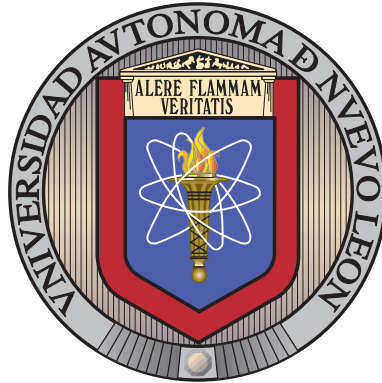


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

POSGRADO



DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA LA
CUANTIFICACIÓN DE LAS EMISIONES NO
REGULADAS DE FORMALDEHÍDO Y ALCOHOLES
SIN QUEMAR EN UN MOTOR TIPO CFR

POR

ING. MARÍA JOSÉ CUÉLLAR CASTILLO

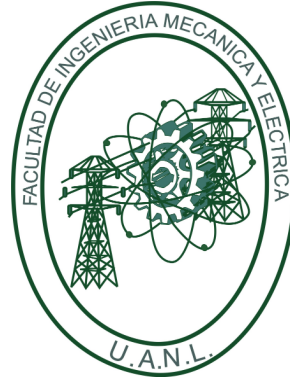
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
CON ORIENTACIÓN EN ENERGÍAS TÉRMICA Y RENOVABLE

DICIEMBRE 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

POSGRADO



DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA LA
CUANTIFICACIÓN DE LAS EMISIONES NO
REGULADAS DE FORMALDEHÍDO Y ALCOHOLES
SIN QUEMAR EN UN MOTOR TIPO CFR

POR

ING. MARÍA JOSÉ CUÉLLAR CASTILLO

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
CON ORIENTACIÓN EN ENERGÍAS TÉRMICA Y RENOVABLE

DICIEMBRE 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Desarrollo de un sistema para la cuantificación de las emisiones no reguladas de formaldehído y alcoholes sin quemar en un motor tipo CFR”, realizada por la estudiante María José Cuéllar Castillo, con número de matrícula 2033982, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Energías Térmica y Renovable.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Simón Martínez Martínez
Director


M.C. Luis Fernando Rúa Mojica
Co-Director

Dr. Oscar Alejandro de la Garza de León
Revisor

M.C. Miguel García Yera
Revisor

M.C. Joel González Marroquín
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 507507

Acta Núm. 4087

Ciudad Universitaria, a 28 de septiembre de 2022.

Índice general

Agradecimientos	xv
Resumen	xvii
1 Introducción	1
1.1 Motivación	2
1.2 Antecedentes	5
1.2.1 Uso de mezclas oxigenadas desempeño y emisiones en motores de encendido provocado	5
1.2.2 Emisiones no reguladas en mezclas oxigenadas en motores de encendido provocado	10
1.2.3 Métodos de cuantificación de emisiones no reguladas carboni- los y alcoholes sin quemar	15
1.2.4 Definición del problema de frontera	16
1.3 Hipótesis	17
1.4 Objetivos	17
1.4.1 Objetivo general	17
1.4.2 Objetivos específicos	18
1.5 Justificación	19
1.6 Planteamiento de la tesis	19
2 Marco Teórico	21
2.1 Motores de encendido provocado	22
2.1.1 Motor tipo CFR de relación de compresión variable	23
2.2 Biocombustibles	23

2.2.1	Alcoholes	24
2.3	Emisiones contaminantes en motores de encendido provocado	27
2.3.1	Óxidos de nitrógeno	27
2.3.2	Monóxido de carbono	28
2.3.3	Hidrocarburos totales	28
2.3.4	Compuestos orgánicos volátiles	31
2.4	Estándares para la regulación de emisiones en vehículos livianos	33
2.4.1	Estados Unidos	33
2.4.2	Unión Europea	35
2.4.3	China	35
2.4.4	Estándares nacionales de emisiones vehículos livianos de motor de encendido provocado	36
2.5	Técnicas analíticas de cuantificación de emisiones en un motor MEP.	38
2.5.1	Principios básicos de cromatografía	38
2.5.2	Cromatografía de gases	40
2.5.3	Espectrofotometría UV-Vis	42
3	Metodología	46
3.1	Metodología general	47
3.2	Matriz de experimentos	48
3.3	Propiedades de los combustibles y sus mezclas	49
3.4	Descripción instalación experimental	51
3.5	Diseño e implementación del sistema de extracción de gases	53
3.5.1	Método de muestreo	54
3.5.2	Condiciones de operación	54
3.6	Procedimiento captura de muestras de emisiones de alcoholes sin quemar y formaldehído	59
3.7	Cuantificación y análisis de alcoholes sin quemar en los gases de escape	61
3.7.1	Pruebas cromatográficas	61
3.7.2	Condiciones cromatográficas	63

3.7.3	Método de cuantificación	63
3.8	Análisis y cuantificación de Formaldehído en los gases de escape . . .	67
3.8.1	Reactivos y soluciones	67
3.8.2	Elaboración de la curva de calibración y preparación de las muestras	69
3.8.3	Espectrofotometría-UV	70
3.8.4	Método de cuantificación	71
4	Análisis de Resultados	74
4.1	Resultados del cálculo de concentraciones de alcoholes sin quemar . .	75
4.1.1	Análisis cualitativo	75
4.1.2	Análisis cuantitativo	79
4.1.3	Emisiones de alcoholes sin quemar en los gases de escape . . .	81
4.2	Resultados del cálculo de concentraciones de formaldehído	86
4.2.1	Análisis cuantitativo	86
4.2.2	Emisiones de formaldehído Mezclas Gasolina-metanol	87
4.2.3	Emisiones de Formaldehído Mezclas Gasolina-etanol	90
4.3	Validación de los resultados experimentales	92
4.3.1	Resultados de alcoholes sin quemar	93
4.3.2	Resultados de emisiones de formaldehído	94
5	Conclusiones	96
5.1	Conclusiones	97
5.1.1	Extracción y análisis de alcoholes sin quemar	97
5.1.2	Extracción y análisis de las emisiones de formaldehído	98
5.1.3	Validación estadística de los resultados experimentales	99
5.2	Trabajos futuros	100
A	Tablas de Resultados	103
A.1	Análisis cromatográficos	104
A.2	Análisis espectrofotometría	106

B Gráficas de Análisis Cromatográficos	110
B.1 Mezclas M10	111
B.2 Mezclas M30	123
B.3 Mezclas M50	135
B.4 Mezclas E10	147
B.5 Mezclas E30	159
B.6 Mezclas E50	171

Índice de tablas

1.1 Emisiones no reguladas más importantes	4
1.2 Métodos para cuantificar emisiones de aldehídos y alcoholes sin quemar	16
2.1 Propiedades físicas alcoholes [1]	25
2.2 Norma de emisiones Tier 2 para vehículos ligeros (mg/milla) [2] . . .	34
2.3 Estándares de emisiones Tier 3 para vehículos livianos (mg/milla) [2]	34
2.4 Estándares Euro 5-6 emisiones [3]	35
2.5 Estándares de emisiones China 6	36
2.7 Límites máximos permisibles de emisiones para vehículos de encendi- do provocado 80 mil km [5]	37
2.6 Límites Máximos Permisibles de Emisión del Método Dinámico [4] .	37
2.8 Clasificación de los métodos cromatográficos [6]	38
3.1 Matriz experimental	48
3.2 Análisis de variabilidad de la concentración de etanol sin quemar, a temperaturas de admisión del aire de 38°C y 68°C.	49
3.3 Análisis de variabilidad de la concentración de emisión de formal- dehído, a temperaturas de admisión del aire de 38°C y 68°C.	49
3.4 Propiedades combustibles puros	52

3.5	Propiedades de las mezclas [7]	52
3.6	Especificaciones Motor CFR	52
3.7	Matriz de combustibles	54
3.8	Caudales de muestreo (L/min)	55
3.9	Temperaturas de saturación del vapor de agua en la combustión para cada mezcla de combustible y porcentaje de humedad relativa [7] . .	57
3.10	Concentraciones de las soluciones estándar de metanol y etanol	63
3.11	Condiciones instrumentales para el análisis de alcoholes sin quemar en cromatógrafo de gases BRUKER 450-GC.	64
3.12	Soluciones estándar-Gráfica calibración.	70
4.1	Tiempos de retención de sustancias puras y gases de escape	78
4.2	Validación curva de calibración etanol	80
4.3	Validación curva de calibración metanol	81
4.4	Validación curva de calibración formaldehído	87
4.5	Validación resultados de alcoholes sin quemar para las mezclas gasolina- metanol	93
4.6	Validación resultados de alcoholes sin quemar para las mezclas gasolina- etanol	94
4.7	Validación resultados de emisiones de formaldehído para las mezclas gasolina-metanol	94
4.8	Validación resultados de emisiones de formaldehído para las mezclas gasolina-etanol	95
A.1	Resultados cromatogramas mezcla M10	104
A.2	Resultados cromatogramas mezcla M30	104
A.3	Resultados cromatogramas mezcla M50	105
A.4	Resultados cromatogramas mezcla E10	105
A.5	Resultados cromatogramas mezcla E30	106
A.6	Resultados cromatogramas mezcla E50	106
A.7	Resultados obtención de formaldehído mezcla M10	107

A.8	Resultados obtención de formaldehído mezcla M30	107
A.9	Resultados obtención de formaldehído mezcla M50	108
A.10	Resultados obtención de formaldehído mezcla E10	108
A.11	Resultados obtención de formaldehído mezcla E30	109
A.12	Resultados obtención de formaldehído mezcla E50	109

Índice de figuras

2.1	Ciclo de trabajo de un motor de encendido provocado de 4 tiempos. Adaptado de [8].	22
2.2	Esquema de los mecanismos de formación y oxidación completa de HC en motores de combustión interna dentro del cilindro y sistema de escape. Adaptado de [9]	30
2.3	Diagrama esquemático cromatografía de gases. Adaptado de [6] . .	41
2.4	Diagrama esquemático de los componentes de un espectrofotómetro	44
3.1	Diagrama de flujo de la metodología aplicada en la investigación. .	47
3.2	Instalación experimental Motor CFR	53
3.3	Diagrama de flujo para el cálculo de la temperatura de saturación del agua	56
3.4	Diagrama esquemático del sistema de extracción.	58
3.5	Cromatógrafo de gas BRUKER 450-GC	61
3.6	Diagrama de flujo para el cálculo concentraciones de alcoholes sin quemar.	65
3.7	Diagrama de flujo preparación y estandarización solución madre de Formaldehído.	68
3.8	Espectrofotómetro UV-Visible Genesys 10	71

3.9	Diagrama de flujo cálculo concentración de Formaldehído en los gases de escape	72
4.1	Identificación tiempo de retención metanol puro	76
4.2	Identificación tiempo de retención etanol puro	76
4.3	Identificación tiempo de retención butanol puro	77
4.4	Cromatograma para la muestra de gases de escape M50R845A11 (Mezcla gasolina-metanol 50 % v/v RC 8.45)	77
4.5	Cromatograma para la muestra de gases de escape E50R845A11 (Mezcla gasolina-etanol 50 % v/v RC 8.45)	78
4.6	Curva de calibración para el metanol presente en los gases de escape	79
4.7	Curva de calibración para el etanol presente en los gases de escape	80
4.8	Concentración de metanol sin quemar versus la relación de compresión de las mezclas evaluadas de gasolina-metanol	82
4.9	Concentración de etanol sin quemar versus la relación de compresión de las mezclas evaluadas de gasolina-etanol	83
4.10	Comparación entre la concentración de alcohol sin quemar para las mezclas M50 Y E50 versus la relación de compresión de las mezclas evaluadas de gasolina-alcohol	84
4.11	Curva de calibración Formaldehído	86
4.12	Concentración de formaldehído versus la relación de compresión de las mezclas evaluadas de gasolina-metanol	88
4.13	Concentración de formaldehído versus la relación de compresión de las mezclas evaluadas de gasolina-etanol.	90
4.14	Comparación de emisiones de formaldehído para una proporción volumétrica de alcohol de 50 % versus la relación de compresión . .	92
B.1	Cromatografía muestra M10BA11.	111
B.2	Cromatografía muestra M10BA21.	111
B.3	Cromatografía muestra M10BA12.	112
B.4	Cromatografía muestra M10BA22.	112

B.5	Cromatografía muestra M10BA13.	113
B.6	Cromatografía muestra M10BA23.	113
B.7	Cromatografía muestra M10736A11.	114
B.8	Cromatografía muestra M10736A21.	114
B.9	Cromatografía muestra M10736A12.	115
B.10	Cromatografía muestra M10736A22.	115
B.11	Cromatografía muestra M10736A13.	116
B.12	Cromatografía muestra M10736A23.	116
B.13	Cromatografía muestra M10786A11.	117
B.14	Cromatografía muestra M10786A21.	117
B.15	Cromatografía muestra M10786A12.	118
B.16	Cromatografía muestra M10786A22.	118
B.17	Cromatografía muestra M10786A13.	119
B.18	Cromatografía muestra M10786A23.	119
B.19	Cromatografía muestra M10845A11.	120
B.20	Cromatografía muestra M10845A21.	120
B.21	Cromatografía muestra M10845A12.	121
B.22	Cromatografía muestra M10845A22.	121
B.23	Cromatografía muestra M10845A13.	122
B.24	Cromatografía muestra M10845A23.	122
B.25	Cromatografía muestra M30BA11.	123
B.26	Cromatografía muestra M30BA21.	123
B.27	Cromatografía muestra M30BA12.	124
B.28	Cromatografía muestra M30BA22.	124
B.29	Cromatografía muestra M30BA13.	125
B.30	Cromatografía muestra M30BA23.	125
B.31	Cromatografía muestra M30736A11.	126
B.32	Cromatografía muestra M30736A21.	126
B.33	Cromatografía muestra M30736A12.	127
B.34	Cromatografía muestra M30736A22.	127

B.35	Cromatografía muestra M30736A13.	128
B.36	Cromatografía muestra M30736A23.	128
B.37	Cromatografía muestra M30786A11.	129
B.38	Cromatografía muestra M30786A21.	129
B.39	Cromatografía muestra M30786A12.	130
B.40	Cromatografía muestra M30786A22.	130
B.41	Cromatografía muestra M30786A13.	131
B.42	Cromatografía muestra M30786A23.	131
B.43	Cromatografía muestra M30845A11.	132
B.44	Cromatografía muestra M30845A21.	132
B.45	Cromatografía muestra M30845A12.	133
B.46	Cromatografía muestra M30845A22.	133
B.47	Cromatografía muestra M30845A13.	134
B.48	Cromatografía muestra M30845A23.	134
B.49	Cromatografía muestra M50BA11.	135
B.50	Cromatografía muestra M50BA21.	135
B.51	Cromatografía muestra M50BA12.	136
B.52	Cromatografía muestra M50BA22.	136
B.53	Cromatografía muestra M50BA13.	137
B.54	Cromatografía muestra M50BA23.	137
B.55	Cromatografía muestra M50736A11.	138
B.56	Cromatografía muestra M50736A21.	138
B.57	Cromatografía muestra M50736A12.	139
B.58	Cromatografía muestra M50736A22.	139
B.59	Cromatografía muestra M50736A13.	140
B.60	Cromatografía muestra M50736A23.	140
B.61	Cromatografía muestra M50786A11.	141
B.62	Cromatografía muestra M50786A21.	141
B.63	Cromatografía muestra M50786A12.	142
B.64	Cromatografía muestra M50786A22.	142

B.65	Cromatografía muestra M50786A13.	143
B.66	Cromatografía muestra M50786A23.	143
B.67	Cromatografía muestra M50845A11.	144
B.68	Cromatografía muestra M50845A21.	144
B.69	Cromatografía muestra M50845A12.	145
B.70	Cromatografía muestra M50845A22.	145
B.71	Cromatografía muestra M50845A13.	146
B.72	Cromatografía muestra M50845A23.	146
B.73	Cromatografía muestra E10BA11.	147
B.74	Cromatografía muestra E10BA21.	147
B.75	Cromatografía muestra E10BA12.	148
B.76	Cromatografía muestra E10BA22.	148
B.77	Cromatografía muestra E10BA13.	149
B.78	Cromatografía muestra E10BA23.	149
B.79	Cromatografía muestra E10736A11.	150
B.80	Cromatografía muestra E10736A21.	150
B.81	Cromatografía muestra E10736A12.	151
B.82	Cromatografía muestra E10736A22.	151
B.83	Cromatografía muestra E10736A13.	152
B.84	Cromatografía muestra E10736A23.	152
B.85	Cromatografía muestra E10786A11.	153
B.86	Cromatografía muestra E10786A21.	153
B.87	Cromatografía muestra E10786A12.	154
B.88	Cromatografía muestra E10786A22.	154
B.89	Cromatografía muestra E10786A13.	155
B.90	Cromatografía muestra E10786A23.	155
B.91	Cromatografía muestra E10845A11.	156
B.92	Cromatografía muestra E10845A21.	156
B.93	Cromatografía muestra E10845A12.	157
B.94	Cromatografía muestra E10845A22.	157

B.95	Cromatografía muestra E10845A13.	158
B.96	Cromatografía muestra E10845A23.	158
B.97	Cromatografía muestra E30BA11.	159
B.98	Cromatografía muestra E30BA21.	159
B.99	Cromatografía muestra E30BA12.	160
B.100	Cromatografía muestra E30BA22.	160
B.101	Cromatografía muestra E30BA13.	161
B.102	Cromatografía muestra E30BA23.	161
B.103	Cromatografía muestra E30736A11.	162
B.104	Cromatografía muestra E30736A21.	162
B.105	Cromatografía muestra E30736A12.	163
B.106	Cromatografía muestra E30736A22.	163
B.107	Cromatografía muestra E30736A13.	164
B.108	Cromatografía muestra E30736A23.	164
B.109	Cromatografía muestra E30786A11.	165
B.110	Cromatografía muestra E30786A21.	165
B.111	Cromatografía muestra E30786A12.	166
B.112	Cromatografía muestra E30786A22.	166
B.113	Cromatografía muestra E30786A13.	167
B.114	Cromatografía muestra E30786A23.	167
B.115	Cromatografía muestra E30845A11.	168
B.116	Cromatografía muestra E30845A21.	168
B.117	Cromatografía muestra E30845A12.	169
B.118	Cromatografía muestra E30845A22.	169
B.119	Cromatografía muestra E30845A13.	170
B.120	Cromatografía muestra E30845A23.	170
B.121	Cromatografía muestra E50BA11.	171
B.122	Cromatografía muestra E50BA21.	171
B.123	Cromatografía muestra E50BA12.	172
B.124	Cromatografía muestra E50BA22.	172

B.125	Cromatografía muestra E50BA13.	173
B.126	Cromatografía muestra E50BA23.	173
B.127	Cromatografía muestra E50736A11.	174
B.128	Cromatografía muestra E50736A21.	174
B.129	Cromatografía muestra E50736A12.	175
B.130	Cromatografía muestra E50736A22.	175
B.131	Cromatografía muestra E50736A13.	176
B.132	Cromatografía muestra E50736A23.	176
B.133	Cromatografía muestra E50786A11.	177
B.134	Cromatografía muestra E50786A21.	177
B.135	Cromatografía muestra E50786A12.	178
B.136	Cromatografía muestra E50786A22.	178
B.137	Cromatografía muestra E50786A13.	179
B.138	Cromatografía muestra E50786A23.	179
B.139	Cromatografía muestra E50845A11.	180
B.140	Cromatografía muestra E50845A21.	180
B.141	Cromatografía muestra E50845A12.	181
B.142	Cromatografía muestra E50845A22.	181
B.143	Cromatografía muestra E50845A13.	182
B.144	Cromatografía muestra E50845A23.	182

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a mi mamá porque con su ejemplo, apoyo incondicional y ánimo constante me impulsó a no desfallecer durante la realización de este sueño.

Al doctor Simón Martínez Martínez por su apoyo y asesoramiento en todas las etapas de esta investigación. A mi codirector el Maestro Luis Fernando Rúa Mojica por su apoyo incondicional y siempre estar ahí cuando las cosas se ponían difíciles.

Así mismo, al equipo de trabajo de los Laboratorios de Investigación e Innovación en Tecnología Energética (LIITE), por permitirme desarrollar mi trabajo de tesis en su totalidad, los cuales forman parte del Grupo de Energías Térmica y Renovable (GETR) de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Especialmente al personal y cuerpo de maestros y doctores de los laboratorios de Fisicoquímica de la Combustión y de Ciencia de los Combustibles. Adicionalmente agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León por la financiación del proyecto PAYCIT con nombre “Caracterización experimental de la emisión de nanopartículas durante el proceso de combustión en un motor de encendido provocado con gasolinas mexicanas, alcoholes puros y mezclas oxigenadas”, con clave de registro es 489-IT-2022.

A mis compañeras Nancy Berenis Muñiz y Andrea López por sus palabras de aliento e innumerables formas de apoyo y compañía. Asimismo, a mi novio por su apoyo y compañía incondicional durante esta experiencia significativa y por siempre estar presente en todas los momentos importantes. A mi familia y amigos de la vida por brindarme sus consejos y ayudarme a culminar con éxito esta etapa.

Finalmente, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) del Gobierno de México por apoyar esta investigación a través del proyecto número 315787 del LanDACBio y a través de la beca asociada al CVU 1036766.

RESUMEN

El rápido aumento en los niveles de contaminación atmosférica impacta directamente a la calidad del aire, y a su vez se ha convertido no sólo en un riesgo para la conservación del medio ambiente sino, en un factor que influye directamente en la salud pública global; pues es evidente su influencia en el desarrollo de enfermedades respiratorias y agentes cancerígenos en los seres humanos. Asimismo, el crecimiento acelerado del uso de combustibles fósiles e incremento de los parques automotores mundiales han promovido la implementación de normas cada vez mas estrictas para la regulación de los límites de emisiones permitidos en los vehículos.

Es así como, el uso de bioalcoholes es una alternativa realista pues son compuestos renovables y sus propiedades fisicoquímicas permiten las mezclas con combustibles convencionales y ser usados como fuentes útiles de energía en los motores de combustión interna.

Particularmente, uno de los criterios de evaluación relevantes para analizar la viabilidad de nuevos combustibles es el estudio detallado de las emisiones; el cual debe estar alineado con los estándares vigentes y orientado a reducir las principales emisiones tóxicas en el escape del motor; incluidos los compuestos; monóxido de carbono (CO), hidrocarburos totales (HC), óxidos de nitrógeno (NOx), y material particulado. Es así como, múltiples investigaciones han demostrado que el uso de combustibles oxigenados en motores de encendido provocado reducen las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos totales.

En el estudio de las emisiones también se hace referencia a las denominadas

emisiones no reguladas, las cuales se encuentran en menor proporción que las emisiones reglamentadas, pero que son relevantes debido a que compuestos como el formaldehído son considerados peligrosos para la salud pública. Asimismo, la cuantificación de los alcoholes sin quemar es importante pues puede evitar la sobrestimación de emisiones de hidrocarburos totales.

El presente trabajo desarrolla un sistema para la extracción y el análisis de emisiones de alcoholes sin quemar y formaldehído para mezclas oxigenadas de metanol y etanol hasta una proporción volumétrica del 50 % en un motor CFR. Usando como sistema de captura de las muestras un conjunto de impingers en serie para ambas emisiones. Además se evalúan 3 relaciones de compresión 7.36, 7.86 y 8.15.

Para el análisis posterior de los alcoholes sin quemar se utiliza la técnica de cromatografía de gases y para la cuantificación de formaldehído la metodología establecida por la NIOSH con el uso de espectrofotometría UV-Vis. Luego se analizan los impactos de la composición de la mezcla y la variación de la relación de compresión en el comportamiento de las emisiones de interés.

Finalmente, se presentan los aspectos más relevantes de los experimentos realizados, y se sugieren temas de investigación para trabajos futuros que complementen los resultados discutidos.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Este capítulo presenta, en primer lugar la motivación para la realización de esta investigación, posteriormente se describen los antecedentes e investigaciones previas realizadas en el área del conocimiento que enmarca el trabajo.

Finalmente, se exponen el planteamiento general de la investigación compuesto por; la formulación de la hipótesis, el objetivo general y los objetivos específicos de esta investigación.

1.1 MOTIVACIÓN

La calidad del aire es importante para el bienestar de la humanidad, es por esto que el aumento en los niveles de contaminación atmosférica influye directamente en el desarrollo de enfermedades respiratorias, las cuales han tenido un incremento del 40 % aproximadamente desde 1990 [10]. Adicionalmente, la detección de agentes cancerígenos encontrados en las emisiones de vehículos e industrias representan un peligro para los seres humanos [11, 12]. Es así como, los gobiernos internacionales han estado implementando estándares cada vez más estrictos que regulen los límites de emisiones permitidos en los vehículos, ya que representan una de las principales fuentes de polución atmosférica y contribuyen a la aceleración del efecto invernadero y el cambio climático [11].

Así pues, diversas investigaciones, han propuesto múltiples soluciones para reducir las emisiones contaminantes provenientes de los motores de combustión interna. Una de estas, es el desarrollo de combustibles alternativos, ya sea usados como componentes puros o en mezclas con combustibles fósiles con el fin de reducir los niveles de emisiones sin afectar la eficiencia del motor [13, 1, 14]

Es así como, el uso de alcoholes es una alternativa realista pues son compuestos renovables y sus propiedades fisicoquímicas permiten las mezclas con combustibles convencionales y ser usados como fuentes útiles de energía en los motores de combustión interna [15, 1]. En particular, son utilizados ampliamente en motores de encendido provocado [16, 17]. Como ejemplo, se encuentran los parques automotores de la Unión Europea, Brasil y Estados Unidos donde la comercialización de gasolina con contenido del 10 % de etanol esta regulada desde hace algunas décadas [18].

Según investigaciones publicadas, los alcoholes más utilizados en procesos de combustión de motores de encendido provocado son el metanol, etanol y n- butanol o iso-butanol, debido a que son compuestos renovables, es decir que pueden obtenerse a partir de diferentes fuentes de biomasa, tales como, cultivos agrícolas, residuos

orgánicos con alto contenido de celulosa, o carbohidratos provenientes de algas marinas [19, 20, 21]. Asimismo, los alcoholes tienen algunas características que mejoran la combustión dentro de la cámara del motor; ya que son compuestos oxigenados que al mezclarse con la gasolina permiten una reacción de combustión más completa reduciendo algunas emisiones [1]. Las mezclas que contienen etanol y/o metanol presentan un mayor número de octanaje que la gasolina pura, lo cual incrementa la capacidad antidetonante del combustible permitiendo su utilización con mayores relaciones de compresión [22, 23, 24].

Las ventajas descritas del uso de alcoholes ha incrementado los estudios experimentales y su aplicación en motores de encendido provocado centrándose en aspectos como la eficiencia del rendimiento del motor, el consumo de combustible y las emisiones [17].

Se considera que el análisis de las emisiones es relevante en la evaluación de la viabilidad de un nuevo combustible, y su desarrollo debe cumplir los estándares de emisiones existentes (NOM-042-SEMARNAT-2003 en México, Euro-VI en la Unión Europea (UE); Tier-3 y California en EE.UU.; China-6 en China); que especifican el límite de los principales componentes tóxicos en el escape del motor; incluidos los compuestos CO, HC, NO_x, y material particulado (PM) [11].

El uso de combustibles oxigenados (mezclas gasolina-alcohol) en el proceso de combustión reduce el contenido de las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos totales [18, 25, 26, 27].

Sin embargo, hay otros componentes tóxicos presentes, cuya concentración es muy baja comparada con las emisiones reguladas, denominados emisiones no reguladas. Su estudio se hace necesario en el desarrollo de combustibles alternativos que tienen como base los combustibles convencionales (diésel, gasolina) debido a la inclusión de nuevos componentes para este caso particular alcoholes, que pueden incrementar las concentraciones de estas emisiones no reguladas y llegar a ser un problema de salud pública [12]. Se han identificado más de 500 componentes que hacen

parte de las emisiones no reguladas [27]. En la Tabla 1.1 se agrupan los principales compuestos:

Tabla 1.1: Emisiones no reguladas más importantes

Grupo	Componentes
Carbonilos	Acetaldehído, formaldehído, benzaldehído, crotonaldehído y propionaldehído
Alquenos	Eteno, propeno, acetileno, etileno, propileno, 1-3 butadieno
Aromáticos	Tolueno, benceno, etilbenceno, xileno
Alcanos	Metano, etano, propano, iso-butano, iso-pentano, n-pentano
Ácidos carboxílicos	Ácido fórmico, ácido acético

Investigaciones realizadas sobre la cuantificación de emisiones no reguladas en la combustión de mezclas oxigenadas en motores de encendido provocado, evidencian el incremento de algunos compuestos como el formaldehído con el aumento en la proporción volumétrica del alcohol en el combustible, creados por las reacciones de oxidación de los alcoholes durante la combustión [28, 29, 17]. La importancia de su estudio radica en el impacto que tienen en la salud pública por ser considerados como agentes cancerígenos y precursores de la formación de ozono [30, 12].

La Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos describe que los efectos tóxicos más observados para la salud humana de algunos compuestos carbonilos son la irritación de la piel, de los ojos y de las membranas nasofaríngeas. Más grave aún, el formaldehído, que suele ser el carbonilo más abundante en el aire, genera bastante preocupación porque está clasificado como cancerígeno. A su vez, el acetaldehído también presente en gran medida en la atmósfera, fue clasificado como probable carcinógeno [12, 31].

Por lo anterior, el estudio de emisiones no reguladas en las mezclas oxigenadas que se están desarrollando en la actualidad son relevantes, específicamente la cuantificación de algunos componentes importantes como el formaldehído que se ve afectado directamente por el contenido de alcohol y la temperatura del escape. Adicionalmente, es necesario ampliar el estudio del impacto de parámetros físicos como: la relación de compresión [32, 33] en el proceso de combustión y que puede afec-

tar directamente la formación de emisiones. Estos estudios se pueden realizar en un motor tipo CFR de relación de compresión variable, que permite evaluar diversos parámetros físicos y su directa relación con las mezclas analizadas.

1.2 ANTECEDENTES

En los motores de combustión interna, los alcoholes han sido utilizados como combustibles desde el siglo pasado. A partir de la crisis del petróleo en la década de 1970, en Estados Unidos y Brasil, se popularizó el uso de gasolinas con el 10% v/v de etanol para reducir la dependencia del petróleo y a su vez aprovechar como fuente los excedentes de cultivos agrícolas [34]. En el siglo actual, se ha masificado el uso de mezclas de hasta el 15% v/v de alcohol-gasolina, no sólo por su fácil obtención, sino además por su composición que al presentar un mayor contenido en oxígeno favorece una combustión más completa y limpia [18].

En la información consultada se abordan principalmente investigaciones y publicaciones científicas en los temas de: uso de mezclas de combustibles oxigenados en motores de combustión interna (desempeño y emisiones reguladas), cuantificación de emisiones no reguladas, métodos de muestreo y técnicas de laboratorio para análisis de emisiones de formaldehído y alcoholes sin quemar.

1.2.1 USO DE MEZCLAS OXIGENADAS DESEMPEÑO Y EMISIONES EN MOTORES DE ENCENDIDO PROVOCADO

Los alcoholes han sido utilizados ampliamente como compuesto en la formulación de nuevos combustibles oxigenados, ya sea puros o mezclados con otros combustibles (diésel, gasolina, biodiésel) [1, 35]

En los últimos años, las investigaciones científicas y trabajos experimentales en el uso de mezclas oxigenadas, se han orientado a evaluar parámetros de desempeño del motor y análisis de emisiones de escape.

Los estudios experimentales realizados por Balki et al [36], analizaron el efecto del etanol y el metanol como combustibles en un motor monocilíndrico de velocidad variable. Se tomó como referencia la gasolina; para todos los combustibles a una velocidad de 2400 rpm, el mayor valor de torque en el motor fue alcanzado con el metanol. Al mismo tiempo, con el uso de los alcoholes se observó un incremento en la eficiencia térmica del motor, causada principalmente por el índice de octanaje que mejora la resistencia a la autoignición. Sin embargo, se reportó un aumento considerable en el consumo de combustible comparado con la gasolina de referencia, un incremento del 58 % para el metanol y 84 % para el etanol.

En lo relativo al estudio experimental de mezclas binarias de combustible, Celik [37], analizó varias mezclas volumétricas de etanol-gasolina (E0, E25, E50, E75, E100) en un motor de encendido provocado. A medida que aumenta el contenido de etanol en la mezcla de combustible, la potencia también aumenta ligeramente. En comparación con el combustible E0, los aumentos de potencia del 3 %, 6 % y 2 % se obtienen con los combustibles E25, E50 y E75, respectivamente. El comportamiento anterior, se explica en parte, por el calor de vaporización del etanol que es mayor al de la gasolina, lo cual provoca una disminución de la temperatura en la carga de aire-combustible y un aumento en la densidad, generando una mayor potencia en el motor.

No obstante, el consumo específico de combustible fue mayor para todas las mezclas comparadas con la gasolina pura, ya que el etanol posee una menor densidad energética, requiriéndose una mayor cantidad de combustible para el funcionamiento del motor. Adicionalmente, en el mencionado estudio se analizaron diferentes relaciones de compresión (6:1 y 10:1) para la mezcla de combustible con un contenido del 50 % de etanol. Se evidencia que al incrementar la relación de compresión en

el motor la potencia de salida aumentó en un 29% comparado con la gasolina de referencia.

Por su parte, los estudios de Elfasakhany [38] del uso de mezclas binarias etanol-gasolina y metanol- gasolina (3-10 vol. %) en motores de encendido provocado en un intervalo variable de velocidades del motor (2600-3450 r/min), reportan un mejor comportamiento de los parámetros de combustión tales como eficiencia volumétrica con un incremento del 32%, el torque del motor con aumento del 12% y la potencia al freno con un aumento de hasta el 10%, todos estos valores con respecto a los obtenidos con la gasolina de referencia. En efecto, la mejora del comportamiento antidetonante (debido a la adición de etanol y metanol, que eleva el número de octano) permite mayores presiones en la cámara de combustión, por tanto, un torque y una potencia en el motor mayores que los de la gasolina, reportados en el estudio con porcentajes incrementales hasta del 10%.

La influencia de las mezclas de alcohol y gasolina en el comportamiento de las emisiones ha generado gran interés en el campo científico. Masum et al, en 2014 [39], analizó diferentes mezclas de metanol, etanol, propanol y butanol con gasolina en una proporción volumétrica del 20%, usando un motor de cuatro cilindros de encendido provocado.

Todas las mezclas de alcohol y gasolina redujeron significativamente las emisiones de monóxido de carbono (CO). La reducción más importante se obtuvo con las mezcla de etanol-gasolina, alcanzando un decremento cercano al 16.6% en promedio comparado con la gasolina de referencia. Asimismo, el estudio reportó una disminución en las emisiones de hidrocarburos totales (HC), causados principalmente por mezclas inadecuadas del combustible y combustiones incompletas. Es así como, los alcoholes al ser compuestos oxigenados aumentan el contenido de oxígeno en el combustible durante el proceso de combustión, permitiendo una reacción más completa, causando que en el proceso de la combustión de la mezcla gasolina-alcohol se disminuya las emisiones de CO y HC.

Sin embargo, las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) aumentaron en todas las mezclas, pues al incrementar la proporción del oxígeno en el combustible también mejora la eficiencia de la combustión lo que justifica este comportamiento. Igualmente, la formación de óxidos de nitrógeno presentó un aumento significativo. Dado que, durante la combustión a altas temperaturas el nitrógeno se oxida para formar NO_x , la generación de esta emisión esta relacionada con la temperatura de combustión, la concentración de oxígeno y el tiempo de permanencia en la cámara de combustión. En promedio, se reportaron emisiones de NO_x significativamente más altas en todas las mezclas de gasolina-alcohol, presentándose el mayor incremento en la mezcla etanol-gasolina E20 (incremento del 32 % comparado con la gasolina pura). Lo anterior, se puede explicar también a causa del aumento de la velocidad del motor lo cual incrementa el torque y a su vez la temperatura del cilindro lo que favorece la formación de óxidos de nitrógeno durante el proceso de combustión. El comportamiento presentado en el estudio concuerda con los resultados obtenido para mezclas etanol-gasolina de los trabajos de Najafi et al y Banday [40, 41].

Li et al [42] realizaron estudios experimentales donde compararon el rendimiento y emisiones de los alcoholes metanol, etanol y butanol en motores de encendido provocado. Evaluaron mezclas con gasolina de referencia en porcentajes volumétricos de 10, 30 y 60 % v/v. para cada uno de los alcoholes, comparando los análisis con gasolina al 100 % v/v. Para las emisiones de monóxido de carbono se obtuvieron resultados contrastantes con lo reportado por Masum et al [39], ya que se evidenció un incremento en las emisiones de monóxido de carbono en condiciones estequiométricas para las mezclas analizadas de los tres alcoholes con gasolina, en efecto, las mezclas etanol-gasolina E10, E30 y E60 reportaron los mayores incrementos, 48 %, 34 % y 88 % respectivamente, este comportamiento fue explicado a partir de estudios previos [43, 44] que concluyeron que los combustibles que contienen alcohol pueden producir más productos de combustión en términos de capacidad calorífica, lo que disminuye la temperatura de combustión y ralentiza aún más el proceso de oxidación de las emisiones de CO, además a partir de la menor duración de la combustión de

las mezclas de alcohol y gasolina se presenta insuficiente oxigenación del CO y, por tanto, un aumento de la emisión en el escape.

Por su parte, las emisiones de óxidos de nitrógeno disminuyeron con la adición de alcoholes a la mezcla de combustible, resultados contrarios a los expuestos por Najafi et al y Banday [40, 41].

En lo referente al efecto de la variación de la relación aire-combustible en las emisiones de escape de un motor de encendido provocado usando mezclas oxigenadas, Schimer et al [45] lo analizaron con mezclas etanol-gasolina en proporciones volumétricas variables (5, 10, 15, 20 y 25 % v/v) para las emisiones de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx) e hidrocarburos totales sin quemar (HC). Los factores determinantes para el estudio, fueron, en primer lugar, la relación de equivalencia aire-combustible conocida como lambda λ , que se refiere a la relación aire-combustible real sobre la relación aire-combustible estequiométrica y los diferentes porcentajes volumétricos de las mezclas objeto de estudio.

Del análisis experimental, basada en 30 mediciones, observaron que las mezclas ricas ($\lambda < 1$) tienden a producir mayores concentraciones de óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos totales sin quemar. A medida que la mezcla se vuelve más pobre (es decir, a medida que aumenta λ) el aumento de oxígeno en el aire conduce a la disminución de estos gases. No obstante, se evidencia que en las mezclas pobres ($\lambda > 1$) las emisiones de hidrocarburos totales aumentan de nuevo, porque la combustión se hace incompleta.

Finalmente, en estudios más recientes que abordan las mezclas ternarias de alcoholes, Elfasakhany [46], realizó estudios experimentales de mezclas oxigenadas ternarias y binarias. En donde comparó el rendimiento y las emisiones de mezclas bioetanol-nbutanol-gasolina, metanol-nbutanol-gasolina. También realizó un estudio comparativo de las mezclas mencionadas con combinaciones duales de gasolina-alcohol, compuestas por biometanol-gasolina, bioetanol-gasolina y nbutanol-gasolina. Como resultado se obtuvo que el mejor comportamiento de las mezclas ternarias en

cuanto a rendimiento y emisiones contaminantes más bajas fue obtenido por la mezcla metanol-nbutanol-gasolina, que representan un 31 %, 19 % y 32 % menos que las emisiones de CO, CO_2 y HC de la gasolina pura.

1.2.2 EMISIONES NO REGULADAS EN MEZCLAS OXIGENADAS EN MOTORES DE ENCENDIDO PROVOCADO

Adicionalmente a las emisiones reguladas las cuales, se encuentran bien documentadas y reglamentadas bajo estrictos estándares mundiales [11], una variedad de componentes gaseosos hacen parte de las emisiones de un motor de combustión interna; como se mencionó previamente dentro de estas emisiones consideradas como no reguladas se encuentran los compuestos carbonílicos (acetaldehído y formaldehído), los cuales están relacionados con la combustión de compuestos oxigenados como los alcoholes [47]. Por otra parte, en la cuantificación de la emisión de los alcoholes sin quemar también cobra importancia debido a que en mezclas oxigenadas con porcentajes mayores al 30 % v/v, un alto porcentaje en los hidrocarburos sin quemar, puede atribuirse a emisiones de metanol y etanol que incrementan el contenido total de esta emisión [48].

Dentro de las investigaciones recientes sobre las emisiones no reguladas en mezclas oxigenadas se destaca la investigación realizada por Jin et al [48], donde se analizaron varias mezclas de gasolina con diferentes porcentajes volumétricos de etanol de 10 %, 30 %, 50 % y 85 % v/v en un motor de encendido provocado de inyección directa. Los compuestos carbonilos, específicamente el acetaldehído y el formaldehído fueron analizados mediante la utilización de cartuchos impregnados con 2,4 dinitrofenilhidracina, y posteriormente analizados con cromatografía de líquidos de alta eficiencia. Paralelamente los hidrocarburos sin quemar y las emisiones de alcoholes fueron analizadas mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de fourier (FTIR). Los resultado indicaron que la formación de alcoholes, aldehídos y emisio-

nes volátiles orgánicas (VOC), están estrechamente relacionados con las estrategias de inyección, sistemas de post-tratamiento y el hardware del motor. Adicionalmente factores como el porcentaje de alcohol presente en la mezcla y las condiciones de operación del motor se convierten en factores críticos en la emisión de hidrocarburos sin quemar. Es así como las emisiones de alcoholes sin quemar se incrementan con el aumento de la proporción de etanol en la mezcla, el estudio reportó que las emisiones de etanol se incrementaron significativamente de 5 mg/km (E0) a 24mg/km (E85), realizando la comparación con la cantidad de hidrocarburos totales sin quemar, la fracción de etanol sin quemar constituye el 70 % del total de la emisión. Además, los compuestos carbonílicos de acetaldehído y formaldehído, producidos en su mayoría por la oxidación parcial y combustión incompleta de etanol, dieron como resultado niveles de emisión mucho más altos que los del combustible puro. Siendo así las emisiones de etanol y acetaldehído para el porcentaje volumétrico de 85 % de contenido de etanol en la mezcla de referencia de 5.5 y 300 veces más altos respectivamente comparados con el combustible puro de referencia, es decir E0.

Agarwal y colaboradores [49], analizaron las emisiones no reguladas en tiempo real con mezclas oxigenadas de metanol y etanol a bajas proporciones volumétricas (0-15 % v/v) en un motor de cuatro cilindros de inyección multipunto. Los resultados experimentales son concordantes con otros autores [50, 51, 28]. Con respecto a los componentes aromáticos como el benceno presente en el escape se observó un decremento, debido a la reducción significativa como compuesto de los combustibles reformulados con alcohol y a la mayor oxidación del combustible por la presencia de compuestos oxigenados lo que permite su reducción.

Por otra parte, la generación de formaldehído fue más alta en los combustibles con contenido de alcohol del 15 % v/v en la mayoría de todas las pruebas realizadas. Asimismo, el contenido de alcohol sin quemar se incrementa con el aumento del porcentaje volumétrico en la mezcla. Sin embargo, en condiciones de operación donde se incrementa el torque a valores mayores a a 50Nm, la presión en cilindro es mayor por lo cual se consigue una mejor combustión y una mayor oxidación de

los combustibles lo cual reduce las trazas de metanol sin quemar en el escape. Esta tendencia también se presentó con el etanol.

Finalmente, se puede concluir que los combustibles que tienen como base oxigenada el metanol, aumentaron significativamente la emisión de n-pentano, metanol y tolueno en comparación con la gasolina de referencia. Y con respecto al etanol, el estudio demostró un aumento significativo de las emisiones de acetaldehído etanol e iso-butileno, por otro lado, presenta una reducción significativa de tolueno.

Las emisiones no reguladas, han tomado importancia no sólo en motores de vehículos de cuatro ruedas sino que también algunas investigaciones han estudiado el comportamiento de mezclas oxigenadas con proporciones volumétricas hasta del 50 % de alcohol en base volumétrica para motocicletas. Tal es el caso de Sakthivel y colaboradores [28], quienes analizaron las emisiones no reguladas en vehículos de dos ruedas, usando como referencia una gasolina comercial y diferentes mezclas con etanol del 0 al 50 % v/v.

Los experimentos se realizaron con el vehículo de prueba a velocidad constante y condiciones de carga en carretera a 30, 40, 50 y 60 km/h utilizando todos los combustibles de prueba. De los resultados es relevante mencionar que las emisiones de formaldehído y acetaldehído aumentaron con el incremento del etanol en los combustibles de prueba y disminuyeron con el aumento de velocidad en el vehículo de prueba.

El acetaldehído es un producto de la oxidación parcial del etanol, se forma principalmente en la fase intermedia de la oxidación posterior a la llama del etanol no quemado. Adicionalmente el formaldehído se forma de la oxidación parcial del metanol proveniente de la reacción de oxidación del metano formado en el escape. Comparando las 2 emisiones se puede decir que la concentración de emisión de formaldehído es menor que las emisiones de acetaldehído ya que no se obtienen directamente del etanol. En ambos casos, para las mezclas E40 y E50 los niveles de emisión de carbonilos es más alta debido a la mayor disponibilidad de etanol

para la reacción, mientras que para proporciones de 10 y 20 % v/v de etanol en las mezclas el aumento de éstas emisiones se mantuvo muy baja. Con respecto al comportamiento del etanol sin quemar, las concentraciones de etanol en las mezclas de E10 y E20 fueron comparables con los resultados obtenidos para la gasolina de referencia (concentraciones menores a 100ppm). Sin embargo, a medida que fue aumentando la proporción del etanol en las mezclas, E30, E40 y E50, se alcanzaron concentraciones hasta de 311ppm para la mezcla de 50 % v/v de etanol.

Es así como Saktkivel et al [28], concluyeron que al utilizar mezclas de etanol-gasolina en proporciones volumétricas mayores al 20 % pueden reducirse emisiones como metano, etano y eteno comparado con la gasolina de referencia. Sin embargo, el aumento de compuestos como carbonilos y alcoholes sin quemar es evidente para mezclas con porcentajes mayores al 20 % en el contenido de etanol.

Entre los estudios experimentales que relacionan la cuantificación de emisiones no reguladas con parámetros de combustión como lo es la relación aire-combustible se destaca; el realizado por Zervas y colaboradores [52], quienes utilizaron un motor de encendido provocado monocilíndrico para analizar la influencia de la composición de combustible y de la relación aire/ combustible (λ) en las emisiones de escape de alcoholes, aldehídos y cetonas. Las mezclas de combustible contenían ocho hidrocarburos (n-hexano, 1-hexeno, ciclohexano, n-octano, isooctano, tolueno, o-xileno y etilbenceno (ETB)) y cuatro compuestos oxigenados (metanol, etanol, 2-propanol, metil terciario y Eter butílico (MTBE)) en proporciones volumétricas hasta del 20 % v/v. El metanol de escape se produce principalmente a partir de metanol combustible y MTBE, pero también de etanol, 2-propanol, isooctano y hexano. El etanol de escape y el 2-propanol se producen únicamente a partir de los respectivos compuestos combustibles. Se utilizaron diferentes relaciones de aire/combustible ($\lambda = 0,83 - 1,25$).

El análisis de los alcoholes sin quemar se realizó pasando una muestra de gases de escape en bruto por un sistema de impingers y posteriormente analizando la

muestra en un cromatógrafo de gases con detector de ionización. Para los aldehídos se realizaron reacciones de derivación con el agente dinitrofenilhidracina y finalmente se identificaron los compuestos mediante cromatografía líquida de alta eficiencia.

Referente a los resultados obtenidos se resalta que en las emisiones de alcoholes sin quemar, el metanol puede provenir del combustible no quemado o de una recombinación entre un radical libre CH_3 y OH o CH_3O y un H. También se encontró que la concentración de metanol en el escape es máximo con una $\lambda = 1$ (condiciones estequiométricas) para todos los combustibles utilizados excepto para M5 y M20, donde aumentan las emisiones de metanol en condiciones ricas, debido al combustible no quemado. En el caso de los demás combustibles se puede decir que la disminución de metanol en el escape en condiciones ricas se debe a la formación preferente de monóxido de carbono (CO) y en condiciones de escasez los compuestos precursores del metanol se oxidan rápidamente formando otros productos.

En el caso de las emisiones de etanol y el 2-propanol son producto sólo del combustible no quemado (sólo se detectan en el caso de los combustibles E5, E20, P5 y P20). La ausencia de éstos alcoholes en los gases de escape de otros combustibles indica que los radicales CH_3CH_2 y $(CH_3)_2CH$ o CH_3CH_2O y $(CH_3)_2CHO$ formados durante el proceso de combustión no pueden reaccionar con OH o H para dar etanol y 2-propanol, respectivamente, sino que dan compuestos más pequeños o aldehídos. Como el etanol de los gases de escape y el 2-propanol provienen únicamente del combustible no quemado, su concentración aumenta en condiciones ricas es decir $\lambda < 1$.

Con respecto a los aldehídos se concluye que al aumentar la proporción volumétrica de los componentes oxigenados en el combustible aumenta la formación de formaldehído, especialmente proviene de la combustión de metanol y MTBE, y se produce en mayor porcentaje en condiciones estequiométricas.

En relación a las emisiones de acetaldehído, la adición de etanol al combustible de referencia aumenta el acetaldehído de escape en un 80-280 %, y en el caso del

2-propanol en un 20-70%. La influencia de la relación aire-combustible es que la concentración de acetaldehído aumenta en condiciones ricas en el caso de los combustibles mezclados con etanol (debido a la oxidación del etanol a acetaldehído), y presenta un máximo en condiciones estequiométricas en el caso de los combustibles que contienen los compuestos que potencian su formación (n-hexano, 1-hexeno, n-octano y 2-propanol). Atribuible a que en condiciones de escasez los precursores del acetaldehído se oxidan rápidamente, y en condiciones ricas, se transforman preferentemente en CO y no en acetaldehído debido a la falta de oxígeno.

Finalmente, referente a más estudios experimentales que relaciones las diferentes configuraciones de los parámetros de combustión con el comportamiento de la emisión no se encontraron hasta la fecha más fuentes que soporten estudios previos por lo cual se hace importante profundizar la relación de este tipo de emisiones no reguladas con algunos parámetros de combustión importantes como lo son diferentes relaciones de compresión y su correspondencia con diferentes relaciones de aire/combustible.

1.2.3 MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE EMISIONES NO REGULADAS CARBONILOS Y ALCOHOLES SIN QUEMAR

Para la determinación de emisiones no reguladas se han empleado diferentes técnicas analíticas, entre las que se destacan el uso de métodos cromatográficos, espectrofotometría-UV, espectrofotometría FTIR, fluorometría, entre otros [53].

Particularmente, para el análisis del formaldehído y otros compuestos carbonílicos de los vehículos, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha recomendado el uso de un método de HPLC (cromatografía líquida de alta eficiencia). Los aldehídos para este método son capturados en cartuchos de 2, 4-DNPH y se eluyen utilizando acetonitrilo de grado HPLC en viales autoinyectores con un detector UV. La limitante de este método es el tiempo de derivación de los compuestos

de interés el cual puede tomar hasta 1 hora [53].

Por otro lado, para los alcoholes sin quemar, se ha utilizado comúnmente la técnica de cromatografía de gases (GC), donde se analiza los compuestos volátiles presentes en las emisiones.

Actualmente se ha venido desarrollando la técnica de espectrofotometría de infrarrojos por transformada de fourier. Cuando la muestra de interés es expuesta a la radiación de infrarrojos, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra es transmitida. La señal resultante en el detector es un espectro o curva característica del componente de interés. En emisiones vehiculares la técnica FTIR sirve para detectar más de 25 compuestos.

Algunos autores han realizado estudios comparativos de las diferentes técnicas de análisis para la detección de emisiones. [50, 54], en la Tabla 1.2 se resume los aspectos más importantes de los métodos más usados para la detección de emisiones no reguladas.

Tabla 1.2: Métodos para cuantificar emisiones de aldehídos y alcoholes sin quemar

Métodos	Aplicación	Precisión	Componentes de medición	Tipo de medición
GC	Compuestos volátiles y estables	Alta	Alcoholes Etanol Formaldehído	No continua
HPLC	Compuestos orgánicos volátiles, no volátiles e inestables	Alta	Aldehídos y Cetonas	No continua
FTIR	Utiliza las el espectro infrarrojo. En las emisiones identifica más de 25 compuestos	Alta	Hidrocarburos Aldehídos Cetonas Compuestos aromáticos	Continua
Espectrofotometría	Mide la absorbancia de un compuesto. Cada material tiene una curva espectral específica	Media	Alcohol Formaldehído	No continua

1.2.4 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA DE FRONTERA

Como resultado de la revisión de literatura científica realizada para el desarrollo de este trabajo de investigación, se observa la necesidad de ampliar el conocimiento relacionado a la cuantificación de las emisiones no reguladas para mezclas oxige-

nadas, en motores tipo CFR de compresión variable. Así como su comportamiento frente a la variación de parámetros físicos como temperatura de admisión, relación de compresión, relación aire-combustible. Es así como, este trabajo procura ampliar el conocimiento en la materia, mediante el desarrollo de un sistema experimental para la cuantificación de emisiones no reguladas como alcoholes sin quemar y formaldehído para un motor CFR de relación de compresión variable que contribuya a la comprensión de la formación de estas emisiones y los diferentes factores que pueden afectarlas.

1.3 HIPÓTESIS

La emisión de carbonilos y alcoholes en el proceso de combustión de las mezclas oxigenadas en los motores de encendido provocado, tendrá un comportamiento incremental con el aumento del porcentaje volumétrico del alcohol en la mezcla. Con base en lo anterior, es posible establecer un sistema para cuantificar las emisiones no reguladas tales como: alcoholes y formaldehído en un motor CFR de relación de compresión variable.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Diseñar e implementar un sistema para la determinación de las emisiones no reguladas de formaldehído, y alcoholes sin quemar en el proceso de combustión de mezclas oxigenadas en un motor de encendido provocado, de relación de compresión variable tipo CFR mediante el uso de técnicas cromatográficas y espectrofotometría.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Cuantificar propiedades físicas y químicas de las mezclas oxigenadas como la densidad y el poder calorífico para la caracterización de los combustibles, mediante las metodologías descritas en las normas ASTM D1298-99 y ASTM D240-99.
- Diseñar un sistema para la obtención de una muestra representativa de gases de escape del motor CFR, adaptando sistemas encontrados en la literatura científica.
- Construir un sistema de extracción de gases que permita la obtención de una muestra representativa de los gases de escape objetos de estudio en condiciones controladas.
- Definir la metodología para el análisis de las emisiones de alcoholes sin quemar mediante la utilización del cromatógrafo de gases Bruker 450-GC.
- Definir la metodología de análisis de las emisiones de formaldehído mediante la técnica de espectrofotometría UV.
- Determinar experimentalmente la concentración de los alcoholes sin quemar mediante la utilización del cromatografía de gases.
- Cuantificar experimentalmente la concentración de la emisión de formaldehído, mediante la utilización de espectrofotometría.
- Establecer relaciones de correspondencia mediante la evaluación de las concentraciones de las emisiones con diferentes configuraciones de relaciones de compresión y porcentajes de alcohol en las mezclas analizadas.

1.5 JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de un sistema experimental para la determinación de emisiones no reguladas como los alcoholes sin quemar y formaldehído en un motor CFR de relación de compresión variable de encendido provocado, aportará mayor conocimiento al comportamiento de las emisiones contaminantes derivados del proceso de combustión, siendo una contribución positiva para el medio ambiente y la salud pública, pues la reducción de emisiones contaminantes es uno de los pilares en el desarrollo de nuevos combustibles que generen bajo impacto en la atmósfera.

1.6 PLANTEAMIENTO DE LA TESIS

A partir de la revisión bibliográfica realizada, se reconoce la importancia del control y reducción de las emisiones contaminantes provenientes de las fuentes móviles.

Sin embargo, en el desarrollo de nuevos combustibles, los alcoholes son una alternativa que ha sido estudiada en las recientes décadas, llevando al incremento continuo de su porcentaje volumétrico en las mezclas gasolina-alcohol objetos de estudio. Este incremento no sólo afecta el comportamiento de las emisiones reguladas ampliamente estudiadas (monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, material particulado e hidrocarburos totales), sino que mediante la oxidación parcial de los alcoholes se incrementan otros compuestos contaminantes que son considerados un riesgo para la salud pública como lo son los carbonilos y las cetonas. Por esta razón, es necesario el análisis y cuantificación de emisiones importantes como el formaldehído y alcoholes sin quemar y su relación con parámetros de combustión como diferentes relaciones de compresión, temperatura de admisión del aire a la entrada del motor y diferentes proporciones aire/combustible.

En este trabajo de investigación se realiza una ampliación del conocimiento para la mejor comprensión de las emisiones de alcoholes sin quemar y formaldehído mediante el diseño e implementación de un sistema experimental para la determinación de emisiones no reguladas mencionadas, usando un motor CFR de relación de compresión variable, de encendido provocado en conjunción con el uso de técnicas cromatográficas y espectrofotometría que permitan la comprensión de las relaciones de correspondencia entre los parámetros de combustión como la variación en relación de compresión y la cuantificación de la emisión en particular.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen los conceptos teóricos fundamentales para la realización de esta investigación. En primer lugar, se aborda el proceso de combustión en los motores de encendido provocado, particularmente la descripción del motor tipo CFR. Posteriormente, se exponen las características básicas de los alcoholes como combustibles. A continuación se realiza una revisión de los estándares de emisiones de fuentes móviles a nivel internacional y nacional; seguidamente se describe la importancia de los compuestos orgánicos volátiles en las emisiones, y se especifica en la formación de aldehídos y alcoholes sin quemar. Finalmente se describen las técnicas analíticas usadas para el análisis de emisiones de formaldehído y alcoholes.

