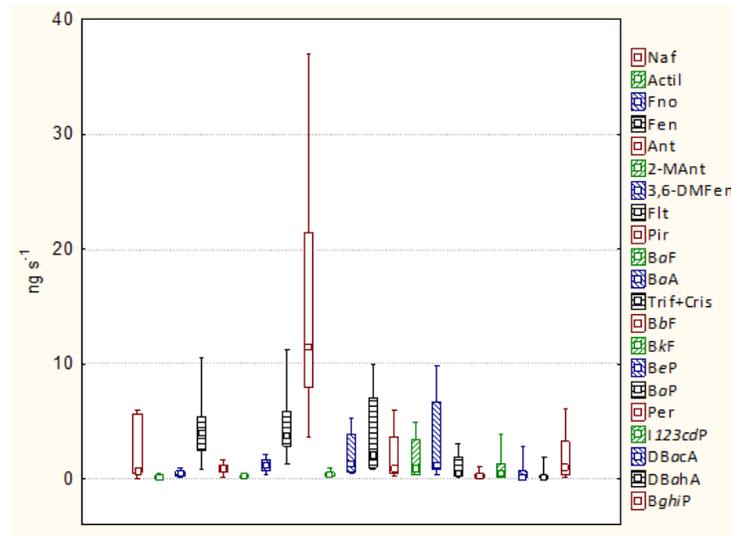


Figura 26. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de HAPs (ng s^{-1}) al usar B10 (N=9). Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

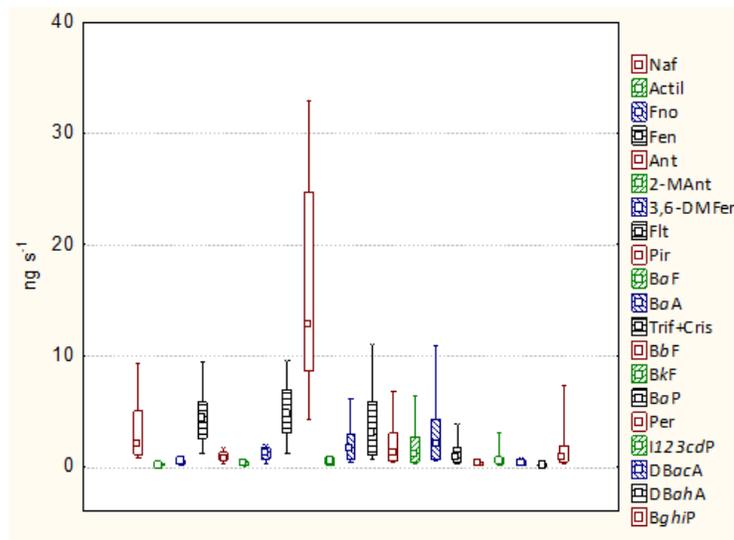


Figura 27. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de HAPs (ng s^{-1}) al usar B16.67 (N=10). Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

5.5.1. Porcentajes de reducción de los HAPs provenientes de la combustión de las mezclas de biodiesel con respecto al diesel

Con el objeto de evaluar los beneficios a la salud que implica el emitir menos cancerígenos a la atmósfera, se compararon las medianas de las emisiones de los HAPs y nitro-HAPs presentes en las partículas provenientes de la combustión de diesel, B5, B10 y B16.67. Entre los biodiesel no hubo diferencias significativas ($p > 0.2$) para ninguno de los HAPs ($p > 0.1$). Tampoco se observaron diferencias significativas ($p > 0.05$), entre las medianas de los HAPs menores a 228 g mol^{-1} provenientes de las emisiones del diesel con respecto a los biodiesel, excepto para el naftaleno que presentó diferencias significativas entre diesel con B5 ($p < 0.05$) y

B10 ($P < 0.04$); aunque cabe señalar que éste es un compuesto que se encuentra mayoritariamente en la fase gaseosa del aerosol. Entre diesel y B5, se observaron diferencias significativas para los HAPs con masa molecular de 228 a 278 g mol^{-1} ($p < 0.02$) excepto para el dibenzo[*a,c*]antraceno. Entre diesel y B10, hubo diferencias significativas para los HAPs con masa molecular de 252 a 276 g mol^{-1} ($p < 0.05$) excepto para el benzo[*e*]pireno y el perileno. Entre diesel y B16.67, se observaron diferencias significativas para los HAPs con masa molecular de 252 a 276 g mol^{-1} ($p < 0.05$), excepto para el perileno. En todos los casos se observó mayor abundancia de HAPs en las emisiones del diesel.

Aunque las diferencias entre las medianas de algunos HAPs al emplear los biodiesel y el diesel, no fueron estadísticamente significativas, se observaron reducciones de los HAPs en los biodiesel, lo cual también se ha observado en otros estudios (Yang *et al.* 2007, Karavalakis *et al.* 2009, 2010). La **figura 28** presenta los porcentajes de reducción de las medianas de los HAPs al usar los biodiesel, con respecto a los emitidos por el diesel.

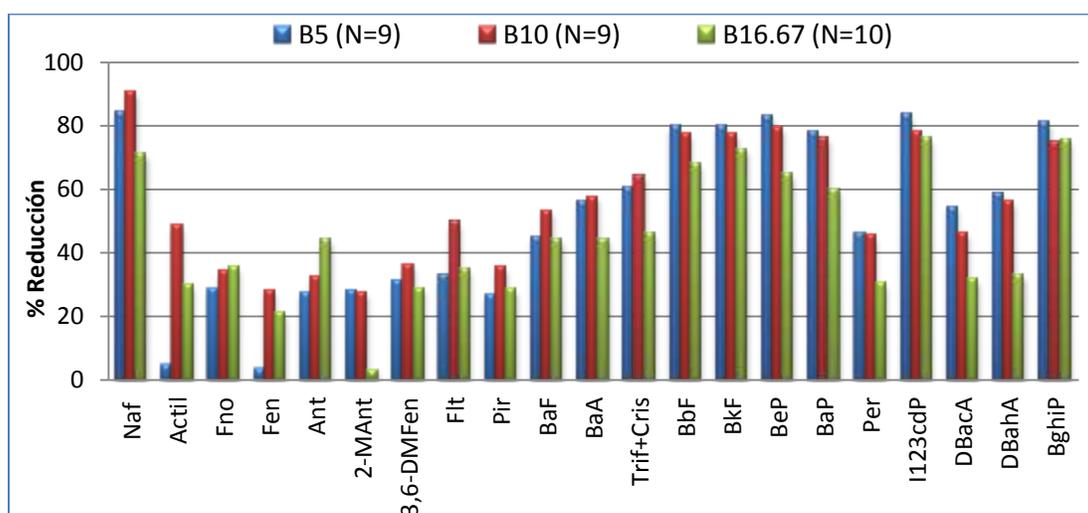


Figura 28. Porcentajes de reducción de las medianas de los HAPs en B5, B10 y B16.67 con respecto al diesel.

Considerando los HAPs más abundantes en partículas emitidas por la combustión de diesel, se observaron las menores reducciones para el fenantreno, con 3 %, 28 % y 21 % en B5, B10 y B16.67, respectivamente. Los HAPs de mayor peso molecular ($\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$) fueron los que presentaron mayores porcentajes de reducción, desde 56 %, 58 % y 44 % para el BaA en B5, B10 y B16.67, respectivamente, hasta 84 % para el I123cdP en B5, 79 % para el BeP en B10 y 76 % para el I123cdP y el BghiP en B16.67. Algunos de estos HAPs de mayor peso molecular, como el BaA, el BbF, el BkF, el BaP, el DBaH y el I123cdP, son considerados cancerígenos y teratogénicos.

Los HAPs emitidos de los escapes se pueden originar del combustible y del lubricante no quemados, de la oxidación parcial de los productos de combustibles y lubricantes, y de los productos de la pirólisis del combustible y del lubricante (Lim-McKenzie *et al.* 2005). Un factor que influye directamente en el mecanismo de formación de los HAPs es el tipo de combustible quemado (Ritchter y Howard 2000). Algunos autores han observado que existe una correlación lineal entre la concentración inicial de los HAPs en el

combustible y la cantidad de HAPs en los gases de escape (Westerholm *et al.* 1988, Marr *et al.* 1999).

En un estudio realizado simultáneamente en el laboratorio por Flores-Arias (2013) se analizó la composición química del diesel y del biodiesel de grasa animal al 100 % (B100) empleados para preparar las mezclas B5, B10 y B16.67, utilizados en el presente estudio. La **tabla XXVII** muestra los principales grupos funcionales de las muestras del diesel y del B100. En la **figura 29** se observa la composición y el porcentaje de las principales familias de grupos orgánicos que integraron al diesel y al biodiesel. Los compuestos más abundantes en el B100 fueron los ésteres de ácidos grasos saturados como C16:0 y C18:0 e insaturados como C18:2, C18:3 y C20:1 (>99 %) y menos del 1 % otros compuestos. Para el diesel, alrededor del 67 % del total de las familias orgánicas fueron alcanos (C7-C27) y más del 21 % fueron aromáticos (aunque no se pudo determinar que cantidad corresponde a los HAPs).

Tabla XXVII. Principales grupos funcionales del diesel y biodiesel usados en este estudio (Flores-Arias 2013)

Grupos funcionales	DIESEL (~50 ppm)	B100 ANIMAL
Alcanos	✓	
Isoalcanos	✓	
Cicloalcanos	✓	
Aromáticos	✓	
Monoaromáticos	✓	
Diaromáticos	✓	
Metil Ésteres		✓
Saturados		✓
Insaturados		✓

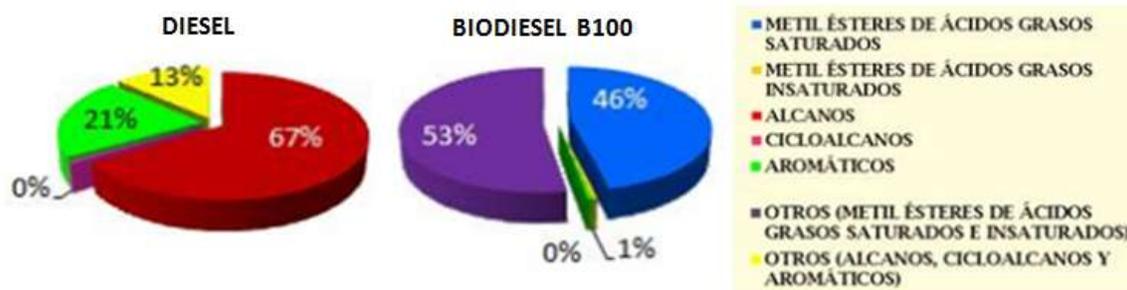


Figura 29. Porcentajes de las principales familias de grupos orgánicos que integran al diesel y biodiesel B100 empleados en el presente proyecto doctoral (Flores-Arias 2013).

Williams *et al.* (1989) observaron que la emisión de HAPs no sólo depende de la cantidad de HAPs presente en el combustible no quemado, ya que algunos HAPs se emiten independientemente de su presencia en el combustible original. Otro factor que influye significativamente en la emisión de HAPs son las condiciones de quema del combustible, donde la proporción relativa de los HAPs a partir de una sola fuente de combustible puede variar ampliamente (Björseth y Ramdahl 1985).

Ademas, se ha observado que en los motores la cantidad de aire con respecto al combustible influye en el rendimiento y en las emisiones de los HAPs, debido a que se mejora la oxidación de los hidrocarburos, lo cual ocurre al usar biodiesel por su alto contenido de oxígeno del metil éster (Lima *et al.* 2005, Bergvall y

Westerholm 2009). La **figura 29** muestra que el biodiesel usado para las mezclas (biodiesel de origen animal ENERGEX) contenía 46 % de metil ésteres de ácidos grasos saturados.

La reducción de las emisiones de los HAPs al usar las mezclas de biodiesel, puede deberse en parte a la ausencia de HAPs de bajo peso molecular, de compuestos de azufre y de aromáticos en el biodiesel (B100) (Lapuerta *et al.* 2008, Karavalakis *et al.* 2009, Flores-Arias 2013).

En general, las emisiones de HAPs provenientes de los automóviles disminuyen al aumentar la cantidad de aire suministrado (Pedersen *et al.* 1980). Sin embargo, se ha observado que el exceso de oxígeno con respecto al combustible también puede afectar las emisiones de algunos contaminantes. Mastral *et al.* (1998) observaron que los HAPs de 3-, 4-, y 6-anillos fueron producidos en cantidades más altas que los compuestos de 5 anillos, independientemente de la cantidad en exceso de oxígeno.

5.6. Emisión de nitro-HAPs por ciclo de manejo

Las concentraciones de las emisiones de los nitro-HAPs fueron en general un orden de magnitud menores a las de los HAPs. La **figura 30** ilustra la emisión de los nitro-HAPs para cada combustible, siendo los más abundantes el 1-nitropireno y el 3-nitrofenantreno, en todos los casos, seguidos del 1- y 2-nitronaftaleno, 9-nitroantraceno y 1,8-dinitronaftaleno. Se ha observado que el nitro-HAP más abundante en emisiones de diesel es el 1-nitropireno, por lo que se le ha considerado marcador de estas emisiones (Hebb *et al.* 2008) y estrictamente de emisión directa (Ciccioli *et al.* 1989, Feilberg *et al.* 2001). Sin embargo, se ha observado que la emisión de estos y otros nitro-HAPs varía significativamente con el tipo de motor, combustible, condiciones de operación, etc. (IARC 1989, WHO 1996).

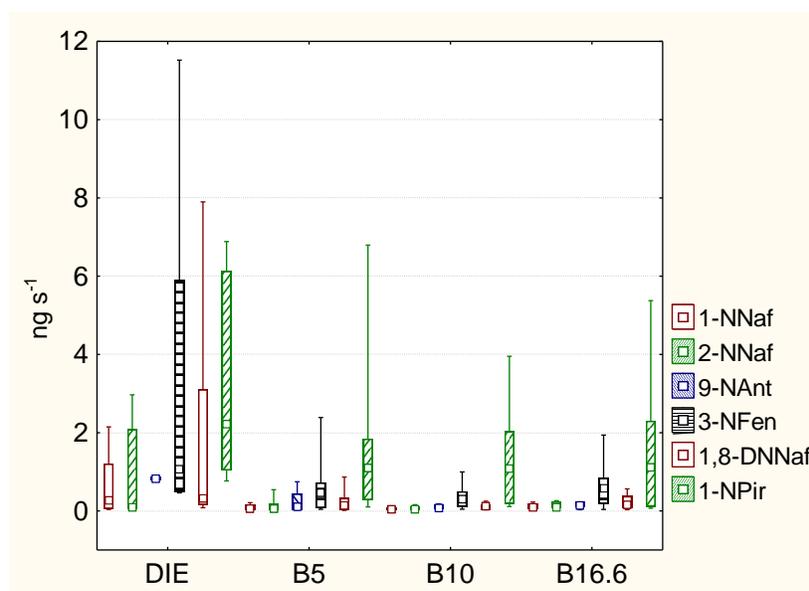


Figura 30. Medianas (cuadrados internos) de la emisión de nitro-HAPs (ng s^{-1}). Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

Schuetzle y Pérez (1983) observaron que el 1-nitropireno presente en las partículas provenientes de la combustión de diesel se forma en el motor y/o en el sistema de escape. Sus posibles mecanismos químicos de formación son: 1) la nitración clásica de HAPs con HNO₃ y 2) la adición de NO ó NO₂ a los HAPs generados durante la combustión. Si se forman cantidades significativas de NO₂ y HNO₃ en el motor, las reacciones de nitración podrían proceder muy rápido en el tubo de escape del vehículo. Otro mecanismo de formación conocido, es a través de reacciones fotoquímica en presencia de radicales libres como el OH (Baek *et al.* 1991). Sin embargo, es poco probable que se lleve a cabo en las emisiones directas (Kamens *et al.* 1988).

Una forma de observar precursores o productos de determinadas reacciones, así como mecanismos semejantes de formación, es a través del análisis de correlación. En el **Anexo D** se presenta el análisis entre los nitro-HAPs y los HAPs por combustible. Sin embargo, para hacer el análisis más robusto, se decidió involucrar todas las condiciones de operación con el diesel y los biodiesel. En la **tabla XXVIII** se observa la correlación entre los HAPs y los nitro-HAPs, sólo se presentan los nitro-HAPs que tuvieron correlación.

Tabla XXVIII. Correlación por rangos ordenados de Spearman entre los nitro-HAPs y HAPs (N=38) emitidos por la combustión de diesel y biodiesel. Valores en cursivas fueron significativos a p<0.01

Variable	9-NAnt	3-NFen	1-NPir
Actil	0.87	0.54	0.47
Fen	0.87	0.40	0.32
Ant	0.74	0.40	0.33
2-MAnt	0.93	0.63	0.54
3,6-DMFen	0.90	0.57	0.47
Flt	0.74	0.66	0.58
Pir	0.41	0.64	0.64
BaF	0.82	0.78	0.70
BaA	0.25	0.87	0.90
Trif+Cris	0.30	0.88	0.91
BbF	0.13	0.84	0.87
BkF	0.20	0.86	0.88
BeP	0.05	0.78	0.83
BaP	-0.02	0.65	0.69
I123cdP	-0.04	0.72	0.71
BghiP	-0.05	0.70	0.70
Suma HAPs ≤ 206	0.65	0.65	0.58
Suma HAPs _{canc.}	0.18	0.85	0.88
Suma HAPs	0.57	0.81	0.77

En la tabla se muestran los nitro-HAPs que presentaron correlaciones significativas (p<0.05) con algunos HAPs. Se observó que el 9-nitroantraceno correlacionó principalmente con los HAPs de bajo peso molecular, así como con el antraceno y el 2-metilantraceno (**figura 31a**), lo que sugiere que la presencia del 9-nitroantraceno en las emisiones de motores a diesel podría deberse en parte a la nitración de sus antecesores (Pitts *et al.* 1978, Bamford y Baker 2003) y como producto de descomposición térmica (Squadrito y Pryor 1989).

El 1-nitropireno correlacionó con los HAPs de mayor peso molecular y con las sumas de los HAPs cancerígenos y totales. El 1-nitropireno es uno de los principales nitro-HAPs observados en las emisiones de diesel, por lo que se ha denominado marcador de este tipo de emisiones (Pitts 1987). Por otra parte, Herr *et*

al. (1982) reportaron disminución del 1-nitropireno en las emisiones del escape, cuando se utilizó aire libre de nitrógeno en el motor diesel. Por lo que la correlación entre el 1-nitropireno y el pireno (**figura 31c**), puede deberse a la nitración del pireno asociado al combustible durante la combustión. Nielsen (1984) observó que el predominio del 1-nitropireno en los escapes de diesel se debe a la alta reactividad del pireno (**figura 31c**).

El 3-nitrofenantreno correlacionó con HAPs de mayor peso molecular y con la suma de los HAPs, pero no con el fenantreno. Este nitro-HAP, al igual que los HAPs, puede deberse a que su formación provenga directamente de la piro-síntesis seguida de la nitración (Watanabe y Noma 2009). En la **figura 31b** se muestra la grafica de correlación entre el 3-nitrofenantreno y el benzo[*a*]antraceno.

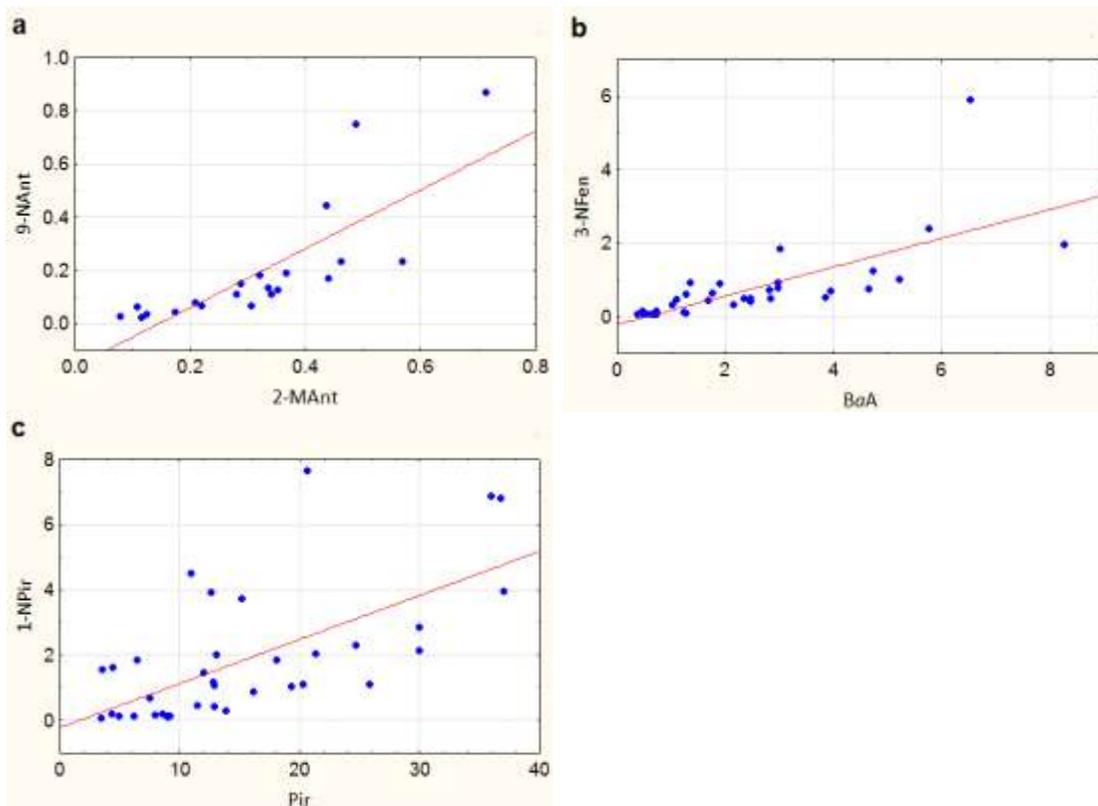


Figura 31. Correlaciones entre **a.** 2-MAnt y 9-NAnt ($r=0.79$), **b.** BaA y 3-NFen ($r=0.71$) y **c.** Pir y 1-NPir ($r=0.64$). Con nivel de significancia $p<0.01$. Se eliminaron las tres concentraciones más altas para evitar una mala interpretación en las correlaciones de Spearman provocadas por las de Pearson.

5.6.1. Porcentajes de reducción de los nitro-HAPs provenientes de la combustión de las mezclas de biodiesel con respecto al diesel

La comparación de las medianas de las emisiones de los nitro-HAPs presentes en las partículas provenientes de la combustión entre los biodiesel, indicó diferencias no significativas ($p>0.1$) para los nitro-HAPs. Se observaron diferencias significativas entre diesel y B5 para el 9-nitroantraceno ($p<0.05$) y para el 3-nitrofenantreno ($p<0.05$). Entre diesel y B10, para todos los nitro-HAPs, excepto para el 2-nitronaftaleno

($p < 0.1$) y para el 1-nitropireno ($p < 0.08$), mientras que entre diesel y B16.67 sólo hubo diferencias para el 9-nitroantraceno ($p < 0.05$). En general, se observaron reducciones de los nitro-HAPs al usar los biodiesel, con respecto al diesel (**figura 32**). Sin embargo, no todas las diferencias fueron estadísticamente significativas. Similarmente a los HAPs, mayor masa de nitro-HAPs se observó en las emisiones provenientes de la combustión de diesel.

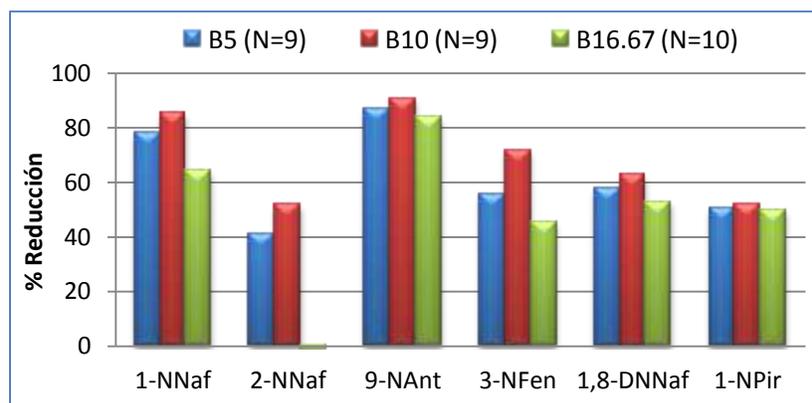


Figura 32. Porcentajes de reducción de las medianas de los nitro-HAPs en B5, B10 y B16.67 con respecto al diesel.

Se observaron las menores reducciones para el 2-nitronaftaleno en B5 (41 %) y para el 2-nitronaftaleno y el 1-nitropireno en B10 (52 %) y para el 2-nitronaftaleno en B16.67. Las mayores reducciones se presentaron para el 1-nitronaftaleno, de 78 %, 85 % y 64 % en B5, B10 y B16.67, respectivamente. El 1-nitropireno presentó reducciones del 51 %, 52 % y 50 % en B5, B10 y B16.67, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, la presencia del 1-nitropireno puede atribuirse a la nitración del pireno durante el proceso de combustión (Karavalakis *et al.* 2012). Por lo que las emisiones de los nitro-HAPs pueden estar asociadas a las emisiones de NO_x presentes en la combustión. Así, la reducción en las emisiones de los nitro-HAPs al emplear los biodiesel, se puede explicar por las emisiones relativamente bajas de NO_x en los biodiesel en comparación con las del diesel (**figura 8**). Sin embargo, también existe la posibilidad de que el tiempo para la transformación de los HAPs a sus correspondientes nitro-derivados sea limitado (Karavalakis *et al.* 2009a).

