



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
SEDE CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA
CIENCIAS ATMOSFÉRICAS (FISICO-QUÍMICA)

**Estimación de factores de emisión de forzadores climáticos de vida corta
y contaminantes del aire de estufas de leña mejoradas distribuidas en
México**

TESIS

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

PRESENTA:

M. en C. ZUHELEN VERÓNICA PADILLA BARRERA

TUTOR: DR. RICARDO TORRES JARDÓN
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez	Presidente
Dr. Ricardo Torres Jardón	Secretario
Dr. Agustín García Reynoso	Vocal
Dr. Oscar Peralta Rosales	Suplente
Dra. Violeta Mugica Álvarez	Suplente

Agradecimientos:

Al Posgrado de Ciencias de la Tierra y al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, en particular al Grupo de Físicoquímica Atmosférica por las facilidades para la realización de los estudios de doctorado.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

Al Grupo de Físicoquímica Atmosférica:

- Dr. Ricardo Torres Jardón, por su conocimiento y tiempo dedicado en esta tesis, por su paciencia como mentor y por su apoyo en todo el tiempo que fue mi maestro.
- Dr. Gerardo Ruiz Suárez, por su constante apoyo en mi desarrollo académico.
- M.C. Alejandra Mendoza, compañera y amiga, por su apoyo en la campaña de muestreo.
- M.C. Hugo Barrera, compañero y amigo, por compartirme su conocimiento y apoyar en la campaña de muestreo.
- M.C. José Santos García Yee, compañero y amigo, por su participación en la campaña de muestreo.

Al Grupo de Aerosoles Atmosféricos: Dra. Telma Gloria Castro Romero, Dr. Oscar Peralta Rosales, Quím. María Isabel Rosado.

Al Laboratorio de certificación de estufas (LINEB) del Instituto de Investigaciones en Ecosistemas y Sustentabilidad de la UNAM, campus Morelia: Dr. Paulo Medina, Dr. Victor Ruíz, Dr. Omar Masera.

Al Jurado de revisión de tesis: Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez, Dr. Agustín García Reynoso, Dr. Oscar Peralta Rosales y Dra. Violeta Mugica Álvarez.

A la Dra. Luisa Molina, por el apoyo para poder realizar éste estudio.

A mi Familia: Mi Mamá, mi Papá, mi hermana, por su apoyo incondicional.

A Iván, por su apoyo incondicional.

Esta tesis se llevó a cabo con el apoyo del proyecto:

SLCF-2013 México financiado por la organización Global Environment Facility (GEF) y coordinado por el Molina Center for Energy and the Environment bajo el contrato GFL-4C58 of UNEP.

Dedicatoria

A MI MADRE

RESUMEN

La estimación de los inventarios de emisiones de forzadores climáticos de vida corta (SLCF) y contaminantes del aire de actividades tales como la quema de biomasa para cocinar en entornos rurales en México presenta cierto grado de incertidumbre debido a la falta de factores de emisión obtenidos localmente, ya que las estimaciones de emisiones generalmente se obtuvieron con otros tipos de biomasa y estufas.

En éste trabajo se obtuvieron factores de emisión (FE) de gases (CO_2 , CH_4 , CO , NMHC, NO_x , y SO_2) y material particulado ($\text{PM}_{2.5}$, EC, y OC) de estufas mejoradas distribuidas en México (Patsari, Onil, y Ecoestufa) y de un fogón tradicional a partir de la medición de emisiones diluidas de la combustión de leña de encino blanco por el método de balance de carbono, y el uso de cocientes con trazadores y bajo el protocolo Water Boiling Test (WBT). Este estudio presenta un sistema de dilución controlada para obtener factores de emisión de gases mejorados (CO_2 , CH_4 , CO , NMHC, NO_x y SO_2) y $\text{PM}_{2.5}$ (y sus componentes, carbono elemental (EC) y carbono orgánico (OC)) estufas de leña. El experimento de muestreo combina mediciones de $\text{PM}_{2.5}$ y gases de una corriente de emisiones diluida, con métodos de balance de masa de carbono y relaciones de concentración de CO_2 y CO para obtener factores de emisión promedio bajo el protocolo WBT. Los factores de emisión fueron ponderados con respecto al consumo de carbono en la leña en cada una de las etapas de la WBT y en general presentaron rangos similares a los reportados en la literatura. Los rangos de los FE promedio para los forzadores climáticos de vida corta de las estufas en términos de gramo de la especie por kg de leña seca quemada fueron: CO_2 , 1309-1375; CH_4 , 3-4; EC, 0.16 – 0.71 y OC 1.94-2.89, mientras que el fogón presentó los rangos: CO_2 , 1141- 1232; CH_4 , 4.15-4.71; EC, 1.06 – 1.78; y OC, 4.79-6.03. Las estufas resultaron con rangos factores de emisión promedio de los contaminantes CO y $\text{PM}_{2.5}$ de: CO , 63 - 103; y $\text{PM}_{2.5}$, 3.17 – 4.12 g/kg leña quemada, y NO_x , 798 -872 mg/kg de leña quemada, y el fogón: CO , 124 - 170; y $\text{PM}_{2.5}$, 7.47 – 10.18 g/kg leña quemada, y NO_x , 642 -767 mg/kg de leña quemada. Utilizando al CO como trazador de la eficiencia de la combustión se obtuvo que mientras más eficiente es la combustión menor es el factor de emisión de CO , NMHC, NO , $\text{PM}_{2.5}$, excepto NO_2 , pero con mayor emisión de CO_2 y NO . La eficiencia de combustión o emisión de CO_2 siguió el orden: Onil> Patsari>Ecoestufa>Fogón. A pesar de que las estufas emiten mas CO_2 que el fogón

tradicional, éstas generan factores de emisión menores de EC y OC que el fogón tradicional, éstas generan menores cantidades de CO, de precursores de ozono y de otros contaminantes del aire.

ABSTRACT

The estimation of the inventories of emissions of short-lived climatic forcers (SLCF) and air pollutants from activities such as the burning of biomass for cooking in rural environments in Mexico presents some degree of uncertainty due to the lack of emission factors obtained locally, since the emissions were generally obtained with other types of biomass and stoves.

In this work, emission factors (EF) of gases (CO_2 , CH_4 , CO , NMHC, NO_x , and SO_2) and particulate material ($\text{PM}_{2.5}$, EC, and OC) were obtained from improved stoves distributed in Mexico (Patsari, Onil, and Ecoestufa) and of a traditional stove from the measurement of diluted emissions from the combustion of white oak wood by the carbon balance method, and the use of quotients with tracers and under the Water Boiling Test (WBT) protocol. This study presents a controlled dilution system to obtain improved gas emission factors (CO_2 , CH_4 , CO , NMHC, NO_x and SO_2) and $\text{PM}_{2.5}$ (and its components, elemental carbon (EC) and organic carbon (OC)) wood stoves. The sampling experiment combines measurements of $\text{PM}_{2.5}$ and gases from a diluted emission stream, with carbon mass balance methods and CO_2 and CO concentration ratios to obtain average emission factors under the WBT protocol. The emission factors were weighted with respect to the consumption of carbon in the firewood in each of the stages of the WBT and in general, they presented similar ranges to those reported in the literature. The average EF ranges for the short-lived climatic forcers of the stoves in terms of gram of the species per kg of dry firewood were: CO_2 , 1309-1375; CH_4 , 3-4; EC, 0.16-0.71 and OC 1.94-2.89, while the stove had the ranges: CO_2 , 1141-1232; CH_4 , 4.15-4.71; EC, 1.06-1.78; and OC, 4.79-6.03. The stoves resulted in average emission factor ranges of CO and $\text{PM}_{2.5}$ pollutants of: CO , 63-103; and $\text{PM}_{2.5}$, 3.17-412 g / kg burned firewood, and NO_x , 798-872 mg / kg burned firewood, and the three-stones: CO , 124-170; and $\text{PM}_{2.5}$, 7.47-10.18 g / kg burned firewood, and NO_x , 642-767 mg/kg burned firewood. Using CO as a tracer of combustion efficiency, it was obtained that the more efficient is the combustion, the lower is the emission factor of CO , NMHC, NO , $\text{PM}_{2.5}$, except NO_2 , but with larger CO_2 and NO emissions. The combustion or CO_2 emission efficiency followed the order: Onil > Patsari > Ecoestufa > Three-stones. Although the stoves emit more CO_2 than the traditional stove, they generate lower emission factors of EC and OC than the traditional stove, they generate lower amounts of CO , ozone precursors, and other air pollutants.

INDICE

CAPITULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 2.....	3
2. ANTECEDENTES	3
CAPITULO 3.....	6
3. OBJETIVOS.....	6
3.1 OBJETIVO GENERAL	6
3.2 OBJETIVO ESPECIFICO	6
CAPITULO 4.....	7
4 FUNDAMENTO TEÓRICO	7
4.1 FORZADORES CLIMÁTICOS DE VIDA CORTA.....	7
4.2 PROCESO DE COMBUSTIÓN Y PRODUCTOS	12
4.3 CÁLCULO DE FACTORES DE EMISIÓN DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN DE FUENTES PEQUEÑAS NO CONVENCIONALES	15
CAPITULO 5.....	19
5. MÉTODOS.....	19
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS EMISIONES.	19
5.2 CAMPAÑA DE MUESTREO.....	25
5.3 PROTOCOLO DE PRUEBA	27
5.4 MUESTREO Y ANÁLISIS DE CARBÓN ELEMENTAL Y CARBONO ORGÁNICO.....	31
5.5 CÁLCULOS DE EMISIONES.....	32
5.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	36
CAPITULO 6.....	40
6. RESULTADOS	40
6.1 FACTORES DE EMISIÓN DE ESPECIES CONTENIENDO CARBONO.....	40
6.2 FACTORES DE EMISIÓN DE GASES SIN CARBONO Y PM _{2.5}	44
6.3 FACTORES DE EMISIÓN POR ETAPA DE ESTUFA PATSARI	49
6.4 RELACIÓN ENTRE LA EFICIENCIA DE COMBUSTIÓN Y LOS FACTORES DE EMISIÓN	52
CAPITULO 7.....	58
7. DISCUSIÓN, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	58
7.1 DISCUSIONES.....	58
7.2 CONCLUSIONES	61
7.3 RECOMENDACIONES.....	63
CAPITULO 8.....	66
8. REFERENCIAS	66

INDICE DE TABLAS

TABLA 1 TIEMPO DE RESIDENCIA Y FORZAMIENTO RADIATIVO DE SLCF EN LA ATMÓSFERA (CCAC SCIENTIFIC ADVISORY PANEL 2014).....	7
TABLA 2 REACCIÓN QUÍMICA DE LA COMBUSTIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	14
TABLA 3 RELACIÓN DE PARÁMETROS DE MEDICIÓN, MÉTODOS E INSTRUMENTACIÓN PARA MEDICIÓN DE GASES EN EXPERIMENTOS DE OBTENCIÓN DE EMISIONES DE ESTUFAS.	24
TABLA 4. RANGO DE COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ENCINOS BLANCOS	30
TABLA 5 CRITERIOS GENERALES DE EVALUACIÓN DEL COEFICIENTE DE VARIACIÓN Y SU IMPLICACIÓN EN PRUEBAS EXPERIMENTALES(A)	37
TABLA 6 SELECCIÓN DE VALORES CRÍTICOS DE SIGNIFICANCIA α PARA LA PRUEBA GRUBBS PARA UN NÚMERO DE MUESTRAS ENTRE 3 Y 7.....	39
TABLA 7 PROMEDIO Y RANGO DE FACTORES DE EMISIÓN PONDERADOS DE LAS ESPECIES GASEOSAS Y PARTÍCULAS CONTENIENDO CARBONO, ESTUFA PATSARI BAJO LA PRUEBA WBT.	40
TABLA 8 PROMEDIO Y RANGO DE FACTORES DE EMISIÓN PONDERADOS DE LAS ESPECIES GASEOSAS Y PARTÍCULAS CONTENIENDO CARBONO, ESTUFA ONIL BAJO LA PRUEBA WBT.....	41
TABLA 9 PROMEDIO Y RANGO DE FACTORES DE EMISIÓN PONDERADOS DE LAS ESPECIES GASEOSAS Y PARTÍCULAS CONTENIENDO CARBONO, ECOESTUFA BAJO LA PRUEBA WBT.	42
TABLA 10 PROMEDIO Y RANGO DE FACTORES DE EMISIÓN PONDERADOS DE LAS ESPECIES GASEOSAS Y PARTÍCULAS CONTENIENDO CARBONO, FOGÓN BAJO LA PRUEBA WBT.....	43
TABLA 11 PENDIENTE $\Delta PM_{2.5} \Delta CO$ Y EL COEFICIENTE R_2 ASOCIADO DE LA CORRELACIÓN DE $PM_{2.5}$ VS CO MEDIDOS A LA SALIDA DEL SISTEMA DE DILUCIÓN POR ESTUFA Y EL FOGÓN BAJO LA PRUEBA WBT.	44
TABLA 12 PROMEDIO Y RANGO DE FACTORES DE EMISIÓN PONDERADOS DE LAS ESPECIES GASEOSAS SIN CARBONO Y PARTÍCULAS $PM_{2.5}$, ESTUFA PATSARI BAJO LA PRUEBA WBT.....	45
TABLA 13 PROMEDIO Y RANGO DE FACTORES DE EMISIÓN PONDERADOS DE LAS ESPECIES GASEOSAS SIN CARBONO Y PARTÍCULAS $PM_{2.5}$, ESTUFA ONIL BAJO LA PRUEBA WBT.....	46
TABLA 14 PROMEDIO Y RANGO DE FACTORES DE EMISIÓN PONDERADOS DE LAS ESPECIES GASEOSAS SIN CARBONO Y PARTÍCULAS $PM_{2.5}$, ECOESTUFA BAJO LA PRUEBA WBT.	47
TABLA 15 PROMEDIO Y RANGO DE FACTORES DE EMISIÓN PONDERADOS DE LAS ESPECIES GASEOSAS SIN CARBONO Y PARTÍCULAS $PM_{2.5}$, FOGÓN BAJO LA PRUEBA WBT.....	48
TABLA 16 FACTORES DE EMISIÓN DE CO_2 , CO , CH_4 , NO_x , OC , EC Y $PM_{2.5}$ PARA LAS TRES ETAPAS DE LA WBT EN LA QUEMA DE ENCINO BLANCO PARA LA ESTUFA PATSARI.	49
TABLA 17 COMPARACIÓN DE RANGOS DE EMISIÓN DE CO_2 , OC , EC , AND $PM_{2.5}$ CON OTROS ESTUDIOS USANDO LA ESTUFA PATSARI EN LA PRUEBA WBT.....	50

INDICE DE FIGURAS

FIG. 1 USUARIOS DE LEÑA POR LOCALIDAD EN MÉXICO (BERRUETA V., 2012)	3
FIG. 2 RESUMEN DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES DEL FORZAMIENTO RADIATIVO DEL CAMBIO CLIMÁTICO (IPCC, 2013). TODOS ESTOS FORZAMIENTOS RADIATIVOS OCURREN DEBIDO A UNO O MÁS FACTORES QUE AFECTAN EL CLIMA Y SE ASOCIAN A ACTIVIDADES HUMANAS O PROCESOS NATURALES (STOCKER ET AL., 2014).....	8
FIG. 3 ESQUEMA RESUMIDO DEL DISEÑO DEL SISTEMA COMPACTO DE DILUCIÓN (ADAPTADA DE: ENGLAND ET AL. 2007).	19
FIG. 4 ESQUEMA DE UN EJEMPLO DE MONITOREO DEL BALANCE DE MATERIALES EN EL SCD DURANTE UN EXPERIMENTO DE MUESTREO DE EMISIONES DE ESTUFAS DE LEÑA MEJORADAS. (ELABORACIÓN PROPIA).23	
FIG. 5 SISTEMA DE DILUCIÓN CONTROLADA. (A) VISTA SUPERIOR DE CÁMARA DE DILUCIÓN; (B) VISTA POSTERIOR DEL ARREGLO; (C) VISTA FRONTAL DE LA CÁMARA MOSTRANDO LA Sonda DE MUESTREO DIRIGIDA AL INTERIOR DEL LABORATORIO; Y, (D) LABORATORIO MÓVIL CONECTADO A CÁMARA DE DILUCIÓN.	25
FIG. 6 ESTUFAS MEJORADAS: (A) PATSARI (VISTA FORNTAL); (B) PATSARI VISTA LATERAL; (C) ONIL (VISTA FRONTAL); (D) ONIL (VISTA LATERAL); (E) ECOESTUFA; Y, (F) FOGÓN TRADICIONAL.	26
FIG. 7 ESQUEMA DEL ACOPLAMIENTO ENTRE LA PRUEBA WBT Y EL PROCEDIMIENTO DE PONDERACIÓN PARA LA ESTIMACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN DE LA QUEMA DE BIOMASA EN ESTUFAS MEJORADAS. (ADAPTADO DE: EPA, PCIA 2013).	28
FIG. 8 SECUENCIA DEL MUESTREO DE EMISIONES DE ESTUFA ONIL. DE IZQUIERDA A DERECHA: (A) MUESTREO DE GASES DE SALIDA CON Sonda PARA LA CÁMARA Y MEDICIÓN DE EMISIONES DIRECTAS; (B) CÁMARA DE DILUCIÓN CON MANGUERAS DE AIRE CERO Y EXTRACCIÓN CONECTADAS A MOTORES DE EXTRACCIÓN Y MONITORES DE PARTÍCULAS; Y MUESTREADORES ACTIVOS AL FINAL DE CÁMARA; (C) LABORATORIO MÓVIL CON INSTRUMENTACIÓN DE MONITOREO DE GASES.	31
FIG. 9 REGRESIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DILUIDA DE CO Y PM _{2.5} PARA LA ESTUFA PATSARI.	50
FIG. 10 SERIE DE TIEMPO DE LAS CONCENTRACIONES DILUIDAS MEDIDAS DE CO, CO ₂ , NMHC, CH ₄ , NO, NO ₂ Y SO ₂ PARA CADA UNA DE LAS ETAPAS DE UNA PRUEBA WBT PARA UNA ESTUFA MEJORADA PATSARI QUEMANDO ENCINO BLANCO COMO BIOCOMBUSTIBLE.	51
FIG. 11 FACTORES DE EMISIÓN PROMEDIO DE PM _{2.5} , OC Y EC DE ESTUFAS Y FOGÓN.....	53
FIG. 12 MASA PROMEDIO DE LA EMISIÓN DE PM _{2.5} , OC Y EC DE ESTUFAS Y FOGÓN EN LA WBT.....	53
FIG. 13 GRÁFICOS DE LA CORRELACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN DE: (A) NOX Y (B) NO ₂ VS CO DE ESTUFAS Y FOGÓN.....	56
FIG. 14 GRÁFICOS DE LA CORRELACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN DE: (A) CO ₂ ; (B) CH ₄ ; (C) NMHC VS CO DE ESTUFAS Y FOGÓN.....	57

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La quema de biomasa es ampliamente usada para calefacción y producción de energía en ambientes rurales (Nussbaumer, 2010). Sin embargo, este proceso de combustión no es eficiente y se generan varios contaminantes como: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos o compuestos orgánicos volátiles (COV), dióxido de azufre (SO₂), material particulado (PM) y además de ciertos forzadores climáticos de vida corta (SLCF: Short-Live Climate Forcers) como: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y carbono negro también identificado como carbón elemental (EC).

El EC es el segundo SLCF más importante del calentamiento global con un potencial de forzamiento climático total de 1.1 W/m², solo superado por el CO₂ (1.7 W/m²) (Bond et al. 2013). Además, posee un alto potencial de afectación en la salud humana ya que es un componente principal del material particulado fino (PM_{2.5}). El EC tiene un tiempo de residencia en la atmósfera de algunos días a semanas, lo que significa que al reducir las emisiones de éste, se puede presentar una rápida respuesta en el clima y mejoras significativas en salud pública (INE 2011). Por otro lado, el CH₄, además de ser precursor del ozono troposférico, es también un potente gas de efecto invernadero con un potencial de calentamiento global que para 2005 se estimaba en 21 veces mayor que el CO₂. (~ 0.48 W/m²) (Solomon et al., 2007) con un tiempo de residencia atmosférico de aproximadamente 12 años.

En México un cuarto de la población (aproximadamente 25 millones) vive en áreas rurales y utiliza leña como fuente de energía, la gran mayoría para cocinar alimentos y con un porcentaje menor es utilizada por pequeñas industrias artesanales (alfarería, ladrilleras y carbón vegetal) en estufas y hornos artesanales instalados en intramuros y sin dispositivos adecuados para la descarga de las emisiones de la combustión (Berrueta V. 2012). Al igual que otras partes del mundo, se ha encontrado que la contaminación por humo de leña en interiores de los hogares rurales afecta principalmente a las mujeres y los niños, ya que son ellos quienes pasan la mayor parte del tiempo en la cocina (Díaz, Berrueta and Masera, 2011). Por ésta razón, desde hace algunos años se han implementado programas gubernamentales

para introducir estufas de leña mejoradas en los hogares rurales con el objetivo de evitar que las emisiones de la combustión de leña en estufas y comales se acumulen los interiores considerando que con la nueva opción se puede enviar los gases de emisión y material particulado fuera los hogares. No obstante, se ha mencionado que además de la reducción de riesgo a la salud, el uso de estufas mejoradas permite beneficios adicionales como el ahorro de leña, la conservación ambiental y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (Díaz, Berrueta and Masera, 2011).

Por otro lado, a pesar de la importancia de los SLCF a nivel global, en México todavía existe gran incertidumbre sobre la magnitud de las emisiones de estos compuestos por el uso de los métodos tradicionales de uso de leña, y no se conoce información sobre las emisiones resultantes por el uso de estufas mejoradas. Si bien en la literatura se encuentra un gran número de factores de emisión tanto de métodos como para el fogón y de estufas mejoradas, éstos han sido llevados a cabo en regiones de diferente altitud geográfica y usando diferente tipo de biomasa. Gran parte de la población que utiliza leña para la generación de energía habita por entre los 1700 y los 2300 metros sobre el nivel del mar, lo que favorece la ocurrencia de procesos de combustión incompleta por la reducción natural en el contenido de oxígeno con la altura, y en consecuencia incrementa las emisiones de contaminantes.

En este trabajo se presentan los resultados de una serie de experimentos realizados de quema de leña (encino blanco) típica de la región centro de México en tres estufas de leña mejoradas (Patsari, Onil, y Ecoestufa) y un fogón tradicional, para la obtención de factores de emisión de partículas PM_{2.5}, su contenido de carbón elemental y orgánico, así como de gases de la combustión (CO₂, CH₄, CO, NMHC, NO_x, y SO₂) generados durante las diferentes etapas del método Water Boiling Test utilizando para el muestreo y monitoreo de las emisiones un sistema de dilución controlado (cámara de dilución). Los factores de emisión resultantes son evaluados con respecto a cómo es el desempeño de cada estufa en cuanto a la emisión, tanto de SLFC como de otros contaminantes del aire. Se utilizó una cámara de dilución para el muestreo de las partículas y el acondicionamiento de los gases para su monitoreo; también se aplicaron los métodos de balance de carbón y cocientes de concentraciones respecto a CO₂ y CO como trazadores para la determinación de los factores de emisión de los compuestos con carbono, gases inorgánicos y las partículas finas, respectivamente

CAPITULO 2

2. ANTECEDENTES

2.1 Justificación del estudio

Un cuarto de la población mexicana vive en áreas rurales y utiliza leña como fuente de energía (Armendáriz-Arnez *et al.*, 2010) (Fig. 1), aproximadamente 25 millones de habitantes cocinan con leña y miles de productores de pequeñas industrias (alfareria, ladrilleras y carbón vegetal) la utilizan como fuente de energía (Berrueta V., 2012). Como resultado de la combustión incompleta de la madera, además de CO₂, se generan emisiones de partículas y gases relacionados con el proceso de combustión como CO, NO_x, SO₂, CH₄ y compuestos orgánicos volátiles. Se estima que el humo proveniente de la quema de la madera contribuye al ambiente con un estimado del 80% de material particulado fino en áreas rurales (Armendáriz-Arnez *et al.*, 2010) por lo que es indispensable tener mejores inventarios de emisión para el cálculo de estas emisiones.

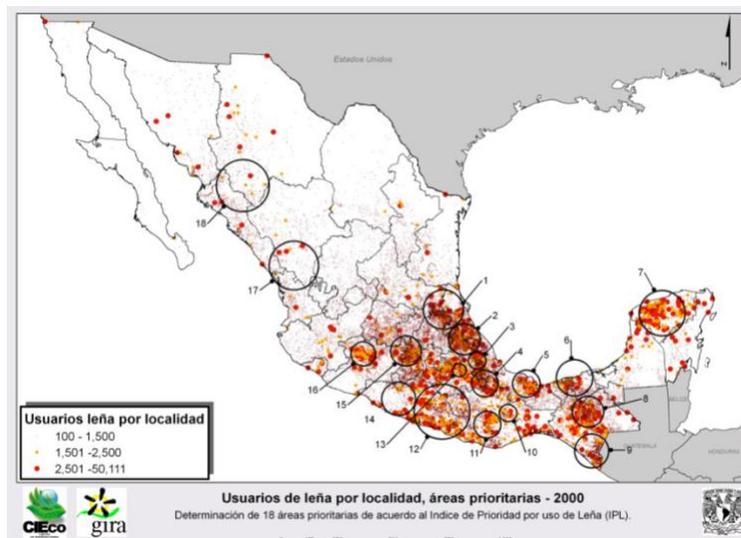


Fig. 1 Usuarios de leña por localidad en México (Berrueta V., 2012)

El uso de “estufas” mejoradas que reducen el consumo de combustible total por tarea de cocción y las emisiones de agentes contaminantes por unidad de consumo de combustible

podrían proporcionar grandes reducciones en las emisiones de contaminantes en todo el mundo en desarrollo (Christian *et al.*, 2010).

Existen muchos métodos para medir las emisiones de estas partículas, siendo el método de filtración directa de una alícuota de las emisiones calientes el más utilizado. Sin embargo, la captura directa de las partículas bajo este esquema no permite la captura de partículas que en el caso real se forman al presentarse un enfriamiento y expansión súbita de los gases a la atmósfera una vez que la emisión es descargada por la chimenea (U.S. Environmental Protection Agency, 1998). Otra dificultad asociada al muestreo de este tipo de emisiones es que es difícil mantener condiciones de isocinetismo para la captura de partículas en condiciones de bajo flujo como el de las de fuentes pequeñas de emisión. Como resultado, las concentraciones obtenidas utilizando estos métodos pueden ser subestimadas o sobrestimadas, dependiendo del método de muestreo (U.S. Environmental Protection Agency, 1998). En cambio, usar métodos de muestreo criogénicos como el de los métodos típicos de muestreo en calderas puede forzar la captura de muchos compuestos orgánicos que no podrían condensarse bajo condiciones ambientales reales, por lo que las concentraciones podrían ser sobrestimadas. Una opción que se ha manejado para obtener factores de emisión de partículas parecidas a las esperadas una vez realizada la descarga es el método 5 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) (U.S. Environmental Protection Agency, 1998). No obstante, éste método tiene aplicación básicamente en fuentes de emisión grandes y aún así, requiere de utilizar sistemas de dilución para permitir el acondicionamiento de las partículas a temperatura más cercana a la ambiental para entonces realizar el muestreo de éstas.