2.1 MOTORES DE ENCENDIDO PROVOCADO

Los motores de encendido provocado en términos generales son máquinas térmicas reciprocantes que convierten la energía química disponible en un combustible, en energía térmica mediante la combustión y posteriormente en trabajo mecánico a través del proceso de expansión y compresión de un fluido de trabajo requiriendo de un aporte de energía externo para que inicie la combustión, que en el mayor de los casos es la chispa generada por los electrodos en una bujía [55].

Actualmente los motores de encendido provocado usados masivamente utilizan un ciclo de trabajo de cuatro tiempos el cual se ilustra en la Figura 2.1.

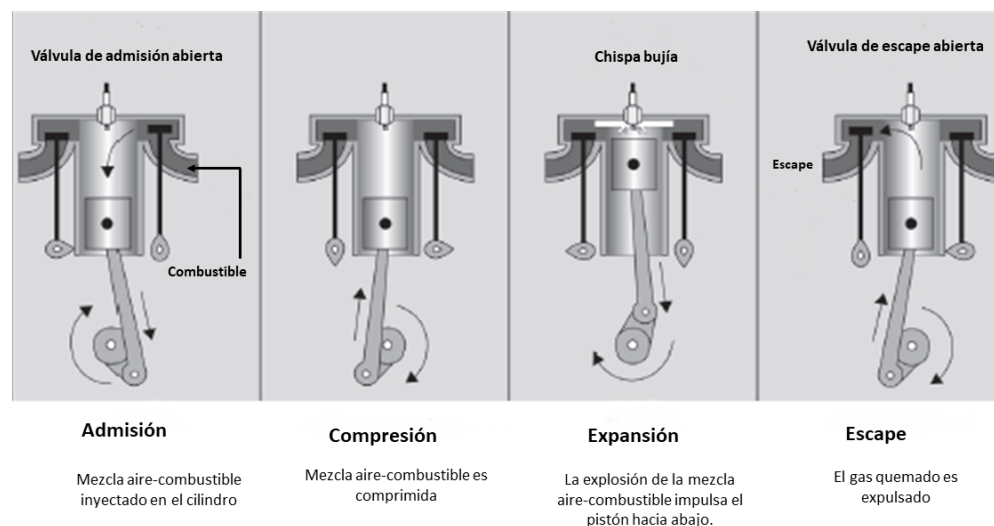


Figura 2.1: Ciclo de trabajo de un motor de encendido provocado de 4 tiempos. Adaptado de [8].

2.1.1 MOTOR TIPO CFR DE RELACIÓN DE COMPRESIÓN VARIABLE

El motor ASTM - Cooperative Fuel Research es un motor monocilíndrico de 4 tiempos de compresión variable de laboratorio, desarrollado por la compañía Waukesha Motor Company [56], ampliamente utilizado para el estudio y evaluación del rendimiento de los combustibles usados en motores de combustión interna

Dependiendo de su aplicación, las características de combustión de los combustibles pueden obtenerse mediante métodos estandarizados. En el caso de los combustibles usados en motores de encendido provocado, se evalúa su resistencia al knock [24] y el estudio de emisiones contaminantes [52]. Además con el uso del motor CFR y la aplicación de las normas ASTM D2699 y ASTM D2700 [57, 58] se puede determinar la calidad de dicho combustible mediante el cálculo del número octano.

2.2 BIOCOMBUSTIBLES

Los biocombustibles son obtenidos a partir de materia orgánica o a partir de los desechos generados en su transformación. Pueden ser sólidos (por ejemplo, biomasa sólida, carbón-vegetal), líquidos (bioalcoholes, biodiésel) o gaseosos (biogás y biohidrógeno) [59].

Los biocombustibles pueden obtenerse de una gran variedad de materias primas. Según la fuente de biomasa de donde se originan pueden clasificarse en:

- Biocombustibles de primera generación, derivados directamente de materiales vegetales comestibles y cultivos alimenticios como el trigo, la caña de azúcar y los cereales [60].

- Biocombustibles de segunda generación provenientes de material vegetal no apta para el consumo humano, tales como desechos lignocelulósicos derivados de actividades agrícolas, domésticas o industria [60].
- Finalmente los biocombustibles de tercera generación que se refiere a los combustibles derivados de las algas. Las algas y las microalgas, al igual que los cultivos terrestres, pueden producir energía directamente mediante la extracción de lípidos, o indirectamente como materia prima para procesos de fermentación [61].

Dentro de los biocombustibles se destacan los biocarburantes, los cuales pueden ser usados como combustibles alternativos en el funcionamiento de motores de combustión interna. Los más usados en las últimas décadas han sido el biodiésel y los alcoholes provenientes de fuentes renovables denominados bioalcoholes.

2.2.1 ALCOHOLES

Los alcoholes son compuestos químicos representados por $C_nH_{2n+2}O$ y se utilizan en diferentes industrias, como la alimenticia, la cosmética y se utilizan como combustibles puros o mezclados con combustibles fósiles para el funcionamiento de motores de combustión interna [62]. Aunque el alcohol y la gasolina son de diferentes clases químicas, sus estructuras son bastante similares.

La gasolina es un tipo de combustible que contiene muchos compuestos de hidrocarburos. Hidrocarburo es el nombre general de los compuestos químicos formados por átomos de carbono e hidrógeno. Por su parte, los alcoholes pueden denominarse HC, donde uno de los átomos de hidrógeno se sustituye por un grupo hidroxilo formado por un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno [63].

Actualmente los alcoholes más utilizados como aditivo en las mezclas de combustibles en motores de combustión interna son el metanol, etanol y butanol. En la

Tabla 2.1 se resumen las principales propiedades físicas:

Tabla 2.1: Propiedades físicas alcoholes [1]

Propiedad	Gasolina	Metanol	Etanol	Butanol
Fórmula química	$C_{5-10}H_{12-22}$	CH_3OH	C_2H_5OH	C_4H_9OH
Poder calorífico inferior [kJ/kg]	44,300	20,100	26,800	32,010
Calor latente de vaporización [kg/kJ]	349	1100	900-920	758
RON (Research octane number)	90-100	108.7	109	96
Punto de ebullición (°C)	27-225	64.5	78.4	117.7
Relación (A/F) estequiométrica	14.6	6.46	8.97	11.19
Proporción C/H [%]	0.444	0.25	0.33	0.4

2.2.1.1 METANOL

La fórmula química del metanol es CH_3OH , es considerado un biocombustible y en su forma líquida puede ser usado en motores de combustión interna. Los métodos principales para la obtención de metanol son:

- Conversión termoquímica: Incluye los procesos de pirólisis, que se emplean principalmente para producir carbón vegetal a partir de la madera, obteniendo como subproducto el metanol. El proceso moderno sigue una ruta termoquímica en la que la biomasa se convierte en bio-aceite, gases y carbón vegetal mediante tratamiento térmicos en ausencia de oxígeno [64]. Dentro de los estudios realizados se resalta el metanol obtenido a partir de la cáscara de nuez [65].

Por otra parte, se destaca el proceso de gasificación que transforma los materiales carbonosos de la biomasa en *syngas* (hidrógeno y monóxido de carbono) que luego se convierte en metanol [64].

- Procesos de Biosíntesis de metanol: Algunos estudios han utilizado bacterias metanotróficas *Methylosinus trichosporium* IMV 3011 como biocatalizador para la producción de metanol a partir de gases efecto invernadero (metano y dióxido de carbono) [66] y *Methylosinus trichosporium* OB3b para producir

metanol mediante la oxidación de metano a metanol con una alta concentración de Cu_2^{+2} [67].

Los problemas que puede tener el uso de metanol en motores de combustión interna están relacionados con los vehículos antiguos, principalmente con la corrosión en los conductos de combustible, la hinchazón y el agrietamiento de las piezas de goma o plástico en el conducto de combustible y el arranque en frío del motor [68].

2.2.1.2 ETANOL

El etanol producido a partir de biomasa puede ser completamente biodegradable y renovable. La industria del bioetanol a gran escala utiliza principalmente el jugo de la caña de azúcar o de la remolacha, el maíz o el trigo como fuentes de biomasa. El etanol también se produce comercialmente en el sector de la pulpa y el papel como subproducto. Se espera que la biomasa lignocelulósica suministre una proporción importante de materias primas para la producción de bioetanol a medio y largo plazo, debido a su bajo coste y alta disponibilidad [63].

El etanol se produce principalmente a través de tres procesos [69]:

- Proceso biológico: Fermentación de materias primas azucaradas, amiláceas y lignocelulósicas.
- Proceso químico: Hidratación directa del etileno.
- Proceso termoquímico: Conversión catalítica a alta temperatura del gas de síntesis producido a partir de la biomasa lignocelulósica en una mezcla de alcoholes mediante la síntesis de alcoholes mixtos.

La producción de combustible de etanol de segunda generación, en la que el *syn-gas* obtenido de la gasificación puede convertirse catalíticamente en una mezcla de

alcoholes que contienen etanol mediante un proceso de flujo continuo con un rendimiento relativamente alto, se ha considerado un método ventajoso en algunas partes del mundo porque puede obtenerse a partir de una amplia gama de biomasa y residuos, como los excedentes forestales o agrícolas y los residuos domésticos [69].

Con respecto al etanol como combustible en motores de encendido provocado; las mezcla de gasolina-95 % etanol-5 % y la mezcla de gasolina-90 % etanol-10 % (E10) están en el mercado mundial y son generalmente compatibles con los motores de gasolina existentes.

2.3 EMISIONES CONTAMINANTES EN MOTORES DE ENCENDIDO PROVOCADO

El aumento de la población automovilística ha hecho que las emisiones de los vehículos se conviertan en una fuente importante de contaminación atmosférica urbana; el endurecimiento de los estándares es un método eficaz para regular las emisiones de los vehículos y mejorar la calidad del aire. Se ha probado que los automóviles livianos son los que más contribuyen a las emisiones de HC y CO, ya que constituyen una gran proporción del parque automotor urbano [11]. Por lo que la identificación de las principales emisiones provenientes de motores es importante para determinar no sólo su impacto medioambiental sino también en la salud pública. A continuación, se resumen las principales emisiones y sus efectos.

2.3.1 ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Los óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) se forman por la oxidación del nitrógeno del aire en el proceso de combustión, un parámetro importante para su formación es la temperatura de combustión, pues el incremento de la temperatura en el proceso

aumenta las emisiones de óxido de nitrógeno. Es importante mencionar que los óxidos de nitrógeno (NO_x) son contaminantes regulados que se determinan conjuntamente, como la suma de los contenidos de NO y NO_2 , y no como un componente individual [26].

2.3.2 MONÓXIDO DE CARBONO

El principal mecanismo de formación de CO es a partir de la oxidación de un hidrocarburo y está estrechamente relacionado al dosado en el proceso de combustión. En motores de gasolina, la formación de esta emisión se debe principalmente a la disociación de las moléculas de dióxido de carbono a altas temperaturas $T > 2000K$. El monóxido de carbono es un gas incoloro e inodoro que puede ser letal en bajas dosis debido a que reduce la capacidad de la sangre para transportar oxígeno [70].

2.3.3 HIDROCARBUROS TOTALES

Desde un punto de vista estrictamente químico, los hidrocarburos están formados únicamente por los elementos carbono e hidrógeno. Cuando se utiliza gasolina como combustible en un motor Otto, los hidrocarburos del combustible no quemados (HC) en los gases de escape consisten principalmente en gasolina no quemada, que a su vez está formada en gran medida por hidrocarburos. Sin embargo, cuando se utilizan mezclas de gasolina y etanol como combustible, los componentes del combustible no quemado incluyen tanto la gasolina no quemada como el etanol no quemado. Por lo tanto, las emisiones de HC que se miden en los gases de escape consisten tanto en hidrocarburos como en etanol (alcohol). Esto significa que las emisiones de HC reportadas de los vehículos alimentados con mezclas de alcohol y gasolina están sobrestimadas, debido a la contribución del contenido de alcohol en los gases de escape emitidos por el vehículo, y cuanto mayor sea el contenido de

alcohol presente en los gases de escape, mayor será el error en las emisiones de HC [27].

2.3.3.1 FUENTES DE COMBUSTIBLE NO QUEMADO EN LA CÁMARA DE COMBUSTIÓN

Las fuentes principales de combustibles no quemado en la cámara de combustión son (Figura 2.2):

- Extinción de la llama en el núcleo de la cámara antes de que se complete la combustión, al no quemarse toda la mezcla de combustible y aire en la cámara, debido a factores como exceso de turbulencia, variaciones en la relación aire/combustible.

Otra causa importante de este fenómeno son las zonas frías que se forman cerca a las paredes de la cámara causados por el enfriamiento de los gases en la etapa de expansión, donde la llama se apaga debido a la baja temperatura y la mezcla aire-combustible no se alcanza a quemar [71].

- Ranuras y hendiduras de la cámara de combustión: Las ranuras de la cámara de combustión son generalmente responsables de la mayor parte de los hidrocarburos no quemados producidos por un motor de encendido por chispa. En particular, la hendidura que se forma entre el pistón, la camisa del cilindro y el anillo superior del pistón ha demostrado desempeñar un papel importante en la producción de hidrocarburos [72].
- Depósitos en las paredes de la cámara de combustión: Las partículas de gas, incluidas las de vapor de combustible, son absorbidas por los depósitos de las paredes de la cámara de combustión. Posteriormente, cuando la válvula de escape se abre y la presión del cilindro se reduce, la capacidad de absorción del material de los depósitos disminuye y las partículas dentro de las cuales se

encuentran algunos hidrocarburos son expulsadas durante la carrera de escape [71].

- Absorción de las moléculas de combustible por la capa de aceite lubricante localizada entre el cilindro y el pistón en movimiento. Cuando la presión se reduce posteriormente durante la expansión y la purga, la capacidad de absorción del aceite se reduce y las partículas de combustible se desorben de nuevo en el cilindro. Parte de este combustible termina en el escape [9].

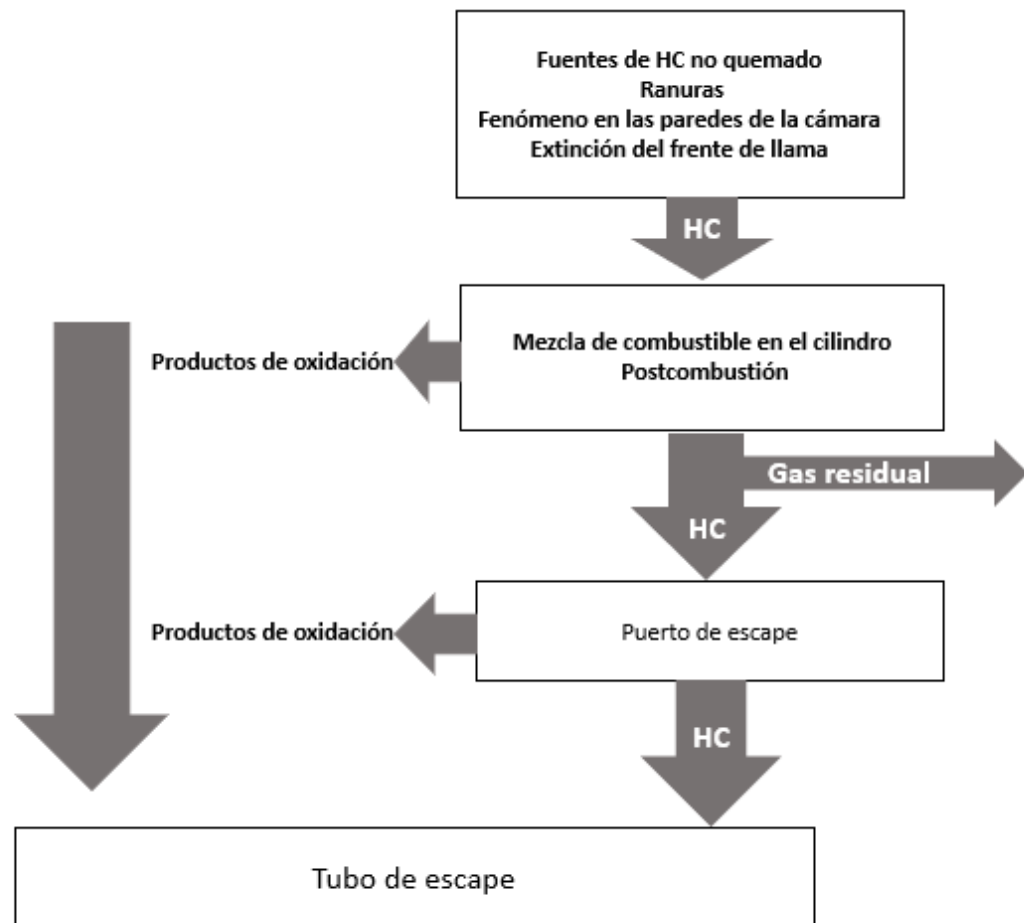


Figura 2.2: Esquema de los mecanismos de formación y oxidación completa de HC en motores de combustión interna dentro del cilindro y sistema de escape. Adaptado de [9]

2.3.4 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Históricamente, los compuestos orgánicos en la troposfera han sido medidos como hidrocarburos no metánicos NMHC. El metano se oxida con relativa lentitud en la troposfera y, por tanto, a corto plazo, por ejemplo, en horas, no contribuye de forma significativa a la formación de ozono. En consecuencia, en lo que respecta a la formación de smog en zonas urbanas y regionales el metano ha sido excluido de la consideración y los controles se han centrado en el conjunto de sustancias orgánicas más grandes. Sin embargo, con el reconocimiento de que una variedad de orgánicos, por ejemplo, los aldehídos y no sólo los hidrocarburos, son importantes en la troposfera, se han utilizado terminologías alternativas para describir los orgánicos distintos del metano. Entre ellas se encuentra el término más utilizado COV compuestos orgánicos volátiles, así como CONM compuestos orgánicos no metánicos [73].

El interés particular por los combustibles oxigenados se enfoca en la emisión de los compuestos carbonílicos oxigenados, de los cuales se destacan los siguientes grupos:

- Alcoholes, fenoles y derivados: R-OH (grupo hidroxilo)
- Aldehídos y cetonas: R-CO-R (grupo carbonilo)
- Ácidos carboxílicos y derivados: R-COOH (grupo carboxilo)

Las emisiones de estos compuestos se forman en etapas intermedias dentro del proceso de combustión y su importancia radica en los impactos negativos que pueden tener en la salud pública y en el medio ambiente como su potencial de formación de ozono en las capas medias de la atmósfera conocido como smog fotoquímico [70].

2.3.4.1 ALCOHOLES

Cuando los alcoholes se utilizan como componentes de mezcla en el combustible, los alcoholes no quemados del combustible se emiten en el escape en diversas cantidades. Estos alcoholes no quemados deben medirse, ya que existe el riesgo de una medición errónea en la cantidad de emisiones de hidrocarburos no quemados, lo que llevaría a que la cuantificación de las emisiones de HC de los combustibles de gasolina mezclados con alcohol fuera mayor de lo que realmente es [27].

2.3.4.2 ALDEHÍDOS

Los aldehídos (formaldehído y acetaldehído) son productos formados en la fase intermedia de la reacción de combustión de la mezcla de combustible y aire. Sin embargo, los aldehídos son consumidos inmediatamente por el frente de llama debido a la alta temperatura en esta región dentro de la cámara de combustión. Los aldehídos que se encuentran en los gases de escape son compuestos procedentes de la oxidación posterior a la combustión del combustible no quemado en la cámara, que se forman principalmente a través de las aberturas existentes entre los segmentos del pistón-cilindro y el proceso de absorción/desorción del combustible en la película de aceite lubricante [9, 28].

El número de átomos de carbono e hidrógeno en los hidrocarburos y alcoholes es crucial para la formación de aldehídos. Las cadenas que tienen más átomos de carbono forman aldehídos con cadenas más largas. El proceso de oxidación posterior a la llama del metanol o del etanol no quemado es el principal formador de formaldehído o acetaldehído, respectivamente [9].

La importancia del estudio de las emisiones de acetaldehído y formaldehído radica en su impacto en la salud pública; el Departamento de Servicios Humanos y de Salud de los Estados Unidos clasificó el formaldehído como carcinógeno humano

y el acetaldehído como probable carcinógeno [28].

2.4 ESTÁNDARES PARA LA REGULACIÓN DE EMISIONES EN VEHÍCULOS LIVIANOS

Después de que el Congreso estadounidense promulgara la Ley de Aire Limpio en los años 70, los países de todo el mundo empezaron a aplicar medidas de control a las emisiones de los vehículos. Con el tiempo, se formularon dos grandes normas de emisiones, a saber, las de EE.UU y la de la Unión Europea, que otros países han adoptado en cierta medida. Estados Unidos fue el primer país en adoptar una norma de este tipo y es el país más restrictivo en cuanto a las emisiones de los vehículos. Los ciclos de conducción son principalmente condiciones transitorias, y los métodos de ensayo son complejos; por lo que se requieren equipos cada vez más precisos [2].

Para entender el contexto de la normativa mexicana que regula las emisiones de los carros livianos, se describen los aspectos más importantes de los estándares internacionales vigentes más importantes.

2.4.1 ESTADOS UNIDOS

En 1991, el gobierno federal de EE. UU. emitió las normas de nivel 1 (Tier 1), que introdujo progresivamente de 1994 a 1997. El nivel 2 (Tier 2) se aplicó de forma similar de 2004 a 2009. Después de las normas de nivel 1 y 2, el nivel 3 se estableció como norma final en 2014, con un calendario de aplicación progresiva entre 2017 y 2025. Las normas nivel 1 (Tier 1) son aplicables a todos los vehículos ligeros nuevos cuyo peso bruto nominal (GVWR) sea inferior a 3,855.5 kg. El nivel 2 (Tabla 2.2) amplió la gama aplicable de normas de emisiones de vehículos ligeros a los vehículos de pasajeros medianos con un peso bruto total de entre 3,855.5 y 4,535.9 kg. El nivel

3 amplió la aplicabilidad de la norma de emisiones a los vehículos pesados con un peso bruto total de hasta 6,350.3 kg [2].

Tabla 2.2: Norma de emisiones Tier 2 para vehículos ligeros (mg/milla) [2]

Vida útil (10 años/120000 millas)					
	NMOG	CO	NO _x	PM	HCHO
Niveles Temporales					
11	280	7,300	900	120	32
10	156	4,200	600	80	18
9	90	4,200	300	60	18
Niveles permanentes					
8	125	4,200	200	20	18
7	90	4,200	150	20	18
6	90	4,200	100	10	18
5	90	4,200	70	10	18
4	-	2,100	40	10	11
3	-	2,100	30	10	11
2	-	2,100	20	10	4
1	-	2,100	0	0	0

El nivel 3 se introdujo gradualmente a partir de 2017 (Tabla 2.3), cuyo ciclo de certificación fue FTP-75, US06/SC03, etc. El límite medio de gases orgánicos no metánicos (NMOG) + NO_x de la flota disminuyó linealmente durante 2017-2025, mientras que el límite de PM no cambió [2].

Tabla 2.3: Estándares de emisiones Tier 3 para vehículos livianos (mg/milla) [2]

Limites de las emisiones				
	NMOG+NO _x	CO	HCHO	PM
Nivel 160	160	4,200	4	3
Nivel 125	125	2,100	4	3
Nivel 70	70	1,700	4	3
Nivel 50	50	1,700	4	3
Nivel 30	30	1,000	4	3
Nivel 20	20	1,000	4	3
Nivel 0	0	0	0	0

2.4.2 UNIÓN EUROPEA

Para hacer frente a la contaminación ambiental causada por un aumento del parque automovilístico, Europa promulgó el reglamento ECE15 en 1970, que desde entonces se revisa cada 3-4 años. La norma Euro 1, que se aplicó en 1992, redujo considerablemente los límites de emisiones y revisó las especificaciones experimentales al ciclo de pruebas ECE15 (urbano) + EUDC (suburbano) [2].

Actualmente, el estándar Euro 6 (Tabla 2.4), entro en vigencia desde el 2014. Para los vehículos de gasolina sólo aumentó el límite de número de nanopartículas (PN) para los vehículos de inyección directa de gasolina (GDI); los demás límites de emisiones contaminantes no se han modificado [3].

Tabla 2.4: Estándares Euro 5-6 emisiones [3]

EURO 5-6 Límites de emisiones-Motores de encendido provocado			
Emisión	Unidades	Euro 5b/b+	Euro 6b,6c,6d
THC		100	100
NMHC		68	68
NOx	mg/km	60	60
CO		1,000	1,000
PM		4.5	4.5
PN	nb/km	-	6×10^{11}

2.4.3 CHINA

Desde que se introdujo por primera vez en China continental en 1983, las normas nacionales de emisiones de vehículos; se han desarrollado en 5 etapas [2].

Actualmente, para garantizar la integridad de sus normas sobre emisiones, los estándares China 6 adoptan el sistema de normas de la Unión Europea pero con límites más estrictos sobre las emisiones de los vehículos (Tabla 2.5). Al igual que

Euro 6, China 6 propone dos límites de emisiones (China 6a y China 6b) en función del ciclo de pruebas de vehículos ligeros (WLTC) y propone los mismos límites para los vehículos de encendido por chispa y por compresión siguiendo el principio de neutralidad del combustible establecido en las normas de Estados Unidos [2].

Tabla 2.5: Estándares de emisiones China 6

Versión del estándar	Categoría del vehículo	Masa de prueba (kg)	Límites de emisión (mg/km)						PN (#/km)	
			CO	THC	NMHC	NOx	N ₂ O	PM		
China 6a	Cat 1 -	Todos	700	100	68	60	20	4.5	6x10 ¹¹	
	Cat 2	I	MP ≤ 1305	700	100	68	60	20	4.5	6x10 ¹¹
		II	1,305 ≤ MP ≤ 1,760	880	130	90	75	25	4.5	6x10 ¹¹
	III	1,760 ≤ MP	1,000	160	108	82	30	4.5	6x10 ¹¹	
China 6b	Cat 1 -	Todos	500	50	35	35	20	3.0	6x10 ¹¹	
	Cat 2	I	MP ≤ 1305	500	50	35	60	20	3.0	6x10 ¹¹
		II	1,305 ≤ MP ≤ 1,760	630	65	45	45	25	3.0	6x10 ¹¹
	III	1,760 ≤ MP	740	80	55	50	30	3.0	6x10 ¹¹	

2.4.4 ESTÁNDARES NACIONALES DE EMISIONES VEHÍCULOS

LIVIANOS DE MOTOR DE ENCENDIDO PROVOCADO

En el contexto nacional, existen dos normas principales donde se establecen los límites máximos de emisiones contaminantes para automóviles que funcionan con gasolina.

Para los vehículos que ya se encuentran en circulación se expide la norma NOM-041-SEMARNAT-2015, que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, oxígeno y óxido de nitrógeno. Establece, también, aspectos y características aplicables a los programas de verificación vehicular, que puede ser realizada a través de dos métodos: el método estático y el método dinámico [74, 4].

En la Tabla 2.6 se muestran los límites máximos permisibles en emisiones según el método de verificación dinámico.

Tabla 2.7: Límites máximos permisibles de emisiones para vehículos de encendido provocado 80 mil km [5]

Estándar	Clase	CO (g/km)	HCNM (g/km)	NOx (g/km)	HCev (g/prueba)
		Gasolina, Gas L.P. y Gas Natural	Gasolina, Gas L.P. y Gas Natural	Gasolina, Gas L.P. y Gas Natural	Gasolina, Gas L.P. y Gas Natural
A	VP	2.11	0.156	0.25	2.0
	CL1 y VU				
	CL2 y VU	2.74	0.200	0.44	
	CL3 y VU0.62				
CL4 y VU	3.11	0.240	0.68		
B	VP	2.11	0.099	0.249	2.0
	CL1 y VU				
	CL2 y VU	2.74	0.121		
	CL3 y VU0.62				
CL4 y VU					
C	VP	2.11	0.047	0.068	2.0
	CL1 y VU				
	CL2 y VU		0.240	0.124	
	CL3 y VU0.62				
CL4 y VU					

Tabla 2.6: Límites Máximos Permisibles de Emisión del Método Dinámico [4]

Año-modelo vehicular	HC (ppm)	CO (%vol)	O2 (%vol)	NOx (ppm)	CO+CO2 (%vol)	Factor Lambda max.
1990 y anteriores	350	2.5	2.0	2,500	13 16.5	1.05
1991 y posteriores	100	1.0	2.0	1,500	13 16.5	1.05

Adicionalmente la norma NOM- 042-SEMARNAT-2003 establece los límites máximos permisibles para los vehículos nuevos cuyo peso bruto no exceda los 3,857 kg. Además, trata de las emisiones de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible de dichos vehículos. Esta NOM aplica tanto a los vehículos nuevos fabricados en México, como a los fabricados en otros países que se importen definitivamente en el territorio nacional [5].

En la Tabla 2.7, a manera de ejemplo se muestran los límites máximos permitidos para vehículos ligeros que usan motores de encendido provocado con estándar de durabilidad de 80 mil kilómetros.

2.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CUANTIFICACIÓN DE EMISIONES EN UN MOTOR MEP.

2.5.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE CROMATOGRAFÍA

Una de las técnicas analíticas más utilizadas en los procesos de separación de compuestos de mezclas más complejas es la cromatografía. Un proceso cromatográfico involucra una fase móvil y una fase estacionaria. La muestra de interés es transportada a través de la fase estacionaria por el flujo de la fase móvil. Las separaciones se basan en las interacciones entre la fase móvil, la fase estacionaria y la muestra [6].

La clasificación de los métodos cromatográficos se basa en los tipos de fases móviles y estacionarias y los tipos de equilibrios que intervienen en la transferencia de solutos entre las fases. La Tabla 2.8 enumera las dos categorías generales de cromatografía: la cromatografía líquida y la cromatografía de gases. Como se muestra en la columna 2 de la tabla, varios métodos cromatográficos específicos entran en las dos categorías generales. Cabe señalar que se emplean diversos procedimientos para fijar una fase líquida estacionaria. Lo ideal es que el sólido no intervenga directamente en la separación, sirviendo sólo de soporte para el líquido. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la naturaleza del sólido influye en la separación [6].

Tabla 2.8: Clasificación de los métodos cromatográficos [6]

Clasificación general	Método específico	Fase estacionaria	Tipo de equilibrio
Cromatografía de gases (GC)	Gas-Líquido (GLC)	Líquido adsorbido a una superficie sólida	Partición entre gas y líquido
	Gas-Sólido (GSC)	Sólida	Adsorción
Cromatografía de líquidos (LC)	Líquido-Líquido	Líquido adsorbido sobre un sólido	Distribución líquidos inmiscibles
	Afinidad	Líquido específico adherido a una superficie sólida	Distribución entre el líquido de la superficie y el líquido móvil
	Líquido-Sólido	Sólida	Adsorción
	Intercambio Iónico	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
	Tamaño	Líquido en los intersticios de un polímero sólido	Distribución

2.5.1.1 ANÁLISIS CUALITATIVO

El análisis cualitativo por cromatografía, implica la comparación de los tiempos de retención ajustados de una muestra desconocida con los tiempos de retención de un estándar conocido. La técnica por sí sola no puede confirmar la presencia de una molécula concreta sin disponer de un material de referencia [75].

Este análisis cualitativo puede tener diversos enfoques. Puede centrarse en el reconocimiento de analitos seleccionados en la muestra, lo que se denomina análisis dirigido. También puede ser la identificación de todos los componentes de una muestra en un enfoque no dirigido. Otra alternativa puede ser el comparar los patrones de pico de diferentes muestras sin conocer la identidad de cada señal individual. Es así como, se pueden realizar diversos análisis desde un enfoque cualitativo solo para el reconocimiento de uno o más analitos, sin entrar a la cuantificación de la muestra en la mezcla de interés [76].

2.5.1.2 ANÁLISIS CUANTITATIVO

En el análisis cromatográfico, la señal del detector aumenta, en la mayoría de los casos de forma lineal, con la concentración o la masa del analito [76, 75]. Esta correlación constituye la base del análisis cuantitativo, es decir que el tamaño del pico es proporcional a la cantidad de analito presente en la muestra analizada. El tamaño del pico se puede calcular de diferentes formas. La primera técnica es la medición directa de la altura del pico. Una segunda alternativa es el cálculo del área de los picos. Aplicadas correctamente ambas técnicas pueden ser usadas con resultados satisfactorios [75, 6].

Las principales variables que deben ser controladas para realizar un análisis cuantitativo, son la temperatura de la columna, el caudal del eluyente y la velocidad de inyección de la muestra. El efecto de la velocidad de inyección de la muestra es

crítico para los primeros picos de un cromatograma. Los errores relativos del 5 al 10 % debidos a esta causa son comunes en la inyección manual [6].

Las áreas de los picos son independientes de los efectos de ensanchamiento debidos a las variables mencionadas en el párrafo anterior. Por consiguiente, las áreas son un parámetro analítico más satisfactorio que las alturas de los picos [6].

Después del cálculo del tamaño del pico del analito, se debe convertir el tamaño del pico en alguna medida de la cantidad del analito de interés [75]. Para ello, comúnmente se prepara una serie de soluciones que se aproxima a la composición de la incógnita (estándares) [6]. A continuación, se obtienen los cromatogramas de los estándares y se trazan las alturas o áreas de los picos en función de la concentración. Una gráfica de los datos debe producir una línea recta que pase por el origen; las determinaciones se basan en esta curva de calibración [76, 6].

Para una mayor precisión en el análisis cuantitativo se utilizan estándares internos, ya que se evitan las incertidumbres introducidas por la inyección de la muestra [6]. En este procedimiento, se utiliza un patrón interno (componente exógeno a la muestra) que se añade en concentraciones conocidas a los estándares y a la muestra [76]. Posteriormente, la relación obtenida entre las áreas de los picos del analito y del patrón interno (o alturas) sirve como variable analítica [6].

2.5.2 CROMATOGRAFÍA DE GASES

Los principios fundamentales de funcionamiento expuestos en el numeral 5.2.1 son aplicables a esta técnica. En la Figura 2.3 se muestran sus componentes principales:

El proceso empieza con el gas portador el cual debe ser químicamente inerte, los gases más utilizados son el helio, el nitrógeno y el hidrógeno, su elección depende principalmente del tipo de detector a utilizar.

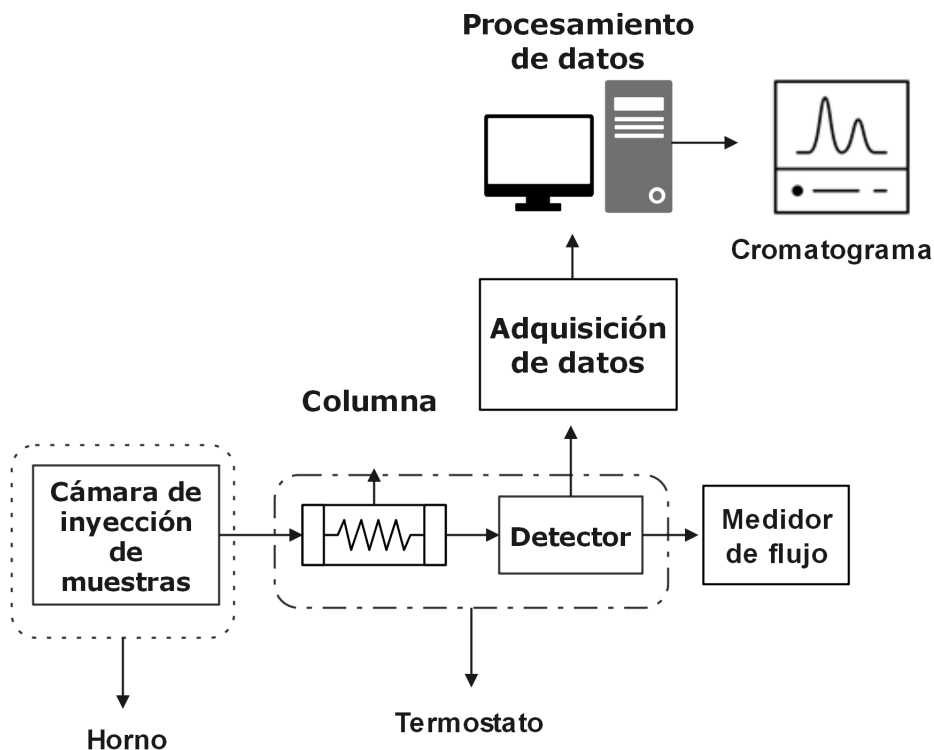


Figura 2.3: Diagrama esquemático cromatografía de gases. Adaptado de [6]

Posteriormente, la muestra que usualmente es una mezcla líquida o gaseosa se introduce directamente en la corriente del gas portador a través de una jeringa, o alternativamente la muestra puede introducirse en una cámara temporalmente aislada del sistema por una válvula. La separación de los componentes de la muestra se realiza en la columna [6].

Para las columnas analíticas ordinarias, el tamaño de la muestra oscila entre algunas décimas de microlitro hasta 20 μL . Las columnas capilares requieren tamaños de muestra mucho más pequeños (10^{-3} μL); aquí se emplea un sistema de división de la muestra para tomar sólo una pequeña fracción de la muestra inyectada en la parte superior de la columna, y el resto se descarta. Las muestras se introducen a través de una válvula de muestreo [9]

Una medida precisa en el uso del cromatógrafo es importante; por tal motivo, la temperatura de la columna debe ser controlada, la cual se ubica en un horno de

calentamiento. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido. En términos generales, una temperatura igual o ligeramente superior al punto de ebullición medio de una muestra da lugar a un tiempo de elución razonable (de 2 a 30 minutos) [6]. Finalmente, la parte eluida pasa por un detector, y cambia alguna de sus propiedades y este cambio se detecta y se transforma en una variable eléctrica. Así, la señal brinda información básica de la sustancia capaz de cambiar esta propiedad del detector.

La señal del detector debe representar el perfil de elución lo más fielmente posible ya que la señal se procesa posteriormente para proporcionar la información cualitativa y cuantitativa deseada sobre los analitos y, por tanto, sobre la composición de la muestra.

2.5.3 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

En la mayoría de métodos espectrofotométricos, la radiación electromagnética que proporciona el instrumento es absorbida por el analito, y se mide la cantidad de absorción (transmitancia). La potencia (la energía, en forma de radiación electromagnética, transferida a través de una unidad de superficie por unidad de tiempo) de la radiación incidente disminuye a medida que pasa a través de la muestra. La cantidad de disminución de la potencia de radiación es proporcional a la concentración del analito. En otras palabras, la cantidad de radiación absorbida aumenta con la concentración del analito y con la distancia que la radiación debe recorrer a través del analito [77].

2.5.3.1 ANÁLISIS CUANTITATIVO

A medida que la radiación se absorbe en la muestra, la potencia del haz radiativo que llega al detector de fotones disminuye. Midiendo la disminución de la

potencia a través de una célula de longitud de trayectoria fija que contiene la muestra, es posible determinar su concentración. Dado que diferentes sustancias absorben a diferentes longitudes de onda, los instrumentos deben ser capaces de controlar la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente. En la mayoría de los instrumentos, esto se consigue con un monocromador. En otros instrumentos, se hace mediante el uso de filtros radiativos o mediante uso de fuentes que emiten radiación dentro de una banda estrecha de longitud de onda [77].

2.5.3.2 ANÁLISIS CUALITATIVO

La longitud de onda a la que las sustancias absorben radiación depende de su composición química, la espectrofotometría también puede utilizarse para el análisis cualitativo [78]. El analito se coloca en la célula, y la longitud de onda de la radiación incidente se explora a través de una región espectral mientras se mide la transmisión (o absorción). El gráfico resultante de radiación transmitida o la absorbancia como una función sin instrucción de la longitud de onda o de la energía de la radiación incidente se denomina transmitancia o absorción. La(s) longitud(es) de onda en la(s) que se observa(n) el(los) pico(s) (máxima absorbancia) se utilizan para identificar los componentes del analito [77].

2.5.3.3 INSTRUMENTACIÓN PRINCIPAL DE UN ESPECTROFOTÓMETRO

Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética [79]. La Figura 2.4 muestra un esquema general de los componentes principales de un espectrofotómetro y su descripción a continuación;

- Fuente estable de energía radiante: Debe proporcionar una intensidad constante en todas las longitudes de onda, con un bajo nivel de ruido y una estabilidad

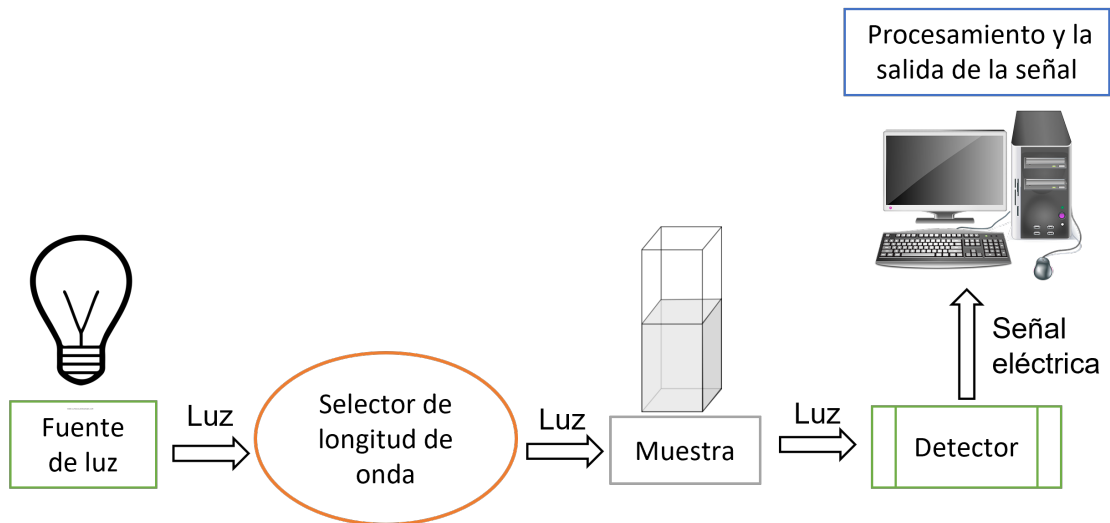


Figura 2.4: Diagrama esquemático de los componentes de un espectrofotómetro

a largo plazo.

- Un selector de longitud de onda que aísla una región limitada del espectro para su medición: Los dispositivos de dispersión hacen que las diferentes longitudes de onda de la luz se dispersen en diferentes ángulos. Cuando se combinan con una salida adecuada, estos dispositivos pueden utilizarse para seleccionar una longitud de onda de luz concreta de una fuente continua. Dos tipos de dispositivos de dispersión, los prismas y las rejillas holográficas, se utilizan comúnmente en los espectrofotómetros UV-visible [79].
- Zona de muestreo: Representada usualmente por recipientes rectangulares de plástico, vidrio o cuarzo. Suelen estar diseñados para que el haz de luz recorra una distancia de 1 cm a través del contenido. La celda de la muestra contiene una solución de la sustancia que se está analizando, normalmente muy diluida (0,01 M) [77].
- Uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación: Un detector convierte una señal luminosa en una señal eléctrica. Lo ideal es que ofrezca una respuesta lineal en un amplio rango con bajo ruido y alta sensibilidad. Los espectrofotómetros contienen normalmente un detector de tubo fotomultiplicador o un detector de fotodiodo [79].

- Una unidad de procesamiento y lectura de la señal.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología utilizada para el desarrollo de esta investigación y obtención de los objetivos expuestos. En primer lugar, se describe un panorama general de la metodología que permite cumplir el objetivo general del proyecto, posteriormente se detallan las etapas que componen el procedimiento utilizado para el cumplimiento de los objetivos específicos.

3.1 METODOLOGÍA GENERAL

La metodología de la presente investigación se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 3.1. Asimismo, las relaciones entre cada etapa del procedimiento que se desarrolla para la obtención del objetivo general.

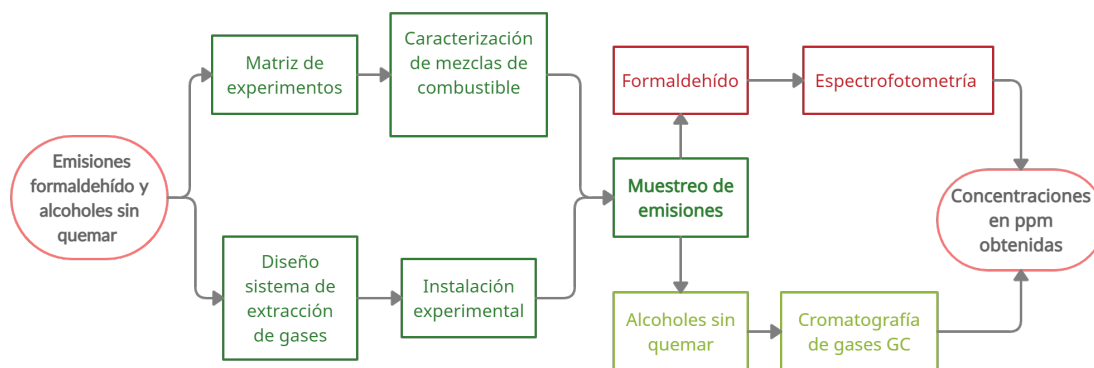


Figura 3.1: Diagrama de flujo de la metodología aplicada en la investigación.

En primer lugar, se realiza la selección de las mezclas de combustible a evaluar y su caracterización, posteriormente se describe la instalación del motor CFR y se diseña e implementa el sistema de extracción de las emisiones de interés; formaldehído y alcoholes sin quemar. Luego, se valida el funcionamiento del sistema de extracción para seguir con el muestreo de las emisiones de interés. Para los alcoholes se utiliza como sistema de captura dos impingers en serie con agua desionizada, donde la emisión es burbujeada y atrapada en los recipientes, posteriormente se trasladan y son almacenadas para su análisis por cromatografía de gases.

Para las emisiones de formaldehído, éste es capturado en impingers con solución de bisulfito de sodio que reacciona con ácido cromotrópico para ser finalmente cuantificado mediante el uso de espectrofotometría UV.

Una vez obtenidas y procesadas las concentraciones de cada emisión se realizan análisis estadísticos de desviación estándar y cálculo del error obtenido para analizar las relaciones de correspondencia con los diferentes parámetros de combustión

seleccionados.

Finalmente, se analizan los resultados obtenidos y se obtienen las conclusiones y validación de la hipótesis de la investigación.

3.2 MATRIZ DE EXPERIMENTOS

El diseño de la matriz de experimentos se hizo con base en la variación de tres parámetros experimentales que influyen en el comportamiento de las emisiones de interés. En primer lugar, la relación de compresión del motor (RC), el tipo de alcohol en la mezcla y su concentración volumétrica. En la Tabla 3.1 se muestran los valores asignados a cada variable experimental.

Tabla 3.1: Matriz experimental

Relación de compresión (RC)	Tipo de Alcohol	Proporción % vol
7.36	Metanol	0
7.85	Etanol	10
8.45		30
		50

En las pruebas experimentales se emplearon un total de 7 mezclas de gasolina-alcohol (M10, M30, M50, E10, E30 y E50) además de la gasolina de referencia (G100). Adicionalmente, para garantizar la repetitibilidad de los estudios se realizan 3 repeticiones de cada medición. Las proporciones de alcoholes empleadas fueron escogidas de la literatura reciente [29, 48, 28], seleccionando los porcentajes acorde a una escala donde se consideró hasta un 50 % de proporción volumétrica de alcohol y evaluar así la influencia de este aumento en las emisiones de interés.

Para analizar el efecto del parámetro de temperatura de admisión del aire sobre las mediciones de las emisiones no reguladas en el escape se realizó un análisis de variabilidad para las temperaturas de admisión de 38°C y 68°C, donde se calcularon

las emisiones de interés utilizando como combustible el etanol puro y una relación de compresión de 11. Dicha configuración se establece para analizar el comportamiento de la instalación experimental con los parámetros máximos que pueden tomar las variables de interés que en este caso son la relación de compresión y la propia composición del combustible.

Tabla 3.2: Análisis de variabilidad de la concentración de etanol sin quemar, a temperaturas de admisión del aire de 38°C y 68°C.

Muestra	T admisión del aire (°C)	Concentración etanol sin quemar a condiciones estándar(ppm)	Variación porcentual (%)
E100R11T38	38	230.71	7.03
E100R11T68	68	214.48	

Tabla 3.3: Análisis de variabilidad de la concentración de emisión de formaldehído, a temperaturas de admisión del aire de 38°C y 68°C.

Muestra	T admisión del aire (°C)	Concentración formaldehído a condiciones estándar(ppm)	Variación porcentual (%)
E100R11T38	38	15.57	6.96
E100R11T68	68	14.49	

La Tabla 3.2 y Tabla 3.3 muestran los porcentajes de variabilidad de las mediciones realizadas, este parámetro es menor al 10% por lo cual no se considera necesaria la evaluación de 2 temperaturas de admisión diferentes y se realizaron los experimentos con una temperatura de admisión del aire a la cámara de combustión de 38°C.

3.3 PROPIEDADES DE LOS COMBUSTIBLES Y SUS MEZCLAS

En el desarrollo de la fase experimental del proyecto, se usaron propiedades físicas y químicas fundamentales de los combustibles: Densidad, poder calorífico,

peso molecular y relación aire/combustible.

- Gasolina sin plomo tipo magna. Proveedor Petróleos Mexicanos (PEMEX).
- Alcoholes metanol y etanol. Proveedor J.T Baker de pureza analítica > 99.5 %.

En primer lugar, se calculó la gravedad específica de los combustibles puros, usando de referencia la norma ASTM-1298 [80, 23]. La Ecuación 3.1 describe el procedimiento aplicado a una temperatura de medición de 15°C. No obstante, se usó el mismo procedimiento usando un hidrómetro F. Mantey B. parametrizado a 20°C. La gravedad específica del agua a 20°C es de 0.998 g/cc [81].

$$\eta_{15^\circ} = G_{esp,15^\circ} \cdot \eta_{H_2O,15^\circ} \quad (3.1)$$

Donde, η_{15° es la densidad del líquido de interés a 15°C, $G_{esp,15^\circ}$ es la gravedad específica del líquido obtenida del hidrómetro y $\eta_{H_2O,15^\circ}$ es la densidad del agua en g/cc.

La relación aire/combustible para los diferentes combustibles puros se obtuvo de los resultados reportados por Rubio-Gómez [23], ya que fueron calculados con base al funcionamiento del sistema de control adaptado a la instalación experimental usada en el presente estudio.

Los parámetros más importantes de las mezclas gasolina-alcohol son la densidad a 20°C y la relación estequiométrica aire/combustible, ya que son las requeridas por el sistema de control de la instalación experimental para controlar algunos parámetros de la combustión, para ampliar la información acerca de estos consultar [82].

Los datos de las densidades de las mezclas establecidas en la matriz experimental se obtuvieron aplicando la regla de Kay, que establece un comportamiento lineal entre la densidad de la mezcla de combustibles y la proporción volumétrica de la mezcla [83, 84]. Se calcula a partir del promedio ponderado de la densidad de los

combustibles puros y la fracción volumétrica respectiva en la mezcla total, acorde a la Ecuación 3.2.

$$\eta_{mezcla} = \eta_{gasolina} \cdot X_{v,gasolina} + \eta_{ROH} \cdot X_{v,ROH} \quad (3.2)$$

Dónde, $\eta_{gasolina}$ y η_{ROH} son las densidades a 20°C de la gasolina y el alcohol respectivamente en g/cc y X_v es la fracción volumétrica del componente en la mezcla.

Para la relación estequiométrica aire/combustible de las mezclas se usó las densidades de los componentes puros a 20°C, la fracción volumétrica de los componentes en la mezcla y el valor de la relación aire/combustible para cada combustible puro [23], se aplica la Ecuación 3.3 para obtener el valor requerido.

$$AF_{mezcla} = \frac{AF_{gasolina} \cdot \eta_{gasolina} \cdot X_{v,gasolina} + AF_{ROH} \cdot \eta_{ROH} \cdot X_{v,ROH}}{\eta_{mezcla}} \quad (3.3)$$

Dónde, $AF_{gasolina}$ y AF_{ROH} son las relaciones aire/combustible de la gasolina y el alcohol respectivamente.

Por otra parte, para el cálculo del poder calorífico de cada uno de los combustibles se utilizó una bomba calorimétrica PARR modelo 1341EB, aplicando la metodología estandarizada en la norma ASTM D240 [85]. El método describe el procedimiento para la determinación del poder calorífico inferior de los combustibles líquidos usando una bomba calorimétrica adiabática [86]. La Tabla 3.4 muestra las propiedades de los componentes puros y la Tabla 3.5 muestra los valores obtenidos para las propiedades de las mezclas utilizadas.

3.4 DESCRIPCIÓN INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La determinación de las emisiones no reguladas en esta investigación provienen

Tabla 3.4: Propiedades combustibles puros

	Gasolina	Metanol	Etanol
Fórmula Química		CH_3OH	C_2H_5OH
Poder calorífico (MJ/Kg)	44.703	21.451	29.109
Relación A/F	14.7	6.429	8.9431
Densidad a 20°C (g/cc)	0.713	0.792	0.785

Tabla 3.5: Propiedades de las mezclas [7]

	G90E10	G70E30	G50E50	G90M10	G70M30	G50M50
Densidad 20°C (g/cc)	0.721	0.736	0.750	0.721	0.736	0.752
Relación A/F	14.071	10.266	11.658	13.798	12.046	10.796

de un motor monocilíndrico de compresión tipo CFR de relación de compresión variable, con un rango de relación de compresión de 4:1 a 16:1. La Figura 3.2 ilustra la instalación experimental y las líneas de los gases de escape donde se conecta el sistema de extracción para las emisiones de alcoholes sin quemar y formaldehído.. Adicionalmente la Tabla 3.6 detalla las especificaciones técnicas del motor CFR de la instalación experimental.

El motor eléctrico de la instalación mostrada en la Figura de 3.2 asegura una velocidad constante de funcionamiento de 900 rev/min, y sus sistemas auxiliares garantizan un correcto funcionamiento según lo dispuesto en los estándares ASTM [57]. El proceso de automatización y puesta a punto de la instalación experimental es descrito en los trabajos de P. Gómez-Gordo Villa y G. Rubio-Gómez [87, 82].

Tabla 3.6: Especificaciones Motor CFR

Relación de compresión	4-16
Diámetro del cilindro	8.236
Carrera del pistón (cm)	11.43
Longitud de la biela (cm)	25.4
Altura (cm)	20.741
Desplazamiento (cm ³)	611.729

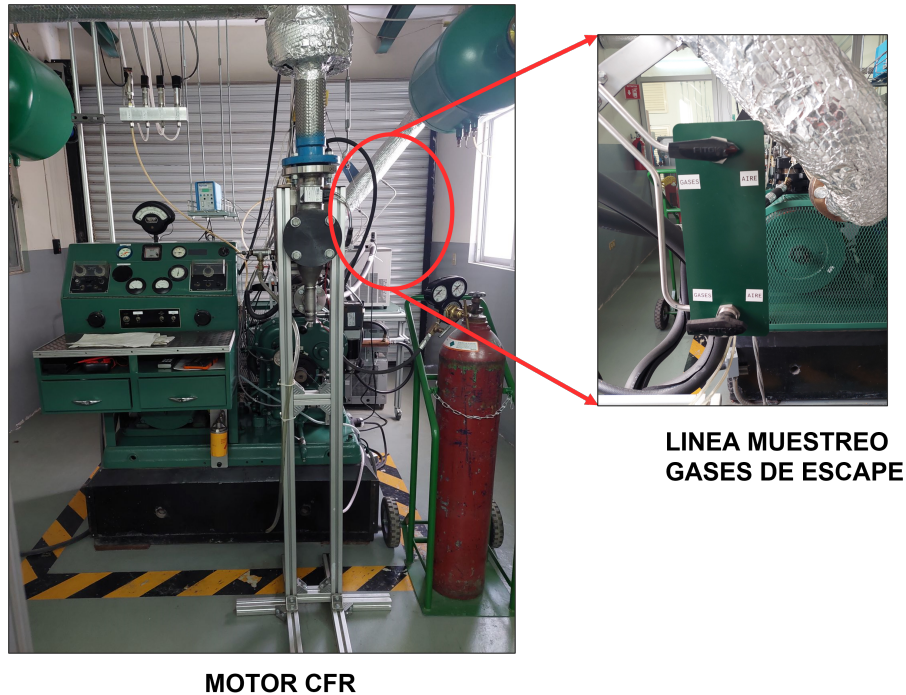


Figura 3.2: Instalación experimental Motor CFR

3.5 DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN DE GASES

Para el diseño del sistema de extracción de gases los parámetros más importantes a considerar son: Métodos de muestreo, temperatura de las líneas de muestreo y caudal de muestreo.

Para la determinación de las condiciones de la toma de la muestra, en el diseño de sistema de muestreo, en primer lugar, se determina el método o técnica de recolección de las muestras representativas de las emisiones de formaldehído y alcoholes.

3.5.1 MÉTODO DE MUESTREO

- Una de las técnicas más usadas para la detección de concentraciones de formaldehído en el aire, es la propuesta por el Instituto Nacional para la Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH), también conocido como el método del ácido cromotrópico-impingers [88, 89]. En el cual la emisión de interés es capturada mediante impingers en serie con una solución de bisulfito de sodio que posteriormente reacciona con ácido cromotrópico y analizado mediante la técnica de espectrofotometría UV para determinar la concentración de formaldehído [90].
- En el caso de los alcoholes, el método CARB 1001, propuesto por el Consejo de Recursos Atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental de California, se toma como referencia para la recolección de la muestra en medio acuoso mediante el uso de impingers que permiten atrapar la muestra facilitando su extracción [50, 91].