5.7. Reducción de HAPs cancerígenos

La **figura 33** ilustra las medianas de las sumas de HAPs $\leq 206 \text{ g mol}^{-1}$ (Naf, Actil, Fno, Fen, Ant, 2-MAnt, 3,6-DMFen, Flt y Pir) (no cancerígenos), HAPs cancerígenos (BaA, Trif+Cris, BbF, BkF, BaP, I123cdP DBahA), HAPs totales y nitro-HAPs, para cada combustible. Se observó que la suma de los HAPs $\leq 206 \text{ g mol}^{-1}$ fue mayor que la suma de los HAPs cancerígenos para todos los combustibles (**figura 33a**). Esto es congruente con lo reportado en la literatura, ya que se ha demostrado que en emisiones de motores a diesel predominan los HAPs de menor peso molecular (Lin *et al.* 2006).

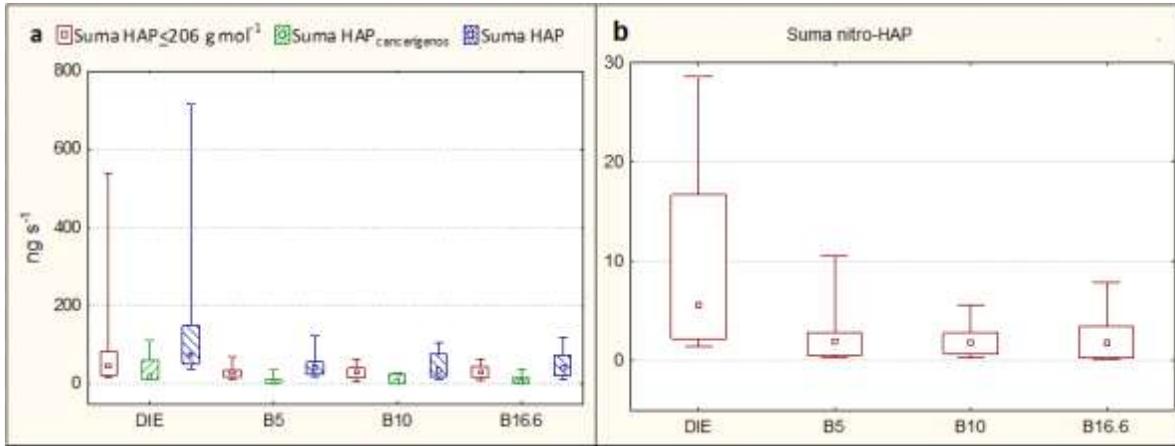
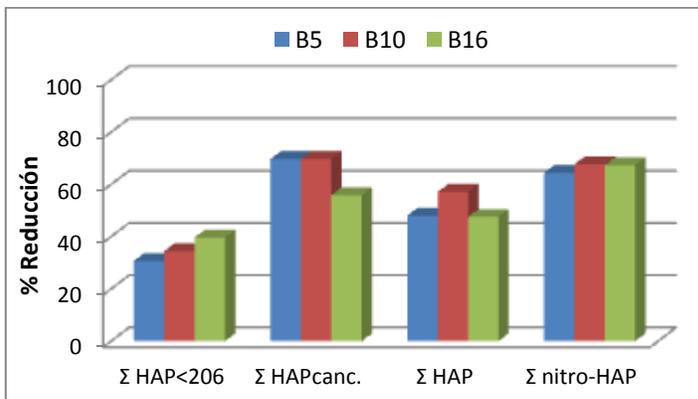


Figura 33. Medianas (cuadrados) de las sumas de **a.** HAPs<206 g mol⁻¹, HAPs cancerígenos y HAPs totales, **b.** nitro-HAPs totales (ng s⁻¹). Emitidos por diesel (N=10), B5 (N=9), B10 (N=9) y B16.67 (N=10). Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th.

Se compararon las medianas, por combustible, de las sumas de HAPs<206 g mol⁻¹, HAPs cancerígenos, HAPs y nitro-HAPs totales. Entre las medianas de los biodiesel no hubo diferencias significativas ($p > 0.05$) para ninguna de las sumas de HAPs (HAPs<206 g mol⁻¹, HAPs cancerígenos y HAPs totales), ni para la suma de nitro-HAPs.

Las medianas de las sumas de los HAPs<206 g mol⁻¹ entre el diesel y las mezclas de los biodiesel no indicaron diferencias significativas ($p > 0.05$). Sin embargo, hubo reducciones en sus emisiones de 31 %, 35 % y 40 %, para B5, B10 y B16.67, respectivamente, en relación con el diesel (**figura 34**). A pesar de estas reducciones, la prueba no paramétrica no fue estadísticamente significativa, probablemente debida a la variación en las emisiones por las condiciones de manejo (RPM y torques).



	%RED		
	B5	B10	B16.67
Σ HAPs<206	31	35	40
Σ HAPs _{canc.}	70	70	56
Σ HAPs	48	57	48
Σ nitro-HAPs	64	68	67

Figura 34. Porcentajes de reducción de las medianas de los HAPs y nitro-HAPs en B5, B10 y B16.67 con respecto al diesel.

Para las sumas de los HAPs cancerígenos se observaron diferencias significativas entre el diesel y todos los biodiesel ($p < 0.05$). Presentando reducciones de 70 % para B5 y B10, y de 56 % para B16.67 (**figura 34**). Es importante recalcar la importancia en la reducción de los HAPs cancerígenos, ya que esta fue la más alta.

En cuanto a las sumas de los HAPs totales sólo hubo diferencias significativas entre el diesel con el B5 y el B16.67 ($p < 0.05$). Estas reducciones fueron del 48 % tanto para B5 como para B16.67. También para el B10 hubo reducción de 57 %, con respecto al diesel, aunque esta no fue significativa ($p > 0.05$).

Para la suma de los nitro-HAPs totales, se presentaron diferencias significativas entre diesel con B10 y B16.67 ($p < 0.05$), con reducciones de 68 % y 67 %, respectivamente. Entre diesel y B5 no se observaron diferencias significativas, aunque si reducción del 64 % (**figura 34**). En términos generales hubo reducción de los HAPs y nitro-HAPs al emplear mezclas de biodiesel con respecto al diesel puro.

Estas disminuciones también se pueden expresar como tasas de reducción. Para ello, se calcularon las relaciones de las sumas de los HAPs $\leq 206 \text{ g mol}^{-1}$, HAPs cancerígenos, HAPs y nitro-HAPs, entre el diesel y los biodiesel (**tabla XXIX**). Los resultados mostraron que sin importar la mezcla de biodiesel los HAPs cancerígenos, fueron los que más redujeron, siendo 3.5 veces para B5, 3.4 veces para B10 y 2.5 veces para B16.67. En general, las reducciones de las sumas fueron mayores en B10, seguidas de B5 y por último en B16.67. Con algunas excepciones, como en el caso de la suma de HAP cancerígenos, donde B5 y B10 fueron similares. Así como para la suma de HAPs $\leq 206 \text{ g mol}^{-1}$ en B5 y B16.67 que también fueron similares (1.5 y 1.6 veces, respectivamente). Así mismo, se observó que la suma de HAPs $\leq 206 \text{ g mol}^{-1}$ fue la que se redujo menor número de veces para todas las mezclas de biodiesel, B5 (1.5 veces), B10 (1.8 veces) y B16.67 (1.6 veces). En términos de salud, estas reducciones representan resultados alentadores considerando que los compuestos de mayor reducción son aquellos con propiedades cancerígenas (IARC 1987, 2010, 2013).

Tabla XXIX. Relaciones de reducción de las sumas de HAPs $\leq 206 \text{ g mol}^{-1}$, HAPs cancerígenos, HAPs y nitro-HAPs totales al usar B5, B10 y B16.67, respecto a diesel.

	B5 (N=9)	B10 (N=9)	B16.67 (N=10)
$\Sigma \text{HAPs} \leq 206 \text{ g mol}^{-1}$	1.5	1.8	1.6
$\Sigma \text{HAPs}_{\text{cancerígenos}}$	3.5	3.4	2.5
ΣHAPs	2.1	2.3	1.9
$\Sigma \text{nitro-HAPs}$	2.5	2.9	2.2

5.8. Correlaciones entre los HAPs y nitro-HAPs con otros contaminantes

Se calcularon las correlaciones entre las emisiones de los HAPs y nitro-HAPs con las del monóxido de carbono (CO), de los hidrocarburos (HC), de los óxidos de nitrógeno (NO_x) y de las partículas menores a $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$). En la **tabla XXX** se muestra la matriz de correlaciones tomando en cuenta todas las condiciones de operación (eliminando dos condiciones extremas de diesel) y todos los combustibles empleados.

La **tabla XXX** muestra alta correlación ($r=0.8$) ($p < 0.05$) entre las $\text{PM}_{2.5}$ y la MOE (**figura 35**). Estas dos variables presentaron correlaciones estadísticamente significativas ($p < 0.05$) con todos los HAPs y nitro-HAPs analizados. Las **figuras 36** y **37** muestran las gráficas donde existe alta correlación entre las sumas de los HAPs y los nitro-HAPs con las $\text{PM}_{2.5}$ y la MOE. Esto sugiere mecanismos de formación similares.

Tabla XXX. Coeficientes de correlación de Spearman (N=36) entre HAPs y nitro-HAPs con CO, HC, NO_x y PM_{2.5}. Valores resaltados y en cursivas fueron significativos a p<0.05.

Variable	CO	HC	NO _x	PM _{2.5}	MOE
Naf	0.22	0.32	0.60	0.39	0.35
Actil	0.12	-0.16	0.24	0.72	0.65
Fno	0.08	-0.11	0.41	0.66	0.60
Fen	-0.07	-0.26	0.14	0.58	0.57
Ant	-0.03	-0.25	0.18	0.52	0.54
2-MAnt	0.07	-0.07	0.33	0.77	0.73
3,6-DMFen	0.07	-0.15	0.26	0.64	0.68
Flt	0.04	-0.02	0.40	0.71	0.69
Pir	0.07	0.18	0.52	0.66	0.62
BaF	0.22	0.11	0.50	0.81	0.79
BaA	0.37	0.46	0.77	0.75	0.68
Trif+Cris	0.37	0.44	0.79	0.76	0.68
BbF	0.43	0.43	0.73	0.67	0.61
BkF	0.44	0.43	0.73	0.69	0.64
BeP	0.37	0.42	0.73	0.60	0.54
BaP	0.31	0.48	0.69	0.46	0.41
Per	0.38	0.45	0.77	0.81	0.63
I123cdP	0.32	0.34	0.60	0.48	0.47
DBacA	0.25	0.53	0.71	0.69	0.58
DBahA	0.24	0.36	0.66	0.87	0.72
BghiP	0.32	0.33	0.63	0.46	0.43
Suma HAP ≤ 206	0.05	0.02	0.46	0.68	0.65
Suma HAP _{can.}	0.41	0.43	0.77	0.69	0.63
Suma HAP	0.22	0.23	0.64	0.75	0.70
1-NNaf	0.33	0.06	0.37	0.82	0.83
2-NNaf	0.36	0.00	0.40	0.84	0.78
3-NFen	0.46	0.32	0.72	0.81	0.79
1,8-DNNaf	0.30	0.13	0.47	0.85	0.78
1-NPir	0.50	0.51	0.75	0.85	0.77
Suma nitro-HAP	0.44	0.31	0.68	0.90	0.85
CO	1.00	0.38	0.52	0.30	0.34
HC	0.38	1.00	0.44	0.34	0.24
NO _x	0.52	0.44	1.00	0.59	0.46
PM _{2.5}	0.30	0.34	0.59	1.00	0.84
MOE	0.34	0.24	0.46	0.84	1.00

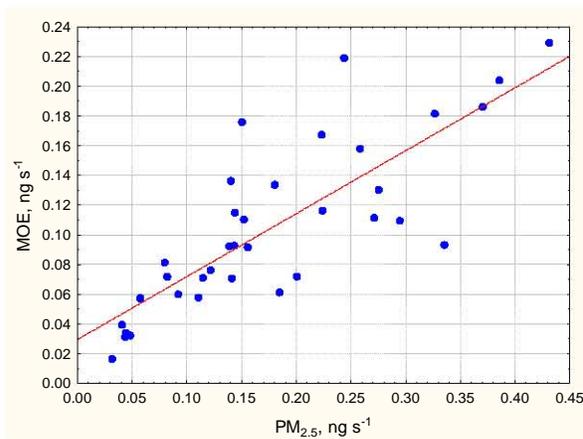


Figura 35. Correlación entre PM_{2.5} y MOE (r=0.81).

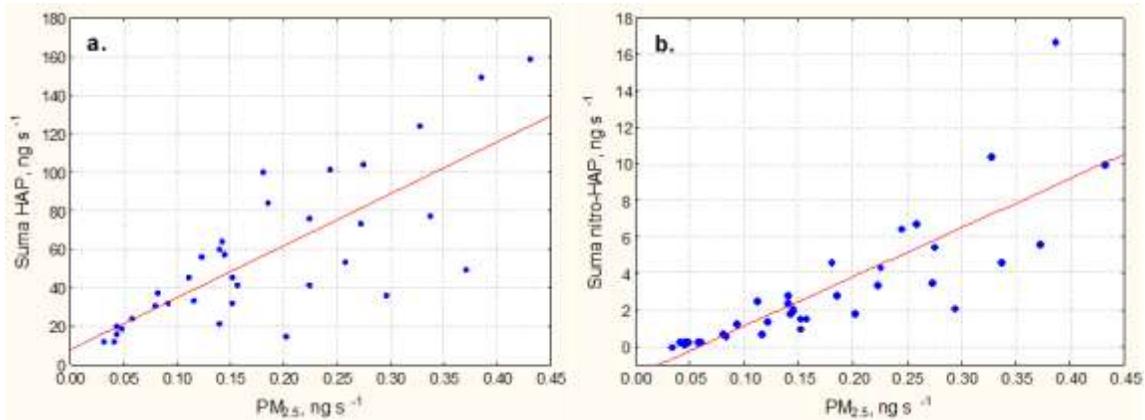


Figura 36. Correlaciones entre $PM_{2.5}$ y **a.** la suma de HAPs ($r=0.77$) y **b.** la suma de nitro-HAPs ($r=0.83$)

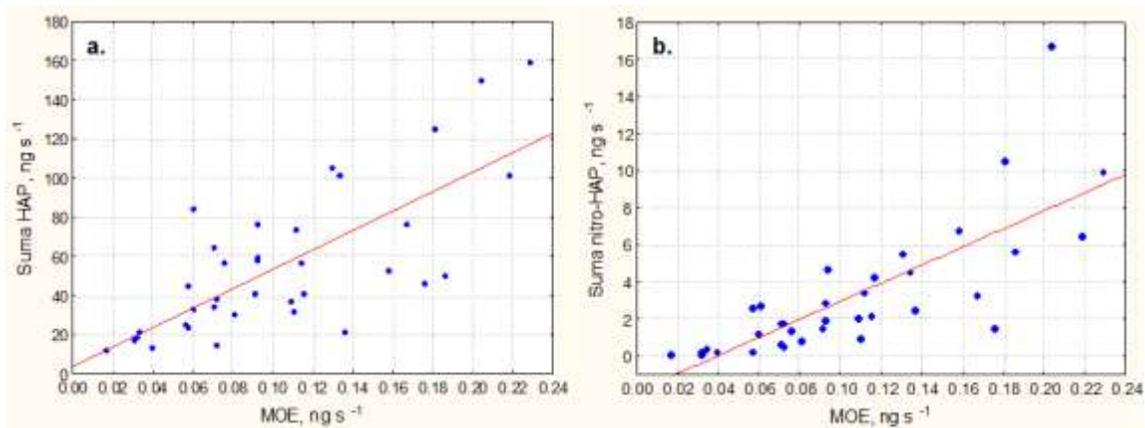


Figura 37. Correlaciones entre MOE y **a.** la suma de HAPs ($r=0.74$) y **b.** la suma de nitro-HAPs ($r=0.78$)

El CO correlacionó significativamente ($p < 0.05$) con los HAPs de alto peso molecular, de 228 g mol^{-1} a 252 g mol^{-1} (excepto el *BaP*), así como con la suma de los HAPs cancerígenos. Las correlaciones entre el CO y los HAPs pueden deberse a que estos dos tipos de contaminantes son primarios y productos de la combustión incompleta. También se observó que el CO correlacionó con la suma de los nitro-HAPs y con los nitro-HAPs marcadores de la combustión de diesel (3-NFen y 1-NPir). La **figura 38** ilustra la gráfica de correlación entre el CO y las sumas de los HAPs cancerígenos y de los nitro-HAPs.

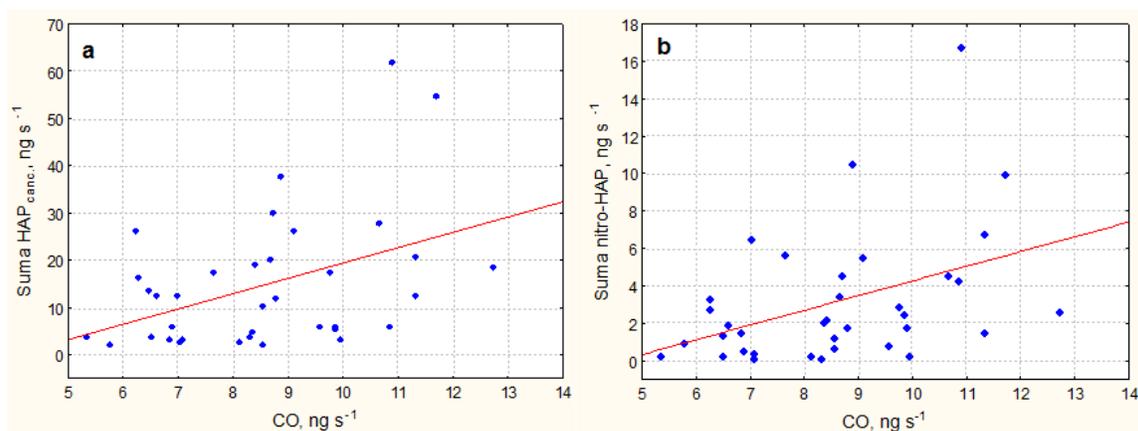


Figura 38. Correlaciones entre el CO y **a.** la suma de los HAPs cancerígenos ($r=0.43$) y **b.** la suma de los nitro-HAPs ($r=0.42$). Con nivel de significancia $p<0.05$.

Se presentaron correlaciones significativas ($p<0.05$) aunque bajas entre los hidrocarburos y los HAPs de alto peso molecular ($\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$), y por consiguiente, con la suma de los HAPs cancerígenos (**figura 39a**). La presencia de HC indica combustión ineficiente debido posiblemente a que la mezcla combustible/oxígeno es deficiente (exceso de oxígeno) o excedente (exceso de combustible y por tanto, alto consumo de este). Esto provoca que algunos HC salgan directamente del escape sin ser quemados y otros pirolisados por la ineficiencia en la combustión.

Las correlaciones entre los HC con los HAPs de mayor peso molecular, puede indicar que estos compuestos probablemente tengan el mismo origen, es decir el proceso de combustión incompleta (Kalf *et al.* 1997), también observada por la correlación con el CO (también marcador de combustión incompleta).

Los nitro-HAPs no presentaron correlaciones con los HC, excepto el 1-nitropireno (**figura 39b**). Se observa que el 1-NPir correlacionó con el CO y con los HC, por lo que este compuesto puede ser originado por pirolisis, pirosíntesis y la subsecuente nitración. Aunque la correlación con el pireno y el NO_x sugiere su síntesis a partir de la nitración de este HAP.

Los NO_x correlacionaron significativamente ($p<0.05$) con los HAPs de peso molecular $\geq 202 \text{ g mol}^{-1}$ (excepto el 3,6-DMFen) y con algunos de bajo peso molecular como naftaleno, fluoreno y 2-metilantraceno. En términos generales, no hubo correlaciones significativas entre el CO, los HC y los NO_x con los HAPs de bajo peso molecular. En la **figura 40** se observan las correlaciones de las sumas de los HAPs con los NO_x .

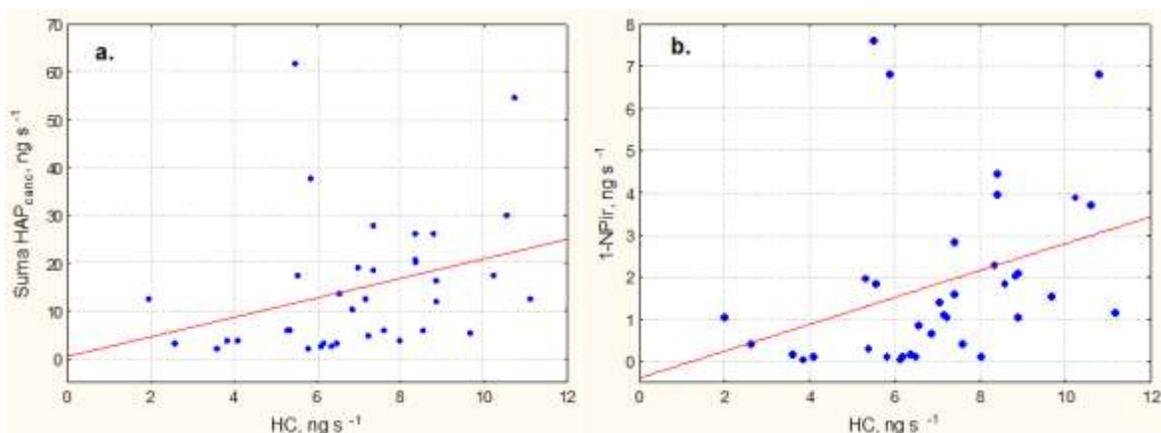


Figura 39. Correlaciones entre los HC y **a.** la suma de los HAPs cancerígenos ($r=0.32$) y **b.** el 1-NPir ($r=0.35$). Con nivel de significancia $p<0.05$.

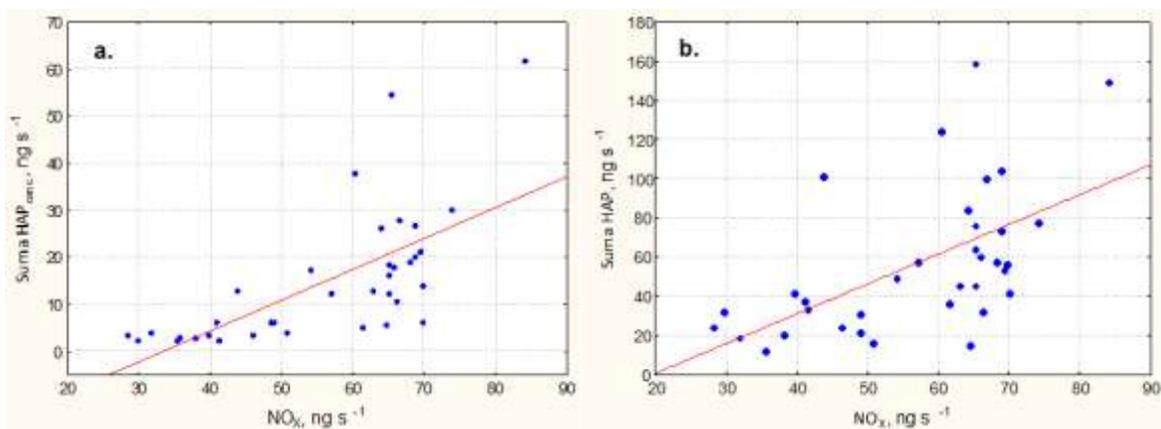


Figura 40. Correlaciones entre los NO_x y **a.** la suma de los HAPs cancerígenos ($r=0.67$) y **b.** la suma de los HAPs ($r=0.59$). Con nivel de significancia $p<0.05$.

Se ha observado que el nitrógeno químicamente enlazado en los hidrocarburos combustibles, llamado nitrógeno del combustible, es una fuente importante en la formación del NO. Algunos estudios han indicado una conversión del nitrógeno del combustible a NO_x entre el 20 % y el 80 % (Bartok *et al.* 1972, Martin y Berkau 1971). Las correlaciones entre los NO_x y los HAPs podrían indicar la presencia de estos compuestos en el combustible. Los nitro-HAPs también correlacionaron significativamente con los NO_x (**figura 41**), sugiriendo que las reacciones de nitración se ven favorecidas.

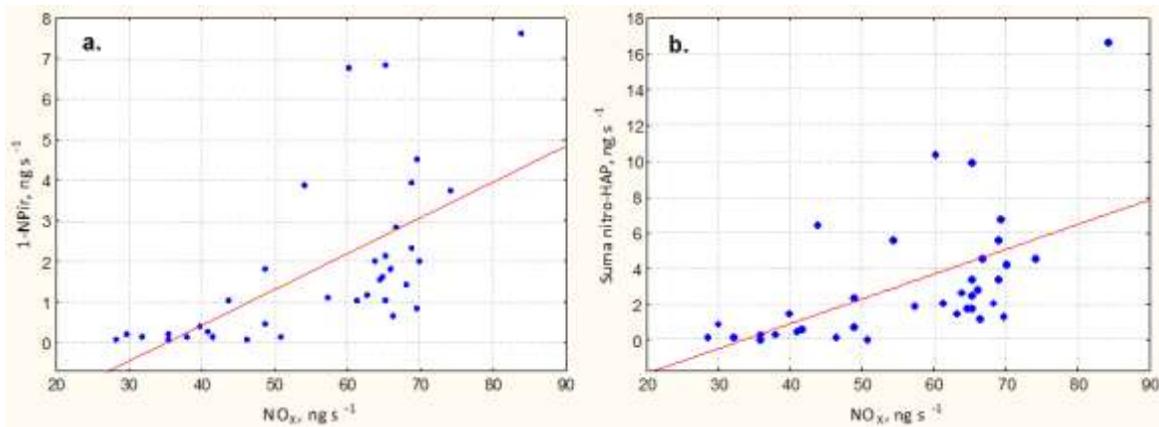


Figura 41. Correlaciones entre los NO_x y **a.** 1-NPir ($r=0.63$) y **b.** la suma de los nitro-HAPs ($r=0.57$). Con nivel de significancia $p<0.05$.