Para solucionar ésta dificultad, se han propuesto diversos arreglos de métodos de muestreo que combinan los principios de isocinetismo, selección de tamaños de partícula específicos, tiempo de residencia de enfriamiento y compatibilidad con rangos de muestreo. En estos métodos, la muestra es obtenida bajo las mismas condiciones de la emisión, pero es cuidadosamente diluida y enfriada con aire puro para lograr una mezcla turbulenta que inmediatamente es acondicionada en una cámara de dilución donde alcanza un tiempo de residencia suficiente para abatir la temperatura y permitir el “envejecimiento” de partículas, donde el flujo restante de la mezcla diluida tiene suficiente tiempo de residencia para

estabilizar los aerosoles formados (Lipsky and Robinson, 2005). El propósito de la sección de tiempo de residencia es proporcionar el tiempo adecuado después de la dilución para procesos microfísicos como la condensación (Lipsky and Robinson, 2005), de ésta forma, el muestreo directo de ésta dilución no sólo capta las partículas que existen en los gases calientes, sino también aquellas que por diferentes mecanismos de condensación y recombinación se forman al enfriarse los gases. No obstante, este método aún puede tener cierta incertidumbre cuando hay dificultad para mantener condiciones de flujo contante en el muestreo, y en consecuencia la obtención de los cocientes de dilución precisos de la alícuota de muestra sacada.

En este proyecto de investigación, el interés es obtener factores de emisión de partículas y gases asociados a la combustión de fuentes de emisión pequeñas utilizando un método de muestreo y dilución que permita obtener tanto los productos calientes como los fríos siguiendo la metodología señalada en el párrafo anterior, con la diferencia de que se propone un seguimiento más riguroso del cociente de dilución utilizando trazadores como el CO₂ y el N₂O para fortalecer los balances de materia necesarios para obtener los factores de emisión. Además se realiza la medición en tiempo real de otros gases asociados a la combustión incompleta para poder, por una parte asociar factores de emisión de gases, como obtener información única que permita explicar a un mejor detalle los mecanismos de formación de partículas condensables.

CAPITULO 3

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Determinar factores de emisión de algunos forzadores climáticos de vida corta y contaminantes del aire de estufas mejoradas de leña y de fogón abierto utilizando el protocolo de prueba “Water Boiling Test (WBT)” y un sistema de dilución controlada de las emisiones a fin de que la obtención de inventarios de emisiones de este tipo de fuentes se apoyen en factores de emisión obtenidos con mayor certidumbre.

3.2 Objetivo específico

- Determinar la viabilidad del uso de estufas de leña mejoradas distribuidas en México (Patsari, Onil, y Ecoestufa) y de un fogón tradicional en términos de su efectividad de minimización de emisiones de forzadores climáticos como CO₂, CH₄, PM_{2.5}, EC, y OC y de contaminantes gaseosos como: CO, NO_x, SO₂ y NMHC.
- Identificar condiciones fisicoquímicas que puedan estar asociadas al incremento o decremento en la emisión de alguno de las especies emitidas a partir de los datos resultantes del monitoreo continuo de gases trazadores y de contaminantes.
- Evaluar el desempeño de una cámara de dilución controlada acoplada al protocolo de la prueba “Water Boiling Test” para la obtención de factores de emisión de estufas de leña como un método alternativo.
- Identificar áreas de oportunidad para mejorar protocolos de obtención de factores de emisión de fuentes de emisión pequeñas cuyas características de diseño y operación difieren de procesos de combustión continuos con chimeneas construidas con la infraestructura apropiada para la realización de muestreos en chimenea.

CAPITULO 4

4 FUNDAMENTO TEÓRICO

4.1 Forzadores climáticos de vida corta

Los forzadores climáticos de vida corta, SLCF (por sus siglas en inglés Short-Live Climate Forcers), como el carbono negro, metano y ozono troposférico, son especies que se encuentran en el aire y contribuyen significativamente al cambio climático. Estos compuestos permanecen en la atmósfera un tiempo relativamente corto por lo que se les conoce como forzadores climáticos de vida corta (tabla 1). La mayor parte de la energía que afecta el clima de la Tierra proviene del sol, el planeta y su atmósfera absorben y reflejan parte de esa energía. La influencia de un factor que puede causar un cambio climático, como por ejemplo, el gas de efecto invernadero, se evalúa a menudo en términos de su forzamiento radiativo, que constituye una medida de cómo el equilibrio del sistema atmosférico de la Tierra se comporta cuando se alteran los factores que afectan el clima.

El balance de radiación se puede alterar por varios factores como la intensidad de la energía solar, la reflexión de las nubes o los gases, la absorción debida a los diversos gases o superficies, y la emisión de calor por los diferentes materiales. Cualquier alteración de este tipo es un «forzante radiativo», y causa que se alcance un nuevo balance. La palabra radiativo proviene del hecho de que estos factores cambian el equilibrio entre la radiación solar entrante y la radiación infrarroja saliente dentro de la atmósfera terrestre. El equilibrio radiativo controla la temperatura de la superficie terrestre. El término forzamiento se utiliza para indicar que el equilibrio radiativo de la Tierra está siendo separado de su estado normal.

Tabla 1 Tiempo de residencia y forzamiento radiativo de SLCF en la atmósfera (CCAC Scientific Advisory Panel 2014)

<i>Especie</i>	Tiempo de residencia en la atmósfera	Forzamiento radiativo actual
<i>Carbono Negro (CN)</i>	Días	0.64 W/m ²
<i>Metano (CH₄)</i>	12 años	0.48 W/m ²
<i>Ozono Troposférico (O₃)</i>	semanas	0.40 W/m ²

Un forzamiento radiativo se cuantifica por lo general como la ‘tasa de cambio de energía por área de unidad del planeta medida en la parte superior de la atmósfera’ y se expresa en ‘Watts por metro cuadrado’ (Fig. 2). Cuando el forzamiento radiativo de un factor o grupo de factores se evalúa como positivo, la energía del sistema atmósfera –Tierra se incrementará posteriormente, conduciendo al calentamiento del sistema. Por el contrario, un forzamiento radiativo negativo hará que la energía disminuya ulteriormente, conduciendo a un enfriamiento del sistema (Stocker et al., 2014).

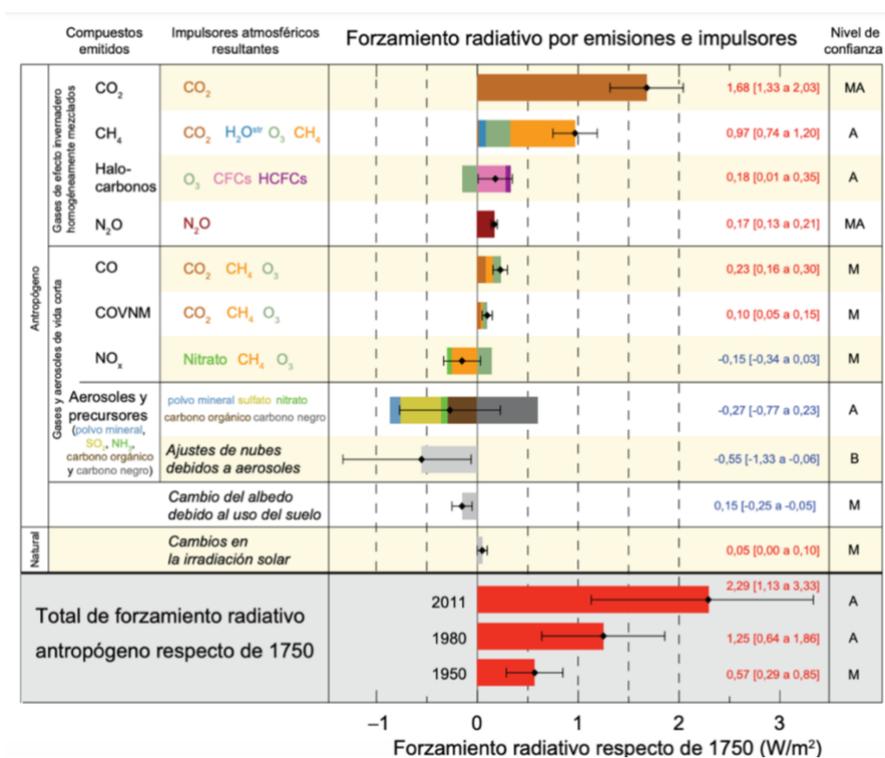


Fig. 2 Resumen de los componentes principales del forzamiento radiativo del cambio climático (IPCC, 2013). Todos estos forzamientos radiativos ocurren debido a uno o más factores que afectan el clima y se asocian a actividades humanas o procesos naturales (Stocker et al., 2014).

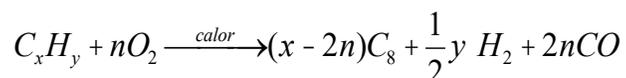
La evidencia científica reciente demuestra que el control de las partículas de carbono negro y el metano (precursor del ozono troposférico), a través de una rápida implementación de medidas de reducción de emisiones, tendría beneficios inmediatos y múltiples para el bienestar humano. Los SLCF son responsables del 40-45% de forzamiento radiativo antropogenico, y el CO₂ es responsable del otro 55-60%. En contraste al CO₂, los tiempos de

residencia atmosférica de los SLCF son cortos, esto significa que reducirlos producirá hasta el 90% de lo considerado como para prevenir el calentamiento dentro de una década, con el 10% restante retrasado por cientos de años debido a la inercia térmica del océano (UNEP and WHO 2011). Por lo tanto, estos tienen el potencial de evitar 0.5°C el calentamiento global para el 2050 (Shindell et al. 2012) y 0.7°C en el Ártico para el 2040 (UNEP and WHO 2011), lo cual puede disminuir la velocidad de calentamiento a la mitad y la velocidad de calentamiento en el Ártico a dos tercios.

El carbono negro (black carbon) es emitido junto con otros componentes presentes en el material particulado como resultado de la combustión ineficiente de una gran variedad de fuentes como los motores a diesel, las estufas rurales para cocción de alimentos, calderas pequeñas sin control, quema de biomasa (caña de azúcar) y la producción de ladrillos, de entre otras. El término carbono negro surge a partir del uso de los métodos de atenuación ópticos y se refiere a la alta absorción de luz en distintas longitudes de onda que tienen los aerosoles carbonosos (Marley et al. 2007), las partículas producidas de la quema de biomasa tienen mayor proporción de carbono orgánico y la cantidad emitida de carbono negro varía según el tipo de combustible y el proceso de combustión (Bahner et al., 2007). La composición química inicial del carbono negro depende del proceso o fuente de emisión. En el proceso de combustión puede variar la cantidad de oxígeno contenido en el carbono negro, de tal modo que entre más eficiente sea el proceso de combustión hay mayor abundancia de oxígeno, lo que origina una superficie más irregular incrementando la reactividad de la partícula (Andreae y Gelencsér, 2006). Ciertos tipos de fuentes producen carbono elemental (negro), o bien, hasta 50% de carbono orgánico (Johnson et al. 2006). Esta condición permite que una partícula carbonosa sea o no soluble en agua o en solvente orgánico. El carácter hidrofílico o hidrofóbico es importante porque de esto depende la permanencia y eliminación de la partícula en la atmósfera; el primero se mantendrá menor tiempo suspendido que el segundo (Johnson et al. 2005). Los aerosoles sólidos pueden presentar un alto contenido de carbono elemental y carbono orgánico siendo el primero una estructura química similar al grafito impuro, en tanto el segundo está conformado por una amplia gama de compuestos orgánicos. El carbono negro es emitido directamente a la atmósfera mediante el proceso de combustión incompleta, mientras que el carbono orgánico proviene de la condensación de

compuestos orgánicos volátiles emitidos directamente a la atmósfera o de la adsorción de los productos de su oxidación (Morales 2006).

La formación del carbono negro se puede expresar en forma condensada mediante la siguiente reacción química (Morales 2006) :



Donde:

x: Subíndice correspondiente al carbono del hidrocarburo.

y: Subíndice correspondiente al hidrogeno del hidrocarburo.

n: moles de oxígeno consumido en la reacción.

Las partículas de carbono negro se forman en una primera etapa a partir de agregados moleculares pequeños, generados en el proceso de pirólisis, luego de reacciones de polimerización en fase gas que producen compuestos de mayor peso molecular y que posteriormente dan origen a la formación de partículas. De acuerdo a la dinámica de su formación, estas partículas se encuentran mezcladas con otras de diferente composición, además de incorporar por adsorción a nivel superficial vapores de especies orgánicas y gases inorgánicos como SO_x y NO_x, además de humedad (Morales 2006). La incorporación de otras especies químicas a nivel superficial sugiere que este tipo de partículas proveen superficies donde ocurren reacciones heterogéneas. Su tamaño de encuentra en relación a su mecanismo de formación y corresponde al rango de acumulación con tamaños que varían entre 0.1 -1 μm.

El carbono negro contribuye al calentamiento global al absorber la luz solar; además puede contribuir a que se derrita la nieve y el hielo al depositarse en ellos, y también puede afectar a las propiedades microfísicas de las nubes ya que pueden perturbar los patrones de precipitación. El carbono negro es el segundo forzante radiativo del calentamiento global (Bond et al. 2013) y también afecta la salud humana ya que es el componente principal del material particulado fino (PM_{2.5}) y puede causar o contribuir a varios efectos adversos. El

carbono negro tiene un tiempo de residencia en la atmósfera de algunos días a semanas, lo que significa que al reducir las emisiones de éste, se puede presentar una rápida respuesta en el clima y mejoras significativas en salud pública (INE 2011). El forzamiento climático total de carbono negro es de 1.1 W/m², solo superado por el CO₂ (1.7 W/m²) (Bond et al. 2013).

El ozono troposférico es un importante contaminante del clima y del aire, a nivel superficie (smog) no es emitido directamente sino que es un contaminante secundario que se forma a partir de procesos fotoquímicos atmosféricos (UNEP and WHO 2011). Por tanto debe ser controlado mediante la reducción de sus precursores tales como óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles y metano. El incremento en las emisiones globales de metano son responsables de aproximadamente dos tercios del nivel del ozono troposférico (UNEP and WHO 2011). El ozono troposférico es dañino para la salud humana cuando es inhalado, afecta los bosques y también reduce el rendimiento de las cosechas.

El metano, precursor del ozono troposférico, también es un potente gas de efecto invernadero con un potencial de calentamiento global de 100 años, 21 veces mayor que el CO₂, con un tiempo de residencia atmosférico de aproximadamente 12 años (Solomon et al., 2007). Es uno de los seis gases de efecto invernadero que están controlados bajo el Protocolo de Kioto. Alrededor del 60% de las emisiones globales de metano se deben a actividades humanas (EPA 2010), entre las mayores emisiones de metano se encuentran el ganado rumiante, cultivos de arroz, y procesos microbiológicos de residuos (rellenos sanitarios, estiércol y aguas residuales), extracción de petróleo y gas natural. El forzamiento radiativo de metano en el 2005 fue de 0.48 W/m², que es aproximadamente un 30% del forzamiento radiativo de CO₂ (Solomon et al., 2007).

Los SLCF son en realidad un subconjunto de compuestos y sustancias que contribuyen al balance radiativo global y son, en la gran mayoría de los casos, emisiones que provienen de la misma fuente y de procesos ineficientes de combustión. Sin embargo, a diferencia de las otras especies, los SLCF tienen una contribución aproximada del 40% de forzamiento total, después del CO₂ (Development, 2013). Para México es importante definir estrategias y acciones que conjunten a todas las fuentes de emisión de forzantes climáticos en general y deben de incluirse en su política climática, de calidad del aire, salud y eficiencia energética

(INECC-CCAC-UNEP, 2019). El uso de la energía en el sector residencial tiene emisiones importantes de carbono negro, principalmente en el subsector residencial rural, por el uso de biomasa (leña) para cocción de alimentos y calentamiento de agua, por lo que las propuestas de mitigación para el sector residencial en México son: reducción de uso de biomasa por uso de estufas ahorradoras, mayor consumo de combustibles de origen fósil (gas L.P. y gas natural) y el uso de energía eléctrica para cocción de alimentos (INECC-CCAC-UNEP, 2019).

A pesar de la importancia de estas emisiones, en México existe una gran incertidumbre sobre la cantidad de emisiones que pudieran estarse generando de estos forzadores del clima por parte de procesos de combustión cuyo control es difícil de realizar, principalmente porque las categorías de fuentes comprenden miles de pequeñas fuentes.

4.2 Proceso de combustión y productos

La biomasa es ampliamente usada como una fuente de energía renovable para calefacción y producción de energía, y será más importante en la siguientes décadas debido al declinamiento de los combustibles fósiles (Nussbaumer, 2010).

La combustión de la biomasa consiste de reacciones homogéneas y heterogéneas, las principales etapas del proceso son: secado, pirolisis, gasificación y combustión (combustión del carbono y oxidación de fase gaseosa), pero la combustión tiene cuatro etapas principales: la pre-ignición, “flaming”, transición y “smoldering” (Roden *et al.*, 2006).

Como bien se conoce la combustión tiene tres ingredientes principales: el combustible, el comburente (oxígeno) y la ignición, al empezar se inicia un precalentamiento del combustible que alcanza la temperatura suficiente para inicial el proceso de volatilización de los gases e iniciar la etapa de pre-ignición donde los compuestos volátiles del combustible son volatilizados para pasar a la etapa de “flaming” donde el combustible alcanza la temperatura de ignición y la combustión empieza (flamas), en la etapa de transición del “flaming” al “smoldering” parte del combustible ya ha sido consumido, se empieza a generar humo y las llamas se propagan sobre el combustible sobrante hasta empezar la etapa de “smoldering” donde la combustión casi llega a su fin manteniendo una generación de humo y con oxígeno aún disponible.

El tiempo utilizado para cada reacción depende de las propiedades y tamaño del combustible (cuando menores son las partículas, mayor es el contacto con el oxígeno y menor es la cantidad de exceso de aire que se requiere), temperatura (tabla 2) y condiciones de combustión, pero, el principal parámetro en la combustión es la relación óptima de combustible con la cantidad de aire de combustión (coeficiente de exceso de aire λ), la combustión óptima se consigue si hay exceso de aire suficiente, y por consiguiente de oxígeno para quemar todo el CO ($\lambda=1.0 - \lambda=1.3$). La falta de aire significa que hay presencia de CO, ya que falta oxígeno para oxidar totalmente el CO a CO₂, a mayor disponibilidad de aire, el volumen de CO desciende y el volumen de CO₂ aumenta en la misma proporción, este proceso se completa a $\lambda=1$, el CO es casi cero y el CO₂ alcanza su valor máximo (Testo 2015). Así, el CO es emitido predominantemente en la combustión “smoldering” y el CO₂ en la combustión “flaming” (Andreae, M O and Merlet, 2001).

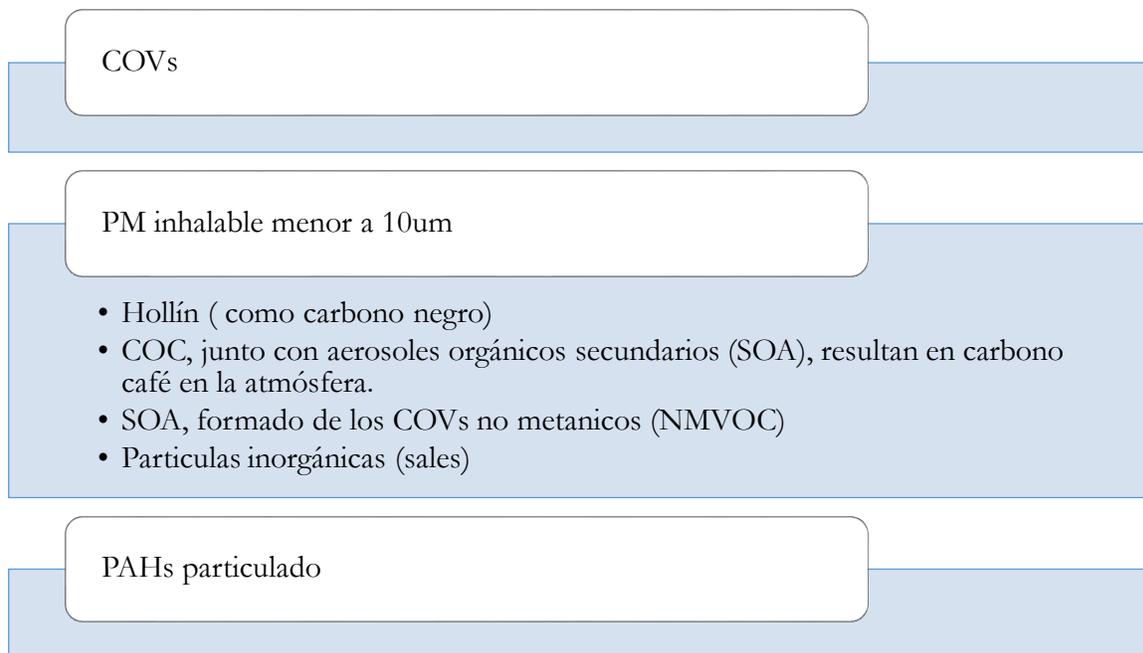
“Smoldering” es una forma de combustión lenta, a baja temperatura y sin flama, sostenida por el calor cuando el oxígeno ataca directamente la superficie de un combustible (Ohlemiller, 2002), es definido como un proceso sin flama, auto sostenido y propagador. Cualquier material orgánico, cuando es sometido a suficientes flujos de calor se degrada, gasifica y libera humo. Por lo general hay poca o ninguna oxidación involucrada en este proceso de gasificación y así este es endotérmico, por lo que este proceso es mejor referido como una pirólisis forzada y no “smoldering” (Ohlemiller, 2002). El “smoldering” puede ser latente por largos periodos de tiempo y luego espontáneamente llegar a la flama (Aldushin, Bayliss and Matkowsky, 2007), lo que se conoce como la transición del “smoldering” al “flaming”. La transición al “flaming” (reacciones exotérmicas rápidas en fase gaseosa) requiere de una mezcla de gases y aire que este dentro de los límites de inflamabilidad y una suficiente fuente de calor para encender ésta mezcla (Aldushin, Bayliss and Matkowsky, 2007). Entonces, como resultado del proceso de combustión, diferentes tipos de contaminantes pueden ser distinguidos (Nussbaumer, 2010):

1. Contaminantes no quemados: CO, COVs, PAHs, compuestos orgánicos condensables (COC), hollín, carbón, H₂, HCN, NH₃ y N₂O
2. Contaminantes de la combustión completa: NO_x (NO+NO₂), CO₂ y H₂O
3. Ceniza y contaminantes como: partículas de ceniza (KCl, etc), SO₂, HCl, Cu, Pb, Zn, Cd, etc.

Tabla 2 Reacción química de la combustión en función de la temperatura

Temperatura (rango °C)	Reacción Química
100 – 120	Deshidratación
250	Desoxigenación y desulfurización, disociación molecular de agua y dióxido de carbono, empieza la liberación de sulfuro de hidrogeno
340	Rotura de enlaces en compuestos alifáticos, empieza la liberación de metano y otros compuestos alifáticos ligeros
380	Fase de carbonización, concentración de carbón en los residuos
400	Rotura de enlaces C-O y C-N
400 – 600	Descomposición de materiales bituminosos, generación de aceites y alquitranes. Carbonización a baja temperatura.
600	Cracking de los materiales bituminosos, generación de hidrocarburos gaseosos de cadena corta e hidrocarburos aromáticos (derivados del benceno)
>600	Dimerización de olefinas(etileno) a α -butileno, reacción de etileno a ciclohexano; generación de compuestos orgánicos volátiles

El material particulado (PM) es considerado uno de los parámetros más relevantes en la contaminación del aire, el PM de la quema de biomasa presenta toxicidad y potencial cancerígeno, también, la quema de biomasa es la principal fuente de carbono negro (BC) en la atmosfera, pero además del carbono negro otros tipos de material particulado son liberados de la combustión hacia la atmósfera (Esquema 1).



Esquema 1 Material particulado emitido de la combustión de la biomasa (Nussbaumer, 2010).

Las partículas inorgánicas (sales), son formadas de minerales en el combustible, estas partículas son dominantes cerca de la combustión completa, los COC se generan a bajas temperaturas, así, compuestos condensados o volátiles son formados de la pirolisis de la madera con compuestos característicos dependiendo del tiempo de residencia, temperatura y otros parámetros de operación, a temperaturas moderadas y falta de oxígeno, los compuestos orgánicos pueden ser convertidos a COC secundarios, los cuales aparecen como condensables. El hollín es formado de precursores orgánicos en zonas de altas temperaturas y falta de oxígeno, donde los los COC primarios y volátiles reaccionan a COC secundarios y forman hidrocarburos poliaromáticos, los cuales pueden formar partículas de hollín por aglomeración y liberación de hidrógeno (Nussbaumer, 2010).

4.3 Cálculo de factores de emisión de procesos de combustión de fuentes pequeñas no convencionales

Para estimar la cantidad emitida de cada uno de los SLFC de origen primario se aplican factores de emisión. Un factor de emisión (FE) se define como el coeficiente que relaciona los datos de actividad con la cantidad del compuesto químico que es emitida por esa actividad. Los factores de emisión se basan a menudo en una muestra de datos obtenidos de mediciones, y expresados generalmente como un promedio para determinar una tasa

representativa de las emisiones correspondientes a un determinado nivel de actividad en un conjunto dado de condiciones de funcionamiento (Tichy M. 2001).

El cálculo de este parámetro requiere de conocer el contenido de carbono en la biomasa quemada y la estimación de carbono de la quema, el carbono total liberado es usualmente estimado añadiendo las concentraciones medidas de CO₂, CO, hidrocarburos y carbón particulado (Andreae, M O and Merlet, 2001), cuando ésta información está disponible el factor de emisión puede ser expresado como:

$$FE_x = \frac{M_x}{M_{madera}} = \frac{M_x}{M_C} [C]_{madera} \quad (1)$$

Dónde:

FE_x : Factor de emisión (g/kg)

x : especie emitida

M_x : masa de especie liberada (g)

M_{madera} : masa de madera seca consumida (kg)

$[C]_{madera}$: concentración de carbono en la madera consumida (g/kg)

M_C : masa de carbono emitido (g)

Por lo tanto:

$$FE_x \cong \frac{[X]}{\sum ([C_{CO_2}] + [C_{CO}] + [C_{CH_4}] + [C_{COV}] + [C_{aerosoles}] + \dots)} [C]_{madera} \quad (2)$$

Por otro lado, en procesos de combustión, un cociente de emisión (CE) se define como el cociente de mezcla inicial molar (CEm) de una especie dividida por el de otra especie, más comúnmente CO o CO₂. Un factor de emisión de cualquier especie "X" (FEx) es la masa de la especie X emitidos por unidad de masa de combustible quemado seco (g compuesto por kg de combustible seco). El FE puede derivarse de un conjunto de CE molar de CO₂ utilizando el método de balance de masa de carbono, que asume que todo el carbono quemado se volatiliza y que todas las principales especies que contienen carbono se han medido. Esto

es también necesario para medir o estimar el contenido de carbono del combustible (Christian et al. 2010).