3.5.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones de operación se calcularon para la matriz de combustibles mostrada en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Matriz de combustibles

Gasolina (%v/v)	Metanol (% v/v)	Etanol (%v/v)
100	0	0
90	10	10
70	30	30
50	50	50

En la instalación se debe garantizar que se cumplan dos parámetros importantes: En primer lugar, el caudal de los gases en el punto de muestreo debe ser

constante. El rango escogido para este parámetro es definido a partir las referencias bibliográficas, expuestas en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Caudales de muestreo (L/min)

Emisión	Rango caudal volumétrico (L/min)
Carbonilos	0.2-1 [92, 89]
Alcoholes	2-4 [50]

En segundo lugar, se debe garantizar que en el punto de la toma de la muestra se evite la condensación del vapor de agua producto de la combustión debido a que los compuestos de interés (alcoholes sin quemar y formaldehído) tienen un comportamiento hidrofílico, y la condensación puede arrastrar consigo parte de las emisiones a evaluar, afectando la calidad de la muestra [93]. Se halla la temperatura de saturación del agua con el procedimiento descrito en la Figura 3.3. basado en las ecuaciones descritas por Pulkrabek para reacciones estequiométricas de combustión alcohol y gasolina[71].

Donde,

P_v : Presión de vapor (kPa).

$P_{satAire}$: Presión de saturación del aire (kPa).

h_r : Humedad relativa.

w_v : Humedad específica del aire ($\frac{kg_{agua}}{kg_{aire}}$).

N_v : Moles de vapor de agua (moles).

PM_{agua} : Peso molecular del agua ($\frac{kg}{mol}$).

PM_{aire} : Peso molecular del agua ($\frac{kg}{mol}$).

x_v : Fracción molar del agua en los productos.

P_{pH_2O} : Presión parcial del agua en los productos (kPa).

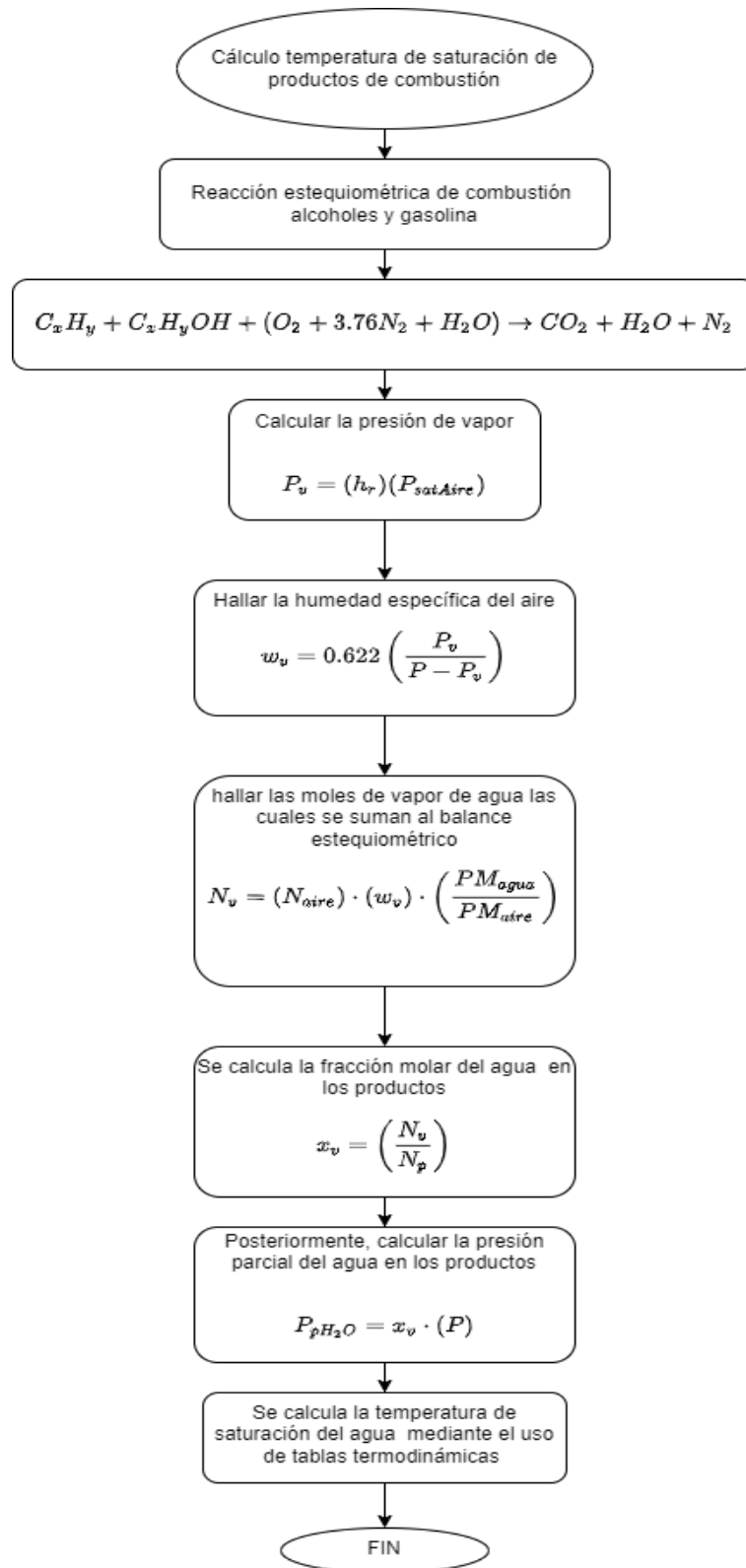


Figura 3.3: Diagrama de flujo para el cálculo de la temperatura de saturación del agua

Con el fin de identificar las mezclas usadas durante la experimentación; se utiliza la letra inicial del alcohol y el porcentaje %v/v dentro de la mezcla; a manera de ejemplo se describe a continuación: Para la mezcla Metanol 10 % v/v y Gasolina 90 %v/v, el combustible se denomina como M10, para en el caso de Etanol 10 % v/v y Gasolina 90 %v/v es E10 y así sucesivamente[7].

La temperatura de condensación de los gases de escape, obtenidos a partir del proceso descrito anteriormente, se calculó tomando como referencia temperatura de rocío del vapor de agua en una reacción de combustión estequiométrica de las mezclas de la Tabla 3.7, considerando un intervalo de humedad relativa y un comportamiento de gas ideal en los productos de combustión. Los resultados se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Temperaturas de saturación del vapor de agua en la combustión para cada mezcla de combustible y porcentaje de humedad relativa [7]

Combustible	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
	hr = 0.3	hr = 0.6	hr = 0.75
G100	52	53.2	53.7
M10	52.3	53.4	54
M30	53	54	54.6
E10	52.3	53.4	55.3
E30	53	54	54.5
E50	53.9	54.9	55.4

Se observa que al incrementarse el contenido de alcohol en las mezclas la temperatura de condensación del vapor de agua en los productos va aumentando también, a causa de que la presión parcial del componente se incrementa, lo que ocasiona que la temperatura de saturación tenga el mismo comportamiento [7].

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 3.10, durante la captura de las muestras de interés (formaldehído y alcoholes sin quemar) se mantuvo la temperatura de operación en $60^{\circ}C \pm 3^{\circ}C$, lo cual garantiza un factor de seguridad

del 10 % sobre las temperaturas obtenidas y cubre cualquier desviación causada por las consideraciones tomadas en el cálculo.

3.5.2.1 COMPONENTES PRINCIPALES DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN DE GASES

El sistema de extracción de los gases sin dilución, se adaptó de la instalación experimental descrito en la investigación de Guarireiro et al []. La Figura 3.4 muestra el esquema de la instalación experimental implementada con la instrumentación usada para el control de temperatura y caudal.

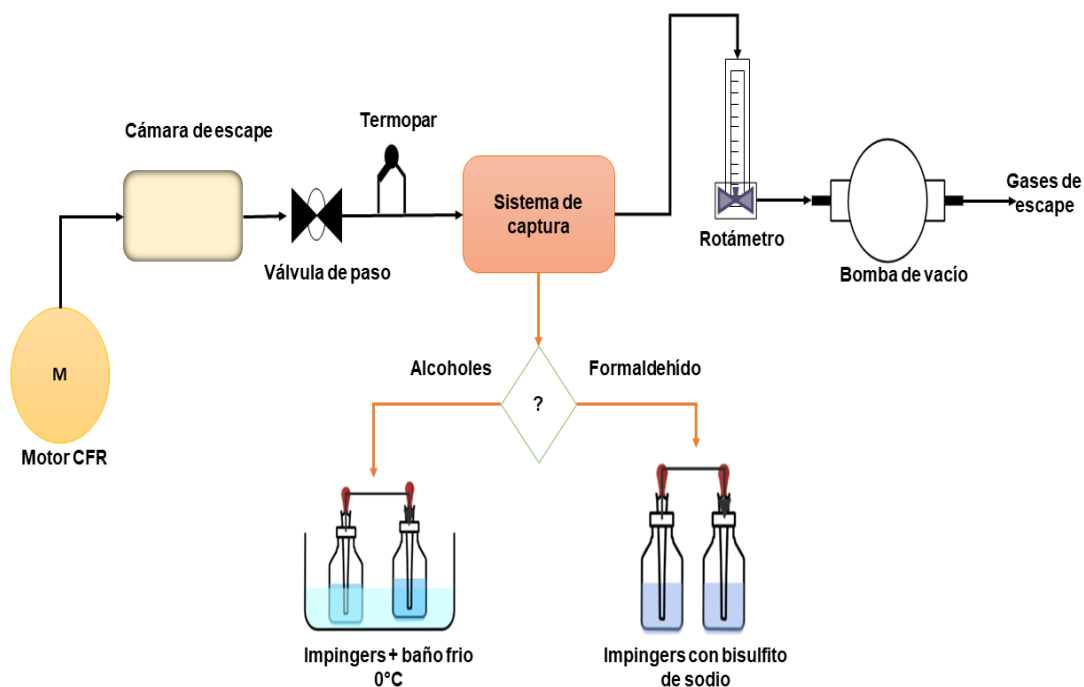


Figura 3.4: Diagrama esquemático del sistema de extracción.

Los componentes principales se describen a continuación:

- Línea de derivación del muestreo de alcoholes sin quemar
- Línea de derivación del muestreo de aldehídos (Formaldehído).

- Medidores de temperatura: Termopares
- Sistema de extracción alcoholes sin quemar: Impingers en serie inmersos en baño frío con temperatura menor a 0°C, para garantizar la captura de la muestra.
- Regulador de gas o rotámetro con caudal regulado de 0 a 4 l/min para cubrir el rango de medición sugerida en la literatura.
- Sistema de extracción de aldehídos: Serie de impingers con solución de bisulfito de sodio (Impingers).
- El sistema de potencia: para lograr la extracción de los gases este compuesto por una bomba de vacío cada una instalada en la línea de muestreo.
- Gases de escape o de salida.

3.6 PROCEDIMIENTO CAPTURA DE MUESTRAS DE EMISIONES DE ALCOHOLES SIN QUEMAR Y FORMALDEHÍDO

Se enciende el motor CFR, se debe estabilizar su funcionamiento de 15 a 20 minutos para garantizar que los ciclos de combustión y las emisiones se estabilicen, la duración del ciclo de arrastre es de 18.5 segundos y el tiempo de combustión es de 40 segundos.

Después de la estabilización del motor, es necesario realizar un precalentamiento de la línea de muestreo para asegurar la temperatura adecuada para la captura de la emisión (comportamiento propio del motor CFR). El cual consiste en hacer circular gases de escape por la derivación de la línea de muestreo mediante la conexión de un sistema de bomba de vacío que funciona con un caudal de 12 l/min,

cuando se ha alcanzado la temperatura de 70°C se procede a la conexión del sistema de captura (mismo que se ha ilustrado anteriormente en la Figura 3.4).

Para la captura de los alcoholes sin quemar, se burbujean los gases de escape a través del sistema de captura compuesto por duplas de impingers en serie con un volumen de 15 ml de agua destilada cada uno. El caudal de muestreo se configuró en 2.5 l/min, lo cual está dentro del rango reportado en la literatura [50, 52]. Además, el tiempo de prueba establecido fue de 3 minutos para garantizar que la temperatura final de muestreo fuese la correcta ($60^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$).

Por otra parte, para la captura del formaldehído se burbujearon los gases de escape a través de impingers en serie con 20 ml de una solución de bisulfito de sodio al 1% vol cada uno. Se estableció el caudal de muestreo según lo propuesto por Zervas et al [52] en 1 l/min y un tiempo establecido propio para la experimentación de 5 minutos siempre garantizando la temperatura final adecuada en cada arreglo de la matriz.

Para la conservación de las muestras de formaldehído se mantienen las muestras a una temperatura ambiente inferior a los 25 °C por un intervalo máximo de 30 días acorde a lo establecido en el método 3500 [92] establecido por el Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH). Adicionalmente las muestras destinadas para el análisis de alcoholes sin quemar se refrigeran a una temperatura inferior a los 5°C por un tiempo máximo de una semana acorde a lo establecido por la Agencia de Protección Ambiental de California [91].

Posteriormente se cuantificaron los alcoholes sin quemar usando la técnica de cromatografía de gases y el formaldehído utilizando espectrofotometría UV.

3.7 CUANTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE ALCOHOLES SIN QUEMAR EN LOS GASES DE ESCAPE

3.7.1 PRUEBAS CROMATOGRÁFICAS

Para la identificación y análisis de los alcoholes sin quemar presentes en los gases de combustión derivados de la utilización de mezclas oxigenadas con etanol y metanol, se utilizó un cromatógrafo de gases BRUKER 450-GC equipado con un detector de ionización de llama (FID) mostrado en la Figura 3.5. La columna cromatográfica empleada para el análisis fue la ZEBRON-Bioethanol [94] que puede ser usada para el análisis de alcoholes y su cuantificación, además es utilizada en la norma ASTM 5501.



Figura 3.5: Cromatógrafo de gas BRUKER 450-GC

La cromatografía de los gases de escape se realizó capturando la muestra de etanol y metanol sin quemar en medio acuoso. La programación del cromatógrafo se realizó adaptando la metodología descrita en el Método 1001 de la Agencia de Protección Ambiental de California [91]. La inyección de la muestra se realizó manualmente, utilizando como herramienta de control de calidad un patrón interno. El método cromatográfico fue modificado para trabajar con una temperatura inicial de

40 °C durante 5 minutos, posteriormente se programó una rampa isotérmica de 40°C a 200°C a 25°C/min.

3.7.1.1 REACTIVOS Y SOLUCIONES

Los reactivos utilizados para realizar los análisis cromatográficos que permitieron identificar y cuantificar las sustancias presentes en los gases de escape fueron soluciones madre y patrón interno (butanol) de los siguientes compuestos:

- Etanol grado absoluto, pureza 99.5 %. J.T Baker.
- Metanol grado absoluto, pureza 99.8 %. J.T Baker.
- Butanol grado absoluto, pureza 99.4 %. CTR SCIENTIFIC.
- Agua destilada grado reactivo. JT Baker.

Se prepararon soluciones estándar para los alcoholes a analizar en agua destilada a partir de reactivos de alta pureza. Las mezclas se realizaron en el laboratorio de ciencias de los combustibles de la Universidad Autónoma de Nuevo León, usando pipetas volumétricas de volumen variable de 5ml, 2 ml y 1ml, adicionalmente se usó para volúmenes más pequeños micropipeta de 100 μ l.

Como control de calidad se selecciona el método del patrón interno, el cual debe ser una compuesto de naturaleza similar a las sustancias de interés pero que no interactúe con la muestra, para esta investigación se escogió el butanol en una concentración constante de 2000 ppm y un volumen constante de 1 ml adicionado a cada estándar. La Tabla 3.10 muestra las soluciones en diferentes concentraciones de las mezclas estándar inyectadas en el cromatógrafo de gases.

Tabla 3.10: Concentraciones de las soluciones estándar de metanol y etanol

Solución estándar	Concentración (ppm)	Solución estándar	Concentración (ppm)
	100		200
	50		100
Metanol P.A 99.8%	40	Etanol P.A 99.4%	50
	30		30
	20		20
	10		10
	5		5
	3		1

3.7.2 CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS

El método usado en las pruebas de cromatografía de gases fue adaptado del Método 1001 [91], propuesto por la Agencia de Protección Ambiental de California. Se utiliza una columna Zebron ZB-Bioethanol con una longitud de 30 metros, un diámetro de 0.25mm y un espesor de 1.00 μ m. El gas de arrastre usado fue Helio, con un flujo constante de 25ml/min. La relación de separación en el inyector fue de 1:20 a una temperatura de 120°C. El detector utilizado en el equipo es un detector de ionización de llama (FID), con un valor de temperatura en el método de 325°C. En la Tabla 3.11 se muestran los parámetros principales de las condiciones cromatográficas usadas en el análisis de las muestras recolectadas.

Después de cada tripleta realizada con cada elemento de la matriz experimental para cada alcohol en las condiciones operativas establecidas, se realizaron ejecuciones de limpieza de la columna para eliminar otros componentes de la muestra que se eluyen a temperaturas más altas que los analitos de interés.

3.7.3 MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN

Para determinar el tiempo de retención del etanol y metanol se realizaron 3

Tabla 3.11: Condiciones instrumentales para el análisis de alcoholes sin quemar en cromatógrafo de gases BRUKER 450-GC.

Parámetro	Descripción
Columna	Zebtron ZB-Bioethanol
Dimensiones	30 meter x 0.25 mm x 1.00 μ m
Temperatura de la columna	Inicial: 40 °C, Final:200°C Rampa temperatura del horno: 25°C/min
Flujo del gas portador (helio)	1 ml/min
Duración del análisis	13 minutos
Inyección	Split 20:1
Temperatura del inyector	120°C
Detector	Ionización de llama (FID)
Temperatura del detector	325°C
Velocidad del flujo del aire	300 ml/min
Velocidad del flujo de hidrógeno	30 ml/min
Software procesamiento de datos	Galaxie Chromatography Data System

inyecciones de la sustancia líquida pura en la cantidad de 1 μ l. A partir de las soluciones madre indicadas en la Tabla 3.10, se prepararon las soluciones añadiendo como patrón interno el butanol en una concentración constante de 2000 ppm y un volumen constante de 1 ml a cada una de las soluciones para crear posteriormente las curvas de calibración. Cada muestra se inyectó tres veces en la cantidad de 1 μ l en el cromatógrafo de gases, obteniendo una curvas de 8 puntos para el metanol y el etanol. Una vez identificados los analitos de interés en las muestras de gases de escape, se cuantifican sus concentraciones.

La cuantificación de los alcoholes sin quemar se realizó con base a la relación con el estándar interno; que se utiliza para normalizar la señal del analito. Este componente se añade tanto a los estándares preparados con concentraciones conocidas, como a las muestras reales”. Es así como, el área del pico (altura) del analito y del butanol se determinaron y se calculó la relación entre el área del analito y el área del estándar interno (A_i/A_{IS}), denominado factor de respuesta [76]. Este factor de respuesta (eje y) es graficado contra el área del analito para construir la curva de calibración y cuantificar la concentración de las muestras analizadas.

Posteriormente, las concentraciones obtenidas de los impingers en serie para cada elemento de la matriz son normalizados a condiciones estándar aplicando el método CARB 1001 [91], el diagrama de flujo mostrado en la Figura 3.6, describe los cálculos principales realizados para hallar la concentración a condiciones estándar del metanol y etanol de los gases de escape para los elementos de la matriz de experimentos.

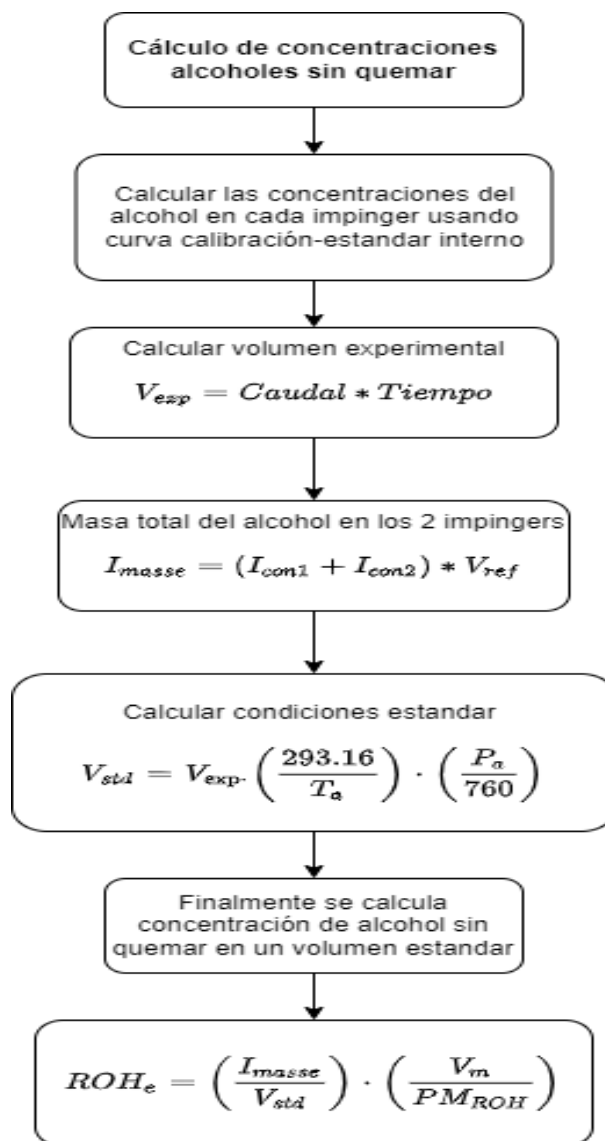


Figura 3.6: Diagrama de flujo para el cálculo de concentraciones de alcoholes sin quemar.

Donde:

V_{exp} : Volumen de prueba (litros)

Caudal: Caudal de prueba establecido para las emisiones de alcoholes sin quemar 2.5 l/min.

Tiempo: Tiempo establecido para cada captura (5 min).

I_{con1} : Concentración del alcohol en los gases de escape capturado en el primer impinger $\frac{\mu g}{mL}$.

I_{con2} : Concentración del alcohol en los gases de escape capturado en el segundo impinger $\frac{\mu g}{mL}$.

I_{masse} : Masa total del alcohol en los gases de escape capturado en los 2 impingers (μg).

V_{ref} : Volumen de referencia de cada impinger (15 ml).

V_{std} : Volumen total de los gases de escape conducidos a través de los impingers corregidos a condiciones estándar 293.16K y 760mmHg.

V_m : Volumen molecular que es de 24,055 litros/mol en condiciones estándar (293,15K y 760 mmHg).

PM_{ROH} : Peso molecular del componente de interés (g/mol).

ROH_e : Concentración del alcohol en los gases de escape corregido $\frac{\mu g}{mL}$.

3.8 ANÁLISIS Y CUANTIFICACIÓN DE FORMALDEHÍDO EN LOS GASES DE ESCAPE

Después de la captura del formaldehído en la solución de bisulfito de sodio presente en el sistema de extracción de las muestras de gases de escape conformado por los impingers en serie, se analiza y cuantifica la concentración de esta sustancia presente en las emisiones de los combustibles evaluados mediante la adaptación del método NIOSH 3500 [92].

3.8.1 REACTIVOS Y SOLUCIONES

- Solución de Ácido cromotrópico 1 %vol
- Agua destilada grado analítico
- Ácido sulfúrico, Alta pureza 96 %
- Solución de Formaldehído 37 %vol
- Solución de ácido sulfúrico 0.02 N
- Solución de hidróxido de sodio 0.01 N
- Solución de sulfito de sodio 1.13 M
- Solución de bisulfito de sodio 1 %vol

3.8.1.1 PREPARACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN MADRE DE FORMALDEHÍDO

Para la preparación de las soluciones estándar de formaldehído de la curva de calibración es necesario, preparar y estandarizar previamente la solución madre de

Formaldehído [92]. El procedimiento se resume en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 3.7

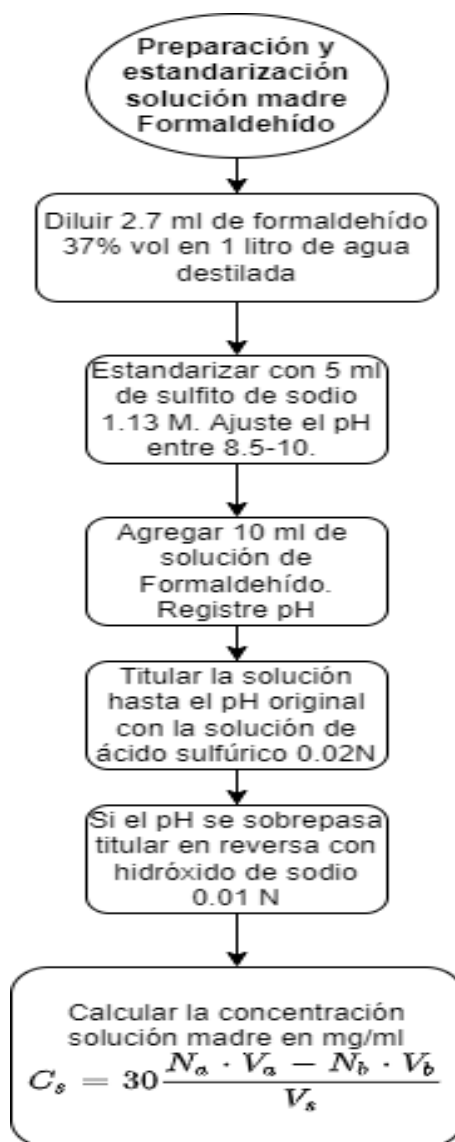


Figura 3.7: Diagrama de flujo preparación y estandarización solución madre de Formaldehído.

Donde,

N_a : Normalidad del ácido sulfúrico (0.02N) V_a : Volumen del ácido sulfúrico (mL) usado para la titulación. N_b : Normalidad de $NaOH$ (0.01 N) V_b : Volumen de $NaOH$ (ml) de la titulación inversa. V_s : Volumen de la solución stock de formaldehído (10 ml).

3.8.2 ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El procedimiento que se realiza para obtener las soluciones estándar de la curva de calibración es el siguiente [95]:

1. Preparar una solución madre de calibración mediante la dilución de 1ml de solución madre de formaldehído de 1mg/ml en 100ml de solución de bisulfito de sodio al 1 %.
2. Pipetear volúmenes estándar de trabajo: 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0 ml de solución madre de calibración en frascos de vidrio con tapón.
3. Añadir solución de bisulfito de sodio al 1 % para llevar el volumen de cada estándar de trabajo a 4 ml.
4. Añadir a cada estándar 1ml de ácido cromotrópico al 1 %
5. Añadir 6 ml de Ácido sulfúrico concentrado y agitar suavemente
6. Se calientan las preparaciones estándar a 95°C durante 15 minutos.
7. Analizar en el espectrofotómetro UV los estándares y los blancos.
8. Elaborar de gráfica de calibración absorbancia vs μg formaldehído/ml.

Para el caso de la preparación de las muestras obtenidas en los impingers los pasos subsiguientes fueron:

1. Transferir cada muestra de los impingers a una probeta graduada limpia y seca de 25 mL
2. Registrar el volumen de cada muestra en ml.

3. Repetir los numerales del 3 al 6 descritos en la elaboración de la curva de calibración.
4. Analizar en el espectrofotómetro UV la absorbancia de las muestras. Si el resultado esta fuera del rango obtenido en la curva de calibración, realizar diluciones de la muestra de interés.

La Tabla 3.12 muestra los estándares que se utilizaron para la elaboración de la curva de calibración.

Tabla 3.12: Soluciones estándar-Gráfica calibración.

	Blanco	1	2	3	4	5	6
Solución madre de calibración (ml)	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	2.0
Solución bisulfito de sodio al 1% (ml)	4	3.9	3.7	3.5	3.3	3.0	2.0
Concentración (μg)	0	1.0	3.0	5.0	7.0	10.0	20.0

3.8.3 ESPECTROFOTOMETRÍA-UV

Después de preparar las muestras y definir la curva de calibración, se uso el espectrofotómetro UV-Visible Thermo Scientific Genesys 10 (Figura 3.8) para determinar la absorbancia de las muestras y la concentración de formaldehído en los gases de escape para las mezclas de combustibles preparadas. Se configura la longitud de onda en 580nm y se procede a introducir cada una de las muestras para obtener la medida de la absorbancia.



Figura 3.8: Espectrofotómetro UV-Visible Genesys 10

Posteriormente, con la relación entre los registros de absorbancia obtenidos y la curva de calibración se calcula la concentración del formaldehído presente en las muestras.

3.8.4 MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN

Los cálculos requeridos para la cuantificación de las concentraciones de formaldehído en los elementos de la matriz de experimentos fueron adaptados de las metodologías establecidas por el Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional y el Consejo de Recursos Atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental de California y se exponen en el diagrama de flujo de la Figura 3.9 [92, 91].

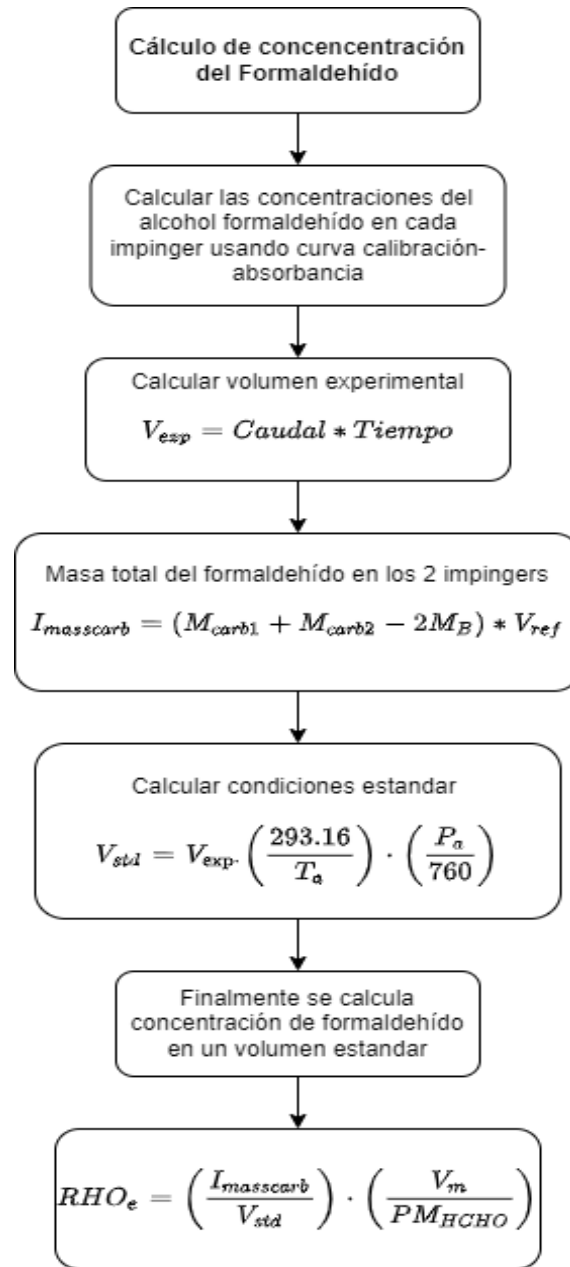


Figura 3.9: Diagrama de flujo cálculo concentración de Formaldehído en los gases de escape

Donde:

V_{exp} : Volumen de prueba (litros).

Caudal: Caudal de prueba establecido para las emisiones de formaldehído 1.0 l/min.

Tiempo: Tiempo establecido para cada captura (5 min).

M_{carb1} : Masa del formaldehído en los gases de escape capturado en el primer impinger μg .

M_{carb2} : Masa del formaldehído en los gases de escape capturado en el segundo impinger μg .

M_B : Masa del formaldehído en los blancos(μg).

$I_{masscarb}$: Masa total del formaldehído en los gases de escape capturado en los 2 impingers(μg).

V_{ref} : Volumen de referencia de cada impinger (20 ml).

V_{std} :Volumen total de los gases de escape conducidos a través de los impingers corregidos a condiciones estándar 293.16K y 760mmHg.

V_m : Volumen molecular que es de 24,055 litros/mol en condiciones estándar (293,15K y 760 mmHg).

PM_{HCHO} : Peso molecular del formaldehído (g/mol).

RHO_e : Concentración del formaldehído en los gases de escape corregido $\frac{\mu g}{mL}$.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la experimentación. En primer lugar se presentan las concentraciones obtenidas de las emisiones de alcoholes sin quemar para cada una de las mezclas establecidas en la matriz de ensayos. A continuación, se muestran los resultados obtenidos de emisiones de formaldehído para cada una de las mezclas utilizadas. Finalmente se analizan estadísticamente los resultados y las relaciones halladas entre los parámetros de variación de relación de compresión y composición del combustible y su correspondencia con la literatura.

4.1 RESULTADOS DEL CÁLCULO DE CONCENTRACIONES DE ALCOHOLES SIN QUEMAR

4.1.1 ANÁLISIS CUALITATIVO

La identificación de las emisiones de los alcoholes sin quemar se realizó a través de la identificación de los tiempos de retención obtenidos de los análisis cromatográficos de los alcoholes de interés que son: los alcoholes que se esperan encontrar en los gases de escape; metanol y etanol. Así como el butanol usado como patrón interno para el cálculo de las emisiones.

Las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3, muestran los análisis cromatográficos de metanol, etanol y butanol respectivamente en estado puro sin ningún tipo de dilución. Es así como, un compuesto con un punto de ebullición más bajo posee una presión de vapor más alta. Esto a su vez acorta el tiempo de retención del compuesto porque éste pasa más tiempo en la fase gaseosa [96].

Por lo anterior, se evidencia que el tiempo de retención más corto es el del metanol, seguido por el etanol y finalmente el butanol; con una temperatura de ebullición mas alta posee el tiempo de retención mayor.

Las Figuras 4.4 y 4.5 son análisis cromatográficos de muestras tomadas del escape del motor para las mezclas E50R8.45 y M50R8.45. Debido al comportamiento hidrofílico de los alcoholes de interés la muestra gaseosa se diluye en agua y el tiempo de retención de las emisiones varía un poco con respecto a los componentes puros, debido a la dilución.

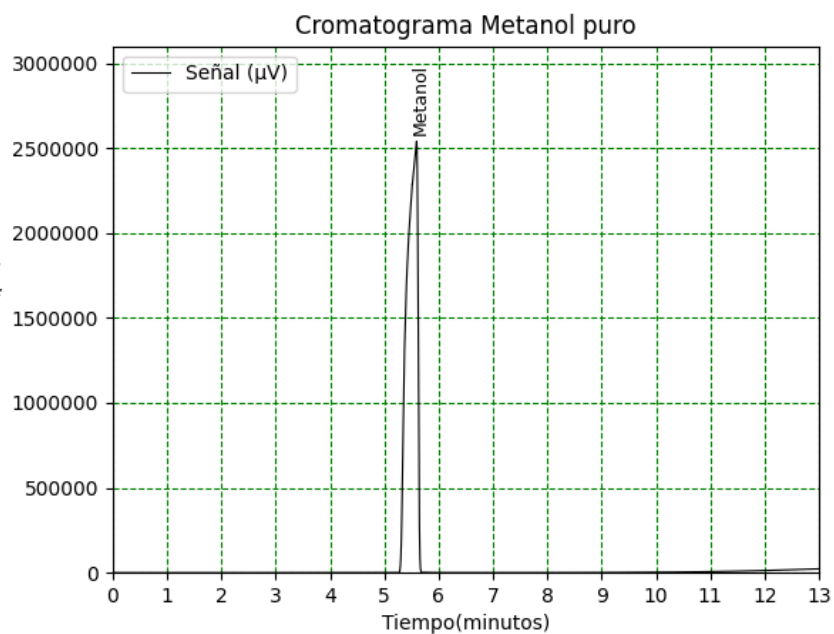


Figura 4.1: Identificación tiempo de retención metanol puro

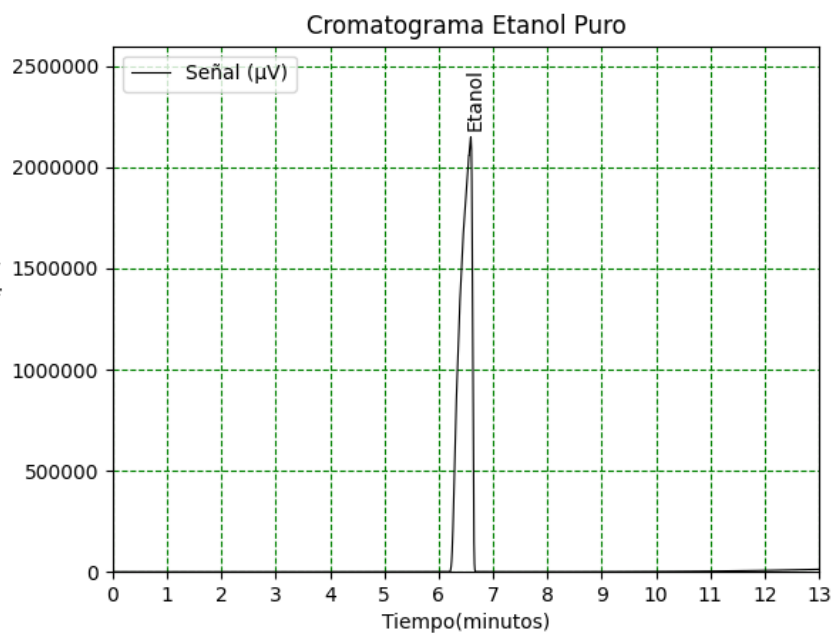


Figura 4.2: Identificación tiempo de retención etanol puro

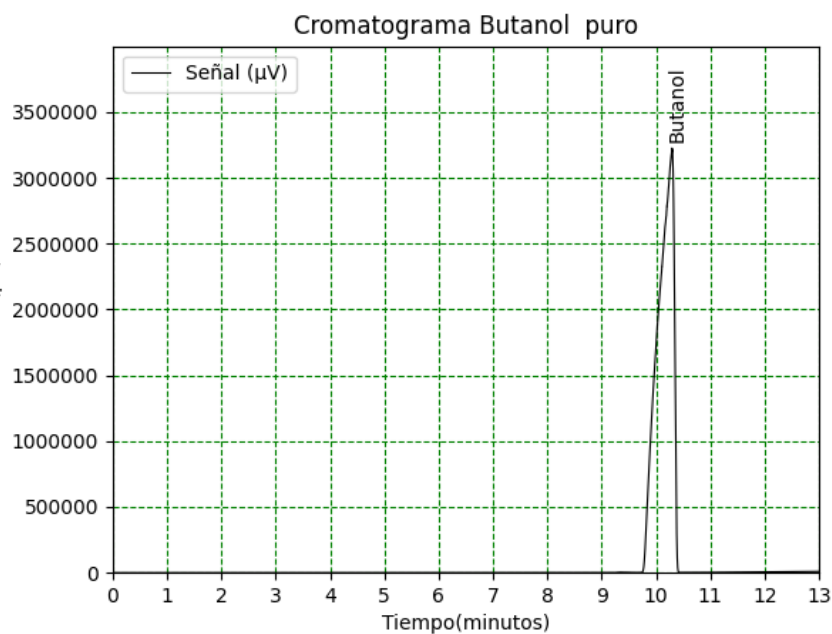


Figura 4.3: Identificación tiempo de retención butanol puro

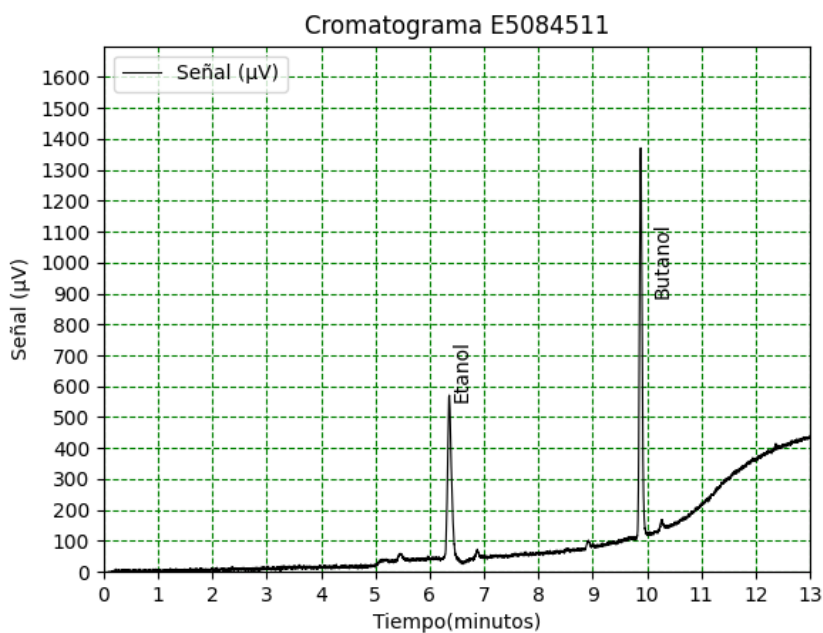


Figura 4.4: Cromatograma para la muestra de gases de escape M50R845A11 (Mezcla gasolina-metanol 50 % v/v RC 8.45)

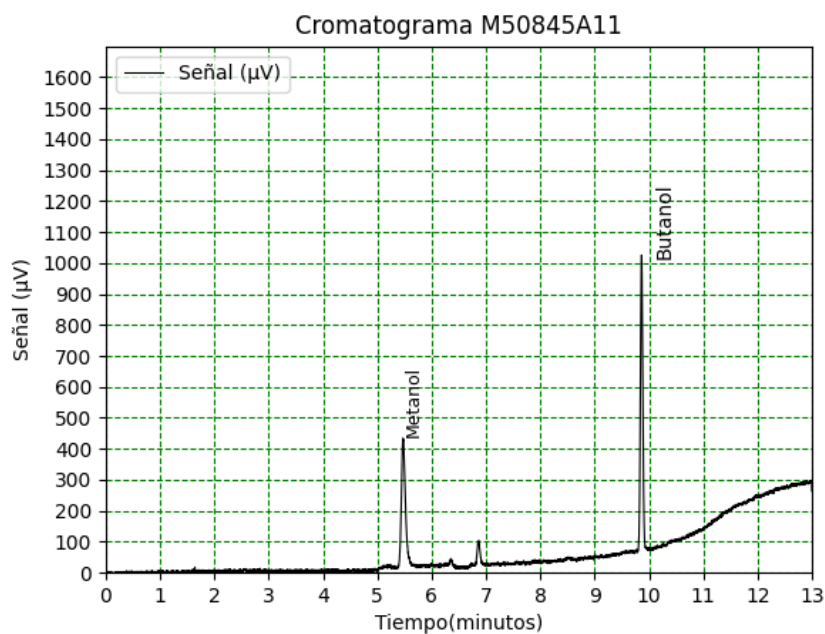


Figura 4.5: Cromatograma para la muestra de gases de escape E50R845A11 (Mezcla gasolina-etanol 50 % v/v RC 8.45)

La Tabla 4.1 muestra los valores medios de los tiempos de retención de las sustancias presentes en los gases de escape y de la sustancia pura correspondiente. Como se observa en las Figuras 4.3 y 4.4 , tras realizar la identificación de la sustancia a través del tiempo de retención, esta información se puede utilizar para identificar la sustancia en cualquier otro análisis realizado en las mismas condiciones.

Tabla 4.1: Tiempos de retención de sustancias puras y gases de escape

Compuesto	Sustancia pura $t_R(\text{min})$	Gas de escape $t_R(\text{min})$
Metanol	5.5	5.47
Etanol	6.5	6.33
Butanol	10.29	9.88

4.1.2 ANÁLISIS CUANTITATIVO

El análisis cuantitativo consiste en establecer comparaciones entre los tamaños o áreas de los picos con estándares de concentraciones conocidas. En este trabajo, se utilizó como patrón interno el butanol, y al comparar las áreas de los picos del analito de interés de concentración desconocida con la concentración y el área conocidos del patrón interno se determina la concentración del analito. Las Figuras 4.6 y 4.7 muestran las curvas analíticas para la determinación del metanol y el etanol en los gases de escape.

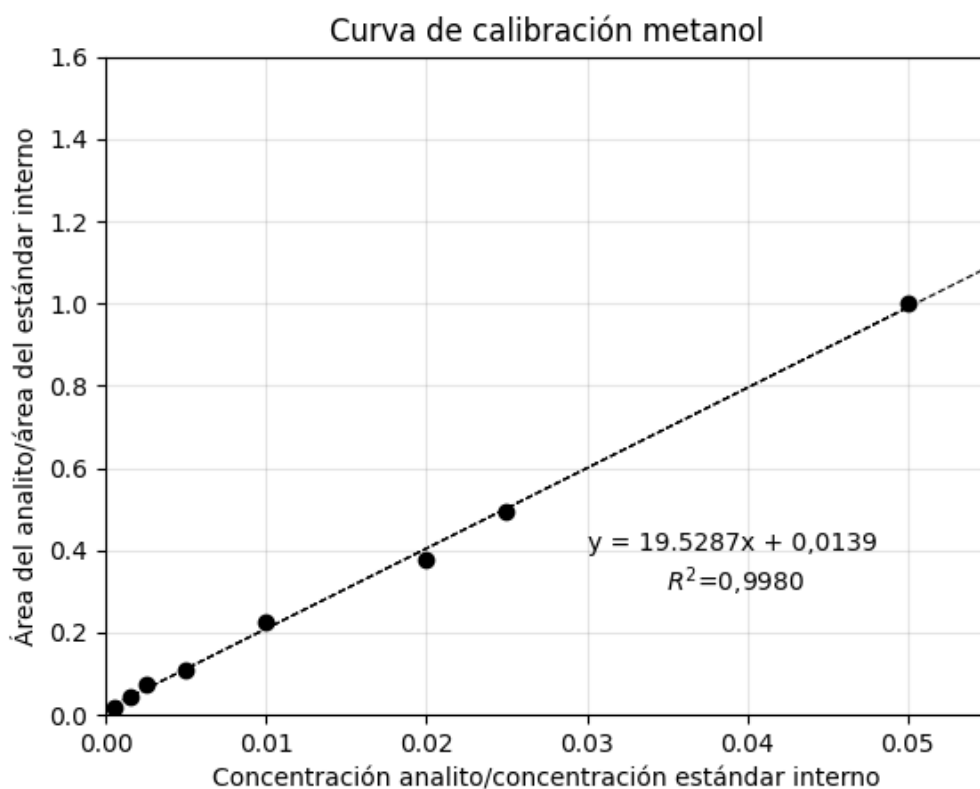


Figura 4.6: Curva de calibración para el metanol presente en los gases de escape

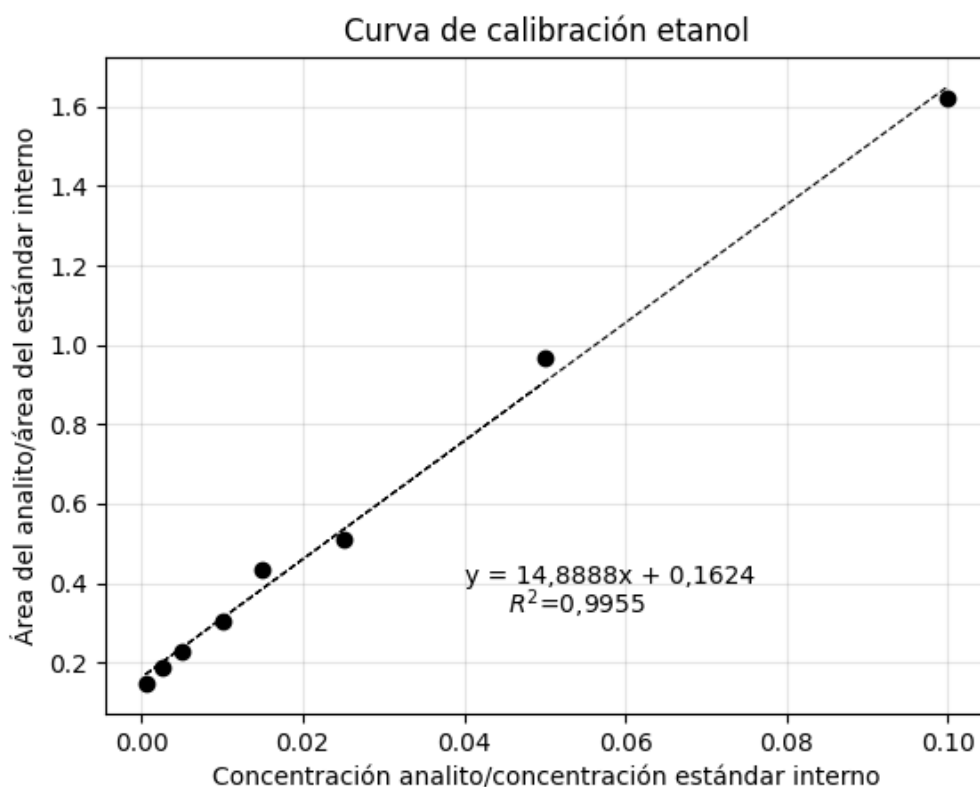


Figura 4.7: Curva de calibración para el etanol presente en los gases de escape

Como criterios de evaluación para la validación de las curvas de calibración se obtiene un valor de linealidad mayor a 0.99, lo que significa una correlación muy buena entre los datos reportados en las curvas. Adicionalmente se calcula el error estándar de desviación como otro parámetro para la evaluación del ajuste de la regresión lineal a la curva experimental de calibración [76], cuyo valor para los 2 curvas de calibración fue menor a 0.05. El consolidado de los valores evaluados para la construcción de las curvas de calibración se muestran en las Tablas 4.2 y 4.3.

Tabla 4.2: Validación curva de calibración etanol

Parámetro	Valor	Descripción
Coeficiente de determinación R^2	0.9956	Fuerte correlación entre variables
Error típico	0.0363	Buena estimación
Estadístico T (Valor p)	2.6997E-8	Regresión significativa

Tabla 4.3: Validación curva de calibración metanol

Parámetro	Valor	Descripción
Coefficiente de determinación R^2	0.9983	Fuerte correlación entre variables
Error típico	0.0091	Buena estimación
Estadístico T (Valor p)	0.0014	Regresión significativa

Con las ecuaciones de las curvas analíticas se calcularon las concentraciones de los analitos de interés. Para el metanol y el etanol, las ecuaciones de las curvas analíticas están representadas por las Ecuaciones 4.1 y 4.2, respectivamente.

$$C_{Metanol} = 102.4291A - 1.4238 \quad (4.1)$$

$$C_{Etanol} = 134.3283A - 21.8283 \quad (4.2)$$

Siendo, A la relación de áreas de los picos de analito de interés; ya sea metanol o etanol con el área del patrón interno y C la concentración desconocida del analito. Los valores de las concentraciones calculadas se muestran en el Apéndice A.1. Asimismo, las gráficas obtenidas de los análisis cromatográficos se muestran en su totalidad en el Apéndice B.

4.1.3 EMISIONES DE ALCOHOLES SIN QUEMAR EN LOS GASES DE ESCAPE

Los resultados de las emisiones de metanol y etanol sin quemar para las mezclas gasolina-alcohol se presentan en las Figuras 4.8 y 4.9 respectivamente, donde se muestran las concentraciones de alcohol sin quemar en función de la variación de la relación de compresión para cada composición volumétrica analizada. En primer

lugar, se puede observar claramente el aumento de las concentraciones de metanol y etanol con el incremento de la proporción volumétrica del alcohol en la muestra.

En el caso de las mezclas de metanol-gasolina, se analiza para una relación de compresión constante de 8.45 la variación de la emisión de metanol sin quemar tomando como referencia, las mezclas de combustible con un contenido de metanol del 50 % v/v y del 10 %v/v; donde se observa un incremento porcentual con respecto a la menor proporción de 661.65 %.

Por otra parte las mezclas de etanol-gasolina realizando el mismo análisis para una relación de compresión de 8.45 y una variación de contenido de etanol en la mezcla del 50 %v/v y 10 % presentan un comportamiento similar, presentando un incremento porcentual del 806 %. La variación de las emisiones de alcoholes sin quemar son más significativas con contenido de alcohol en la mezcla mayores al 30 % v/v.

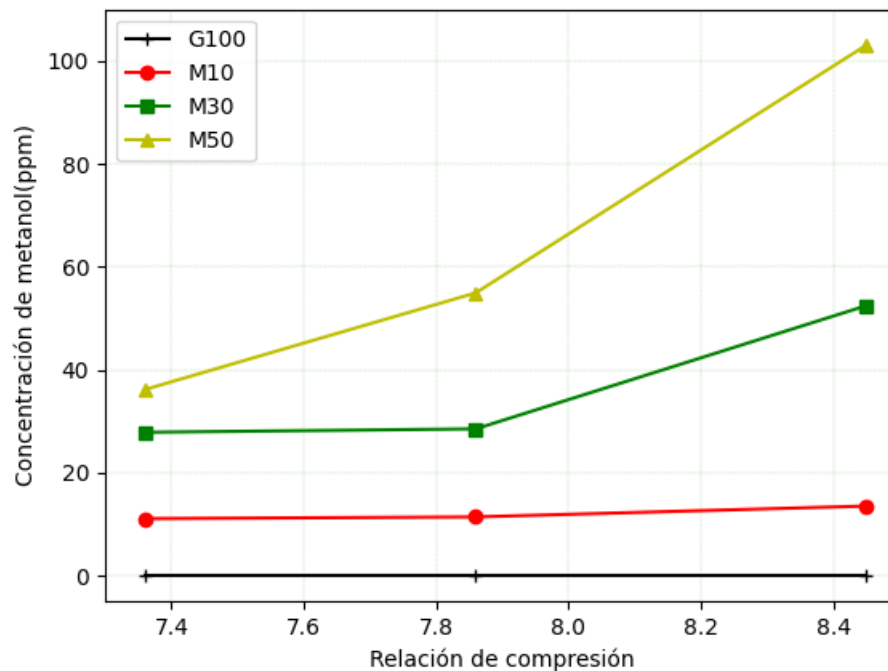


Figura 4.8: Concentración de metanol sin quemar versus la relación de compresión de las mezclas evaluadas de gasolina-metanol

El comportamiento descrito anteriormente, se debe principalmente al mayor contenido de alcohol en el combustible, así como a la contribución de los productos de combustión intermedios. Esto es porque, debido al mayor calor latente de vaporización de los alcoholes, la temperatura en el cilindro es menor, especialmente a bajas velocidades, lo que da lugar a mayores emisiones de alcoholes sin quemar en el escape. Además, en el caso particular de las mezclas de etanol-gasolina, en la fase posterior a la combustión, productos como el etano se oxidan para formar etanol, contribuyendo también al aumento de esta emisión. Estos resultados experimentales concuerdan con lo expuesto por Sakthivel et al [28] quienes reportaron un incremento porcentual de la concentración de etanol sin quemar de hasta 3000% para las mezclas de combustible con proporciones volumétricas etanol del 50% (E50) y una velocidad de 30 kmph. Asimismo Agarwal et al [97] presentaron un comportamiento similar para mezclas etanol-gasolina E5 y E15 mezclas gasolina-metanol M5 y M15.

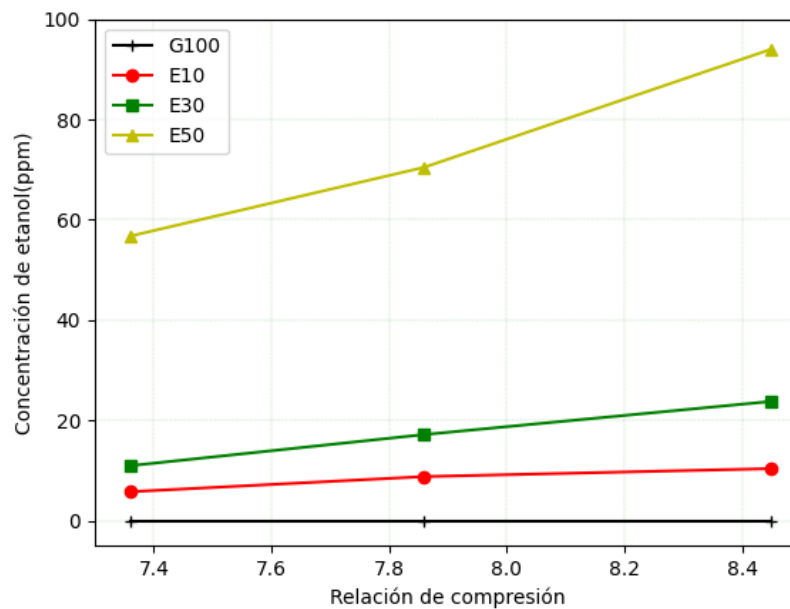


Figura 4.9: Concentración de etanol sin quemar versus la relación de compresión de las mezclas evaluadas de gasolina-etanol

Por otra parte, para complementar el estudio, se realiza la comparación entre las emisiones de alcoholes sin quemar para la proporción volumétrica de 50% para el

etanol y metanol, teniendo como resultado que no existen diferencias significativas en las concentraciones de alcoholes sin quemar obtenidas en el escape. Los valores resultantes se observan en la Figura 4.10. Se puede destacar que se presentan mayores emisiones de alcoholes sin quemar para la mezcla de E50 en las relaciones de compresión de 7.36 y 7.86, para la relación de 8.45 el nivel de emisiones es muy similar para los dos alcoholes utilizados.