5.9. Diagnóstico de fuentes de combustión de diesel basado en la relación de los HAPs y los nitro-HAPs

5.9.1. Tasas de HAPs y nitro-HAPs

Con el objeto de comparar con otros estudios y al mismo tiempo proponer nuevas relaciones entre HAPs y nitro-HAPs para facilitar la asignación de fuentes de emisión, se obtuvieron las tasas entre los HAPs y entre los nitro-HAPs emitidos por la combustión de diesel, B5, B10 y B16.67. Los datos por combustible se describen en el **anexo E**. Se calcularon las medianas para cada uno de los combustibles y se compararon. No se encontraron diferencias significativas entre los biodiesel (B5, B10 y B16.67) ($p>0.1$) para ninguna de las tasas, lo que indica que no hay cambios en los perfiles de emisión al cambiar de B5 a B10 y a B16.67. Esto sugirió calcular sólo una mediana para cada relación de compuestos (**tabla XXXI**).

Al comparar las relaciones de compuestos entre el diesel y los biodiesel, se observaron diferencias significativas ($p<0.05$), aunque sólo para algunas tasas. Las relaciones con diferencias se utilizaron para diagnosticar las fuentes de diesel por un lado, y por otro, las del biodiesel en las proporciones B5 a B16.67. Las medianas de las tasas que no presentaron diferencias significativas se asociaron en un solo grupo representando las tasas diagnóstico de la combustión vehicular tanto del diesel como de las mezclas de biodiesel empleados (**tabla XXXI**).

Por otra parte, se descartaron las tasas que aunque sus medianas no fueron estadísticamente diferentes, sus coeficientes de variación (% CV) fueron mayores que el 30 % para los HAPs y mayores que el 40 % para los nitro-HAPs (**Anexo E**). Este criterio fue arbitrariamente seleccionado basado en que la mayoría de las tasas mostraron variaciones menores que el 30 % para los HAPs y < 40 % para los nitro-HAPs (**tabla XXXI**).

Tabla XXXI. Medianas (MED), promedios (PROM), desviaciones (DE) y coeficientes de variación (% CV) de las tasas de HAPs para identificación de fuentes de emisión de combustión de diesel y biodiesel (B5, B10 y B16.67)

# Relación	DIESEL (N=10)				BIODIESEL (N=28)				BIODIESEL Y DIESEL (N=38)			
	MED	PROM	DE	%CV	MED	PROM	DE	% CV	MED	PROM	DE	% CV
1 Flt/Pir	0.38	0.41	0.10	25	0.31	0.35	0.10	27	0.32	0.36	0.10	28
2 Fen/Fno	7.67	7.55	2.22	29	-	-	-	-	-	-	-	-
3 I123cdP/(I123cdP+ BghiP)	0.33	0.33	0.02	7	0.32	0.34	0.05	14	0.32	0.33	0.04	12
4 BaA/(BaA+(Cris+Trif))	0.34	0.32	0.04	11	0.36	0.36	0.02	6	-	-	-	-
5 Flt/(Flt+Pir)	0.28	0.29	0.05	17	0.24	0.25	0.05	19	-	-	-	-
6 BbF/BkF	1.08	1.06	0.11	10	1.06	1.06	0.10	9	1.07	1.06	0.10	9
7 (BbF+BkF)/BghiP	2.16	2.00	0.43	22	-	-	-	-	-	-	-	-
8 BghiP/I123cdP	2.03	2.05	0.21	10	2.11	2.02	0.37	18	2.09	2.03	0.34	17
9 BkF/I123cdP	2.10	1.97	0.37	19	-	-	-	-	-	-	-	-
10 Cris+Trif/BeP	1.26	1.20	0.23	20	-	-	-	-	-	-	-	-
11 (Cris+Trif)/(BbF+BkF)	0.90	0.85	0.19	23	1.15	1.17	0.30	26	-	-	-	-
12 I123cdP/(BbF+BkF)	0.24	0.26	0.05	21	-	-	-	-	-	-	-	-
13 Pir/(Pir+Fen)	0.72	0.71	0.05	7	0.76	0.75	0.05	7	-	-	-	-
14 Pir/(Pir+BghiP+Cris+Trif)	0.65	0.62	0.16	26	0.77	0.75	0.10	13	-	-	-	-
15 1-NNaf/2-NNaf	1.08	1.03	0.30	29	-	-	-	-	-	-	-	-
16 2-NNaf/9-NAnt	2.61	2.61	0.07	3	-	-	-	-	-	-	-	-
17 3-NFen/1,8-DNNaf	3.38	3.27	1.14	35	-	-	-	-	-	-	-	-
18 1-NPir /3-NFen	-	-	-	-	3.01	3.17	0.98	31	-	-	-	-

(-) Datos no considerados por sus altos % CV. Para los HAPs > 30 % y para los nitro-HAPs > 40 %

La **tabla XXXII** presenta una comparación entre algunas tasas reportadas en la literatura para diagnosticar fuentes de emisión de vehículos a diesel y las obtenidas en este estudio para diesel y las mezclas de biodiesel (B5, B10 y B16.67). La mayoría de las relaciones en nuestro estudio fueron similares a las reportadas en la literatura para emisiones de diesel.

Tabla XXXII. Comparación de las tasas de las medianas de HAPs atribuidas a la combustión de motores a diesel en diferentes estudios.

Tasas Relación de HAPs	Diesel	Diesel ¹ , N=10		Biodiesel ¹ , N=28	
		Mediana	Prom. ± DE	Mediana	Prom. ± DE
1 BaP/BghiP	0.46-0.81 ^a	0.32	0.53 ± 0.44	NR	NR
2 BaP/I123cdP	1.0 ^b	0.67	1.10 ± 0.97	NR	NR
3 I123cdP/(I123cdP+BghiP)	0.35-0.7 ^c 0.37 ^d	0.33	0.33 ± 0.02	NR	NR
4 BbF/BkF	>0.5 ^e 0.89, 0.92 ^f	1.08	1.06 ± 0.11	1.06	1.06 ± 0.10
5 (BbF+BkF)/BghiP	1.6 ^a 1.44, 2.03 ^f	2.16	2.00 ± 0.43	2.27	2.72 ± 1.50
6 BaA/(BaA+Trif+Cris)	0.92 ^g 0.45 ^h 0.47, 0.46 ^f	0.34	0.32 ± 0.04	0.36	0.36 ± 0.02
7 BghiP/I123cdP	1.1 ⁱ 2.01, 1.98 ^f	2.03	2.05 ± 0.21	2.11	2.02 ± 0.37

^aWesterholm *et al.* (1991) y Ströher *et al.* (2007), ^bSicre *et al.* (1967), Kavouras *et al.* (2001) y Manoli *et al.* (2004), ^cKavouras *et al.* (2001), ^dGrimmer *et al.* (1983) y Ravindra *et al.* (2006a, 2006b), ^ePandey *et al.* (1999) y Park *et al.* (2002), ^fValle-Hernandez *et al.* (2013). Medianas (diesel, biodiesel), ^gManoli *et al.* (2004), ^hSicre *et al.* (1987), ⁱLi y Kamens (1993), ^jEste estudio: Diesel y Biodiesel (B5, B10 y B16.67).

La relación BaP/I123cdP es de especial interés, ya que se considera un buen marcador de procesos de foto-oxidación. El I123cdP se considera como un HAP foto-estable (Nielsen 1984), mientras que el BaP como inestable y muy reactivo (Nielsen 1988). Valores mayores que la unidad sugieren ausencia de foto-

degradación. En nuestro estudio, los promedios en ambos combustibles fueron 1.1 y 1.5. Lo que coincide con la literatura indicando emisiones primarias frescas ausentes de foto-degradación.

5.9.2. Nuevas relaciones propuestas de las tasas de HAPs y nitro-HAPs de diesel y biodiesel

Con el fin de obtener relaciones de HAPs más robustas, se realizó un análisis que involucró una combinación de las medianas de las tasas de los HAPs. Este procedimiento incluyó todas las condiciones de combustión del diesel y las mezclas de biodiesel (B5, B10 y B16.67). En la **tabla XXXIII** se muestran los promedios de las relaciones de los HAPs con coeficientes de variación $\leq 5\%$ y para los nitro-HAPs $\leq 20\%$. Los % CV bajos indican que los valores de las relaciones de las tasas son consistentes empleando el diesel y las mezclas de biodiesel, lo que sugiere que dichas relaciones pueden proponerse como nuevas tasas de diagnóstico para asignar fuentes de la emisión de diesel y biodiesel de origen animal en mezclas menores a 16.67 %.

Tabla XXXIII. Relaciones estables de tasas de HAPs y nitro-HAPs emitidos por la combustión de diesel y biodiesel

Relación	Relación de tasas	Diesel y biodiesel (N=38)		
		PROM	DE	% CV
HAPs				
1	(Flt+Pir) / Pir	1.33	0.04	3
2	(BbF/BkF) / (Pir/(Pir+Fen))	1.41	0.06	4
3	(BbF/BkF) / (BaA/(BaA+Cris+Trif))	3.02	0.15	5
4	((BbF+BkF)/BghiP) / (Fen/Flt)	2.54	0.10	4
5	(BghiP/I123cdP) / (BbF/BkF)	1.98	0.07	3
6	(BghiP/I123cdP) / ((Cris+Trif)/BeP)	1.56	0.05	3
7	(BghiP/I123cdP) / (Pir/(Pir+Fen))	2.80	0.06	2
8	(BghiP/I123cdP) / (BaA/(BaA+Cris+Trif))	5.96	0.18	3
9	((Cris+Trif)/BeP) / (Pir/(Pir+Fen))	1.79	0.07	4
10	((Cris+Trif)/BeP) / (Pir/(Pir+BghiP+Cris+Trif))	1.82	0.08	4
11	((Cris+Trif)/BeP) / (BaA/(BaA+Cris+Trif))	3.82	0.15	4
12	((Cris+Trif)/(BbF+BkF)) / (Pir/(Pir+BghiP+Cris+Trif))	1.44	0.06	4
13	((Cris+Trif)/(BbF+BkF)) / (Flt/(Flt+BghiP+Cris+Trif))	2.24	0.06	3
14	(Fen+Flt) / Flt	1.96	0.09	5
15	((Fen+Flt)/Pir) / (Fno/(Fno+Pir))	17.65	0.54	3
16	(Pir/(Pir+Fen)) / (BaA/(BaA+Cris+Trif))	2.13	0.03	1
17	(Fen/Fno) / ((Cris+Trif)/(BbF+BkF))	8.45	0.18	2
18	(Fen/Fno) / (Pir/(Pir+BghiP+Cris+Trif))	12.14	0.38	3
19	(Fen/Fno) / (Flt/(Flt+BghiP+Cris+Trif))	18.90	0.85	4
20	(I123cdP+ BghiP) / BghiP	1.48	0.01	1
21	(BaA/(BaA+Cris+Trif)) / (I123cdP/(I123cdP+BghiP))	1.10	0.04	4
Nitro-HAPs				
1	(1-NNaf/2-NNaf) / (3-NFen/1-NNaf)	0.13	0.02	14
2	(3-NFen/1,8-DNNaf) / (1-NNaf/2-NNaf)	4.12	0.71	17
3	(1,8-DNNaf/1-NNaf) / (3-NFen/1,8-DNNaf)	0.64	0.12	18
4	1,8-DNNaf / 1-NNaf	1.98	0.40	20

En general, los % CV de las relaciones de las tasas de los nitro-HAPs tuvieron medianas del 51 %, entre 30 % y 84 % (10th y 90th percentiles), las cuales fueron mayores a las medianas de los % CV de las relaciones de tasas de HAPs, que fueron de 17 %, entre 5 y 39 % (10th y 90th percentiles). Por lo que se considera que las tasas de los nitro-HAPs no son muy adecuadas para proponerlas como tasas de diagnóstico de fuentes de emisión de diesel y biodiesel.

6. CONCLUSIONES

En este estudio se evaluó el tipo y la cantidad de HAPs y nitro-HAPs presentes en las emisiones de diesel puro y mezclado en diferentes proporciones con biodiesel de origen animal. Simultáneamente se midieron la concentración de partículas y algunos gases. Para ello se construyó una cámara conectada directamente a un motor de diesel convencional colocado en un dinamómetro, variando revoluciones por minuto y torque. La toma de muestra fue por 10 min, a < 50 °C. Se colectaron alrededor de 40 muestras con duplicados en algunas de ellas para checar reproducibilidad.

Se compararon tres técnicas de extracción. Debido a la eficiencia, reproducibilidad y minimización de consumibles y residuos, se seleccionó la celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujos, acoplada a un sistema de filtración (CEMAUF-R/SR) para la extracción de los HAPs y nitro-HAPs. Actualmente sometida ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual para obtener la patente.

Las emisiones de las PM_{10} y $PM_{2.5}$ fueron las mismas, con medianas (percentiles 10th-90th) de 0.21 mg s^{-1} (0.11 mg s^{-1} - 0.86 mg s^{-1}) para diesel, de 0.14 mg s^{-1} (0.06 mg s^{-1} - 0.24 mg s^{-1}) para B5, de 0.14 mg s^{-1} (0.04 mg s^{-1} - 0.29 mg s^{-1}) para B10 y de 0.19 mg s^{-1} (0.04 mg s^{-1} - 0.38 mg s^{-1}) para B16.67. Los porcentajes de MOE en las partículas fueron al menos 65 % para diesel, 63 % para B5, 54 % para B10 y 53 % para B16.67. Estos valores fueron mayores a los observados para las partículas atmosféricas ambientales. Se observaron reducciones en la emisión de las partículas del 34 % para B5, 33 % para B10 y 11 % para B16.67, con respecto al diesel. Sin embargo, no fueron estadísticamente diferentes debido a la gran variabilidad ocasionada por las condiciones de RPM y torque. Estas reducciones pueden deberse al mayor contenido de oxígeno y a la ausencia de azufre en el biodiesel, minimizando la formación de partículas.

Las emisiones de los NO_x fueron un orden de magnitud mayor que las emisiones del CO y de los HC. Entre los biodiesel (B5, B10 y B16.67) no hubo diferencias significativas ($p > 0.05$) para ningún gas, excepto para los HC entre B5 y B10 ($p < 0.01$). Las emisiones de CO se redujeron al emplear las mezclas de biodiesel, con respecto al diesel, con mayor porcentaje de reducción para B16.67 seguido del B10 y B5 (26 %, 19 % y 18 %, respectivamente). Estas reducciones pueden deberse a la mayor cantidad de oxígeno contenida en el biodiesel. Las emisiones de los HC no presentaron diferencias significativas entre el uso de diesel y los biodiesel. Las emisiones de NO_x se redujeron al emplear las mezclas de biodiesel, 28 % para B5, 5 % para B10 y 14 % para B16.67 con respecto a las del diesel. Estas reducciones se pueden deber al mayor número de cetano en el biodiesel de origen animal (61) con respecto al diesel (50 a 53). Sin embargo, estas reducciones no fueron significativas.

Se identificaron 21 HAPs y 6 nitro-HAPs en las partículas provenientes de la combustión de diesel y las mezclas de biodiesel, a diferentes condiciones de RPM y torque. Las mayores emisiones de los HAPs fueron los de menor peso molecular ($<228 \text{ g mol}^{-1}$), principalmente el pireno, el fenantreno y el fluoranteno. Mientras que los nitro-HAPs más abundantes fueron el 1-nitropireno y el 3-nitrofenantreno (posibles cancerígenos y mutagénicos). Similares resultados han sido obtenidos en otros estudios. Las emisiones de los HAPs y nitro-HAPs se vieron influidas por el tipo de combustible y mezcla y por el ciclo de manejo (RPM y torque). En general, las emisiones de HAPs y nitro-HAPs provenientes de diesel, B5 y B10 dependieron en mayor medida de las RPM, sin restarle importancia al torque, por lo que a mayor RPM y torque se presentaron los mayores niveles de emisión de HAPs y nitro-HAPs. Para B16.67 las mayores emisiones se encontraron a RPM y torques bajos.

Se presentaron reducciones de los HAPs y nitro-HAPs al usar biodiesel con respecto al diesel. Las menores reducciones fueron para el fenantreno, con 3 %, 28 % y 21 % en B5, B10 y B16.67, respectivamente. Los HAPs de mayor peso molecular ($\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$) fueron los que presentaron mayores porcentajes de reducción, desde 56 %, 58 % y 44 % para el benzo[*a*]antraceno en B5, B10 y B16.67, respectivamente, hasta 84 % para el indeno[1,2,3-*cd*]pireno en B5, 79 % para el benzo[*e*]pireno en B10 y 76 % para el indeno[1,2,3-*cd*]pireno y el benzo[*ghi*]perileno en B16.67. En general, la suma de los HAPs cancerígenos presentaron mayores porcentajes de reducción, 70 % para B5 y B10, y 56 % para B16.67, con respecto al diesel. En cuanto a la suma de los nitro-HAPs totales, se presentaron reducciones del 64 %, 68 % y 67 %, para B5, B10 y B16.67, respectivamente. Esto indica que el tipo de combustible tiene un efecto significativo en la emisión de sustancias tóxicas provenientes de la combustión de los vehículos. Los resultados muestran un beneficio potencial en la calidad del aire, en cuanto a la disminución de HAPs y nitro-HAPs cancerígenos, al usar combustibles petrogénicos mezclados con aquellos biogénicos, aunado a que el uso de biodiesel no requiere modificar los motores a diesel.

El CO correlacionó significativamente ($p < 0.05$) con los HAPs de alto peso molecular, de 228 a 252 g mol^{-1} (excepto el BaP) y por lo tanto con la suma de los HAPs cancerígenos. El CO también presentó correlaciones con los nitro-HAPs marcadores de la combustión de diesel (3-NFen y 1-NPir), aunque estas fueron bajas. Los HC también correlacionaron ($p < 0.05$) con los HAPs de alto peso molecular ($\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$) y con el 1-nitropireno. Los NO_x correlacionaron significativamente ($p < 0.05$) con los HAPs de peso molecular $\geq 202 \text{ g mol}^{-1}$ (excepto el 3,6-DMFen) y con algunos de bajo peso molecular como el naftaleno, fluoreno y 2-metilantraceno. En general, no hubo correlaciones significativas entre el CO, los HC y los NO_x con los HAPs de bajo peso molecular. Esto sugiere que los HAPs y nitro-HAPs son compuestos producidos principalmente por una mala combustión (pirólisis y pirosíntesis) y en menor grado, emitidos por evaporación.

Las tasas de las emisiones de HAPs y nitro-HAPs del diesel y del biodiesel fueron consistentes con la literatura. Se propusieron nuevas tasas de HAPs con coeficientes de variación $< 5 \%$, como marcadores de emisión de combustión de diesel y mezclas de biodiesel de origen animal (B5, B10 y B16.67). Las tasas de nitro-HAPs no se consideran muy adecuadas para proponerlas como tasas de diagnóstico de fuentes de emisión de diesel y biodiesel, debido a sus altos coeficientes de variación ($> 15 \%$).

A pesar de que se ha comprobado que algunos HAPs y nitro-HAPs son cancerígenos y mutagénicos y que estos son emitidos por la combustión de vehículos a diesel, hasta la fecha, no existe normatividad ni control de estos contaminantes. Más estudios sobre este campo deberían ser realizados para establecer normas de salud y ambientales, así como para proponer alternativas de uso de biocombustibles, ya que el presente estudio mostró reducciones significativas de la emisión de compuestos cancerígenos a la atmósfera, con beneficios en la calidad del aire y por lo tanto en la salud humana.

Este estudio ha demostrado que para reducir la emisión al ambiente de HAPs y nitro-HAPs cancerígenos y mutagénicos provenientes de la combustión de un motor a diesel convencional y comúnmente empleado en el sector transporte del AMCM, no es necesario sustituir completamente el diesel por el biodiesel. La adición del 5 % de biodiesel al diesel fue suficiente para conseguir reducciones estadísticamente significativas de estos compuestos. De tal forma, se sugiere emplear biodiesel de origen animal como aditivo en los motores a diesel.

RECOMENDACIONES

En próximos estudios se recomienda medir el flujo en la cámara de muestreo y en la toma de partículas, para evaluar el flujo isocinetico. Así como realizar más mediciones a diferentes RPMs y torques, empleando un mayor número de motores de diferentes marcas y modelos, para reducir la variación en las observaciones.

7. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA GENERADA DEL DOCTORADO

ARTICULOS INTERNACIONALES

- **Valle-Hernández B.L.**, Amador-Muñoz O., Jazcilevich-Diamant A., Hernández-López A.E., Villalobos-Pietrini R. and González-Oropeza R. (2013). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter Emitted by the Combustion of Diesel and Biodiesel. *Combustion Science and Technology*, 185:3, 420-434.

CAPÍTULOS EN LIBROS

- Villalobos-Pietrini R., Amador-Muñoz O., **Valle-Hernández B.L.**, Gómez-Arroyo S., Waliszewski S., Jazcilevich A.D. (2011). Organic compounds in airborne particles and their genotoxic effects in Mexico City. En: *Air Quality monitoring, assessment and management*. (Mazzeo N.A., Ed.), Intech open access publisher, pp. 345-378, Croatia. ISBN 978-953-307-317-0, www.intechopen.com

CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

- **Valle-Hernández B.L.**, Amador-Muñoz O., Jazcilevich-Diamant A., Villalobos-Pietrini R., Hernández-López A.E. y Santos-Medina G. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y sus nitro-derivados (nitro-HAP) emitidos por la combustión de diesel y biodiesel en el sector transporte. Primer foro estudiantil del Posgrado de Ciencias de la Tierra, UNAM. Octubre, 2010. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, México, D.F.
- **Valle-Hernández B.L.**, Amador-Muñoz O., Jazcilevich-Diamant A., Villalobos-Pietrini R., Hernández-López A.E. y Santos-Medina G. Presentación: Reducción de compuestos cancerígenos en partículas atmosféricas provenientes de la combustión de automóviles a diesel mediante el uso de biocombustibles. Unión Geofísica Mexicana, A.C. Noviembre 7-12, 2010. Puerto Vallarta, Jalisco, México, D.F.
- **Valle B.**, Amador O., Jazcilevich A., Villalobos R., Hernández A., Santos G., Hernández M., Flores Y., Romero M., Vázquez J. y Maya G. Determinación de compuestos mutagénicos y cancerígenos en partículas atmosféricas provenientes de la combustión de vehículos a diesel. *Vanguardia Tecnológica* 2011. Marzo 14-17, 2011. World Trade Center, México, D.F.
- **Valle H.B.L.**, Amador M. O., Villalobos P. R., Jazcilevich D. A., Santos M. G. L., Hernández C. M., Hernández L. A. E., González R. G., Zitlalpopoca H. G., Flores A. Y., Vázquez S. J., Romero M. M., Maya M. G. y Flores O. E. L. Estimación de la concentración de HAP en partículas emitidas por motores a diesel y biodiesel. X Congreso Internacional y XVI Nacional de Ciencias Ambientales. Agosto 17-19, 2011. Querétaro, Qro.
- **Brenda L. Valle-Hernández**, Omar Amador-Muñoz*, Aron Jazcilevich-Diamant, Rafael Villalobos-Pietrini, Graciela Santos-Medina, Enrique Hernández-López, Maribel Hernández-Camarillo y Jairo Vázquez-Santiago. Marcadores orgánicos emitidos por la combustión de diesel y biodiesel

determinados con métodos a microescala (solicitud de patente registrada). Muestra de Proyectos Ambientales de tu Ciudad. Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF) y la Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal (SMA-DF). Abril 24 y 25, 2012. México D.F.

- **Valle H.B.L.**, Villalobos P. R. Identificación de fuentes de combustión de diesel empleando marcadores de HAP. 2° Congreso de Alumnos de Posgrado. UNAM. Abril 25-27, 2012. México D.F.
- **Valle H.B.L.**, Amador M. O., Villalobos P. R., Jazcilevich D. A., Santos M. G. L., Hernández L. A. E., Hernández C. M., Romero M. M., Vázquez S. J., Flores O. E. L., Maya M., Zitlalpopoca H. G. y González R. G. Cuantificación de HAP emitidos por la combustión de diesel y biodiesel. XI Congreso Internacional y XVII Nacional de Ciencias Ambientales. Junio 4-7, 2012. Mazatlán, Sinaloa, México.
- **Valle-Hernández B.L.**, Amador-Muñoz O., Jazcilevich-Diamant A., Hernández-López A. E., Santos-Medina G. L. y Villalobos-Pietrini R. Nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter emitted by the combustion of diesel and biodiesel. AGU Meeting of the Americas. Mayo, 2013. Cancún México.
- **Valle-Hernández B.L.**, Villalobos-Pietrini R., Jazcilevich-Diamant A. y Amador-Muñoz O. Cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus nitro-derivados en partículas emitidos por la combustión de diesel y biodiesel en el sector transporte. IX Convención Internacional sobre Medio Ambiente y Desarrollo. Julio, 2013. Palacio de Convenciones de La Habana, Cuba.