Como alternativa, el cociente de emisión puede ser determinado como la pendiente de la regresión de la concentración de las especies en función de la especie de referencia. La selección de CO o CO₂ como gas de referencia es determinado por el objetivo final del análisis y el tipo de combustión (“smoldering” o “flaming”) a partir del cual las especies son liberadas. Las especies liberadas de la combustión “flaming” correlacionan bien con CO₂, lo cual lo convierte en el gas de referencia para estos compuestos, debido a que, la mayoría del carbono de la biomasa es liberado de la combustión como CO₂, el cociente de emisión de un gas en relación con CO₂ permite la estimación del rastro del gas de emisión de combustiones basadas en la cantidad de biomasa quemada, también, el cociente de emisión es el parámetro más adecuado para estimaciones regionales y globales, incluso las especies relacionadas con la combustión “smoldering” son a menudo relacionadas con CO₂ como una especie de referencia (Andreae, M O and Merlet, 2001). De ésta forma el cociente de emisión se expresa como :

$$CE_{X/CO_2} = \frac{\Delta X}{\Delta CO_2} = \frac{[X]_{pluma} - [X]_{ambiente}}{[CO_2]_{pluma} - [CO_2]_{ambiente}} \quad (3)$$

Dónde:

CE_{X/CO_2} = Cociente de emisión de una especie liberada X en referencia a CO₂

ΔX = Variación de la concentración de la especie liberada X

ΔCO_2 = Variación de la concentración de CO₂

Los cocientes de emisión tienen la ventaja de que estos solo requieren mediciones simultáneas de las especies de interés, de las especies de referencia en la pluma y una medición del aire de fondo. El cociente no requiere conocimiento de la composición del combustible o de la cantidad de combustible quemado y son además, adecuados para estudios

de campo, particularmente en mediciones de plumas en el aire donde la información usualmente no está disponible (Andreae, M O and Merlet, 2001).

Los factores de emisión que se han utilizado para estas estimaciones han sido obtenidos de reportes para otros países que utilizan materiales de combustión diferentes, diseños diferentes, procedimientos de quema diferentes, con metodologías todavía en desarrollo. Hasta la fecha, se han realizado pocas investigaciones sobre este tipo de factores de emisión debido a la dificultad asociada al muestreo de emisiones de forzadores del clima varias de estas fuentes (Raga et al. 2001), por lo que la necesidad de contar con este tipo de información es apremiante.

CAPITULO 5

5. MÉTODOS

5.1 Caracterización de las emisiones.

La caracterización de las emisiones se realizó mediante el muestreo y monitoreo de las mismas utilizando un sistema de dilución que fue ensamblado por el Grupo Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) siguiendo el diseño de England et al. (2007), quién a su vez lo integró de las experiencias de L. M. Hildemann, Cass, & Markowski, 1989; Lynn M. Hildemann, Markowski, & Cass, 1991 (Fig. 3).

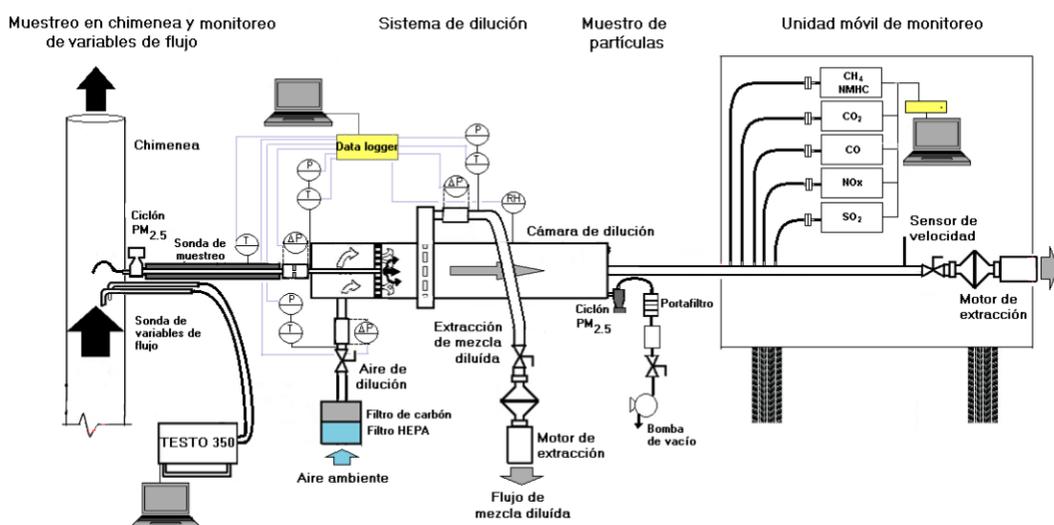


Fig. 3 Esquema resumido del diseño del sistema compacto de dilución (adaptada de: England et al. 2007).

La cámara de dilución consiste de una sección de ducto circular de acero inoxidable de aproximadamente 80 cm de largo y 20 cm de diámetro el cual se conecta con una sonda de muestreo y cuyo cuerpo consta de: (1) una sección de mezclado donde los productos de combustión calientes son mezclados y a la vez diluidos con una corriente de aire frío “limpio” bajo condiciones de turbulencia; (2) una pequeña sección de extracción de exceso de flujo a la cámara para balancear el flujo que es utilizado para el muestreo de partículas y monitoreo de gases; y (3) una sección de “envejecimiento” donde el flujo diluido frío tiene un tiempo de residencia suficiente para estabilizar a los aerosoles formados. La corriente del muestreo de la chimenea y el flujo de aire “purificado” son introducidos a la cámara como resultado

de la presión de vacío (succión) que ocasionan dos motores de alto flujo, tanto del sistema de extracción de excedentes como de la extracción de gases diluidos que son posteriormente monitoreados en tiempo real. La dilución que se logra es de ~ 20:1 con tiempos de retención del orden de 10 s. Una descripción resumida de la cámara de dilución controlada (SDC) y su arreglo tal y como se utilizó en este estudio se presenta en las siguientes secciones.

El muestreo de las emisiones trató de apegarse al método CTM-039 de la US EPA (2004) que está enfocado al muestreo por dilución de chimeneas. Sin embargo, las dimensiones de los ductos-chimenea de las estufas estudiadas de 10 cm de diámetro de material laminado llevó a realizar algunas modificaciones a las recomendaciones del método que se asume no alteraron los principio físico-químicos asociados a un muestreo isocinético representativo.

La sección de muestreo de las emisiones con la SDC constó de una sonda de muestreo pitot tipo “S” que fue introducida dentro de la chimenea conectada a una boquilla cuya posición durante el muestreo fue directamente a la corriente de flujo de la emisión. El extremo de salida de la sonda fue a su vez ser conectado a un ciclón de separación de partículas mayores a PM_{2.5} tipo “Cyclon IV” requerido por el método CTM-039. El ciclón fue colocado en pared exterior del ducto a través de un orificio que fungió como puerto de muestreo. Cabe mencionar que el método CTM-039 recomienda que el ciclón sea colocado dentro de la chimenea (“in-stack”) conectado a una boquilla con un tamaño de entrada tal que asegure que la velocidad de succión del sistema de muestreo sea equivalente a la velocidad de flujo de los gases de emisión que fluyen dentro de la chimenea. Sin embargo, dado el espacio disponible en las chimeneas que fueron estudiadas (diámetro de 10 cm), no fue posible colocar el ciclón dentro del ducto, razón por la cual se decidió conectar la boquilla de succión a la entrada de la sonda con una longitud transversal equivalente a 5 cm y un diámetro interno equivalente al diámetro de la boquilla. Se asumió que con estas características del tubo “S” la pérdida de partículas y de velocidad de succión sería despreciable en el trayecto del flujo desde la boquilla a la entrada al ciclón. La posición de la sonda en la chimenea para el muestreo fue determinada a partir de las recomendaciones de ubicación de puertos de muestreo de partículas en fuentes fijas, considerando el último cambio de dirección del flujo y la longitud de la chimenea, quedando el “puerto” a 0.45 m de la base.

Asimismo, con el fin de mantener una velocidad promedio de succión para el muestreo dentro del régimen de isocinetismo, el método CTM-039 recomienda realizar mediciones preliminares del perfil transversal de la velocidad de salida de los gases y de otras propiedades fisicoquímicas del flujo emitido, para con esta información seleccionar la boquilla apropiada para mantener la velocidad de muestreo equivalente a la velocidad de salida de los gases dentro de un 80% y 120%. Para esto, el método requiere de ya sea efectuar una serie de cálculos para determinar el diámetro de la boquilla apropiada. Para el caso del SDC en donde el proceso de combustión no es constante si no más bien de tipo “batch”, se decidió obtener el rango de velocidades de flujo en la operación típica de las estufas y a partir de esta información seleccionar la boquilla que más asegurara mantener las condiciones de muestreo en el régimen isocinético.

Para esto, se realizaron varias pruebas preliminares de medición del flujo de emisión, la presión diferencial, la temperatura y la humedad de la corriente de flujo de emisión de las estufas utilizando un analizador de combustión TESTO 350, cuyos puertos de muestreo fueron ubicados a 90° de la ubicación de la sonda de muestreo del SDC. Este analizador tiene además la capacidad de medición de varias especies como O₂, CO, NO, NO₂, CO₂. Con la información de las variables de flujo de las emisiones se procedió a la selección de la boquilla de la sonda que proporcionara una velocidad de succión de muestreo más cercana a la de las emisiones. En general, el rango del flujo de muestreo fue entre 8 y 15 lt/min_{act} siendo en general correspondiente a la velocidad de los gases de la emisión que osciló entre 5 y 15 l/min_{act}.

La medición de las condiciones de flujo fue mantenida durante las mediciones experimentales a fin de verificar el mantenimiento de las condiciones cercanas al isocinetismo. Adicionalmente al monitoreo de los flujos en la chimenea y en el SDC, se inyectó un flujo de concentración conocida de óxido nitroso (N₂O) al mismo nivel de la salida de los productos de combustión de la chimenea a fin de utilizarlo como trazador para la verificación de la magnitud de la dilución y así dar certidumbre al control de los flujos de dilución.

El flujo efluente del ciclón (gases y partículas PM_{2.5}), es directamente dirigido a un orificio limitante a través de un tubo sonda enchaquetado para mantener la temperatura de salida de

los gases. La determinación de la magnitud del flujo que va a ingresar a la cámara se realiza mediante la medición de la diferencial de presión en el orificio limitante. El flujo caliente ingresa a una sección de pre-enfriamiento por intercambio de calor entre la pared del tubo de conducción del flujo y aire frío “purificado” de dilución que ingresa a la cámara en ésta sección una velocidad de flujo alto sin ocurrir mezclado. La corriente de aire de dilución en esta sección adquiere gran turbulencia por el efecto de la descarga y por el choque con las paredes del ducto, para inmediatamente pasar a la sección de la cámara donde ocurre el mezclado y dilución de la corriente de muestreo con el aire “purificado” y el enfriamiento súbito de los gases a través de una placa difusora de multiorificios en cuyo centro se ubica la descarga del flujo del muestreo de la chimenea. La turbulencia adicional adquirida por el flujo de dilución a la salida de la placa asegura una alta eficiencia de mezclado del flujo de muestreo, ocasionando un enfriamiento súbito de los productos de combustión.

A unos 20 cm corriente abajo de la placa difusora la cámara tiene una serie de perforaciones radiales que conectan el interior de la cámara con una pequeña sección circular de un ducto externo sellado de mayor diámetro por donde es extraído cierto porcentaje de la mezcla ya diluida a fin de asegurar un flujo de salida controlado de la cámara de menor velocidad para su muestreo y monitoreo. La extracción se realiza mediante un motor de alto volumen cuyo flujo es medido con un sensor magnético de caída de presión diferencial. Al mismo tiempo, el flujo diluido remanente es extraído de la cámara por el efecto de presión de succión de vacío creado por otro motor de alto volumen a condiciones controladas conectado mediante un ducto flexible a la salida de la cámara.

En la placa que sella la cámara y por donde sale la corriente de muestreo ya diluida, se tiene una serie de puertos de muestreo donde se conectan ciclones de tipo ambiental de flujo constante para la separación de partículas mayores a $2.5 \mu\text{m}$ que pudieron haberse formado durante los procesos de nucleación y condensación de las partículas por el enfriamiento súbito. La corriente de salida de los ciclones se conecta a una serie de portafiltros con tramos de mangueras antiestáticas flexibles cortas para el muestreo integrado de partículas sobre filtros de membrana para su análisis posterior en laboratorio del contenido de carbón elemental y orgánico, incluyendo poli-aromáticos semivolátiles. El vacío para el muestreo y aseguramiento de flujo constante en los ciclones se obtiene de bombas de vacío de paletas

rotatorias con control de flujo.

Una derivación del flujo de succión en la salida de la cámara es conectada a un manifold que va en el interior de un laboratorio móvil y que cuenta con su propia bomba de vacío de succión. Este manifold permite la toma de muestra requerida por los distintos analizadores para medir en tiempo real las concentraciones diluidas de gases asociados a la combustión.

El balance de flujos se establece en el SDC entre los flujos de entrada a la cámara (muestreo y extracción de exceso) y los de salida (muestreo de partículas, toma para manifold y extracción). Este balance es monitoreado en tiempo real tanto visualmente con dispositivos de medición neumática como con instrumentación electrónica cuyas señales son integradas y procesadas con ayuda de un sistema Datalogger Campbell conectado a una computadora. Un esquema ejemplo del balance de materia que fue generado para una hoja de cálculo en Excel para monitorear en tiempo real los flujos se muestra en la Fig. 4.

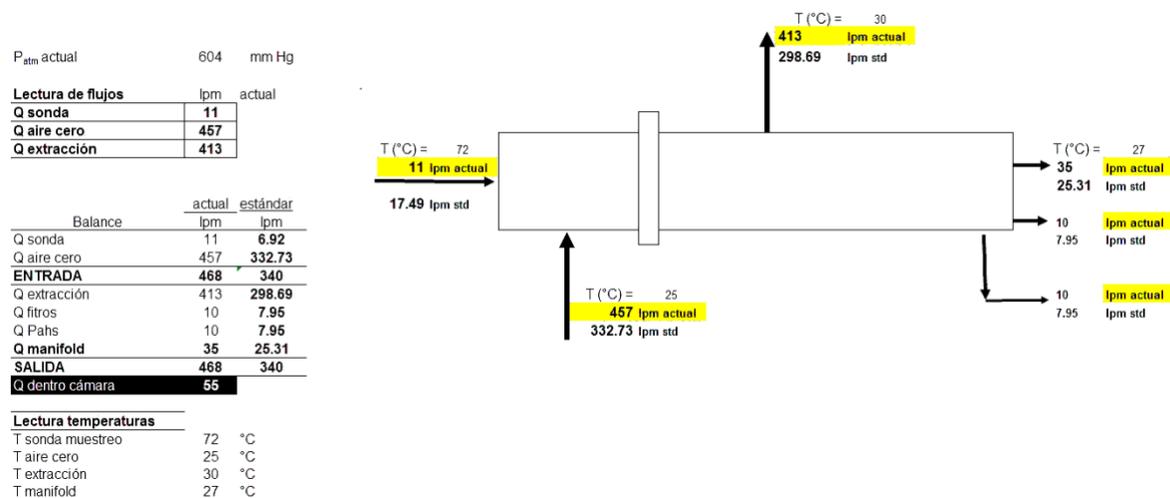


Fig. 4 Esquema de un ejemplo de monitoreo del balance de materiales en el SDC durante un experimento de muestreo de emisiones de estufas de leña mejoradas. (Elaboración propia).

La magnitud de la tasa de dilución (DR) fue obtenida con la ecuación: $DR = \frac{Q_{sonda(std)} + Q_{dilución(std)}}{Q_{sonda(std)}}$.

En el esquema de la Fig. 4 la DR a las condiciones ahí marcadas fue de 42.5.

El aire de dilución para la cámara fue previamente filtrado mediante el paso de flujo de aire ambiente a través de filtros HEPA para la remoción de partículas y filtros de carbón activado para remoción de gases como HC, SO₂ y NO₂. El flujo de ingreso a la cámara fue determinado mediante un sensor de la diferencial de presión “magnehelic” y convertidos en unidades de

flujo utilizando curvas de calibración previamente obtenidas en el laboratorio.

La concentración de fondo del CO₂ se midió con un analizador LI-COR (LI-6252). Este analizador se colocó dentro del laboratorio donde se efectuaron las pruebas de combustión con el fin de tener mediciones de la concentración de fondo de CO₂ en el aire ambiente. Las concentraciones de fondo de CH₄ y TNMHC fueron obtenidas de las mediciones continuas de estas especies realizadas con el analizador TEI55C instalado en el laboratorio móvil redirigiendo la toma de muestra del manifold hacia el interior del laboratorio para tomar la muestra de aire ambiente en los lapsos de cambio de prueba de medición de emisiones de las estufas y montaje de una nueva.

El laboratorio móvil del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) fue utilizado para medir las concentraciones diluidas de las emisiones, tanto de trazadores de la combustión de efecto invernadero (CO₂, N₂O, CH₄) como los contaminantes CO, NO_x, SO₂, y NMHC. La

Tabla 3 presenta el listado del total de la instrumentación en el laboratorio y la Fig. 5 muestra el arreglo típico de la cámara conectado a laboratorio móvil. El laboratorio móvil fue colocado inmediatamente a la salida del laboratorio del CIEco de la ENES Morelia.

Tabla 3 Relación de parámetros de medición, métodos e instrumentación para medición de gases en experimentos de obtención de emisiones de estufas.

Parámetro	Principio	Equipo
CO ₂	Absorción de energía infrarroja (límite de detección 0 -2 ppm)	Teledyne T360 CO ₂
N ₂ O	Absorción de energía infrarroja (límite de detección 10 ppb)	Teledyne 320EU
NO, NO ₂	Quimioluminiscencia (límite de detección 0.5 – 3 ppb)	TEI Model 42C
CO	Absorción en infrarrojo (límite de detección: 0.02 ppb)	TEI Model 48C
SO ₂	Fluorescencia de emisión (límite de detección: 0.05 -0.5 ppb)	TEI Model 43C
NMHC-CH ₄	Cromatografía de gases con detección por ionización de flama (límites de detección: 20 ppb metano y 50 ppb NMHC como equivalentes a propano)	TEI Model 55C

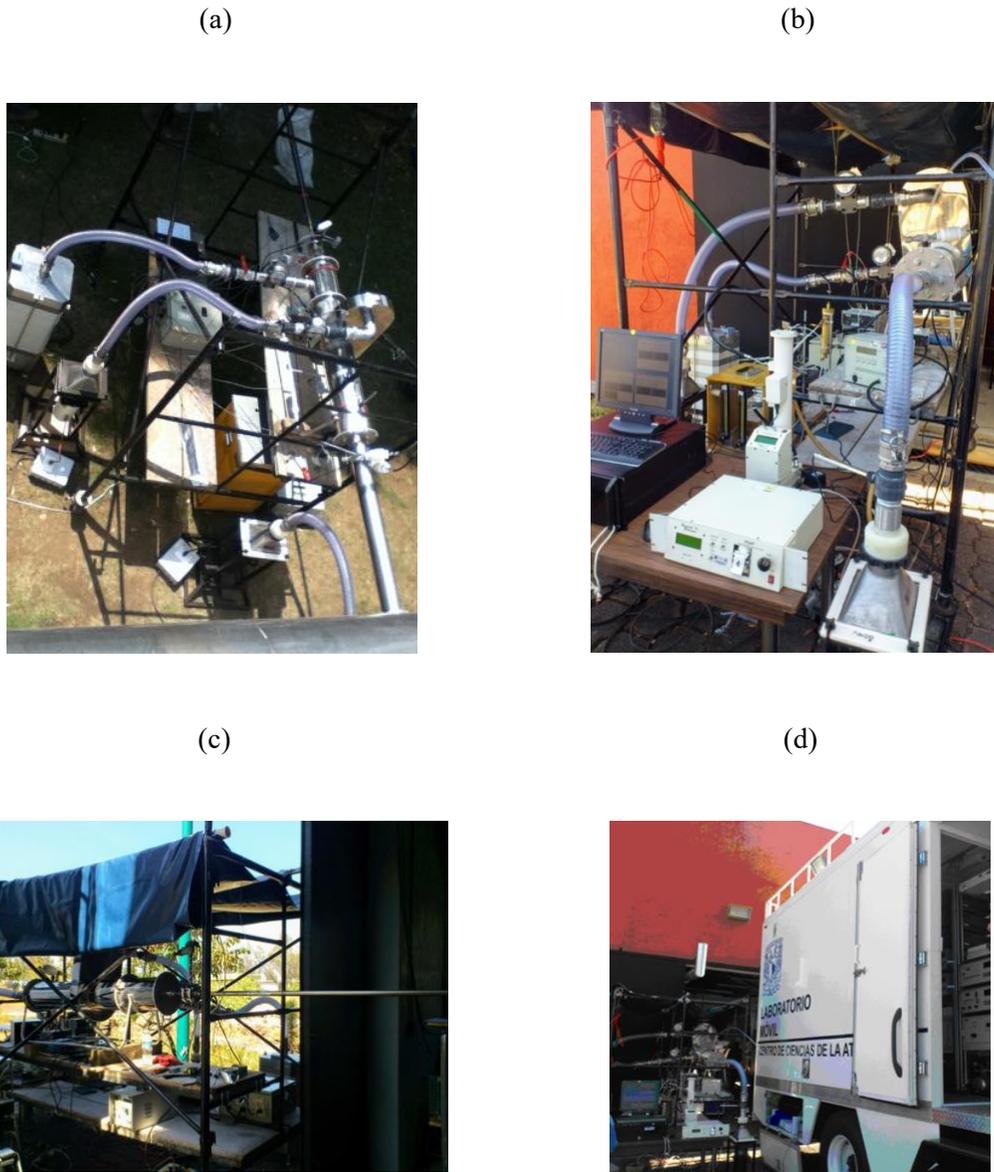


Fig. 5 Sistema de dilución controlada. (a) vista superior de cámara de dilución; (b) vista posterior del arreglo; (c) vista frontal de la cámara mostrando la sonda de muestreo dirigida al interior del laboratorio; y, (d) Laboratorio móvil conectado a cámara de dilución.

5.2 Campaña de muestreo

La campaña de muestreo se llevó a cabo en el Centro de Investigaciones en Ecosistemas (CIEco) de la Universidad Nacional Autónoma de México (Campus Morelia) entre noviembre y diciembre de 2013. Se evaluaron tres estufas mejoradas: Patsari, Onil, y Ecoestufa (Fig. 6), además de un fogón rústico tipo comal en tres piedras, éste último con fines de comparación.

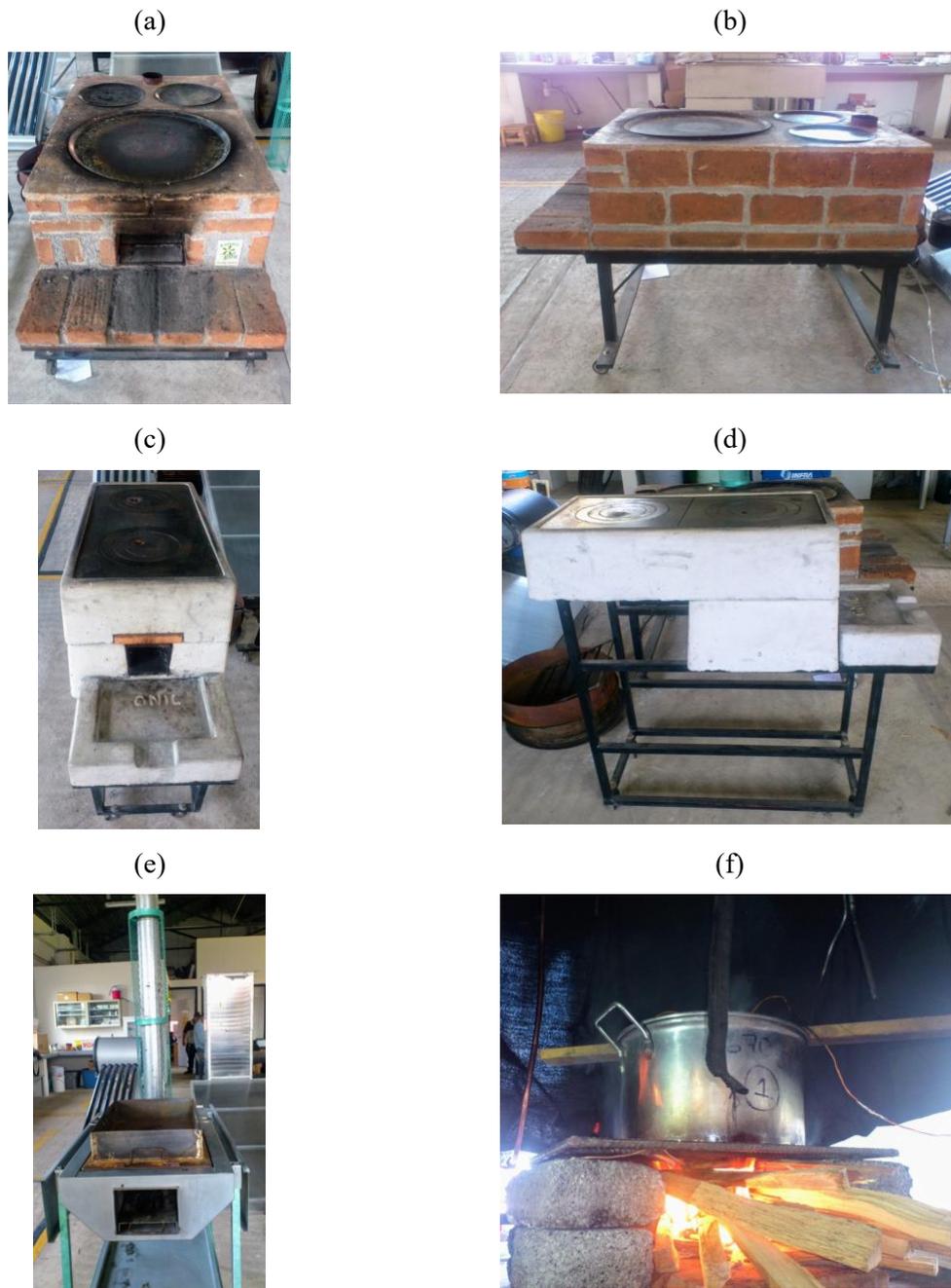


Fig. 6 Estufas mejoradas: (a) Patsari (vista forntal); (b) Patsari vista lateral; (c) Onil (vista frontal); (d) Onil (vista lateral); (e) Ecoestufa; y, (f) fogón tradicional.

Las tres estufas cuentan con una entrada para la leña, una cámara de combustión, plancha o comal dependiendo de la estufa y una chimenea estándar para la salida del humo de emisión. Las estufas de combustión a leña fueron diseñadas en primera instancia para transferir los

humos de emisión fuera del interior de hogares donde se utiliza la leña como combustible para cocinar. Una ventaja que ha sido mencionada de estas estufas es que al tener una cámara de combustión, se optimiza la combustión y se disminuye el consumo de leña (Díaz, Berrueta and Masera, 2011).

La estufa Patsari está construida de ladrillo rojo en el exterior, y en el interior una mezcla de barro, arena y cemento, con una cámara de combustión principal y dos secundarias, con un comal principal y dos secundarios, ambos metálicos (EPA, 2012). Hasta la fecha se han construido y distribuido en México más de 50,000 estufas Patsari (Díaz, Berrueta and Masera, 2011). La estufa Onil está construida en cemento mediante moldes, con una cámara de combustión tipo Rocket hecha de cerámica, con una plancha metálica que incluye aros metálicos removibles, así la flama puede estar en contacto con las ollas de cocción (EPA 2012). Se han distribuido más de 26,000 estufas en México (Díaz, Berrueta and Masera, 2011). La estufa Ecoestufa está fabricada de acero galvanizado con un comal de acero en lámina negra y cuenta con una sola cámara de combustión (EPA, 2012). El fogón consiste en un comal montado sobre tres piedras de quema abierta con un fogón común de quema abierta.