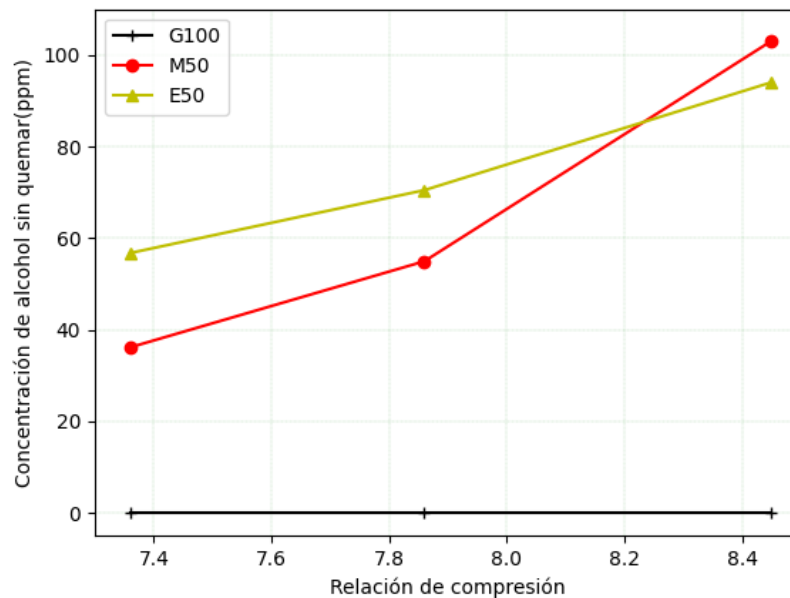


Figura 4.10: Comparación entre la concentración de alcohol sin quemar para las mezclas M50 Y E50 versus la relación de compresión de las mezclas evaluadas de gasolina-alcohol

En lo referente al comportamiento de la concentración de los alcoholes sin quemar con respecto a la variación de la relación de compresión se evidencia que al aumentar este parámetro se incrementa el contenido de alcoholes sin quemar en el escape.

Para una mezcla de combustible con un 50 % de contenido de metanol constante y una variación de relación de compresión de 7.36 a 8.45 se observa un incremento del 169.62 %. Bajo las mismas condiciones para un contenido de etanol del 50 % v/v en la mezcla y una variación de relación de compresión reporta un incremento del

65.70 %.

Dentro de la literatura consultada a la fecha no se encontraron referentes que explicaran la influencia de la relación de compresión en el comportamiento de las emisiones de alcoholes sin quemar. Sin embargo, se puede hacer la analogía con el comportamiento de la emisión de combustible no quemado con respecto a la relación de compresión, donde con el incremento de éste, la relación área superficial-volumen también aumenta. Esto hace que exista una mayor cantidad de área relacionada a las paredes del cilindro, es así que la llama se enfría en los lugares cercanos a la superficie extinguiéndose y dejando combustible sin quemar adherido a las paredes del cilindro [98, 37, 99]. Además al incrementar la relación de compresión la presión dentro del cilindro aumenta y así mismo más combustible se deposita en las ranuras de la cámara de combustión (regiones entre el pistón, los anillos del pistón y la pared del cilindro) que durante el proceso de combustión se quedan adheridos a las paredes e incrementa las emisiones de alcoholes no quemados [71].

Por otra parte, realizando la validación estadística de los valores experimentales mostrados anteriormente, se obtuvieron coeficientes de variabilidad en las mediciones menores al 15 %, en concordancia a lo reportado en estudios similares por Zervas et al [52].

En síntesis, se puede explicar que el aumento en el contenido de alcohol en la mezcla de combustible impacta directamente el comportamiento de las emisiones de alcoholes sin quemar. Además la variación de la relación de compresión también incide en el aumento de dichas emisiones. Sin embargo, se evidencia que el efecto de la composición del combustible en las emisiones de alcoholes sin quemar es mayor que el generado por una variación en la relación de compresión.

4.2 RESULTADOS DEL CÁLCULO DE CONCENTRACIONES DE FORMALDEHÍDO

4.2.1 ANÁLISIS CUANTITATIVO

El análisis cuantitativo relacionado al uso de la técnica de Espectrofotometría UV-Visible, hace referencia al cálculo de la concentración del analito desconocido que en este caso es el formaldehído, a través de la medición de la absorbancia de tal compuesto. Se utiliza el método de patrón estándar donde se construye la respectiva curva de calibración para posteriormente hallar la concentración desconocida. El coeficiente de regresión debe ser mayor a 0.99 [100] para poder aceptar la curva. La Figura 4.11 muestra la curva de calibración obtenida para el análisis del contenido de formaldehído en los gases de escape.

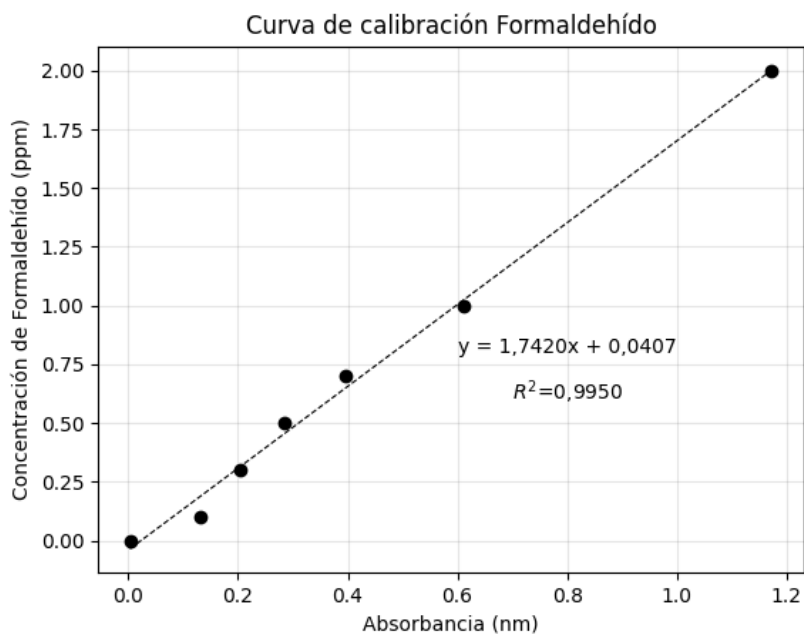


Figura 4.11: Curva de calibración Formaldehído

Como se puede observar el coeficiente de regresión lineal cumple con el cri-

terio de validación siendo una regresión válida para calcular la concentración del Formaldehído. Todos los criterios de aceptación para validar la curva de calibración se resumen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Validación curva de calibración formaldehído

Parámetro	Valor	Descripción
Coefficiente de determinación R^2	0.9975	Fuerte correlación entre variables
Error típico	0.0304	Buena estimación
Estadístico T (Valor p)	5.9927E-07	Regresión significativa

La curva de calibración se utilizó para el cálculo de las emisiones de formaldehído para todas las mezclas de combustibles tanto gasolina-metanol como las de gasolina-etanol. Se verificaron los puntos de la curva en conjunto con las mediciones de las muestras recolectadas para asegurar la precisión de los cálculos realizados.

4.2.2 EMISIONES DE FORMALDEHÍDO MEZCLAS

GASOLINA-METANOL

El comportamiento de las emisiones de formaldehído para las mezclas gasolina-metanol se presentan en las Figura 4.12 donde se muestra las concentración de formaldehído en función de la variación de la relación de compresión para cada composición volumétrica analizada.

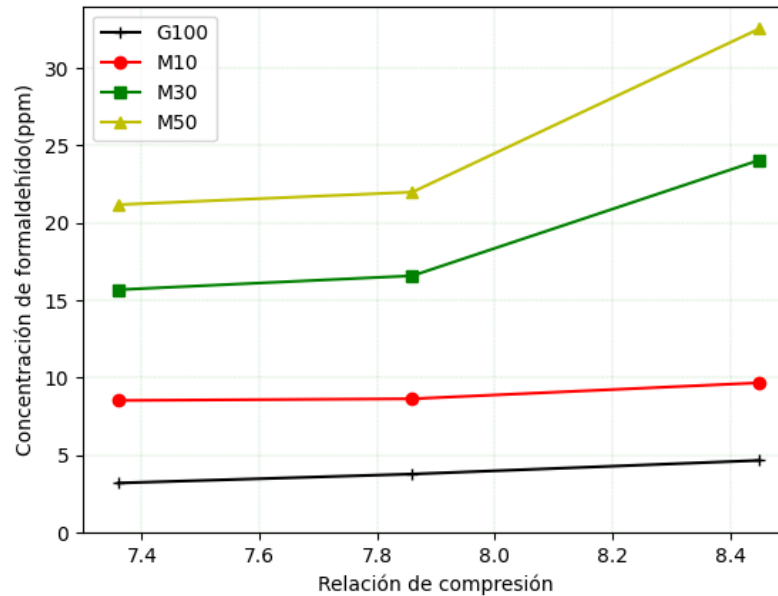


Figura 4.12: Concentración de formaldehído versus la relación de compresión de las mezclas evaluadas de gasolina-metanol

Para comprender la tendencia incremental observada en el comportamiento de las emisiones de formaldehído en las mezclas gasolina-metanol, se debe tener claro que los aldehídos provenientes del escape del motor, son compuestos procedentes de la oxidación parcial posterior a la combustión de los alcoholes no quemados en la cámara, que se acumulan principalmente en las aberturas existentes entre los segmentos del pistón-cilindro y en el proceso de absorción/desorción del combustible en la película de aceite lubricante [72].

Por lo anterior, un incremento gradual en la proporción volumétrica del metanol en la mezcla de combustible, incrementa el alcohol residual no quemado en las hendiduras de la cámara del motor, lo cual aumenta la producción de formaldehído que proviene principalmente de la oxidación del metanol [53]. Adicionalmente la disminución de temperatura en el sistema de escape afecta a la producción de formaldehído, al disminuir su tasa de oxidación y por consiguiente aumentar su producción ya que retarda la oxidación final para formar dióxido de carbono[9, 72].

Analizando los valores mostrados en la Figura 4.12, se observa que el porcentaje de incremento en las emisiones de formaldehído fue del 596 % comparando los resultados obtenidos para las mezclas de M50 con respecto a las reportadas para G100 para una relación de compresión de 8.45. Este comportamiento es similar al obtenido en la investigación realizada por Yao et al [101] donde reportaron un incremento de emisiones de formaldehído aproximado de 160 % para la mezcla M50 con respecto a la gasolina de referencia. Asimismo acorde a lo reportado por Dai et al [102], el incremento de la emisión de formaldehído para la mezcla de M15 con respecto a la gasolina de referencia fue de aproximadamente 83 %.

Respecto a la variación de la relación de compresión se observa que al incrementarse también se genera un aumento en las emisiones de formaldehído debido principalmente al mayor contenido de alcohol sin quemar localizado en las hendiduras de la cámara de combustión por la reducción del volumen del combustible en la cámara lo cual facilita la acumulación del combustible no quemado en las hendiduras. Acorde a lo mostrado en la Figura 4.12 este comportamiento es evidente para un contenido del 50 % de metanol en el combustible, donde se alcanza un incremento porcentual del 53.68 %. Esta tendencia, es validada por la investigación realizada por Zheng & Wang [103] donde se reporta el aumento del 60 % en la fracción másica de las emisiones de formaldehído, afirmando que la máxima formación de la emisión se alcanzó con una relación de compresión de 17.5 comparado con una relación de compresión inicial de 11.5. En resumen, se puede evidenciar el efecto de la variación en la composición de el combustible en las mezclas metanol-gasolina incrementa las emisiones de formaldehído. Asimismo, un menor impacto es producido por la relación de compresión. Es por ello que se debe vigilar los límites de producción de formaldehído debido a que la exposición prolongada a concentraciones mayores a 20ppm pueden constituir un peligro inmediato para el ser humano [104].

4.2.3 EMISIONES DE FORMALDEHÍDO MEZCLAS GASOLINA-ETANOL

Los valores obtenidos del cálculo de la concentración de formaldehído para las mezclas de gasolina-metanol se muestran en la Figura 4.13. Se evidencia la misma tendencia con respecto a las emisiones de formaldehído para las mezclas de gasolina-metanol. Como se explicó anteriormente, la formación de los aldehídos resulta de la oxidación parcial de los alcoholes residuales existentes en la cámara de combustión.

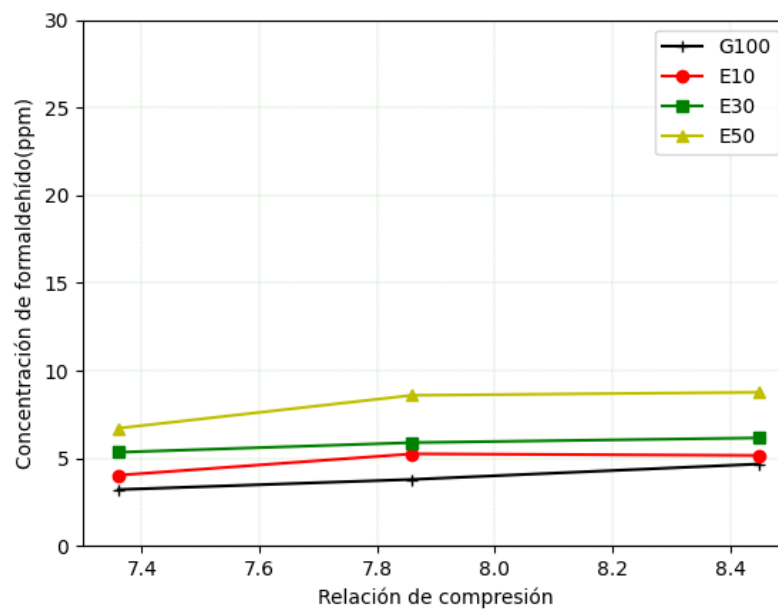
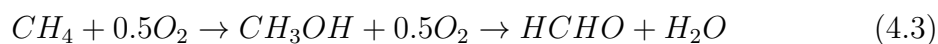


Figura 4.13: Concentración de formaldehído versus la relación de compresión de las mezclas evaluadas de gasolina-etanol.

Se puede observar que las emisiones de formaldehído son pequeñas para las mezclas de gasolina etanol. Se reportan valores menores a 10 ppm para la concentración de formaldehído cuando se usa una mezcla de combustible con contenido de etanol del 50 % (E50) y una relación de compresión de 8.45. Esto se explica debido a que la formación del formaldehído a partir del etanol no proviene de su oxidación directa, sino que al aumentar el porcentaje de etanol en el combustible, las emisio-

nes de gas metano aumentan debido principalmente al incremento del contenido de oxígeno que da lugar a una mezcla demasiado pobre que afecta a la velocidad de la llama, dando lugar, a una mayor producción de metano, y la oxidación de este conduce a la formación de formaldehído mediante la reacción en cadena mostrada en la Ecuación 4.3 [28].



El incremento de las emisiones de formaldehído con respecto a la gasolina de referencia es de aproximadamente el 87.47% haciendo la comparación con una proporción volumétrica de etanol en la mezcla del 50% y para una relación de compresión de 8.45. Esta tendencia, concuerda con los valores reportados por Sakthivel et al [28].

Con respecto a la variación de la relación de compresión se puede observar que la influencia de este parámetro no es tan significativa, se observa un leve aumento de las emisiones provenientes probablemente de la oxidación de los hidrocarburos sin quemar y el oxígeno aportado por el incremento de etanol en la mezcla volumétrica.

Al realizar la comparación de las emisiones de formaldehído de las mezclas etanol-gasolina y metanol-gasolina, es evidente que el uso del metanol como compuesto en el combustible produce mayores emisiones de formaldehído por ser producto directo de su oxidación. La Figura 4.14 ilustra la comparación de las emisiones para el caso de una proporción volumétrica 50% para cada alcohol y la gasolina de referencia.

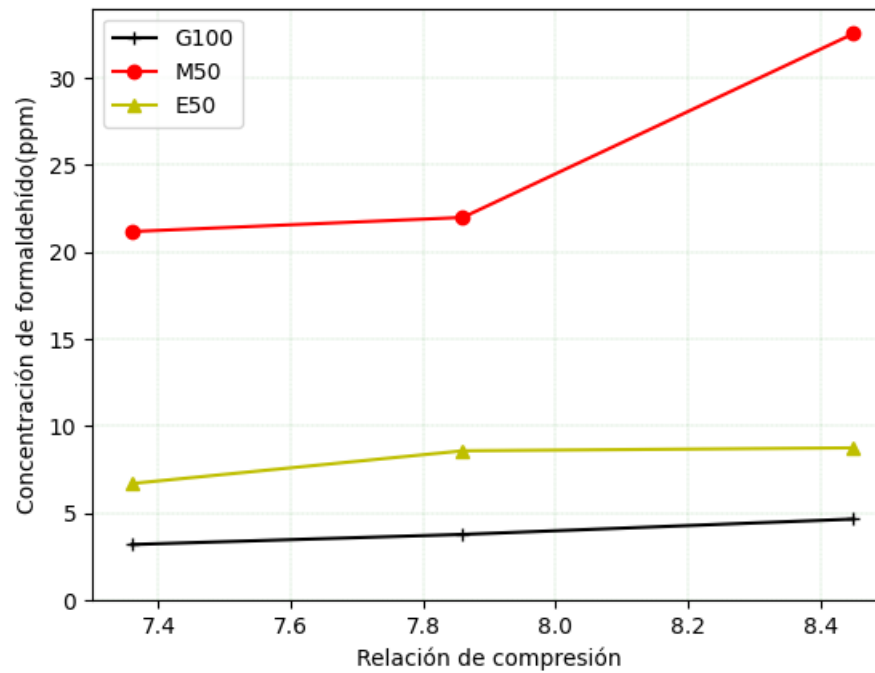


Figura 4.14: Comparación de emisiones de formaldehído para una proporción volumétrica de alcohol de 50% versus la relación de compresión .

4.3 VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para validar los resultados experimentales se calcularon los siguientes parámetros estadísticos [6]:

- Promedio.
- Desviación estándar.
- Precisión: Coeficiente de variabilidad
- Error relativo promedio

4.3.1 RESULTADOS DE ALCOHOLES SIN QUEMAR

Las Tablas 4.5 y 4.6 muestran los resultados de los parámetros estadísticos relevantes para determinar la concentración de los alcoholes sin quemar para las mezclas gasolina-metanol y gasolina-etanol, respectivamente.

Tabla 4.5: Validación resultados de alcoholes sin quemar para las mezclas gasolina-metanol

Composición de la muestra	RC	Concentración de metanol promedio (ppm)	Desviación estándar (ppm)	Repetitibilidad CV (%)	Error relativo promedio (%)
G100	7.36	0.00	0.00	0.00	0.00
	7.86	0.00	0.00	0.00	0.00
	8.45	0.00	0.00	0.00	0.00
M10	7.36	11.08	1.44	13.01	9.31
	7.86	11.41	0.72	6.31	4.32
	8.45	13.52	1.68	12.45	8.49
M30	7.36	27.84	0.57	2.04	1.52
	7.86	28.51	1.88	6.61	4.62
	8.45	52.44	6.35	12.12	8.40
M50	7.36	36.14	2.80	7.74	5.45
	7.86	54.93	2.28	4.14	3.12
	8.45	103.04	6.78	6.58	4.99

Acorde al análisis correspondientes de los datos expuestos anteriormente, se muestra que la mayor desviación relativa en los datos obtenidos para las mezclas gasolina-metanol fue del 13.01 %, la cual mide la variabilidad de las mediciones realizadas. Asimismo, el mayor error relativo promedio obtenido fue del 9.23 % el cual corresponde al mayor valor de variabilidad también. Comparando estos resultados con los obtenidos en la investigación realizada por Zervas et al [52], donde la desviación estándar relativa de la concentración de la mayoría de los resultados de las emisiones de compuestos carbonílicos y alcoholes reportados fue inferior al 15 %, se puede afirmar que los resultados experimentales reportados en este trabajo confiables. Asimismo, la repetitibilidad reportada por Suarez et al para las mediciones de etanol, formaldehído y acetaldehído de los gases de escape de un vehículo de combustible flexible fue de aproximadamente 13 % lo cual concuerda con el valor máximo obtenido en el presente trabajo.

Tabla 4.6: Validación resultados de alcoholes sin quemar para las mezclas gasolina-etanol

Composición de la muestra	RC	Concentración de etanol promedio (ppm)	Desviación estándar (ppm)	Repetitibilidad DER (%)	Error relativo promedio (%)
G100	7.36	0.00	0.00	0.00	0.00
	7.86	0.00	0.00	0.00	0.00
	8.45	0.00	0.00	0.00	0.00
E10	7.36	5.77	0.51	8.80	6.75
	7.86	8.79	0.61	6.94	4.71
	8.45	10.38	0.27	2.56	1.94
E30	7.36	10.96	0.89	8.12	6.00
	7.86	17.17	1.87	10.92	7.31
	8.45	23.78	3.43	14.41	11.01
E50	7.36	56.73	5.47	9.63	8.34
	7.86	70.46	4.23	6.00	4.45
	8.45	94.01	11.33	12.05	9.27

Asimismo, para las mezclas gasolina-etanol el valor máximo de desviación estándar relativa reportado es de 14.41 % y el error relativo promedio es de 11.01 %. Estos resultados concuerdan con los valores reportados en estudios similares realizados por Zervas et al [52].

4.3.2 RESULTADOS DE EMISIONES DE FORMALDEHÍDO

Las Tablas 4.7 y 4.8 muestran los los parámetros estadísticos relevantes para la validación de los resultados de formaldehído obtenidos al analizar las mezclas de gasolina-metanol y gasolina-etanol respectivamente.

Tabla 4.7: Validación resultados de emisiones de formaldehído para las mezclas gasolina-metanol

Composición de la muestra	RC	Concentración de formaldehído promedio (ppm)	Desviación estándar (ppm)	Repetitibilidad DER (%)	Error relativo promedio (%)
G100	7.36	3.21	0.44	13.69	10.48
	7.86	3.79	0.30	7.99	8.08
	8.45	4.67	0.83	17.71	12.69
M10	7.36	8.54	0.58	6.79	4.94
	7.86	8.65	0.89	10.3	4.66
	8.45	9.68	1.83	18.93	14.50
M30	7.36	15.69	2.20	14.02	10.70
	7.86	16.59	1.08	6.51	5.71
	8.45	24.06	2.69	11.18	7.65
M50	7.36	21.18	0.87	4.09	3.12
	7.86	21.99	1.25	5.68	5.67
	8.45	32.54	4.16	12.78	9.57

Tabla 4.8: Validación resultados de emisiones de formaldehído para las mezclas gasolina-etanol

Composición de la muestra	RC	Concentración de formaldehído promedio (ppm)	Desviación estándar (ppm)	Repetitibilidad DER (%)	Error relativo promedio (%)
G100	7.36	3.21	0.44	13.69	10.48
	7.86	3.79	0.30	7.99	8.08
	8.45	4.67	0.83	17.71	12.69
E10	7.36	4.03	0.43	10.68	8.12
	7.86	5.25	0.84	16.04	15.92
	8.45	5.16	0.49	9.43	6.95
E30	7.36	5.34	0.54	10.18	7.46
	7.86	5.89	0.72	12.23	7.17
	8.45	6.16	0.93	15.18	11.68
E50	7.36	6.71	0.94	14.07	10.45
	7.86	8.59	1.15	13.40	13.31
	8.45	8.76	0.25	2.85	1.93

Conforme a los resultados estadísticos obtenidos para las emisiones de formaldehído a partir de las mezclas de gasolina-cohol mediante la utilización del método propuesto por la NIOSH [92], donde la desviación relativa estándar aceptada es del 18 %, se puede concluir que la mayoría de los valores reportados en las Tablas 4.7 y 4.8 cumplen con la métrica anterior. Sin embargo se obtiene sólo un valor de desviación estándar relativa superior el cual corresponde al resultado obtenido para la mezcla M10 y una relación de compresión de 8.45. Como se puede observar, en el caso de las mezclas gasolina-metanol y para una relación de compresión de 8.45 se obtienen los valores mayores de variabilidad en los datos.

Referente a los estudios realizados por Zervas et al [52], la variabilidad obtenida es mayor posiblemente debido a que el método usado para el cálculo de los carbonilos en los gases de escape es cartuchos impregnados con DNPH y posteriormente analizados bajo cromatografía Líquida cuya repetitibilidad fue inferior al 15 %.

Dicho lo anterior, se puede afirmar que el uso del método para el análisis del formaldehído para las mezclas gasolina-etanol es satisfactorio. En el caso de las mezclas gasolina-metanol se obtuvo solo un valor experimental por fuera del margen esperado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones a partir de los resultados obtenidos, y se sugieren trabajos futuros para ampliar la línea de investigación del presente trabajo.

5.1 CONCLUSIONES

Retomando la hipótesis inicial del presente trabajo, se logró establecer un sistema para la cuantificación de las emisiones de alcoholes sin quemar y formaldehído para las mezclas binarias de gasolina-metanol y gasolina-etanol satisfactoriamente, así como analizar el efecto de los parámetros de combustión referentes a la proporción volumétrica del alcohol en el combustible y la variación de la relación de compresión del motor sobre el comportamiento de las emisiones mencionadas.

Por todos los resultados expuestos en el capítulo anterior, se puede validar la hipótesis planteada en este trabajo.

A continuación se enlistan las conclusiones principales de cada apartado definido en los resultados obtenidos para esta investigación.

5.1.1 EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE ALCOHOLES SIN QUEMAR

Con la adaptación de los sistemas de impingers acoplados en serie para la extracción de las emisiones de alcoholes sin quemar provenientes de las mezclas de combustible metanol-gasolina y etanol-gasolina presentes en el escape del motor y la posterior aplicación de una metodología que permitiera el análisis de la concentración de las emisiones obtenidas fue posible llegar a las siguientes conclusiones:

- El comportamiento en las emisiones de alcoholes sin quemar se ve afectado principalmente por el incremento en la proporción volumétrica del alcohol en la mezcla de combustible utilizada, y de manera secundaria por el incremento en la relación de compresión.
- El incremento porcentual obtenido para las mezclas de metanol-gasolina variando el contenido de alcohol en la mezcla de un 10 % v/v a un 50 % v/v para

una relación de compresión constante de 8.45 es de 661.85 %. De la misma manera, evaluando la variación del radio de compresión de 7.36 a 8.45 para un contenido de metanol constante en la mezcla de 50 % se tiene que el incremento en la emisión es menor, ya que el porcentaje obtenido es del 169.62 %.

- El aumento en las emisiones de etanol sin quemar, para una relación de compresión constante de 8.45 y variando el contenido de etanol en la mezcla de 10 % a 50 % es de 806 %. En contraste, el incremento obtenido evaluando la variación de la relación de compresión para un contenido de etanol constante de 50 % es de 65.70 %.
- La variación de las emisiones de alcoholes sin quemar para las mezclas alcohol-gasolina se incrementan significativamente con proporciones volumétricas mayores al 30 % v/v.

5.1.2 EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE LAS EMISIONES DE FORMALDEHÍDO

Con la adaptación de un sistema de extracción compuesto por impingers en serie llenos con solución de bisulfito de sodio para la captura de las emisiones de formaldehído y adaptando la metodología propuesta por la NIOSH de espectrofotometría UV-VIS para el cálculo de las concentraciones de formaldehído de manera satisfactoria, fue posible llegar a las siguientes conclusiones:

- Para las mezclas de gasolina-metanol, se concluye que la formación de las emisiones de formaldehído proviene principalmente de la oxidación posterior del metanol residual acumulado en las hendiduras de la cámara de combustión. Al aumentar la proporción volumétrica del metanol se aumenta la formación de formaldehído en el tubo de escape, debido a la acumulación incremental de alcoholes no quemados en la cámara de combustión.

- Para una mezcla de combustible con una proporción volumétrica de metanol del 50 % con una relación de compresión de 8.45 se tiene un incremento porcentual de las emisiones de formaldehído del 596.49 % con respecto a la gasolina de referencia.
- Analizando el efecto de la relación de compresión en los niveles de emisiones de formaldehído para las mezclas gasolina-metanol, se concluye que el aumento de la relación de compresión también incrementa las emisiones de formaldehído para un contenido de metanol del 50 % en un porcentaje del 53.68 %. Es así como la variación en el contenido de metanol de la muestra tiene un mayor efecto en el nivel de la emisión de formaldehído que los cambios en la relación de compresión.
- El uso de etanol en las mezclas de combustible generó menores emisiones de formaldehído que las reportadas por el uso del metanol. Debido a que el formaldehído no se genera directamente de la oxidación del etanol, sino que se forma a partir de reacciones de oxidación en cadena de las emisiones de metano; las cuales que incrementan por el aumento de etanol en el combustible.
- A pesar de que se analiza el efecto de la variación de la relación de compresión en el nivel de emisiones de formaldehído para el uso de mezclas gasolina-etanol no se reporta una variación significativa de dicha emisión.

5.1.3 VALIDACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS RESULTADOS

EXPERIMENTALES

- El mayor valor de desviación relativa estándar para el análisis de alcoholes sin quemar usando las mezclas metanol-gasolina fue de 13.52 % siendo menor al límite de evaluación establecido del 15 % acorde a la literatura. Por lo tanto se concluye que los datos obtenidos son significativos estadísticamente.

- Para las mezclas gasolina-etanol, la mayor desviación relativa estándar obtenida en el análisis de las emisiones de alcoholes sin quemar fue del 14.41 %, validando así los resultados obtenidos.
- En el análisis de las emisiones de formaldehído se tomó como límite de desviación estándar relativa el reportado por la NIOSH el cual es del 18 %. Bajo este escenario, la mayoría de los resultados de desviación estándar relativa obtenidos en las mezclas gasolina-metanol cumplen este precepto. Sin embargo, el valor de desviación estándar relativa reportado para la emisión de formaldehído para un contenido de metanol del 10 % (M10) y una relación de compresión de 8.45 fue de 18.93 %, valor que excede la métrica establecida para la validación.
- Con respecto a la validación de las emisiones de formaldehído obtenidos con la utilización de mezclas gasolina-etanol, los valores de la desviación estándar relativa fueron satisfactorios. El mayor valor de desviación relativa estándar reportado fue de 17.71 %.

5.2 TRABAJOS FUTUROS

Teniendo en cuenta la capacidad de modificación que tiene la instalación experimental del motor CFR, y el gran campo de estudio que representa el análisis de las emisiones no reguladas en mezclas oxigenadas, a continuación se sugieren los trabajos futuros para continuar con esta línea de investigación:

- **Estudio diferenciado de las especies que se consideran como hidrocarburos sin quemar** La cuantificación detallada de los diferentes carbonilos, cetonas y aldehídos que en los estudios de emisiones reguladas hacen parte de las emisiones de los hidrocarburos sin quemar, puede generar una sobrestimación de los valores reales de las emisiones de hidrocarburos sin quemar. Por lo tanto, diferenciar las concentraciones de los componentes que hacen parte

de esta especie regulada permite identificar con precisión los hidrocarburos totales.

- **Análisis del efecto de las mezclas de combustible oxigenado con cadenas de alcoholes intermedios C4-C5.**

El presente proyecto abarcó solamente los dos alcoholes primarios; etanol y metanol, la ampliación del estudio a la inclusión de contenidos de propanol y butanol para el análisis de las emisiones sobre todo de los compuestos carbonilos principales los cuales son el formaldehído y el acetaldehído son de gran importancia debido a su impacto sobre la salud humana y permite evaluar estas emisiones con formulaciones nuevas de combustibles.

- **Análisis del efecto de knock en las emisiones no reguladas**

La instalación experimental que se tiene actualmente permite evaluar el efecto del knock en el comportamiento de la combustión y sus emisiones reguladas. Es interesante evaluar el posible impacto que tiene este efecto en los niveles de emisiones de formaldehído por su incidencia en la salud pública y en los alcoholes sin quemar con el fin de evaluar la eficiencia de la combustión desde el punto de vista de transformación del alcohol.

- **Análisis de otros parámetros de combustión como la relación aire/combustible, la variación de la temperatura de admisión del aire y posición del ángulo del cigüeñal en la emisión de alcoholes sin quemar y formaldehído .**

El análisis del efecto de parámetros de combustión físicos como la relación aire/combustible, posición del ángulo del cigüeñal y el análisis a fondo de la variación de la temperatura de admisión del aire en la cuantificación de las emisiones de formaldehído y alcoholes sin quemar, mejora el entendimiento del comportamiento de las emisiones provenientes del motor.

- **Caracterización del modelo termoquímico de formación de las emisiones no reguladas más importantes dentro del motor CFR**

Las reacciones de oxidación y las temperaturas que se originan en el proceso de combustión son claves para entender el comportamiento y formación de este tipo de emisiones, la caracterización termodinámica y química de los procesos de formación y transformación de estas especies es de gran importancia y complementa de muy buena manera la fase experimental.

APÉNDICE A

TABLAS DE RESULTADOS

A.1 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS

De las tablas A.1 a A.3 se muestran los tiempos de retención del analito, el área bajo la curva del analito, el tiempo de retención de estándar, el área bajo la curva del estándar, y el cálculo de la concentración para cada muestra y sus repeticiones de las mezclas gasolina-metanol. Y las tablas A.4 a A.7 muestran los mismos parámetros para las mezclas gasolina-etanol.

Tabla A.1: Resultados cromatogramas mezcla M10

% v/v alcohol		M10					
Temperatura (K)		297.48					
Presión atmosférica (mmHg)		718.56					
Identificador	RC	Tiempo de retención metanol	Área del analito	Tiempo de retención butanol	Área del butanol	Área del Metanol/ Área del butanol	Cálculo de la concentración metanol (ppm)
M10B11	Blanco	5.46	0.7	9.88	105.5	0.01	0.00
M10B21		5.46	0.5	9.88	88.3	0.01	
M10B12		5.46	0.5	9.88	96.7	0.01	
M10B22		5.46	0.7	9.88	52.4	0.01	
M10B13		5.5	0.8	9.89	74	0.01	
M10B23		5.44	0.2	9.88	70.8	0.00	
M10R7.36A11	7.36	5.47	9.7	9.88	79.6	0.12	12.39
M10R7.36A21		5.45	1.1	9.89	86.5	0.01	
M10R7.36A12		5.45	18.4	9.88	189.7	0.10	
M10R7.36A22		5.49	0.8	9.89	33.9	0.01	
M10R7.36A13		5.48	18.1	9.88	160.8	0.11	
M10R7.36A23		5.49	0.1	9.89	104.6	0.00	
M10R7.86A11	7.86	5.47	8.9	9.88	83	0.11	10.71
M10R7.86A21		5.47	1.3	9.88	102.3	0.01	
M10R7.86A12		5.47	9.9	9.88	89.9	0.11	
M10R7.86A22		5.45	1.3	9.88	77.6	0.02	
M10R7.86A13		5.46	8.3	9.88	89.1	0.09	
M10R7.86A23		5.47	3.1	9.88	76.5	0.04	
M108.45A11	8.45	5.46	5.9	9.88	40.2	0.15	15.25
M108.45A21		5.46	0.8	9.88	113.6	0.01	
M108.45A12		5.47	16.7	9.88	147.2	0.11	
M108.45A22		5.47	2.8	9.88	156.2	0.02	
M108.45A13		5.46	11	9.88	85.5	0.13	
M108.45A23		5.45	1.4	9.88	85.7	0.02	

Tabla A.2: Resultados cromatogramas mezcla M30

% v/v alcohol		M30					
Temperatura (K)		301.15					
Presión atmosférica (mmHg)		720.06					
Identificador	RC	Tiempo de retención metanol	Área del analito	Tiempo de retención butanol	Área del butanol	Área del Metanol/ Área del butanol	Cálculo de la concentración metanol (ppm)
M30B11	Blanco	5.47	0.7	9.88	85.3	0.01	0.00
M30B21		5.49	0.4	9.88	61.9	0.01	
M30B12		5.45	0.2	9.88	200.8	0.00	
M30B22		5.45	0.5	9.87	48.5	0.01	
M30B13		5.47	0.8	9.88	90.9	0.01	
M30B23		5.47	0.7	9.87	56.6	0.01	
M30R7.36A11	7.36	5.48	7.8	9.87	32.1	0.24	28.02
M30R7.36A21		5.48	1.6	9.87	60.3	0.03	
M30R7.36A12		5.48	17.3	9.87	69.6	0.25	
M30R7.36A22		5.47	0.5	9.87	62.4	0.01	
M30R7.36A13		5.48	17.5	9.87	71	0.25	
M30R7.36A23		5.48	1.7	9.87	66.8	0.03	
M30R7.86A11	7.86	5.48	16.6	9.87	76.2	0.22	26.73
M30R7.86A21		5.47	2.7	9.88	66.6	0.04	
M30R7.86A12		5.48	20.9	9.87	81	0.26	
M30R7.86A22		5.47	0.9	9.87	78.7	0.01	
M30R7.86A13		5.48	22.8	9.87	82.4	0.28	
M30R7.86A23		5.48	0.9	9.87	64.1	0.01	
M308.45A11	8.45	5.48	29.2	9.87	58	0.50	59.04
M308.45A21		5.47	2.5	9.87	74.4	0.03	
M308.45A12		5.47	19.8	9.87	42.9	0.46	
M308.45A22		5.45	0.3	9.87	61.1	0.00	
M308.45A13		5.48	20.3	9.87	50.1	0.41	
M308.45A23		5.47	1.3	9.87	57.6	0.02	

Tabla A.3: Resultados cromatogramas mezcla M50

% v/v alcohol		M50					
Temperatura (K)		295.82					
Presión atmosférica (mmHg)		726.06					
Identificador	RC	Tiempo de retención metanol	Área del analito	Tiempo de retención butanol	Área del butanol	Área del metanol/ Área del butanol	Cálculo de la concentración metanol (ppm)
M50B11	Blanco	5.47	0.6	9.88	76.1	0.01	0.00
M50B21		5.49	0.5	9.88	55.2	0.01	
M50B12		5.48	1.1	9.88	79.4	0.01	
M50B22		5.44	0.3	9.88	69.7	0.00	
M50B13		5.47	0.7	9.87	55.6	0.01	
M50B23		5.46	0.4	9.88	52.5	0.01	
M50R7.36A11	7.36	5.47	15	9.87	44.6	0.34	38.75
M50R7.36A21		5.48	2.6	9.87	75.2	0.03	
M50R736A12		5.47	18.6	9.87	64.1	0.29	
M50R736A22		5.47	2.2	9.86	69.9	0.03	
M50R7.36A13		5.47	28.6	9.87	87.9	0.33	
M50R7.36A23		5.48	1.8	9.87	70.5	0.03	
M50R7.86A11	7.86	5.47	25.7	9.87	54.1	0.48	54.13
M50R7.86A21		5.46	1.9	9.87	59.3	0.03	
M507.86A12		5.49	28.3	9.87	58.4	0.48	
M507.86A22		5.47	0.2	9.87	51.8	0.00	
M507.86A13		5.48	18.2	9.87	35.1	0.52	
M507.86A23		5.48	1.3	9.87	70.7	0.02	
M508.45A11	8.45	5.48	68	9.87	76.1	0.89	100.33
M508.45A21		5.47	1.5	9.86	66.7	0.02	
M508.45A12		5.47	47.8	9.86	48.6	0.98	
M508.45A22		5.46	1.1	9.86	44.5	0.02	
M508.45A13		5.47	47.1	9.87	54.1	0.87	
M508.45A23		5.47	1.5	9.86	59.8	0.03	

Tabla A.4: Resultados cromatogramas mezcla E10

% v/v alcohol		E10					
Temperatura (K)		297.48					
Presión atmosférica (mmHg)		720.02					
Identificador	RC	Tiempo de retención etanol	Área del analito	Tiempo de retención butanol	Área del butanol	Área del etanol/ Área del butanol	Cálculo de la concentración etanol (ppm)
E10B11	Blanco	6.34	5.1	9.87	69.1	0.07	0.00
E10B21		6.33	7.4	9.87	68.9	0.11	
E10B12		6.33	9.1	9.87	80.5	0.11	
E10B22		6.33	1.6	9.87	53.3	0.03	
E10B13		6.33	6.1	9.87	58.2	0.10	
E10B23		6.33	6.3	9.87	61.2	0.10	
E10R7.36A11	7.36	6.35	14.9	9.88	73	0.20	6.35
E10R7.36A21		6.33	6.3	9.87	61.2	0.10	
E10R7.36A12		6.35	17.4	9.88	87.6	0.20	
E10R736A22		6.33	7.4	9.87	68.9	0.11	
E10R7.36A13		6.33	10.4	9.88	52.5	0.20	
E10R7.36A23		6.32	5.1	9.86	114.2	0.04	
E10R7.86A11	7.86	6.35	15.5	9.88	69.2	0.22	9.38
E10R7.86A21		6.35	16.3	9.88	103.7	0.16	
E107.86A12		6.33	15.9	9.87	72.2	0.22	
E107.86A22		6.35	1.6	9.87	53.3	0.03	
E107.86A13		6.35	16.2	9.88	75	0.22	
E107.86A23		6.34	11.2	9.88	99.9	0.11	
E108.45A11	8.45	6.33	14.6	9.86	69.5	0.21	10.48
E108.45A21		6.33	10.3	9.86	56.1	0.18	
E108.45A12		6.33	13.3	9.87	58.2	0.23	
E108.45A22		6.33	10.3	9.86	64.7	0.16	
E108.45A13		6.35	15.9	9.88	68.6	0.23	
E108.45A23		6.34	8.9	9.88	68.9	0.13	

Tabla A.5: Resultados cromatogramas mezcla E30

% v/v alcohol		E30					
Temperatura (K)		301.95					
Presión atmosférica (mmHg)		720.02					
Identificador	RC	Tiempo de retención etanol	Área del analito	Tiempo de retención butanol	Área del butanol	Área del etanol/ Área del butanol	Cálculo de la concentración etanol (ppm)
E30B11	Blanco	6.33	8.7	9.87	143.9	0.06	0.00
E30B21		6.32	4.7	9.88	89.2	0.05	
E30B12		6.33	5.5	9.86	99.8	0.06	
E30B22		6.33	3.6	9.86	110.5	0.03	
E30B13		6.33	4.2	9.86	70.5	0.06	
E30B23		6.33	5	9.86	103.4	0.05	
E30R7.36A11	7.36	6.32	17.8	9.86	74.4	0.24	11.71
E30R7.36A21		6.33	7.3	9.86	94.6	0.08	
E30R7.36A12		6.32	26.4	9.88	111.9	0.24	
E30R736A22		6.32	4.7	9.87	87.6	0.05	
E30R7.36A13		6.32	21.9	9.87	96.1	0.23	
E30R7.36A23		6.33	6.4	9.88	88.5	0.07	
E30R7.86A11	7.86	6.33	18.5	9.88	70.4	0.26	15.30
E30R7.86A21		6.32	6.5	9.86	79.1	0.08	
E307.86A12		6.32	20.4	9.87	74.2	0.27	
E307.86A22		6.31	6.3	9.86	103.2	0.06	
E307.86A13		6.32	24.8	9.87	86.3	0.29	
E307.86A23		6.33	4.9	9.88	102.7	0.05	
E308.45A11	8.45	6.33	17.8	9.87	53.3	0.33	26.15
E308.45A21		6.33	5.6	9.87	80.7	0.07	
E308.45A12		6.32	25	9.87	76.1	0.33	
E308.45A22		6.33	5.5	9.86	52.3	0.11	
E308.45A13		6.31	20.6	9.86	70.4	0.29	
E308.45A23		6.31	5.4	9.86	81.8	0.07	

Tabla A.6: Resultados cromatogramas mezcla E50

% v/v alcohol		E50					
Temperatura (K)		295.15					
Presión atmosférica (mmHg)		720.02					
Identificador	RC	Tiempo de retención etanol	Área del analito	Tiempo de retención butanol	Área del butanol	Área del etanol/Área del butanol	Cálculo de la concentración etanol (ppm)
E50B11	Blanco	6.35	10.3	9.88	75.5	0.14	0.00
E50B21		6.35	6.1	9.88	88.3	0.07	
E50B12		6.33	6.8	9.86	74	0.09	
E50B22		6.35	3.4	9.89	79	0.04	
E50B13		6.34	4.3	9.88	100.1	0.04	
E50B23		6.35	9	9.89	105	0.09	
E50R7.36A11	7.36	6.35	38.8	9.88	68.8	0.56	59.85
E50R7.36A21		6.35	8.1	9.88	54.9	0.15	
E50R7.36A12		6.35	53.4	9.88	94.6	0.56	
E50R736A22		6.35	6.6	9.89	74	0.09	
E50R7.36A13		6.35	35.3	9.88	70.5	0.50	
E50R7.36A23		6.35	7.6	9.89	71.5	0.11	
E50R7.86A11	7.86	6.35	45	9.88	67.5	0.67	75.16
E50R7.86A21		6.33	6.3	9.88	70.4	0.09	
E507.86A12		6.35	44.4	9.88	79.8	0.63	
E507.86A22		6.34	6.1	9.88	78.8	0.08	
E507.86A13		6.36	50.4	9.87	82.4	0.61	
E507.86A23		6.35	6.3	9.89	80.4	0.08	
E508.45A11	8.45	6.36	46.9	9.88	62.9	0.75	86.93
E508.45A21		6.36	9.6	9.89	99	0.10	
E508.45A12		6.35	52.7	9.89	70	0.75	
E508.45A22		6.35	11.1	9.89	117.3	0.08	
E508.45A13		6.36	55.4	9.87	62.9	0.88	
E508.45A23		6.35	7.6	9.89	70	0.11	

A.2 ANÁLISIS ESPECTROFOTOMETRÍA

De las tablas A.7 a A.9 se muestran los valores de absorbancia y concentración de formaldehído obtenida de las mezclas de gasolina-metanol. Los resultados de los análisis cromatográficos para las mezclas etanol-gasolina se muestran en las tablas Y las tablas A.10 a A.12.

Tabla A.7: Resultados obtención de formaldehído mezcla M10

% v/v alcohol		M10		
Temperatura (K)		297.48		
Presión atmosférica (mmHg)		718.56		
Concentración del Blanco (ppm)		0.26		
Identificador	RC	Razón de dilución	Absorbancia	Concentración de formaldehído (ppm)
M10R7.36A11	7.36	1:4	0.302	8.03
M10R7.36A21		1:1	0.166	
M10R7.36A12		1:4	0.309	8.41
M10R7.36A22		1:1	0.201	
M10R7.36A13		1:4	0.352	9.17
M10R7.36A23		1:1	0.156	
M10R7.86A11	7.86	1:4	0.319	8.42
M10R7.86A21		1:1	0.163	
M10R7.86A12		1:4	0.366	9.63
M10R7.86A22		1:1	0.177	
M10R7.86A13		1:4	0.293	7.90
M10R7.86A23		1:1	0.179	
M10R8.45A11	8.45	1:4	0.318	8.45
M10R8.45A21		1:1	0.172	
M10R8.45A12		1:4	0.464	11.79
M10R8.45A22		1:1	0.145	
M10R8.45A13		1:4	0.342	8.81
M10R8.45A23		1:1	0.135	

Tabla A.8: Resultados obtención de formaldehído mezcla M30

% v/v alcohol		M30		
Temperatura (K)		301.15		
Presión atmosférica (mmHg)		720.06		
Concentración del Blanco (ppm)		0.26		
Identificador	RC	Razón de dilución	Absorbancia	Concentración de formaldehído (ppm)
M30R7.36A11	7.36	1:8	0.205	17.23
M30R7.36A21		1:8	0.123	
M30R7.36A12		1:8	0.208	16.65
M30R7.36A22		1:8	0.108	
M30R7.36A13		1:8	0.228	13.17
M30R7.36A23		1:8	0.016	
M30R7.86A11	7.86	1:8	0.218	15.78
M30R7.86A21		1:8	0.08	
M30R7.86A12		1:8	0.223	16.17
M30R7.86A22		1:8	0.083	
M30R7.86A13		1:8	0.273	17.82
M30R7.86A23		1:8	0.067	
M30R8.45A11	8.45	1:8	0.378	26.68
M30R8.45A21		1:8	0.145	
M30R8.45A12		1:8	0.347	24.21
M30R8.45A22		1:8	0.125	
M30R8.45A13		1:8	0.315	21.30
M30R8.45A23		1:8	0.097	

Tabla A.9: Resultados obtención de formaldehído mezcla M50

% v/v alcohol		M50		
Temperatura (K)		295.816		
Presión atmosférica (mmHg)		726.06		
Concentración formaldehído del Blanco (ppm)		0.26		
Identificador	RC	Razón de dilución	Absorbancia	Concentración de formaldehído (ppm)
M50R7.36A11		1:8	0.295	21.79
M50R7.36A21		1:8	0.139	
M50R736A12	7.36	1:8	0.286	
M50R736A22		1:8	0.114	
M50R7.36A13		1:8	0.295	
M50R7.36A23		1:8	0.134	21.55
M50R7.86A11		1:8	0.309	20.75
M50R7.86A21		1:8	0.103	
M507.86A12	7.86	1:8	0.312	
M507.86A22		1:8	0.126	
M507.86A13		1:8	0.306	
M507.86A23		1:8	0.159	23.25
M508.45A11		1:8	0.428	31.17
M508.45A21		1:8	0.205	
M508.45A12	8.45	1:8	0.577	
M508.45A22		1:8	0.184	
M508.45A13		1:8	0.397	
M508.45A23		1:8	0.195	29.24

Tabla A.10: Resultados obtención de formaldehído mezcla E10

% v/v alcohol		E10		
Temperatura (K)		301.95		
Presión atmosférica (mmHg)		720.02		
Concentración del Blanco (ppm)		0.45		
Identificador	RC	Razón de dilución	Absorbancia	Concentración de formaldehído (ppm)
E10R7.36A11		1:2	0.29	4.20
E10R7.36A21		1:2	0.138	
E10R736A12	7.36	1:2	0.299	
E10R736A22		1:2	0.14	
E10R7.36A13		1:2	0.287	
E10R7.36A23		1:2	0.086	3.54
E10R7.86A11		1:2	0.495	6.22
E10R7.86A21		1:2	0.099	
E107.86A12	7.86	1:2	0.364	
E107.86A22		1:2	0.118	
E107.86A13		1:2	0.36	
E107.86A23		1:2	0.107	4.68
E108.45A11		1:2	0.371	4.75
E108.45A21		1:2	0.102	
E108.45A12	8.45	1:2	0.411	
E108.45A22		1:2	0.085	
E108.45A13		1:2	0.421	
E108.45A23		1:2	0.13	5.70

Tabla A.11: Resultados obtención de formaldehído mezcla E30

% v/v alcohol		E30		
Temperatura (K)		301.95		
Presión atmosférica (mmHg)		720.02		
Concentración del Blanco (ppm)		0.57		
Identificador	RC	Razón de dilución	Absorbancia	Concentración de formaldehído (ppm)
E30R7.36A11	7.36	1:4	0.291	5.81
E30R7.36A21		1:4	0.142	
E30R7.36A12		1:4	0.245	4.74
E30R7.36A22		1:4	0.115	
E30R7.36A13		1:4	0.271	5.47
E30R7.36A23		1:4	0.139	
E30R7.86A11	7.86	1:4	0.255	5.38
E30R7.86A21		1:4	0.149	
E307.86A12		1:4	0.296	6.40
E307.86A22		1:4	0.178	
E307.86A13		1:4	0.279	6.14
E307.86A23		1:4	0.177	
E308.45A11	8.45	1:4	0.336	7.24
E308.45A21		1:4	0.195	
E308.45A12		1:4	0.324	5.65
E308.45A22		1:4	0.098	
E308.45A13		1:4	0.322	5.59
E308.45A23		1:4	0.096	

Tabla A.12: Resultados obtención de formaldehído mezcla E50

% v/v alcohol		E50		
Temperatura (K)		295.15		
Presión atmosférica (mmHg)		720.02		
Concentración del Blanco (ppm)		0.45		
Identificador	RC	Razón de dilución	Absorbancia	Concentración de formaldehído (ppm)
E50R7.36A11	7.36	1:4	0.227	6.99
E50R7.36A21		1:4	0.085	
E50R7.36A12		1:4	0.241	7.49
E50R7.36A22		1:4	0.092	
E50R7.36A13		1:4	0.188	5.66
E50R7.36A23		1:4	0.068	
E50R7.86A11	7.86	1:4	0.245	7.46
E50R7.86A21		1:4	0.087	
E507.86A12		1:4	0.296	8.55
E507.86A22		1:4	0.082	
E507.86A13		1:4	0.346	9.76
E507.86A23		1:4	0.083	
E508.45A11	8.45	1:4	0.295	8.77
E508.45A21		1:4	0.092	
E508.45A12		1:4	0.288	9.00
E508.45A22		1:4	0.109	
E508.45A13		1:4	0.29	8.51
E508.45A23		1:4	0.086	

APÉNDICE B

GRÁFICAS DE ANÁLISIS
CROMATOGRÁFICOS

B.1 MEZCLAS M10

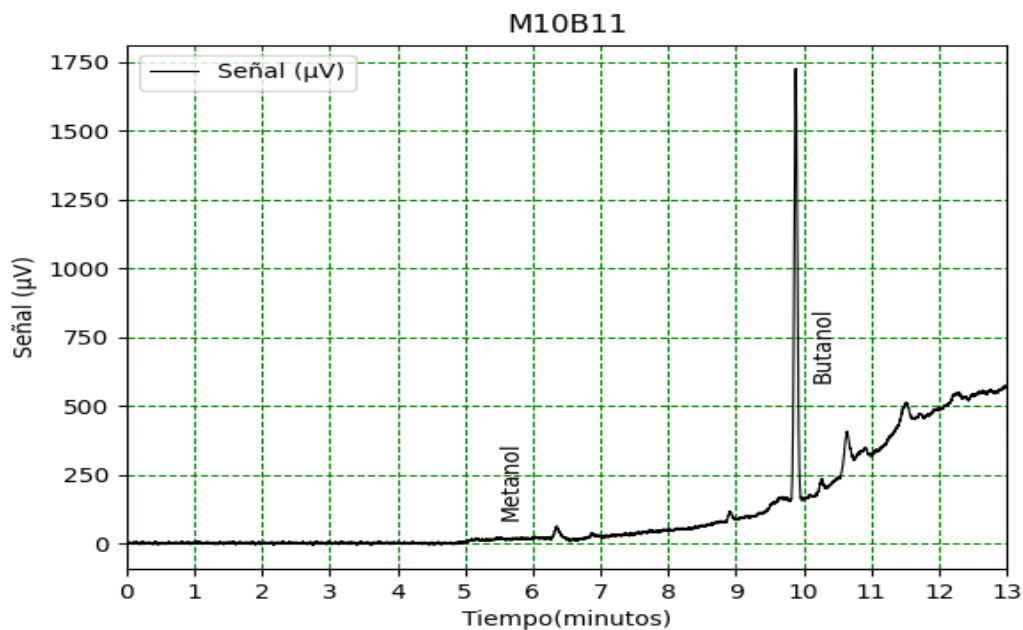


Figura B.1: Cromatografía muestra M10BA11.

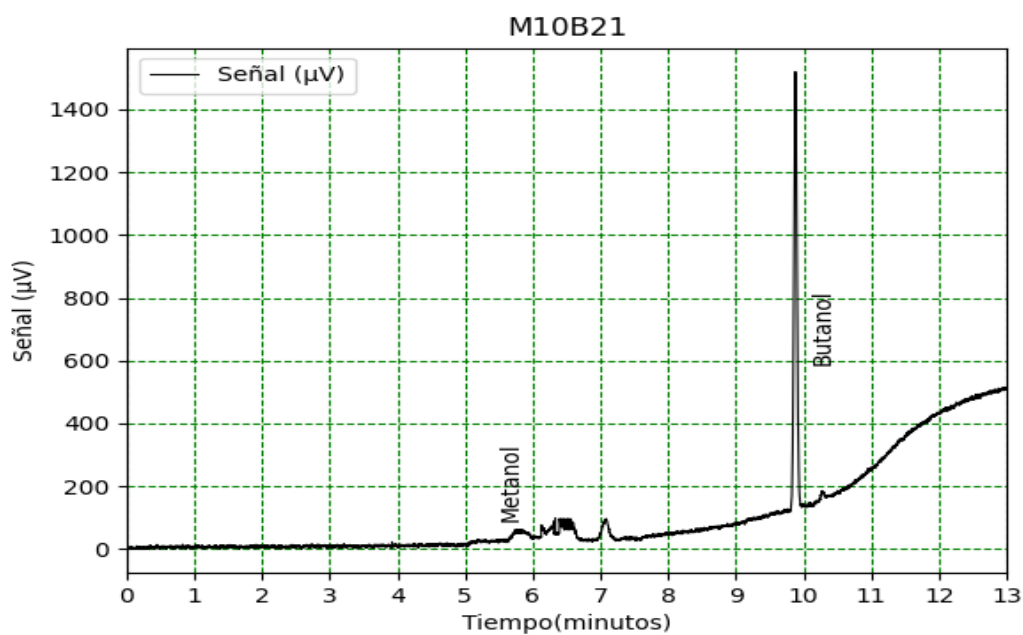


Figura B.2: Cromatografía muestra M10BA21.

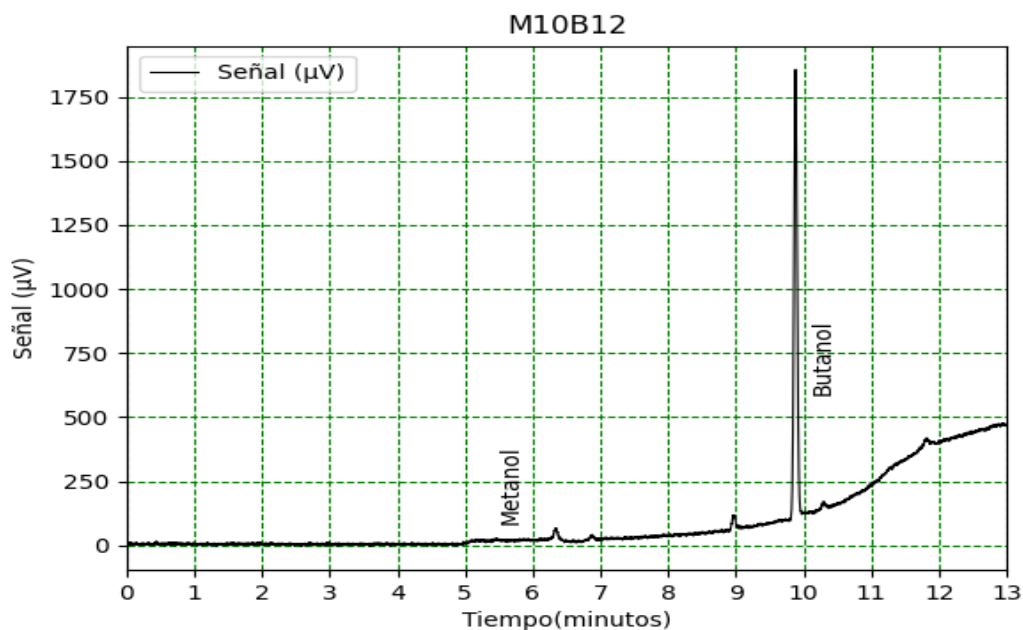


Figura B.3: Cromatografía muestra M10BA12.