8. REFERENCIAS

- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. y Villenave E. (2006). Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography–mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *Journal of Chromatography A*. 1121, 106-113.
- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. y Jaffrezou J.L. (2008). Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. *Atmospheric Environment*. 42, 43-54.
- Amador-Muñoz O., Bazán-Torija S., Villa-Ferreira S.A., Villalobos-Pietrini R., Bravo-Cabrera J.L, Munive-Colín Z., Hernández-Mena L., Saldarriaga-Noreña H. y Murillo-Tovar M.A. (2013). Opposing seasonal trends for polycyclic aromatic hydrocarbons and PM₁₀: Health risk and sources in southwest Mexico City. *Atmospheric Research*. 122, 199–212.
- Amador-Muñoz O., Santos-Medina G.L., Jazcilevich-Diamant A. y Valle-Hernández B.L. (2012a). Patente en evaluación: Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujo, acoplada a un sistema de filtración. Universidad Nacional Autónoma de México. Clasificación: Aún no asignada. Número: Aún no asignado. Oficio de presentación ante el ICyT: ST-CCA-078-2011.
- Amador-Muñoz O., Vázquez-Santiago J., Santos-Medina G.L., Jazcilevich-Diamant A. y Valle-Hernández B.L. (2012b). Dispositivo integrado por múltiples deflexiones para la recuperación de compuestos orgánicos debido a la evaporación de disolventes orgánicos por arrastre de vapor. Universidad Nacional Autónoma de México. Clasificación: Aún no asignada. Número: Aún no asignado. Oficio de presentación ante el ICyT: ST-CCA-078-2011.
- Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Agapito-Nadales M.C., Munive-Colín Z., Hernández-Mena L., Sánchez-Sandoval M., Gómez-Arroyo S., Bravo-Cabrera J. y Guzmán-Rincón J. (2010). Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México City: Seasonal behavior and human exposure. *Atmospheric Environment*. 44, 122-130.
- Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Miranda J. y Vera-Avila L.E. (2011). Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and sources. *Science of The Total Environment*. 409, 1453-1465.
- Arey J., Zielinska B., Atkinson R. y Winer A.M. (1987). Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a winter-time high-NOx episode in the Los Angeles basin. *Atmospheric Environment*. 21, 1437-1444.
- Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Winer A.M., Randhal T. y Pitts J.N. (1986). The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NOx. *Atmospheric Environment*. 20, 2339-2345.
- Arey J., Zielinska B., Harger W.P., Atkinson R. y Winer A.M. (1988). The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic matter collected in southern California. *Mutation Research*. 207, 45-51.
- ASTM (2010). Sociedad Americana para Pruebas y Materiales.
- Atkinson R. (1989). Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph* 1, 1-246.
- Atkinson R. (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 24A, 1-41.
- Atkinson R. y Arey J. (1994). Atmospheric Chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environ. Health Perspect.* 102, 117-126.
- Atkinson R., Arey J., Zielinska B y Ashcmann S. (1990). Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions for naphthalene-d₈, fluoranthene-d₁₀, and pyrene. *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 999-1014.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA. /<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>S.
- Bacolod M.D. y Basu A.K. (2001). Mutagenicity of a single 1-nitropyrene-DNA adduct N-(deoxyguanosin-8-yl)-1-aminopyrene in *Escherichia coli* located in a GGC sequence. *Mutagenesis*. 16, 461-465.
- Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W. y Lester J.N. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*. 60, 279-300.
- Bajpai D. y Tyagi V.K. (2006). Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits. *J. Oleo Sci.* 55, 487-502.

- Bala B.K. (2005). Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. *Energy Edu Sci Technol.* 5, 1-45.
- Ballesteros, R., Hernández, J.J., and Lyons, L.L. (2010). An experimental study of the influence of biofuel origin on particle-associated PAH emissions. *Atmos. Environ.* 44, 930-938.
- Bamford H. A. y Baker J. E., (2003). Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment.* 37, 2077-2091.
- Bamford H. A., Bezabeh D. Z., Schantz M. M., Wise S. A. y Baker J. E., (2003). Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials. *Chemosphere.* 50, 575-587.
- Bartok W., Engleman V.S., Goldstein R. y del Valle E.G. (1972). Basic Studies of Modeling of Nitrogen Oxide Formation in Combustion Processes. 70th National American Institute of Chemical Engineers Meeting, Atlantic City, N.J.
- Basha A.S., Gopal R.K. y Jebaraj S. (2009). A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 13, 1628-1634.
- Baumgardner D., Kok G.L., Raga G.B. (2007). On the diurnal variability of particle properties related to light absorbing carbon in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2517-2526.
- Bergvall C. y Westerholm R. (2009). Determination of highly carcinogenic dibenzopyrene isomers in particulate emissions from two diesel- and two gasoline-fuelled light-duty vehicles. *Atmospheric Environment.* 43, 3883-3890.
- Bezabeh D.Z., Bamford H.A., Schantz M.M. y Wise S.A. (2003). Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate-related standard reference materials by using gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization. *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 381-388.
- Bjørseth A. y Ramdahl T., Eds. (1985). Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Vol. 2, Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry, Nueva York, Marcel Dekker.
- Boden A.R. y Reiner E.J. (2004). Development of an isotope-dilution gas chromatographic-mass spectrometric method for the analysis of polycyclic aromatic compounds in environmental matrices. *Polycyclic Aromatic Compounds.* 24, 309-323.
- Boström C.E, Gerde P., Hanberg A., Jernstrom B., Johansson C., Kyrklund T., Rannug A., Tornqvist M., Victorin K. y Westerholm R. (2002). Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives.* 110, 451-488.
- Brasser L.J. (1980). Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the Netherlands. VDI-Berichte. 348, 171-180.
- Briker Y., Ring Z., Iacchelli A., McLean N. y Fairbridge C. (2001). Diesel Fuel Analysis by GC-FIMS: Normal Paraffins, Isoparaffins, and Cycloparaffins. *Energy Fuels.* 15, 996-1002.
- CARB. (1998). Proposed Identification of Diesel Exhaust as a Toxic Air Contaminant. Part A: Exposure Assessment. *Californian Air Resources Board.* 103.
- Caricchia A.M., Chiavarini S. y Pezza M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment.* 33, 3731-3738.
- Chauhan B.S., Kumar N., Cho H.M. y Lim H.C. (2013). A study on the performance and emission of a diesel engine fueled with Karanja biodiesel and its blends. *Energy.* 56, 1-7.
- Choi C.Y., Bower G.R. y Reitz R.D. (1997). Effects of biodiesel blended fuels and multiple injections on D.I. diesel engines. SAE Technical Paper 970218. Doi:10.4271/970218.
- Christensen A. (2003). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Exhaust Emissions from Mobile Sources – Sampling and Determination. Doctoral Thesis. Department of Analytical Chemistry, Stockholm University. Sweden.
- Ciccioi P., Cecinato A., Brancaleoni E., Draisci R. y Liberti A. (1989). Evaluation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in anthropogenic emission and air samples. *Aerosol Sci. Technol.* 10, 296-310.
- Crimmins B.S. y Baker J.E. (2006). Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmospheric Environment.* 40, 6764-6779.
- Crittenden B.D. and Long R. (1976). In *Carcinogenesis--A Comprehensive Survey*, Vol. 1, Freudenthal, R.I. and Jones, P.W. (Eds.), Raven Press, New York, p. 209.
- De Vizcaya-Ruiz A., Gutiérrez-Castillo M.E., Uribe-Ramírez M., Cebrián M.E., Mugica-Alvarez V., Sepúlveda J., Rosas I., Salinas E., García-Cuellar C., Martínez F., Alfaro-Moreno E., Torres-Flores V., Osornio-Vargas A., Sioutas C., Fine P.M., Singh M., Séller M.D., Kuhn T., Miguel A.H., Eiguren-Fernandez A., Schiestl R.H., Reliene R. y Froines J. (2006). Characterization and in vitro biological effects of concentrated particulate matter from Mexico City. *Atmospheric Environment.* 40, S583-S592.
- Demirbas A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management.* 50, 14-34.
- Dimashki M., Harrad S. y Harrison R.M. (2000). Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmos Environ.* 34, 2459-2469.
- Dondero L. y Goldenberg J. (2005). Environmental implications of converting Light gas vehicles: the Brazilian experience. *Energy Policy.* 33, 1703-1708.
- Durant J., Jr Busby W., Lafleur A., Penman B. y Crespi C. (1996). Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research.* 371, 123-157.

- Durant J., Lafleur A., Busby W., Donhoffner L., Penman B. y Crespi C. (1999). Mutagenicity of C24H14 PAH in human cells expressing CYP1A1. *Mutat. Res.-Genet. Toxicol.* 446, 1-14.
- Duval M.M. y Friedlander S.K. (1981). Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Los Angeles atmosphere—application of CMB with first order decay. US EPA Report no EPA-600/2-81-161.
- Dzepina K., Arey J., Marr L.C., Worsnop D.R., Salcedo D., Zhang Q., Onasch T.B., Molina L.T., Molina M.J. y Jimenez J.L. (2007). Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom.* 263, 152–170.
- EPA (US Environmental Protection Agency) (2002a). Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust. EPA/600/8-90/057F.
- EPA (US Environmental Protection Agency) (2002b). On-Road Emissions Testing of 18 Tier 1 Passenger Cars and 17 Diesel-Powered Public Transport Buses. EPA-420-R-02-030.
- EPA (US Environmental Protection Agency) (2004). Air quality criteria for particulate matter. Reporte EPA/600/P-99/002aF and bF. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, USA.
- EPA (US Environmental Protection Agency) (2006). Energy Information Administration. Annual Energy Outlook. U.S. Department of Energy.
- Euroobserver 2008). <http://www.euroobserver.org/downloads.asp>
- Fang G.C., Wu Y.S., Chen M.H., Ho T.T., Huang S.H. y Rau, J.Y. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003. *Atmospheric Environment.* 38, 3385–3391.
- Feilberg A. y Nielsen T. (2000). Effect of Aerosol Chemical Composition on the Photodegradation of Nitro-polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology.* 34, 789-797.
- Feilberg A., Poulsen M.W. B., Nielsen T. y Skov H. (2001). Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmospheric Environment.* 35, 353-366.
- Finlayson-Pitts B.J. y Jr. Pitts J.N. (2000). Chemistry of the Upper and lower atmosphere. Theory, Experiments, and Applications. *Academic press.* 395-409.
- Flores-Arias Y. (2013). Análisis de la composición química del diesel y del biodiesel, y aplicación de técnicas multivariantes para determinar su origen. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Fontaras G., Kousoulidou M., Karavalakis G., Tzamkiozis T., Pistikopoulos P., Ntziachristos L., Bakeas E., Stournas S. y Samaras Z. (2010). Effects of low concentration biodiesel blend application on modern passenger cars. Part 1: Feedstock impact on regulated pollutants, fuel consumption and particle emissions. *Environmental Pollution.* 158, 1451-1460.
- Freeman D.J. y Catell F.C.R. (1990). Wood burning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology.* 24, 1581-1585.
- Fu Peter P., Qui Feng-Yun, Jung Hyewook, Von Tungeln Linda S., Zhan De-Jin, Lee Mei-Jing, Wu Yu-Sen y Heflich Robert H., (1997). Metabolism of isomeric nitrobenzo[a]pyrenes leading to DNA adducts and mutagenesis. *Mutation Research.* 376, 43-51.
- Fuzzi S., Andreae M.O., Huebert B.J., Kulmala M., Bond T.C., Boy M., Doherty S.J., Guenther A., Kanakidou M., Kawamura K., Kerminen V.M., Lohmann U., Russell L.M., y Pöschl U. (2006). Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 2017-2038.
- Garshick E., Laden F., Hart J.E., Rosner B., Smith T.J., Dockery D.W. y Speizer F.E. (2004). Lung Cancer in Railroad Workers Exposed to Diesel Exhaust. *Environ Health Perspectives.* 112, 1539-1543.
- Gerpen J.H. y Chang D.Y.Z. (1997). Fuel properties and engine performance for BD prepared from modified feedstocks SAE, SP-1274. 153-172.
- Gil L. y Adonis M. (1993). Mutagenicity of organic extracts from Santiago (Chile) airborne particulate matter. *Mutation Research.* 292, 51.
- Gil L. y Adonis M. (1996). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons levels and mutagenic activities of organic extracts from airborne particles in Santiago de Chile. *Indoor Built Environ.* 5, 155.
- González-Calleja D. (2011). Motores. Transporte y mantenimiento de vehículos. Electromecánica de vehículos. Ediciones Paraninfo, S.A., 1ª edición, España, Madrid.
- Graboski M.S. y McCormick R.L. (1998). Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science.* 24, 125-164.
- Grimmer G., Jacob J. y Naujack K.W. (1983). Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils—inventory by GC GC-MS. PAH in environmental materials, part 3. *Fresenius Journal for Analytical Chemistry.* 316, 29-36.
- Guo H., Lee S.C., Ho K.F., Wang X.M. y Zou S.C. (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment.* 37, 5307-5317.
- Guzmán-Torres D., Eiguren-Fernández A., Cicero-Fernández P., Maubert-Franco M., Retama-Hernández A., Villegas R.R. y Miguel A.H. (2009). Effects of meteorology on diurnal and nocturnal levels of priority polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental and organic carbon in PM₁₀ at a source and a receptor area in Mexico City. *Atmos. Environ.* 43, 2693-

- 2699.
- Hamilton J.F., Webb P.J., Lewis A.C., Hopkins J.R., Smith S. y Davy P. (2004). Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1279-1290.
- Harrison R.M., Smith D.J.T. y Luhana L. (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environmental Science and Technology*. 30, 825-832.
- Haynes B.S. (1991). Fossil fuel combustion: a source book. (Bartock W., Sarofim A.F. (Eds.). Wiley, Nueva York, pp. 261-326.
- He C., Ge Y., Tan Y., You K., Han X. y Wang J. (2010). Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. *Fuel*. 89, 2040-2046.
- HEI (1995). Diesel Exhaust: A Critical Analysis of Emissions, Exposure and Health Effects. Health Effects Institute, Cambridge, MA, 294.
- Hernández-López A.E. (2012). Validación de un método analítico para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en partículas atmosféricas emitidas por la combustión de diesel y de biodiesel por desorción térmica. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Herr J., Dukovich M., Lestz S., Yergey J. Risby T.H. y Tejada S.B. (1982). The Role of Nitrogen in the Observed Direct Microbial Mutagenic Activity for Diesel Engine Combustion in a Single-Cylinder DI Engine. *SAE Technical Paper 820467*, doi:10.4271/820467.
- Hidy G.M., Katz J.L. y Mirabel P. (1978). Sulfate aerosol formation and growth in the stratosphere. *Atmospheric Environment*. 12, 887-892.
- Hinds W.C. (1999). "Aerosol Technology", J. Wiley & Sons, New York.
- Ho K.F., Lee S.C. y Chiu G.M.Y. (2002). Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmospheric Environment*. 36, 57-65.
- Hooper M.A., Body P.J. y Hooper B.M. (1993). Coal Liquefaction: Atmospheric Impacts: a Final Report to the Coal Corporation of Victoria. Gippsland Centre for Environmental Science, Monash University, Gippsland.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1984). Polynuclear aromatic compounds, Part 2: Carbon blacks, mineral oils and some nitroarenes. Lyon, International Agency for Research on Cancer, Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 33. 245 pp.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1985). Polynuclear aromatic compounds. Part 4. Bitumens, coal-tars and derived products. Lyon, France: International Agency for Research Cancer, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 35.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1987). Overall evaluations in carcinogenicity: An updating of IARC monographs, volumes 1-42. Lyon, International Agency for Research on Cancer, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7. 440 pp.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1989). Diesel and gasoline engine exhausts and some Nitroarenes. Lyon, France, International Agency for Research on Cancer, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans 46, 458pp.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2010). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, Vol. 92, Lyon, France, World Health Organization, Switzerland. 868 p. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf> (verificado en agosto 19, 2010).
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2013). Air pollution and cancer. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans.
- IARC (International Agency for Research on Cancer). (1983). Polynuclear aromatic compounds, part 1, chemical, environmental and experimental data. Summary of data reported and evaluation. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, World Health Organization, IARC, updated 1998. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>.
- Inventario de Emisiones de Contaminantes Criterio de la ZMVM, 2010.
- Itoh N., Numata M., Aoyagi Y. y Yarita T. (2008). Accurate Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples Using Deuterium-labeled Compounds as Internal Standards. *Analytical Sciences*. 24.
- Jefferson M. (2006). Sustainable energy development: performance and prospects. *Renew Energy*. 31, 571-582.
- Jensen T.E., Richert J.F.O., Cleary A.C., LaCourse D.L. y Gorse R.A. (1986). 1-Nitropyrene in used diesel engine oil. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 36, 1255-1256.
- 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. y 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.
- Kalf D., Crommentujin T. y Van Plassche E. (1997). Ecotoxicol. Environ. Safety, 36, 89.
- Kamens R.M., Guo Z., Fulcher J.N. y Bell D.A. (1988). Influence of humidity, sunlight and temperature in the daytime decay of polyaromatic hydrocabons on atmospheric soot particles. *Environmental Science and Technology*. 22, 103-108.

- Karavalakis G., Alvanou F., Stournas S. y Bakeas E. (2009a). Regulated and unregulated emissions of a light duty vehicle operated on diesel/ palm-based methyl ester blends over NEDC and a non-legislated driving cycle. *Fuel*. 88, 1078-1085.
- Karavalakis G., Bakeas E., Fontaras G. y Stournas S. (2011). Effect of biodiesel origin on regulated and particle-bound PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) emissions from a Euro 4 passenger car. *Energy*. 36, 5328-5337.
- Karavalakis G., Fontaras G., Ampatzoglou D., Kousoulidou M., Kousoulidou M., Stournas S., Samaras Z. y Bakeas E. (2010). Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions. *Environmental Pollution*. 158, 1584-1594.
- Karavalakis G., Pouloupoulos S. y Zervas E. (2012). Impact of diesel fuels on the emissions of non-regulated pollutants. *Fuel*. 102, 85-91.
- Karavalakis G., Stournas S. y Bakeas E. (2009b). Effects of diesel/biodiesel blends on regulated and unregulated pollutants from a passenger vehicle operated over the European and the Athens driving cycles. *Atmospheric Environment*. 43, 1745-1752.
- Karavalakis G., Stournas S. y Bakeas E. (2009c). Light vehicle regulated and unregulated emissions from different biodiesels. *Sci. Total Environ*. 407, 3338-3346.
- Kavouras I.G., Koutrakis P., Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E.G., von Baer D. y Oyola P. (2001). Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environ. Sci. Technol*. 35, 2288-2294.
- Kawanaka Y., Matsumoto E., Sakamoto K., Wang N. y Yun S.J. (2004). Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *Atmospheric Environment*. 38, 2125-2132.
- Kawanaka Y., Matsumoto E., Wang N., Yun S.J. y Sakamoto K. (2008). Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the roadside atmosphere. *Atmospheric Environment*. 42, 7423-7428.
- Ketseridis G., Hahn J., Jaenicke R. y Junge C. (1976). "The Organic Constituents of Atmospheric Particulate Matter". *Atmos. Environ*. 10, 603-610.
- Khalili N.R., Scheff P.A. y Holsen T.M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*. 29, 533-542.
- Kielhorn J., Wahnschaffe U. y Mangelsdorf I. (2003). Selected Nitro- and Nitro-oxy-polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Environmental Health Criteria 229, International Programme on Chemical Safety (IPCS), World Health Organization, pp 447.
- Kleeman M.J., Schauer J.J. y Cass G.R. (2000). Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. *Environ Sci. Technol*. 34, 1132-42.
- Klopman G., Frierson M.R. y Rosenkranz H.S. (1985). Computer analysis of toxicological data bases: mutagenicity of aromatic amines in Salmonella tester strains. *Environ Mutag*. 7, 625.
- Kumar M.S., Kerihuel A., Bellettre J. y Tazerout M. (2006). Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel-part 2: Engine test analysis. *Fuel*. 85, 2646-52.
- Kwancharoon P., Luengnaruemitchai A. y Jai S. (2007). Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. *Fuel*. 86, 1053-61.
- Lapuerta M., Armas O. y Ballesteros R. (2002). Diesel particulate emissions from biofuels derived from Spanish vegetable oils. SAE paper 01-1657.
- Lapuerta M., Armas O. y Rodriguez-Fernandez J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*. 34, 198-223.
- Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., Fernandez J. (2005). Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. *Fuel* 84, 773-780.
- Larsen J.C. y Larsen P.B. (1998). Chemical carcinogens. In: Hester, R.E. & Harrison, R.M., ed. Air pollution and health. Cambridge, Royal Society of Chemistry. 35-36.
- Last R.J., Kruger M. y Durnholz M. (1995). Emissions and performance characteristics of a 4-stroke, direct injected diesel engine fueled with blends of biodiesel and low sulphur diesel fuel. SAE paper; p. 950054.
- Lewtas J. y Nishioka M. (1990). Nitroarene: their detection, mutagenicity and occurrence in the environment. In: Howard, P., Hecht, S., Beland, F. (Eds.), Nitroarene. Plenum Press, New York, pp. 61
- Li C.K. y Kamens R.M. (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment*. 27, 523-532.
- Lim H.O. y Turpin B.J. (2002). Origins of Primary and Secondary Organic Aerosol in Atlanta: Results of Time-Resolved Measurements during the Atlanta Supersite Experiment. *Environ. Sci. Technol*. 36, 4489-4496.
- Lima A.L.C., Farrington J.W. y Reddy C.M. (2005). Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment- a review. *Environ. Forensics* 6, 109-131
- Lim-McKenzie C.H., Ayoko G.A. y Morawska L. (2005). Characterization of elemental and polycyclic aromatic hydrocarbon compositions of urban air in Brisbane. *Atmospheric Environment*. 39, 463-476.
- Lim-McKenzie C.H., Ayoko G.A., Morawska L., Ristovski Z.D. y Jayaratne E.R. (2007). Influence of fuel composition on

- polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of in-service passenger cars. *Atmos Environ.* 41, 150-160.
- Lin Y.C., Lee W.J. y Hou H.C. (2006). PAH emissions and energy efficiency of palm biodiesel blends fueled on diesel generator. *Atmospheric Environment.* 40, 3930-3940.
- Lin Y.C., Wu T.Y., Ou-Yang W.C. y Chen C.B. (2009). Reducing emissions of carbonyl compounds and regulated harmful matters from a heavy-duty diesel engine fuelled with paraffinic/biodiesel blends at one low load steady-state condition. *Atmos Environ.* 43, 2642-2647.
- Lloyd A.C. y Cackette T.A. (2001). Diesel engines: Environmental impact and control. *Journal of the Air Waste & Management Association.* 51, 809-847.
- Mainwaring S.J. y Stirling D.M. (1981). A study of the size distribution and concentrations of polynuclear hydrocarbons in Melbourne air. In: Webb, K.A., Smith, A.J. (Eds.), *Proceedings of the 7th International Clean Air Conference, Adelaide, Australia.* Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 605-622.
- Manahan S.E. (1994). *Environmental chemistry*, 6a. Ed. Lewis Publisher, Nueva York.
- Mandalakis M., Tsapakis M., Tsoga A. y Stephanou E.G. (2002). Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmos Environ.* 36, 4023-4035.
- Manoli E., Kouras A., y Samara C. (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere.*, 56, 867-878.
- Maricq M.M. (2007). Review Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Aerosol Science.* 38, 1079-1118.
- Marino F., Cecinato A. y Siskos P.A. (2000). Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere.* 40, 533-537.
- Marr L.C., Dzepina K., Jimenez J.L., Reisen F., Bethel H.L., Gaffney J.S., Marley N.A., Molina L.T. y Molina M.J. (2006). Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmos. Chem Phys.* 6, 1733-1745.
- Marr L.C., Grogan L.A., Wöhrnschimmel H., Molina L.T. y Molina M.J. (2004). Vehicle traffic as a source of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in the Mexico City Metropolitan Area. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2584-2592.
- Marr L.C., Kirchstetter T.W., Harley R.A., Miguel A.H., Hering S.V. y Hammond S.K. (1999). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions. *Environmental Science and Technology.* 33, 3091-3099.
- Martí P.A. (1996). *Inyección electrónica en motores diesel.* España. Barcelona. ISBN: 842671076X.
- Martin G.B y Berkau E.E. (1971). An Investigation of the Conversion of Various Fuel Nitrogen Compounds to Nitrogen Oxides in Oil Combustion. 70th National American Institute of Chemical Engineers Meeting, Atlantic City, N.J.
- Mastandrea C., Chichizola C., Ludueña B., Sánchez H., Álvarez. y Gutiérrez A. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores. *Acta Bioquím Clín Latinoam*, 39, 27-36.
- Mastral A., Callén M., Murillo R. y García T. (1998). Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables in fluidized bed. 2. Air excess percentage. *Fuel.* 77, 1513-1516.
- McNAir H. y Millar J. (1997). *Basic Gas Chromatography.* Ed. Wiley and Sons, 153-172.
- Meija J. y Mester Z. (2008). Paradigms in isotope dilution mass spectrometry for elemental speciation analysis. *Analytica Chimica Acta.* 607, 115-125.
- Miguel A.H., Kirchstetter T.W., Harley R.B., Hering R.A. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology.* 32, 450-455
- Molina L.T y Molina M.J. (2004). *Improving Air Quality in Megacities Mexico City Case Study.* Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA. Ann. N.Y. Acad. Sc. 1023, 142-158.
- Mugica V., Hernández S. y Torres M. (2010). Seasonal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Exposure Levels in Mexico City. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 60, 548-555.
- Murugesan A., Umarani C., Subramanian R. y Nedunchezian N. (2009). Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 13, 653-662.
- Nabi N., Akhter S. y Shahadat M.Z. (2006). Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends. *Bioresource Technology.* 97, 372-378.
- Neilson A.H., Ed. (1998). *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Anthropogenic compounds: PAHs and Related Compounds, Part I, Chemistry,* Berlin, Springer-Verlag.
- Nelson P.F., Tibbett A.R., Day S.J. (2008). Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. *Atmospheric Environment.* 42, 5291-5303.
- Nielsen, T. (1984). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environ Sci. Technol.*, 18, 157-163.
- Nielsen, T. (1988). The decay of benzo[a]pyrene and ciclopenteno[cd]pyrene in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 22, 2249-2254.
- NOM-044-SEMARNAT-2006. Diario Oficial de la Federación. Que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales, hidrocarburos no metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas y opacidad de humo provenientes de escape de motores nuevos que usan diesel como combustible y que se utilizan para la