5.3 Protocolo de prueba

Para cada estufa se siguió un protocolo de muestreo Water Boiling Test (WBT), llevándose a cabo tres pruebas de WBT para cada una de las tres estufas y un fogón tradicional. La WBT es una simulación simple del proceso de cocción con la finalidad de medir cuan eficiente es una estufa en utilizar combustible para calentar el agua en una olla y la cantidad de emisiones producidas durante el proceso (EPA, PCIA, 2013; Global Alliance for Clean Cookstoves, 2014). Hasta ahora, la mayoría de las estimaciones de las emisiones de gases de efecto invernadero y contaminantes asociadas a la demostración del efecto del cambio de estufas tradicionales a las mejoradas que están disponibles en la literatura especializada han sido realizadas bajo el esquema de la WBT (Johnson et al. 2008; Global Alliance for Clean Cookstoves, 2014).

Un resumen de ésta prueba es el siguiente. La WBT consiste de tres etapas denominadas: inicio frío, inicio caliente y fuego lento (Fig. 7). Estas etapas se efectúan de manera consecutiva, donde el objetivo es llevar a ebullición (92°C a la altitud promedio de la Mesa

Central de México), 5 litros de agua contenidos en un recipiente abierto colocado sobre el comal de la estufa (EPA, PCIA, 2013).

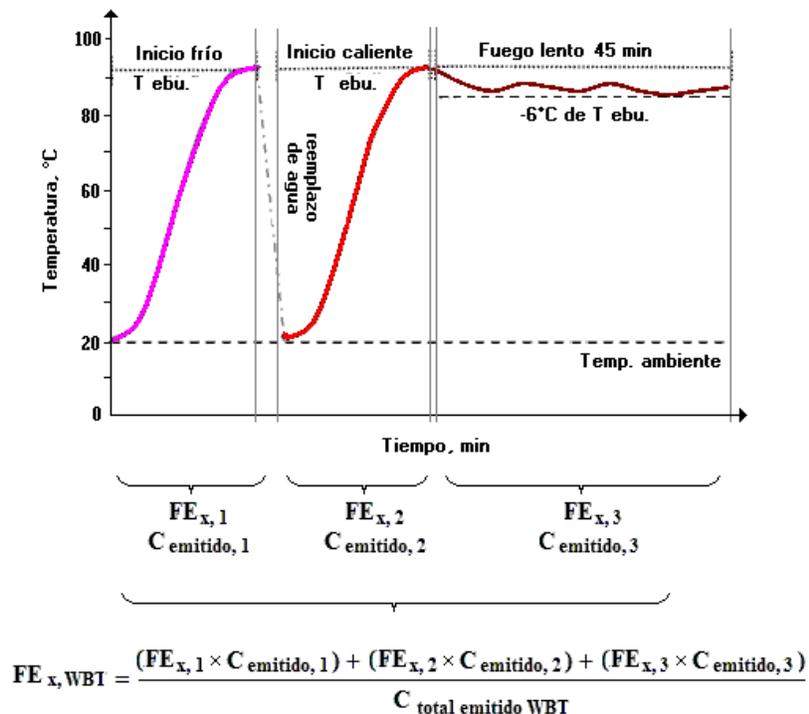


Fig. 7 Esquema del acoplamiento entre la prueba WBT y el procedimiento de ponderación para la estimación de factores de emisión de la quema de biomasa en estufas mejoradas. (Adaptado de: EPA, PCIA 2013).

En el inicio frío la estufa se encuentra a temperatura ambiente y se prepara un paquete de biomasa previamente pesado (~3kg) cortado en tajos, y cuyo contenido de humedad ya fue medido. Este porcentaje de humedad es utilizarlo en el cálculo del contenido de agua en la madera para establecer el peso en seco de la leña. Con ésta madera ya introducida en la estufa se inicia la etapa de inicio frío. Se inicia el proceso de combustión y se lleva el agua a temperatura de ebullición local. Al terminar ésta prueba se retira la olla de la estufa, se cambia el agua y se retira la leña, carbón y ceniza sobrante en la cámara de combustión de la estufa que una vez enfriados se pesan y son restados del lote total de la madera que se pesó al inicio de la prueba para determinar la masa de madera quemada en cada etapa. Para el inicio caliente se utiliza la misma estufa ya caliente y el mismo contenedor, pero con un cambio del agua y

se inicia nuevamente el proceso de combustión con nueva leña de la misma manera que se hizo en la etapa de inicio frío hasta llegar a la temperatura de ebullición local. Al terminar la prueba se realiza el mismo procedimiento de retiro de los residuos de leña, carbón y cenizas para ser pesados. El repetir la prueba con una estufa caliente ayuda a identificar las diferencias en el rendimiento entre una estufa cuando está fría y cuando está caliente. Para la etapa de fuego lento se coloca nueva leña y se mantiene el agua a 6°C por debajo del punto de ebullición por 45 min. Éste paso simula el tiempo de cocción de legumbres o leguminosas comunes en gran parte del mundo (EPA, PCIA, 2013). Para el presente estudio, la WBT, el muestreo y monitoreo de las emisiones se realizó por triplicado para cada una de las estufas y el fogón, resultando en un total de 36 mediciones por etapa.

Las emisiones de la combustión fluyeron a través de una chimenea común de aluminio galvanizado de aproximadamente 2 m de longitud y 0.1 m de diámetro y cuya salida se ubicó a unos 0.3 m de una campana de extracción para facilitar la expulsión de las emisiones al exterior del laboratorio de pruebas. Los puertos de muestreo en las chimeneas fueron ubicados a una distancia del último cambio de dirección del flujo de salida de los gases equivalente a donde debería estar colocada una sonda de muestreo en una chimenea industrial. En estos puertos se introdujeron tanto las 2 sondas de muestreo y los sensores de velocidad y de temperatura. Una de las sondas correspondía al SDC y la otra para el equipo TESTO. Para el muestreo de las emisiones del fogón y de la velocidad de flujo y temperatura asociados, se colocaron las diferentes sondas a una distancia equivalente a la de los puertos de muestreo de la chimenea y antes de la campana de extracción. Se hizo la suposición de que el flujo de succión de la campana capturó el total de las emisiones del comal y que el aire adicional que pudo ser acarreado a la campana fue mínimo. Adicionalmente, y con el fin de contar con un parámetro adicional de verificación del grado de dilución, se adecuó un arreglo de inyección de un flujo conocido de N_2O como trazador de la dilución en la base de la chimenea para las estufas, y sobre las llamas cuando se midió el fogón abierto. Los registros de las variables de flujo, temperatura y las concentraciones de los gases medidos por el TESTO, la instrumentación del SDC y de la instrumentación en el laboratorio móvil fueron registrados cada minuto excepto las mediciones de CH_4 y NMHC, que fueron medidos cada 3 minutos dado que el ciclo de medición del instrumento que es cromatografía, requiere de este tiempo. Las concentraciones de NMHC fueron reportadas como ppm_v equivalentes a

propano, dado que este gas fue utilizado para la calibración del total de hidrocarburos sin metano del instrumento.

La madera utilizada para realizar el WBT fue encino blanco (*Quercus bicolor*) libre de corteza cuya composición aproximada se presenta en la Tabla 4. El encino blanco debido a su dureza, y a su distribución geográfica menos homogénea que la de los pinos es usado preferentemente como combustible (Garcia 1995). A pesar de ser un recurso renovable solamente en Michoacán el encino satisface aproximadamente el 80% de las necesidades energéticas en forma de leña y carbón, aprovechamiento que no se ve compensado con programas de siembra y cuidado de nuevos individuos que sustituyan a los que han sido explotados (Arizaga *et al.*, 2009).

Tabla 4. Rango de composición química de los encinos blancos

Encino Blanco		
Celulosa	Lignina	Cenizas
a40% - b56.43%	b19.84% - a28%	c2.67% - c3.22 %

a (Rowell et al. 2005)

b (Honorato et al. 2002)

c (Guadalupe *et al.*, 2008)

La Fig. 8 muestra imágenes del arreglo de la instrumentación y estufas durante el proceso de muestreo y monitoreo de emisiones con el ejemplo para la estufa Onil.

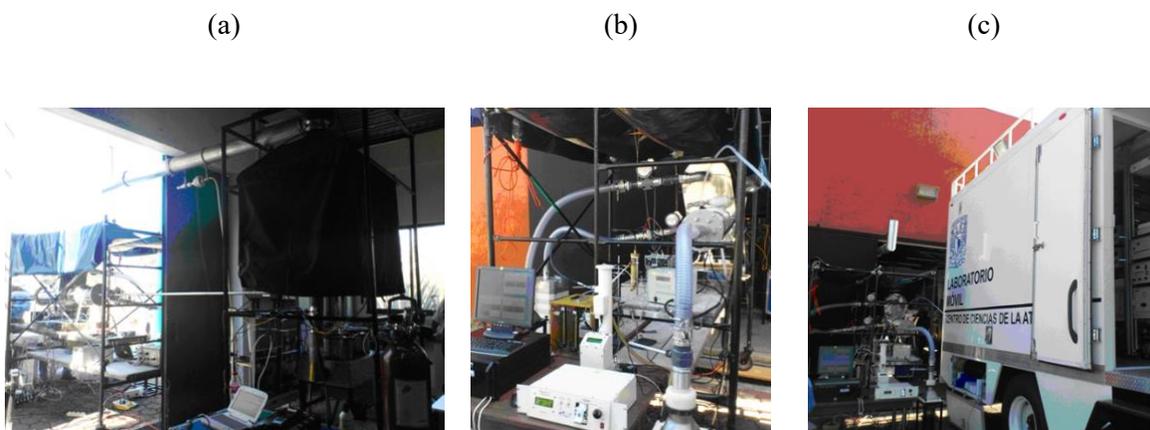


Fig. 8 Secuencia del muestreo de emisiones de estufa Onil. De izquierda a derecha: (a) muestreo de gases de salida con sonda para la cámara y medición de emisiones directas; (b) cámara de dilución con mangueras de aire cero y extracción conectadas a motores de extracción y monitores de partículas; y muestreadores activos al final de cámara; (c) laboratorio móvil con instrumentación de monitoreo de gases.

5.4 Muestreo y Análisis de carbón elemental y carbono orgánico

El muestreo de las partículas a la salida de la cámara se realizó utilizando un tren de muestreo compuesto por una bomba de vacío URG conectada a un portafiltro de teflón donde se colocaron filtros de 47 mm de cuarzo y que a su vez se conectó a un ciclón URG de Teflon Coated Aluminum con entrada Sharp Cut-Point para asegurar el paso de sólo partículas de 2.5 micras y menores. Los filtros fueron acondicionados y pesados antes y después del muestreo y analizados a la brevedad posible en el laboratorio del Grupo de Aerosoles Atmosféricos del CCA. Para el análisis del contenido de carbón en las partículas colectadas sobre el medio filtrante, se analizó una fracción del filtro mediante un método térmico de análisis de carbón por coulometría con un arreglo consistente de un horno Culombimétrico UIC 5300 y una unidad de titulación culombimétrica CM5014. Los métodos culombimétricos de detección son conocidos como absolutos, esto es, hay una relación uno-a-uno entre el número de átomos de carbón en la muestra y la respuesta del detector (Alvarez-Ospina et al., 2016). El carbono total (TC) es determinado a una temperatura de $\sim 700^{\circ}\text{C}$,

mientras que el OC a unos 500°C. El método mide los porcentajes de TC y OC y a partir de ésta información se determina el porcentaje de EC en la muestra:

$$EC = TC - OC \quad (4)$$

Al final de la realización de cada prueba de emisión se revisó si había depósitos de partículas impactadas en la tapa del fondo de ciclón del tren de muestreo y en su interior. En todas las pruebas realizadas se observó ausencia de este depósito, lo que indicó que la dilución y la turbulencia lograda en el interior de la cámara fue eficiente.

5.5 Cálculos de emisiones

En este trabajo se estimaron los factores de emisión (FE) en términos de masa de la especie o contaminante emitido por unidad de biomasa utilizada a partir de tres procedimientos, uno para las especies conteniendo moléculas de carbono; otro para las especies inorgánicas que no contenían carbono y un tercero para estimar la emisión de PM_{2.5}. En el primer caso, se utilizó la aproximación de Smith et al. (1993) que está basada en método del balance de carbono. El método de balance de carbono representa una opción práctica para obtener factores de emisión sin recurrir al factor de dilución para los cálculos, además de que, al estar acoplada la medición a la prueba WBT, el protocolo de medición de ésta última incluye precisamente la medición de la masa de leña y el contenido final de cenizas de donde se aproxima el contenido de carbono en la biomasa.

Durante la combustión, el carbono contenido en la biomasa (C_{biomasa}) es convertido en los gases CO₂, CO, CH₄ y en un total de compuestos orgánicos sin metano (TNMHC). Una parte de este carbono es convertido en aerosoles o partículas, en tanto que el resto del carbono permanece como carbón parcialmente quemado y cenizas. Este balance es expresado en función al contenido de carbón como:

$$C_{\text{biomasa}} - C_{\text{carbón}} = C_{\text{emitido}} = C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4} + C_{\text{TNMHC}} + C_{\text{aerosol}} \quad (5)$$

Donde: C_{biomasa} es la masa de carbono en la biomasa (g); $C_{\text{carbón}}$ es la masa de carbono remanente en el carbón y las cenizas sobrantes (g); C_{emitido} es la masa del carbono que es emitido en los productos de combustión en forma de gases como C_{CO_2} , C_{CO} , total de

hidrocarburos C_{THC} y como partículas o aerosoles $C_{emitido}$. Para todos los gases se restó la concentración de fondo a fin de reflejar sólo las condiciones de la combustión.

La concentración de carbono en especies de aerosoles como carbono orgánico y carbono elemental se obtiene a partir de los datos del análisis de los filtros utilizando la siguiente expresión:

$$[C_{aerosol\ x}] \left(\frac{g}{m^3} \right) = \frac{g\ PM_{2.5}}{t\ (min) \times Q_{SSTP} \left(\frac{m^3}{min} \right)} \times \frac{\% C_{aerosol\ x}}{100} \quad (6)$$

Donde $C_{aerosol\ x}$ es la concentración del carbono en el aerosol x (ya sea OC, EC o TC) en las $PM_{2.5}$ integrada a lo largo del muestreo; $g\ PM_{2.5}$ es la masa total de partículas colectada en el filtro; t , es el tiempo de duración del muestreo; Q_{SSTP} es el flujo del muestreo de las partículas corregido a condiciones normales; y $\%C_{aerosol\ x}$ el porcentaje de ya sea OC, EC o TC en el filtro.

Dado que la masa de carbono de las especies gaseosas y de las partículas constituye la suma de todas las fracciones de carbono en la biomasa que fue transformada, la ecuación (5) puede rearrreglarse en términos de concentración de cada una estas especies y de su factor de emisión:

$$FE_x \left(\frac{g_x}{kg_{madera\ seca\ quemada}} \right) = \frac{m_x(g)}{M_c(g_c)} * [C]_{biomasa} \left(\frac{g_c}{kg_{madera\ seca\ quemada}} \right) \quad (7)$$

$$\cong \frac{[x] \left(\frac{g_c}{m^3} \right)}{\sum([C_{CO_2}] + [C_{CO}] + [C_{CH_4}] + [C_{NMHC}] + [C_{aerosol}] + \dots) \left(\frac{g_c}{m^3} \right)} * [C]_{biomasa} \left(\frac{g_c}{kg_{madera\ seca\ quemada}} \right)$$

Donde, FE_x es el factor de emisión de cada contaminante o especie x conteniendo carbono (CO_2 , CO , CH_4 , $TNMHC$, aerosol orgánico, etc..) por unidad de masa de la biomasa quemada; m_x es la masa de la especie x; M_c es la masa de carbono en los productos de combustión; $[C]_{biomasa}$ es la concentración de carbono en la leña quemada; M_c es la masa total

de carbono en los productos de combustión; $[x]$ es la concentración medida de la especie x ; y la sumatoria $\sum([C_{CO_2}] + [C_{CO}] + [C_{CH_4}] + [C_{COV}] + [C_{aerosol}] + \dots)$, representa la suma de las concentraciones del carbono contenido en las diferentes especies x en los productos de combustión equivalente a M_c .

Para obtener $C_{biomasa}$, se asumió que el contenido de carbono en la leña fue del 50% de acuerdo a Susott et. al (1996) y que ésta fracción incluye la contribución de especies como celulosa, lignina y otros materiales en la biomasa y no sólo celulosa. Si se considerara sólo la celulosa el contenido de carbono sería de aproximadamente 44.4%. Se asumió también que la cantidad de carbono contenido en el carbón remanente de la quema de leña (como sólidos y cenizas) fue de aproximadamente el 81% del carbono total en la leña de acuerdo a Smith *et al.*, (2000). Asimismo, se consideró el porcentaje de humedad contenido en la madera para la estimación de la masa seca de carbono siguiendo el protocolo de muestreo de la prueba WBT:

$$C_{biomasa} (g) = \text{madera seca quemada (g)} * 0.5 - \text{Masa de carbón (g)} * 0.81 \quad (8)$$

La concentración de carbono de una especie gaseosa $[C_x]$, se determinó con el cociente estequiométrico del número de moléculas de carbono contenidas en dicha especie:

$$[C_x] \left(\frac{g}{m^3} \right) = [x] \left(\frac{g}{m^3} \right) \times \frac{MW_{Carbon} \left(\frac{g}{gmol} \right)}{MW_x \left(\frac{g}{gmol} \right)} \quad (9)$$

Donde, $[C_x]$ es la concentración de carbono en la especie x integrada durante el periodo de cada una de las pruebas de la prueba WBT; y MW_{carbon} y MW_x son los pesos moleculares del carbono y la especie x respectivamente.

Para los gases que no contienen carbono (NO, NO₂, NO_x y SO₂) se utiliza el factor de emisión ya obtenido de CO₂ y el cociente de las concentraciones molares medidas con respecto al CO₂ con la siguiente expresión:

$$FE_x \left(\frac{g_c}{kg_{\text{madera seca quemada}}} \right) = FE_{CO_2} \left(\frac{g_c}{kg_{\text{madera seca quemada}}} \right) * \frac{[C_x]}{[CO_2]} * \frac{MW_x}{44} \quad (10)$$

Donde FE_x es el factor de emisión de la especie gaseosa x sin carbono; FE_{CO₂} el factor de emisión de CO₂; [C_x] y [CO₂] las concentraciones molares medida de la especie x sin carbono y de CO₂ (μmol/mol); y, 44 y MW_x, los pesos moleculares de CO₂ y la especie x respectivamente.

Para obtener el factor de emisión WBT de el material particulado se utiliza el factor de emisión de CO ya integrado para toda la prueba WBT y el valor de la pendiente de la correlación [CO] vs [PM_{2.5}] utilizando los valores medidos a la salida del SDC de acuerdo a:

$$FE_{PM_{2.5}WBT} = \left(\frac{g_{PM_{2.5}}}{kg_{\text{madera seca quemada}}} \right) = FE_{COWBT} \left(\frac{g_c}{kg_{\text{madera seca quemada}}} \right) * \frac{\Delta[PM_{2.5}]}{\Delta[CO]} \quad (11)$$

Donde FE_{PM_{2.5}WBT} es el factor de emisión de PM_{2.5} para el total de la prueba WBT; FE_{COWBT} el factor de emisión de CO de la prueba WBT; y el cociente $\frac{\Delta[PM_{2.5}]}{\Delta[CO]}$ es la pendiente de la correlación antes mencionada. Las emisiones de monóxido de carbono son a veces usadas como un proxy para emisiones de material particulado ya que ambos contaminantes son formados en la combustión incompleta (Roden *et al.*, 2009) y en este estudio se observaron correlaciones positivas aceptables en todos los casos.

En la aplicación las ecuaciones (5), (7), (9) y (10) se asumió que el promedio de las concentraciones medidas de cada una de las especies consideradas en cada una de las pruebas de la WBT, representaba razonablemente la integración de los patrones observados en cada una de ellas. No obstante, y a fin de considerar las diferencias en los procesos de combustión de la prueba de referencia, el factor de emisión final para toda la WBT se obtiene a partir de la suma de cada uno de los factores de emisión resultantes de las tres pruebas que la componen aplicando un factor que pondera la cantidad de carbono oxidado de la quema de leña por cada etapa con respecto a la cantidad de carbono oxidado total de la prueba:

$$FE_{x \text{ WBT}} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}_{\text{madera seca quemada}}} \right) = \sum_{i=1}^3 \left(FE_{x,i} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}_{\text{madera seca quemada}}} \right) * \frac{C_{\text{emitido}, i} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}_{\text{madera seca quemada}}} \right)}{C_{\text{emitido WBT}} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}_{\text{madera seca quemada}}} \right)} \right) \quad (12)$$

Dónde: $FE_{x \text{ WBT}}$ es el factor de emisión integrado de la especie x para el total de la prueba WBT; $FE_{x,i}$, es el factor de emisión de la especie, x ; para cada una de las etapas, i , inicio frio, inicio caliente y fuego lento, de la prueba WBT; factores de emisión de la especie x para cada una de estas etapas de la WBT y el cociente $\frac{C_{\text{emitido}, i}}{C_{\text{emitido WBT}}}$, donde $C_{\text{emitido}, i}$ representa el carbón oxidado para cada etapa, i , de la WBT y $C_{\text{emitido WBT}}$ es el total de carbón oxidado de las tres etapas.

5.6 Análisis estadístico de los resultados

Como previamente se mencionó, las pruebas se llevaron a cabo siguiendo el protocolo de la prueba WBT que considera que con al menos tres réplicas de medición es factible obtener una estimación aceptable de la cantidad de emisiones generadas (Global Alliance for Clean Cookstoves, 2014). Para el manejo estadístico de los resultados, el protocolo recomienda evaluar la confianza de las pruebas mediante el cálculo del coeficiente de variación (CV) asociado al promedio y a la desviación estándar de las tres pruebas y dependiendo de su magnitud, deja al criterio del responsable de los experimentos el incrementar el número de las pruebas o bien justificar razonablemente el porqué de la aparente discrepancia en los resultados.

El CV es una medida de la dispersión relativa de un conjunto de datos cuya magnitud ha sido utilizada en diversos campos para definir la precisión y/o calidad de las mediciones realizadas. El CV se obtiene dividiendo la desviación estándar del conjunto entre su media aritmética y se expresa generalmente en términos porcentuales por lo que es una medida adimensional de la dispersión relativa a la media:

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} \quad (13)$$

Donde: “s” es la desviación estándar de la muestra y “ \bar{X} ” es la media aritmética de la muestra.

Diversos autores sobre diseños experimentales utilizan diferentes escalas del CV para “calificar” la certeza o precisión de los experimentos, dependiendo del ámbito de aplicación. Ca (2104) presenta una escala generalizada de criterios de rangos del CV para evaluar la calidad de experimentos. La Tabla 5 presenta estos criterios:

Tabla 5 Criterios generales de evaluación del coeficiente de variación y su implicación en pruebas experimentales(a)

Criterio	Implicación en la consistencia de los experimentos
CV ≤ 10%	Existe poca variabilidad
10% ≤ CV ≤ 33%	Existe una variabilidad aceptable
33% ≤ CV ≤ 50%	Existe una variabilidad excesiva pero tolerable
CV ≤ 50%	Existe una variabilidad excesiva

a Tomado de: Ca, P. (2014) Análisis probabilístico. Instituto CIBERTEC. Lima, Perú. Consultado en: <https://es.slideshare.net/marrco/conceptos-bsicos-de-estadistica-33745426>

No obstante, estos criterios pueden ser muy estrictos. El protocolo de la WBT para cuando se estudian eficiencias energéticas sugiere que si el CV resultante de tres pruebas para una estufa es mayor a 25% sería apropiado incluir una prueba adicional (Global Alliance for Clean Cookstoves, 2014).

El análisis estadístico propuesto por la WBT ha sido criticado por varios autores quienes argumentan que el requisito mínimo de la WBT de realizar al menos tres pruebas no es suficiente desde un punto de vista rigurosamente estadístico (Wang *et al.*, 2014). Arora and Jain (2016) y Orange y colaboradores (2015) concuerdan con las observaciones de Wang *et*

al. (2014) pero coinciden en el hecho de que la combustión de biomasa en estufas mejoradas y en fogón abierto es un proceso muy variable donde todos los factores involucrados en esta variabilidad no son constantes de prueba a prueba llevando a aparentes discrepancias entre los resultados, en particular en las desviaciones estándar. Wang *et al.* (2014) encuentran que sólo un número muy grande de repeticiones puede llevar a que la variabilidad en los resultados se minimice, Sin embargo, desde el punto de vista práctico, los costos e infraestructura necesaria para efectuar el número de repeticiones que un recomiende algún método avanzado estadístico es casi imposible que pueda efectuarse. Orange *et al.* (2015), mencionan que aún y cuando las mediciones de las emisiones sean realizadas con la mejor precisión posible, existen varios conjuntos de variables que afectan sensiblemente en los resultados, tales como: diferencias en el contenido de humedad de la leña; diferencias en el tamaño del trozo y contenido de material orgánico combustible de leña alimentado; diferencias en la tasa de alimentación de aire de entre las más importantes.

Esta misma problemática de tamaños de muestras pequeñas en factores de emisión lo enfrenta el IPCC en la elaboración de inventarios de emisiones, por lo que sugiere analizar con buen detalle los resultados (Frey et al. 2006). El IPCC sugiere utilizar el valor del CV como guía de referencia. Señala que cuando se tenga un número reducido de muestras y el CV sea menor a ~ 30% es posible asumir que los promedios sean parte de una distribución normal. Cuando el CV sea grande y no se tengan promedios negativos, podría ser indicador de que los datos correspondan a una distribución positivamente sesgada, por lo que podría tratarse el análisis estadístico como si fuera una distribución log-normal.

Dado que se tomó como base el protocolo WBT para el presente estudio y considerando que los recursos tanto de presupuesto como disponibilidad de la infraestructura técnica y recurso humano capacitado para realizar los experimentos estaban restringidos, se siguieron las consideraciones básicas para la realización de las mediciones con tres repeticiones por estufa. Asimismo, si bien el criterio del protocolo de la prueba WBT indica que si el CV es alto se realicen pruebas adicionales, éste cálculo no fue posible realizarlo directamente en las pruebas de campo dado que las concentraciones de partículas, su contenido de carbón elemental y orgánico fueron obtenidas posteriormente y semanas después en el laboratorio,

ya que no se utilizaron equipos automáticos para su medición, por lo que se decidió utilizar el CV como índice de valoración cualitativo de la confiabilidad en los resultados.

Por otro lado, y con el fin de dar un valor de confianza a las pruebas que se realizaron por triplicado a cada una de las estufas, se aplicó la prueba estadística de Grubbs a los resultados de experimentos con pequeñas muestras para identificar si alguno de estos resultados es un valor atípico (outlier) ajeno a la distribución normal de los resultados que debe anularse (Morgan, 2017).

La prueba de Grubbs utiliza una estadística de prueba, t , que es la diferencia absoluta entre el valor atípico, X , y el promedio de la muestra dividida por la desviación estándar de la muestra, s :

$$G = \frac{|X - \bar{X}|}{s} \quad (14)$$

Una selección de los valores críticos de esta prueba se muestra en la Tabla 6. La prueba Grubbs asume que todos los valores corresponden a una distribución Gaussiana y donde los valores atípicos se asumen proceden de una distribución diferente.

Tabla 6 Selección de valores críticos de significancia α para la prueba Grubbs para un número de muestras entre 3 y 7.

n	Nivel de significancia, α		
	0.05	0.01	0.001
3	1.153	1.155	1.155
4	1.463	1.493	1.499
5	1.671	1.749	1.780
6	1.822	1.944	2.011
7	1.938	2.097	2.201

Adaptado de Morgan (2017).