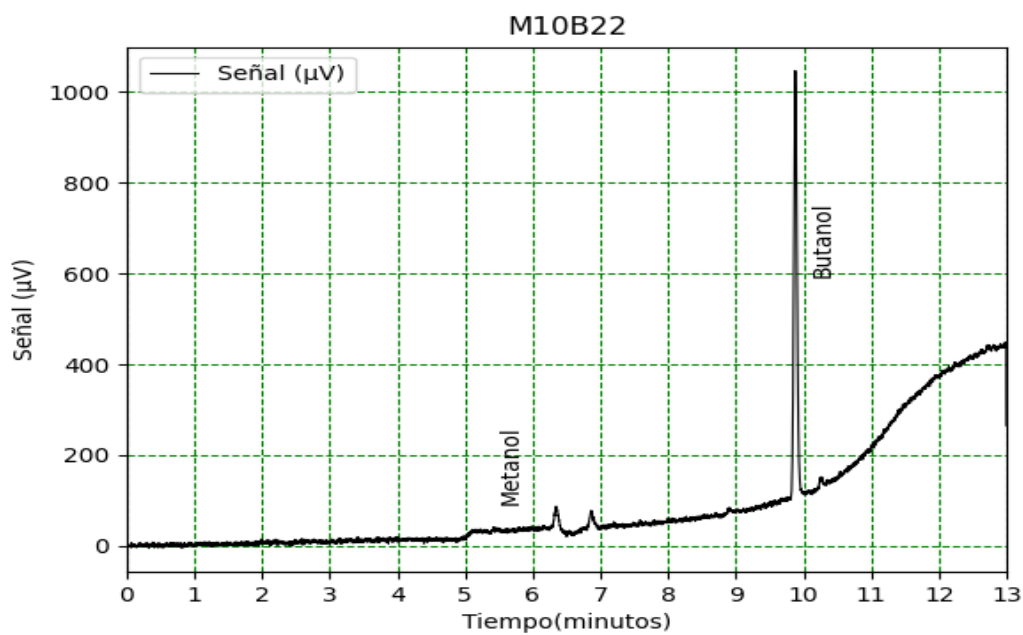


Figura B.4: Cromatografía muestra M10BA22.

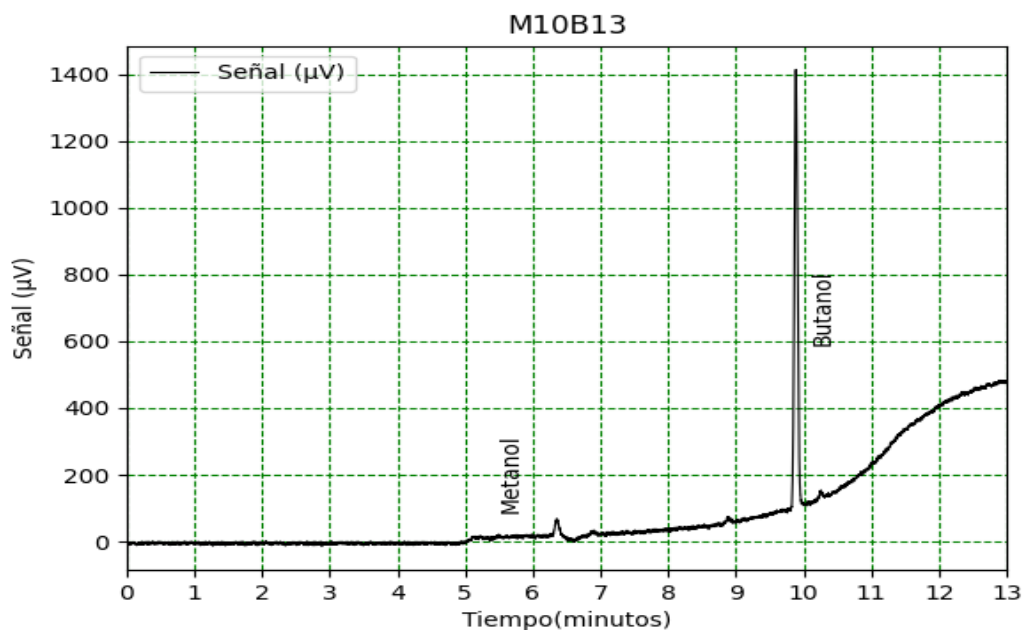


Figura B.5: Cromatografía muestra M10BA13.

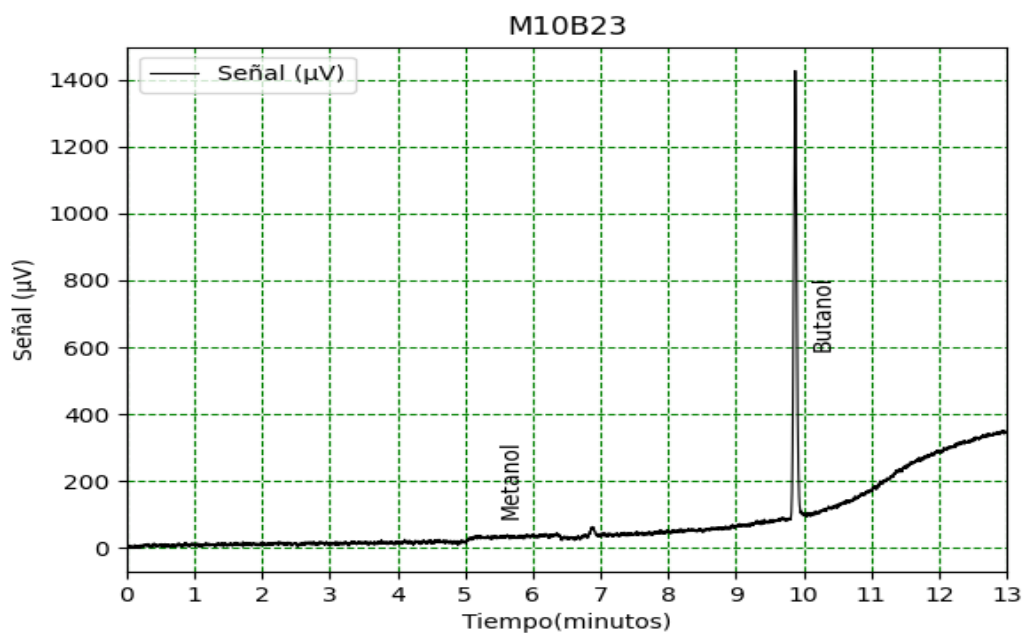


Figura B.6: Cromatografía muestra M10BA23.

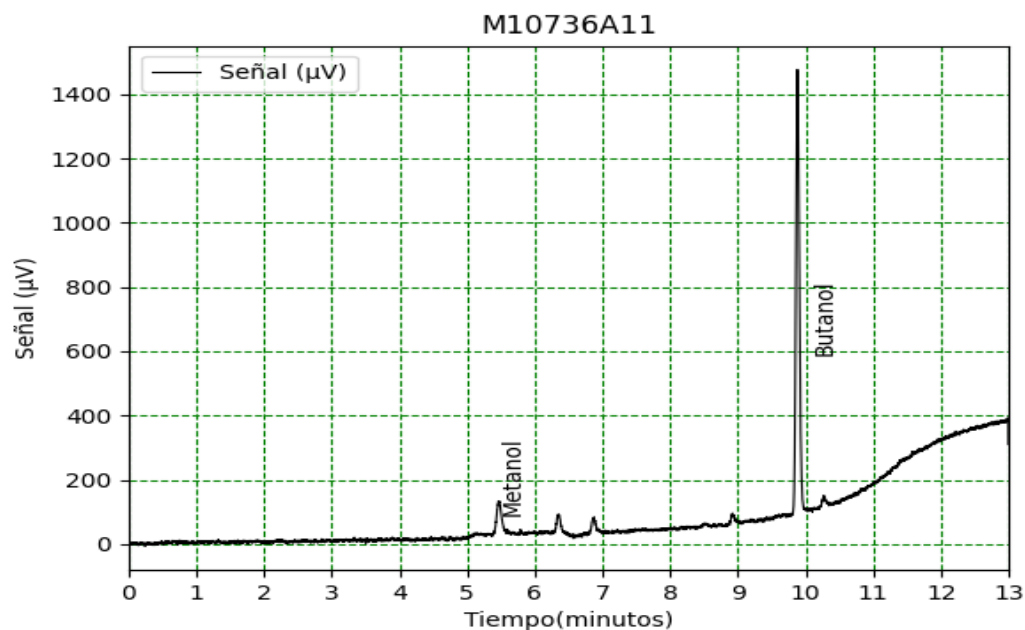


Figura B.7: Cromatografía muestra M10736A11.

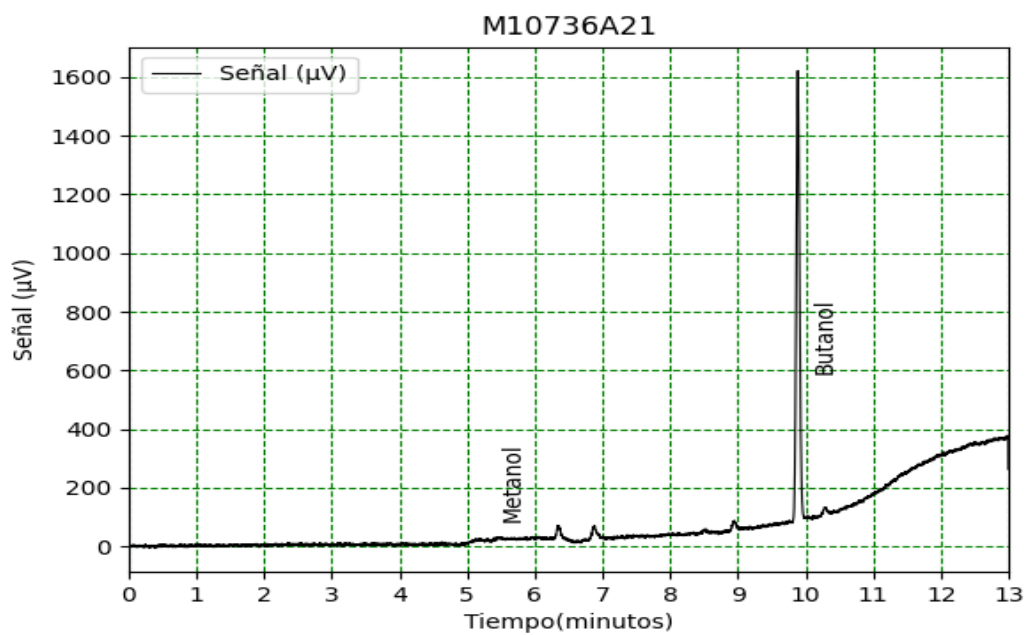


Figura B.8: Cromatografía muestra M10736A21.

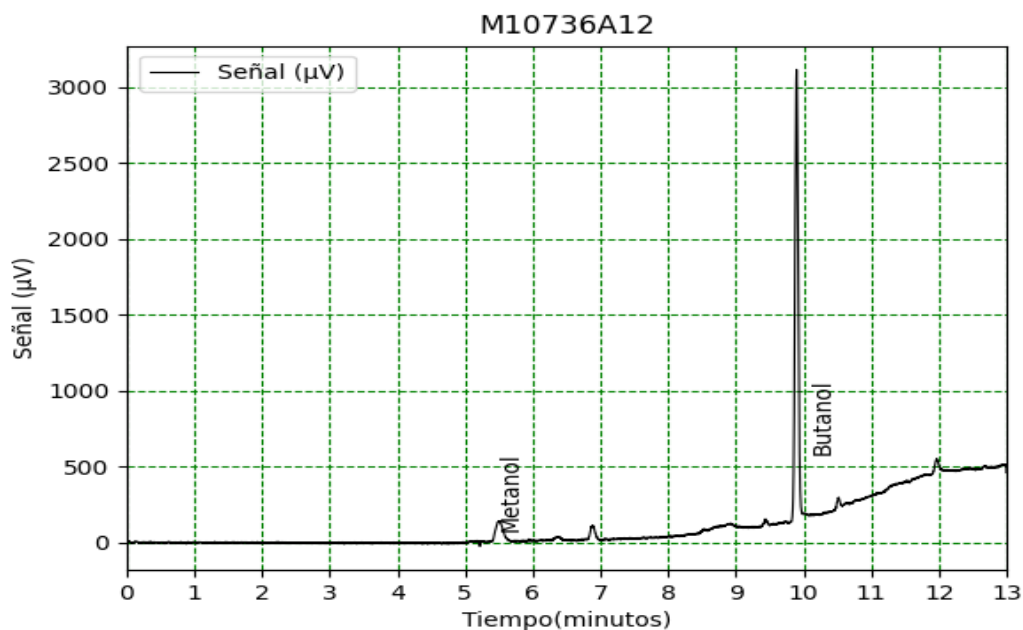


Figura B.9: Cromatografía muestra M10736A12.

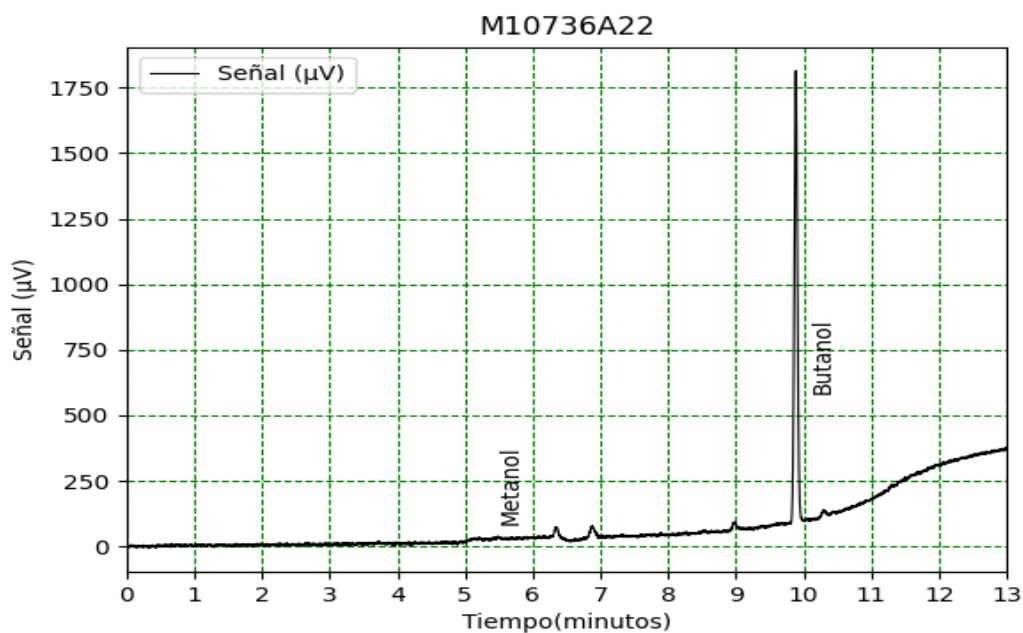


Figura B.10: Cromatografía muestra M10736A22.

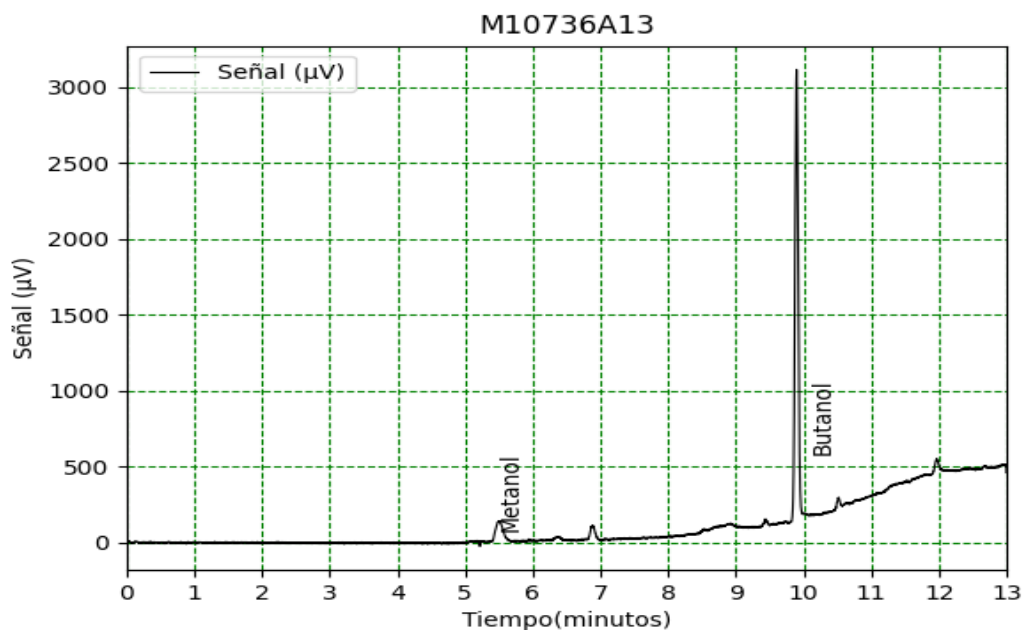


Figura B.11: Cromatografía muestra M10736A13.

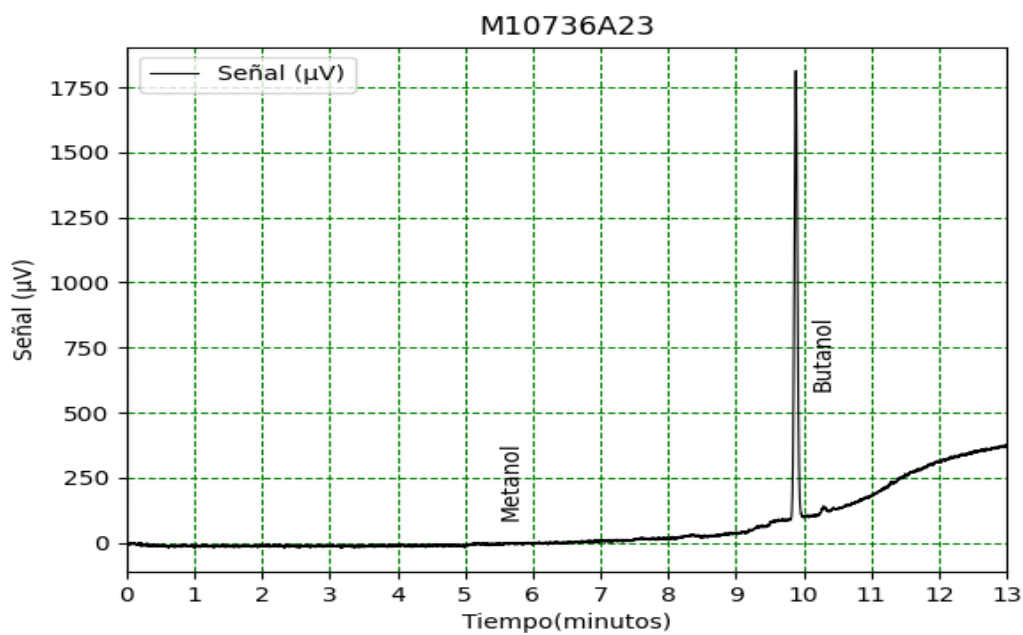


Figura B.12: Cromatografía muestra M10736A23.

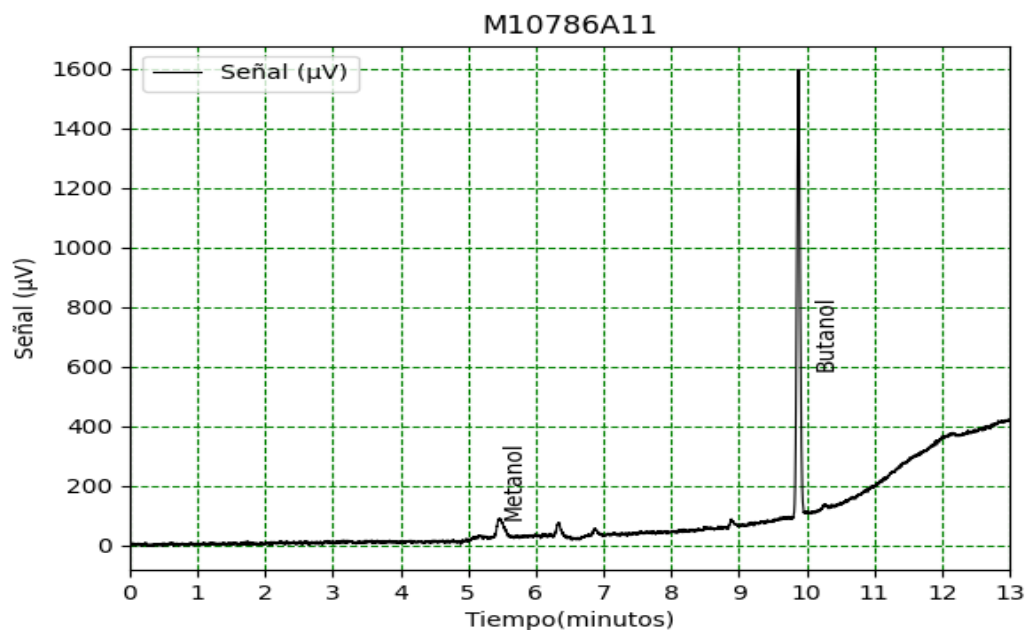


Figura B.13: Cromatografía muestra M10786A11.

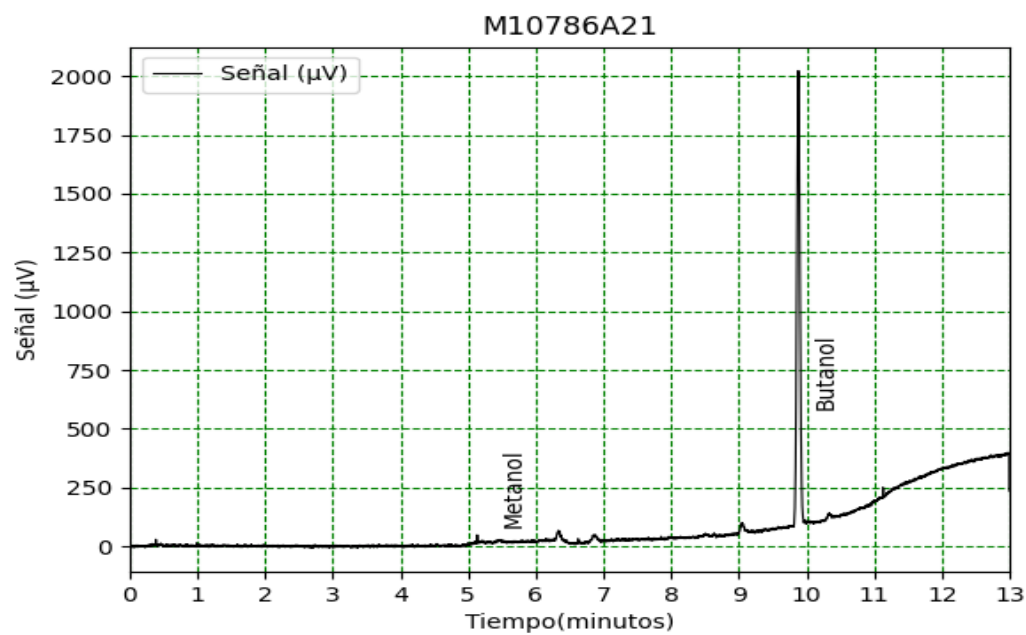


Figura B.14: Cromatografía muestra M10786A21.

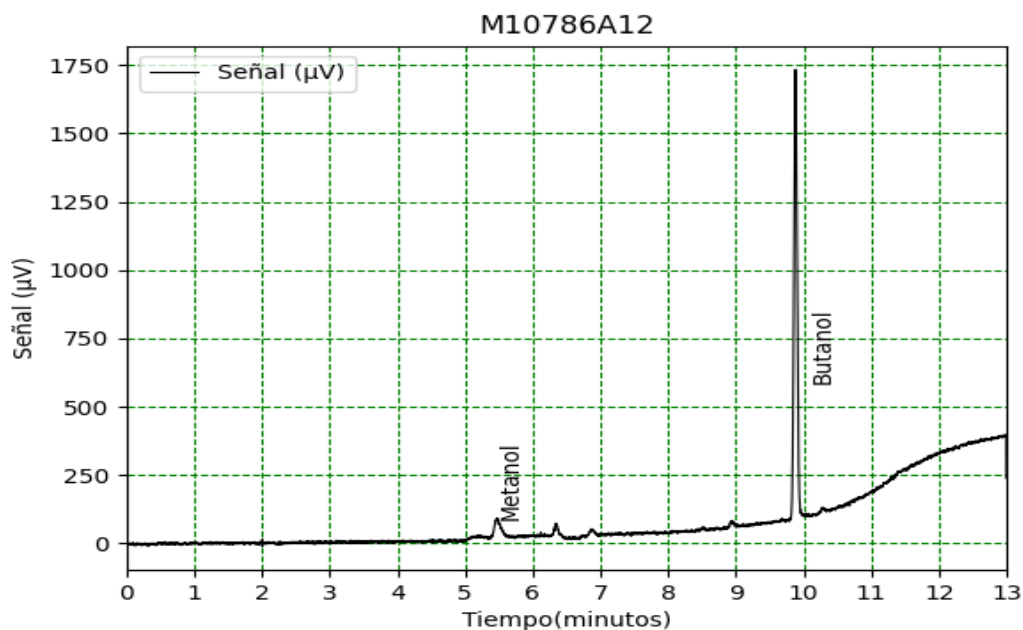


Figura B.15: Cromatografía muestra M10786A12.

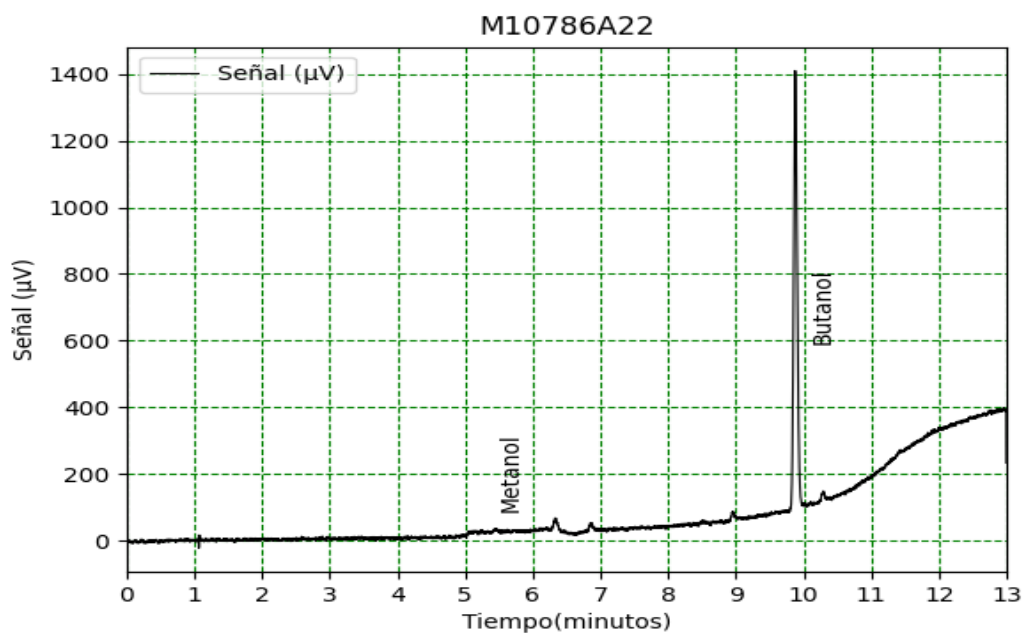


Figura B.16: Cromatografía muestra M10786A22.

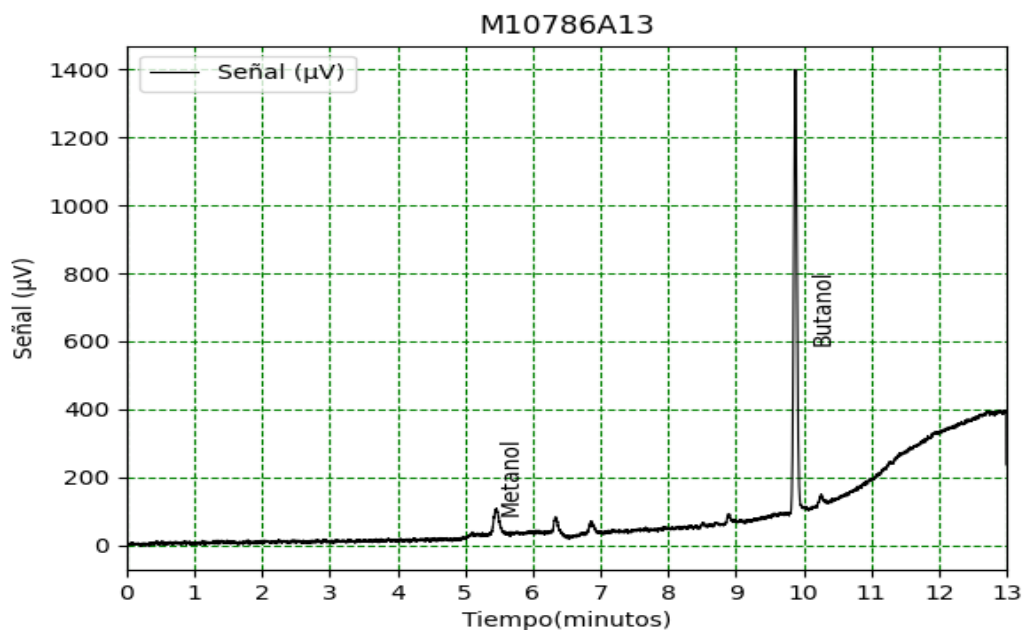


Figura B.17: Cromatografía muestra M10786A13.

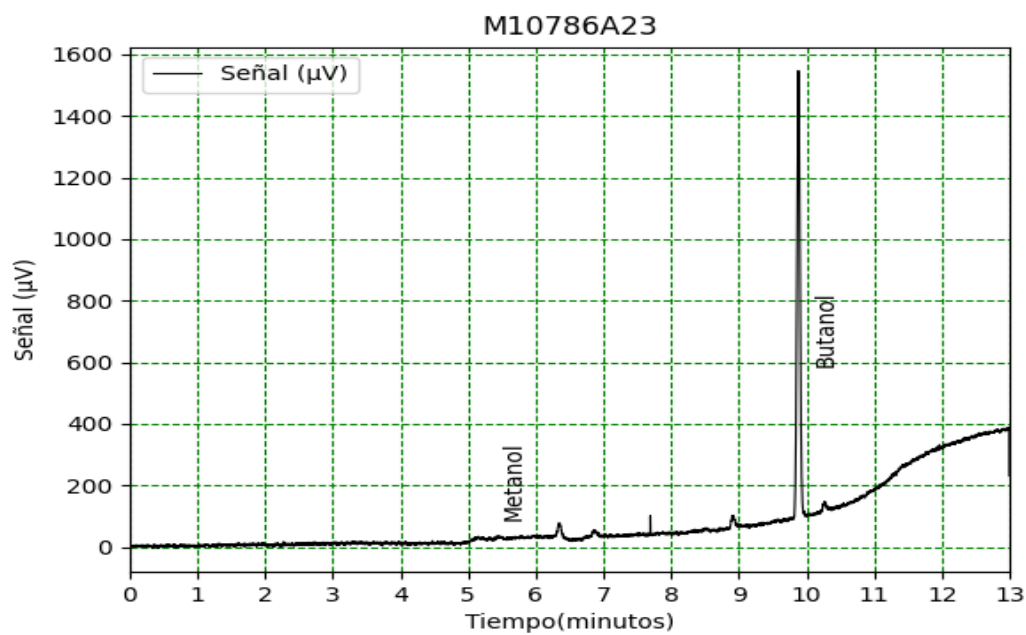


Figura B.18: Cromatografía muestra M10786A23.

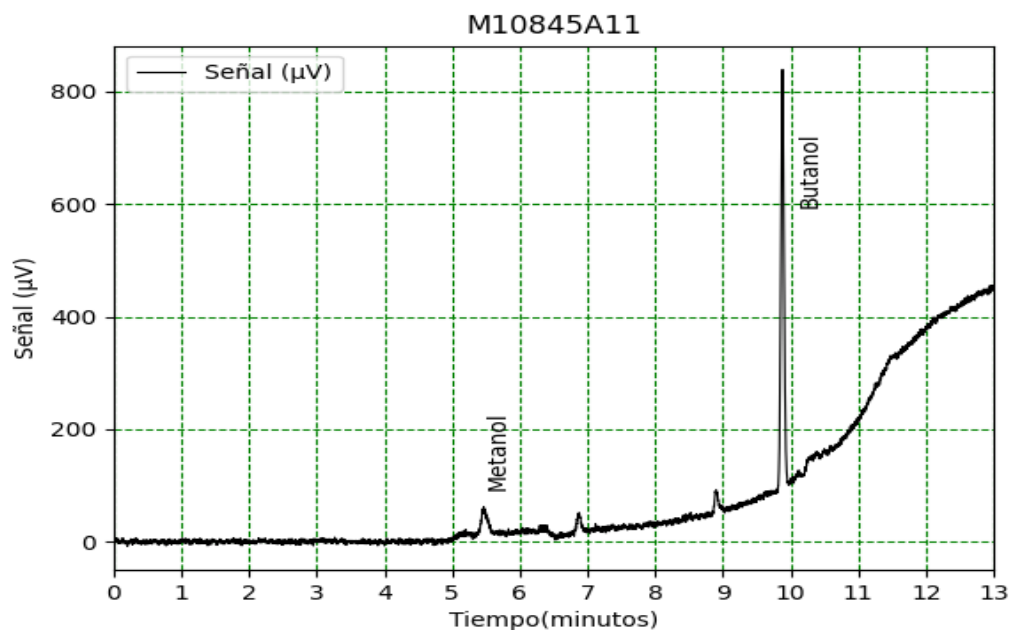


Figura B.19: Cromatografía muestra M10845A11.

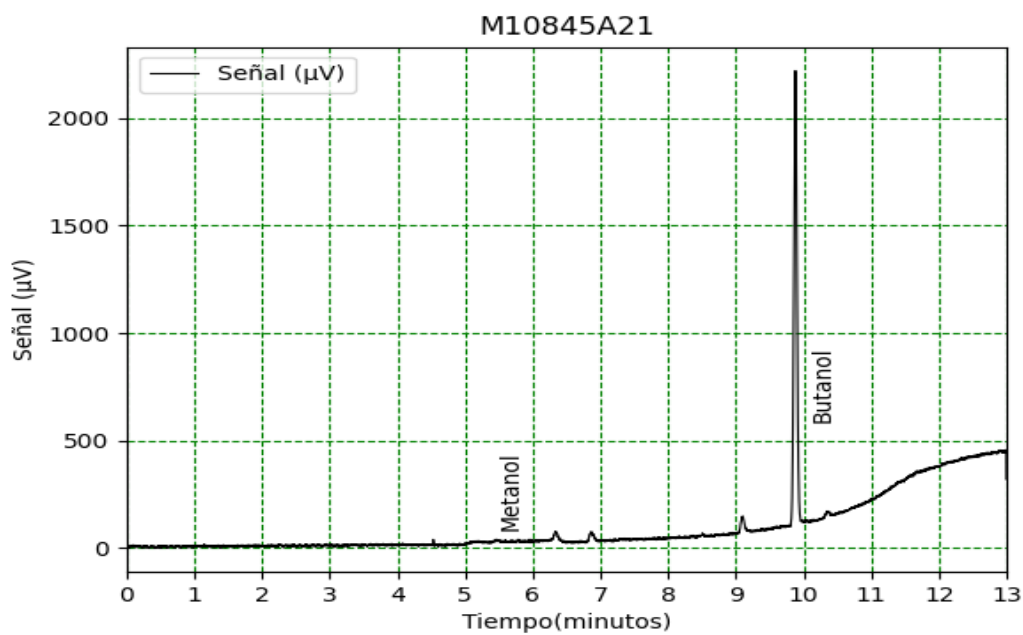


Figura B.20: Cromatografía muestra M10845A21.

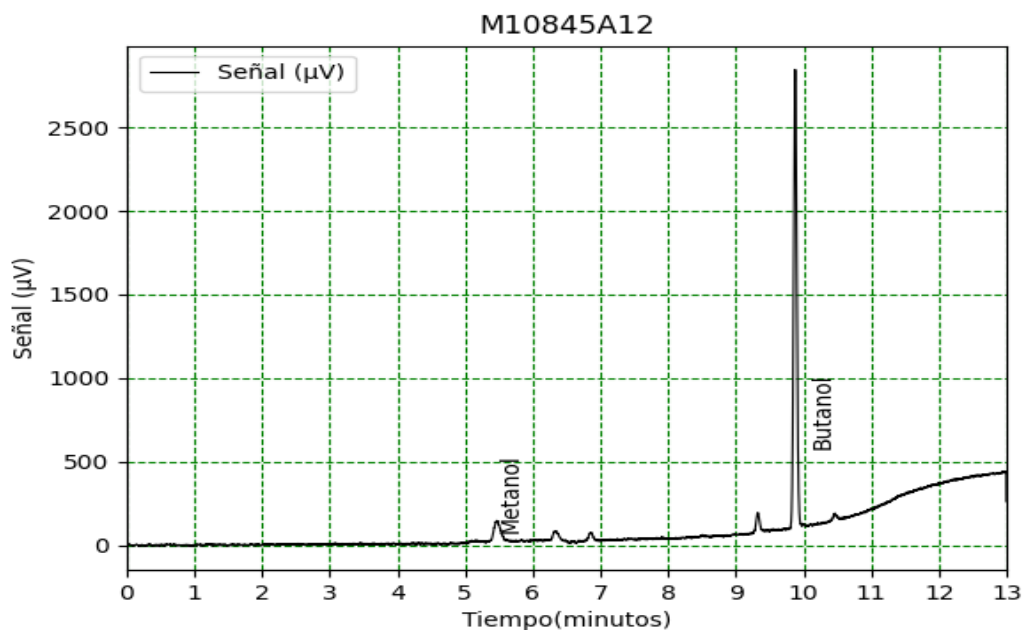


Figura B.21: Cromatografía muestra M10845A12.

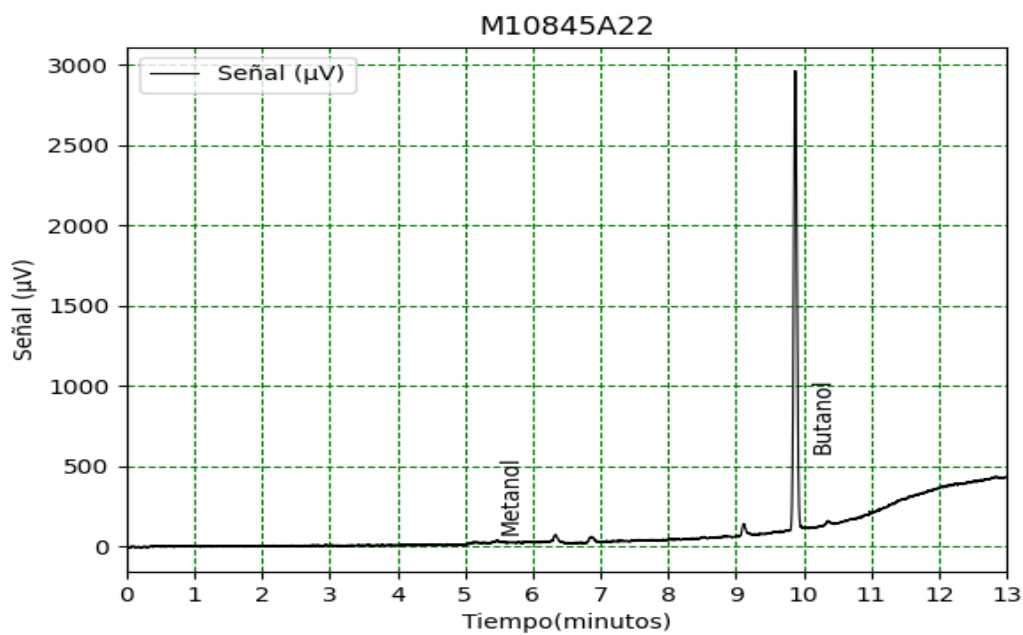


Figura B.22: Cromatografía muestra M10845A22.

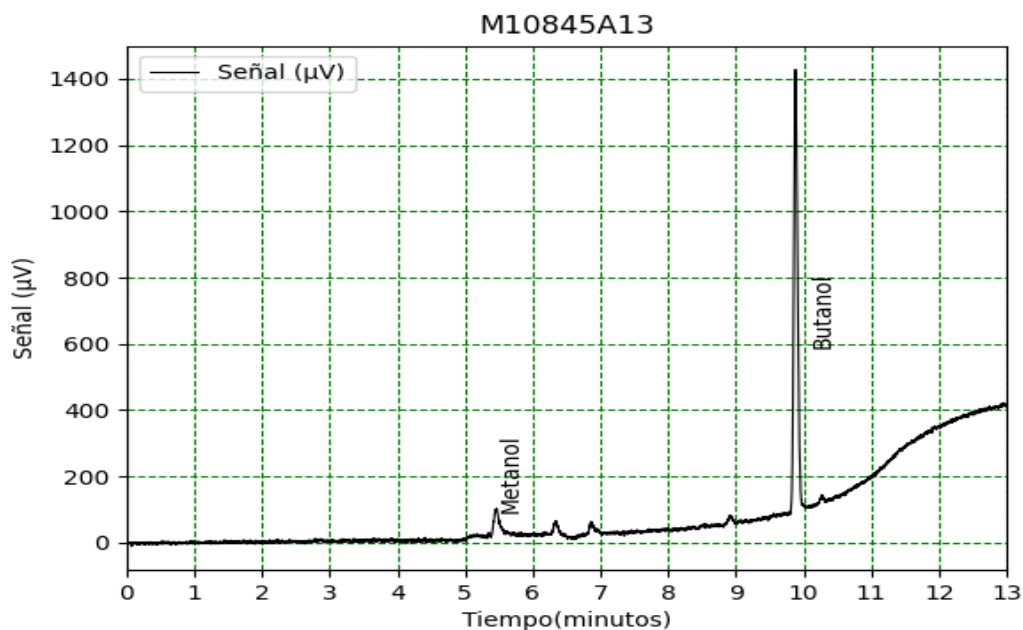


Figura B.23: Cromatografía muestra M10845A13.

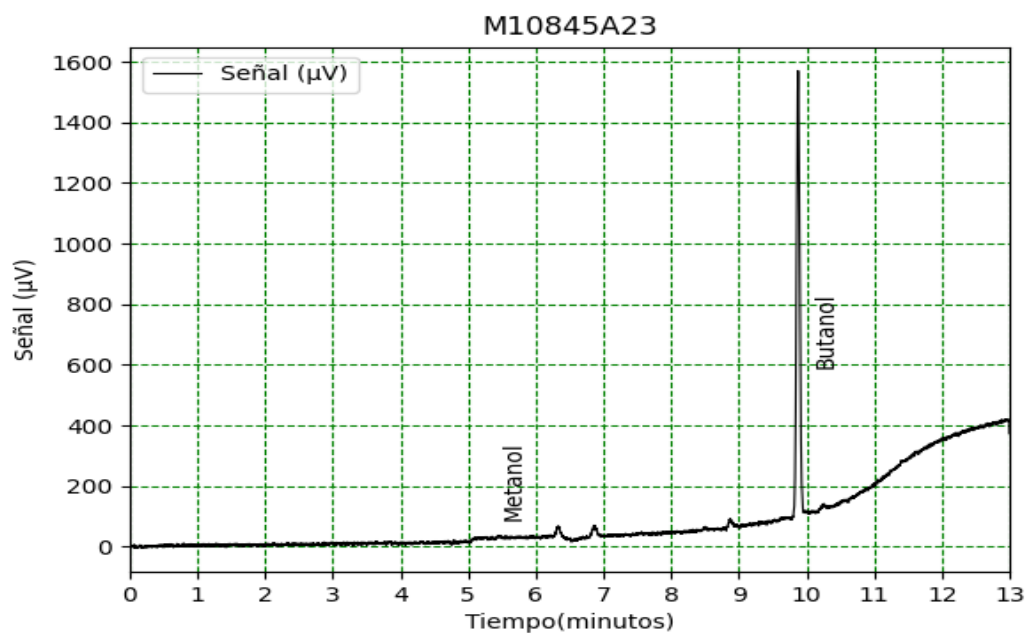


Figura B.24: Cromatografía muestra M10845A23.

B.2 MEZCLAS M30

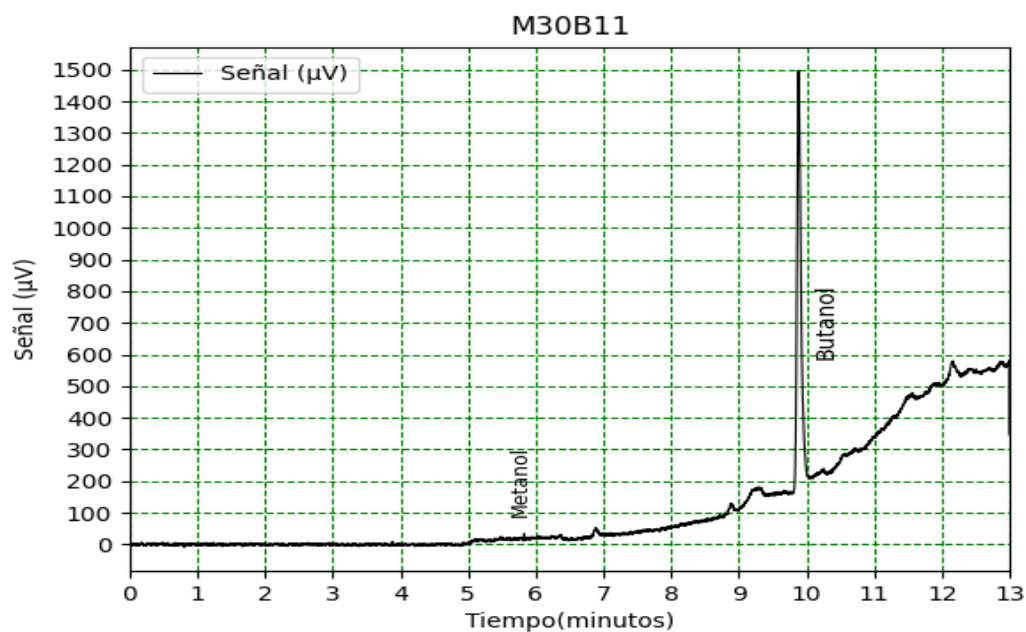


Figura B.25: Cromatografía muestra M30BA11.

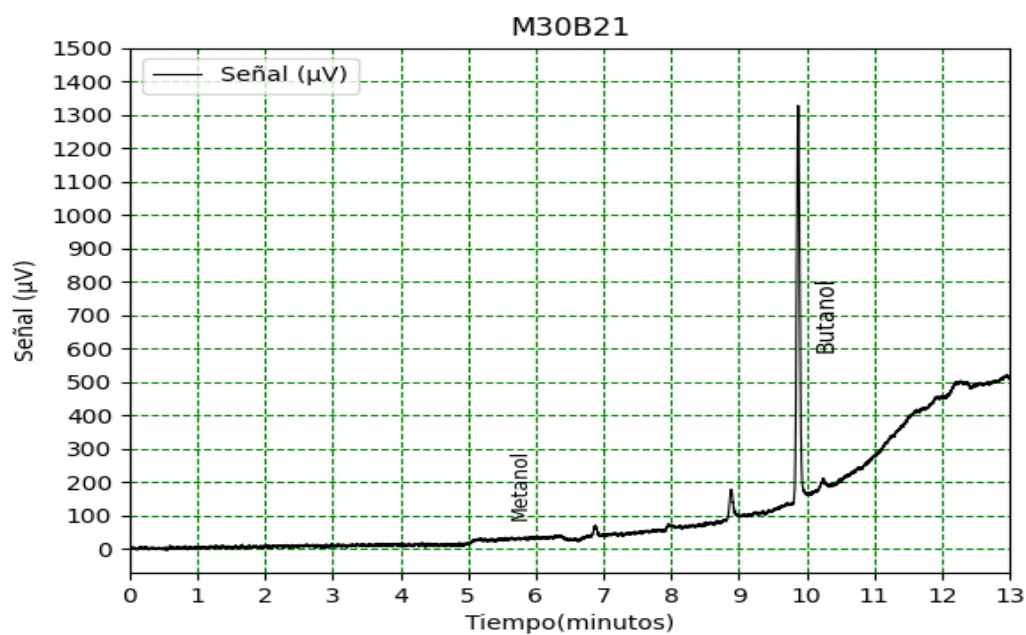


Figura B.26: Cromatografía muestra M30BA21.

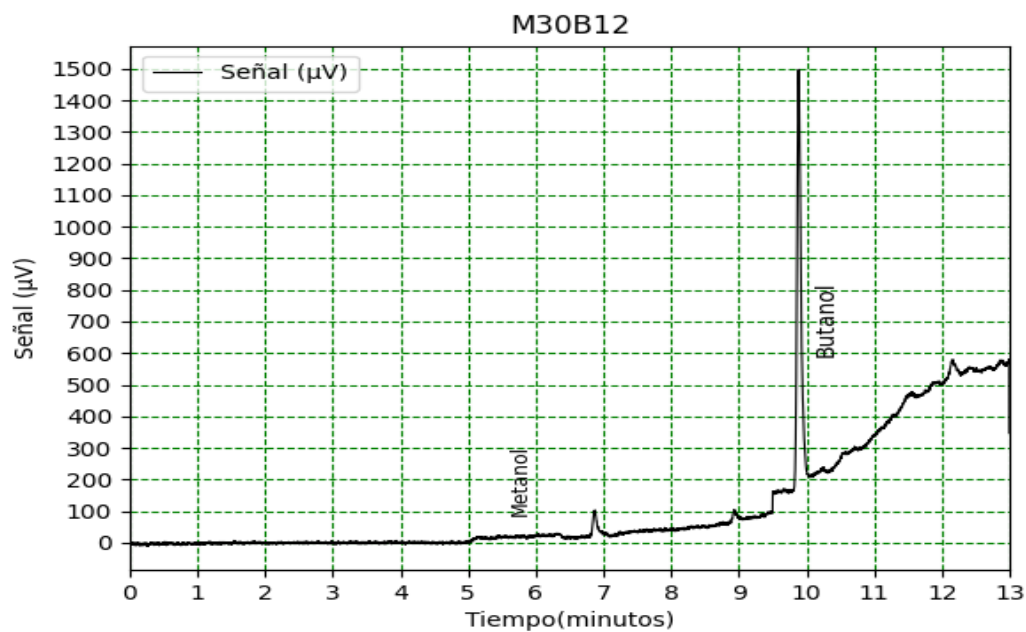


Figura B.27: Cromatografía muestra M30BA12.

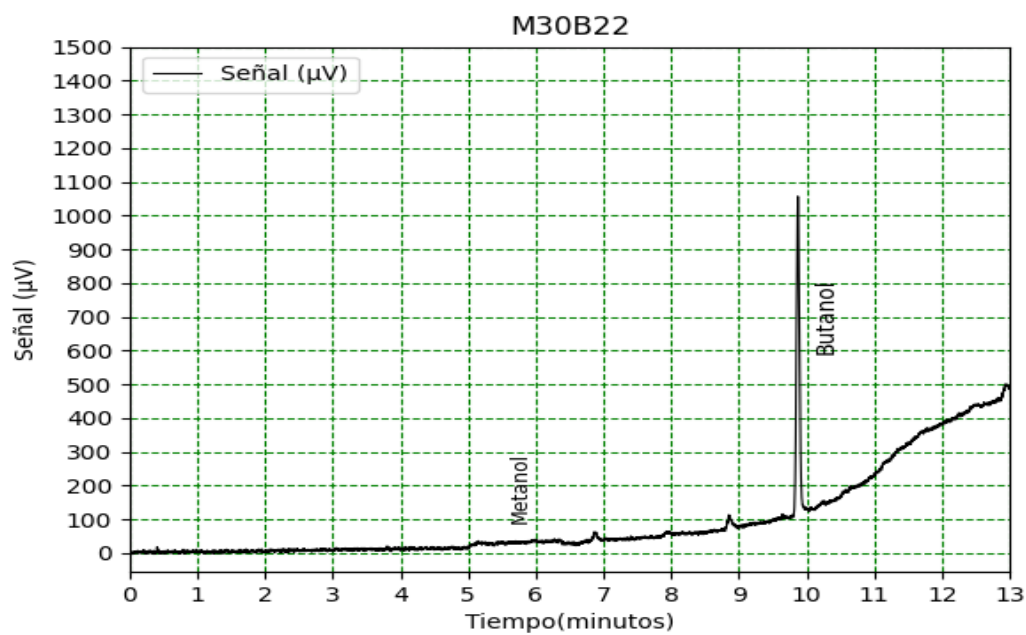


Figura B.28: Cromatografía muestra M30BA22.

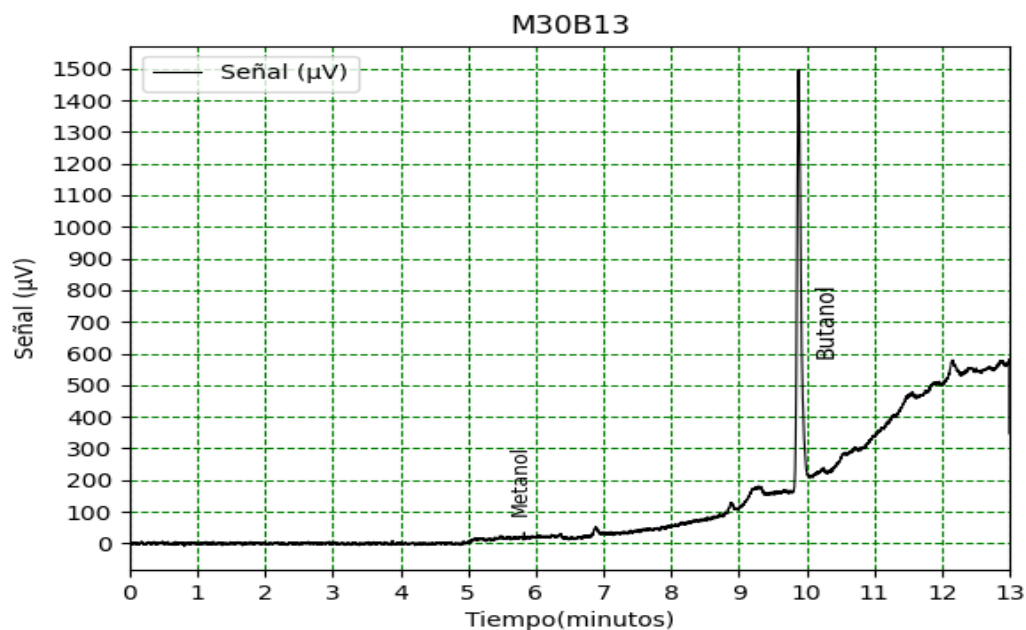


Figura B.29: Cromatografía muestra M30BA13.

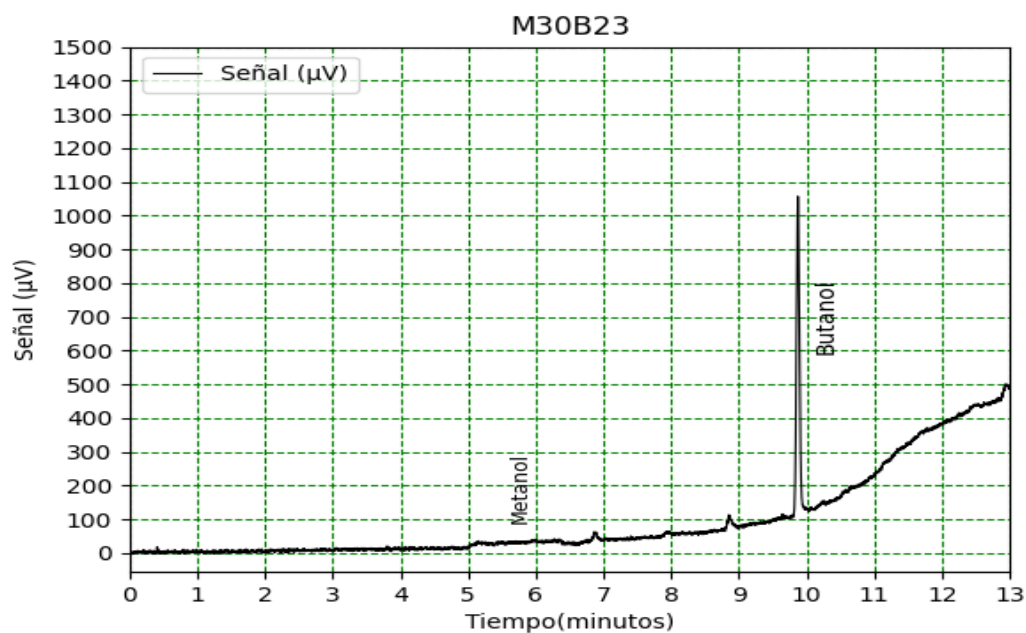


Figura B.30: Cromatografía muestra M30BA23.