- propulsión de vehículos automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos, así como para unidades nuevas con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kilogramos equipadas con este tipo de motores.
- Oda J., Nomura S., Yasuhara A. y Shibamoto T. (2001). Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment*. 35, 4819-4827.
- Oner C. y Altun S. (2009). Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. *Applied Energy*. 86, 2114-2120.
- Pandey, P.K., Patel, K.S., and Lenicek, J. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India? — study of an urban-industrial location in India. *Environ. Monitor. Assess.*, 59, 287-319.
- Paputa-Peck M.C., Marano R.S., Schuetzle D., Riley T.L., Hampton C.V., Prater T.J., Skewes L.M., Jensen T.E., Ruehle P.H., Bosch L.C. y Duncan W.P. (1983). Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. *Anal. Chem.* 55, 1946-1954.
- Park, S.S., Kim, Y.J., and Kang, C.H. (2002). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.*, 36, 2917-2924.
- Payri F., Macián V., Arrègle J., Tormos B. y Martínez J.L. (2005). Heavy-Duty Diesel Engine Performance and Emission Measurements for Biodiesel (from Cooking Oil) Blends Used in the ECOBUS Project. SAE paper 2005-01-2205.
- Pedersen P., Ingwersen J., Nielsen T. y Larsen E. (1980). Effects of fuel, lubricant, and engine operating parameters on the emission of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*. 14, 71-79.
- Perrone M.G., Bo L., Ferrero L., Sangiorgi G., De Gennaro G., Udisti R. (2012). Sources for high PM_{2.5} concentration in Milan, North Italy. Molecular marker data and CMB modeling. *Sci. Total Environ.* 414, 343-355.
- Perrone M.G., Carbone C., Faedo D., Ferrero L., Maggioni A., Sangiorgi G. y Bolzacchini E. (2014). Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. *Atmos. Environ.* 82, 391-400.
- Pitts J., Cawenbergh K., Grossjean D., Schmid J., Fitz D., Belser W., Knudson G. y Hynds P. (1978). Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*. 202, 515-519.
- Pitts J.N. (1987). Nitration of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in simulated and ambient urban atmospheres: a source of mutagenic nitroarenes. *Atmos. Environ.* 21, 2531-2547
- Pope III C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K. y Thurston G.D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*, 287, 1132-1141.
- Quinn T.J. (1997). Primary methods of measurement and primary standards. *Metrologia* 34, 61. doi:10.1088/0026-1394/34/1/9.
- Ravindra K., Bencs L., Wauters E., de Hoog J., Deutsch F., Roekens E., Bleux N., Bergmans P. y Van Grieken R. (2006a). Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*. 40, 771-785.
- Ravindra K., Mittal A.K. y Van Grieken R. (2001). Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Reviews on Environmental Health*. 16, 169-189.
- Ravindra K., Wauters E. y Van Grieken R. (2007). Spatial and temporal variations in particulate polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels over Menen (Belgium) and their relation with air mass trajectories. In: Borrego, C., et al. (Eds.), *Air Pollution Modeling and its Application XVIII Developments in Environmental Sciences Series*, vol. 6. Elsevier, Amsterdam, pp. 838–841.
- Ravindra K., Wauters E. y Van Grieken R. (2008). Variation in particulate PAHs levels and their relation with the trans-boundary movement of the air masses. *Science of the Total Environment*. 396, 100-110.
- Ravindra K., Wauters E., Taygi S.K., Mor S. y Van Grieken R. (2006b). Assessment of air quality after the implementation of CNG as fuel in public transport in Delhi, India. *Environmental Monitoring and Assessment*. 115, 405-417.
- Richter H. y Howard J.B. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot (a review of chemical reaction pathways). *Progress in Energy and Combustion Science*. 26, 565-608
- Robinson A.L., Donahue N.M. y Rogge W.F. (2006a). Photo-chemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context. *Journal of Geophysical Research*. 111, D03302.
- Robinson A.L., Subramanian R., Donahue N.M., Bernardo-Bricker A. y Rogge W.F. (2006b). Source apportionment of molecular markers and organic aerosols 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization. *Environmental Science and Technology*. 40, 7813–7820.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R. y Simoneit B.R.T. (1993b). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*. 27, 636-651.
- Rogge W.F., Mazurek M.A., Hildemann L.M. y Cass G.R. (1993a). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*. 27, 1309-1330.
- Ross D.S., Hum G.P. y Schmitt R.J. (1987). Diesel exhaust and pyrene nitration. *Environmental Science and Technology*. 21, 1130-1131.
- Sadiktsis I., Koegler J.H., Benham T., Bergvall C. y Westerholm R. (2014). Particulate associated polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from a portable power generator fueled with three different fuels – A comparison

- between petroleum diesel and two biodiesels. *Fuel*. 115, 573-580.
- Saldarriaga H., Villalobos R., Solano G., Amador O., Gaspariano R., Palma R. y Munive Z. (2008). Aliphatic, polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated- polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ in southwestern Mexico City. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 28, 578-597.
- Santos-Medina G.L. (2012). Estandarización de un nuevo método de extracción a microescala empleando una celda asistida por ultrasonido para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en partículas emitidas por la combustión de diesel y biodiesel. Tesis. Facultad de química. UNAM.
- Saxena P. y Hildemann L.M. (1996). Water-Soluble Organics in Atmospheric Particles: A Critical Review of the Literature and Application of Thermodynamics to Identify Candidate Compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 24, 57-109.
- Schuetzle D. y Pérez J.M. (1983). Factors Influencing the Emissions of Nitrated-Polynuclear Aromatic Hydrocarbons(Nitro-PAH) from Diesel Engines. *Journal of the Air Pollution Control Association*. 33, 751-755.
- Seinfeld J.H. y Pandis S. N. (2006). Atmospheric Chemistry and Physics. Second ed. Wiley, New York.
- Selvam D.J.P. y Vadivel K. (2013) An experimental investigation on performance, emission, and combustion characteristics of a diesel engine fueled with methyl esters of waste pork lard and diesel blends. *International Journal of Green Energy*. 10, 908-923.
- SENER (2008). Diagnóstico de PEMEX. Secretaría de Energía.
- SENER (2013). Estrategia Nacional de Energía 2013-2027.
- Serin H. y Akar N.Y. (2014). The performance and emissions of a diesel engine fueled with tea seed (*Camellia sinensis*) oil biodiesel-diesel fuel blends. *International Journal of Green Energy*. 11, 292-301.
- Sicre M.A., Marty J.C. y Saliot A. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmos. Environ*. 21, 2247-2259.
- SIE (2008). Sistema de Información Energética. <http://sie.energia.gob.mx/sie/>
- Singh D.P., Gadi R. y Mandal T.K. (2010). Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere: An Indian Perspective. *Human and Ecological Risk Assessment*. 16, 1145-1168.
- Smith D. y Harrison R. (1998). Atmospheric particles (R.M. Harrison y R. Van Grieken (Eds.), Wiley & Sons. 253.
- Stellman J.M y McCan M. (1998). Hidrocarburos poliaromáticos. En: Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. 3ª edición. Madrid: Organización Internacional del Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales – Subdirección General de Publicaciones. p. 310-319.
- Stenberg U., Alsberg T., Blomberg L. y Wannman T. (1979). Gas chromatographic separation of high-molecular polynuclear aromatic hydrocarbons in samples from different sources, using temperature stable glass capillary columns. In: Jones, P.W., Leber, P. (Eds.), Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, 3rd International Symposium. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 313-326.
- Tavares M. Jr., Jurandir P.P., Souza A.L., Scarmínio S.I., y Solci M.A. (2004). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. *Atmos. Environ*. 38, 5039-5044.
- Thornhill D.A., de Foy B., Herndon S.C., Onasch T.B., Wood E.C., Zavala M., Molina L.T., Gaffney J.S., Marley N.A. y Marr L.C. (2008). Spatial and temporal variability of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys*. 8, 3093-3105.
- Turrio-Baldassarri L., Battistelli C.L., Conti L., Crebelli R., De Berardis B., Iamiceli A.L., Gambino M. y Iannaccone S. (2004). Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. *Science of the Total Environment*. 327, 147-162.
- UE, 1996, 2004 Directiva 2004/107/CE del parlamento de la Unión Europea
- Valle-Hernández B.L., Amador-Muñoz O., Jazcilevich-Diamant A., Hernández-López A.E., Villalobos-Pietrini R. and González-Oropeza R. (2013). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter Emitted by the Combustion of Diesel and Biodiesel. *Combustion Science and Technology*. 185, 420-434.
- Valle-Hernández B.L., Mugica-Álvarez V., Salinas-Talavera E., Amador-Muñoz O., Murillo-Tovar M.A., Villalobos-Pietrini R. y De Vizcaya-Ruiz A. (2010). Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Northern Mexico City. *Science of the Total Environment*. 408, 5429-5438.
- Vallero Daniel A. (2008). Fundamentals of Air Pollution. Fourth Edition. California, USA. p. 59-65.
- Velasco E., Siegmann P. y Siegmann H.C. (2004). Exploratory study of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in different environments of Mexico City. *Atmos. Environ*. 38, 4957-4968.
- Villalobos-Pietrini R., Amador-Muñoz O., Flores-Márquez A., Guzmán-Rincón J., Munive-Colín Z., Hernández-Mena L., Murillo-Tovar M., Gómez-Arroyo S. y Waliszewski S. (2008). Materia Orgánica Extraída de las aeropartículas de la Ciudad de México y sus efectos genotóxicos. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*. 11, 105-109.
- Villalobos-Pietrini R., Hernández Mena L., Amador-Muñoz O., Munive-Colín Z., Bravo-Cabrera J. L. Gómez Arrollo S., Frías-Villegas A., Waliszewski S., Ramírez Pulido J. y Ortíz Muñoz R. (2007). Biodirected mutagenic chemical assay of PM₁₀ extractable organic matter in southwest Mexico City. *Mutat. Res*. 634, 192-204.
- Von-Tungeln L.S., Xia Q., Bucci T., Heflich R.H. y Fu P.P. (1999). Tumorigenicity and liver tumor ras- protooncogene mutations in CD-1 mice treated neonatally with 1- and 3-nitrobenzo[a]pyrene and their *trans*-7,8-dihydrodiol and aminobenzo[a]pyrene metabolites. *Cancer Lett*. 137, 137-143.

- Wang W.G., Lyons D.W., Clark N.N., Gautam M. y Norton P.M. (2000). Emissions from nine heavy trucks fuelled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environmental Science and Technology*. 34, 933-939.
- Wang Y.D., Shemmeri T., Eames P., McMullan J., Hewitt N. y Huang Y. (2006). An experimental investigation of the performance and gaseous exhaust emission of a diesel engine using blends of a vegetable oil. *Appl Therm Eng*. 26, 1684-1691.
- Watanabe M. y Noma Y. (2009). Influence of Combustion Temperature on Formation of Nitro-PAHs and Decomposition and Removal Behaviors in Pilot-Scale Waste Incinerator. *Environ. Sci. Technol*. 43, 2512-2518.
- Weiss M.A., Heywood J.B., Drake E., Schafer A. y Au Yeung F. (2000). On the road in 2020:A life-cycle analysis of new automobile technologies. Energy Laboratory Report #MIT EL-00-003, Massachusetts Institute of Technology.
- Westerholm R. Almén J. Li H. (1991). Chemical and biological characterization of particulate, semivolatile-, and gas-phase-associated compounds in diluted heavy-duty diesel exhausts: a comparison of three different semivolatile-phase samplers. *Environ. Sci. Technol*. 25, 332-338.
- Westerholm R., Alsberg T., Frommelin A., Strandell M., Rannug U., Winquist L., Grigoriadis V. y Egeback K.E. (1988). Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile. *Environmental Science and Technology*. 22, 925-930.
- WHO (World Health Organization) (1998). Environmental Health Criteria 202: Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. IPCS, International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva.
- Wiersum U.E. (1996). The formation of polycyclic aromatics, fullerenes and soot in combustion. The mechanism and the environmental connection. *Polycycl. Arom. Comp*. 11, 291-300
- Willard H., Merritt Jr., Lynne L., Dean J.A. y Settle F. (1991). Métodos Instrumentales de Análisis. Grupo Editorial Iberoamericana.
- Wingfors H., Sjodin A., Halgund P. y Brorstrom-Lunden E. (2001). Characterization and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment*. 35, 6361-6369.
- Wnorowski A., Tardif M., Harnish D., Poole G. y Chiu C. H. (2006). Correction of analytical results for recovery: determination of PAHs in ambient air, soil, and Diesel emission control samples by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 26, 313-329.
- Wolska L., Gdaniec-Pietryka M., Konieczka Pir. y Namiésnik J. (2009). Problems of PAH quantification by GC-MS method using isotope-labelled standards. *Talanta*. 78, 730-735.
- Yang H.H., Chien S.M., Lo M.Y., Lan J.C.W., Lu W.C. y Ku Y.Y. (2007). Effects of biodiesel on emissions of regulated air pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons under engine durability testing. *Atmos. Environ*. 41, 7232-7240.
- Zervas E. y Dorlhène P. (2006). Comparison of exhaust particle number measured by EEPS, CPC, and ELPI. *Aerosol Sci. Technol*. 40, 977-84.
- Zheng M., Mulenga M.M., Reader G.T., Wang M., Ting D.S.K. y Tjong J. (2008). Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion. *Fuel*. 87, 714-722.
- Zhou L. y Atkinson S. (2003). Characterising vehicle emissions from the burning of biodiesel made from vegetable oil. *Environ Technol*. 24, 1253-1260.
- Zielinska B. y Samy S. (2006). Analysis of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 883.

ANEXO A. Verificación de la balanza Sartorius modelo BA210S con masas certificadas-(OHAUS).

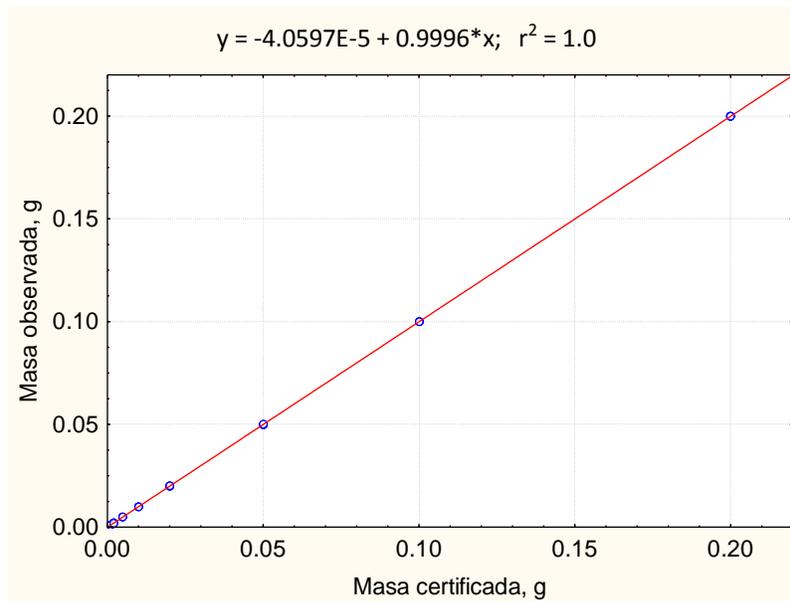


Figura A1. Verificación de la balanza con masas de 1, 2, 5, 10, 50, 100 y 200 mg.

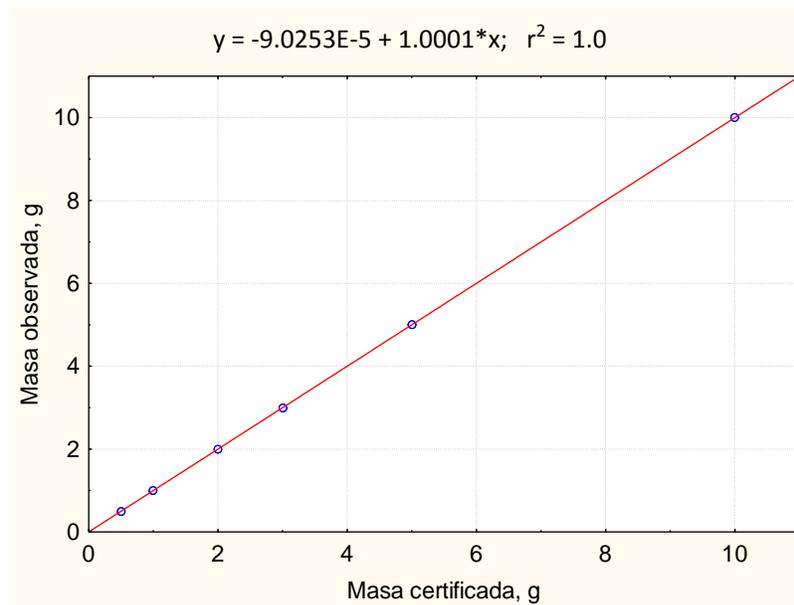


Figura A2. Verificación de la balanza con masas de 0.5, 1, 2, 3, 5 y 10 g.

ANEXO B. Determinación de la variación de la masa de partículas con y sin estabilizar los filtros después del muestreo.

La determinación de la masa de las partículas (análisis gravimétrico) requiere la estabilización de los filtros antes y después de la colecta de las partículas. Para ello es necesario tener la humedad relativa < 35 % y la temperatura entre 20 °C y 25 °C. Con este procedimiento se minimiza el agua contenida en las partículas pero al mismo tiempo se pierden compuestos orgánicos semivolátiles como el fenantreno y HAPs de menor peso molecular. Para observar si la masa de las partículas variaba al estabilizar o no los filtros, se seleccionaron 4 de diesel y 4 de biodiesel. Después de coleccionar las partículas, los filtros se transportaron (a - 20 °C) al laboratorio, donde inmediatamente se pesaron, después se estabilizaron por 24 h (a 24 °C y 23 % de humedad) y se pesaron nuevamente. Se determinó su masa y se calcularon las diferencias entre ambas masas, expresada en valores absolutos y relativos (**Tabla B1**).

Tabla B1. Masa de las partículas antes y después de su estabilización. Diferencia absoluta y relativa (%)

	rpm	t [min]	Partículas [mg]		Diferencia	
			Después del muestreo	Después de estabilización	Absoluta	Relativa %
Diesel	900	5	4.6	4.3	0.3	6.5
	1100	5	2.2	2.1	0.1	4.5
	1400	5	2.2	2.2	0.0	0.0
	1700	5	2.2	2.3	0.1	-4.5
B10	800	5	2.6	2.7	0.1	-3.8
	600	5	1.6	1.5	0.1	6.3
	1400	5	1.6	1.5	0.1	6.3
	600	5	2.0	2.0	0.0	0.0

Las diferencias relativas de los filtros estabilizados y no estabilizados, para cada condición, fueron menores al 7 %. Los porcentajes negativos en la cuarta observación del diesel y en la primera del biodiesel, indican que el filtro ganó peso. Sin embargo, la variación no fue significativa ($p > 0.05$).

ANEXO C. Comparación de tres técnicas de extracción

Los procedimientos analíticos tradicionales usados para la identificación y la cuantificación de HAPs y nitro-HAPs en partículas suspendidas en la atmósfera requieren principalmente de extracción con disolventes, seguida de evaporación, procesos de purificación y posteriormente el análisis utilizando la cromatografía, generalmente de líquidos o de gases, siendo esta última la más empleada con detector de ionización de flama (CG-DIF) o acoplada a espectrometría de masas (GC-EM).

Entre las técnicas más empleadas para la extracción de compuestos orgánicos presentes en partículas atmosféricas, como es el caso de los HAPs y sus nitro-derivados, se encuentran la extracción por Soxhlet y la asistida por ultrasonido. En este estudio, se compararon tres técnicas de extracción: 1) extracción asistida por ultrasonido, EAU (técnica de referencia en el laboratorio) (Valle-Hernández *et al.* 2010), 2) celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujo, acoplada a un sistema de filtración (CEMAUF-R/SR) (implementada en el laboratorio y en proceso de patente) y 3) desorción térmica (TDA). Para evaluar la técnica con mejor calidad analítica (eficiencia, rapidez, manipulación de la muestra y cantidad de disolventes) para la extracción de las muestras, se emplearon cuatro muestras de diesel y cuatro de biodiesel al 10 % (B10) obtenidas en un muestreo preliminar realizado de marzo a abril de 2011 en el Laboratorio de Emisiones de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. En la **tabla C1** se observan las muestras empleadas para este análisis, así como la masa de partículas a diferentes rpm.

Tabla C1. Muestreo preliminar. Masa de partículas a diferentes rpm con 10 min de muestreo

	Muestra	Filtro	rpm	Partículas [mg]
Diesel	1	L9	800	19.7
	2	L7	1200	15.1
	3	L5	1500	17.3
	4	L3	2000	24.5
B10	1	FT1	800	20.9
	2	M3	1200	14.9
	3	FT9	1600	23.0
	4	FT11	1800	22.2

Se utilizó $\frac{1}{4}$ de cada filtro con partículas emitidas por la combustión de diesel y de biodiesel para los métodos de EAU y CEMAUF-R/SR. Para el análisis por desorción térmica se emplearon 1/32 y 1/16 de los filtros muestreados de diesel y biodiesel, respectivamente.

Extracción asistida por ultrasonido (EAU)

La extracción asistida por ultrasonido (EAU) se llevó a cabo mediante un equipo de ultrasonido (Auto Science, A55150B). Un cuarto de cada filtro se colocó en matraces Erlenmeyer esmerilados de 125 mL con 15 mL de cloruro de metileno (grado HPLC) por 2 periodos de extracción de 30 min a 60 °C. Los extractos se colocaron en matraces bola y se redujeron mediante un rotaevaporador (BÜCHI, *Rotavapor* R-124), hasta 1 mL a temperatura, presión y revoluciones por segundo controladas (30 °C, 5 in Hg y 120 rpm, respectivamente). Los concentrados se filtraron mediante acrodiscos (MILLEX-NH, NYLON, de 13 mm de

diámetro y 0.22 μm de tamaño de poro), se les adicionó el estándar interno correspondiente y se aforaron a 1 mL (**figura C1**). Más detalles del procedimiento de extracción se encuentran en Valle-Hernández *et al.* (2010).



Figura C1. a) Extracción, b) Reducción y c) Filtración y aforo

Celda de extracción a microescala asistida por ultrasonido (CEMAUF-R/SR)

La CEMAUF-R/SR consta de una válvula con un acrodisco en el fondo para filtrar y coleccionar el extracto. Se introduce en una chaqueta de vidrio que sirve para coleccionar la muestra en caso de que se derrame durante el procedimiento. La extracción se realizó con un equipo de ultrasonido (WiseClean, WUC-D06H). Cada $\frac{1}{4}$ de filtro se introdujo en las celdas y se le adicionó 5 mL de cloruro de metileno (grado HPLC). La extracción se realizó a 60 $^{\circ}\text{C}$ por dos periodos de 5 min. Los extractos se redujeron aplicando un flujo suave de N_2 (grado cromatográfico), por último se les adicionó el estándar interno correspondiente y se aforaron a 1 mL (**figura C2**). La validación del método analítico empleando esta técnica se llevó a cabo por Santos-Medina (2012).

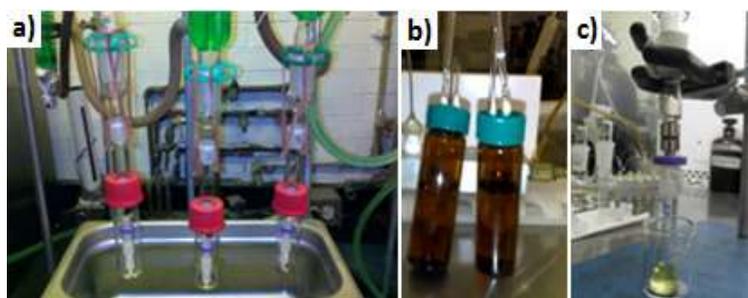


Figura C2. a) Extracción CEMAUF-R/SR, b) Reducción con N_2 y c) Aforo

Desorción térmica (TDA)

La desorción térmica (TDA), puede extraer compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles de una matriz mediante el aumento de temperatura y flujo del gas inerte. Los analitos térmicamente desorbidos se enfocan en una trampa que posterior a una segunda desorción se transfieren con el gas acarreador al sistema analítico en un volumen reducido. Se analizó 1/32 de filtro para las muestras de diesel debido a que con 1/16 se saturó la trampa criogénica. Para las muestras de biodiesel (B10) se empleó 1/16 del filtro,

debido a que no contienen tantas interferencias como en el caso de diesel. Los filtros se colocaron en el tubo de desorción y se le adicionaron 15 μL de la disolución de estándar interno, se colocaron en el TDA (Markes International. UNITY 2) y se analizaron. Como se mencionó, el análisis consiste en dos desorciones, la primera extrae los analitos del filtro y los lleva a la trampa, y la segunda los extrae de la trampa y los inyecta al cromatógrafo. Las condiciones de la desorción primaria y secundaria se presentan en la **tabla C2**. Cada muestra se analizó por duplicado, previo blanco y después de cada inyección se realizó un “heat trap” (trampa de calor) que consiste en calentar la trampa a 350°C por 20 minutos y con flujo de 47 mL min^{-1} de helio para evitar cualquier contaminación cruzada. Este método fue validado por Hernández-López (2012).

Tabla C2. Condiciones de desorción

	Desorción primaria	Desorción secundaria
Temperatura de desorción, °C	300	350
Tiempo de desorción, min	10	10
Temperatura de la trampa, °C	0	
Flujo de división, mL min^{-1}	49.8	49.8
Flujo de la trampa, mL min^{-1}	55	2.4
Split	Cerrado. Toda la muestra entra a la trampa	4.5 % de la muestra llega al detector

Algunas ventajas en el empleo de la técnica por desorción térmica son: no requieren grandes cantidades de muestra, se evita el uso de disolventes, se minimiza la generación de residuos, se disminuyen los tiempos de análisis y puede obtenerse una buena selectividad al usarse distintos tipos de sorbentes; sin embargo es una técnica destructiva.

Se emplearon las mismas condiciones cromatográficas para las tres técnicas de extracción, con excepción de la temperatura inicial, que empezó en 80 °C, para la técnica por TDA, con un tiempo de corrida de 46.2 min.