De esta forma, se evalúan tanto el CV para evaluar su variabilidad, como cada uno de los promedios resultantes para cada estufa respecto a si los valores extremos son atípicos. Con esta evaluación se asume se da confianza a los resultados.

CAPITULO 6

6. RESULTADOS

6.1 Factores de emisión de especies conteniendo carbono

Una vez corregidos los valores de las concentraciones por efecto de la altitud y de la temperatura de los gases, así como de la consideración de las concentraciones de fondo, se hizo la integración de los valores a lo largo de cada una de las pruebas y se obtuvieron los factores de emisión aplicando la serie de ecuaciones previamente descritas. Las Tabla 7, 8, 9 y 10 muestran los rangos de los factores de emisión finales ponderados de las emisiones de los compuestos con carbono de las tres estufas y del fogón evaluado bajo la prueba WBT.

Tabla 7 Promedio y rango de factores de emisión ponderados de las especies gaseosas y partículas conteniendo carbono, estufa Patsari bajo la prueba WBT.

ESTUFA	CO	CH ₄	NMHC*	CO ₂	OC	EC
	g / kg de leña seca					
PATSARI I	45.40	1.93•	3.49•	1442.78	1.61	0.07
PATSARI II	56.65	4.13	11.24	1435.80	1.81	0.14
PATSARI III	87.97•	3.31	14.41	1245.75•	2.40•	0.27•
PROMEDIO	63.34	3.13	9.71	1374.78	1.94	0.16
RANGO	42.58	2.20	10.92	197.03	0.79	0.20
DESV. ESTANDAR	22.06	1.11	5.62	111.80	0.41	0.10
COEF. VAR.	0.35	0.36	0.58	0.08	0.21	0.62
GRUBBS	1.11	1.07	1.10	1.15	1.12	1.08

* g de NHMC medidos como equivalentes a propano. + Outlier Significante (Grubbs). P<0.05.

•Alejado del resto pero no es un outlier significativo (Grubbs). P<0.05.

Tabla 8 Promedio y rango de factores de emisión ponderados de las especies gaseosas y partículas conteniendo carbono, estufa Onil bajo la prueba WBT.

ESTUFA	CO	CH ₄	NMHC*	CO ₂	OC	EC
	g / kg de leña seca					
ONIL I	51.57	2.25	6.92	1479.88	1.93	0.10•
ONIL II	48.49	2.03+	5.95•	1493.30	1.45•	0.16
ONIL III	64.26•	2.25	7.62	1445.06•	2.00	0.13
PROMEDIO	54.77	2.18	6.83	1472.75	1.79	0.13
RANGO	15.77	0.22	1.67	48.23	0.55	0.06
DESV. ESTANDAR	8.36	0.13	0.84	24.90	0.30	0.03
COEF. VAR.	0.15	0.06	0.12	0.02	0.17	0.23
GRUBBS	1.13	1.15	1.04	1.11	1.14	1.00

* g de NHMC medidos como equivalentes a propano. + Outlier Significante (Grubbs). P<0.05.

•Alejado del resto pero no es un outlier signifiante (Grubbs). P<0.05.

Tabla 9 Promedio y rango de factores de emisión ponderados de las especies gaseosas y partículas conteniendo carbono, Ecoestufa bajo la prueba WBT.

ESTUFA	CO	CH ₄	NMHC*	CO ₂	OC	EC
	g / kg de leña seca					
ECOESTUFA I	86.32•	3.75	14.88	1338.48•	3.15•	0.62•
ECOESTUFA II	114.05	3.40	15.26	1280.65	2.75	0.74
ECOESTUFA III	108.45	4.88•	20.21•	1308.06	2.77	0.76
PROMEDIO	102.94	4.01	16.78	1309.06	2.89	0.71
RANGO	27.73	1.48	5.33	57.83	0.40	0.15
DESV. ESTANDAR	14.66	0.77	2.97	28.93	0.22	0.08
COEF. VAR.	0.14	0.19	0.18	0.02	0.08	0.11
GRUBBS	1.33	1.12	1.15	1.01	1.15	1.14

* g de NHMC medidos como equivalentes a propano. +Outlier Significante (Grubbs). P<0.05.

•Alejado del resto pero no es un outlier significativa (Grubbs). P<0.05.

Tabla 10 Promedio y rango de factores de emisión ponderados de las especies gaseosas y partículas conteniendo carbono, Fogón bajo la prueba WBT.

ESTUFA	CO	CH ₄	NMHC*	CO ₂	OC	EC
	g / kg de leña seca					
FOGÓN I	169.65•	4.71•	25.97	1140.59•	5.78	1.78•
FOGÓN II	132.24	4.32	21.84•	1232.19	4.79•	1.33
FOGÓN III	124.47	4.15	24.26	1202.75	6.03	1.06
PROMEDIO	142.12	4.39	24.03	1191.84	5.53	1.39
RANGO	45.18	0.56	4.13	91.60	1.25	0.72
DESV. ESTANDAR	24.15	0.28	2.07	46.76	0.66	0.36
COEF. VAR.	0.17	0.06	0.09	0.04	0.12	0.26
GRUBBS	1.139	1.102	1.052	1.096	1.133	1.072

* g de NHMC medidos como equivalentes a propano. + Outlier Significante (Grubbs). P<0.05.

•Alejado del resto pero no es un outlier significativo (Grubbs). P<0.05.

El FE más alto con respecto a CO₂ lo presenta la estufa Onil con 1473 g/kg leña, mientras que el factor de emisión menor lo presenta la Ecoestufa con 1309 g /kg de leña. La referencia, el fogón, dio por resultado un FE de 1192 g CO₂/kg leña, siendo nuevamente más bajo con respecto a las estufas mejoradas. Por otro lado los FE fueron mayores para CO, CH₄, NMHC, EC y OC fueron para la Ecoestufa (103 g CO/kg leña; 4 g CH₄/kg leña; y 17 g NMHC como propano/kg de leña; 2.89 g OC/kg de leña y 0.71 g EC/kg de leña), y los menores para la Onil (55 g CO/kg leña; 2 g CH₄/kg leña; y 7 g NMHC como propano/kg de leña; 1.79 g OC/kg de leña y 0.13 g EC/kg de leña). En comparación, el fogón produjo FE más altos para CO y NMHC que cualquiera de las estufas con 142 g CO/kg leña; 4 g CH₄/kg leña; 24 g NMHC como propano/kg de leña; 5.53 g OC/kg de leña y 1.39 g EC/kg de leña.

6.2 Factores de emisión de gases sin carbono y PM_{2.5}

Para la estimación del factor de emisión de PM_{2.5} se obtuvieron las pendientes $\frac{\Delta[\text{PM}_{2.5}]}{\Delta[\text{CO}]}$ para cada una de las estufas combinando los resultados de cada una de las etapas de cada prueba WBT, para cada estufa y el fogón mostradas en la Tabla 11.

Tabla 11 Pendiente $\frac{\Delta[\text{PM}_{2.5}]}{\Delta[\text{CO}]}$ y el coeficiente R₂ asociado de la correlación de PM_{2.5} vs CO medidos a la salida del sistema de dilución por estufa y el fogón bajo la prueba WBT.

ESTUFA	Variable	
	$\frac{\Delta[\text{PM}_{2.5}]}{\Delta[\text{CO}]}$	R ₂
Patsari	0.05	0.71
Onil	0.05	0.72
Ecoestufa	0.04	0.86
Fogón	0.06	0.89

En general se observó una correlación positiva con coeficientes de regresión aceptables. Con estas pendientes se utilizó la ecuación (11) y resultan los factores de emisión de PM_{2.5} mostrados en las tablas 12, 13, 14 y 15 que además presentan los FE para las especies gaseosas sin contenido de carbono.

Tabla 12 Promedio y rango de factores de emisión ponderados de las especies gaseosas sin carbono y partículas PM_{2.5}, estufa Patsari bajo la prueba WBT.

ESTUFA	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	*PM _{2.5}
	mg/kg leña seca				g/kg leña seca
Patsari I	640.83	353.29	917.39	55.51	2.27
Patsari II	841.22•	135.06•	977.13	22.12•	2.83
Patsari III	492.20	293.32	720.22•	60.79	4.40•
Promedio	658.08	260.56	871.58	46.14	3.17
Rango	349.02	218.23	256.91	38.68	2.13
Desy. Estandar	175.15	112.74	134.44	20.97	1.10
Coef. Var.	0.27	0.43	0.15	0.45	0.35
Grubbs	1.045	1.113	1.125	1.145	1.117

*Valores obtenidos mediante la ecuación (11). + Outlier Significante (Grubbs). P<0.05. •Alejado del resto pero no es un outlier significativo (Grubbs). P<0.05.

Tabla 13 Promedio y rango de factores de emisión ponderados de las especies gaseosas sin carbono y partículas PM2.5, estufa Onil bajo la prueba WBT.

ESTUFA	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	*PM _{2.5}
	mg/kg leña seca				g/kg leña seca
Onil I	681.91	96.47•	784.68•	35.79•	2.58
Onil II	886.57•	188.54	1063.44	67.48	2.42
Onil III	732.38	274.09	959.81	60.53	3.21•
Promedio	766.96	186.37	935.98	54.60	2.74
Rango	204.66	177.62	278.77	31.68	0.79
Desv. Estandar	106.62	88.83	140.90	16.65	0.42
Coef. Var.	0.14	0.48	0.15	0.30	0.15
Grubbs	1.121	1.012	1.073	1.129	1.133

*Valores obtenidos mediante la ecuación (11). + Outlier Significante (Grubbs). P<0.05. •Alejado del resto pero no es un outlier significativo (Grubbs). P<0.05.

Tabla 14 Promedio y rango de factores de emisión ponderados de las especies gaseosas sin carbono y partículas PM2.5, Ecoestufa bajo la prueba WBT.

ESTUFA	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	*PM _{2.5}
	mg/kg leña seca				g/kg leña seca
Ecoestufa I	665.13•	243.03	867.63•	62.57	3.45•
Ecoestufa II	491.52	384.59•	781.93	77.13•	4.56
Ecoestufa III	572.53	206.87	745.12	52.75	4.34
Promedio	576.39	278.16	798.22	64.15	4.12
Rango	173.62	177.71	122.52	24.39	1.11
Desv. Estandar	86.87	93.92	62.86	12.27	0.59
Coef. Var.	0.15	0.34	0.08	0.19	0.14
Grubbs	1.021	1.133	1.104	1.058	1.134

*Valores obtenidos mediante la ecuación (11). + Outlier Significante (Grubbs). P<0.05. •Alejado del resto pero no es un outlier significativa (Grubbs). P<0.05.

Tabla 15 Promedio y rango de factores de emisión ponderados de las especies gaseosas sin carbono y partículas PM2.5, Fogón bajo la prueba WBT.

ESTUFA	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	*PM _{2.5}
	mg/kg leña seca				g/kg leña seca
Fogón I	244.80•	559.93	642.42	70.51	10.18•
Fogón II	331.17	614.75•	766.91•	87.94•	7.93
Fogón III	295.16	540.34	681.58	66.55	7.47
Promedio	290.38	571.67	696.97	75.00	8.53
Rango	86.37	74.42	124.49	21.38	2.71
Desv. Estandar	43.38	38.57	63.66	11.38	1.45
Coef. Var.	0.15	0.07	0.09	0.15	0.17
Grubbs	1.050	1.116	1.098	1.137	1.140

*Valores obtenidos mediante la ecuación (11). + Outlier Significante (Grubbs). P<0.05. •Alejado del resto pero no es un outlier significativo (Grubbs). P<0.05.

La estufa Onil presentó los mayores FE promedio para NO_x y NO con 936 mg/kg leña y 767 mg/kg leña respectivamente, mientras que la Ecoestufa los menores con 798 mg de NO_x/kg leña y 576 de mg NO/kg leña. La Patsari resultó con valores intermedios en los FE de estas mismas especies, incluyendo el FE más bajo para NO₂ con 261 mg/kg leña. No obstante, al comparar los FE promedio de los NO_x de las estufas con fogón, éste último tiene el FE para NO_x menor que las estufas (697 mg NO_x/kg leña) aunque resulta con el mayor FE para NO₂ (572 mg/kg leña). Respecto al factor de emisión de SO₂, el fogón es quien presenta el mayor factor de emisión seguido muy de cerca por la estufa Ecoestufa, 75 mg/kg leña y 64 mg/kg leña respectivamente. Dado que el dióxido de azufre depende básicamente del contenido de azufre en la leña, las diferencias en el FE para SO₂ son relativamente menores y dependen más de la cantidad de biomasa utilizada que de algún otro factor externo por lo que este factor de emisión puede considerarse un sustituto del consumo de leña en particular de encino blanco, resultando la Ecoestufa con el mayor FE 64 g/kg leña, mientras que el fogón resultó

con FE de 75 g/kg leña. Respecto a los factores de emisión de PM_{2.5}, el FE mayor fue la Ecoestufa con 4.12 g PM_{2.5}/kg leña, y el FE menor la estufa Onil con 2.74 g PM_{2.5}/kg leña. En comparación, el fogón resultó en el FE más alto en PM_{2.5} con 8.53 g/kg leña. Los valores encontrados se comparan en magnitud con los reportados para la Patsari en experimentos similares en estudios de (Johnson *et al.*, 2008; Roden *et al.*, 2009; Christian *et al.*, 2010).

6.3 Factores de emisión por etapa de estufa Patsari

Los factores de emisión de las especies CO₂, CO, CH₄, NO_x, OC, EC y PM_{2.5} por etapa para las tres pruebas del WBT en la quema de encino blanco como biocombustibles en la estufa Patsari mejorada, se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16 Factores de emisión de CO₂, CO, CH₄, NO_x, OC, EC y PM_{2.5} para las tres etapas de la WBT en la quema de encino blanco para la estufa Patsari.

WBT	CO ₂	CO	CH ₄	OC	EC	PM _{2.5}	NO _x
	g/kg						mg/kg
Inicio frío							
Prueba I	1490.83	50.15	2.06	1.75	0.10	2.43	732.10
Prueba II	1362.90	73.74	4.31	2.22	0.16	6.16	726.92
Prueba III	1289.03	71.90	2.30	2.24	0.25	3.98	788.33
Promedio	1380.92	65.26	2.89	2.07	0.17	4.19	749.12
Inicio caliente							
Prueba I	1430.38	51.28	1.92	1.50	0.04	2.20	881.07
Prueba II	1428.66	51.85	3.44	N/A ^b	N/A	1.70	953.15
Prueba III	1057.02	40 ^a	5.97	N/A	N/A	2.00	584.13
Promedio	1305.36	47.71	3.78	N/A	N/A	1.97	806.12
Fuego lento							
Prueba I	1405.55	35.40	1.81	1.57	0.08	2.82	1135.77
Prueba II	1530.79	40.87	4.62	1.38	0.22	1.82	1302.60
Prueba III	1333.22	49.35	2.38	1.48	0.08	2.11	755.09
Promedio	1423.19	41.87	2.94	1.47	0.13	2.25	1064.49

^a Valor obtenido aplicando la ecuación (11), ^b N/A = Valor no determinado

Para la estimación de los factores de emisión de PM_{2.5} aplicando la ecuación (11) por etapa, la pendiente se obtuvo previamente con los datos respectivos de cada una de las pruebas. La Fig. 9 presenta la regresión resultante de la correlación CO frente a PM_{2.5} con p > 95% incluyendo las bandas de confianza y predicción. El coeficiente de regresión de R² = 0.72 y el valor p resultante de 0.0075, que es menor que el nivel de significancia de α = 0.05, sugiere que la ecuación (11) podría ser razonablemente aplicable.

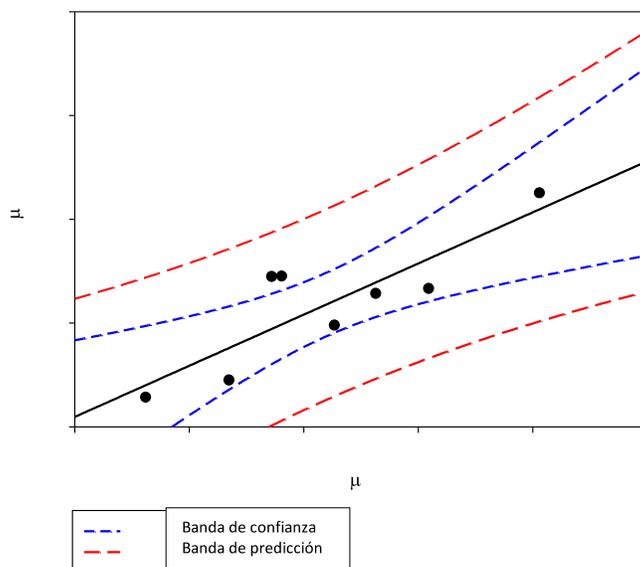


Fig. 9 Regresión entre la concentración diluida de CO y PM_{2.5} para la estufa Patsari.

Las emisiones de CO han sido a veces usadas como un proxy para emisiones de PM, ya que ambos contaminantes son formados en la combustión incompleta (Roden *et al.*, 2009). El uso pendiente $\frac{D[PM_{2.5}]}{D[CO]}$ resulta bastante valida para las pruebas de laboratorio (Roden *et al.*, 2009).

Tabla 17 Comparación de rangos de emisión de CO₂, OC, EC, and PM_{2.5} con otros estudios usando la estufa Patsari en la prueba WBT.

Fuente de información	CO ₂	PM _{2.5}	EC	OC
	g/kg leña seca			
Este estudio	1369	*2.6	0.16	1.94
Christian et al (2010)	1770	-	-	-
Johnson et. al (2008)	1463	2.1	0.8	1.1

Factores de emisión sin ponderar

La Fig. 10 muestra un ejemplo de la serie temporal típica observada de los niveles continuos medidos de la combustión diluida durante uno de los WBT.

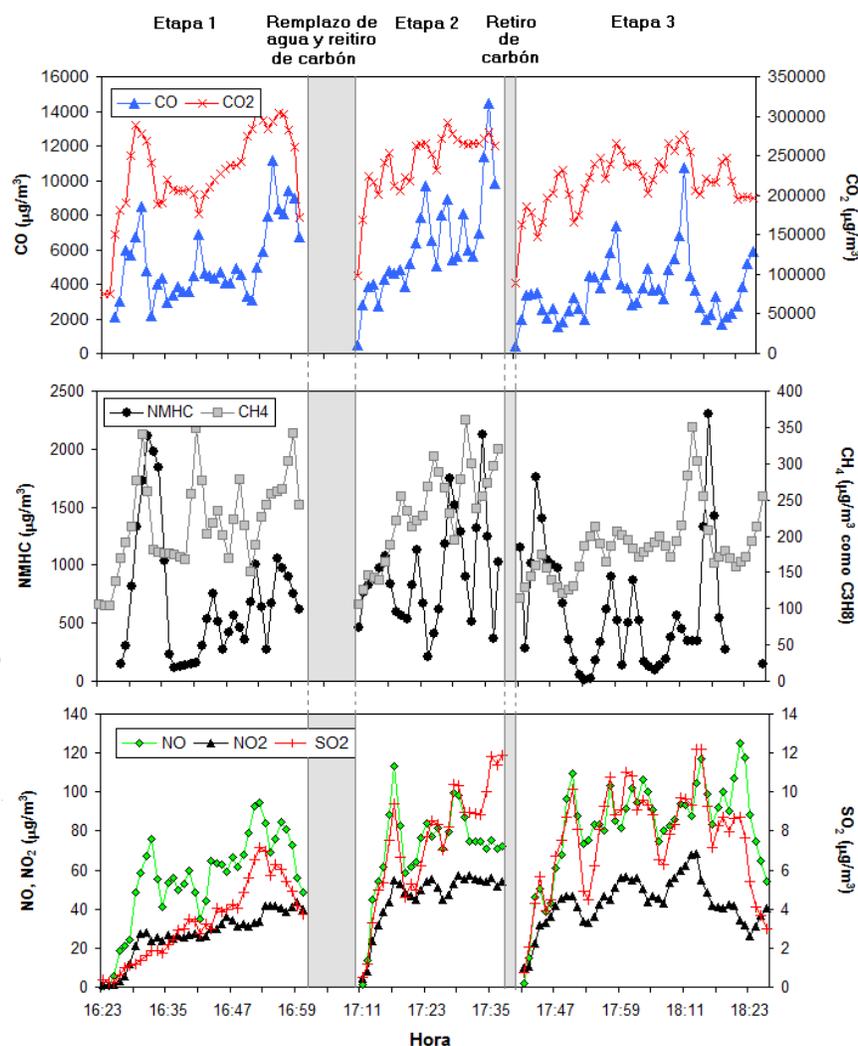


Fig. 10 Serie de tiempo de las concentraciones diluidas medidas de CO, CO₂, NMHC, CH₄, NO, NO₂ y SO₂ para cada una de las etapas de una prueba WBT para una estufa mejorada Patsari quemando encino blanco como biocombustible.

Se puede especular a partir de cada uno de los tres gráficos, que hay una cierta asociación entre los diferentes grupos, pero no hay un patrón característico para cada etapa. Por ejemplo, en prácticamente todos los casos, al comienzo de las pruebas hubo un aumento importante en los niveles, dado que primero hay un proceso de evaporación del contenido de agua y de los VOC de baja presión de vapor en la madera que domina la combustión. Una vez que el

agua desapareció y la mayoría de los COV ligeros se volatilizaron, el proceso de combustión se estabilizó y se observaron asociaciones durante algunos períodos. Por ejemplo, a veces el CO y el CO₂ se correlacionan como se esperaba, ya que a medida que la oxidación del CO es mayor, disminuye y aumenta el CO₂. Por otro lado, cuando el NMHC disminuye, el CH₄ aumenta, lo que sugiere que posiblemente cuando se producen procesos de craqueo de las moléculas de hidrocarburos pesados en la madera, el CH₄ puede aumentar. En el caso de NO_x, existe una correlación directa entre NO y NO₂ ya que este es el proceso de oxidación esperado. Finalmente, la presencia de SO₂ es indicativa de cuánta leña se consume, dado que su presencia es directamente proporcional al contenido de azufre de la leña. Bajo este supuesto, hay un mayor consumo de leña durante la última etapa de WBT para mantener la etapa de cocción lenta, especialmente al final. En la segunda y tercera etapa, hay emisiones de PM más bajas, lo que puede deberse a las condiciones de combustión más estables, mientras que la emisión más alta de PM se genera en la etapa de arranque en caliente.

Sin embargo, los patrones observados en las concentraciones muestran la gran variabilidad a corto plazo del proceso de emisión. Entre los diferentes factores asociados con este comportamiento, la forma en que el operador de la estufa mantiene el proceso de combustión tiene una influencia importante. WBT no estandariza el procedimiento de alimentación de leña, por lo que los movimientos del operador hacia la leña dentro de la estufa, el abanico del fuego y la carga adicional de leña contribuyen a las fluctuaciones observadas durante la prueba. De hecho, los comportamientos en cada prueba difieren, cuando se integran las concentraciones con respecto al tiempo por etapa, incluso si se observa una cierta similitud.

6.4 Relación entre la eficiencia de combustión y los factores de emisión

La importancia de la eficiencia de los procesos de combustión entre las estufas y el fogón puede apreciarse comparando la magnitud del factor de emisión de OC y EC en las partículas que se presenta en la Fig. 11 y la masa de PM en la Fig. 12

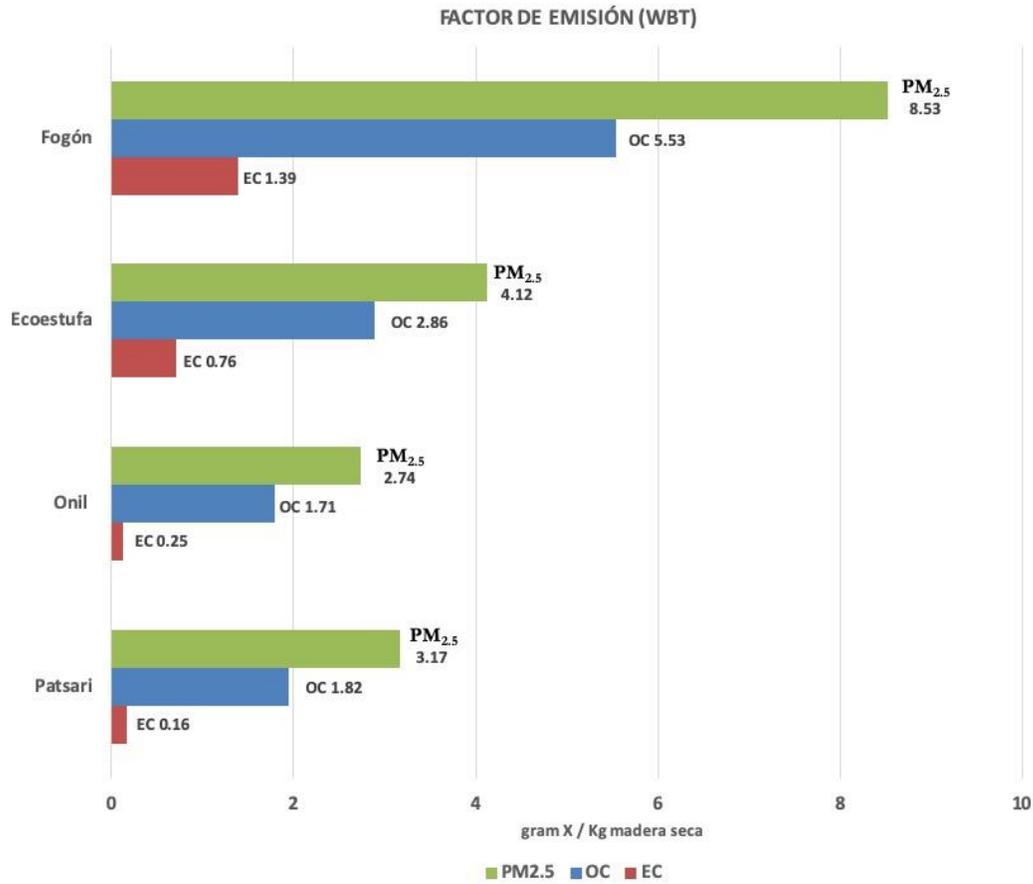


Fig. 11 Factores de emisión promedio de PM_{2.5}, OC y EC de estufas y fogón.