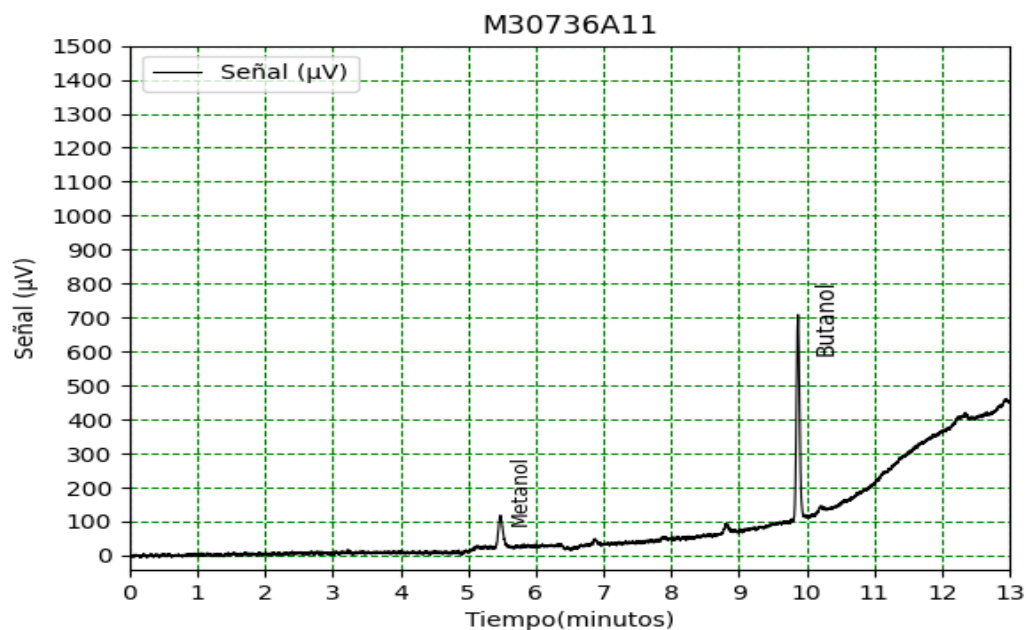


Figura B.31: Cromatografía muestra M30736A11.

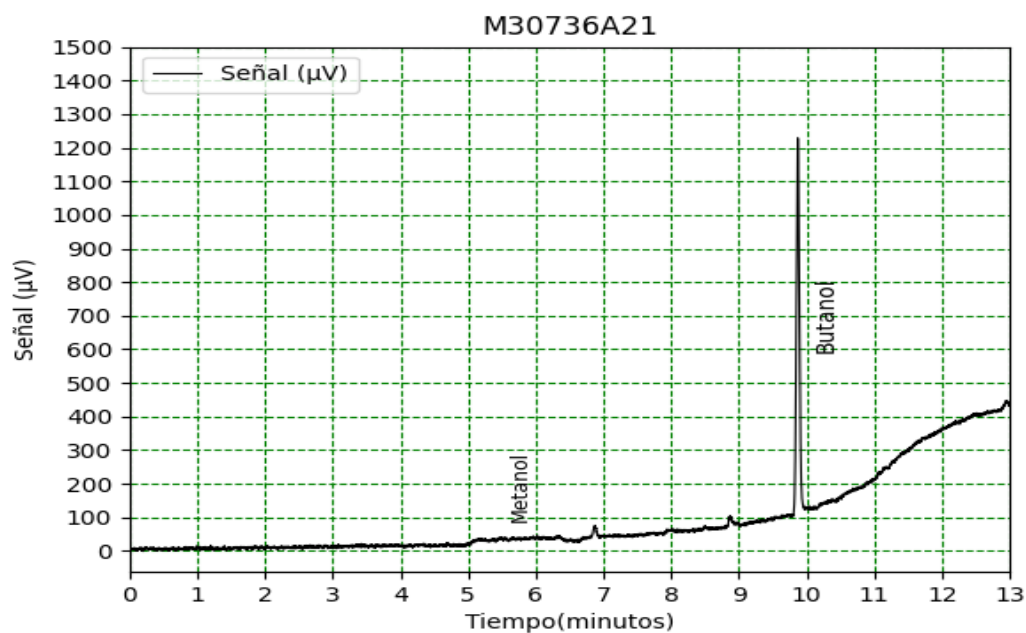


Figura B.32: Cromatografía muestra M30736A21.

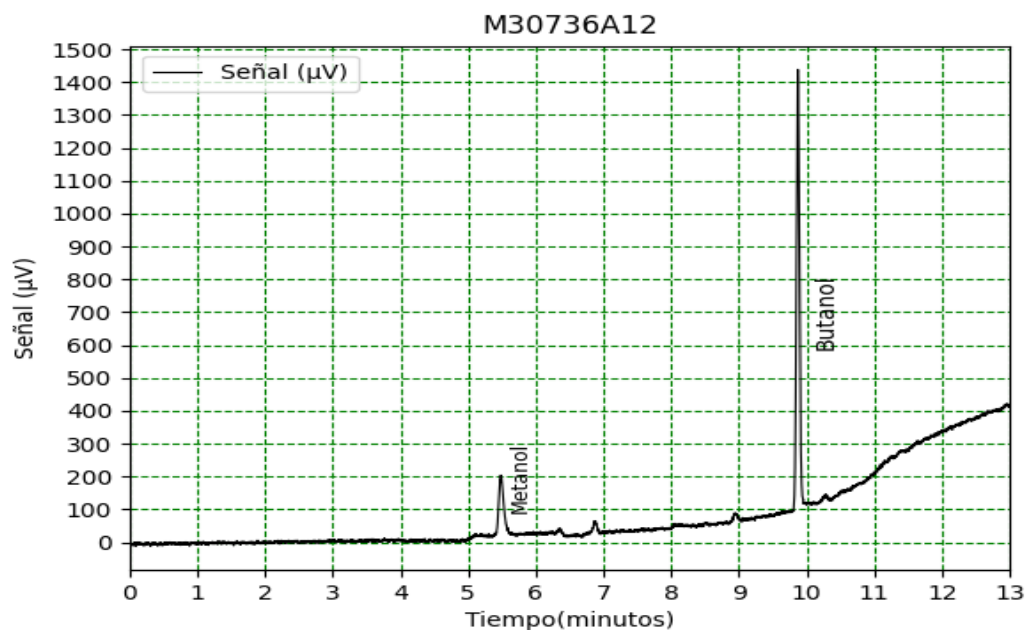


Figura B.33: Cromatografía muestra M30736A12.

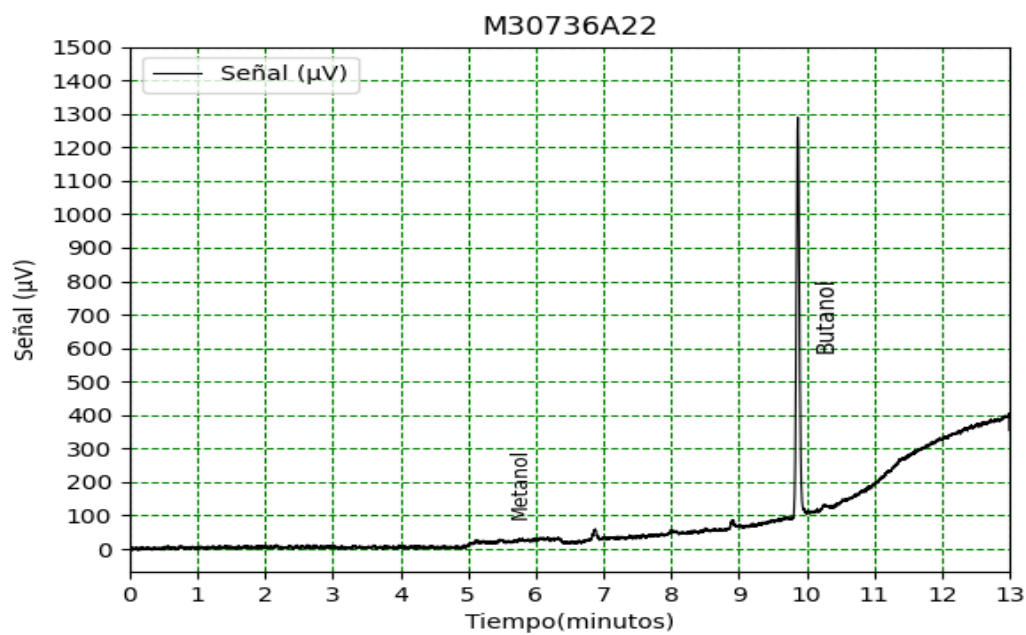


Figura B.34: Cromatografía muestra M30736A22.

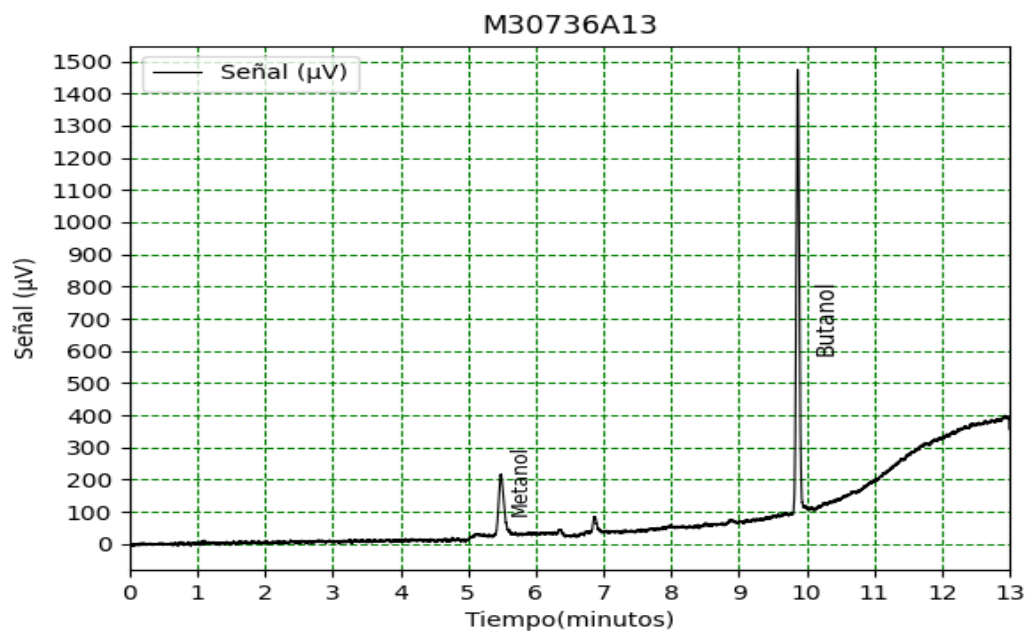


Figura B.35: Cromatografía muestra M30736A13.

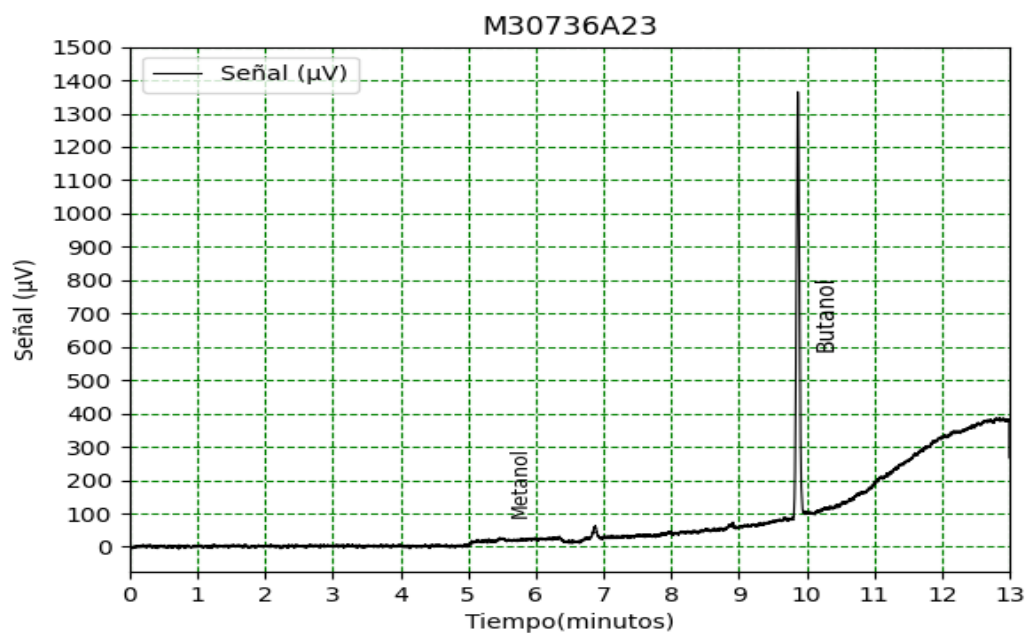


Figura B.36: Cromatografía muestra M30736A23.

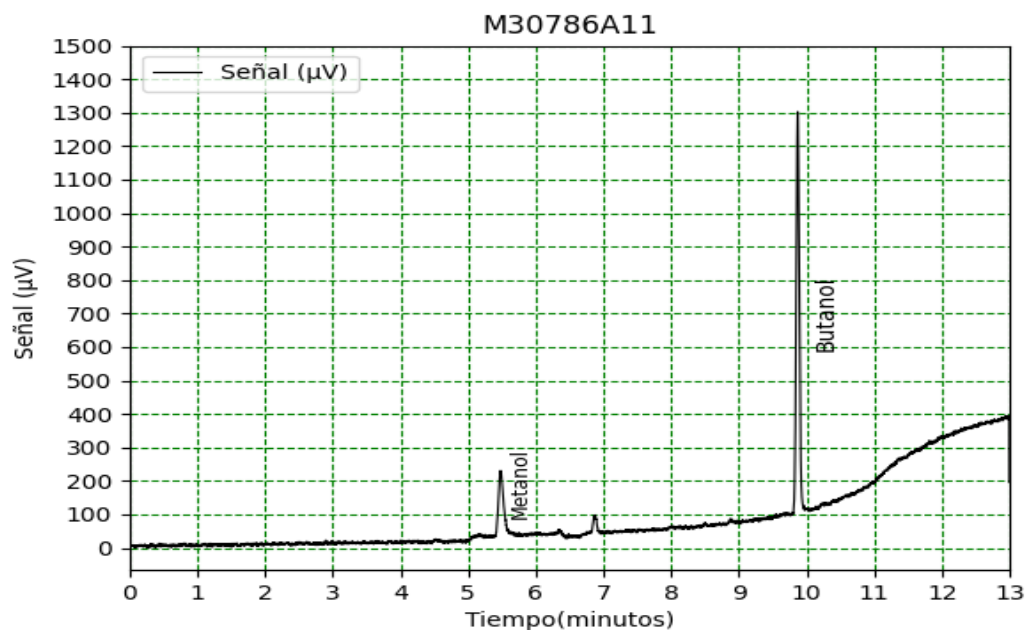


Figura B.37: Cromatografía muestra M30786A11.

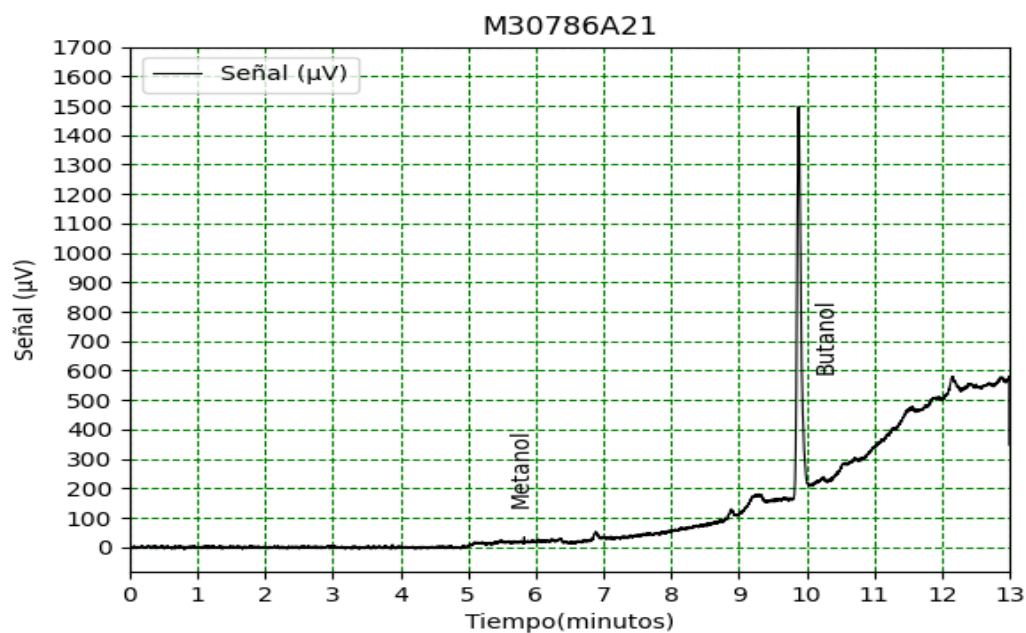


Figura B.38: Cromatografía muestra M30786A21.

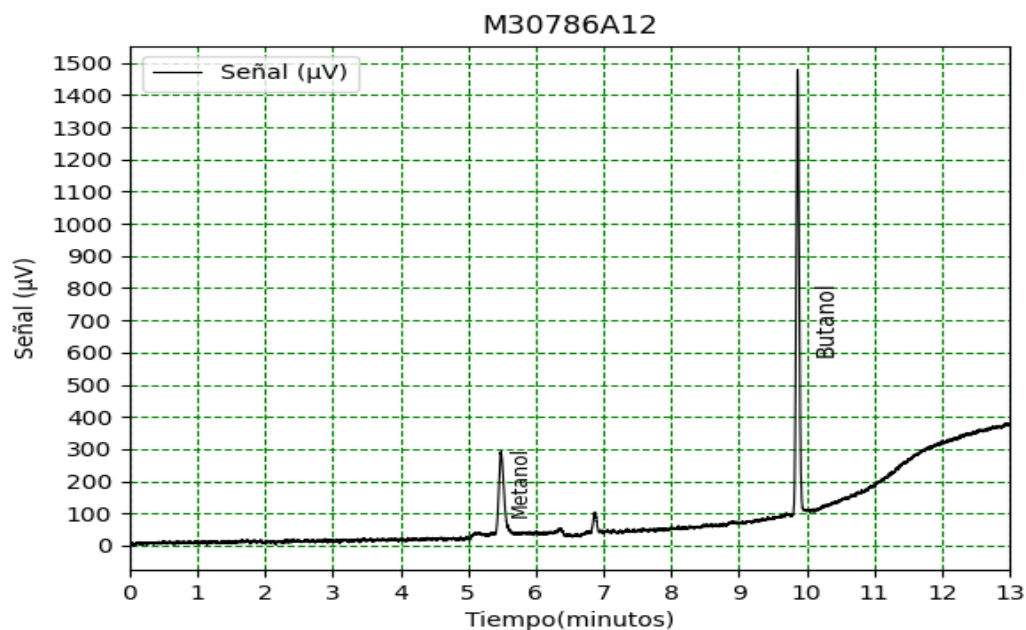


Figura B.39: Cromatografía muestra M30786A12.

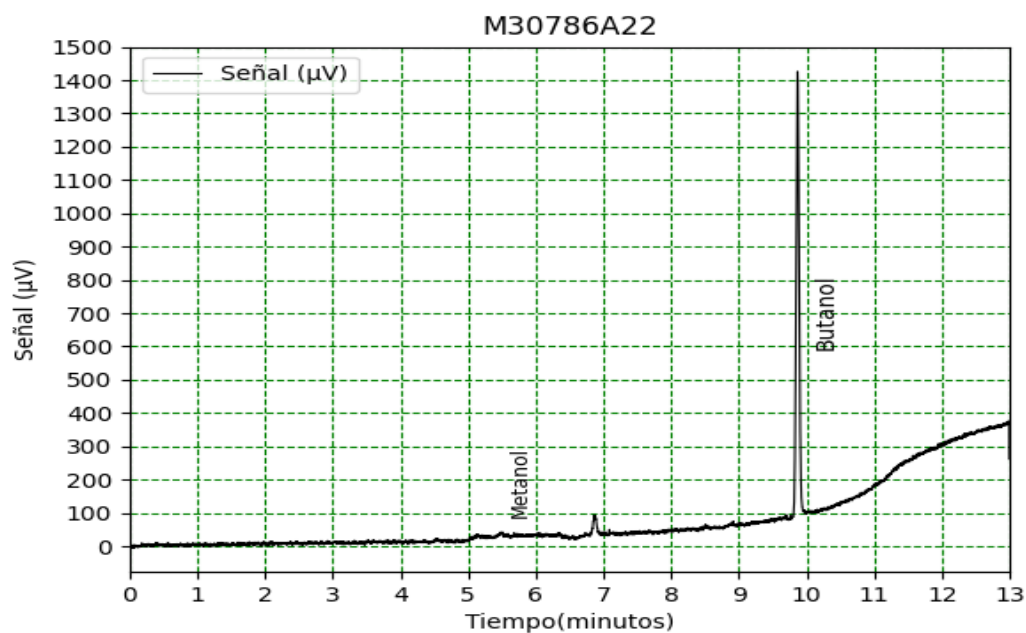


Figura B.40: Cromatografía muestra M30786A22.

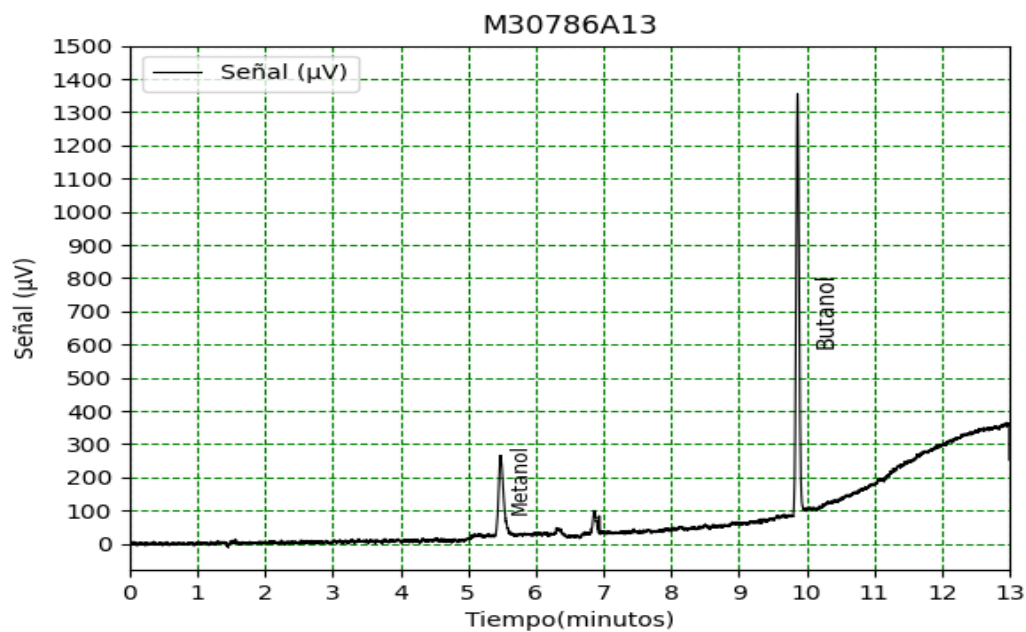


Figura B.41: Cromatografía muestra M30786A13.

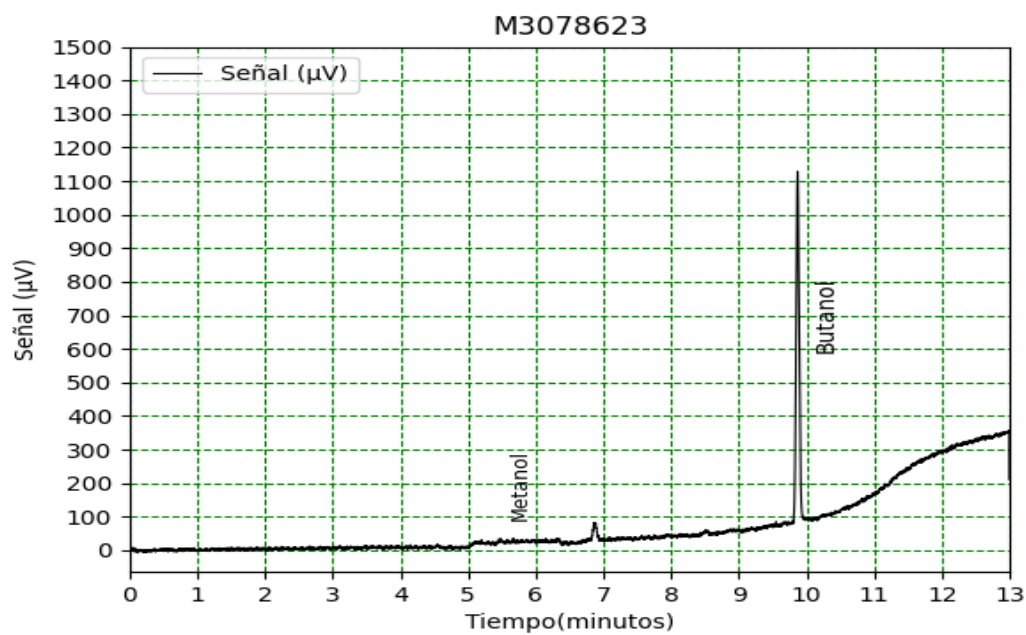


Figura B.42: Cromatografía muestra M30786A23.

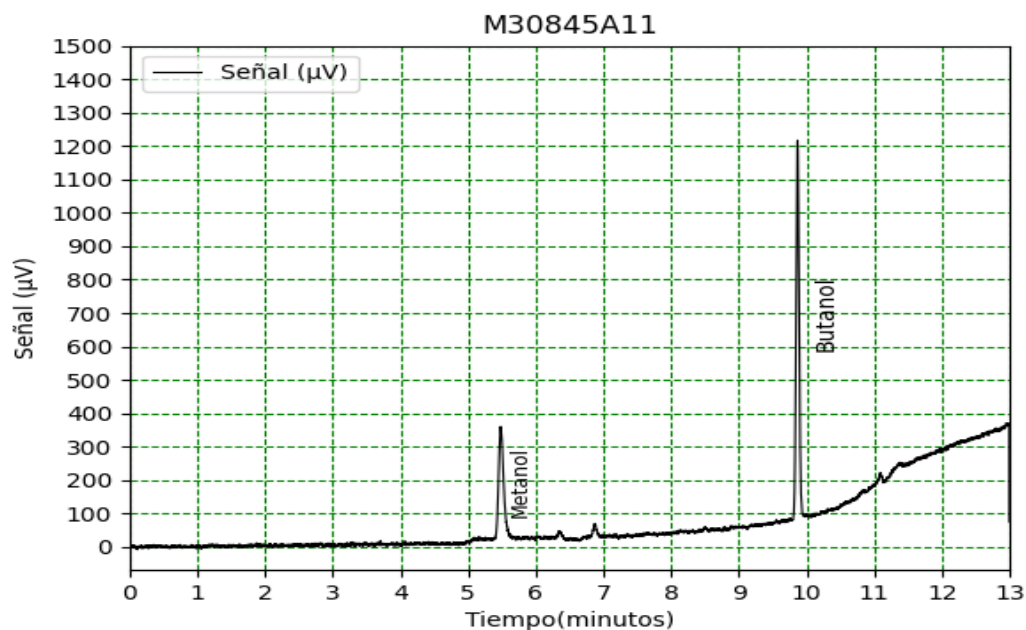


Figura B.43: Cromatografía muestra M30845A11.

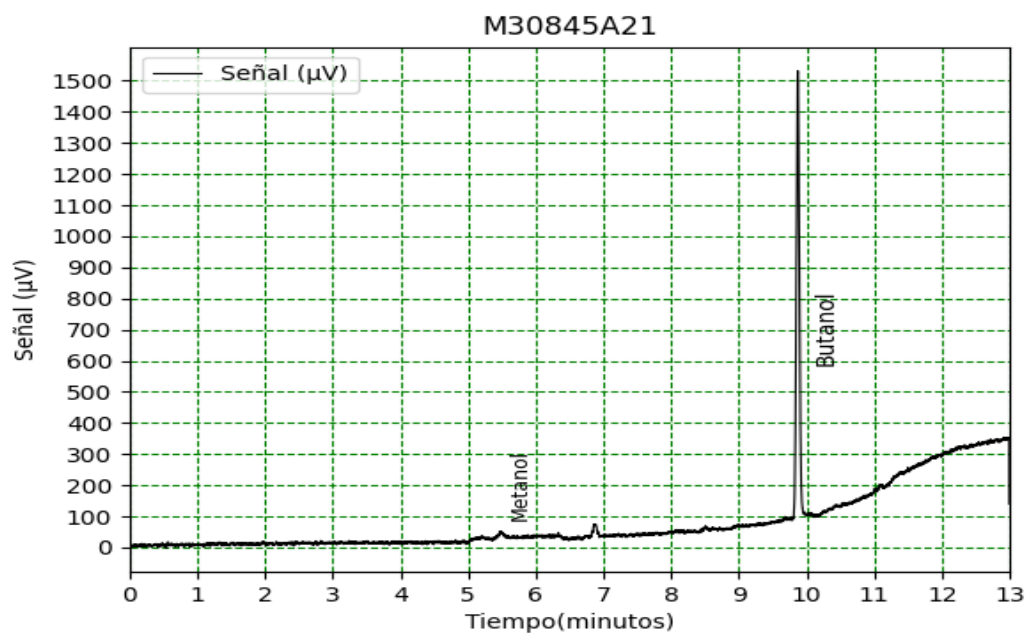


Figura B.44: Cromatografía muestra M30845A21.

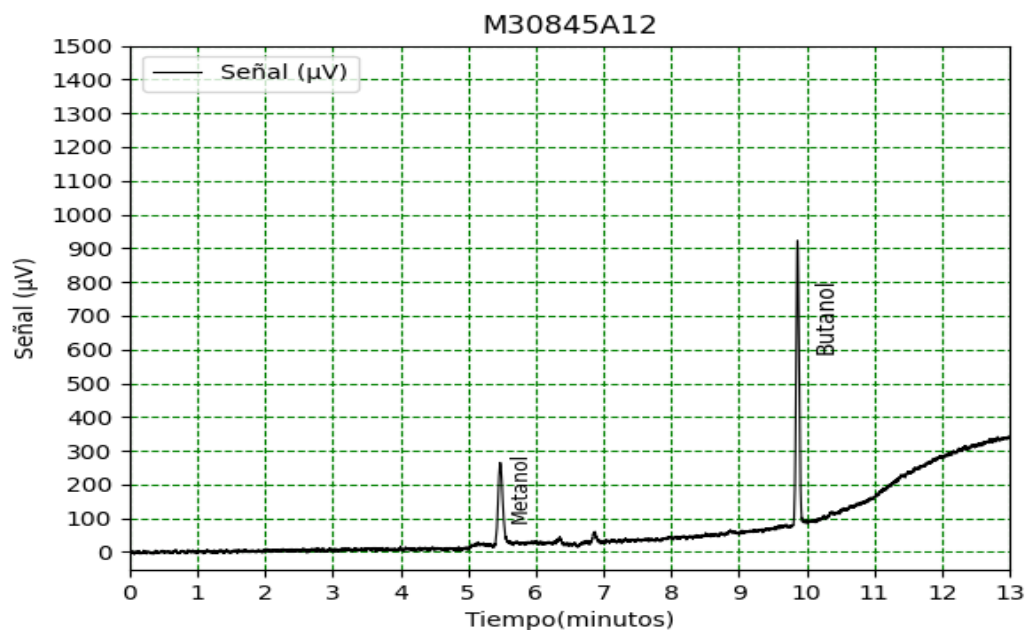


Figura B.45: Cromatografía muestra M30845A12.

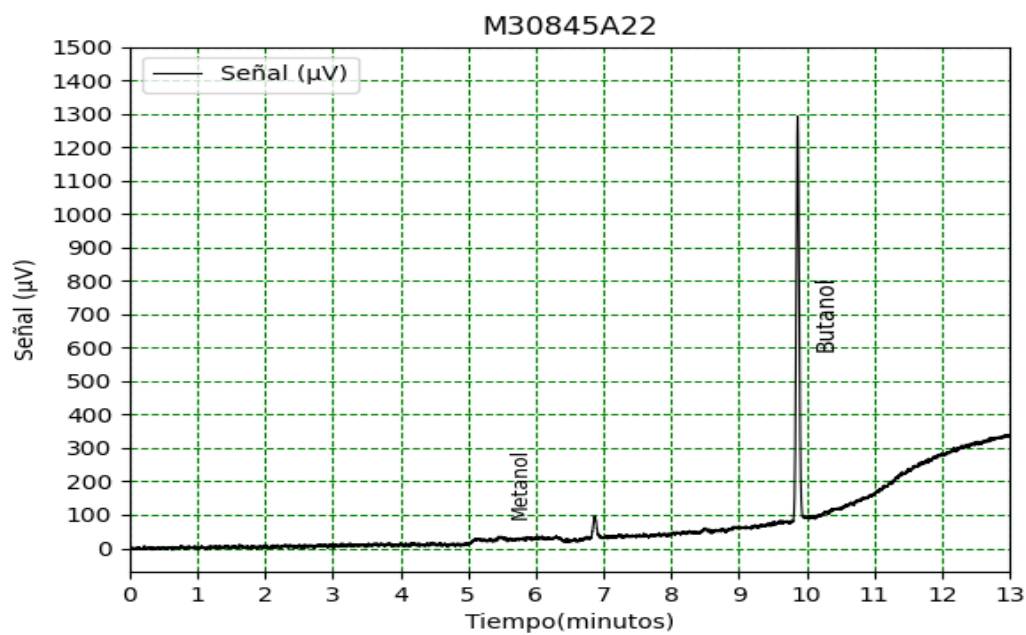


Figura B.46: Cromatografía muestra M30845A22.

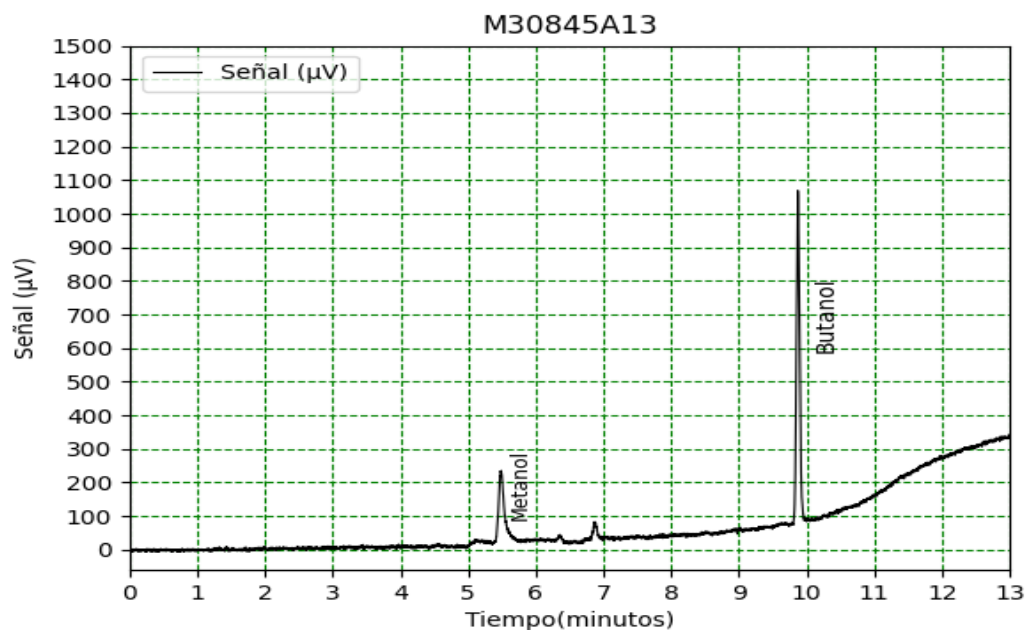


Figura B.47: Cromatografía muestra M30845A13.

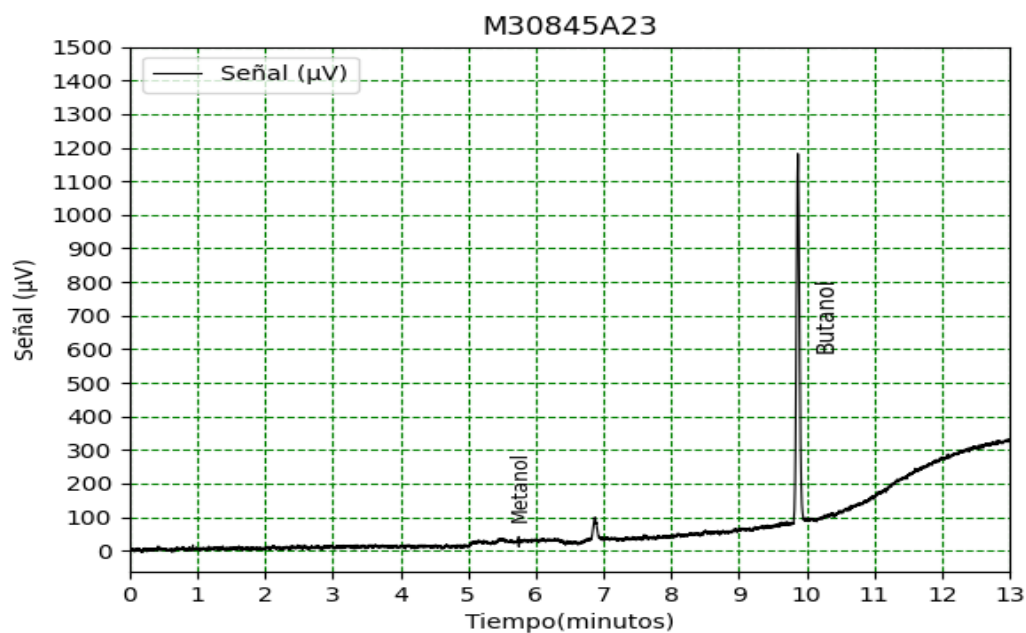


Figura B.48: Cromatografía muestra M30845A23.

B.3 MEZCLAS M50

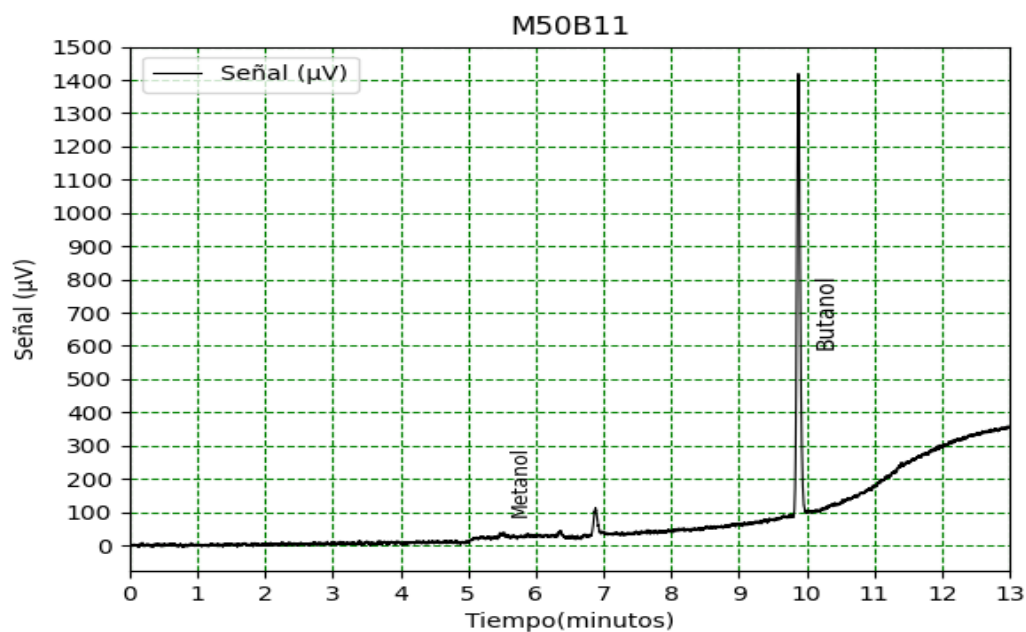


Figura B.49: Cromatografía muestra M50BA11.

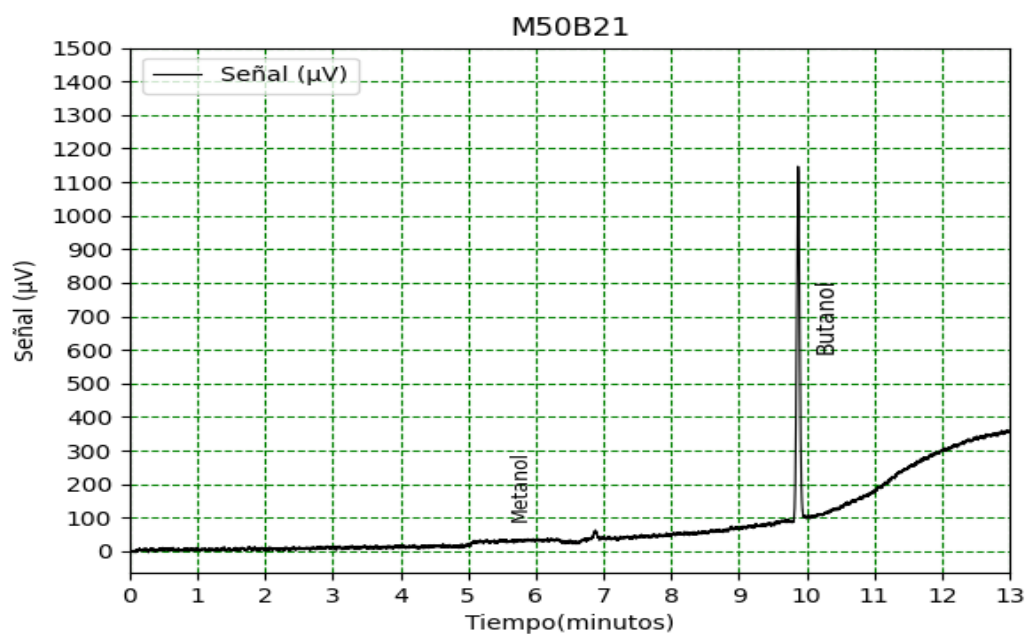


Figura B.50: Cromatografía muestra M50BA21.

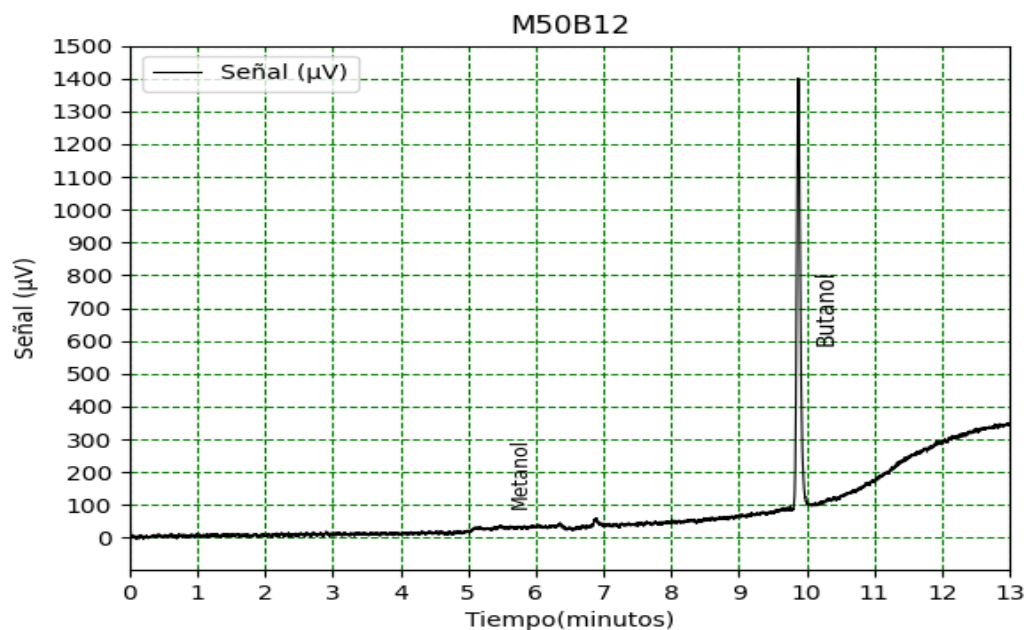


Figura B.51: Cromatografía muestra M50BA12.

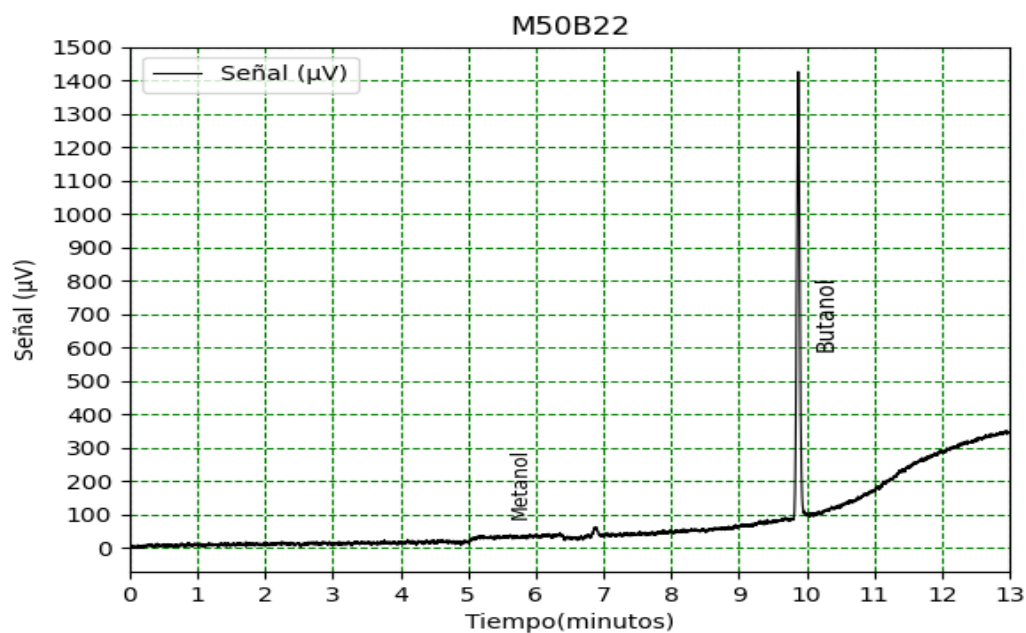


Figura B.52: Cromatografía muestra M50BA22.

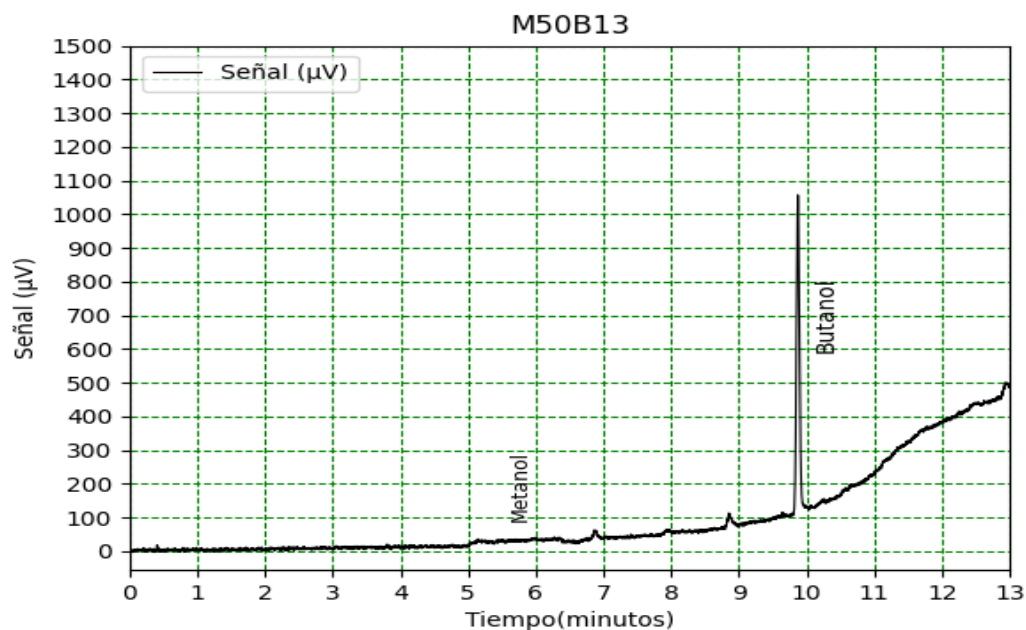


Figura B.53: Cromatografía muestra M50BA13.

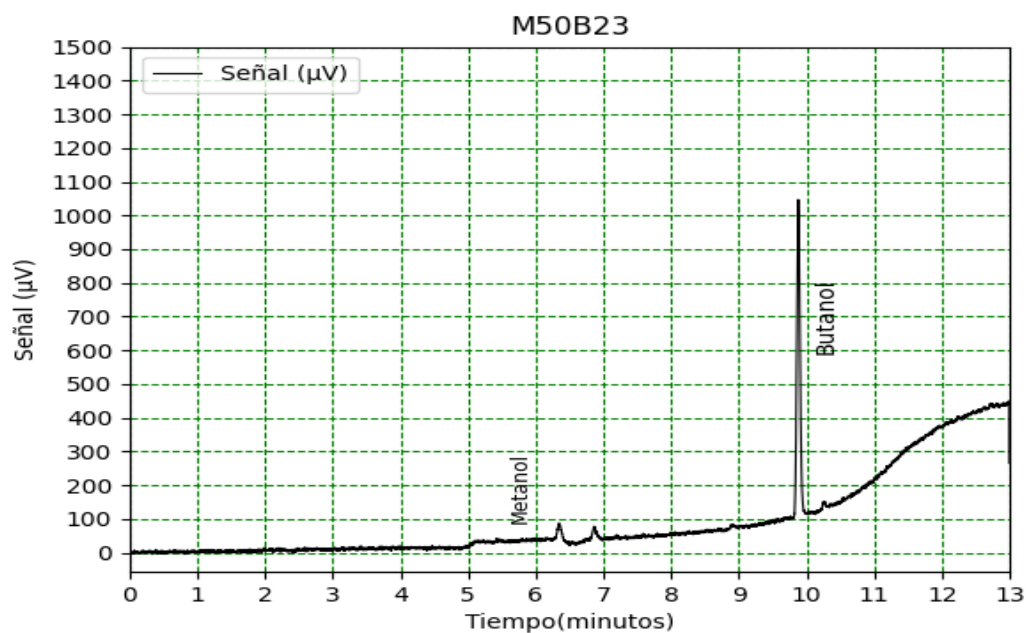


Figura B.54: Cromatografía muestra M50BA23.

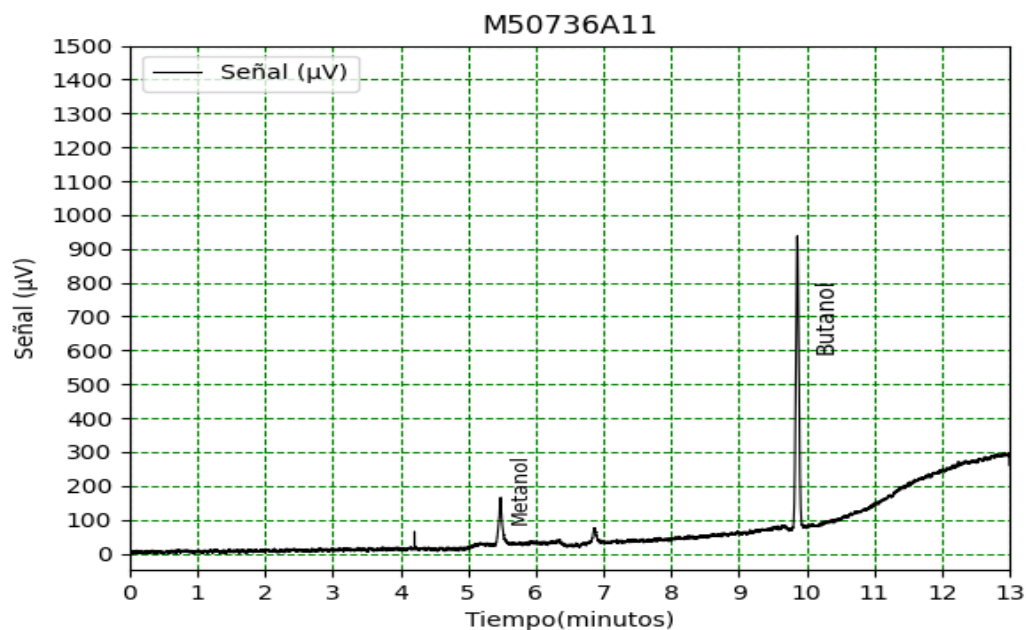


Figura B.55: Cromatografía muestra M50736A11.

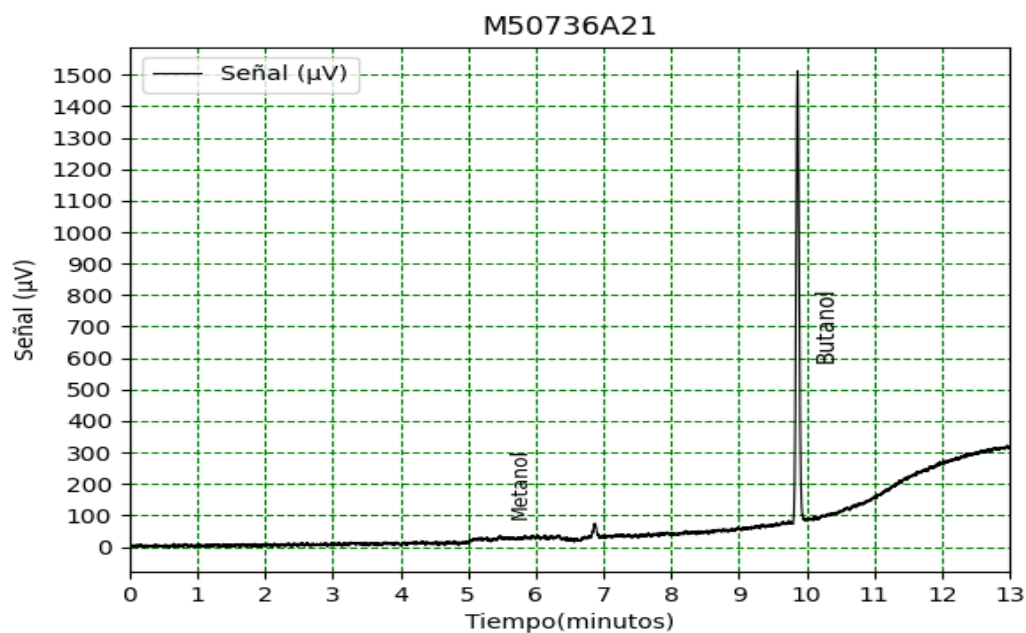


Figura B.56: Cromatografía muestra M50736A21.

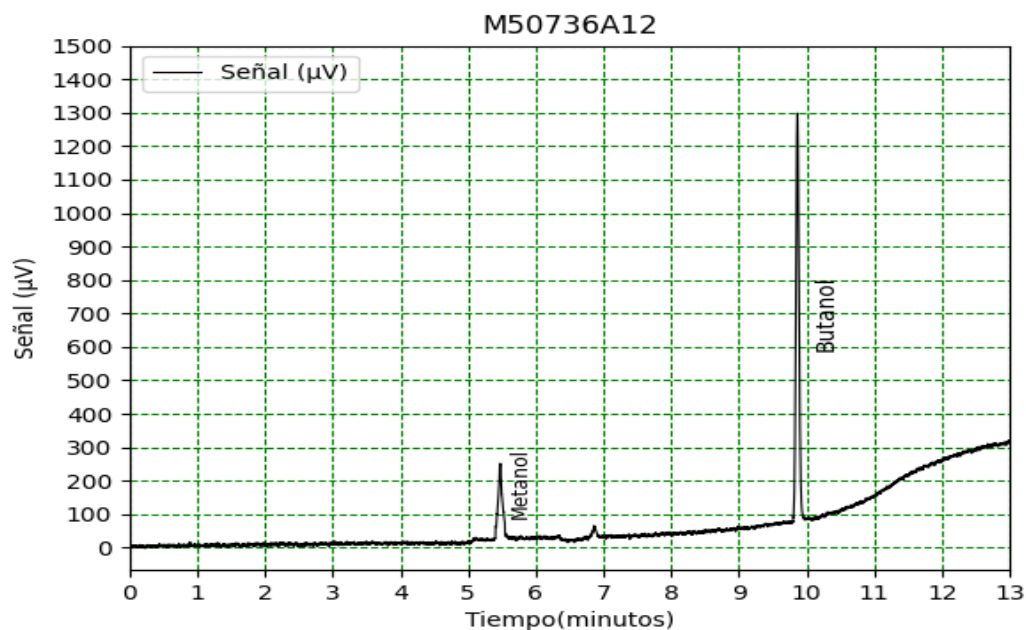


Figura B.57: Cromatografía muestra M50736A12.