Determinación de los porcentajes de recobro con cada método

Se determinaron los porcentajes de recuperación (% REC) para cada HAP con las técnicas de EAU y CEMAUF-R/-SR (tabla C3), para determinar la eficiencia de extracción del análisis. Para el caso de la técnica por EAU, los porcentajes fueron aplicados a la masa de HAPs obtenida por CG-EM para corregir la pérdida durante la extracción. En la tabla C3 se observa que, en general, la técnica de extracción mediante CEMAUF-R/SR presentó mayores porcentajes de recobro que la técnica de EAU para la mayoría de los HAPs analizados, probablemente debido a la disminución en la manipulación de la muestra y al volumen a reducir. La cuantificación de los HAPs con la técnica por CEMAUF-R/SR se llevó a cabo con la curva de calibración del método.

Para la técnica por TDA sólo se pudo obtener la eficiencia de extracción de tres HAPs (fenantreno, fluoranteno y pireno) presentes en la muestra, debido a que estos eran los únicos HAPs presentes en el estándar de referencia SRM2975 (polvo diesel) de la NIST (tabla C4). Para los HAPs obtenidos mediante esta técnica no fue necesario corregir su masa, debido a que estos fueron cuantificados con la curva de calibración del método.

Tabla C3. Porcentajes de recuperación para las técnicas de EAU y CEMAUF-R/SR

#	Técnica de extracción	EAU		CEMAUF-R/SR	
		Diesel	B10	Prom.	Prom.
1	Naftaleno	72.3	64.8	68.5	78.1
2	Acenaftileno	60.7	77.7	69.2	89.1
3	Acenafteno				86.1
4	Fluoreno	76.7	81.7	79.2	84.9
5	Fenantreno	85.8	83.9	84.8	103.2
6	Antraceno	73.5	61.4	67.5	75.2
7	1-Metilantraceno	72.8		72.8	73.8
8	2- Metilantraceno		103.3	103.3	
9	9- Metilantraceno	92.9	110.5	101.7	
10	4,5-Metilenfenantreno	84.3	78.6	81.5	75.2
11	3,6-Dimetilfenantreno	69.9	81.7	75.8	90.0
12	Fluoranteno	85.9	95.1	90.5	84.7
13	Pireno	83.9	88.3	86.1	87.7
14	Tripticeno	73.1	91.4	82.3	88.3
15	Benzo[a]fluoreno	93.0	85.9	89.4	94.0
16	Benzo[a]antraceno	86.0	93.9	90.0	97.4
17	Trifenileno+Criseno	86.0	93.5	89.7	83.8
18	Benzo[b]fluoranteno	84.8	83.9	84.4	100.6
19	7,12-Dimetilbenzo[<i>a</i>]Antraceno	83.5		83.5	
20	Benzo[k]fluoranteno	85.2	90.6	87.9	81.3
21	Benzo[e]pireno	76.1	82.6	79.3	90.4
22	Benzo[a]pireno	80.9	93.1	87.0	92.8
23	Perileno	75.4	86.6	81.0	87.5
24	Dibenzo[<i>a,c</i>]antraceno	87.2	95.8	91.5	100.2
25	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	86.5	94.2	90.3	94.8
26	Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	71.4	88.1	79.7	93.2
27	Benzo[<i>ghi</i>]perileno	83.0	85.2	84.1	87.4
	Max			103.3	103.2
	Min			67.5	73.8

Tabla C4. Porcentajes de recuperación de la eficiencia promedio por TDA

	HAPs	SRM2975
1	Fenantreno	95
2	Fluoranteno	96
3	Pireno	122

Cuantificación y comparación de los HAPs con las tres técnicas de análisis.

La concentración de los HAPs presentes en la muestra se determinó en μg de HAP/g de partícula emitida. En las **tablas C5** y **C6** se presentan las concentraciones de HAPs en diesel y B10, respectivamente, obtenidas con las tres técnicas empleadas. En la **figura C3** se comparan los HAPs reportados con las tres técnicas de extracción. Se observó una concentración similar de HAPs al emplear ambas técnicas de extracción por ultrasonido, y más concentración al emplear TDA, probablemente por el mayor número de interferencias extraídas por el TDA que coeluyeron con los HAPs. Se decidió emplear la técnica por CEMAUF-R/SR para el tratamiento de las muestras finales, debido a que es una técnica que emplea poco volumen de disolvente, poco tiempo de extracción y poca manipulación de la muestra. La técnica por TDA se descartó, debido a que es menos selectiva y no se detectaron todos los HAPs presentes en la muestra.

Tabla C5. Comparación de las concentraciones de HAPs en partículas ($\mu\text{g g}^{-1}$) emitidas por la combustión de diesel entre las tres técnicas de extracción

DIESEL # HAPs [$\mu\text{g/g part}$]	800 rpm (L9)			1200 rpm (L7)			1500 rpm (L5)		2000 rpm (L3)	
	EAU	CEMAU	TDA	EAU	CEMAU	TDA	EAU	CEMAU	EAU	CEMAU
1) Naftaleno	5	12		8	12		9	10	7	7
2) Acenaftileno	20	8		5	5		9	3	6	2
3) Acenafteno	0	109		41	83		31	57	13	26
4) Fluoreno	27	39		19	26		22	21	8	16
5) Fenantreno	233	254	248	180	229	95	211	203	127	133
6) 4,5-Metilenfenantreno	0	56		31	63		47	59	21	43
7) 3,6-Dimetilfenantreno	45	44	86	48	60	100	53	65	36	47
8) Antraceno	85	46		49	43		48	33	27	22
9) 2-Metilantraceno	175	15		70	16		11	13	56	10
10) 1-Metilantraceno	92	156		148	220		148	179	96	135
11) Fluoranteno	50	77	97	78	112	92	83	133	95	117
12) Pireno	157	137	167	179	216	166	184	252	208	222
13) Benzo[a]fluoreno	6	4		6	6	3	5	7	6	7
14) Benzo[a]antraceno	7	6		8	8		8	12	17	15
15) Trifenileno+Criseno	7	9	3	11	14		13	20	24	29
16) Benzo[b]fluoranteno	4	3		5	6		5	8	20	16
17) Benzo[k]fluoranteno	4	5		7	9		7	13	24	25
18) Benzo[e]pireno	5	3		6	6		6	8	22	15
19) Benzo[a]pireno	2	2		3	3		2	3	3	4
20) Dibenzo[ac]antraceno	0	1		1	1		1	1	1	1
21) Indeno[1,2,3-cd]pireno	2	2		3	5		5	8	17	15
22) Benzo[ghi]perileno	3	3		6	8		8	14	30	26

Tabla C6. Comparación de las concentraciones de HAPs en partículas ($\mu\text{g g}^{-1}$) emitidas por la combustión de biodiesel (B10) entre las tres técnicas de extracción

B10 # HAPs [$\mu\text{g/g part}$]	800 rpm (FT01)			1200 rpm (M3)			1600 rpm (FT09)		1800 rpm (FT11)	
	EAU	CEMAU	TDA	EAU	CEMAU	TDA	EAU	CEMAU	EAU	CEMAU
1) Naftaleno	19	10		15	15		8	6	7	7
2) Acenaftileno	15	7	11	14	10	19	7	4	4	2
3) Fluoreno	39	35	64	28	81	83	24	29	24	18
4) Fenantreno	237	185	266	224	291	272	196	207	181	141
5) 3,6-Dimetilfenantreno	30	31	30	30	38	28	41	53	45	41
6) Antraceno	54	42	66	50	52	51	41	39	36	27
7) 1-Metilantraceno	109	147		82	205		170	259	219	229
8) Fluoranteno	29	27	51	29	26		28	32	29	27
9) Pireno	74	60	105	88	61	73	90	90	86	78
10) Benzo[a]fluoreno	3	2	12	3	2	4	3	3	3	3
11) Benzo[a]antraceno	4	3	5	3	2		3	3	3	3
12) Trifenileno+Criseno	5	4	6	3	3		4	5	5	6
13) Benzo[b]fluoranteno	2	1		2	1		2	1	2	2
14) Benzo[e]pireno	2	1		3	1		2	1	2	2
15) Benzo[a]pireno	1	1		1	1		1	1	1	1
16) Indeno[1,2,3-cd]pireno	1	1		1	1		1	1	1	1
17) Benzo[ghi]perileno	2	1		2	1		2	2	2	2

El análisis estadístico de Mann Whitney al comparar las medianas de los tres métodos (cuando hubo resultados con el TDA y entre EUA y CEMAUF-R/SR cuando TDA no mostró resultados) sugirió diferencias significativas ($p > 0.05$) entre la EUA y la CEMAUF-R/SR para acenaftileno, 4,5-metilenfenantreno, 1-

metilfenantreno y dibenzo[*a,c*]antraceno. Entre TDA y EAU para fluoreno y entre TDA y CEMAUF-R/SR para acenaftileno. Para 20 de los 24 analizados no hubo diferencias significativas como lo muestra la **figura 5**. Es decir, cualquiera de las dos o en su caso las tres técnicas pueden aplicarse para el análisis de HAPs con peso molecular < 228 g mol⁻¹, mientras que tanto la CEMAUF-R/SR como la EAU pueden usarse para la determinación de cualquier HAP. Este resultado sugiere que la CEMAUF-R/SR es la técnica preferida sobre las otras dos, ya que el tiempo de extracción es de sólo 10 min con 10 mL de disolvente, lo que la hace ambientalmente amigable. Esta tecnología desarrollada en el laboratorio está actualmente en proceso de patente (Amador-Muñoz *et al.* 2012a).

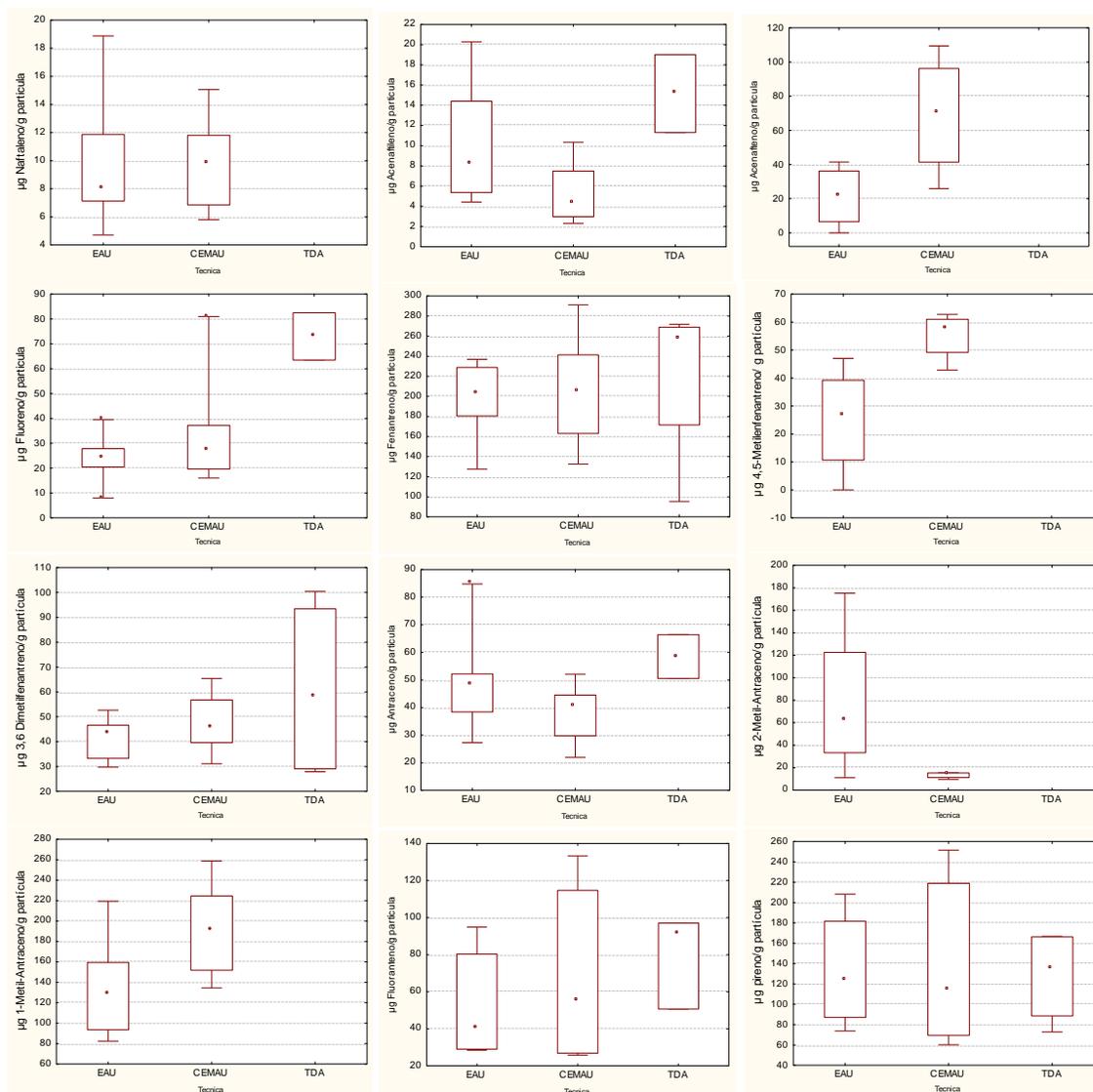


Figura C3. Comparación de las concentraciones de los HAPs en diesel y B10 entre tres técnicas de extracción. Cuadrados – medianas, cajas – 1^{er} y 3^{er} cuartiles, barras – percentiles 5 y 95 %.

Continuación...

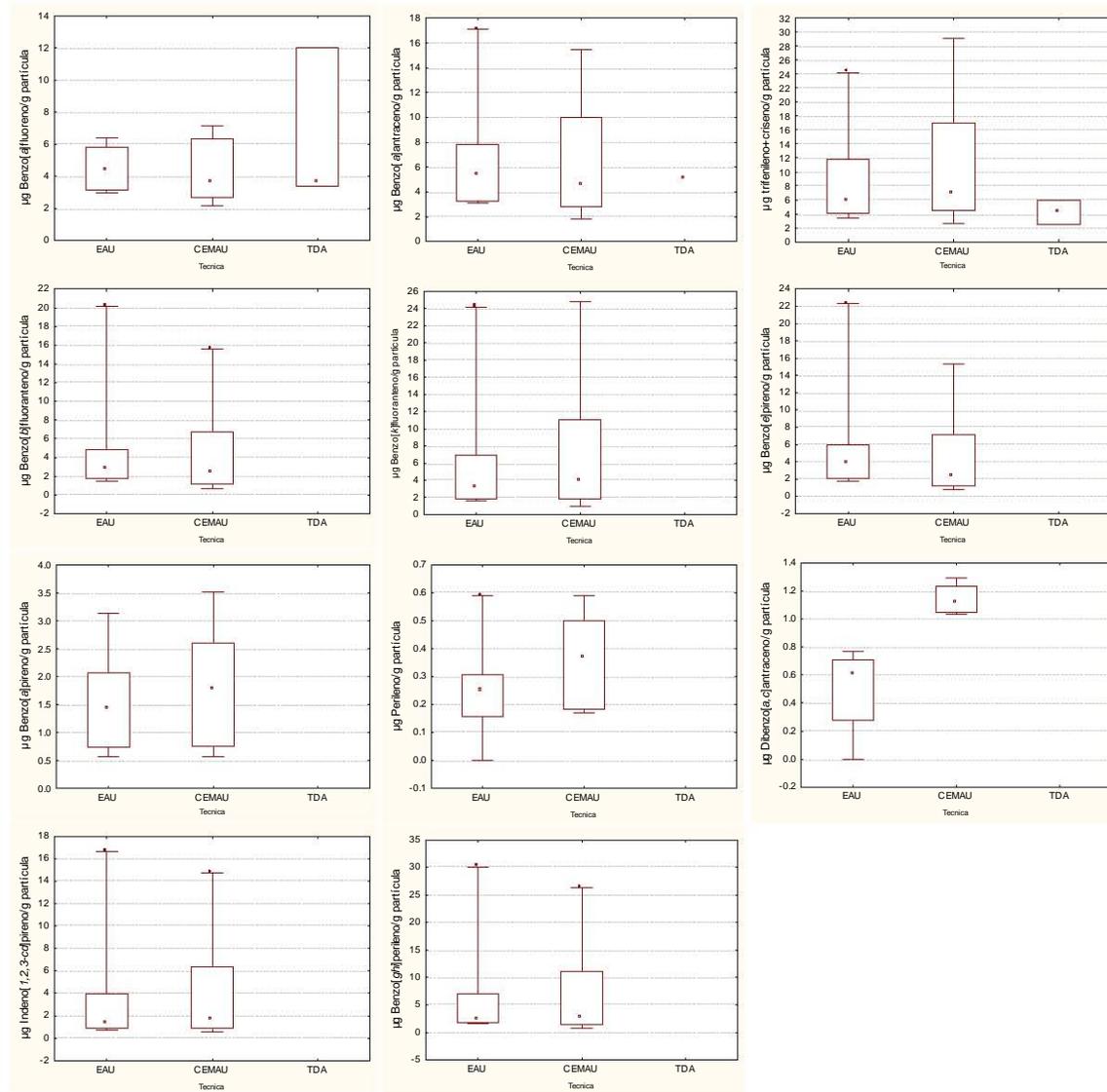


Figura C3. Comparación de las concentraciones de los HAPs en diesel y B10 entre tres técnicas de extracción. Cuadrados – medianas, cajas – 1^{er} y 3^{er} cuartiles, barras – percentiles 5 y 95 %.

ANEXO D. Análisis de correlaciones entre los HAPs y los nitro-HAPs por combustible.

Se realizó el análisis de correlación de Spearman para observar correlaciones existentes entre las emisiones de los nitro-HAPs con los HAPs. El análisis se realizó por tipo de combustible (**tablas D1 a D4**).

Tabla D1. Correlación entre los nitro-HAPs y HAPs (N=10) emitidos por la combustión de diesel

Variable	Marked correlations are significant at $p < .05$				
	1-NNaf	2-NNaf	3-NFen	L,8-DNNaf	1-NPir
Naf	0.18	0.08	0.42	0.55	0.49
Actil	0.93	0.88	0.88	0.90	0.76
Fno	0.73	0.87	0.65	0.93	0.49
Fen	0.82	0.83	0.73	0.83	0.53
Ant	0.78	0.83	0.66	0.83	0.45
2-MAnt	0.81	0.82	0.76	0.86	0.56
3,6-DMFen	0.84	0.80	0.79	0.83	0.58
Flt	0.77	0.77	0.75	0.81	0.50
Pir	0.68	0.72	0.73	0.90	0.60
BaF	0.84	0.80	0.79	0.83	0.58
BaA	0.66	0.55	0.88	0.93	0.87
Trif+Cris	0.61	0.48	0.87	0.90	0.89
BbF	0.73	0.68	0.90	0.93	0.93
BkF	0.77	0.68	0.95	0.93	0.96
BeP	0.60	0.57	0.82	0.93	0.88
BaP	0.32	0.35	0.49	0.64	0.55
Per	0.62	0.55	0.84	0.90	0.87
I123cdP	0.81	0.77	0.92	0.93	0.92
DBacA	0.31	0.25	0.64	0.69	0.71
DBahA	0.92	0.88	0.95	0.93	0.88
BghiP	0.72	0.67	0.88	0.88	0.92

Tabla D2. Correlación entre los nitro-HAPs y HAPs (N=9) emitidos por la combustión de B5

Variable	Marked correlations are significant at $p < .05$					
	1-NNaf	2-NNaf	9-NAnt	3-NFen	L,8-DNNaf	1-NPir
Naf	0.12	0.09	-0.43	0.30	0.43	0.17
Actil	0.88	1.00	0.94	0.57	0.71	0.53
Fno	0.83	0.89	0.83	0.65	0.79	0.57
Fen	0.86	0.89	0.89	0.40	0.82	0.33
Ant	0.76	0.66	0.66	0.30	0.79	0.23
2-MAnt	1.00	0.94	1.00	0.80	0.96	0.75
3,6-DMFen	0.95	0.94	0.94	0.60	0.89	0.53
Flt	0.98	0.94	0.94	0.67	0.96	0.58
Pir	0.64	0.66	0.54	0.63	0.75	0.52
BaF	0.98	1.00	1.00	0.82	0.96	0.82
BaA	0.57	0.77	0.43	0.78	0.57	0.75
Trif+Cris	0.69	0.77	0.66	0.88	0.75	0.85
BbF	0.38	0.60	0.09	0.63	0.43	0.60
BkF	0.38	0.60	0.09	0.68	0.43	0.67
BeP	0.38	0.60	0.09	0.63	0.43	0.60
BaP	0.12	0.09	-0.43	0.33	0.43	0.30
Per	0.79	0.94	0.77	0.93	0.75	0.92
I123cdP	0.14	0.14	-0.37	0.28	0.46	0.18
DBacA	0.57	0.77	0.43	0.78	0.57	0.75
DBahA	0.74	0.89	0.77	0.93	0.75	0.90
BghiP	0.14	0.14	-0.37	0.32	0.46	0.20

Tabla D3. Correlación entre los nitro-HAPs y HAPs (N=9) emitidos por la combustión de B10

Variable	Marked correlations are significant at $p < .05$					
	1-NNaf	2-NNaf	9-NAnt	3-NFen	L,8-DNNaf	1-NPir
Naf	0.43	0.43	0.29	0.85	0.89	0.75
Actil	0.83	0.83	0.71	0.65	0.86	0.25
Fno	1.00	1.00	0.89	0.58	0.89	0.20
Fen	1.00	1.00	0.96	0.45	0.82	0.05
Ant	1.00	1.00	1.00	0.38	0.71	0.00
2-MAnt	0.83	0.83	0.86	0.72	0.89	0.37
3,6-DMFen	0.94	0.94	0.93	0.53	0.82	0.18
Flt	0.83	0.83	0.71	0.62	0.82	0.35
Pir	0.66	0.66	0.61	0.75	0.89	0.58
BaF	0.83	0.83	0.71	0.82	0.89	0.53
BaA	0.43	0.43	0.36	0.92	0.96	0.90
Trif+Cris	0.43	0.43	0.36	0.92	0.96	0.90
BbF	0.14	0.14	0.14	0.88	0.89	0.95
BkF	0.14	0.14	0.14	0.88	0.89	0.95
BeP	0.14	0.14	0.14	0.85	0.89	0.92
BaP	0.14	0.14	0.04	0.82	0.86	0.88
Per	0.83	0.83	0.54	0.93	0.89	0.80
I123cdP	0.14	0.14	0.04	0.75	0.89	0.80
DBacA	0.66	0.66	0.43	0.90	0.96	0.83
DBahA	0.83	0.83	0.54	0.93	0.89	0.80
BghiP	0.14	0.14	0.04	0.68	0.89	0.75

Tabla D4. Correlación entre los nitro-HAPs y HAPs (N=10) emitidos por la combustión de B16.67

Variable	Marked correlations are significant at $p < .05$					
	1-NNaf	2-NNaf	9-NAnt	3-NFen	L,8-DNNaf	1-NPir
Naf	0.61	0.25	0.11	0.62	0.39	0.58
Actil	0.36	0.89	0.96	0.43	0.82	0.64
Fno	0.43	0.61	0.46	0.50	0.75	0.70
Fen	0.32	0.68	0.61	0.29	0.61	0.54
Ant	0.43	0.61	0.46	0.45	0.71	0.65
2-MAnt	0.32	0.86	0.93	0.52	0.86	0.66
3,6-DMFen	0.29	0.64	0.71	0.62	0.86	0.67
Flt	0.29	0.46	0.32	0.83	0.82	0.85
Pir	0.14	0.32	0.18	0.74	0.50	0.82
BaF	0.64	0.46	0.61	0.88	0.89	0.89
BaA	0.50	0.14	0.07	0.88	0.61	0.90
Trif+Cris	0.36	0.18	0.04	0.86	0.57	0.92
BbF	0.57	-0.14	-0.07	0.86	0.71	0.88
BkF	0.61	0.07	0.14	0.93	0.71	0.92
BeP	0.32	-0.04	-0.18	0.79	0.57	0.82
BaP	0.32	-0.04	-0.18	0.62	0.32	0.73
Per	0.64	0.46	0.61	0.90	0.82	0.93
I123cdP	0.43	-0.11	-0.25	0.64	0.43	0.72
DBacA	0.50	0.32	0.18	0.79	0.54	0.93
DBahA	0.86	0.14	0.21	0.90	0.89	0.94
BghiP	0.43	-0.11	-0.25	0.64	0.43	0.72

ANEXO E. Relaciones de HAPs y nitro-HAPs para diagnosticar tasas de emisión.

En la **tabla E1** se presentan las medianas (MED), promedios (PROM), desviaciones estándar (DE) y porcentajes del coeficiente de variación (% CV) de algunas relaciones propuestas entre HAPs emitidos por la combustión de diesel y los biodiesel.