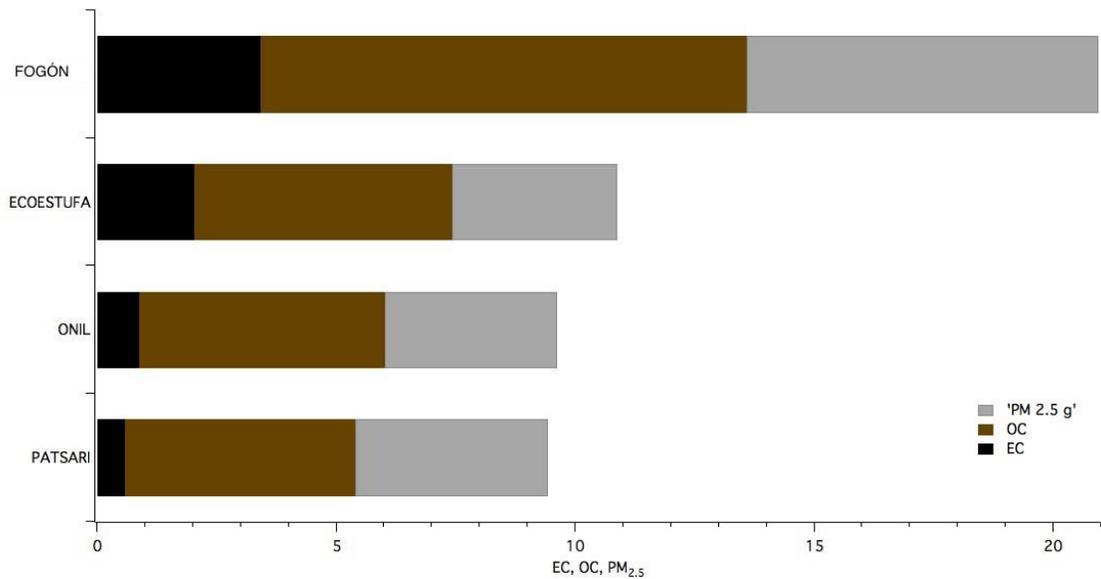
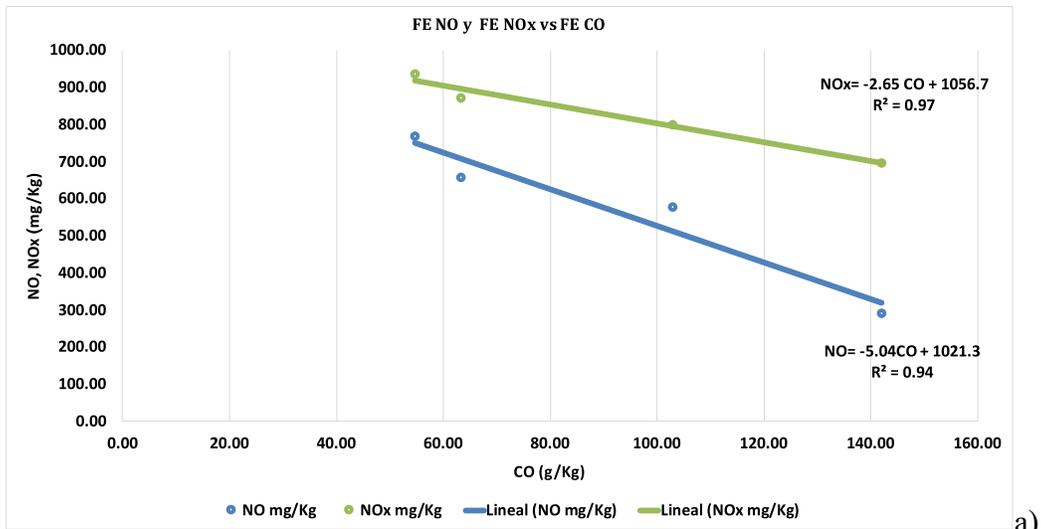


Fig. 12 Masa promedio de la emisión de PM_{2.5}, OC y EC de estufas y fogón en la WBT.

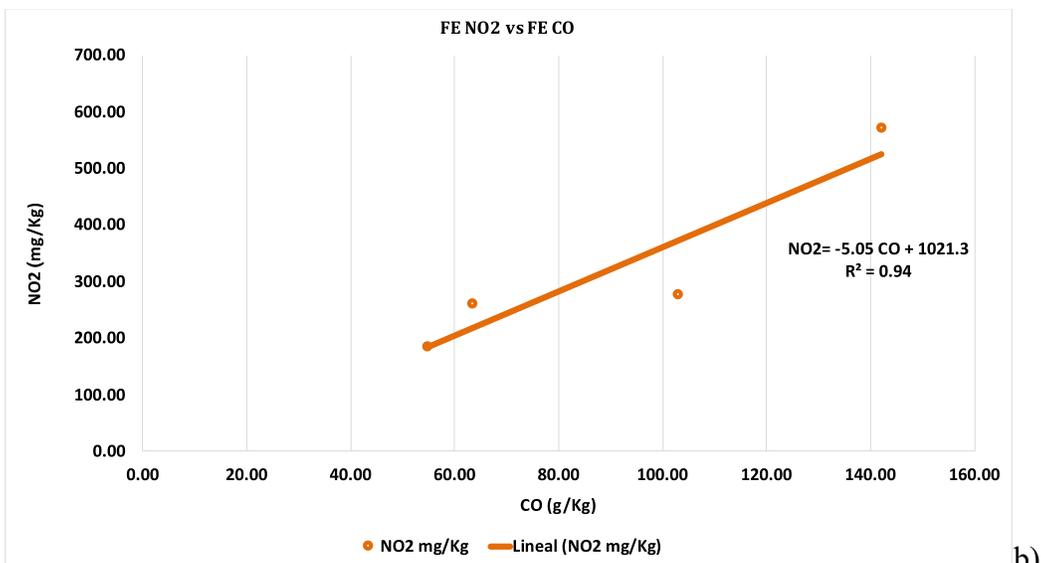
Mientras que los FE de OC y EC fueron determinados a partir del balance de carbono, la concentración de PM_{2.5} fue obtenida de su correlación con la emisión de CO lo que indica que hay coherencia en los resultados. Al utilizar el CO como indicador de la eficiencia de combustión en la emisión de todas las especies gaseosas medidas es posible obtener una mejor interpretación del desempeño de cada uno de los procesos de combustión estudiados con la magnitud de las emisiones.

La Fig. 13 y 14 muestran gráficos de las regresiones lineales realizadas entre los FE finales para cada estufa de NO_x, CH₄, NMHC y CO₂ vs CO. Bajo la suposición de que una mayor emisión de CO implica una mayor ineficiencia en el proceso de combustión, los gráficos de ésta figura permiten la siguiente discusión. Se puede apreciar que hay una aparente correlación inversa entre las emisiones de CO₂ y NO con respecto a CO, aunque se observa una correlación directa entre NO₂, CH₄ y NHMC con el CO. Cuando el proceso de combustión es relativamente más favorable, existen las condiciones para que el carbono en la biomasa sea oxidado hasta CO₂ dejando menos CO, CH₄ y NMHC en las emisiones. Esto implica que hay posiblemente un mayor ingreso de aire y posiblemente un tiempo de residencia más favorable en la cámara de combustión de las estufas mejoradas ya que al incrementar las temperatura de la combustión se incrementa la turbulencia de mezclado de aire bajo condiciones de fuego máximo lo que sugeriría una mejor combustión (Fachinger *et al.*, 2017). Sabiendo que la formación de NO_x es un proceso que depende la temperatura en la combustión quizá la temperatura dentro de la cámara de combustión de las estufas es menor por lo que se observa menor emisión de NO₂, dado que parte del NO formado por el ingreso de N₂ en exceso no alcanza a ser oxidado a NO₂. Por otro lado, el fogón es la estufa que consume menos leña durante WBT, lo que conduce a factores de emisión de CO₂ menores. Sin embargo, los factores de emisión del fogón son los mayores para NO₂, SO₂, CO, CH₄, NMHC OC, EC y PM_{2.5}. La turbulencia y la ausencia de una cámara de combustión conducen a la combustión de especies que contienen carbono que escapan de la parte de combustión de la llama produciendo factores de emisión más altos para ellas. Las temperaturas más bajas logradas durante la combustión abierta en el fogón pueden conducir a una menor producción de NO_x, favoreciendo también la formación de NO₂.

El hecho de que las estufas Onil y Patsari resulten con FE mayor para CO₂ y menor para CO, CH₄, NMHC y partículas, implica que su diseño es más eficiente en términos de combustión, aún y a pesar de que la altitud implique la limitante de menor cantidad de oxígeno en el aire, mientras que la Ecoestufa y el fogón, si bien emiten menos CO₂, generan una mayor cantidad de gases contaminantes y partículas, reflejando problemas de eficiencia de combustión importantes. La cantidad en masa emitida por leña de todas estas especies en el fogón prácticamente duplica los respectivos FE de cualquiera de las estufas, lo que confirma que el fogón es un proceso de combustión ineficiente de alto consumo de leña que justifica el uso de estufas mejoradas para conducir las emisiones de PM fuera de los hogares en los procesos de cocción.



a)



b)

Fig. 13 Gráficos de la correlación de factores de emisión de: (a) NOx y (b) NO2 vs CO de estufas y fogón.

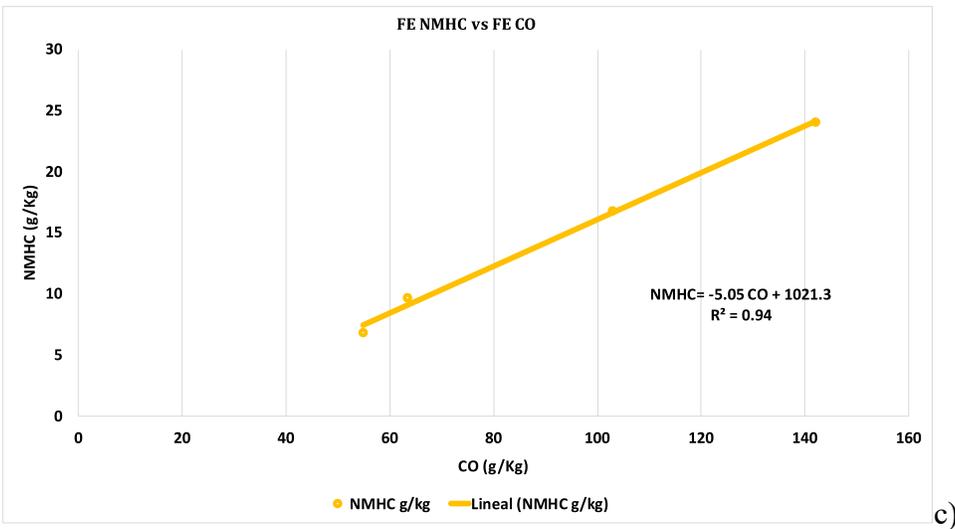
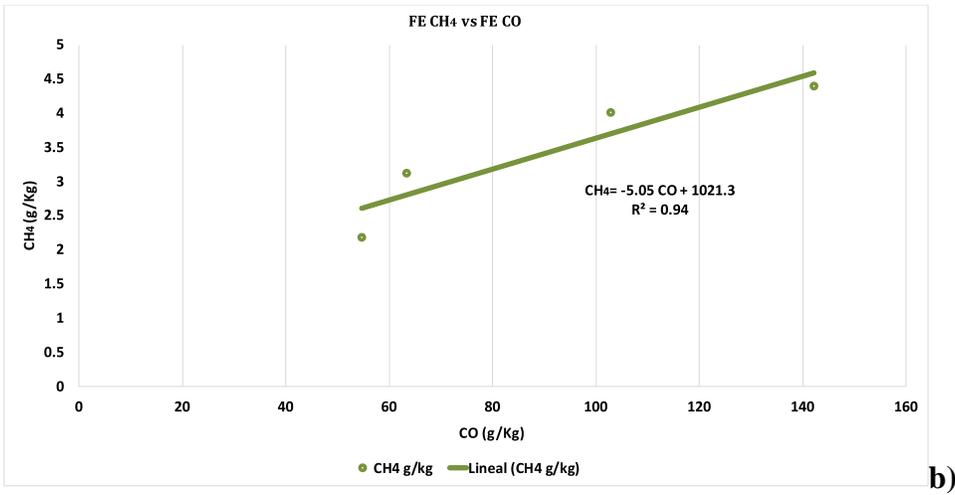
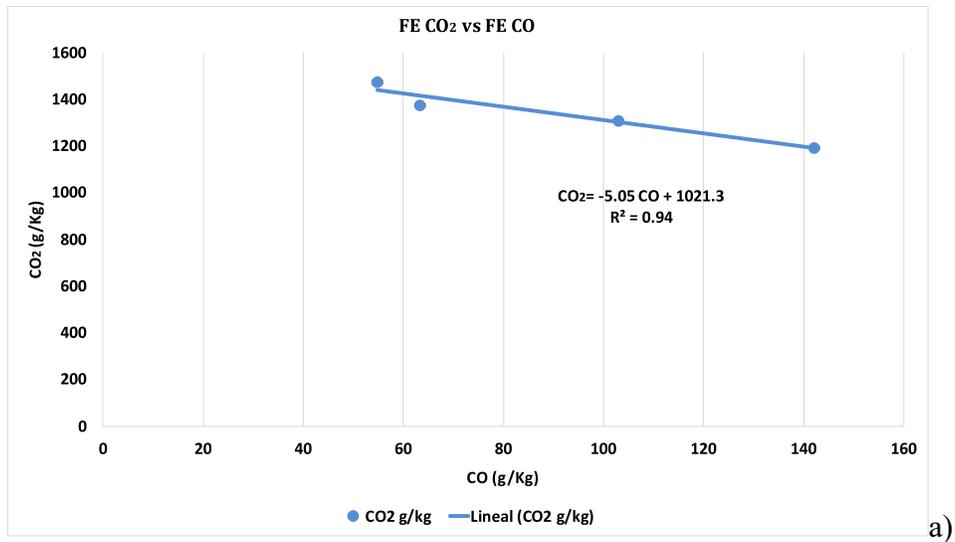


Fig. 14 Gráficos de la correlación de factores de emisión de: (a) CO₂; (b) CH₄; (c) NMHC vs CO de estufas y fogón.

CAPITULO 7

7. DISCUSIÓN, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Discusiones

Este estudio se llevó a cabo siguiendo estrictamente el protocolo WBT que describe que se deben realizar al menos tres pruebas en cada estufa mientras se intenta mantener bajo control las variables inherentes al proceso de muestreo, desde la preparación de la leña, el proceso de combustión y el muestreo de emisiones. El muestreo de emisiones de fuentes pequeñas, como estufas mejoradas, tiene una serie de variables operativas en el proceso de combustión, como la forma en que una persona introduce la madera en la cámara de combustión, el tamaño de la pieza de madera, el soplo del aire dentro de la cámara, entre otros, que afectan la cantidad de contaminantes producidos. Aunque el protocolo WBT describe que se requieren al menos tres pruebas en cada estufa, Wang (2014) muestra que los posibles errores podrían reducirse si se llevaran a cabo más pruebas. Sin embargo, como Wang (2014) también reconoce, realizar más pruebas del proceso completo de WBT también aumenta los costos. Las tres etapas del WBT son diferentes, la primera un inicio frío hasta llegar a hervir el agua, la segunda un inicio caliente hasta hervir el agua y la tercera un fuego lento. Cuando la temperatura es alta y existe falta de oxígeno, se producen reacciones en la llama, favoreciendo la generación de hollín (BC), en los resultados de carbono negro se puede observar como los mayores factores de emisión se presentan en la etapa I del WBT, esta generación se encuentra en la etapa “flaming” de la combustión, en la etapa de fuego lento del WBT en las estufas se observa menores factores de emisión de carbono negro, cuando en el proceso de combustión existe exceso de aire y baja temperatura se genera poco carbono negro, pero se genera compuestos orgánicos condensables.

El uso del balance de carbono al conocer el contenido de carbono en el combustible permite estimar las concentraciones de especies de carbono sin usar el coeficiente de dilución en la cámara, lo que facilita la obtención de factores de emisión, dado que en ciertas situaciones es difícil aplicar las reglas de posicionamiento de la sonda según las características de la chimenea como en el caso de las estufas, por lo tanto, al utilizar el balance de carbono para obtener los factores de emisión, reducimos las incertidumbres inherentes del proceso debido

a la dificultad asociada con el muestreo de este tipo de emisiones bajo condiciones isocinéticas en condiciones de escape de bajo flujo, como las de pequeñas fuentes de emisión. También, el procedimiento propuesto para obtener los factores de emisión basados en la pendiente de las concentraciones integradas de CO y PM_{2.5} diluidos reduce la incertidumbre de aplicar un valor único para el coeficiente de dilución. Además, el procedimiento de ponderación proporciona un peso razonable al hecho de que, según el WBT, los tiempos de cada etapa y el consumo de leña son diferentes, incluso para la misma prueba. Los rangos de factores de emisión promedio obtenidos para la estufas están dentro de los rangos reportados en la literatura (estufa Patsari) y brindan cierta garantía a la propuesta experimental (Padilla-Barrera et al., 2014).

El material particulado es uno de los parámetros mas relevantes en la contaminación del aire (Dockery et al. 1993, Donaldson et al. 2002) y el que proveniente de la combustión de biomasa presenta un severo y tóxico potencial cancerígeno (Nussbaumer, 2010), y si bien las estufas mejoradas de leña no fueron diseñadas en sus inicios para disminuir las emisiones provenientes de la combustión incompleta, en los resultados obtenidos en este estudio se observa que la estufa Patsari y la estufa Onil tiene menor factor de emisión de carbono elemental, carbono orgánico y PM_{2.5} que el fogón y la estufa Ecoestufa.

(Roden *et al.*, 2009) expresan que las emisiones medidas de la combustión de estufas mejoradas de leña tomadas en mediciones de campo producen mayor cantidad de partículas y mas oscuras que el mediciones de emisiones en laboratorio, también (Smith 2000) y (Zhang 2000) reportaron que las estufas mejoradas producen mas particulas por masa de madera que las estufas tradicionales (Roden *et al.*, 2009), esto quizá a que las variables de combustión en este proceso son varias, desde la habilidad de quien introduce los leños en las estufas hasta la humedad de la leña, por esto para minimizar la variación de las variables se sigue el protocolo WBT y quizá los factores de emisión obtenidos mediante este protocolo no reflejen el método de cocción en zonas rurales pero si permite conocer los valores de factores de emisión siguiendo un método estandarizado y tener un conocimiento de las emisiones de las estufas.

Las estufas Patsari y Onil estan elaboradas de materiales ceramicos, ladrillo y cemento respectivamente, demoran mas tiempo en alcanzar el objetivo de cada etapa del WBT pero debido a su material son buenos aislantes y mantienen el calor. Estas estufas tambien se relacionan en este estudio debido a que presentan valores similares en sus factores de emisión de monóxido de carbono, metano e hidrocarburos no metánicos.

La estufa Ecoestufa a pesar de presentarse como una estufa que tiene un material aislante de fibra de alto rendimiento, el la prueba de WBT presentó fugas de emisión indoor entre la plancha de la estufa y la estufa, también, al realizar una comparación de los valores promedios de factores de emisión de las estufas, la estufa Ecoestufa presenta mayor factor de emisión promedio que la estufa Patsari y la estufa Onil en NO_2 , SO_2 , CO , CH_4 , HCNM , OC , EC y $\text{PM}_{2.5}$, en ciertos parametros como SO_2 y CH_4 tiene una mayor semejanza a los valores de factor de emisión que presenta el fogón.

La combustión de la biomasa genera mayor emisión de NO_x y partículas que el gas natural y otros combustibles, también, contribuye significativamente al material particulado, O_3 y NO_2 en el ambiente (Nussbaumer, 2010), por lo que conocer los valores de factores de emisión de estos forzadores es importante para conocer su impacto en el ambiente, los resultados obtenidos en este estudio son cercanos a otros valores reportados en otros estudios pero hay que tomar en cuenta que los factores pueden variar dependiendo del tipo de madera usada.

Es importante tener factores de emisión locales ya que las comunidades que consumen leña como combustible se encuentran distribuidas a diferentes alturas a nivel del mar, Velasco Hurtado and Velasco Villarroel (2014) expresan que una vez que se inicia la combustión, las velocidades de reacción a presiones atmosfericas diferentes también son diferentes, y como la combustión libera gran cantidad de calor que eleva la temperatura del sistema, cuando se tenga una presión parcial del oxígeno más elevada, la temperatura del sistema será mayor, y por tanto, el valor de la constante de velocidad de reacción también será más grande que en el caso de combustión con mezclas aire/combustible en las que la presión parcial de oxígeno es menor. Esta velocidad inicial del proceso de combustión (que es función de la altitud), incide en las propiedades de la llama como por ejemplo, en la velocidad de deflagración, la cual es definida como la rapidez con la que se transmite la combustión desde la zona donde

se inicia la reacción hacia las zonas de mezcla aire/combustible aún no reaccionadas. La presión a la que se encuentra la zona de combustión y la temperatura de la mezcla aire/combustible dependen de la altitud donde se desarrolle la llama, y por lo tanto, existe una dependencia entre la velocidad de deflagración y la altitud; así también la combustión se hace más lenta y la llama es más fría, y se pueden alcanzar límites críticos de emisiones de monóxido de carbono (Velasco Hurtado and Velasco Villarreal, 2014). Amell, (2002) concluye que la potencia desarrollada en la combustión, disminuye en aproximadamente 1.5% por cada 304 metros de incremento de altitud en la atmósfera.

7.2 Conclusiones

La necesidad de factores de emisión de pequeñas fuentes de combustión, como estufas artesanales, fogón, estufas mejoradas e incluso hornos de ladrillos en condiciones de funcionamiento del mundo real que utilizan biomasa como combustible en México, se ha reconocido como esencial para construir inventarios de emisiones más confiables para México. Este estudio ha presentado un conjunto de una serie de procedimientos teórico-experimentales para la estimación de factores de emisión en estufas mejoradas y otros procesos de quema de biomasa. El diseño se basa en el uso de un sistema de dilución controlada del cual se obtienen muestras para la determinación de PM_{2.5} y el contenido de carbono orgánico y carbono elemental. El flujo de la muestra diluida está condicionado para el monitoreo continuo de gases contaminantes (NO_x, CO, NH₃ y SO₂), además de los gases que forzan el clima, como el CO₂ y el CH₄, con un laboratorio móvil equipado con instrumentos para medir la calidad del aire. El nuevo diseño de muestreo permite la determinación de factores de emisión de materia gaseosa y de partículas mediante la aplicación de dos procedimientos: balance de masa de carbono y relaciones de concentración con respecto a CO₂ y CO. El diseño propuesto se evaluó para las estufas mejoradas Patsari, Onil, Ecoestufa y un fogón tradicional usando el WBT y encino blanco como combustible. El factor de emisión final consiste en un promedio ponderado de los factores determinados para cada especie con respecto a la cantidad de carbono oxidado en cada una de ellas, obteniendo factores de emisión en términos de g de especie emitida/Kg leña seca quemada.

Las estufas cerámicas Onil y Patsari presentan ciertas similitudes en la magnitud de sus factores de emisión y en general ambas resultan con los FE más bajos para CO, CH₄, NMHC, NO₂, PM_{2.5}, OC y EC, y los más altos para CO₂ y NO. La Ecoestufa tuvo los mayores FE del primer grupo de las especies mencionadas y los menores para CO₂ y NO. En comparación, el fogón resultó con los FE de CO, CH₄, NMHC, NO₂, PM_{2.5}, OC y EC más altos, aunque con los FE más bajos de CO₂ y NO de todos los experimentos. Los rangos de los FE promedio ponderados para los forzadores climáticos de vida corta de las estufas en términos de gramo de la especie por Kg de leña seca quemada fueron: CO₂, 1309-1375; CH₄, 3-4; y EC, 0.16 – 0.71, OC, 1.94-2.89, CO, 63 - 103; y PM_{2.5}, 3.17 – 4.12 g/Kg leña quemada, y NO_x, 798 - 872 mg/Kg de leña quemada, mientras que el fogón presentó los rangos: CO₂, 1141- 1232; CH₄, 4.15-4.71; EC, 1.06 – 1.78, OC, 4.79-6.03, CO, 124 - 170 y PM_{2.5}, 7.47 – 10.18 g/Kg leña quemada, y NO_x, 642 -767 mg/Kg de leña quemada. Observando los valores de los rangos de las estufas con respecto al fogón, el fogón tiene un factor de emisión menor respecto al CO₂, pero factor de emisión mayor de metano, carbono elemental, carbono orgánico y PM_{2.5} esto debido a que la combustión en el fogón esta en contacto con directo con el aire ambiental lo que beneficia al proceso de formación de material particulado así como la condensación de compuestos orgánicos volátiles en las partículas.

Utilizando el FE de CO como un trazador de la eficiencia de la combustión, se encontró que mientras más ineficiente el proceso, mayor la emisión de NMHC, NO₂, PM_{2.5}, OC y EC, y menor la de CO₂ y NO₂. En tanto que a condiciones más favorables de combustión mayor emisión de CO₂ y NO₂ con menores emisiones del resto de las especies medidas. En términos del proceso de formación de CO₂, de PM_{2.5} y sus subproductos, una estufa es eficiente en quemar (oxidar) el carbono de la leña y generar menos contaminantes cuando todas las variables involucradas se combinan para favorecer la combustión, como el caso de las estufas Onil y Patsari, situación que no se da en la Ecoestufa y el fogón. Es posible que la pérdida de calor en la Ecoestufa a través de la estructura metálica de la misma, y del fogón con combustión abierta sea un factor importante en la eficiencia antes mencionada.

De acuerdo a los resultados, si bien las estufas cerámicas (Onil y Patsari) resultan con un FE de CO₂ alto por tener mejores condiciones de combustión para convertir el carbono de la leña a dióxido de carbono, sus FE para PM_{2.5} y su contenido en OC y EC, y de CH₄, CO, NO₂, y NMHC por kg de leña consumida resultaron bajos, aunque consumen más leña. Por otro lado,

la Ecoestufa, construida totalmente de metal y el fogón, consumen menos cantidad de leña y emiten menor masa de CO₂ por kg de leña consumida, aunque generan una mayor cantidad de contaminantes y de SLCFs. Esto es, no favorecen la oxidación térmica del carbono en la biomasa hasta dióxido de carbono. Es posible que las condiciones de altitud influyan en los procesos de combustión. Sin embargo, no es posible comparar con otros sitios dado que el tipo de biomasa es diferente y no es claro definir si la prueba WBT sea apropiada dado que la altitud también influye en la temperatura de ebullición, por lo que es necesario establecer una prueba de carácter universal para hacer comparables los resultados.

En términos del proceso de formación de CO₂, PM_{2.5} y sus subproductos, una estufa es eficiente para quemar (oxidar) el carbono de la leña y generar menos contaminantes cuando todas las variables involucradas se combinan para favorecer la combustión. Las condiciones de combustión también se ven afectadas por la cantidad de oxígeno disponible en el aire. A mayores altitudes, el número de moléculas de oxígeno disminuye, lo que conduce a una combustión relativamente más incompleta y, por lo tanto, a una mayor emisión de contaminantes y un mayor impacto en el medio ambiente. Por lo tanto, el proceso de calentamiento inicial de toda la estufa mejorada antes del inicio del proceso de cocción también requiere una mayor cantidad de leña. Muchas comunidades rurales en México y América Latina que usan leña como combustible se encuentran en las montañas a altitudes que superan los 1.600 metros sobre el nivel del mar. Como consecuencia, cocinar y calentar incluso en estufas mejoradas generan más emisiones de contaminantes que al nivel del mar. Este estudio contribuye con los factores de emisión de los forzadores climáticos que se pueden usar en estufas de leña mejoradas, como la estufa Patsari, en comunidades con condiciones geográficas y culturales similares a la meseta del sur de México a gran altitud..

7.3 Recomendaciones

Los contaminantes emitidos por la combustión de la quema de leña son importantes en el contexto de la salud, cambio climático y uso energético de la biomasa por lo que la medición de una amplia gama de contaminantes es importante para la obtención de factores de emisión en estufas mejoradas, tanto no solo la medición de CO₂, CO, materia particulada y carbono

negro son importantes para estos campos de estudio, si no también la medición de otros contaminantes como CH₄ y óxidos de nitrógeno que son precursores de contaminantes secundarios y que son considerados como forzadores climáticos por lo cual también es recomendable medirlos en fuentes pequeñas de emisión como las estufas mejoradas de leña. Es importante contar con factores de emisión locales, creando así una base de datos local ya que los factores de emisión se ven afectados por el tipo de leña usada como combustible, el tipo de estufa, materiales de construcción de la estufa, prácticas de cocina, diferente consumo de alimentos y condiciones geográficas. Las comunidades en Latinoamérica que utilizan leña para cocinar tienen diferentes culturas culinarias y sus necesidades en el diseño de una estufa mejorada también depende del tipo de comida que preparen, la región de México y Centroamérica requieren de una estufa tipo plancha debido a la cocción de las tortillas mientras que la región de Sudamérica requieren de otro diseño debido a la diferencia culinaria. Varias comunidades en Latinoamérica se asientan en las montañas y debido a la altura existe menor cantidad de oxígeno disponible en el aire que afecta el proceso de combustión afectando así también a las emisiones, también en este estudio se observa una similitud entre los factores de emisión de las estufas Patsari y Onil lo que nos indica que el material de construcción de la estufa mejorada también afecta a los factores de emisión, así también, la leña usada por las comunidades es madera de árboles locales, entonces el desarrollo de una base de datos local y regional considerando las variables locales es importante.