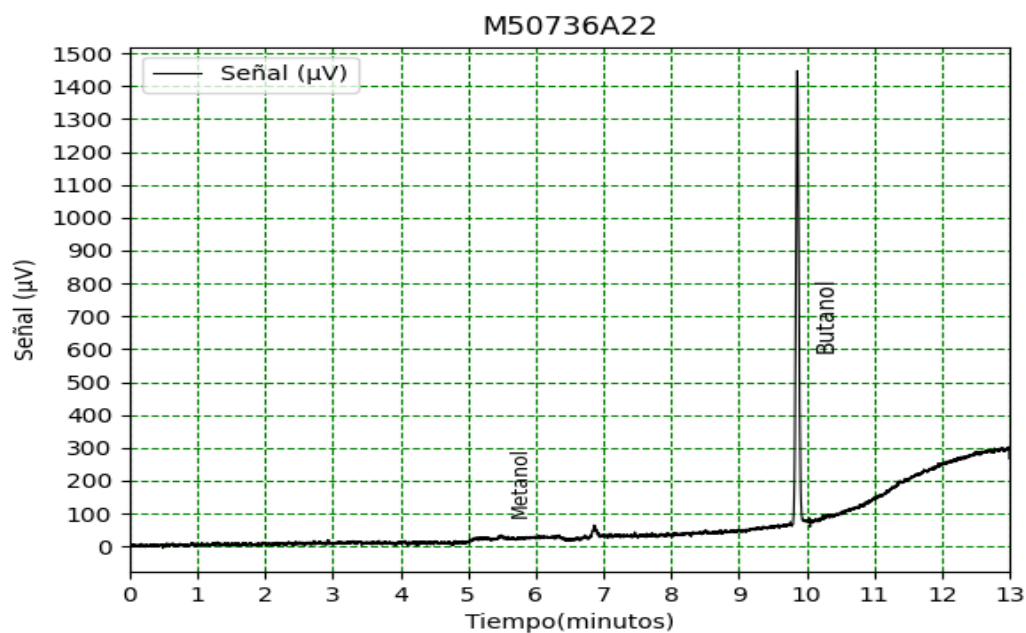


Figura B.58: Cromatografía muestra M50736A22.

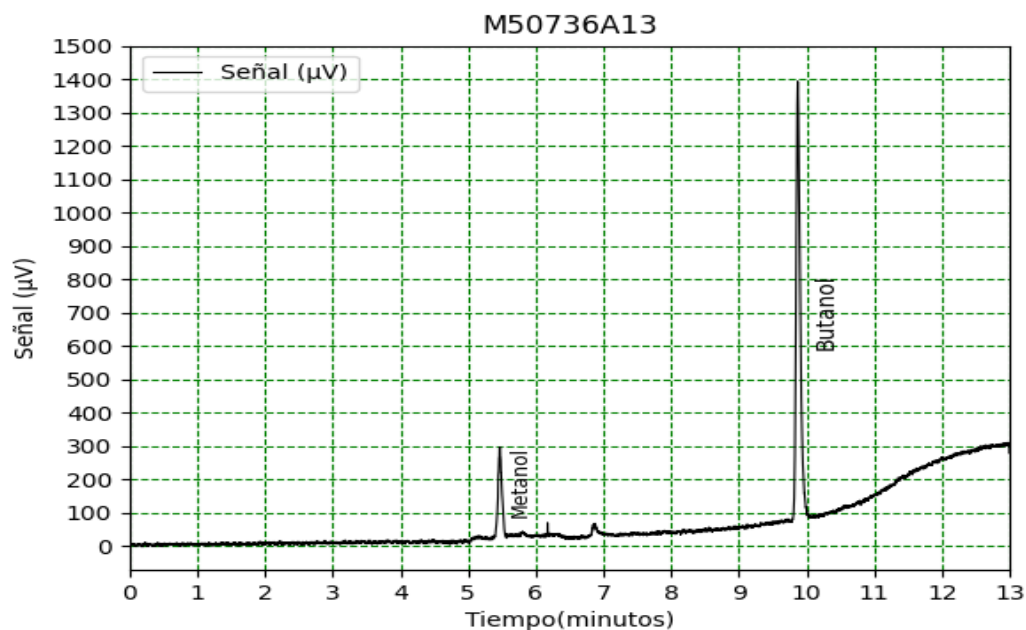


Figura B.59: Cromatografía muestra M50736A13.

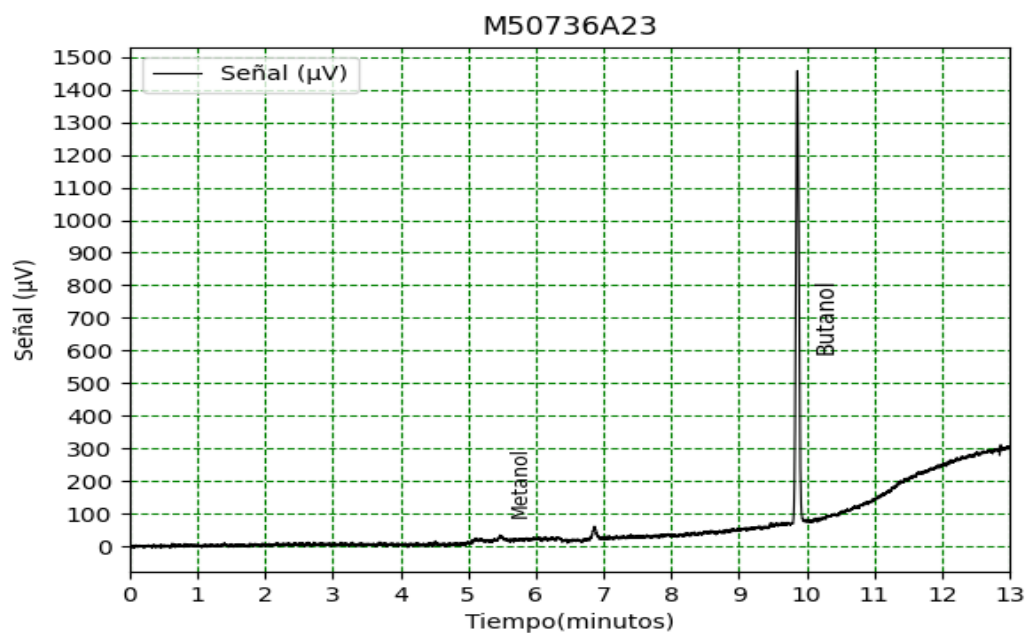


Figura B.60: Cromatografía muestra M50736A23.

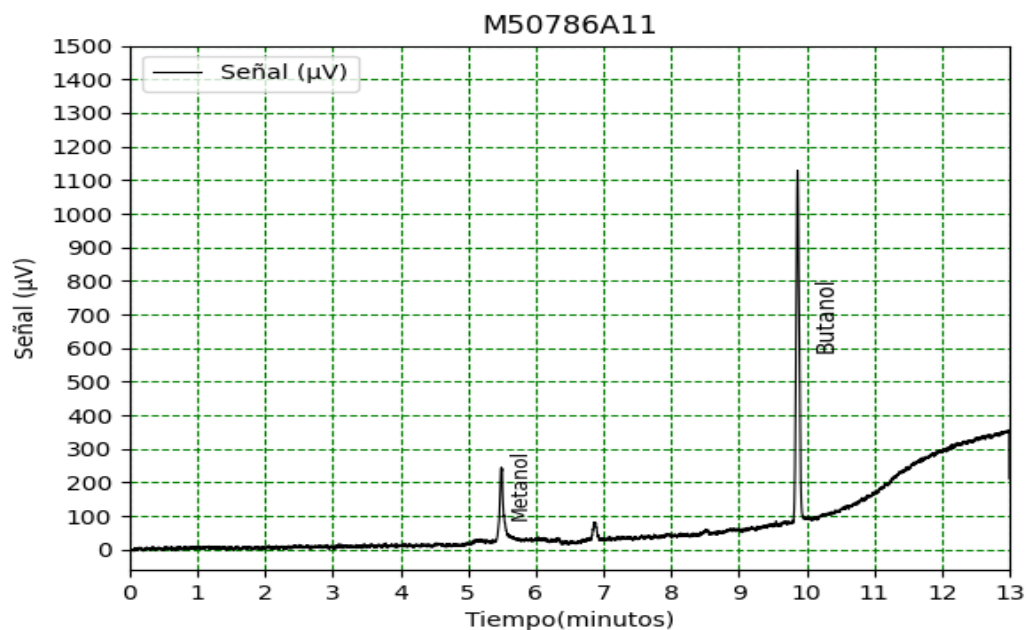


Figura B.61: Cromatografía muestra M50786A11.

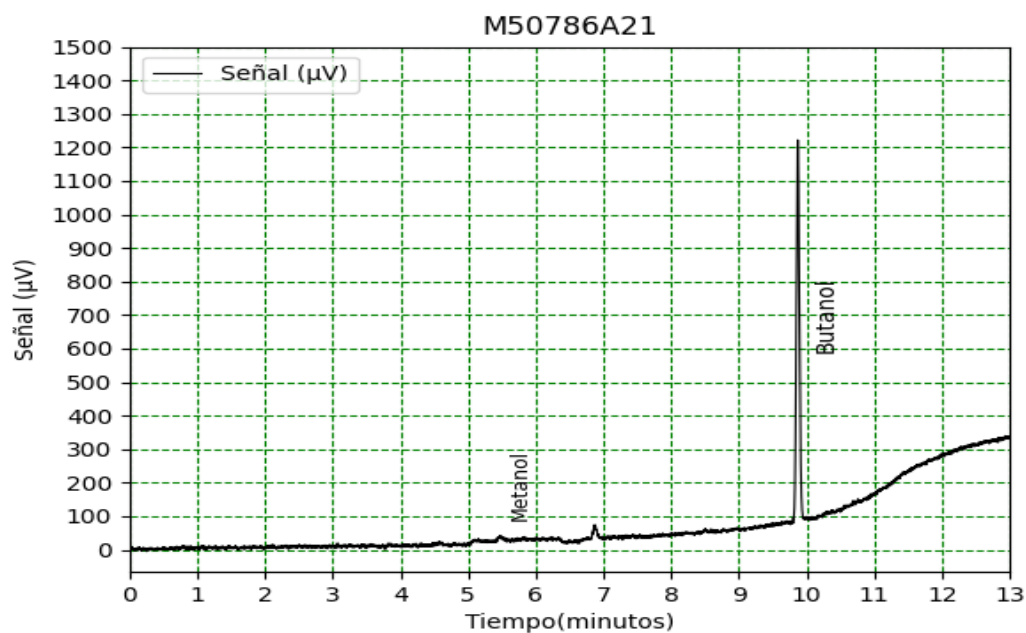


Figura B.62: Cromatografía muestra M50786A21.

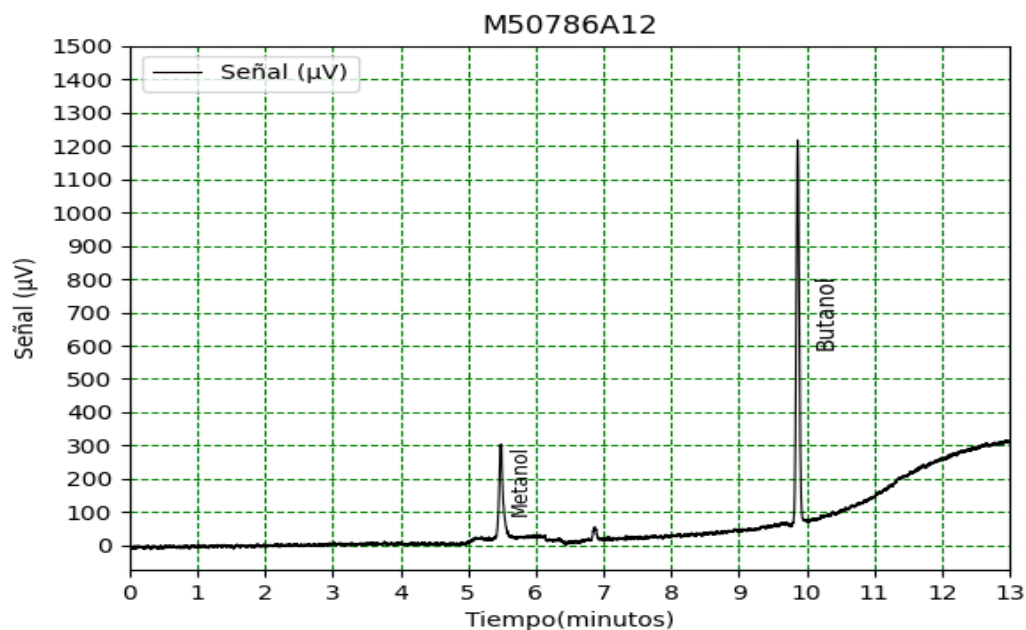


Figura B.63: Cromatografía muestra M50786A12.

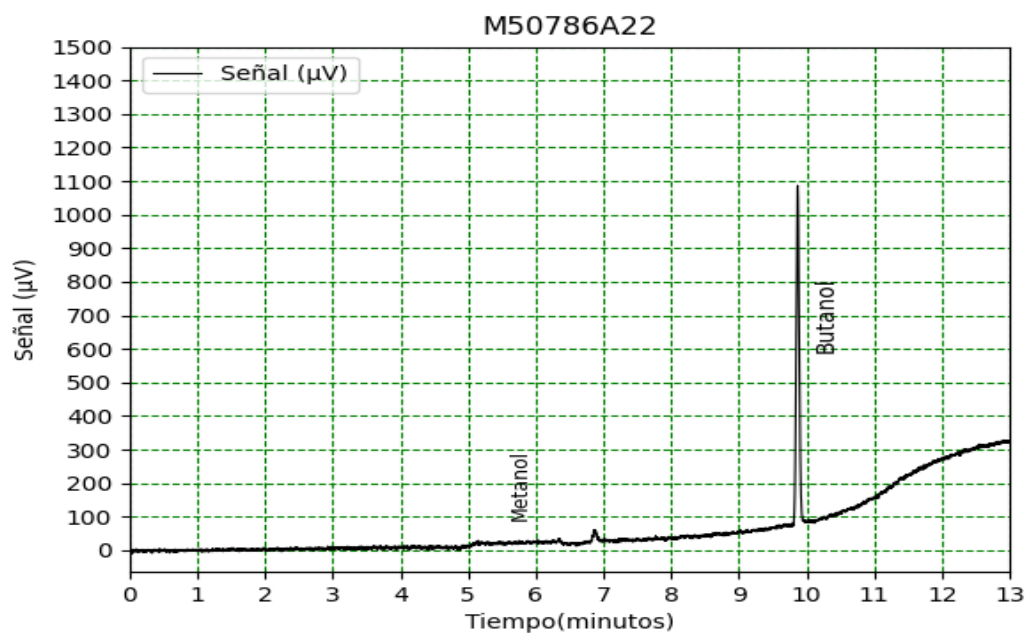


Figura B.64: Cromatografía muestra M50786A22.

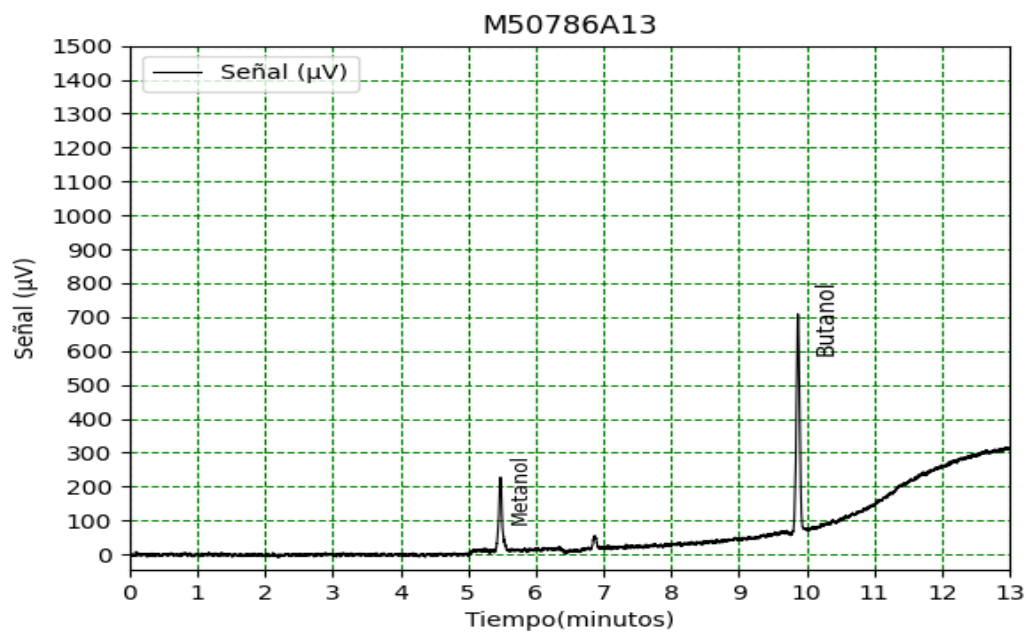


Figura B.65: Cromatografía muestra M50786A13.

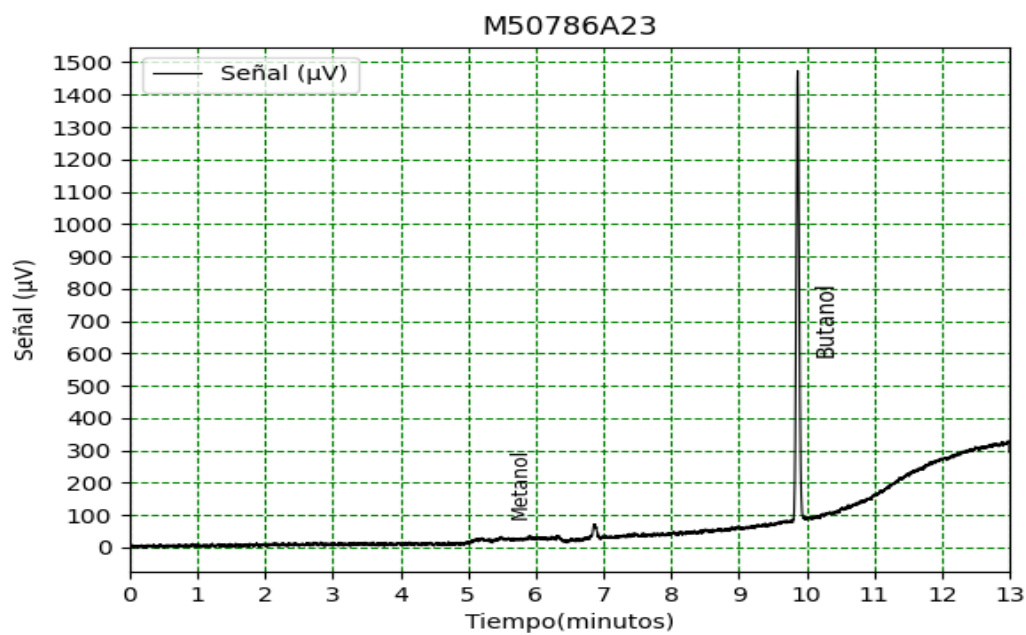


Figura B.66: Cromatografía muestra M50786A23.

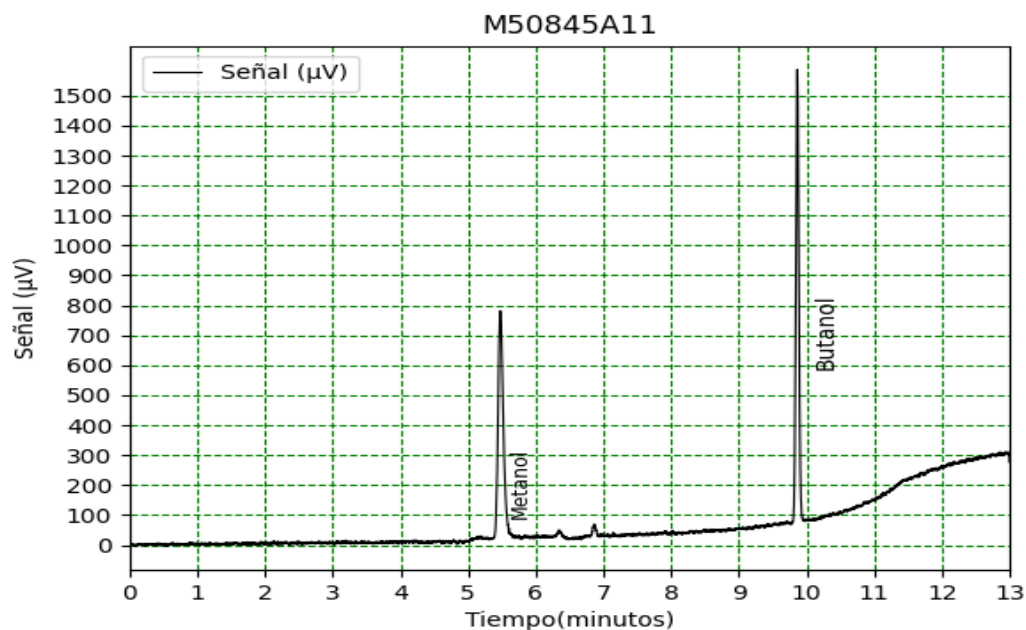


Figura B.67: Cromatografía muestra M50845A11.

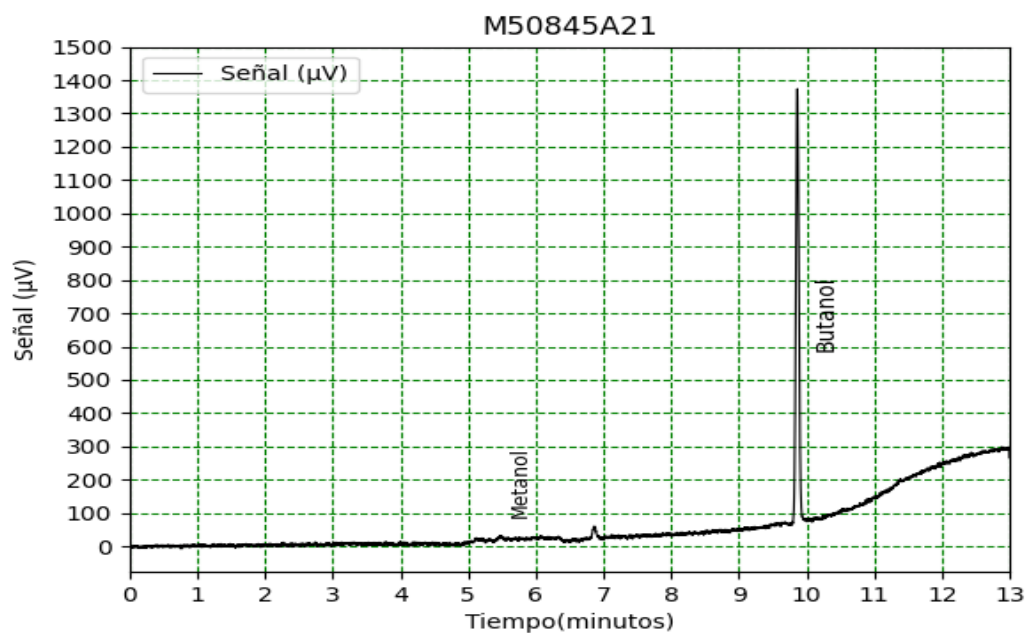


Figura B.68: Cromatografía muestra M50845A21.

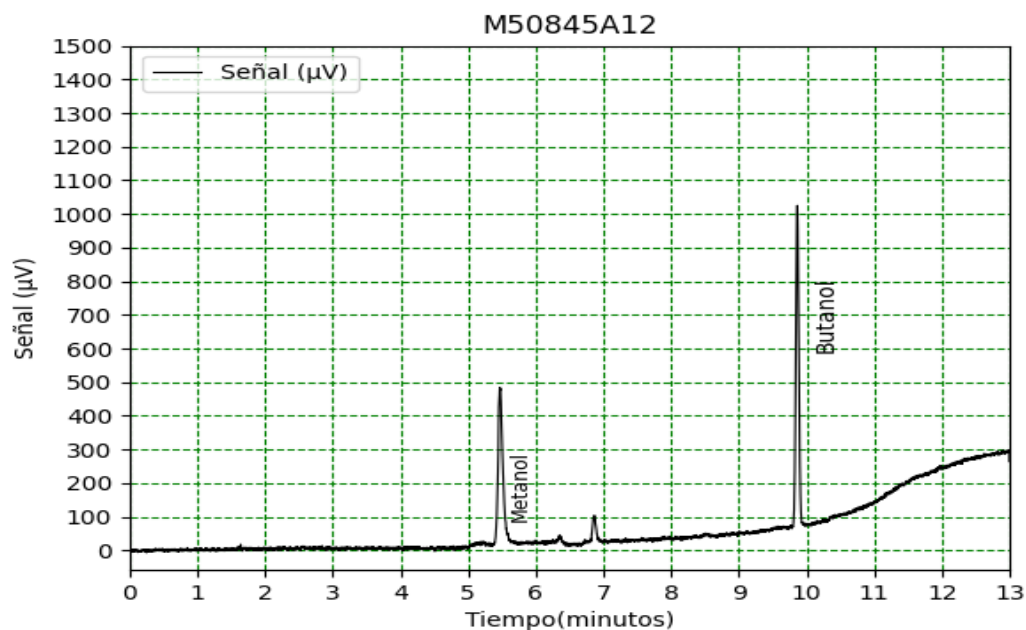


Figura B.69: Cromatografía muestra M50845A12.

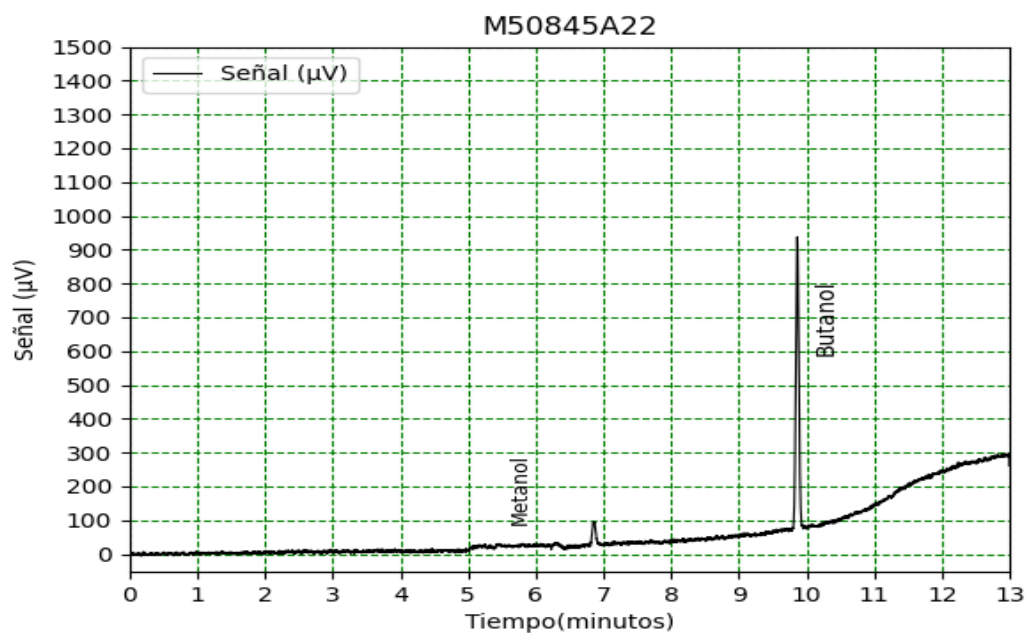


Figura B.70: Cromatografía muestra M50845A22.

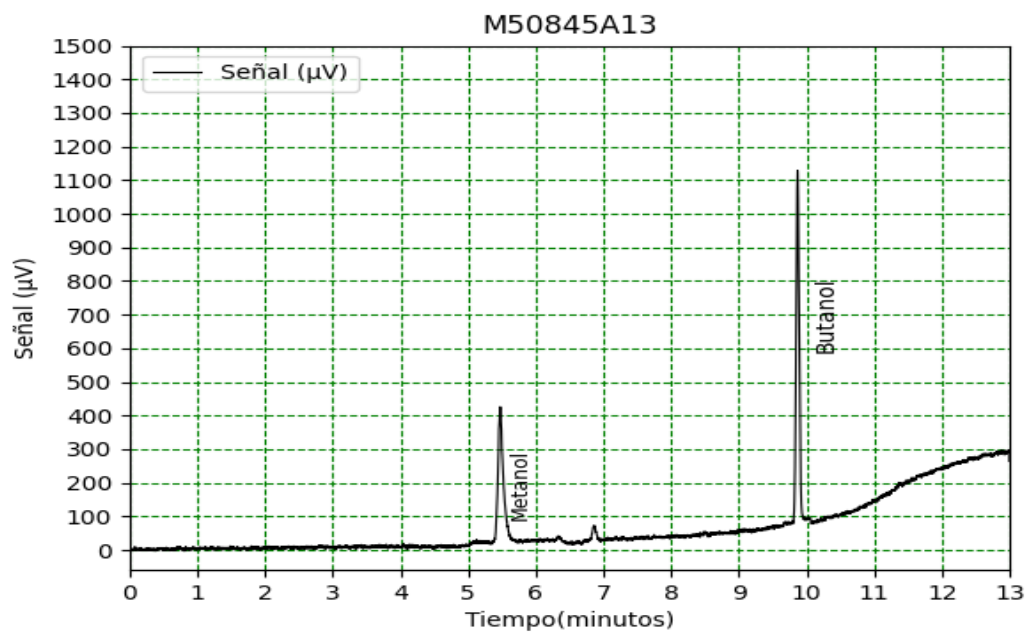


Figura B.71: Cromatografía muestra M50845A13.

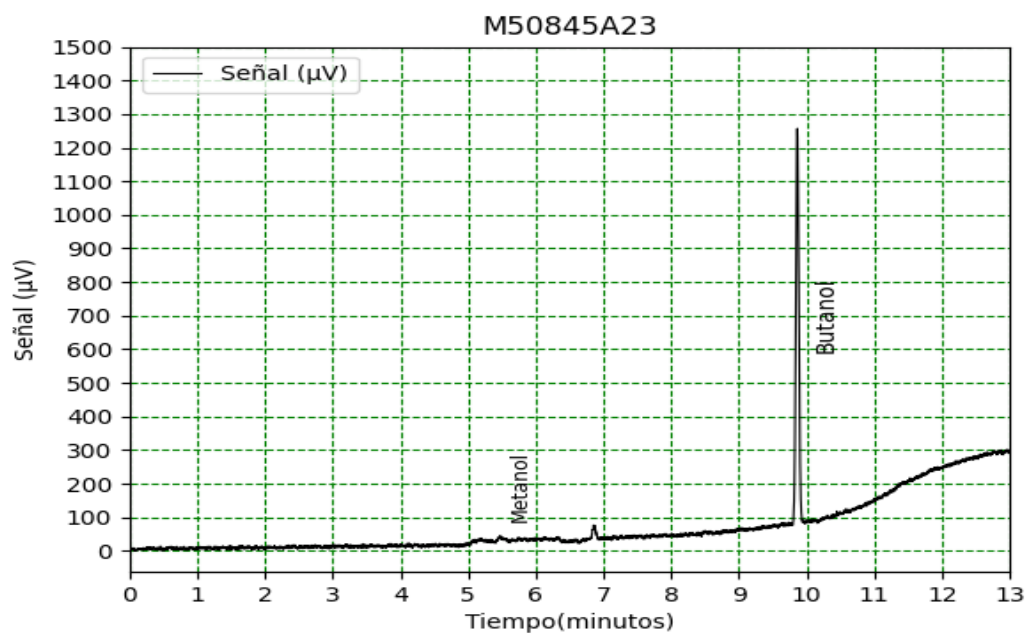


Figura B.72: Cromatografía muestra M50845A23.

B.4 MEZCLAS E10

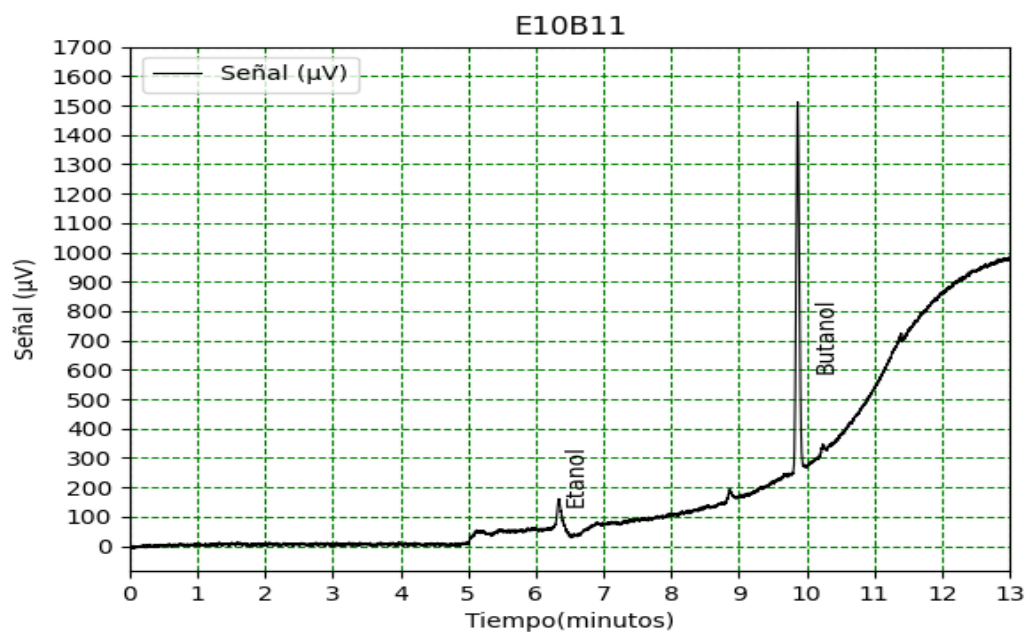


Figura B.73: Cromatografía muestra E10BA11.

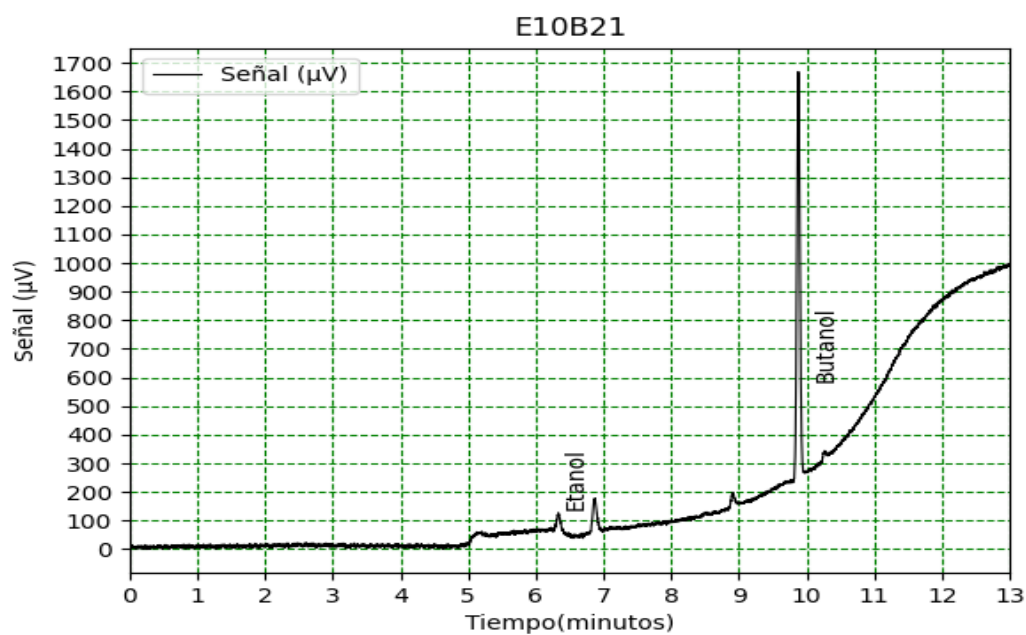


Figura B.74: Cromatografía muestra E10BA21.

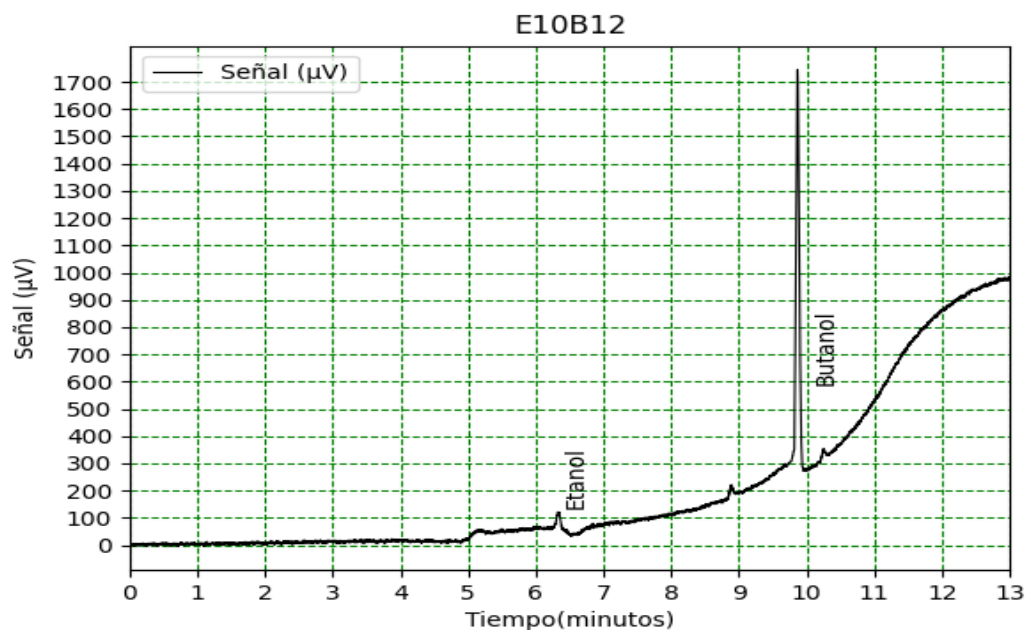


Figura B.75: Cromatografía muestra E10BA12.

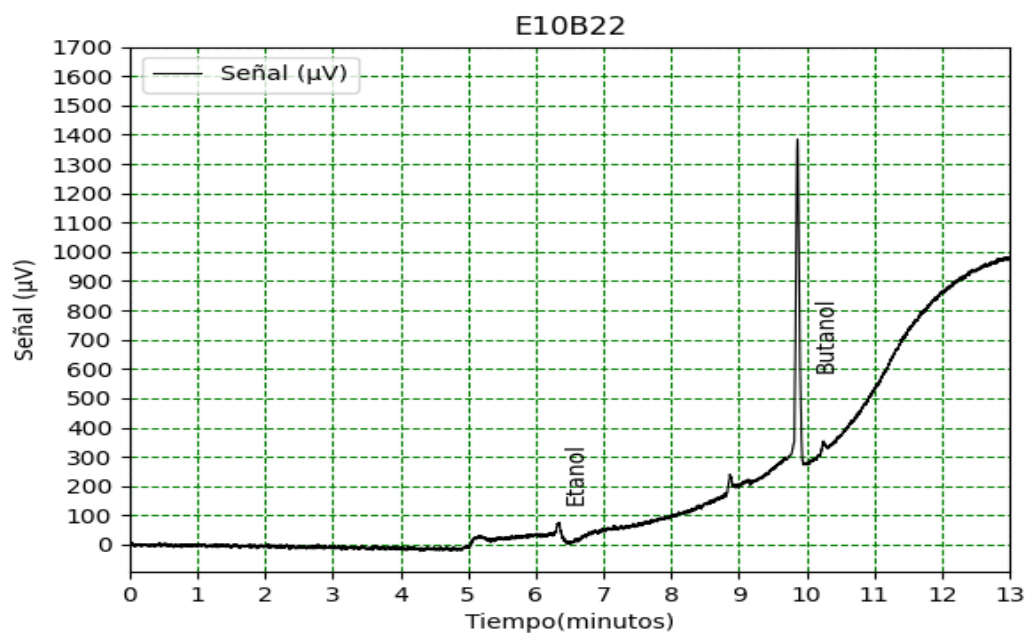


Figura B.76: Cromatografía muestra E10BA22.

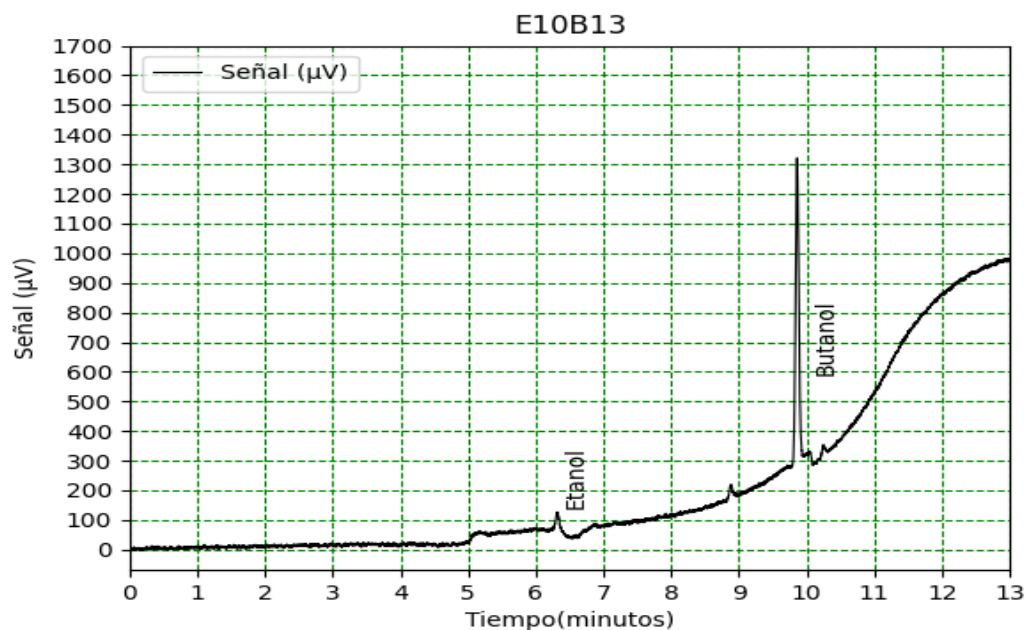


Figura B.77: Cromatografía muestra E10BA13.

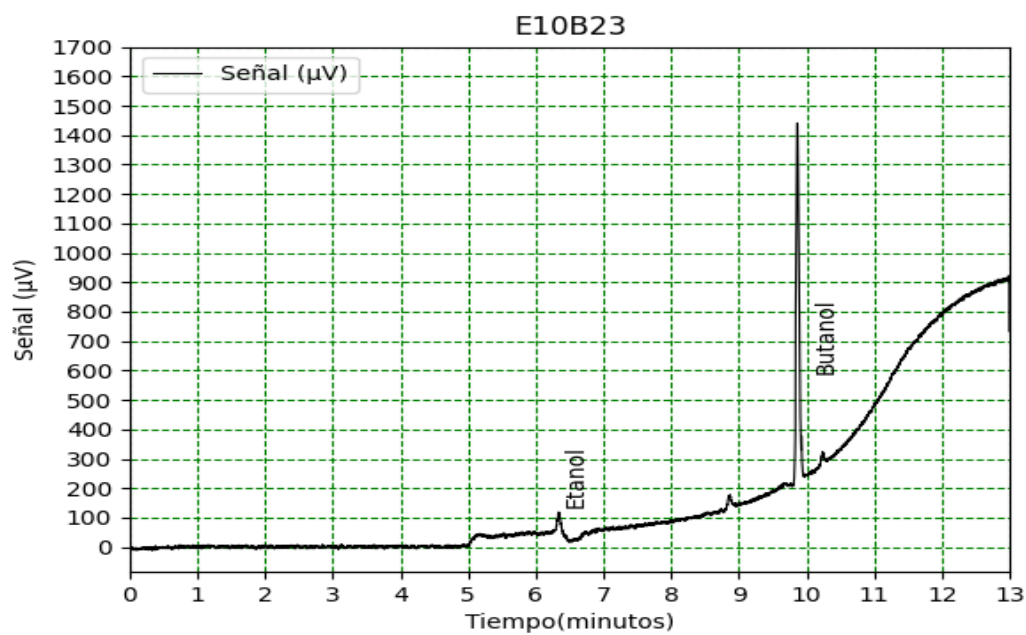


Figura B.78: Cromatografía muestra E10BA23.

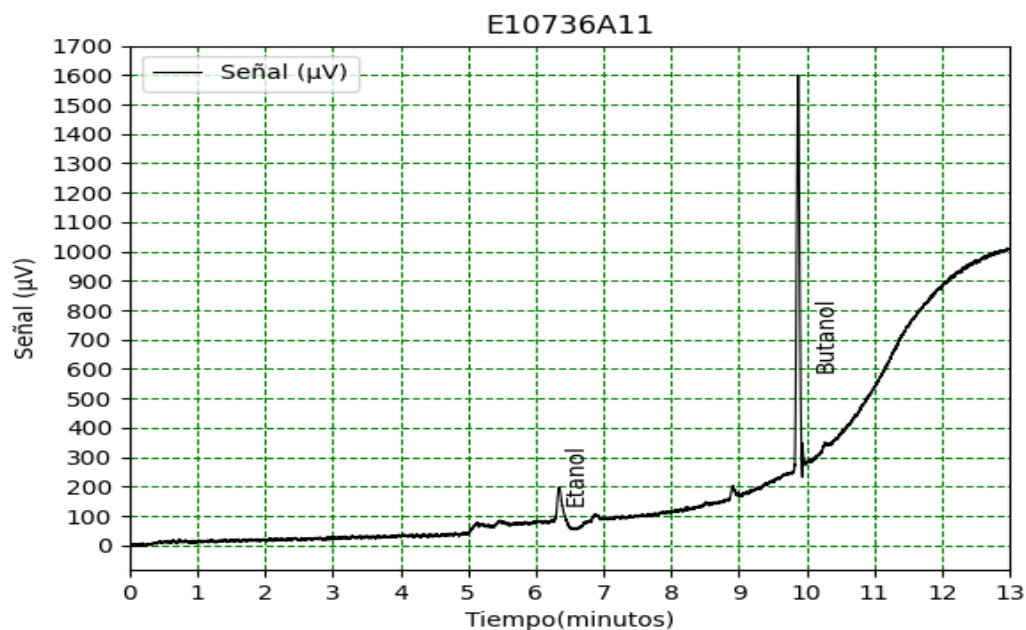


Figura B.79: Cromatografía muestra E10736A11.

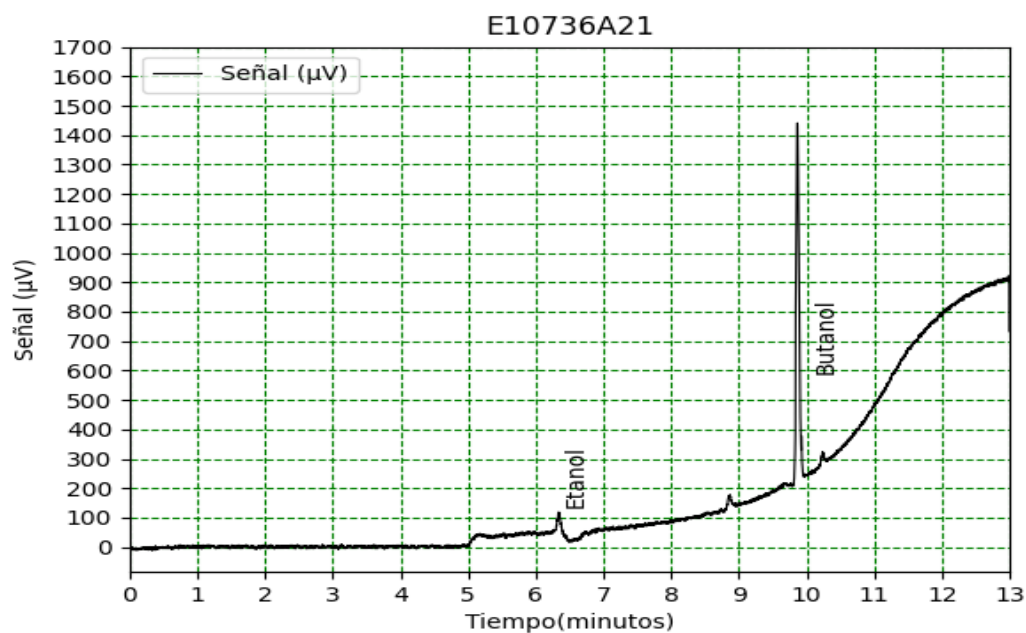


Figura B.80: Cromatografía muestra E10736A21.

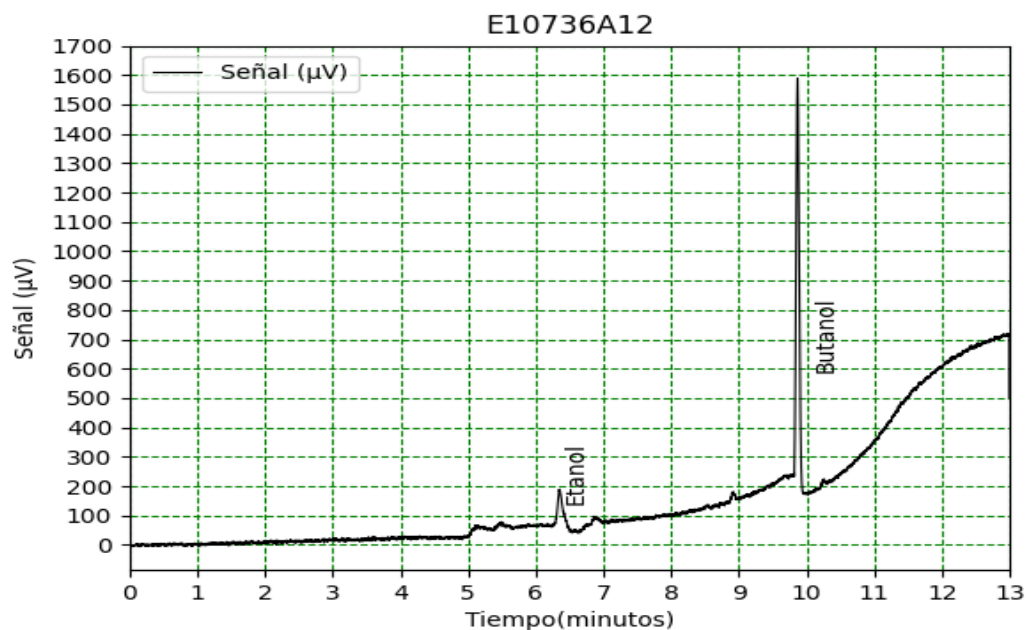


Figura B.81: Cromatografía muestra E10736A12.

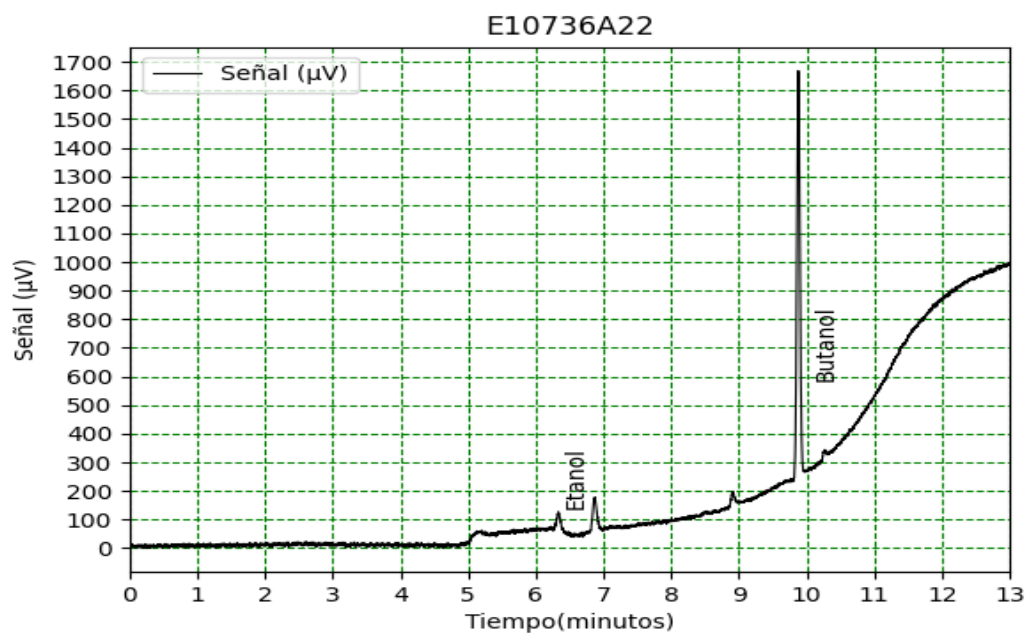


Figura B.82: Cromatografía muestra E10736A22.

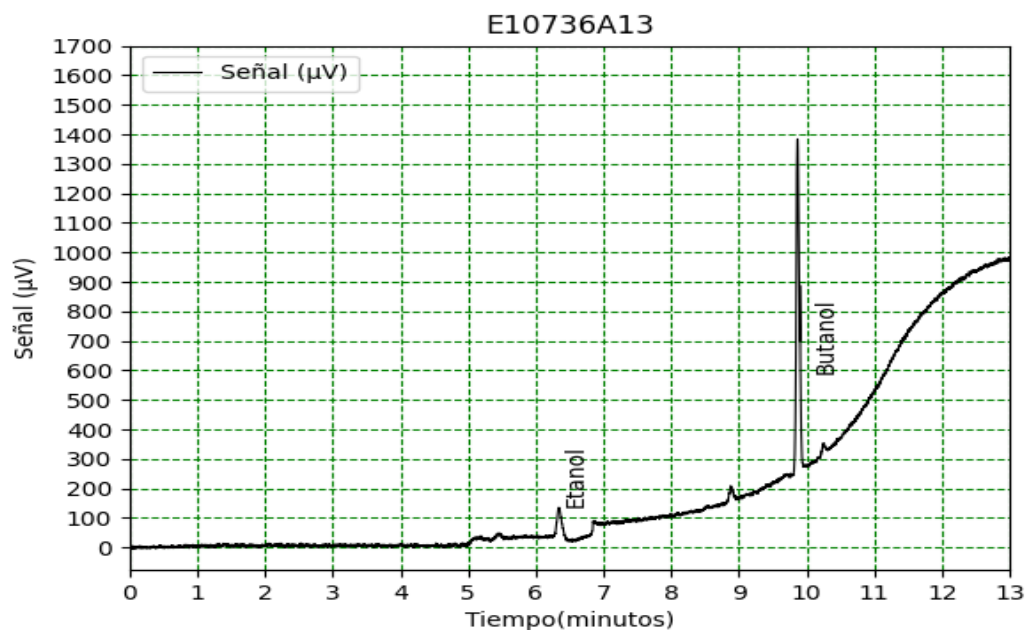


Figura B.83: Cromatografía muestra E10736A13.

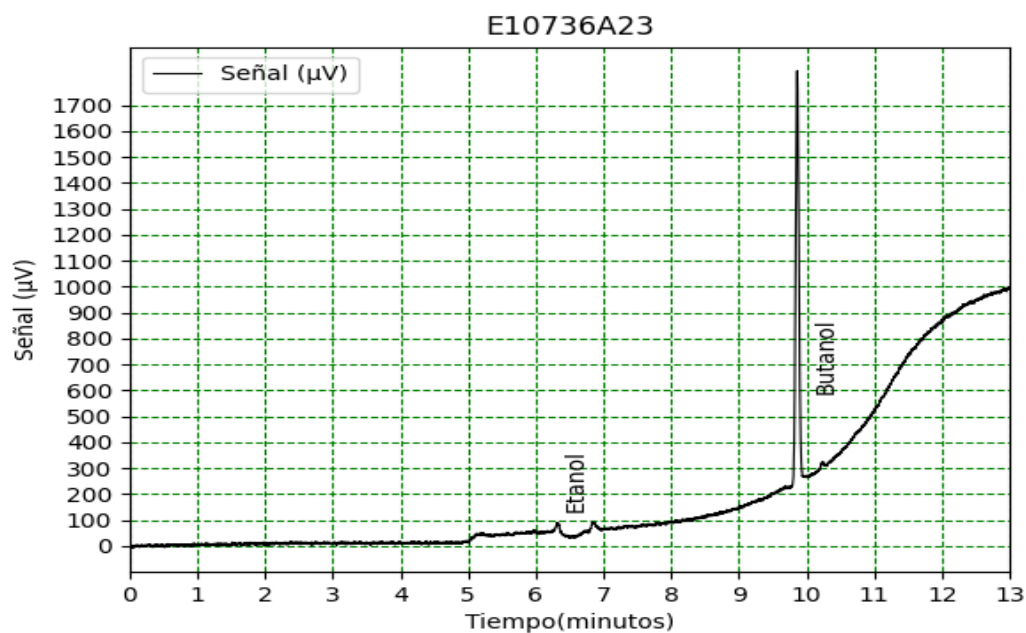


Figura B.84: Cromatografía muestra E10736A23.

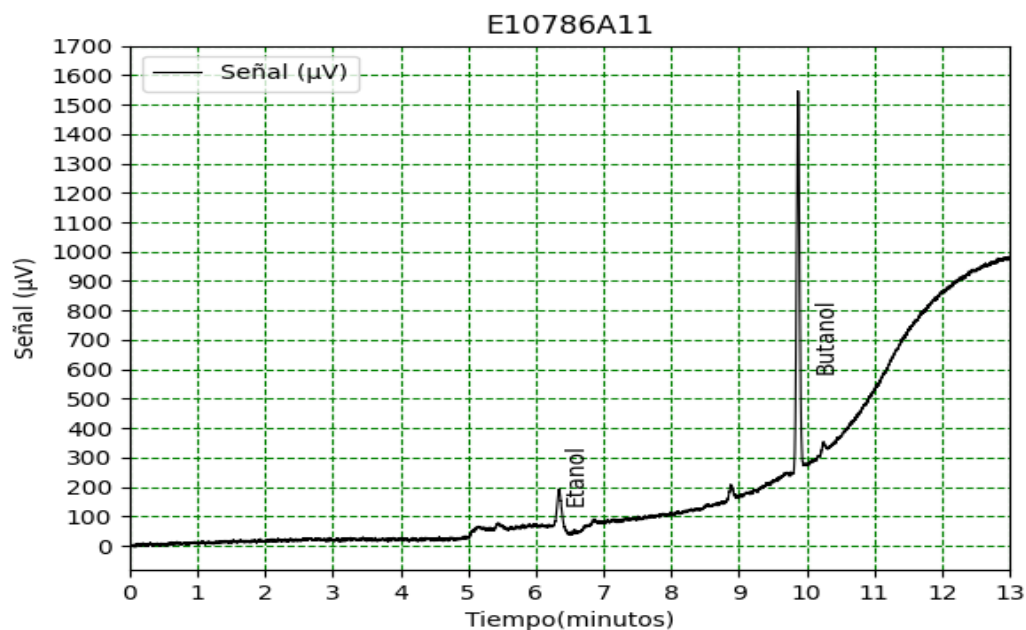


Figura B.85: Cromatografía muestra E10786A11.