Tabla E1. Relaciones de HAPs y nitro-HAPs emitidos por la combustión de biodiesel y diesel

	B5				B10				B16.67			
	MED	PROM	DE	% CV	MED	PROM	DE	% CV	MED	PROM	DE	% CV
1 Flt/Pir	0.32	0.36	0.11	31	0.32	0.34	0.09	28	0.30	0.34	0.09	26
2 Fen/Pir	0.35	0.38	0.19	50	0.24	0.36	0.31	88	0.29	0.36	0.28	78
3 Fen/Fno	9.38	10.16	3.99	39	9.91	8.79	2.66	30	9.18	9.45	2.52	27
4 Pir/BaP	20.88	26.97	20.48	76	20.06	21.05	15.03	71	13.46	18.76	16.28	87
5 Flt/BeP	2.35	4.17	4.37	105	2.39	3.21	3.83	119	1.90	3.28	3.45	105
6 $I123cdP/(I123cdP+BghiPer)$	0.33	0.33	0.03	10	0.31	0.34	0.05	14	0.32	0.34	0.06	17
7 $I123cdP/BghiPer$	0.48	0.51	0.08	16	0.46	0.51	0.11	22	0.47	0.52	0.14	27
8 $BaP/(BaP+(Cris+Trif))$	0.19	0.19	0.06	34	0.20	0.21	0.04	19	0.24	0.26	0.11	41
9 $BaA/(BaA+(Cris+Trif))$	0.36	0.36	0.03	8	0.35	0.36	0.01	3	0.36	0.36	0.02	6
10 BaA/BaP	2.42	2.67	0.94	35	2.19	2.22	0.51	23	1.77	1.88	0.86	46
11 Fluo/(Fluo+Pir)	0.04	0.04	0.01	22	0.03	0.04	0.02	60	0.03	0.03	0.01	41
12 Flt/(Flt+Pir)	0.24	0.26	0.05	21	0.24	0.25	0.05	19	0.23	0.25	0.05	19
13 BbF/BkF	1.03	1.03	0.11	11	1.08	1.07	0.09	9	1.07	1.08	0.09	8
14 Pir/BeP	7.60	9.94	6.86	69	7.87	8.06	6.38	79	6.54	8.29	6.28	76
15 $(BbF+BkF)/BghiP$	2.71	2.95	1.51	51	2.05	2.55	1.67	66	2.28	2.66	1.47	55
16 $BghiP/I123cdP$	2.07	2.02	0.29	15	2.18	2.03	0.41	20	2.14	2.01	0.44	22
17 BkF/I123cdP	2.51	2.80	1.16	42	2.26	2.36	1.14	48	1.97	2.41	1.06	44
18 $Cris+Trif/BeP$	1.36	1.71	0.68	39	1.43	1.48	0.39	26	1.34	1.54	0.73	48
19 $BaP/BghiP$	0.63	0.73	0.30	41	0.58	0.72	0.35	49	0.78	0.91	0.35	38
20 $BaP/I123cdP$	1.41	1.41	0.42	30	1.42	1.39	0.45	33	1.68	1.77	0.57	32
21 $(Cris+Trif)/(BbF+BkF)$	1.13	1.19	0.30	25	1.19	1.18	0.19	17	1.06	1.15	0.40	34
22 $I123cdP/(BbF+BkF)$	0.18	0.21	0.09	43	0.21	0.25	0.13	51	0.24	0.23	0.07	31
23 Fen/Flt	1.06	1.04	0.23	22	0.85	0.97	0.46	47	0.86	0.98	0.47	47
24 $(Fen+Flt)/Pir$	0.66	0.74	0.30	40	0.60	0.70	0.40	58	0.58	0.70	0.35	50
25 $Pir/(Pir+Fen)$	0.76	0.74	0.05	7	0.76	0.75	0.05	6	0.77	0.75	0.05	6
26 $Fen/(Fen+Pir)$	0.26	0.27	0.09	33	0.19	0.24	0.12	50	0.22	0.24	0.11	45
27 $Fen/(Fen+BghiP+Cris+Trif)$	0.56	0.55	0.19	34	0.47	0.46	0.23	49	0.44	0.48	0.20	41
28 $Pir/(Pir+BghiP+Cris+Trif)$	0.78	0.78	0.07	9	0.78	0.73	0.12	16	0.76	0.75	0.10	13
29 $Flt/(Flt+BghiP+Cris+Trif)$	0.52	0.55	0.15	28	0.54	0.50	0.19	38	0.47	0.51	0.16	32
1 1-NNaf/2-NNaf	0.64	0.67	0.30	44	0.65	0.72	0.16	22	0.74	1.02	0.94	92
2 1-NNaf/9-NAnt	0.37	0.39	0.14	35	0.35	0.35	0.19	53	0.73	0.78	0.46	59
3 2-NNaf/9-NAnt	0.72	0.59	0.33	55	0.50	0.50	0.27	55	0.88	0.91	0.24	27
4 3-NFen/1-NNaf	4.72	5.96	4.18	70	4.64	5.79	4.36	75	7.20	6.19	3.95	64
5 3-NFen/2-NNaf	1.88	4.44	4.46	101	2.88	4.23	3.19	75	7.24	5.68	4.51	79
6 3-NFen/9-NAnt	1.23	1.50	0.95	63	1.61	3.11	2.68	86	6.22	4.47	3.21	72
7 3-NFen/1,8-DNNaf	2.67	2.37	1.02	43	3.08	2.89	1.29	44	3.32	2.90	1.68	58
8 1,8-DNNaf /1-NNaf	1.99	2.10	1.37	65	2.23	2.22	1.25	56	1.66	1.64	0.97	59
9 1,8-DNNaf /2-NNaf	0.89	1.51	1.62	107	1.78	1.59	0.86	54	1.59	1.81	1.63	90
10 1,8-DNNaf /9-NAnt	0.71	0.60	0.32	54	1.11	1.07	0.77	72	1.25	1.39	0.97	70
11 1-NPir /1-Nnaf	11.57	15.36	11.06	72	19.10	20.39	18.46	91	20.98	19.10	12.65	66
12 1-NPir /2-Nnaf	5.87	11.75	12.50	106	11.84	14.49	12.39	86	23.70	19.68	18.58	94
13 1-NPir /9-NAnt	3.51	3.79	2.27	60	6.87	11.42	11.34	99	17.07	15.09	12.35	82
14 1-NPir /3-Nfen	2.74	2.69	0.50	19	3.98	3.63	1.35	37	3.18	3.19	0.69	22
15 1-NPir /1,8-DNNaf	7.31	6.18	2.47	40	8.86	11.45	6.99	61	12.14	9.71	5.46	56

Continuación...

	BIO				DIE				DIE Y BIO			
	MED	PROM	DE	%CV	MED	PROM	DE	%CV	MED	PROM	DE	%CV
1 Flt/Pir	0.31	0.35	0.10	27	0.38	0.41	0.10	25	0.32	0.36	0.10	28
2 Fen/Pir	0.31	0.37	0.26	70	0.38	0.52	0.49	93	0.32	0.41	0.33	82
3 Fen/Fno	9.70	9.47	3.04	32	7.67	7.55	2.22	29	8.81	8.96	2.94	33
4 Pir/BaP	18.73	22.14	17.08	77	11.33	18.14	18.04	99	16.57	21.08	17.19	82
5 Flt/BeP	2.13	3.54	3.77	106	1.17	1.84	1.59	86	1.91	3.10	3.40	110
6 I123cdP/(I123cdP+ BghiPer)	0.32	0.34	0.05	14	0.33	0.33	0.02	7	0.32	0.33	0.04	12
7 I123cdP/BghiPer	0.47	0.51	0.11	22	0.49	0.49	0.05	11	0.48	0.51	0.10	20
8 BaP/(BaP+(Cris+Trif))	0.20	0.22	0.08	36	0.18	0.21	0.11	51	0.20	0.22	0.09	40
9 BaA/(BaA+(Cris+Trif))	0.36	0.36	0.02	6	0.34	0.32	0.04	11	0.35	0.35	0.03	9
10 BaA/BaP	2.19	2.24	0.83	37	2.33	2.18	1.04	48	2.19	2.23	0.88	39
11 Fluo/(Fluo+Pir)	0.03	0.04	0.02	43	0.04	0.06	0.05	76	0.03	0.04	0.03	69
12 Flt/(Flt+Pir)	0.24	0.25	0.05	19	0.28	0.29	0.05	17	0.24	0.26	0.05	19
13 BbF/BkF	1.06	1.06	0.10	9	1.08	1.06	0.11	10	1.07	1.06	0.10	9
14 Pir/BeP	6.90	8.75	6.31	72	3.56	4.10	2.66	65	6.46	7.52	5.92	79
15 (BbF+BkF)/BghiP	2.27	2.72	1.50	55	2.16	2.00	0.43	22	2.20	2.53	1.34	53
16 BghiP/I123cdP	2.11	2.02	0.37	18	2.03	2.05	0.21	10	2.09	2.03	0.34	17
17 BkF/I123cdP	2.28	2.52	1.10	44	2.10	1.97	0.37	19	2.18	2.37	0.99	42
18 Cris+Trif/BeP	1.37	1.58	0.61	39	1.26	1.20	0.23	20	1.35	1.48	0.56	38
19 BaP/BghiP	0.69	0.79	0.33	42	0.32	0.53	0.44	83	0.65	0.72	0.38	52
20 BaP/I123cdP	1.47	1.53	0.50	33	0.67	1.10	0.97	88	1.40	1.42	0.67	47
21 (Cris+Trif)/(BbF+BkF)	1.15	1.17	0.30	26	0.90	0.85	0.19	23	1.06	1.09	0.31	28
22 I123cdP/(BbF+BkF)	0.21	0.23	0.10	42	0.24	0.26	0.05	21	0.22	0.24	0.09	37
23 Fen/Flt	0.93	1.00	0.39	39	0.84	1.15	0.69	60	0.89	1.04	0.48	46
24 (Fen+Flt)/Pir	0.64	0.71	0.34	48	0.76	0.93	0.58	62	0.66	0.77	0.42	54
25 Pir/(Pir+Fen)	0.76	0.75	0.05	7	0.72	0.71	0.05	7	0.76	0.74	0.05	7
26 Fen/(Fen+Pir)	0.24	0.25	0.10	41	0.27	0.30	0.15	48	0.24	0.26	0.12	44
27 Fen/(Fen+BghiP+Cris+Trif)	0.47	0.50	0.20	40	0.36	0.41	0.23	57	0.46	0.48	0.21	44
28 Pir/(Pir+BghiP+Cris+Trif)	0.77	0.75	0.10	13	0.65	0.62	0.16	26	0.75	0.72	0.13	18
29 Flt/(Flt+BghiP+Cris+Trif)	0.52	0.52	0.16	32	0.39	0.41	0.18	43	0.47	0.49	0.17	35
1 1-NNaf/2-NNaf	0.66	0.82	0.60	73	1.08	1.03	0.30	29	0.75	0.89	0.52	59
2 1-NNaf/9-NAnt	0.43	0.51	0.35	69	2.00	2.00	0.86	43	0.46	0.65	0.58	90
3 2-NNaf/9-NAnt	0.72	0.67	0.32	48	2.61	2.61	0.07	3	0.72	0.84	0.65	77
4 3-NFen/1-NNaf	4.69	5.99	3.95	66	8.00	8.50	5.32	63	5.81	6.80	4.51	66
5 3-NFen/2-NNaf	2.76	4.83	3.95	82	8.82	9.93	6.40	64	6.44	6.47	5.33	82
6 3-NFen/9-NAnt	1.72	3.10	2.69	87	8.05	8.05	9.93	123	1.72	3.55	3.66	103
7 3-NFen/1,8-DNNaf	2.75	2.72	1.31	48	3.38	3.27	1.14	35	3.08	2.87	1.27	44
8 1,8-DNNaf /1-NNaf	2.03	1.98	1.18	60	2.02	2.00	1.64	82	2.03	1.99	1.32	66
9 1,8-DNNaf /2-NNaf	1.53	1.65	1.36	82	2.37	2.59	2.40	93	1.69	1.95	1.77	91
10 1,8-DNNaf /9-NAnt	0.87	1.04	0.79	76	2.60	2.60	3.16	122	0.87	1.18	1.12	95
11 1-NPir /1-Nnaf	18.11	18.04	13.45	75	14.05	15.57	11.90	76	17.17	17.24	12.83	74
12 1-NPir /2-Nnaf	11.75	15.54	14.59	94	22.13	17.94	13.41	75	12.71	16.31	14.02	86
13 1-NPir /9-NAnt	5.50	10.42	10.60	102	4.50	4.50	4.68	104	5.50	9.88	10.28	104
14 1-NPir /3-Nfen	3.01	3.17	0.98	31	1.65	1.71	0.85	49	2.74	2.76	1.14	41
15 1-NPir /1,8-DNNaf	8.11	9.12	5.52	61	5.72	5.73	3.94	69	8.11	8.18	5.29	65

This article was downloaded by: [UNAM Ciudad Universitaria]

On: 09 April 2013, At: 12:32

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Combustion Science and Technology

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gcst20>

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter Emitted by the Combustion of Diesel and Biodiesel

Brenda L. Valle-Hernández^a, Omar Amador-Muñoz^a, Aron Jazcilevich-Diamant^a, A. Enrique Hernández-López^a, Rafael Villalobos-Pietrini^a & Rogelio González-Oropeza^b

^a Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F., México

^b Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F., México

Accepted author version posted online: 10 Sep 2012. Version of record first published: 27 Feb 2013.

To cite this article: Brenda L. Valle-Hernández, Omar Amador-Muñoz, Aron Jazcilevich-Diamant, A. Enrique Hernández-López, Rafael Villalobos-Pietrini & Rogelio González-Oropeza (2013): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter Emitted by the Combustion of Diesel and Biodiesel, *Combustion Science and Technology*, 185:3, 420-434

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00102202.2012.726665>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PARTICULATE MATTER EMITTED BY THE COMBUSTION OF DIESEL AND BIODIESEL

Brenda L. Valle-Hernández,¹ Omar Amador-Muñoz,¹
Aron Jazcilevich-Diamant,¹ A. Enrique Hernández-López,¹
Rafael Villalobos-Pietrini,¹ and Rogelio González-Oropeza²

¹Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F., México

²Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F., México

Two sets of experiments were performed for collected particulate mass emitted directly from the exhaust of diesel engines burning diesel and biodiesel fuels: First, a diesel truck was used in the field, and in the second test, a similar diesel engine was used in the laboratory. The mass of particles and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) was determined. No reduction was observed in the mass of particles per min using biodiesel relative to that produced when burning diesel. Pyrene and phenanthrene showed the highest mass concentrations in diesel and biodiesel in both tests. Reductions in these PAHs greater than 80% (in the truck field test) and 35% ± 11% (in the engine laboratory test) were observed when using biodiesel in any mixture thereof, with respect to diesel. The mean ± standard deviation of the ratios of BaA/(BaA + Chry) and (BbF + BkF)/BghiP for diesel emissions were consistent with the literature. Four ratios amongst PAHs were proposed, with relative standard deviation < 10%, which suggests that these ratios could be used as emission markers for diesel and animal biodiesel blends (<B20).

Keywords: Biodiesel; Diesel; PAH diagnostic ratios; Particles; Polycyclic aromatic hydrocarbons

INTRODUCTION

Diesel vehicles are a significant source of particulate matter emissions (Lloyd and Cackette, 2001). Diesel emissions contain hundreds of chemical compounds in the gaseous and particulate phases. Among them are the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), which are emitted directly to the atmosphere by the incomplete combustion of diesel and gasoline engines (Ballesteros et al., 2009; Tavares et al., 2004). There is evidence to suggest that PAH in diesel emissions may be synthesized during the combustion process (Cole et al., 1984). PAH are highly mutagenic (Gil and

Received 1 March 2012; revised 5 June 2012; accepted 30 August 2012.

Address correspondence to Omar Amador-Muñoz, Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, México, D.F., México. E-mail: oam@atmosfera.unam.mx

Adonis, 1996; Villalobos-Pietrini et al., 2007) and/or carcinogenic (IARC, 1983) compounds. The United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry has considered only 17 PAH as priority pollutants based on their toxicological profile (ATSDR, 1995) and by their increased molecular weight (Ravindra et al., 2008).

Emissions control strategies focus, in part, on improving engine design, developing “low emissions” diesel fuels, and by employing alternative fuels not of petrogenic origin. One example of the last strategy is the use of biodiesel. It is a nontoxic oxygenated fuel, free of sulfur and aromatics, that is produced from vegetable oils, used frying oils, or animal fats. Even though 350 oil-bearing crops have been identified, only a few have the potential for biodiesel production, such as sunflower, rapeseed, palm, coconut, olive, peanut, and jatropha, (Basha et al., 2009; Lin et al., 2006). Vegetable oils have their own advantages: they are available everywhere in the world, they are renewable and can be produced year after year, and they are “greener” to the atmosphere, as they seldom contain sulfur. The utilization of animal fats for biodiesel production is a good alternative to recycle these wastes. Different animal fats, such as pork lard, beef tallow, chicken fat, yellow grease, and brown grease, are used for biodiesel production (Moser, 2009).

The information about PAH emissions from biodiesel combustion is limited and often contradictory, in part due to the different test approaches and diesel engine operation conditions, maintenance and technologies. However, many authors have observed a decrease in PAH emissions with pure or different biodiesel blends compared to diesel emissions (USEPA, 2002; Karavalakis et al., 2009; Turrio-Baldassarri et al., 2004).

A large volume of experimental data is available concerning total PAH emission rates based on diagnostic ratios from diesel engines (Rogge et al., 1993; Westerholm and Li, 1994). However, little published data are available regarding PAH diagnostic ratios from biodiesel blends combustion. The main objective of this study was to determine the concentration of PAH emitted from diesel engines fueled with biodiesel blends, and to compare them with emissions using ordinary diesel fuel. In addition, a diagnostic was proposed based on PAH ratios as markers of diesel and biodiesel blend combustion.

METHODS

Two sets of experiments were performed: the first consisted of sampling particles emitted by a diesel truck in the field, and in the second, particles emitted by a similar diesel engine were sampled in the laboratory. Diesel (15 ppm) was obtained from an oil station in Mexico City, Mexico. Two types of biodiesel from animal origin were used: one with Oryxe (ORYXE Energy International, Irvine, CA, USA) and the second without this additive. Biodiesel blends in volume percentage were as follows: B5 (5% animal oil and 95% diesel), B10 (10% animal oil and 90% diesel), and B20 (20% animal oil and 80% diesel).

PAH and deuterated-PAH (PAH-d) standards, as indicated in Table 1, were obtained from Chem Service (West Chester, PA, USA). This table indicates the analyzed compounds, abbreviations, and selected ions (m/z ; mass/charge) used for the identification and quantification analyses. Dichloromethane and acetone (HPLC grade) were acquired from Burdick & Jackson (Muskegon, MI, USA).

The particles were collected on glass fiber filters covered with Teflon (TIGF), 47 mm in diameter, and with a 0.2 μm pore size (Lida Manufacturing Corp., USA).

Table 1 PAH and PAH-d standards used for analysis

No.	Compound	Abbreviation	Target ion m/z	Secondary ions m/z
<i>I</i>	<i>Phenanthrene-d₁₀</i>	<i>Phen-d₁₀</i>	188	189.94
1	Phenanthrene	Phen	178	179.89
2	Anthracene	Ant	178	179.89
3	Fluoranthene	Flt	202	203.101
4	Pyrene	Pyr	202	203.101
5	Triptcene	Tript	253	254.127
6	Benzo[<i>a</i>]fluorene	BaF	216	217.108
7	Benzo[<i>a</i>]anthracene	BaA	228	229.114
<i>II</i>	<i>Chrysene-d₁₂</i>	<i>Chrys-d₁₂</i>	240	241.120
8	Chrysene	Chrys	228	229.114
9	Triphenylene	Triph	228	229.114
10	Naphthacene	Naphtc	228	229.114
11	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	BbF	252	253.126
12	7,12-Dimethylbenzo[<i>a</i>]anthracene	7,12-DMBaA	256	257.128
13	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	BkF	252	253.126
14	Benzo[<i>e</i>]pyrene	BeP	252	253.126
15	Benzo[<i>a</i>]pyrene	BaP	252	253.126
<i>III</i>	<i>Perylene-d₁₂</i>	<i>Per-d₁₂</i>	264	265.132
16	Perylene	Per	252	253.126
17	Dibenzo[<i>a,c</i>]anthracene	DBacA	278	279.139
18	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	I123cdP	276	277.138
19	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	DBahA	278	279.139
20	Benzo[<i>ghi</i>]perylene	BghiP	276	277.138

The filters were previously extracted with acetone and methylene chloride, baked at 280°C for 24 h to remove organic matter, and stabilized to a relative humidity < 34% at 25°C during 24 h.

First Set of Experiments: Truck Field Tests

Diesel and biodiesel particulates were directly collected from the exhaust emission of a 19 ton 1995 Mercedes-Benz truck, Model 1619, with a OM366LA engine capacity of 5.9 L. The tests took place from February to March 2010. These tests were conducted under different operating conditions as shown in Table 2.

Table 2 Operating conditions: Truck in the field

Test number	Date	Fuel	Characteristic	Sampling time (min)	RPMs
1	16/02/2010	Diesel	Without catalyst	5	1600
2				10	1600
3	19/02/2010		With catalyst	5	700
4				7	1200
5	23/02/2010	Diesel + Oryxe	With catalyst	16	1200
6	03/03/2010	B5 + Oryxe	Without catalyst	17	700
7	03/03/2010	B10 + Oryxe	Without catalyst	16	600–2000
8	02/03/2010		With catalyst	16	1600
9	03/03/2010	B20 + Oryxe	Without catalyst	22	600–2000
10	02/03/2010		With catalyst	26	600–2000

Table 3 Operating conditions: Engine in the laboratory

Test number	Date	Fuel	Sampling time (min)	RPMs
1	07/04/2011	Diesel	13.5	600
2	29/03/2011		10	800
3	30/03/2011		10	900
4	07/04/2011		10.5	900
5	30/03/2011		10	1100
6	29/03/2011		10	1200
7	29/03/2011		10	1500
8	07/04/2011		10	1600
9	29/03/2011		10	2000
10	29/03/2011		10	2200
1	05/04/2011	B10	12	600
2	05/04/2011		10	800
3	01/04/2011		10	800
4	01/04/2011		10	1000
5	05/04/2011		10	1200
6	01/04/2011		10	1200
7	01/04/2011		10	1400
8	01/04/2011		10	1600
9	01/04/2011		10	1800

Second Set of Experiments: Engine Laboratory Tests

Biodiesel and diesel particles were collected from the combustion of a 1992 Mercedes Benz diesel engine, Model OM366LACID364 with an engine capacity of 5.9 L, under no load conditions. Tests were conducted ranging from 600–2200 RPM using diesel and from 600 to 1800 RPM using B10 as shown in Table 3. The experiments took place from March 29–April 7, 2011.

Determination of Particulate Mass Concentration

For both sets of experiments, the particle mass was determined by weighing the filter with and without particles using a balance (BP211D, Sartorius, AG, Goettingen, Germany) previously verified with certified masses. After sampling, the filters with particles were transported to the laboratory at 4°C. Since volatile organic compounds are lost during the post-sampling step, the filters were weighted without any previous stabilization to remove water (Clement and Karasek, 1979). Therefore, the particle mass concentration contained water in all cases. Each sample was frozen at –20°C until analytical treatment.

Solvent Extracted Organic Matter (SEOM)

The organic matter in the particles was extracted in an ultrasonic bath at 60°C (AS5150B, Automatic Science Instrument Co., Ltd., China) with methylene chloride (HPLC grade, Burdick & Jackson), for two 30 min periods each. The extracts were concentrated in a rotatory evaporator (BÜCHI Water Bath B-480, Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland) up to 1 mL following the methodology previously established by Valle-Hernández et al. (2010).

Chemical Analysis

The PAH mass concentrations were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (model 6890/5973N, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), under the conditions previously optimized by Amador-Muñoz et al. (2011) shown in Table 4. PAH were analyzed using a capillary column DB35-MS (J&W Scientific, Agilent Technologies), 30 m long \times 0.250 mm inner diameter \times 0.25 μ m thick stationary phase, operated in electron impact mode (EI) at 70 eV. PAH were analyzed in selected ion monitoring (SIM) with sensitivity higher than that of full scan acquisition mode.

For PAH analysis, a standard solution was prepared with 20 PAH and three PAH-d (Table I). Identification of target compounds in samples was carried out using the relative retention times of target and secondary ions. Quantification was made using the relative response factors of the target ions. The PAH calibration curves were constructed with nine points, ranging from 15 to 5150 ng mL⁻¹ (Pearson correlation coefficient, $r > 0.99$ and p-level value, $p < 0.01$); values were obtained for all PAH. Analysis of variance (ANOVA) test showed linearity in the range for all PAH ($p < 0.05$). Quantification limits were found between 0.2 μ g g⁻¹ (benzo[ghi]perylene) and 2.8 μ g g⁻¹ (fluoranthene).

Three diesel filters and three biodiesel filters were used to evaluate the efficiency of the analytical method. One-quarter of each filter was spiked with 120 μ L of the reference standards before extraction. The reference standards were prepared with 20 PAH, from 97 to 1797 ng mL⁻¹ for diesel and from 39 to 719 ng mL⁻¹ for biodiesel. Recovery percentages were calculated to compare the relative areas for each analyte in the spiked samples with their relative areas in the reference standard. The average recovery percentages were used to obtain the actual PAH mass concentrations in particles emitted by diesel and biodiesel combustion.

PAH Ratios

It has been shown that fuel aromaticity, engine load, PAH accumulation in lubricant oil, lubricant oil combustion, and cold start behavior influence the emission rates for PAH (Rogge et al., 1993). Some PAH have been used as markers for diesel combustion, such as Pyr (Ravindra et al., 2006) and I123cdP (Li and Kamens, 1993).

Table 4 Operating conditions of GC-MS for PAH analysis

Device	Operating conditions for analysis			
Oven	Rate, °C min ⁻¹	Temperature, °C	Hold time, min	Total time, min
		40	1	1
	50	110	0	2.4
	5	303	0	41
	20	335	10	52.6
Injector	Temperature: 310°C Mode: Splitless Injection volume: 1 μ L Carrier gas: Helium (99.999%), 1.2 mL min ⁻¹			
MS	Quadrupole temperature: 150°C Ion source temperature: 230°C			

The relationships of these with other PAH, such as BaA and Chrys (Khalili et al., 1995; Rogge et al., 1993) observed in diesel emission, and BaP emitted from vehicles with and without catalytic converters (Rogge et al., 1993) have been used as diagnostics for potential emission sources (Manoli et al., 2004; Pandey et al., 1999; Park et al., 2002). In this study, PAH ratios were calculated to propose specific markers of the combustion of diesel and its blends.