Debido a la cantidad de variables en el muestreo de estas fuentes pequeñas, se recomienda controlar las variables más relevantes, al usar un protocolo de muestreo como el WBT se estandariza los muestreos, ayudando a la repetitividad del experimento y controlan la mayor cantidad de variables, esto ayuda a que también los experimentos llevados a cabo bajo este mismo protocolo se puedan comparar con los resultados obtenidos, es recomendable muestrear estufas que tengan el mismo tiempo de uso, ya que según Roden *et al.*, (2009) la edad de la estufa también influye en las emisiones, se recomienda también que el operador de las estufas durante el muestreo sea la misma persona y así tener la influencia del mismo operador durante todo el muestreo.

Para este estudio el cálculo de los factores de emisión en estas fuentes pequeñas de combustión el uso del método de balance de carbono y de cocientes ayudó a obtener los

factores de emisión sin el uso del factor de dilución reduciendo así la incertidumbre inherente al proceso, aunque es recomendable realizar mas repeticiones de los muestreos de cada estufa mejorada y tener mayor cantidad de datos para los cálculos, esto involucra incrementos en los costos de monitoreo.

En general, la técnica de muestreo utilizada y los resultados de las emisiones para las estufas seleccionadas mostraron una gran variabilidad en las características de emisión de las estufas tradicionales y mejoradas debido a las múltiples influencias de las condiciones de operación, prácticas de cocción, diseño y materiales de las estufas, características del combustible, ciclos cocción, entre otros. Todos estos parámetros varían en condiciones de cocción del mundo real y los operadores de estufas tienen diferentes formas de usar su estufa en las comunidades rurales. La diversidad en el diseño y las especificaciones de las cocinas mejoradas disponibles requiere más estudios que puedan ayudar a los inversores y a los gobiernos a decidir qué cocinas son más apropiadas para la comunidad local donde serán introducidas. Los diferentes mecanismos e incentivos financieros adaptados a las circunstancias locales permitirán que los programas de estufas limpias y eficientes se amplíen, difundan y adopten.

CAPITULO 8

8. REFERENCIAS

Aldushin, a. P., Bayliss, a. and Matkowsky, B. J. (2007) ‘On the mechanism of triggering the transition from smoldering to flaming’, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 II, pp. 2661–2668. doi: 10.1016/j.proci.2006.07.226.

Amell Arrieta, A., Agudelo, J. R. and Cortés, J. (2002) ‘Verificaión experimental del efecto de la altitud sobre la potencia termica de un quemador atmosferico’, *Revista Facultad de Ingeniería, Univeridad de Antioquia.*, 25, pp. 23–35. Available at: <https://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/ingenieria/article/view/326340/20783615>.

Andreae, M O and Merlet, P. (2001) ‘Emission of trace gases and aerosols from biomass burning’, *Global Biogeochemical Cycles*, 15(4), pp. 955–966.

Andreae, M. O. and Gelencsér, A. (2006) ‘Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols’, *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 6(10), pp. 3131–3148. doi: 10.5194/acp-6-3131-2006.

Arizaga, S. *et al.* (2009) *Manual de la biodiversidad de encinos michoacanos*, Instituto Nacional de Ecología. Available at: http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id_pub=603.

Armendáriz-Arnez, C. *et al.* (2010) ‘Indoor particle size distributions in homes with open fires and improved Patsari cook stoves☆’, *Atmospheric Environment*, 44(24), pp. 2881–2886. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.04.049.

Arora, P. and Jain, S. (2016) ‘A review of chronological development in cookstove assessment methods: Challenges and way forward’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 55, pp. 203–220. doi: 10.1016/j.rser.2015.10.142.

Bahner, M., Weitz, K., Zapata, A. . (2007) ‘Use of Black Carbon and Organic Carbon Inventories for Projections and Mitigation Analysis’, *EPA US*. Available at: <http://www.epa.gov/ttnchie1/conference/ei16/session3/k.weitz.pdf> (Accessed: 29 November 2014).

Berrueta V., M. O. (2012) ‘Escenarios de Mitigación de gases efecto invernadero, carbono negro y otrso forzadores climáticos de vidad corta, mediante el uso de biocombustibles sólidos’.

Bond, T. C. *et al.* (2013) ‘Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment’, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11), pp. 5380–5552. doi: 10.1002/jgrd.50171.

Ca, P. (2014) Análisis probabilístico. Instituto CIBERTEC. Lima, Perú. Consultado en:

<https://es.slideshare.net/marrco/conceptos-bsicos-de-estadistica-33745426>

CCAC Scientific Advisory Panel (2014) 'Time to act to reduce Short-Lived Climate Pollutants', *UNEP-CCA*, p. 48.

Christian, T. J. *et al.* (2010) 'Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in central Mexico', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(2), pp. 565–584. doi: 10.5194/acp-10-565-2010.

Development, S. (2013) 'Primer on Short-Lived Climate Pollutants', (February).

Díaz, R., Berrueta, V. and Masera, O. (2011) *ESTUFAS DE LEÑA Cuaderno Temático*. RED MEXICA. Available at: www.rembio.org.mx.

England, G. C. *et al.* (2007) 'Dilution-based emissions sampling from stationary sources: Part 1--Compact sampler methodology and performance.', *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 57(1), pp. 65–78. Available at: http://www.researchgate.net/publication/6535896_Dilution-based_emissions_sampling_from_stationary_sources_Part_1--Compact_sampler_methodology_and_performance (Accessed: 28 November 2014).

EPA, PCIA, A. (2013) 'The Water Boiling Test', p. 86.

EPA (2012) 'Test Results of Cook Stove Performance Today ' s Speakers', 1(866), pp. 1–52.

EPA, U. (2010) *Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources - Methane-and-Nitrous-Oxide-Emissions-From-Natural-Sources.pdf*. Washington, DC. Available at: <http://www.epa.gov/methane/pdfs/Methane-and-Nitrous-Oxide-Emissions-From-Natural-Sources.pdf> (Accessed: 27 November 2014).

Fachinger, F. *et al.* (2017) 'How the user can influence particulate emissions from residential wood and pellet stoves: Emission factors for different fuels and burning conditions', *Atmospheric Environment*, 158, pp. 216–226. doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.03.027.

Frey, Ch., Penman, J., Hanle, L., Monni, S., Ogle, S. (2006) Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Volume 1: General Guidance and Reporting. Chapter 3, Uncertainties. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds). Published: IGES, Japan.

Global Alliance for Clean Cookstoves (2014) *Water Boiling Test*, version 4.2.3; Global Alliance for Clean Cookstoves: Washington, DC, USA. Disponible en: <https://www.cleancookingalliance.org/binary-data/DOCUMENT/file/000/000/399-1.pdf>

Guadalupe, M. *et al.* (2008) 'Composición química y densidad básica relativa de la madera de dos especies arbustivas de encino blanco de la Sierra de Álvarez , SLP , México', *Madera y Bosques*, 14(3), pp. 81–94.

INE (2011) *Acciones costo-efectivas para reducir emisiones de carbono negro, metano y ozono troposférico señaladas en nuevo reporte del PNUMA, INE 2011*. Available at:

<http://www.inecc.gob.mx/eventos/1025-avances-reporte-pnuma-2011> (Accessed: 27 November 2014).

INECC-CCAC-UNEP (2019) *Estrategias integradas en contaminantes climáticos de vida corta para mejorar la calidad del aire y reducir el impacto al cambio climático Agradecimientos*. Mexico.

IPCC (2013) *Cambio Climático 2013 Bases físicas*.

Johnson, K. S. *et al.* (2005) 'Processing of soot in an urban environment: case study from the Mexico City Metropolitan Area', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 5(11), pp. 3033–3043. doi: 10.5194/acp-5-3033-2005.

Johnson, K. S. *et al.* (2006) 'Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis', *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 6(12), pp. 4591–4600. doi: 10.5194/acp-6-4591-2006.

Johnson, M. *et al.* (2008) 'In-field greenhouse gas emissions from cookstoves in rural Mexican households', *Atmospheric Environment*, 42(6), pp. 1206–1222. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.034>.

Lipsky, E. M. and Robinson, A. L. (2005) 'Design and Evaluation of a Portable Dilution Sampling System for Measuring Fine Particle Emissions', *Aerosol Science and Technology*, 39(6), pp. 542–553. doi: 10.1080/027868291004850.

Marley, N. A. *et al.* (2007) 'Comparison of measurements of peroxyacyl nitrates and primary carbonaceous aerosol concentrations in Mexico City determined in 1997 and 2003', *Atmospheric Chemistry & Physics*, 7, pp. 2277–2285. Available at: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2007ACP.....7.2277M> (Accessed: 29 November 2014).

Morales, R. G. E. (2006) *Contaminación atmosférica urbana: episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago*. Editorial Universitaria. Available at: <http://books.google.com/books?id=HdeX6SWHBW8C&pgis=1> (Accessed: 27 November 2014).

Morgan, C. J. (2017) Use of proper statistical techniques for research studies with small samples. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 313(5), L873-L877.

Nussbaumer, V. T. (2010) *verenum Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter, Combustion*.

Ohlemiller, T. J. (2002) 'Smoldering Combustion', *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, pp. 200–210.

Orange, C., Leith, D., Volckens, J., DeFoort, M. (2015). A quantitative model of cookstove variability and field performance: Implications for sample size. *Biomass and Bioenergy*, 72, 233-241.

Raga, G. . *et al.* (2001) ‘Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960–2000)’, *Atmospheric Environment*, 35(23), pp. 4041–4058. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00157-1.

Roden, C. A. *et al.* (2009) ‘Laboratory and field investigations of particulate and carbon monoxide emissions from traditional and improved cookstoves’, *Atmospheric Environment*, 43(6), pp. 1170–1181. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.05.041.

Roden, C. a *et al.* (2006) ‘Emission factors and real-time optical properties of particles emitted from traditional wood burning cookstoves.’, *Environmental science & technology*, 40(21), pp. 6750–7. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17144306>.

Shindell, D. *et al.* (2012) ‘Simultaneously mitigating near-term climate change and improving human health and food security.’, *Science (New York, N.Y.)*, 335(6065), pp. 183–9. doi: 10.1126/science.1210026.

Smith, K. R. *et al.* (1993) ‘Greenhouse gases from biomass and fossil fuel stoves in developing countries: A Manila pilot study’, *Chemosphere - Global Change Science*, 26, pp. 479–505.

Smith, K. R. *et al.* (2000) ‘Greenhouse gases from small-scale combustion devices in developing countries: phase IIa - Household stoves in India’, *Environmental protection agency*, 600/R-00-0(June). doi: EPA-600/R-00-052.

Solomon, S., D. Qin, M. Manning, R.B. Alley, T. Berntsen, N.L. Bindoff, Z. Chen, A. Chidthaisong, J.M. Gregory, G.C. Hegerl, M. Heimann, B. Hewitson, B.J. Hoskins, F. Joos, J. Jouzel, V. Kattsov, U. Lohmann, T. Matsuno, M. Molina, N. Nicholls, J. Overpeck, R. A. W. and D. W. (2007) *Technical Summary Climate Change 2007: Working Group I: The Physical Science Basis- AR4 WGI*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. Available at: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/ts.html (Accessed: 28 November 2014).

Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. T. and H. L. M. (2007) *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. Available at: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html (Accessed: 27 November 2014).

Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. B. and P. M. M. (2014) *IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. Available at: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/> (Accessed: 26 November 2014).

Tichy M., B. S. (2001) ‘GLOSARIO IPCC’, in *Orientación del IPCC sobre las buenas prácticas y la gestión de la incertidumbre en los inventarios nacionales de gases de efecto*

invernadero, pp. 1–23.

U.S. Environmental Protection Agency (1998) ‘EPA - TTN EMC Method 5 - Particulate Matter (PM)’. Available at: <http://www.epa.gov/ttn/emc/methods/method5.html> (Accessed: 28 November 2014).

UNEP and WHO (2011) ‘Integrated Assessment of Black Carbon and Tropospheric Ozone.pdf’, *UNON/Publishing Services Section/Nairobi*, p. 303. Available at: http://www.unep.org/dewa/Portals/67/pdf/BlackCarbon_report.pdf (Accessed: 27 November 2014).

Velasco Hurtado, C. and Velasco Villarroel, J. (2014) ‘Efectos de la altitud sobre la combustión’, *Revista metalúrgica*, 35, p. 10.

Wang, Yungang *et al.* (2014) ‘How many replicate tests are needed to test cookstove performance and emissions? — Three is not always adequate’, *Energy for Sustainable Development*. Elsevier Ltd., 20, pp. 21–29. doi: 10.1016/j.esd.2014.02.002.

ANEXO 1

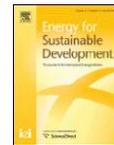
Artículo

Padilla-Barrera, Z., Torres-Jardón, R., Ruiz-Suarez, L. G., Castro, T., Peralta, O., Saavedra, M. I., Macera, O., Molina, L. T., Zavala, M. (2019). Determination of emission factors for climate forcers and air pollutants from improved wood-burning cookstoves in Mexico. *Energy for sustainable development*, 50, 61-68.



Contents lists available at ScienceDirect

Energy for Sustainable Development



Determination of emission factors for climate forcers and air pollutants from improved wood-burning cookstoves in Mexico



Zuhelen Padilla-Barrera^{a,*}, Ricardo Torres-Jardón^b, Luis Gerardo Ruiz-Suarez^b, Telma Castro^b, Oscar Peralta^b, María Isabel Saavedra^b, Omar Masera^c, Luisa Tan Molina^d, Miguel Zavala^d

^a Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Unidad de Posgrado, edificio D, primer piso, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, DF 04510, Mexico

^b Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación s/n. Cd. Coyoacán, Ciudad de México, DF 04510, Mexico

^c Instituto de Investigaciones en Ecosistemas y Sustentabilidad, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Páezcuaro 8701, Ex-Hacienda de San José de La Huerta, Morelia, Mich. 58190, Mexico

^d Molina Center for Energy and the Environment, 3252 Holiday Ct, Suite 223, La Jolla, CA 92037, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 July 2018

Revised 5 February 2019

Accepted 22 February 2019

Available online 6 April 2019

Keywords:

Particulate matter

Carbon monoxide

Carbon dioxide

Methane

Patsari stove

Elemental carbon

Three-stone fires

Water Boiling Test

Carbon

ABSTRACT

The estimation of emissions inventories of climate forcing species and air pollutants from activities such as the burning of biomass from cooking food in rural environments in Mexico presents some degree of uncertainty due to the lack of locally obtained emission factors; emissions estimates were generally obtained with other types of biomass and cookstoves. This study presents a controlled dilution system to obtain emission factors for gases (CO₂, CH₄, CO, NMHC, NO_x, and SO₂) and PM_{2.5} (and its components, elemental carbon (EC) and organic carbon (OC)) from improved wood-burning stoves. The sampling experiment combines measurements of PM_{2.5} and gases from a diluted stream of emissions, with carbon mass balance methods and concentration ratios of CO₂ and CO to obtain average emission factors under the Water Boiling Test (WBT) protocol. The feasibility of the experimental design is demonstrated by an application of using white oak wood as fuel in an improved Patsari stove. The ranges of average emission factors obtained for the Patsari stove in g/kg of wood consumed for four representative species were: CO₂, 1305–1423; OC, 1.47–2.07; EC, 0.13–0.17; PM_{2.5}, 1.97–4.19, and are within the ranges reported in the literature.

© 2019 International Energy Initiative. Published by Elsevier Inc. All rights reserved.

Introduction

Biomass is used as fuel for cooking and heating in several countries around the world. According to WHO (2017), approximately 3 billion people still use solid fuel for cooking and heating in open fires and leaky stoves causing 4.3 million deaths globally in 2012. Traditional methods of indoor biomass burning are inefficient combustion processes that generate important emissions of air pollutants including carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x), volatile organic compounds (VOC), and particulate matter (PM), in addition to greenhouse gases carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄). Some of these compounds, such as black carbon (BC, a component of PM_{2.5}) and CH₄ can contribute significantly to climate change and remain in the atmosphere for a relatively short time; they are known as short-lived climate

forcers (SLCFs) (UNEP and WHO, 2011). The burning of residential fuels for cooking has been identified as a major source of BC emissions. Therefore, the use of clean and efficient stoves instead of open fires and traditional stoves has the potential for mitigating the impacts of near-term climate change (Arora & Jain, 2016).

In Mexico, approximately 28 million people live in rural areas and use firewood as a source of energy for cooking and heating, the vast majority to cook food in an indoor environment without ensuring that the fumes generated are discharged outdoors (Berrueta & Masera, 2012). Recently Mexican government programs introducing improved wood-burning stoves that include chimneys in rural households were implemented aiming to prevent the accumulation of emissions in the indoor environment from the combustion of firewood with traditional cookstoves (Díaz, Berrueta, & Masera, 2011).

Despite the importance of the emissions of air pollutants and climate forcers from the use of firewood in Mexico for residential cooking and heating, there is still considerable uncertainty about the magnitude of emissions in this sector (INE, 2011). As described later there are few reports in the literature presenting emission factors for firewood use in Mexico (Christian et al., 2010; Johnson, Edwards, Alatorre Frenk, & Masera, 2008).

* Corresponding author.

E-mail addresses: zupadilla@comunidad.unam.mx (Z. Padilla-Barrera), rtorres@atmosfera.unam.mx (R. Torres-Jardón), ruijs@unam.mx (L. Gerardo Ruiz-Suarez), telma@atmosfera.unam.mx (T. Castro), oscar@atmosfera.unam.mx (O. Peralta), ltmolina@mce2.org (L. Tan Molina), miguelz@mce2.org (M. Zavala).

Information on the emissions from a biomass combustion process is reported in the literature in two ways: emission ratios or emission factors, depending on the type of reference used for its estimation. These parameters correlate the emission of one species with respect to another reference species such as CO_2 or CO (emission ratio, ER) or with respect to the amount of biomass burned (emission factor, EF).

Emission ratios are obtained by dividing above background concentrations of the species measured by the simultaneously measured above-background concentration of a reference species (Andreae & Merlet, 2001). Alternatively, emission ratios can be obtained from the slope of regression between the measured concentrations of the species of interest against the reference species. In the case of gases, an emission ratio is expressed in terms of molar ratios, whereas in the case of particles it is expressed in mass of the particle (gram) per kilogram of carbon mass as CO_2 or another reference gas.

An emission factor correlates the amount of a pollutant emitted with respect to an activity associated with this emission. In estimating EFs from the use of firewood in stoves in rural areas, a cooking activity has been sought that is representative of how firewood is used, which can be compared to other parts of the world. Most of the reports in the literature on emission factors are based on the Water Boiling Test (WBT),

a laboratory test that evaluates the energy and combustion performance of a stove while performing a standard task under controlled environment (see, e.g., Johnson et al., 2008). The WBT is consisted of three consecutive stages (cold start, hot start and simmer) following a specific protocol of boiling a given volume of water in an open container placed on the stove griddle and measuring several parameters, including initial mass, moisture content, carbon, and remaining ashes for each stage, needed for the balance of mass and energy in the energy evaluation (EPA, PCIA, 2013).

This study presents the results of the design of a sampling method (controlled dilution - carbon balance) to obtain emission factors for gases (CO_2 , CH_4 , CO, NMHC, NO_x , and SO_2) and $\text{PM}_{2.5}$ particles, including their content of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) or total carbon (TC), emitted during the different stages of the WBT using an improved wood-burning Patsari stove. A dilution chamber is used for sampling emissions to facilitate the sampling of particles and the conditioning of gases to measure them using typical ambient air quality monitoring instrumentation. For the calculation of emissions, the methods of carbon balance and concentration ratios are applied with respect to CO_2 and CO. The design is demonstrated with an application of the burning of white oak wood in an improved Patsari stove.



Fig. 1. Patsari stove.

Table 1
Range of materials composition of white oak.

White oak		
Cellulose	Lignin	Ashes
^a 40%– ^b 56.43%	^b 19.84%– ^c 28%	^c 2.67%– ^c 3.22%

^a Rowell, Pettersen, Han, Rowell, and Tshabalala (2005).

^b Honorato et al. (2002).

^c Guadalupe, Rogelio, Bertha, Amador, and Bosques (2008).

Materials and methods

Sampling and monitoring equipment

To evaluate the proposed sampling design, firewood burning experiments were carried out in an improved stove widely distributed in Mexico (Patsari) using WBT at the combustion laboratory of the Ecosystems Research Center (CIECO) of the National Autonomous University of Mexico (Morelia Campus, at an altitude of 1920 masl) between November and December 2013. The Patsari stove (Fig. 1) is built of red brick on the outside and a mixture of mud, sand and cement inside. It has a main combustion chamber and two secondary ones, and a main *comal* (griddle) and two secondary ones, both metallic, as well as a galvanized aluminum chimney of approximately 2 m in length and 0.1 m in diameter.

The experiment consisted in performing several repetitions of the WBT using white oak (*Quercus bicolor*) without bark (Table 1) to obtain several sets of data for each of the three stages from which the respective emission factor was obtained and finally a weighted emission factor for the Patsari was estimated. White oak is the preferred fuel in the central-eastern region of Mexico due to its hardness and its geographical distribution (García, 1995). The mass of firewood burned, charcoal and remaining ash formed, and the moisture content for each stage were obtained for each experiment. It should be noted that the water boiling temperature is 92 °C at the average altitude of Mexico's southern plateau.

A TESTO combustion analyzer, which included a standard curved Pitot sampling probe, was used to monitor chimney flow variables and continuously recorded the differential pressure, the temperature of gases and the flow velocity in the chimney. Information on flow variables was used to select the appropriate sampling nozzle size in order to insure as much as possible that the extraction kept under

flow isokinetic conditions for the sampling of particles, and to monitor that the velocity of the extracted flow was constant during the measurements.

For monitoring the concentration of gases as well as particles, including collecting them in filters for analysis, part of the hot flow of the chimney was continuously extracted, which was diluted and cooled with "zero" air using a controlled dilution system (DS) following the design of England et al. (2007). The complete system is illustrated in Fig. 2. DSs have been used to obtain particulate samples similar to those formed immediately after the effluent comes into contact with cold air when leaving the chimney at flow conditions low enough to be able to use sampling and monitoring systems typical of those used in ambient air quality sampling and monitoring (England et al., 2007).

To monitor diluted concentrations of gases, a mobile laboratory from the Center for Atmospheric Sciences (CCA) is used, which is equipped with instrumentation to measure CO₂, CO, CH₄, NO_x, SO₂, and NMHC. Table II presents the list of total instrumentation. Additionally, to prevent the influence of the background concentration of CO₂, CO, NO_x and SO₂ present in the dilution current from the concentrations in the chamber, the concentration of these species was measured at a distance relatively separated from the site of measurement of emissions so as not to be influenced by them. A miniaturized Airpointer monitoring station (Recordum, Austria), available from the Atmospheric Physicochemical Group, with the capacity to measure CO, NO_x, and SO₂ and whose measurement methods are equivalent to those of the CCA mobile laboratory was used. Likewise, to measure the CO₂ background concentration, a LI-COR analyzer (LI-6252) from the Atmospheric Aerosols Group was used.

The controlled dilution chamber consisted of a section of circular stainless-steel duct approximately 80 cm long and 20 cm in diameter, which was connected with a sampling probe to the stove's fireplace. The chamber consisted of: (1) a section where the hot combustion products are mixed and at the same time diluted and cooled under turbulent conditions with a high flow of "purified" ambient air; (2) a small section of extraction flow from this mixture to establish flow balance in the chamber, and (3) a section of "aging" where the remaining flow of the diluted mixture has sufficient residence time to stabilize the aerosols formed. The purpose of the residence time section is to provide adequate time after dilution for microphysical processes such as condensation (Lipsky & Robinson, 2005). In this way, the direct sampling of this diluted flow not only captures the particles that exist in the hot gases, but also those that by different mechanisms of condensation and recombination are formed when the gases cool down. Two

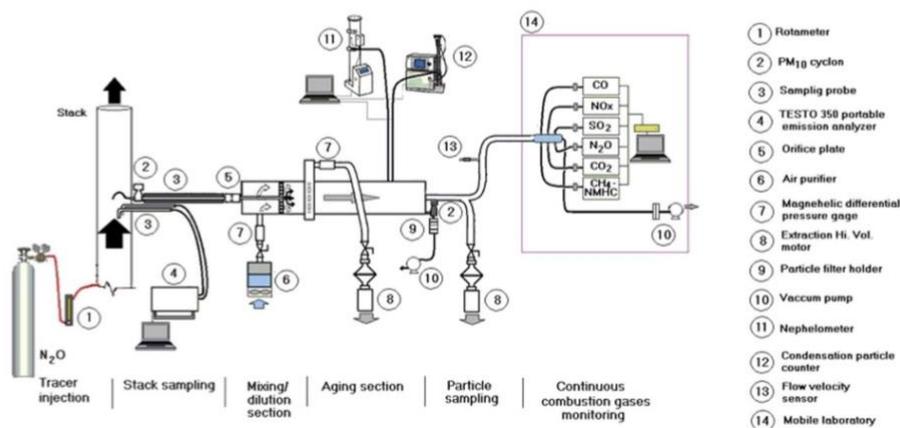


Fig. 2. Schematic of the sampling system and controlled dilution of emissions from biomass burning of improved stoves and particle sampling and gas monitoring.

Table II
Equipment inside the CCA mobile laboratory for monitoring diluted emissions of biomass burning in improved stoves.

Parameter	Measurement principle	Detection limit and precision	Equipment
CO ₂	Infrared energy	(<0.2 ppm), 0.5% of reading	Teledyne T360 CO ₂
NO, NO ₂	Chemiluminescence	(0.05 ppm), ±0.4 ppb	TEI Model 42C
CO	Infrared gas filter correlation	(4 ppm), ±0.1 ppm	TEI Model 48C
SO ₂	Emission fluorescence	0.2 ppb (10 s avg. time), ±0.2 ppb	TEI Model 43C
NMHC-CH ₄	Gas chromatography with detection by flame ionization	(20 ppb methane and 50 ppb NMHC as equivalent to propane) ^a , 2% of measured value	TEI Model 55C

^a It is assumed that the NMHC measurement includes hydrocarbons from C2 to C12 at least.

extraction motors were used to ensure the entry of sample and dilution air into the chamber and to regulate the balance between excess flow and that which was circulated in the gas sampling manifold.

The dilution achieved was 30:1. The DS consisted of an "S" type sampling probe introduced into the chimney and whose nozzle directly faced the flow of the emission. The probe was connected to an "in-stack" cyclone for the sampling of particles equal to or smaller than PM_{2.5} and whose nozzle was selected according to flow velocity conditions to approximate isokinetic sampling as much as possible. The extracted flow was transferred to the chamber through a thermally-isolated stainless-steel probe and a limiting orifice, which, by means of a pressure drop sensor, allowed it to measure the circulating flow. Next, the hot flow went through a section of the pre-cooling chamber by heat exchange through the wall, where the cold "purified" ambient air of dilution also entered at a high flow rate. At this section's exit point, the dilution air flow and the hot flow of the emission were mixed under turbulent conditions in the mixing section of the chamber, creating a sudden mixing and cooling of the combustion products. The residence time of the resulting flow in the mixing section was estimated to be < 1 s.

To establish flow balance in the chamber, a controlled extraction of excess flow was carried out by means of a high-volume motor with a pressure drop sensor. The remaining flow was extracted from the chamber at the other end by another high-volume motor that circulated the flow through a manifold inside the CCA mobile laboratory to finally discharge it into the environment. The flow balance in the DS was monitored in real time both visually with pneumatic sensors and with electronic instrumentation whose signals were processed using a Campbell Data logger system.

At the chamber exit, there is a series of sampling ports where plugs are connected for the sampling of particles, while the monitoring of the gases was done with instrumentation placed inside the mobile laboratory. The sampling of particles at the chamber exit was carried out with a sampling train composed of: (a) a URG Teflon Coated Aluminum cyclone with Sharp Cut-Point entry to ensure the separation of particles of 2.5 µm; (b) a Teflon filter holder fitted with 47 mm quartz filters; and (c) a URG vacuum pump with a mass flow controller. The filters were conditioned and weighed before and after sampling, and analyzed as soon as possible in the CCA Atmospheric Sprays Laboratory. For analysis of the carbon content in the particles collected on the filter medium, a filter fraction was used by a thermal method of carbon analysis through coulometry with a consistent arrangement of a UIC 5300 Coulometric Furnace and a CM5014 coulometric titration unit. Coulometric detection methods are known as absolute, that is, there is a one-to-one relationship between the number of carbon atoms in the sample and the response of the detector (Alvarez-Ospina, Peralta, Castro, & Saavedra, 2016). The total carbon (TC) was determined at a temperature of ~700 °C, while the OC is determined at about 500 °C. This method measures the percentages of TC and OC, and the percentage of EC in the sample is determined as follows:

$$EC = TC - OC \quad (1)$$

At the end of execution of each emission test, the presence of impacted particle deposits was checked in the top of the cyclone at the

bottom of the sampling train. In case of deposits, these correspond to particles larger than 10 µm whose carbon content was considered in the mass balance method.

Flow, temperature and gas concentrations were measured every minute except for CH₄ and NMHC, which were measured every 3 min as required by the chromatography instrument. The coupling of mobile laboratory instrumentation with the DS allows the continuous recording of concentrations, which facilitates interpretations of the possible processes. The concentrations of NMHC were reported as ppmv equivalent to propane, since this gas was used for the calibration of the total methane hydrocarbons of the instrument. The concentrations of background CH₄ and TNMHC were approximated from the measurements made with the analyzer, positioning the manifold inlet towards the ambient air during periods of test change and assembly of a new test. All the gas analyzers in the mobile laboratory and the Airpointer station were calibrated on site at the beginning of the experiments and verified daily during the measurement period with a CMK system (MCZ, Germany) and EPA-certified calibration gas mixtures.

Theory and calculations

Emission factors

Typically, the emission factor of a species "x" (EF_x), is defined as the mass ratio of a compound emitted (M_x) per amount of dry fuel burned (M_{biomass}). EF_x can be also expressed as the mass ratio of M_x divided by the total mass of the carbon emitted (M_c) times the concentration of the carbon content in the biomass burned [C_{biomass}].

$$EF_x = \frac{M_x}{M_c} [C_{biomass}] \quad (2)$$

$$= \frac{[x]}{\sum ([C_{CO_2}] + [C_{CO}] + [C_{CH_4}] + [C_{TNMHC}] + [C_{particles}] + \dots)} [C_{biomass}]$$

M_c is generally estimated as the sum of the measured concentrations of CO₂, CO, hydrocarbons, and the resulting carbon in the form of a particle (Andrae & Merlet, 2001). The concentration of carbon in particle matter in the form of organic carbon and elemental carbon is obtained from the filter analysis data by using the following equation:

$$[C_{particles\ x}] = \frac{PM_{2.5}}{t * Q_{STP}} * \frac{\%C_{particle\ x}}{100} \quad (3)$$

where C_{particles x} is the concentration of carbon in the particle, x (either OC, EC or TC) in the PM_{2.5} integrated throughout the sampling (g/m³); PM_{2.5} is the total mass of particles collected in the filter (g); t, is the sampling time (min); Q_{STP} is the sampling flow of the particles corrected at normal conditions (m³/min); and % C_{particles x} the percentage of OC, EC or TC in the filter.

To obtain C_{biomass}, it was assumed that the carbon content in the firewood was relatively constant and of the order of 50% according to (Susott et al., 1996) and that this fraction included the contribution of species such as cellulose, lignin and other materials in the biomass and not only cellulose. If only cellulose were considered, the carbon

content would be approximately 44%. It was also assumed that the amount of carbon contained in the charcoal remaining from the burning of firewood (such as solids and ash) is approximately 81% according to (Smith et al., 2000). Likewise, the percentage of moisture contained in the wood for estimating the dry mass of carbon was considered to obtain the mass of the dry burned firewood:

$$C_{\text{biomass}} (\text{g}) = \text{dry Wood burned (g)} \times 0.5 - \text{remaining charcoal mass (g)} \times 0.81 \quad (4)$$

The carbon concentration of a gaseous species $[C_x]$, was determined with the stoichiometric ratio of the number of carbon molecules contained in those species:

$$[C_x] = [x] \times \frac{MW_{\text{carbon}}}{MW_x} \quad (5)$$

where C_x is the concentration of carbon in the species x (g/m^3); and MW_{carbon} and MW_x are the molecular weights of carbon and species x , respectively (g/gmol). For gases that do not contain carbon (NO , NO_2 , NO_x and SO_2), the emission factor already obtained from CO_2 and the ratio of the measured molar concentrations with respect to CO_2 were used with the following expression:

$$EF_x = EF_{\text{CO}_2} \frac{[C_x]}{[\text{CO}_2]} \times \frac{MW_x}{44} \quad (6)$$

To obtain the emission factor of $\text{PM}_{2.5}$, the previously calculated CO emission factor and the value of the correlation slope $\frac{\Delta[\text{PM}_{2.5}]}{\Delta[\text{CO}]}$ obtained from the concentration values of $[\text{CO}]$ and $[\text{PM}_{2.5}]$ measured in the combustion effluent in units of mass/volume. The expression used is:

$$EF_{x \text{ PM}_{2.5}} = EF_{\text{CO}} \frac{\Delta[\text{PM}_{2.5}]}{\Delta[\text{CO}]} \quad (7)$$

where $EF_{\text{PM}_{2.5}}$ is the emission factor of $\text{PM}_{2.5}$ for the total of the tests (g/kg dry firewood burned) and EF_{CO} the emission factor of CO along

the tests (g/kg dry firewood burned). Since carbon monoxide and fine particulate matter are formed under incomplete combustion, carbon monoxide might be used in some cases as a proxy for particulate matter emissions, provided that the coefficient of correlation between CO and $\text{PM}_{2.5}$ be significantly different to zero (Roden et al., 2009). Some concern has been expressed on the use of the slope $\frac{\Delta[\text{PM}_{2.5}]}{\Delta[\text{CO}]}$ obtained with experiments performed using in-use stoves where the biomass type and combustion conditions vary continuously leading to very low R^2 values (Roden et al., 2009). We assumed that, as the experiments were performed under laboratory conditions the errors attributed to in-use stoves could be minimized.

To this end, and to consider the differences in the different combustion stages of the reference test, the final emission factor for the entire WBT is obtained by weighting each of the emission factors resulting from the three stages, considering the amount of oxidized carbon from wood burning for each of them with respect to the amount of total oxidized carbon in the test. Eq. (8) presents the details of the estimation and Fig. 3 schematizes the integration process of the final emission factor.

$$EF_{x \text{ WBT}} = \frac{(EF_{x,1} * C_{\text{emitted},1}) + (EF_{x,2} * C_{\text{emitted},2}) + (EF_{x,3} * C_{\text{emitted},3})}{C_{\text{total emitted, WBT}}} \quad (8)$$

In expression (8), $EF_{x \text{ WBT}}$ is the integrated emission factor of species x for the total of the WBT; $EF_{x,i}$ is the emission factor of the species, x ; for each of the stages (i): cold start (1), hot start (2) and simmer (3), of the WBT, where $C_{\text{emitted},i}$ represents the oxidized carbon for each stage, i , of the WBT and $C_{\text{emitted, WBT}}$ is the total oxidized coal of the three stages.

In applying Eqs. (2), (5), and (6), it was assumed that the average of the measured concentrations of each of the species considered during each stage of the WBT reasonably represented the integration of the patterns observed. It should be noted that the concentrations of gases used in the calculations had to be corrected with respect to the background concentration carried both in the air of the combustion reaction and in the dilution air that is used in the dilution chamber of the experiment.

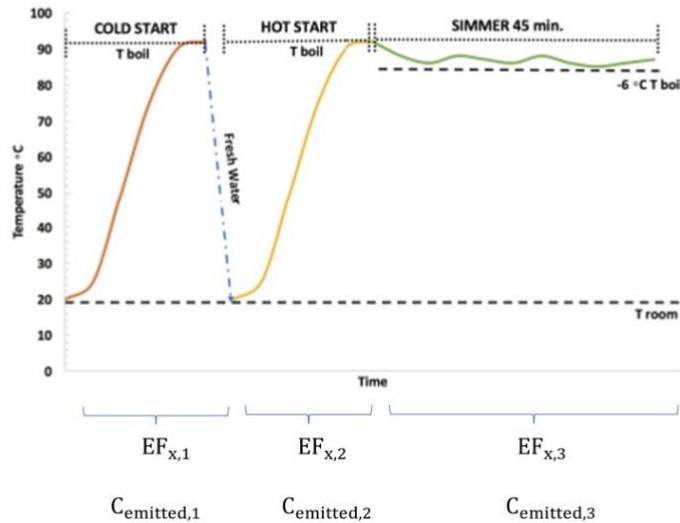


Fig. 3. Scheme of the coupling between the WBT and the weighting procedure for the estimation of emission factors of biomass burning in improved stoves. (Adapted from: EPA, PCIA, 2013).

Results

Weighted emission factors of the species CO₂, CO, CH₄, NO_x, OC, EC and PM_{2.5} for three tests of the WBT in the burning of white oak as biofuels in an improved Patsari stove, the emission factors of every stage of the WBT are presented in Table III.

For estimation of the PM_{2.5} emission factors by applying Eq. (8), the slope $\frac{\Delta[\text{PM}_{2.5}]}{\Delta[\text{CO}]}$ was previously obtained with the respective data of each of the tests. Fig. 4 presents the resulting regression of the correlation CO versus PM_{2.5} with $p > 95\%$ including both the confidence and prediction bands. The regression coefficient of $R^2 = 0.72$ and the resulting p -value of 0.0075, which is less than the significance level of $\alpha = 0.05$, suggest that the Eq. (8) could be reasonably applicable.

Some concern has been expressed on the use of the slope $\frac{\Delta[\text{PM}_{2.5}]}{\Delta[\text{CO}]}$ obtained with experiments performed using in-use stoves where the biomass type and combustion conditions vary continuously leading to very low R^2 values (Roden et al., 2009). We assumed that, as the experiments were performed under laboratory conditions the errors attributed to in-use stoves could be minimized and the results obtained are within the ranges reported in similar studies using WBT (Table IV).

Fig. 5 shows an example of the observed typical time series of the measured continuous levels of the diluted combustion during one of the WBTs. It can be speculated from each of the three graphs that there is a certain association between the different groups, but there is no characteristic pattern for each stage. For example, in practically all cases, at the beginning of the tests there was an important rise in the levels, given that first there is an evaporation process of the water content and of the low vapor pressure VOCs in the wood that dominates combustion. Once the water was gone and most of the light VOCs volatilized, the combustion process stabilized, and associations were observed for some periods. For example, sometimes CO and CO₂ anticorrelate as expected since as the oxidation of CO is larger, it decreases and CO₂ increases. On the other hand, when the NMHC decrease, the CH₄ increases, suggesting that possibly when cracking processes of the heavy hydrocarbon molecules occur in the wood, the CH₄ can increase. In the case of NO_x, there is a direct correlation between NO and NO₂ since this is the expected oxidation process. Finally, the presence of SO₂ is indicative of how much firewood is consumed, given that its presence is directly proportional to the sulfur content of the firewood. Under this assumption, there is a larger consumption

Table III

Weighted emission factors of the species CO₂, CO, CH₄, NO_x, OC, EC and PM_{2.5} for three tests of the WBT in the burning of white oak as biofuels in an improved Patsari stove.

WBT	CO ₂	CO	CH ₄	OC	EC	PM _{2.5}	NO _x
	g/kg						mg/kg
<i>Cold start</i>							
Test I	1490.83	50.15	2.06	1.75	0.10	2.43	732.10
Test II	1362.90	73.74	4.31	2.22	0.16	6.16	726.92
Test III	1289.03	71.90	2.30	2.24	0.25	3.98	788.33
Average	1380.92	65.26	2.89	2.07	0.17	4.19	749.12
<i>Hot start</i>							
Test I	1430.38	51.28	1.92	1.50	0.04	2.20	881.07
Test II	1428 ^a	51.85	3.44	N/A ^c	N/A	1.70	953.15
Test III	1057 ^a	40 ^b	5.97	N/A	N/A	2.00	584.13
Average	1305.36	47.71	3.78	N/A	N/A	1.97	806.12
<i>Simmer</i>							
Test I	1405.55	35.40	1.81	1.57	0.08	2.82	1135.77
Test II	1530.79	40.87	4.62	1.38	0.22	1.82	1302.60
Test III	1333.22	49.35	2.38	1.48	0.08	2.11	755.09
Average	1423.19	41.87	2.94	1.47	0.13	2.25	1064.49

^a Approximate assuming a percentage of the average particle carbon content of the other tests.

^b Value obtained by applying Eq. (7).

^c N/A = Value not determined.

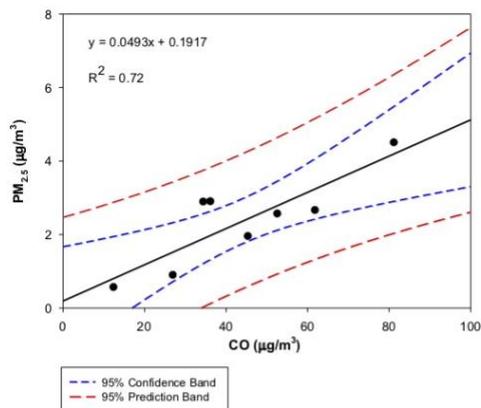


Fig. 4. Regression between the diluted concentrations of CO and PM_{2.5} for the Patsari stove.

of firewood during the last stage of WBT to keep the simmer stage, especially at the end. In the second and third stage, lower PM emissions are present, which may be due to the more stable combustion conditions, while the highest emission of PM is generated in the hot start stage.

However, the patterns observed in the concentrations show the large short-term variability of the emission process. Among the different factors associated with this behavior, the way the stove operator keeping the combustion process going has an important influence. WBT does not standardize the firewood feeding procedure, so the movements of the operator made to the wood inside the stove, the fanning of the fire and the additional load of firewood contribute to the fluctuations observed throughout the test. In fact, the behaviors in each test differ, when integrating the concentrations with respect to time per stage, even if a certain similarity is observed.

Discussion

Evaluation of the results obtained in this study and comparison with literature reports indicate that the proposed controlled dilution sampling design can be a reliable method for the determination of emission factors from small combustion sources when biomass is used as fuel.

Using the carbon balance knowing the carbon content in the fuel allows the concentrations of carbon species to be estimated without using the dilution coefficient in the chamber, which facilitates obtaining of emission factors, given that in certain situations it is difficult to apply the positioning rules of the probe according to the characteristics of the fireplace as in the case of stoves, therefore, by using the carbon balance to obtain the emission factors, we reduce the inherent uncertainties of the process due to the difficulty associated with the sampling of this type of emissions under isokinetics conditions in low flow exhaust conditions such as those of small emission sources.

Also, the proposed procedure to obtain the emission factors based on the slope of the integrated concentrations of diluted CO and PM_{2.5}

Table IV

Comparison ranges of emission factors of CO₂, OC, EC, and PM_{2.5} species with other studies of the Patsari stove using the WBT in Mexico.

	CO ₂	PM _{2.5}	EC	OC
	g/kg dry wood			
This study	1364	2.11	0.15	1.77
Christian et al. (2010)	1770	-	-	-
Johnson et al. (2008)	1463	2.1	0.8	1.1

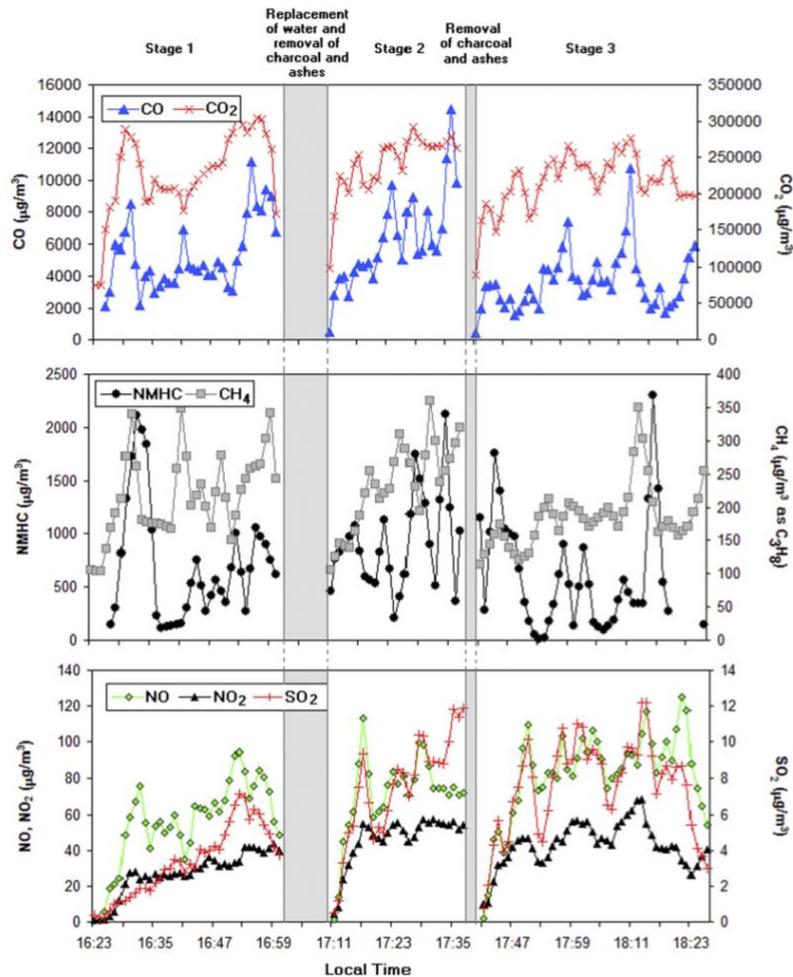


Fig. 5. Time series of the measured diluted combustion gaseous concentrations of CO, CO₂, NMHC, CH₄, NO, NO₂ and SO₂ for each of the stages of a WBGT for an improved Patsari stove burning white oak as a biofuel.

reduces the uncertainty of applying a single value for the dilution coefficient. In addition, the weighting procedure provides reasonable weight to the fact that, under the WBGT, the times of each stage and the consumption of firewood is different, even for the same test. The ranges of average emission factors obtained for the Patsari stove in g/kg of wood consumed for four representative species were: CO₂, 1305–1423; OC, 1.47–2.07; EC, 0.13–0.17; PM_{2.5}, 1.97–4.19, which are within the ranges reported in the literature and further provide some assurance to the experimental proposal. The assembly of the proposed procedures would allow UNAM-CCA to obtain emission factors from other small combustion sources specific to the geographic and cultural conditions of Mexico.

This study was carried out strictly following the WBGT protocol that describes that at least three tests should be performed on each stove while trying to keep under control the variables inherent in the sampling process, from the preparation of the firewood, the combustion

process and the sampling of emissions. The sampling of emissions from small sources such as improved stoves has a number of operational variables in the combustion process, such as the way that one person introduces the wood to the combustion chamber, the size of the piece of wood, the blowing of the air into the chamber, among others, which affect the amount of pollutants produced. Although the WBGT protocol describes that at least three tests are required in each stove, Wang et al. (2014) shows that potential errors could be reduced if more tests were carried out. However, as Wang et al. (2014) also recognizes, performing more tests of the complete WBGT process also increases costs.

Conclusions

The need for emission factors from small combustion sources such as artisanal stoves, three-stone fires, improved stoves and even brick kilns

under real-world operating conditions using biomass as fuel in Mexico has been recognized as essential to build more reliable emission inventories for Mexico. This study has presented an assembly of a series of theoretical-experimental procedures for the estimation of emission factors in improved stoves and other biomass burning processes. The design is based on the use of a controlled dilution system from which samples are obtained for the determination of PM_{2.5} and the content of organic carbon and elemental carbon. Flow of diluted sample is conditioned for continuous monitoring of polluting gases (NO_x, CO, NH₃, and SO₂), in addition to climate forcing gases such as CO₂ and CH₄ with a mobile laboratory equipped with instrumentation for air quality measurements. The new sampling design allows the determination of gaseous and particle matter emission factors through the application of two procedures: carbon mass balance and concentration ratios with respect to CO₂ and CO. The proposed design was evaluated for an improved stove (Patsari) using the WBT and white oak as fuel. The final emission factor consists of a weighted average of the factors determined for each species with respect to the amount of oxidized carbon in each of them.

In terms of the process of formation of CO₂, PM_{2.5} and its by products, a stove is efficient in burning (oxidizing) the carbon of the firewood and generating less pollutants when all the variables involved combine to favor combustion. The combustion conditions are also affected by the amount of oxygen available in the air. At higher altitudes the number of molecules of oxygen decreases leading to a relatively more incomplete combustion and therefore a greater emission of pollutants and greater impact to the environment. Therefore, the initial heating process of the entire improved stove before the start the cooking process also requires a greater amount of wood. Many rural communities in both Mexico and Latin America that use firewood as fuel are located in the mountains at altitudes over passing the 1600 m above sea level. As a consequence, cooking and heating even in improved stoves generate more emissions of pollutants than at sea level. This study contributes with emission factors of climate forcers which can be used in improved wood-burning cookstoves such as the Patsari stove in communities with geographical and cultural conditions similar to the high altitude Mexico's southern plateau.

Acknowledgement

This work was supported by the project SLCF-2013 Mexico, which was funded by Global Environment Facility (GEF) and coordinated by the Molina Center for Energy and the Environment under contract GFL-4C58 of UNEP.

References

Alvarez-Ospina, H., Peralta, O., Castro, T., & Saavedra, M. I. (2016). Optimum quantification temperature for total, organic, and elemental carbon using thermal-coulombimetric analysis. *Atmospheric Environment*, 74–80.

Andreae, M. O., & Merlet, P. (2001). Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(4), 955–966.

Arora, P., and Jain, S. (2016) 'A review of chronological development in cookstove assessment methods: Challenges and way forward', *Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier*, 55, pp. 203–220. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.142>.

Berrueta V., Maserá, O. (2012) 'Escenarios de Mitigación de gases efecto invernadero, carbono negro y otros forzadores climáticos de vida corta, mediante el uso de biocombustibles sólidos'.

Christian, T. J., Yokelson, R. J., Cárdenas, B., Molina, L. T., Engling, G., & Hsu, S.-C. (2010). Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in central Mexico. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(2), 565–584. <https://doi.org/10.5194/acp-10-565-2010>.

Díaz, R., Berrueta, V., & Maserá, O. (2011). ESTUFAS DE LEÑA Cuaderno Temático. RED MEXICA Available at: www.rembio.org.mx.

England, C. C., Watson, J. G., Chow, J. C., Zielinska, B., Chang, M. C. O., Loos, K. R., & Hidy, G. M. (2007). Dilution-Based Emissions Sampling from Stationary Sources: Part 2—Gas-Fired Combustors Compared with Other Fuel-Fired Systems. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(1), 65–78. <https://doi.org/10.1080/10473289.2007.10465291>.

EPA PCIA (2013) 'The water boiling test', p. 86.

García, S. (1995) Los encinos del valle de San Luis Potosí. II Seminario Nacional sobre utilización de los encinos. INIFAP/SARH Reporte científico número especial 15 Vol. I. UANL. Nuevo León. México.

Guadalupe, M., Rogelio, J., Bertha, L., Amador, J., and Bosques, M. (2008) 'Composición química y densidad básica relativa de la madera de dos especies arbustivas de encino blanco de la Sierra de Álvarez, SLP, México', *Madera y Bosques*, 14(3), pp. 81–94.

Honorato (2002) *Química de la madera de encinos. Características, propiedades y procesos de transformación de la madera de los encinos de México*. Libro técnico. Campo experimental Sn. Martinito, Tlahuapan, Puebla. México.

INE (2011). Acciones costo-efectivas para reducir emisiones de carbono negro, metano y ozono troposférico señaladas en nuevo reporte del PNUMA. *INE, 2011* Available at: <http://www.inecc.gob.mx/eventos/1025-avances-reporte-pnuma-2011>. Accessed date: 27 November 2014.

Johnson, M., Edwards, R., Alatorre Frenk, C., & Maserá, O. (2008). In-field greenhouse gas emissions from cookstoves in rural Mexican households. *Atmospheric Environment*, 42(6), 1206–1222. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.034>.

Lipsky, E. M., & Robinson, A. L. (2005). Design and evaluation of a portable dilution sampling system for measuring fine particle emissions. *Aerosol Science and Technology*, 39(6), 542–553. <https://doi.org/10.1080/027868291004850>.

Roden, C. A., Bond, T. C., Conway, S., Osorto Pinel, A. B., MacCarty, N., & Stille, D. (2009). Laboratory and field investigations of particulate and carbon monoxide emissions from traditional and improved cookstoves. *Atmospheric Environment*, 43(6), 1170–1181. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.041>.

Rowell, R. M., Pettersen, R., Han, J. S., Rowell, J. S., & Tshabalala, M. A. (2005). Cell wall chemistry. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press (pp. 35–74). Boca Raton: Florida. USA.

Smith, K. R., Uma, V. V. N., Kishore, K., Lata, V., Zhang, Junfeng, Rasmussen, R. A. and Khalil, M. A. K. (2000) 'Greenhouse gases from small-scale combustion devices in developing countries: phase IIa - Household stoves in India', Environmental protection agency, 600/R-00-0(June). doi: EPA-600/R-00-052.

Susott, R. A., Olbu, G. J., Baker, S. P., Ward, D. E., Kauffmann, J. B. and Shea, R. W. (1996) 'Carbon, hydrogen, nitrogen, and thermo-gravimetric analysis of tropical ecosystem biomass, in: Biomass burning and global change - Remote sensing, modeling and inventory development, and biomass burning in Africa', in Levine, J. S. (Ed.), Cambridge, pp. 249–259.

UNEP and WHO (2011) 'Integrated Assessment of Black Carbon and Tropospheric Ozone. pdf', UNON/Publishing Services Section/Nairobi, p. 303. Available at: http://www.unep.org/dewa/Portals/67/pdf/BlackCarbon_report.pdf (Accessed: 27 November 2014).

Wang, Y., Sohn, M. D., Wang, Y., Lask, K. M., Kirchstetter, T. W., & Gadgil, A. J. (2014). How many replicate tests are needed to test cookstove performance and emissions? - Three is not always adequate. *Energy for Sustainable Development*. Elsevier Ltd., 20, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2014.02.002>.

World Health Organization (2017). *World Health Statistics 2017: Monitoring health for the SDGs*. World Health Organization. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.