Statistical Analysis

STATISTICA v. 8.0 (Statsoft, Tulsa, OK, USA) was used for the statistical analysis. The Mann–Whitney U test was applied to compare the medians for particles, PAH and PAH ratios between diesel and biodiesel emissions, and between the truck field test and the engine laboratory test. Association between operating conditions (RPM) and particle mass and PAH were calculated through the Spearman rank order correlation.

RESULTS AND DISCUSSION

Particle Mass Concentrations

Table 5 shows the collected mass of particles from different fuels and RPM for the field and laboratory tests. There was no meaningful correlation between the particle mass and RPM in both sets of experiments. Median particle mass per minute was not meaningfully different between the diesel and biodiesel blends for both sets of experiments. Rojas et al. (2011) also did not find significant difference between particulate matter mass collected from diesel and B15 combustion (palm oil). The mass concentration/min was lower in the field test than in the laboratory test ($p < 0.05$). This may be because of operating and maintenance condition differences between the engines used.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)

PAH recovery percentages are shown in Table 6. The lowest percentage was $73 \pm 13.5\%$ for anthracene in diesel and the highest was $95 \pm 0.6\%$ for fluoranthene in B10. Good results were obtained when compared with the TO13A method of the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA, 1999), which has established that an analytical method is adequate if the recoveries of PAH on airborne particles range between 60% and 120%.

Table 7 shows the PAH concentrations in micrograms per gram of wet emitted particles for diesel, B5, B10, and B20 at different RPM in the truck field test. Figure 1 shows the PAH concentrations in diesel and B10 in the laboratory test. In both sets of experiments, no meaningful association between PAH concentration vs. RPM was found.

PAH concentrations were lower in the truck test with respect to the engine test ($p < 0.05$), suggesting better combustion in the former. In both sets of experiments, PAH with higher molecular weight MW ($>202 \text{ g mol}^{-1}$) were found in lower concentrations than PAH with lower MW ($\leq 202 \text{ g mol}^{-1}$). This is consistent with other

Table 5 Particle mass at different operating conditions for both sets of experiments

	Fuel	Characteristic	RPMs	<i>t</i> (min)	Particulate µg/min	
Field experiments	Diesel	Without catalyst	1600	5	214	
				10	129	
		With catalyst		700	5	30
				1200	7	27
	Diesel+Oryxe	With catalyst	1200	16	9	
	B5 + Oryxe	Without catalyst	700	17	108	
	B10 + Oryxe	Without catalyst	600–2000	16	110	
		With catalyst	1600	16	76	
	B20 + Oryxe	Without catalyst	600–2000	22	83	
		With catalyst	600–2000	26	124	
Laboratory experiments	Diesel		600	13.5	2496	
			800	10	1970	
			900	10	1040	
			900	10.5	2019	
			1100	10	1120	
			1200	10	1510	
			1500	10	1730	
			1600	10	1970	
			2000	10	2450	
			2200	10	1910	
	B10		600	12	2758	
			800	10	2090	
			800	10	2020	
			1000	10	1980	
			1200	10	1490	
			1200	10	2020	
			1400	10	2630	
			1600	10	2290	
			1800	10	2218	

Table 6 Recovery percentages (average ± standard deviation) for PAH in diesel and B10

PAH	Diesel (N = 3)	B10 (N = 3)
Phen	86 ± 19.3	84 ± 3.6
Ant	73 ± 13.5	92 ± 4.5
Flt	86 ± 6.8	95 ± 0.6
Pyr	84 ± 17.0	88 ± 5.4
BaF	93 ± 5.8	86 ± 4.0
BaA	86 ± 8.9	94 ± 3.7
Chrys+Triph	86 ± 10.9	93 ± 6.9
BbF	85 ± 3.4	84 ± 9.2
BkF	85 ± 7.1	91 ± 4.0
BeP	76 ± 9.7	83 ± 8.9
BaP	81 ± 4.7	93 ± 0.3
I123cdP	86 ± 5.7	94 ± 2.2
BghiP	83 ± 5.9	85 ± 3.6

N – number of observations.

Table 7 PAH mass concentrations of wet emitted particles ($\mu\text{g g}^{-1}$) in the truck field experiment

#	Fuel	Diesel		Diesel + Oryxe		B5 + Oryxe		B10 + Oryxe		B20 + Oryxe			
		Without catalyst		With catalyst		Without catalyst		With catalyst		Without catalyst		With catalyst	
		1600RPMs	700RPMs	1200RPMs	700RPMs	600–2000RPMs	1600RPMs	600–2000RPMs	600–2000RPMs	1600RPMs	600–2000RPMs	600–2000RPMs	600–2000RPMs
1	Phen	11.10	76.41	7.01	11.99	12.03	3.33	17.01	8.08				
2	Ant	2.77	26.03	2.00	4.20	3.88	1.09	3.44	2.12				
3	Flt	6.10	42.58	3.95	6.85	10.37	2.22	9.02	1.52				
5	Pyr	14.47	90.07	7.42	8.99	14.61	3.14	10.65	1.89				
5	BaA	5.21	10.54	1.73	1.49	2.68	2.01	1.28	0.07				
6	Chrys	2.48	5.64	3.62	1.24	2.01	1.51	1.01	0.15				
7	Triph	5.50	13.00	1.78	1.79	3.58	2.81	1.57	0.09				
8	BbF	8.23	6.03	3.83	0.63	1.19	4.72	0.82	0.67				
9	BkF	3.24	n.d	6.27	0.34	0.61	1.99	0.42	0.24				
10	BeP	12.32	7.78	3.88	1.03	1.77	7.95	1.30	1.21				
11	BaP	8.47	12.04	10.32	1.05	1.72	6.22	0.99	1.29				
12	I/23cdP	4.74	5.24	4.33	0.17	0.47	3.14	0.45	0.37				
13	BghiP	9.08	5.45	9.14	0.39	0.70	6.95	0.79	0.49				

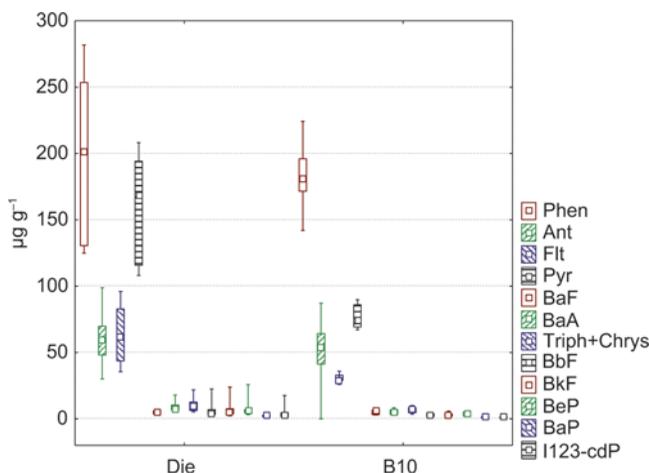


Figure 1 Median of PAH concentrations in diesel and B10 in the engine in the laboratory. Inner square: median, box: 25th–75th quartiles, bars: 10th–90th percentiles, $N = 10$ for diesel, $N = 9$ for B10. (Figure is provided in color online.)

studies (Fontaras et al., 2010; Tavares et al., 2004). In diesel and biodiesel samples and in both sets of tests, Phen and Pyr were the most abundant PAH. This distribution was similar to that observed by Devos et al. (2006) in diesel exhaust. Stein (1985) pointed out that the ability of individual PAH to survive high-temperature environments, such as the diesel combustion process, is related to the thermodynamic stability of the molecule. However, Tancell et al. (1995) considered that the kinetic stability of PAH as opposed to their thermodynamic stability, seems to be the controlling factor. The less reactive PAH would resist chemical attack to a greater extent than those PAH with a greater chemical reactivity and therefore survive combustion. This could impact the PAH distribution observed in our study. PAH survival combustion under certain engine conditions depends on the ease at which an attacking species can react with PAH. In general, the lower electron affinity of a molecule, the higher the propensity for attack by other molecules, such as nucleophiles (Flemming, 1976). PAH concentrations between diesel and biodiesel emissions were significantly different ($p < 0.05$), with a decrease in PAH concentrations when using biodiesel in all tests. Figure 2 shows the chromatograms of pyrene, taken as an example, in samples of diesel and B10 at 1600 RPM in the truck field test. The reduction of pyrene in B10 is clear. Figure 3 shows the reduction in PAH percentage in the biodiesel blends in both sets of tests. The reduction percentages were from 79.8% for Flt for B10 (600–2000 RPM) to 98.2% for the I123cdP in B5 (700 RPM) in the first set of truck field tests. The reduction percentages of PAH were from $35\% \pm 11\%$ for the Phen to $100\% \pm 0\%$ for BghiP in B10 (600–1600 mean RPM) in the second set of engine laboratory tests. Ballesteros et al. (2010) observed a decline in PAH emissions between 80% and 90% for pure biodiesel (B100) and Karavalakis et al. (2010a) observed decreases in PAH emissions for B50 from 25% to 50%, depending on the driving cycles for cold-start conditions and certain fuel properties.

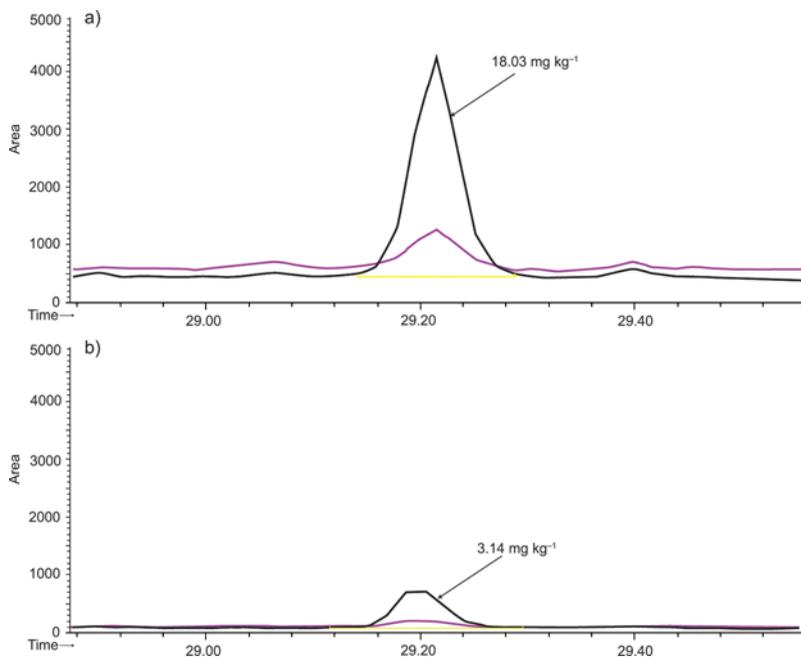


Figure 2 Selected ions chromatograms of pyrene [202 m/z (M^+), black line; 203 m/z ($M + 1$) purple line; 101 m/z ($M/2$) yellow line] emitted at 1600 RPM by the combustion of (a) diesel and (b) B10 using a truck in the field test. Area: area under the curve in Amperes, which is proportional to ionized molecules in the sample. Time: retention time in minutes. (Figure is provided in color online.)

Particle mass and PAH emissions depend on fuel quality and composition, air/fuel ratio, engine technology and maintenance, and driving regime and cycle (Jones et al., 2004; Maricq, 2007; Nelson et al., 2008). The PAH reduction in biodiesel compared with diesel can be explained by some of these characteristics and by additives,

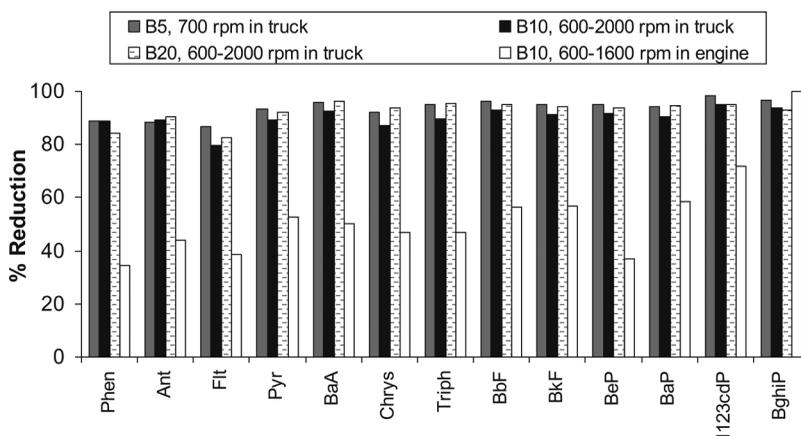


Figure 3 Percentage reduction of PAH in particles emitted by biodiesel with respect to diesel combustion.

load and emission control systems, and biodiesel types (Fontaras et al., 2010; Karavalakis et al., 2010b), where the absence of PAH contents and the major amount of oxygen contained in the methyl esters molecules of biodiesel improve the combustion (Agarwal, 2007). Lower PAH reduction percentages were observed in the engine in the laboratory test with respect to the truck in the field test due to more efficient combustion in the latter.

Diagnostic of Diesel Combustion Sources Based on PAH Marker Ratios

Table 8 shows the diagnostic ratios between PAH concentrations for diesel emissions obtained by different authors and in this study. The medians and the means of these ratios obtained for diesel emission samples between the truck and engine tests were not meaningfully different ($p > 0.05$). This indicates that these ratios are adequate to diagnose the contribution of diesel combustion sources, and can be effectively used for this purpose. In addition, the $BaA/(BaA + Chry)$ and $(BbF + BkF)/BghiP$ mean \pm standard deviations ratios were the only two ratios that were similar to those reported in the literature for diesel emissions. In the case of biodiesel, the ratio for $BaA/(BaA + Chry)$ was not meaningfully different ($p > 0.05$), indicating no changes in the emission profiles for different biodiesel blends and combustion conditions. As in diesel, $BaA/(BaA + Chry)$ and $(BbF + BkF)/BghiP$ mean \pm SD ratios were similar to those reported in the literature for diesel emissions. A proportional change in the emitted amount of those PAH in the corresponding ratio will indicate diesel or biodiesel (B20) combustion as the main source. It is probable that $BghiP/I123\ cdP$ ratio for diesel and biodiesel in Table 8 is not robust enough to be considered as a good marker. The $BaP/I123\ cdP$ ratio is considered as a good marker for the photooxidation process, since $I123\ cdP$ is considered to be

Table 8 Comparison of PAH median ratios attributed to direct emission from diesel exhaust in different studies

Rates	PAH ratios	Diesel	Diesel ^f , N = 11		Biodiesel ^f , N = 11	
			Median	Mean \pm SD	Median	Mean \pm SD
1	$BaA / (BaA + Chry)$	0.92, ^a 0.45 ^b	0.47	0.52 \pm 0.13	0.46	0.48 \pm 0.08
2	BbF / BkF	>0.5 ^c	0.89	s	s	s
3	$(BbF + BkF) / BghiP$	1.6 ^d	1.44	1.59 \pm 0.64	2.03*	1.90 \pm 0.77*
4	$BghiP / I123\ cdP$	1.1 ^e	2.01	2.05 \pm 0.97	1.98*	1.94 \pm 0.38*

^aManoli et al. (2004).

^bSicre et al. (1987).

^cPandey et al. (1999) and Park et al. (2002).

^dWesterholm et al. (1991) and Ströher et al. (2007).

^eLi and Kamens (1993).

^fThis study involving truck and engine tests.

SD – Standard deviation, s – PAH median ratios were significant different ($p \leq 0.05$) among truck and engine tests and therefore the median neither the mean would not be representative values.

*PAH ratios only consider the field tests, since $BghiP$ was not detected in the particles emission collected in the laboratory tests.

Table 9 Stable relationships of PAH rates for diesel and biodiesel

Rates	Relationships PAH rates	Diesel and biodiesel	
		Mean	% RSD
1*	$(I123\text{ cdP}/(I123\text{ cdP} + BghiP))/(BaA/(BaA + Chrys))$	0.67	8.2
2*	$(BaA/(BaA + Chrys))/(I123\text{ cdP}/(I123\text{ cdP} + BghiP))$	1.51	8.6
3	$(Flt/(Flt + Pyr))/((BbF + BkF)/BghiP)$	0.19	8.8
4	$((BbF + BkF)/BghiP)/(Flt/(Flt + Pyr))$	5.18	8.4

RSD – Relative standard deviation.

*PAH ratio did not consider data from laboratory tests with biodiesel, since *BghiP* was not detected in their emissions.

a photo-stable PAH (Nielsen, 1984) and *BaP* is unstable and a more reactive PAH (Nielsen, 1988). Values higher than unity suggest no *BaP* photodegradation. The means \pm standard deviations for *BaP/I123 cdP* ratio for diesel emissions were 2.0 ± 0.3 and 0.8 ± 0.4 for field and laboratory experiments, respectively, while for biodiesel emissions were 3.5 ± 1.9 and 1.2 ± 0.4 for field and laboratory experiments, therefore indicating fresh emissions.

To make the analysis of PAH ratios more robust, we propose combining the PAH ratios. Table 9 indicates the mean and precision of this procedure, involving diesel and biodiesel, under all combustion conditions, either in the truck field test or engine laboratory test. As can be observed, consistent values were observed for the combination of ratios. These results suggest that these ratios could be used as emission markers for diesel and biodiesel animal blends up to a 20% blend.

CONCLUSIONS

There were no meaningful differences in the mass of particle emissions per min between diesel and biodiesel blends. Particle mass was lower in the truck test ($p < 0.05$). The low molecular weight PAH ($\leq 202\text{ g mol}^{-1}$) were the most abundant emissions either with diesel or biodiesel. Pyrene and phenanthrene were the main PAH of these emissions. The analysis suggests that there was a reduction in the content of PAH when animal biodiesel was added. Reduction percentages were from 79.8% to 98.2% in the truck field test, and from $35\% \pm 11\%$ to $100\% \pm 0\%$ in the engine laboratory test. A further reduction was expected in the concentration of PAH by increasing the proportion of biodiesel; however, there was a discrepancy with B5. PAH emissions can be influenced by the type of engine and fuel (diesel or biodiesel and blends), the driving regime and cycle, load and the emission control system, combustion (cold-start conditions), and certain fuel properties.

$BaA/(BaA + Chry)$ and $(BbF + BkF)/BghiP$ ratios are good markers for diesel and biodiesel combustion emissions. *BaP/I123 cdP* ratio ≥ 1.0 is a good diagnostic marker for fresh emissions. New relationships in the PAH rates with RSD $< 10\%$ allow us to suggest that these ratios are robust markers for diesel and animal biodiesel ($< B20$) sources.

ACKNOWLEDGMENTS

VHBL acknowledges CONACyT for scholarship to develop the doctorate studies in the Posgrado de Ciencias de la Tierra, UNAM. We would like to thank Samuel Miguel Rico, Hugo Barrera, José Ramón Hernández, Wilfrido Gutiérrez, Manuel García, Alfredo Rodríguez, Delibes Román, and Saúl Armendariz for their technical assistance. We thank Claudio Amescua and Pietro Villalobos for their writing assistance. We thank the Project PICS08-31 of ICyT-GDF, CONTACyT-SEMARNAT 23600 and Project PAPIIT IN116810-3 for the funded in the development of this study.

REFERENCES

- Agarwal, A.K. 2007. Biofuels (alcohols and biodiesel): Applications as fuels for internal combustion engines. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **33**, 233–271.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>
- Amador-Muñoz, O., Villalobos-Pietrini, R., Miranda, J., and Vera-Avila, L.E. 2011. Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and sources. *Sci. Total Environ.*, **409**, 1453–1465.
- Ballesteros, R., Hernández, J.J., and Lyons, L.L. 2009. Determination of PAHs in diesel particulate matter using thermal extraction and solid phase micro-extraction. *Atmos. Environ.*, **43**, 655–662.
- Ballesteros, R., Hernández, J.J., and Lyons, L.L. 2010. An experimental study of the influence of biofuel origin on particle-associated PAH emissions. *Atmos. Environ.*, **44**, 930–938.
- Basha, A.S., Gopal, R.K., and Jebaraj, S. 2009. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **13**, 1628–1634.
- Clement, R.E., and Karasek, F.W. 1979. Sample composition changes in sampling and analysis of organic compounds in aerosols. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **7**, 109–120.
- Cole, J.A., Bittner, J.D., Longwell, J.P., and Howard, J.B. 1984. Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames. *Combust. Flame*, **56**, 51–70.
- Devos, O., Combet, E., Tassel, P., and Paturel, L. 2006. Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. *Polycyclic Aromat. Compd.*, **26**, 68–78.
- Flemming, I. 1976. *Frontiers Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, Chichester, UK.
- Fontaras, G., Kousoulidou, M., Karavalakis, G., Tzamkiozis, T., Pistikopoulos, P., Ntziachristos, L., Bakeas, E., Stournas, S., and Samaras, Z. 2010. Effects of low concentration biodiesel blend application on modern passenger cars. Part 1: Feedstock impact on regulated pollutants, fuel consumption and particle emissions. *Environ. Pollut.*, **158**, 1451–1460.
- Gil, L., and Adonis, M. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons levels and mutagenic activities of organic extracts from airborne particles in Santiago de Chile. *Indoor Built Environ.*, **5**, 155–164.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). 1983. Polynuclear aromatic compounds, Part 1: Chemical, environmental and experimental data. Summary of data reported and evaluation. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, World Health Organization, IARC, updated 1998. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>

- Jones, C., Chughtai, A., Murugaverl, B., and Smith, D. 2004. Effects of air/fuel combustion ratio on the polycyclic aromatic hydrocarbon content of carbonaceous soot from selected fuels. *Carbon*, **42**, 2471–2484.
- Karavalakis, G., Deves, G., Fontaras, G., Stournas, S., Samaras, Z., and Bakeas, E. 2010a. The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles. *Fuel*, **89**, 3876–3883.
- Karavalakis, G., Fontaras, G., Ampatzoglou, D., Kousoulidou, M., Stournas, S., Samaras, Z., and Bakeas, E. 2010b. Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions. *Environ. Pollut.*, **158**, 1584–1594.
- Karavalakis, G., Stournas, S., and Bakeas, E. 2009. Effects of diesel/biodiesel blends on regulated and unregulated pollutants from a passenger vehicle operated over the European and the Athens driving cycles. *Atmos. Environ.*, **43**, 1745–1752.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., and Holsen, T.M. 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmos. Environ.*, **29**, 533–542.
- Li, C.K., and Kamens, R.M. 1993. The use polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmos. Environ.*, **4**, 523–532.
- Lin, Y.C., Lee, W.J., and Hou, H.C. 2006. PAH emissions and energy efficiency of palm biodiesel blends fueled on diesel generator. *Atmos. Environ.*, **40**, 3930–3940.
- Lloyd, A.C., and Cackette, T.A. 2001. Diesel engines: Environmental impact and control. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **51**, 809–847.
- Maricq, M. 2007. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *J. Aerosol Sci.*, **38**, 1079–1118.
- Manoli, E., Kouras, A., and Samara, C. 2004. Profile analysis of ambient and source emitted particle bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere*, **56**, 867–878.
- Moser, B.R. 2009. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell. Dev. Biol.—Plant.*, **45**, 229–266.
- Nelson, P., Tibbett, A., and Day, S. 2008. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. *Atmos. Environ.*, **42**, 5291–5303.
- Nielsen, T. 1984. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 157–163.
- Nielsen, T. 1988. The decay of benzo[a]pyrene and ciclopenta[cd]pyrene in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **22**, 2249–2254.
- Pandey, P.K., Patel, K.S., and Lenicek, J. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Need for assessment of health risks in India? Study of an urban-industrial location in India. *Environ. Monit. Assess.*, **59**, 287–319.
- Park, S.S., Kim, Y.J., and Kang, C.H. 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.*, **36**, 2917–2924.
- Ravindra, K., Bees, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., and Van Grieken, R. 2006. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmos. Environ.*, **40**, 771–785.
- Ravindra, K., Sokhi, R., and Grieken, R.V. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.*, **42**, 2895–2921.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., and Simoneit, B.R.T. 1993. Sources of fine organic aerosol. 2. Ncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 636–651.

- Rojas, N.Y., Andrés, M.H., and Sarmiento, H. 2011. Characterizing priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in particulate matter from diesel and palm oil-based biodiesel B15 combustion. *Atmos. Environ.*, **45**, 6158–6162.
- Stein, S.E. 1985. High temperatures stabilities of hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3714–3725.
- Tancell, P.J., Rhead, M.M., Pemberton R.D., and Braven, J. 1995. Survival of polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel combustion. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2871–2876.
- Tavares, M., Jr., Jurandir, P.P., Souza, A.L., Scarminio, S.I., and Solci, M.A. 2004. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. *Atmos. Environ.*, **38**, 5039–5044.
- Turrio-Baldassarri, L., Battistelli, C.L., Conti, L., Crebelli, R., De Berardis, B., Iamiceli, A.L., Gambino, M., and Iannaccone, S. 2004. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. *Sci. Total Environ.*, **327**, 147–162.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). 1999. Compendium Method TO-13A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, USEPA, Cincinnati, OH. Update to EPA/625/R-96/010b.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). 2002. Health assessment document for diesel engine exhaust. US EPA/600/8–90/057 F.
- Valle-Hernández, B.L., Mugica-Alvarez, V., Salinas-Talavera, E., Amador-Muñoz, O., Murillo-Tovar, M.A., Villalobos-Pietrini, R., and De Vizcaya-Ruiz, A. 2010. Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Northern Mexico City. *Sci. Total Environ.*, **408**, 5429–5438.
- Villalobos, P.R., Hernández, M.L., Amador, M.O., Munive, C.Z., Bravo, C.J., Gómez, A.S., Frías, V.A., Waliszewski, S., Ramírez, P.J., and Ortiz, M.R. 2007. Biodirected mutagenic chemical assay of PM₁₀ extractable organic matter in southwest Mexico City. *Mutat. Res.*, **634**, 192–204.
- Westerholm, R., and Li, H. 1994. A multivariate statistical analysis of fuel-related PAH emissions from heavy duty diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 965–972.