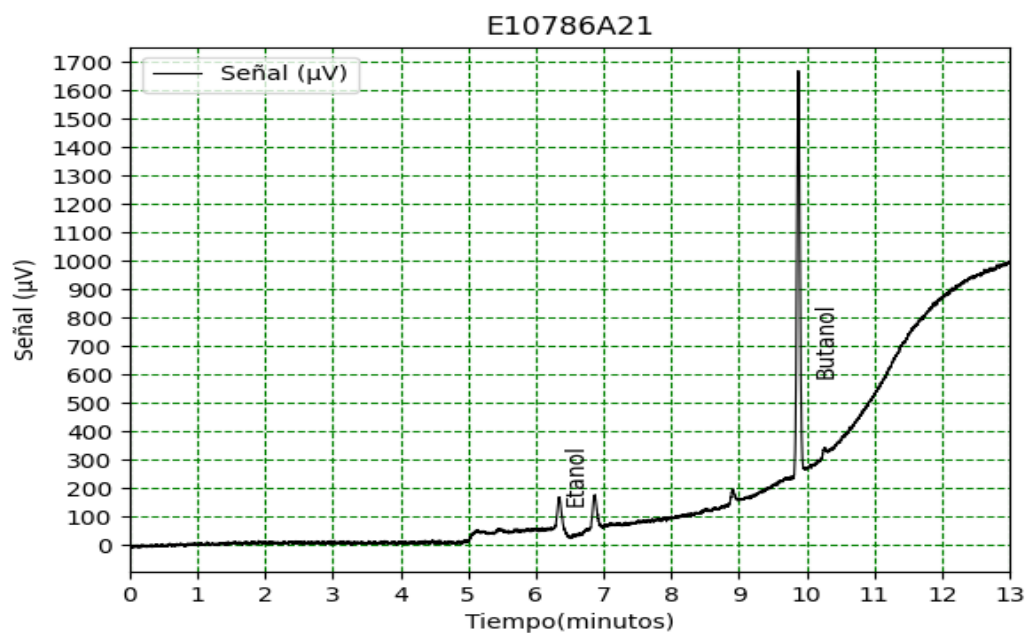


Figura B.86: Cromatografía muestra E10786A21.

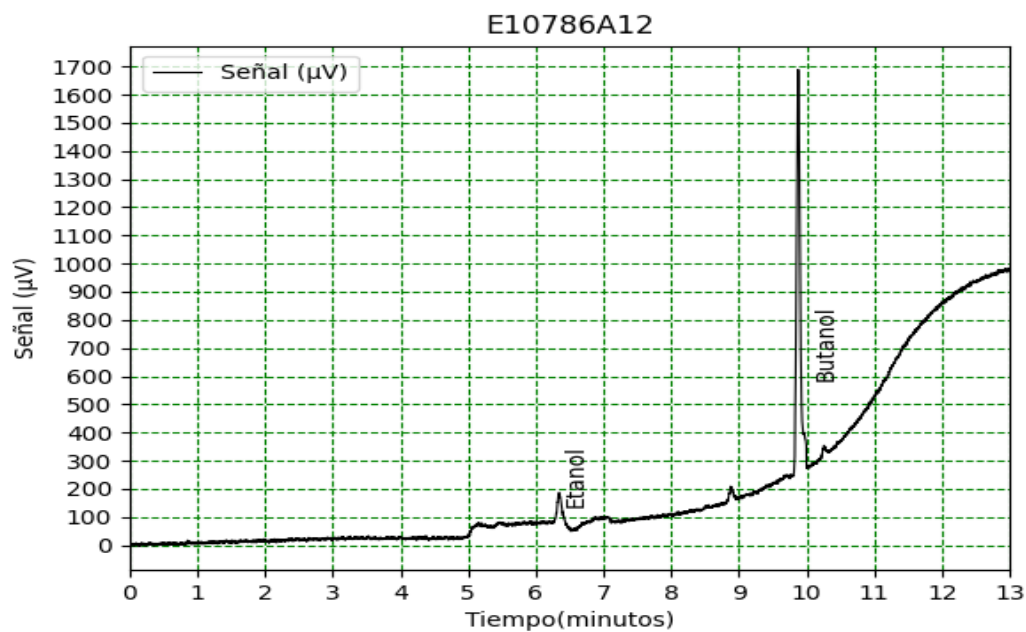


Figura B.87: Cromatografía muestra E10786A12.

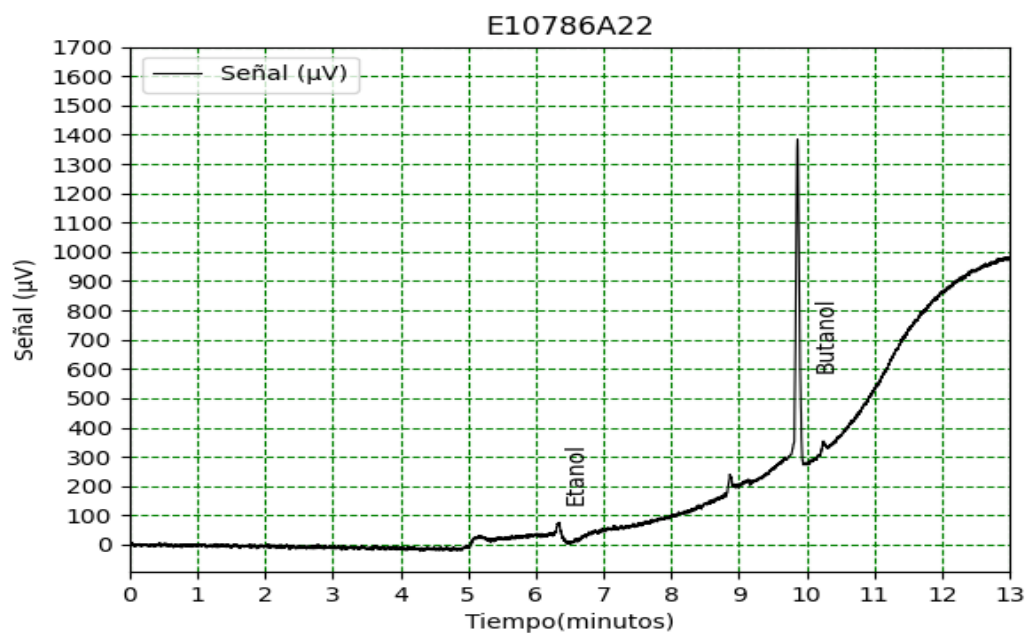


Figura B.88: Cromatografía muestra E10786A22.

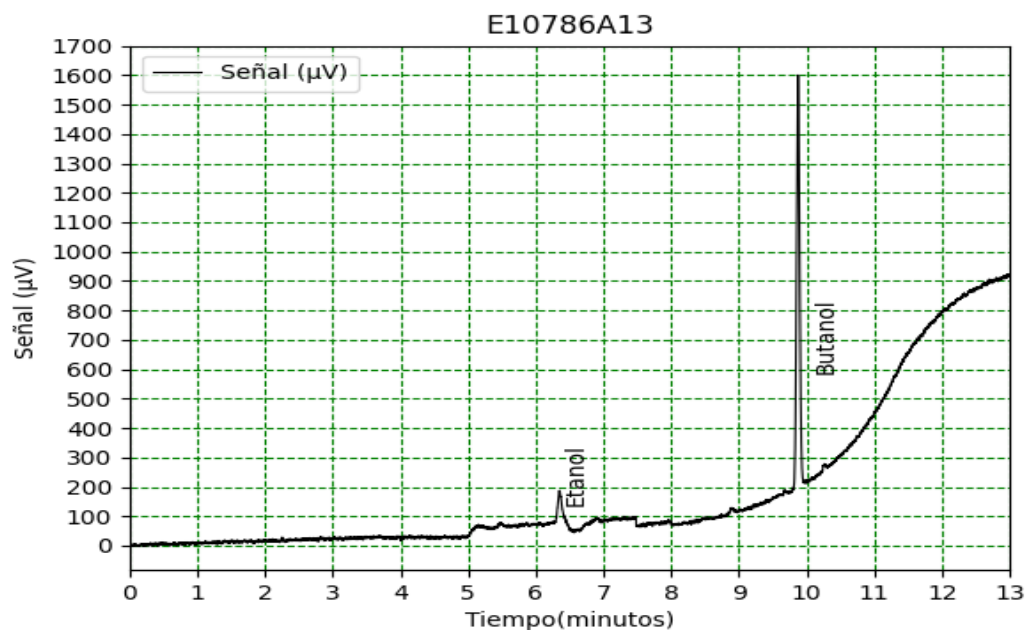


Figura B.89: Cromatografía muestra E10786A13.

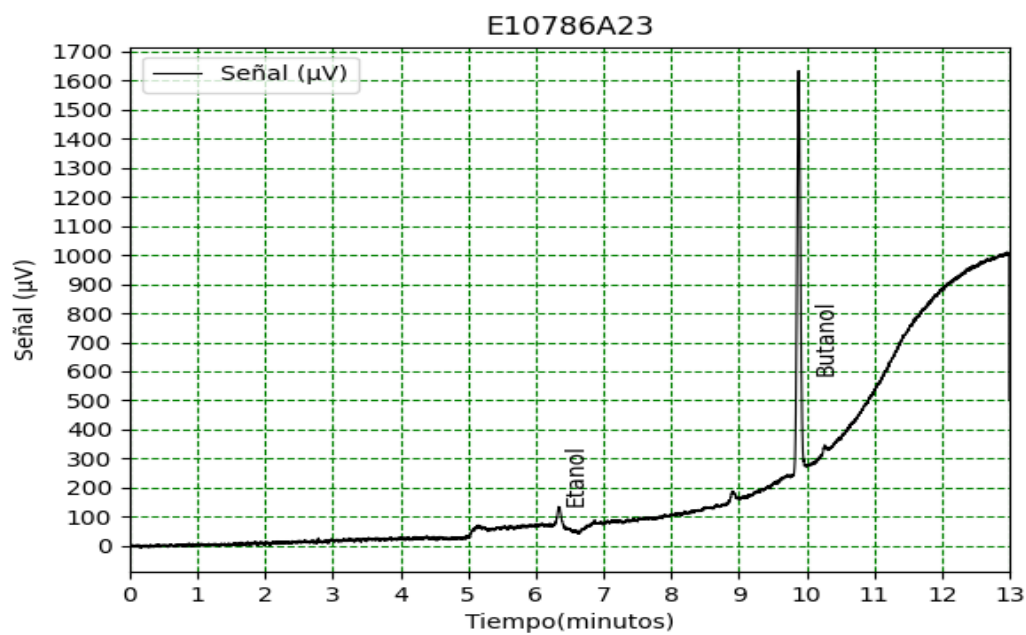


Figura B.90: Cromatografía muestra E10786A23.

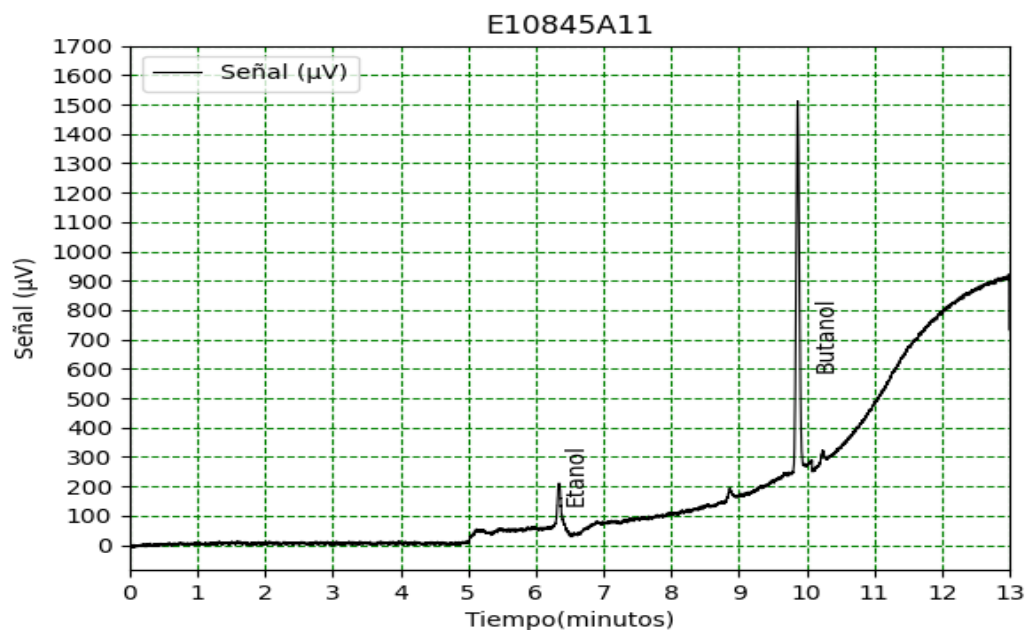


Figura B.91: Cromatografía muestra E10845A11.

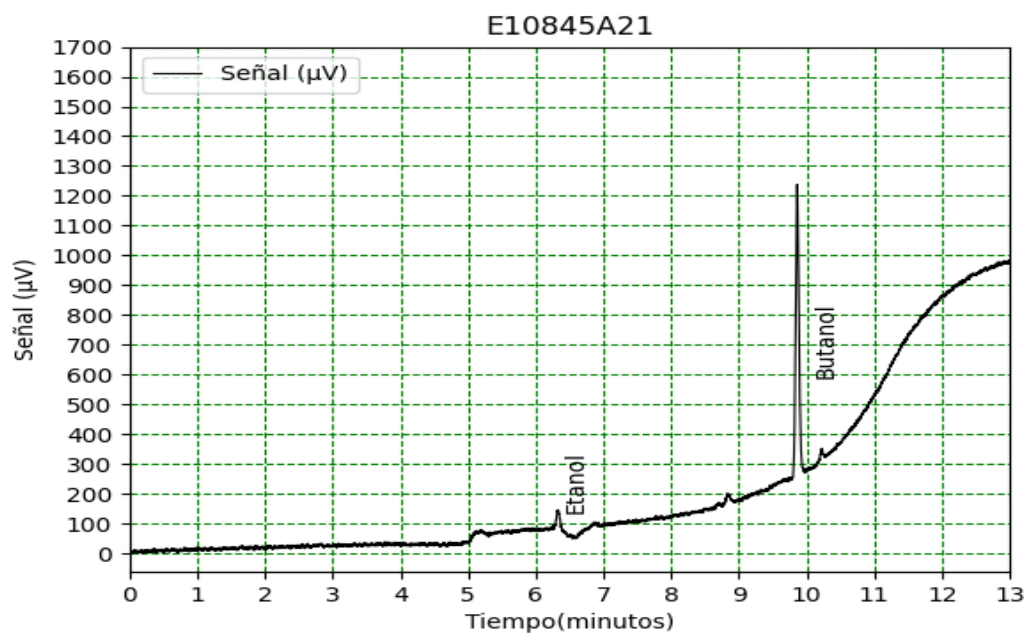


Figura B.92: Cromatografía muestra E10845A21.

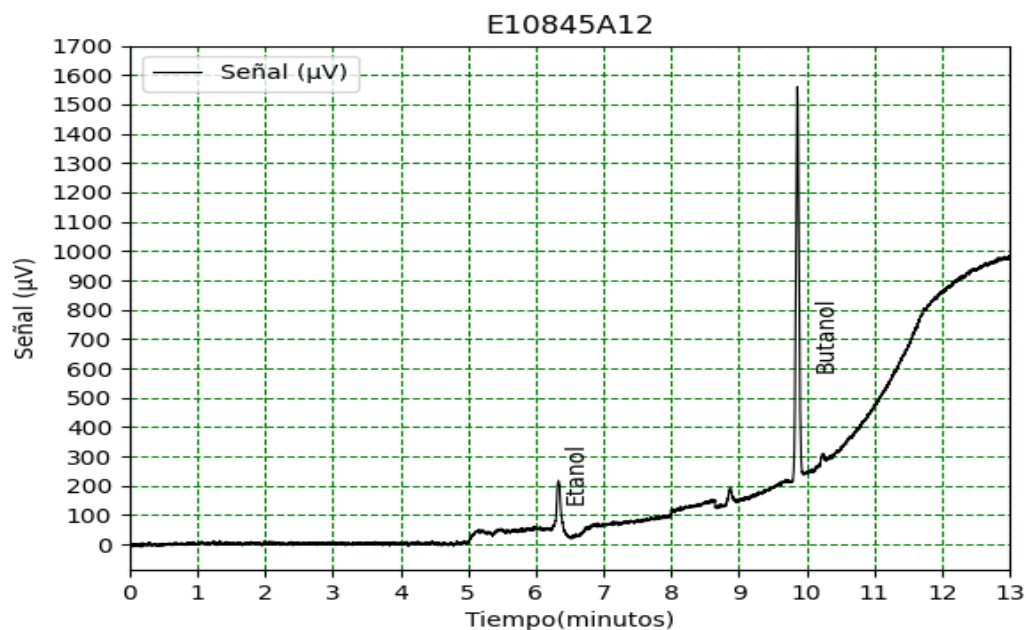


Figura B.93: Cromatografía muestra E10845A12.

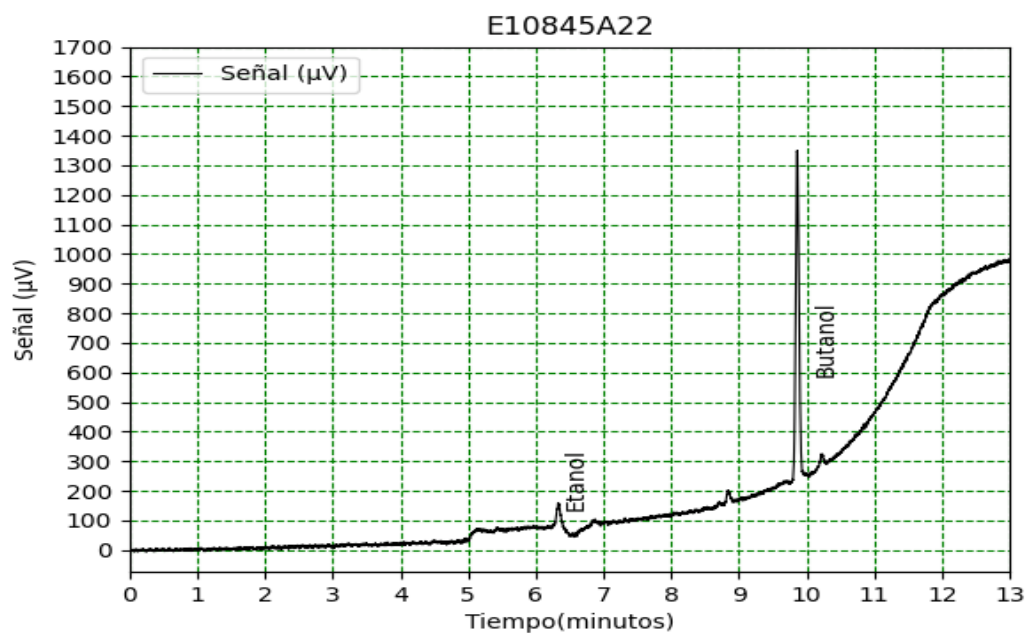


Figura B.94: Cromatografía muestra E10845A22.

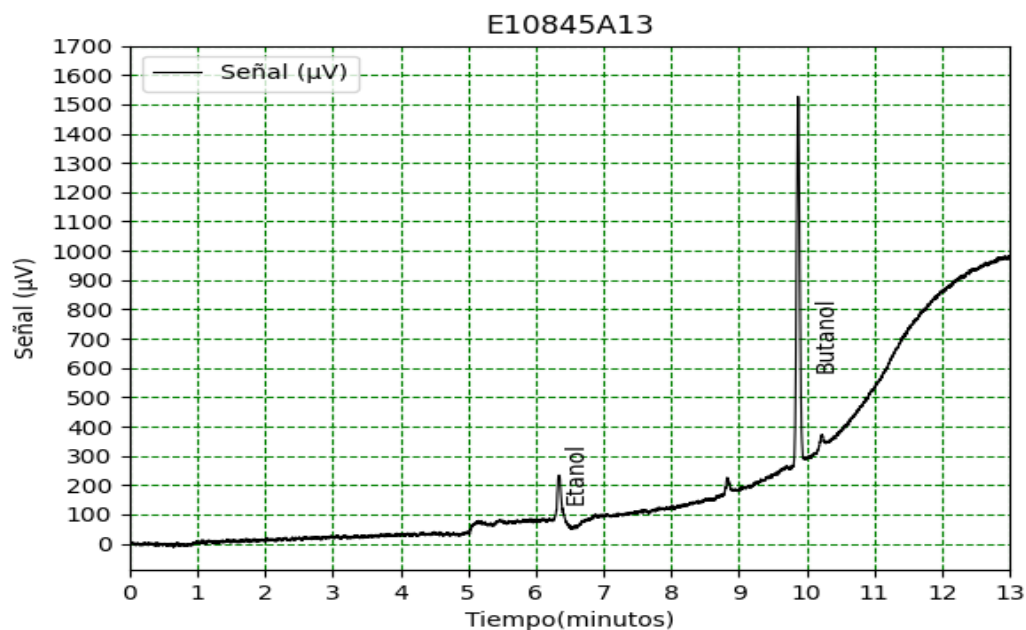


Figura B.95: Cromatografía muestra E10845A13.

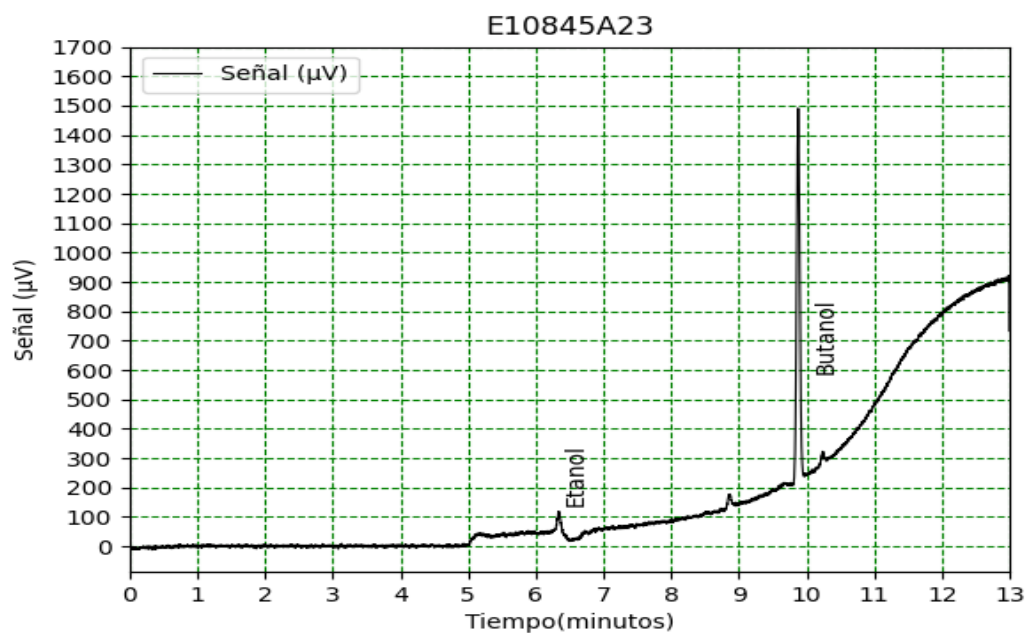


Figura B.96: Cromatografía muestra E10845A23.

B.5 MEZCLAS E30

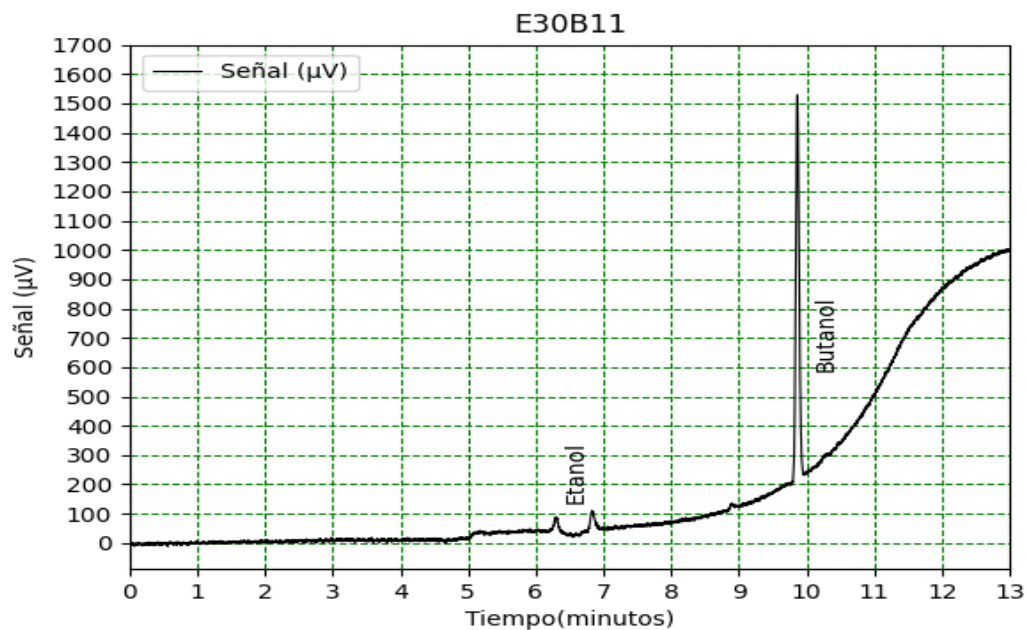


Figura B.97: Cromatografía muestra E30BA11.

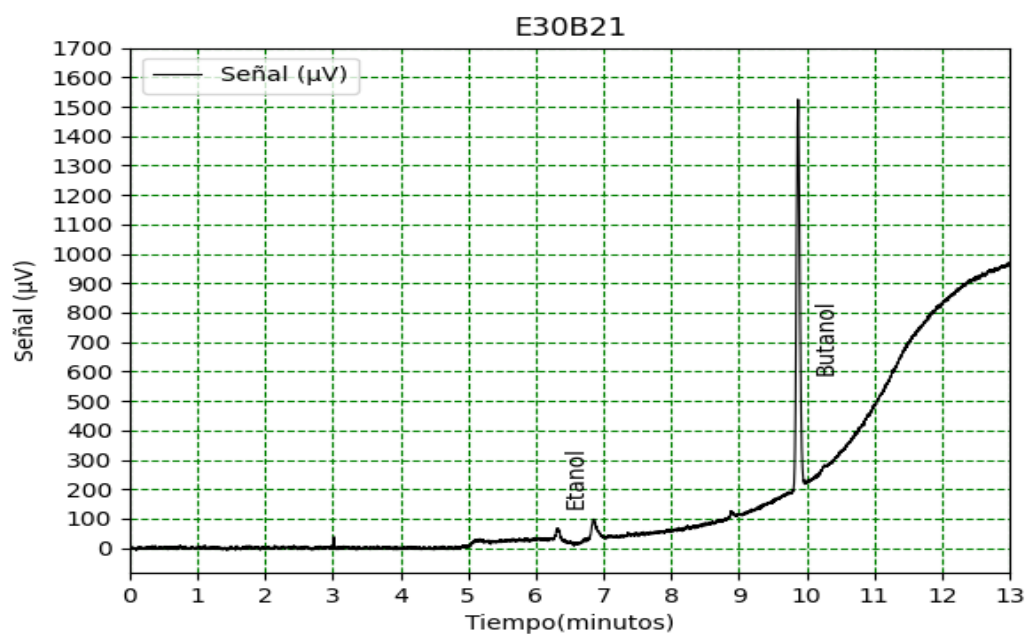


Figura B.98: Cromatografía muestra E30BA21.

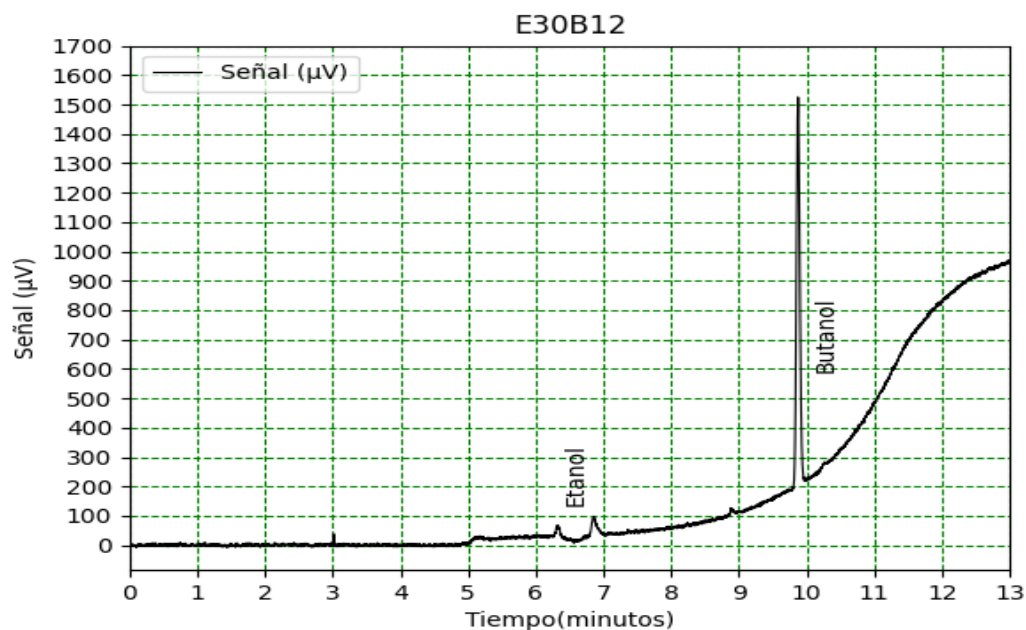


Figura B.99: Cromatografía muestra E30BA12.

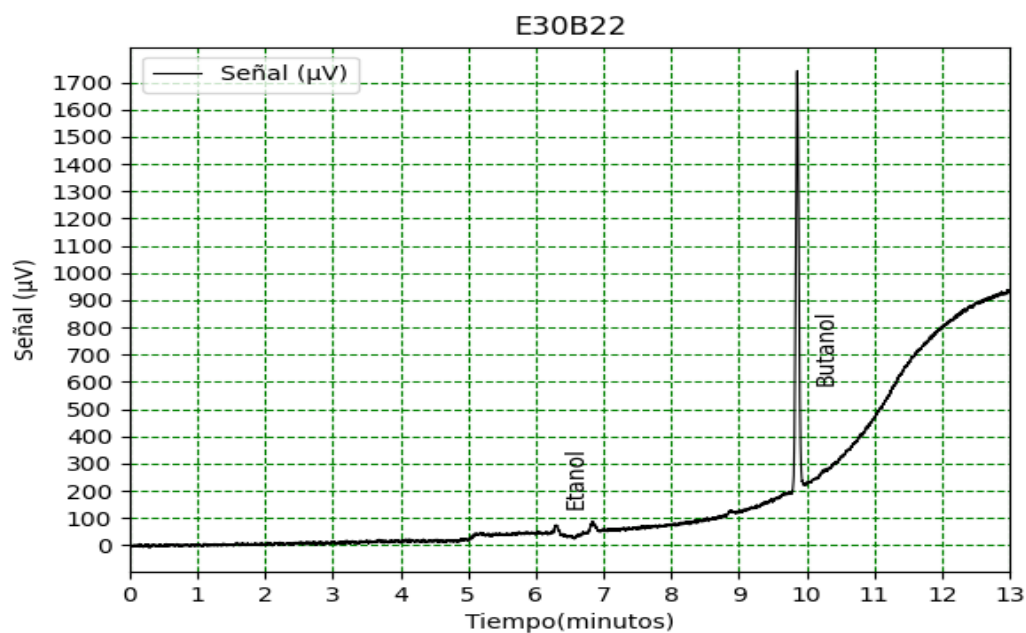


Figura B.100: Cromatografía muestra E30BA22.

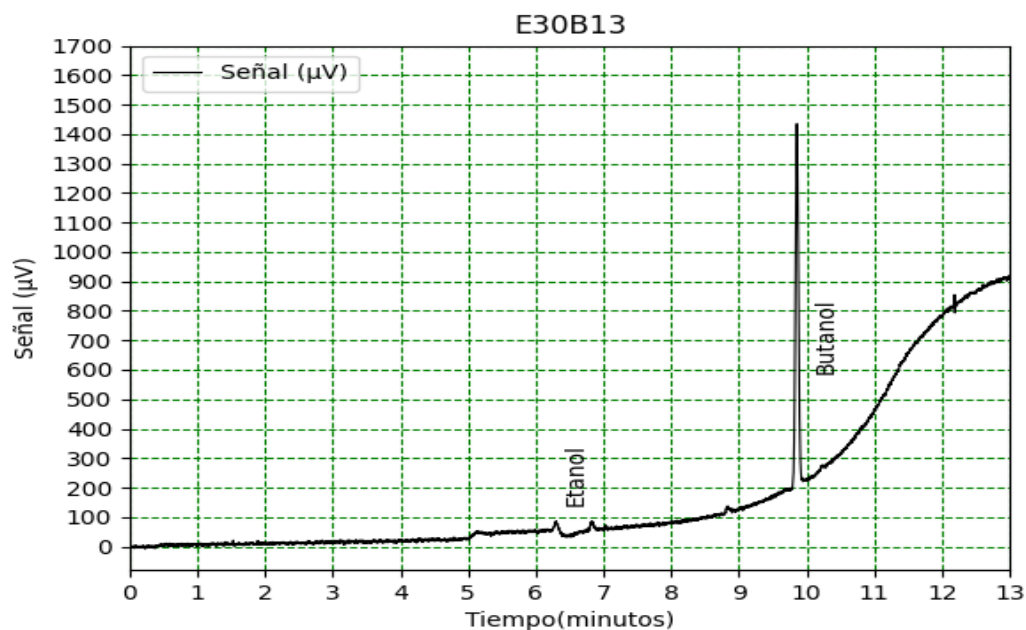


Figura B.101: Cromatografía muestra E30BA13.

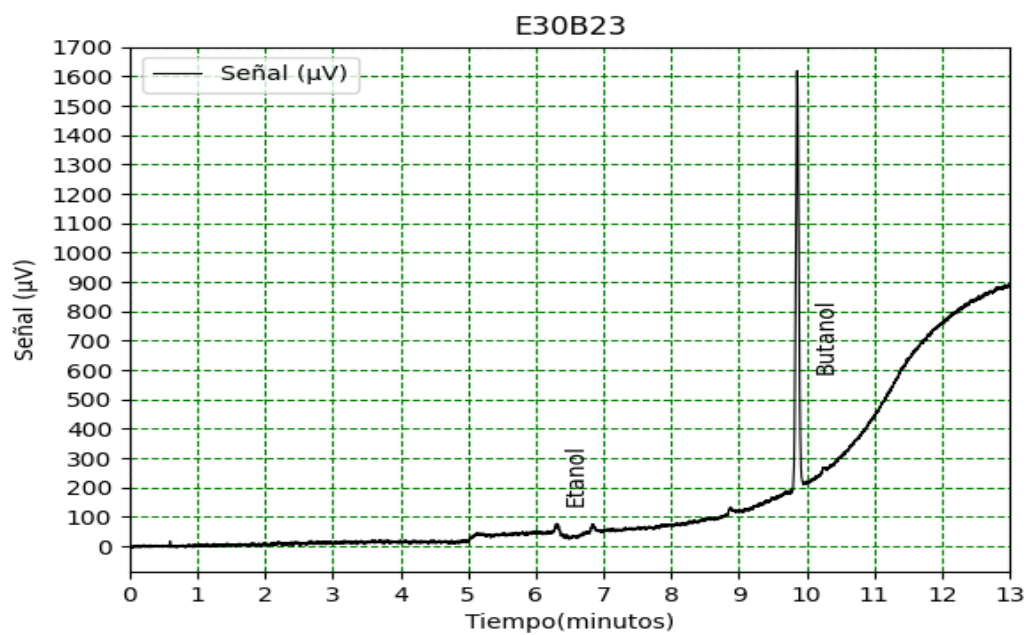


Figura B.102: Cromatografía muestra E30BA23.

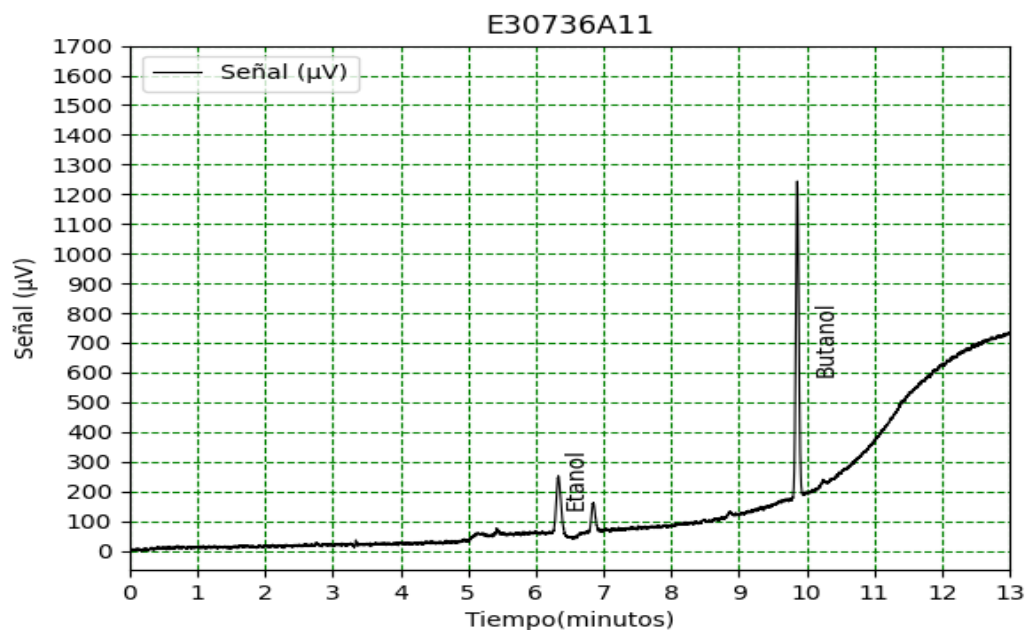


Figura B.103: Cromatografía muestra E30736A11.

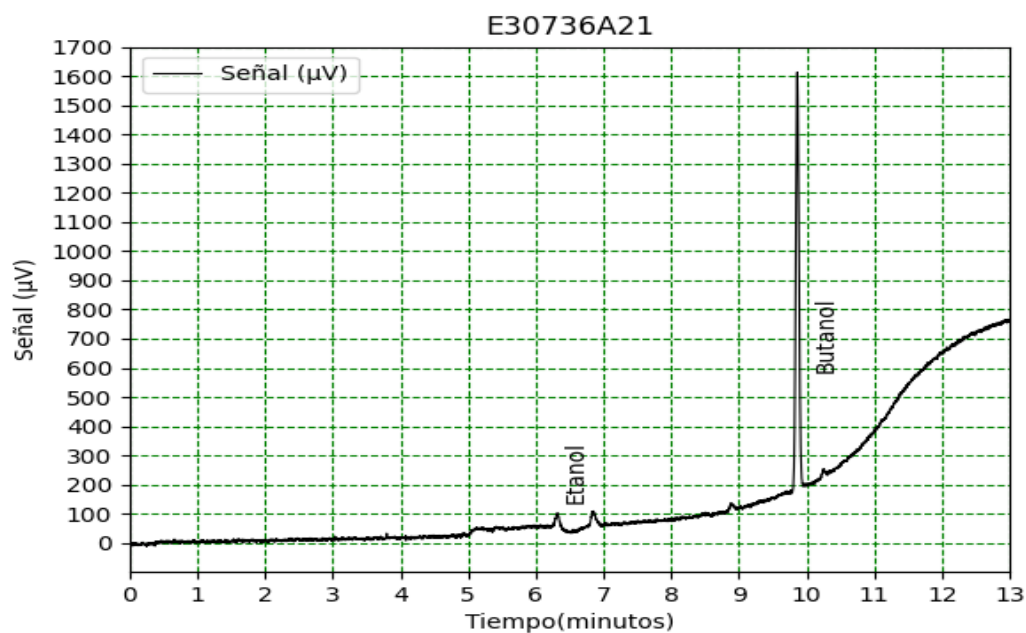


Figura B.104: Cromatografía muestra E30736A21.

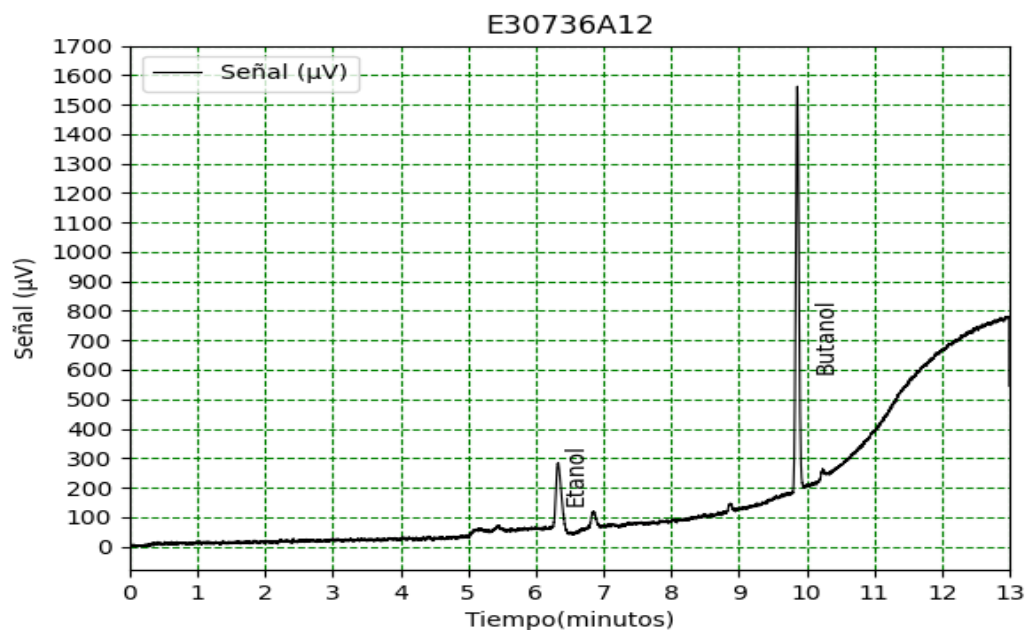


Figura B.105: Cromatografía muestra E30736A12.

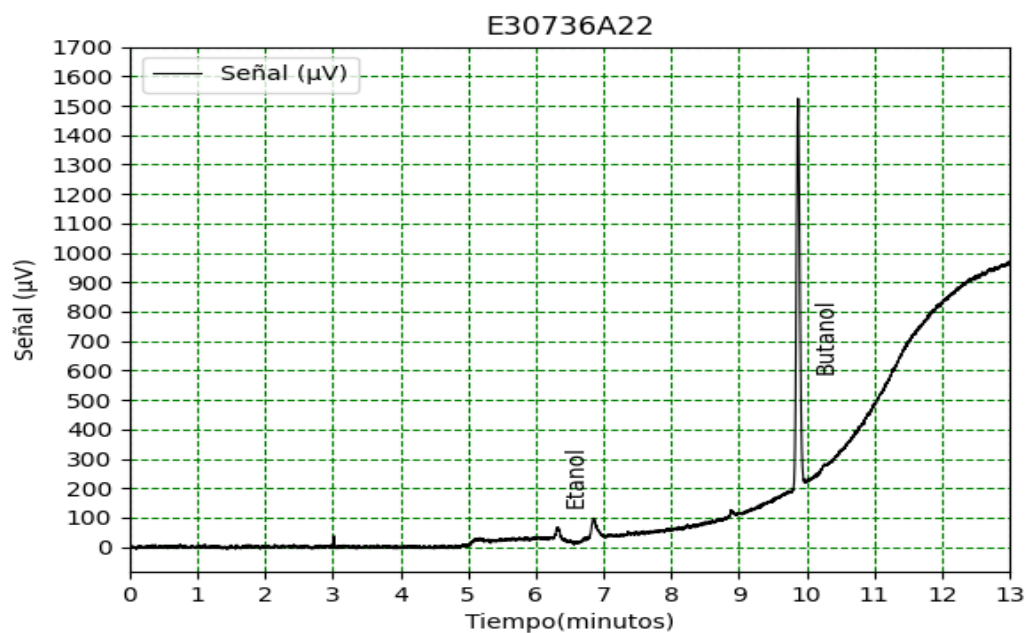


Figura B.106: Cromatografía muestra E30736A22.

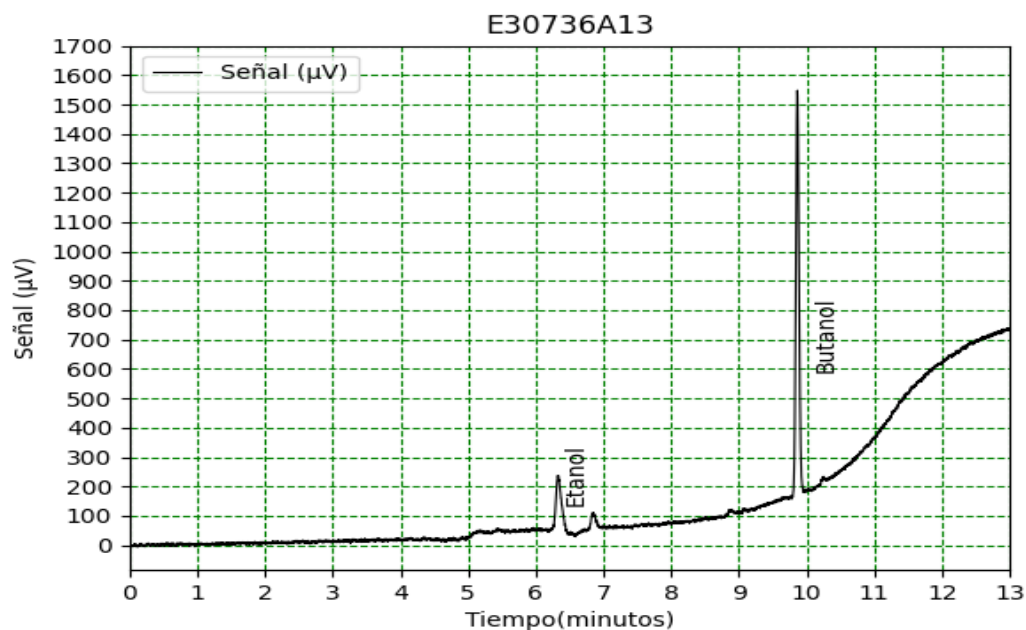


Figura B.107: Cromatografía muestra E30736A13.

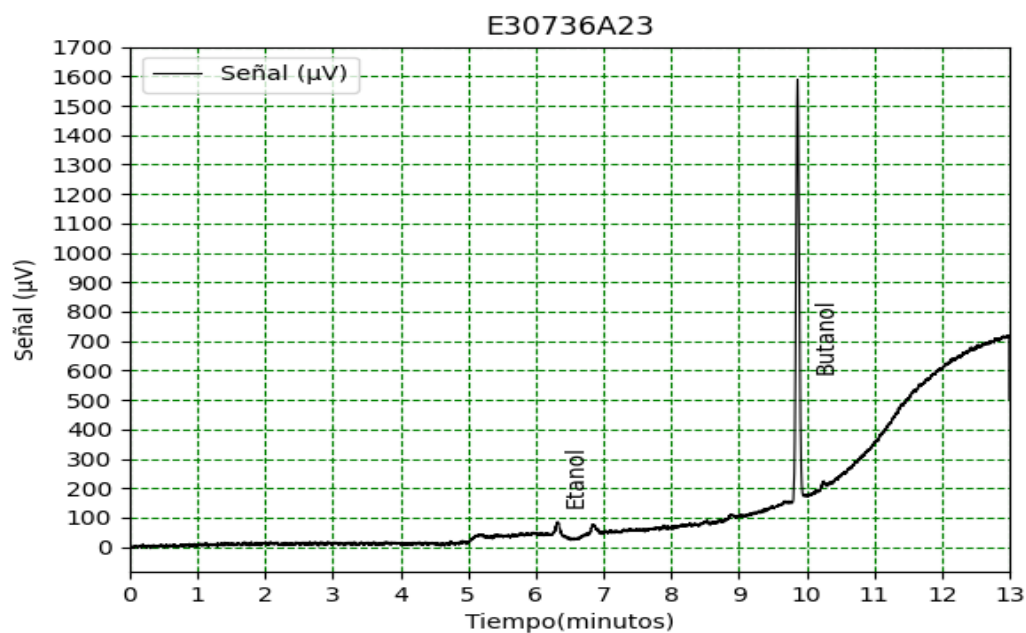


Figura B.108: Cromatografía muestra E30736A23.

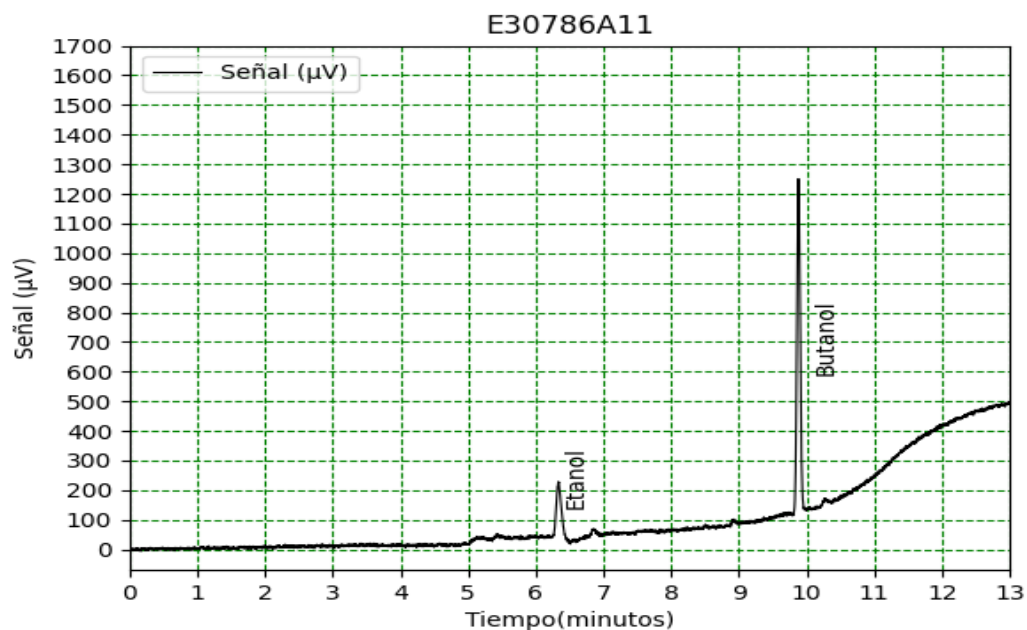


Figura B.109: Cromatografía muestra E30786A11.

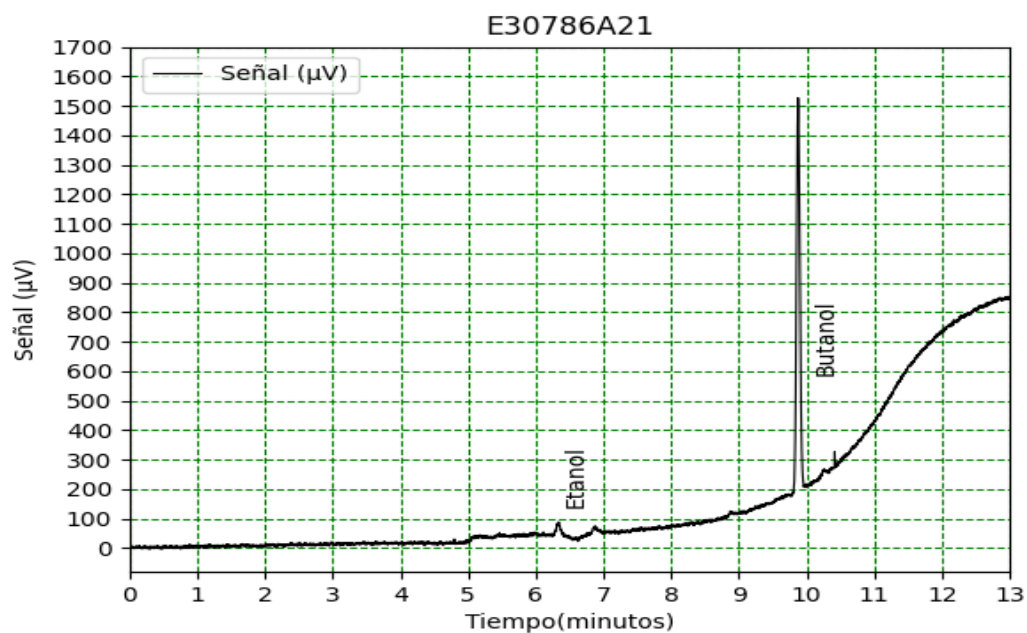


Figura B.110: Cromatografía muestra E30786A21.

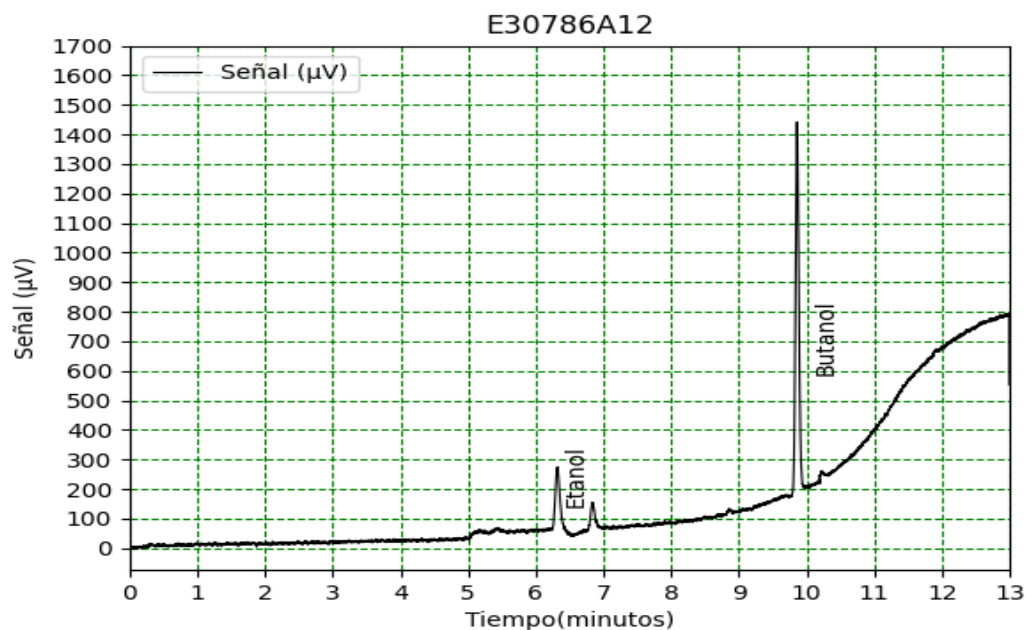


Figura B.111: Cromatografía muestra E30786A12.

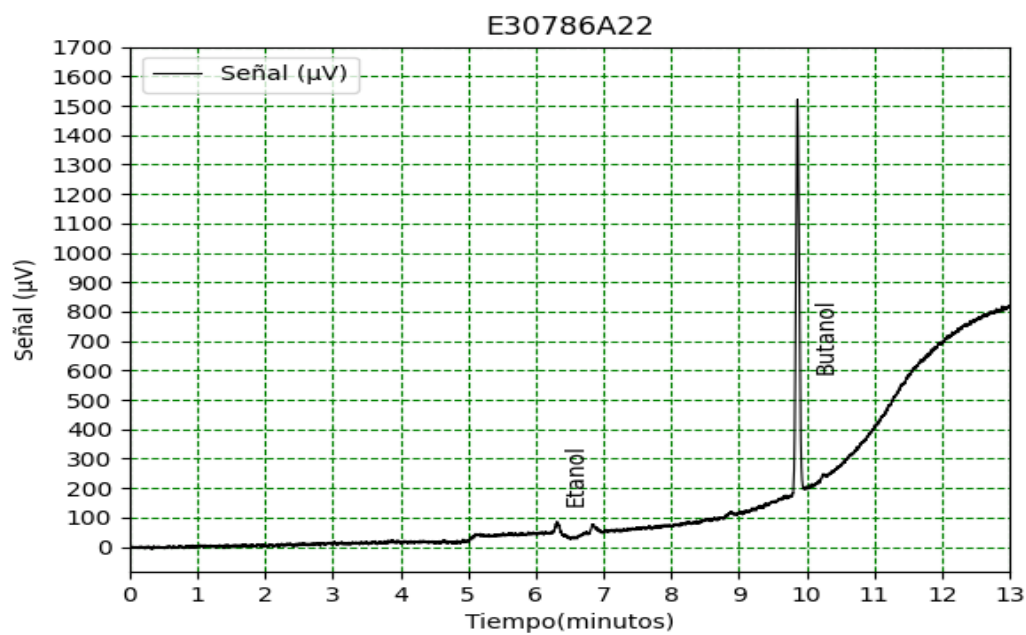


Figura B.112: Cromatografía muestra E30786A22.

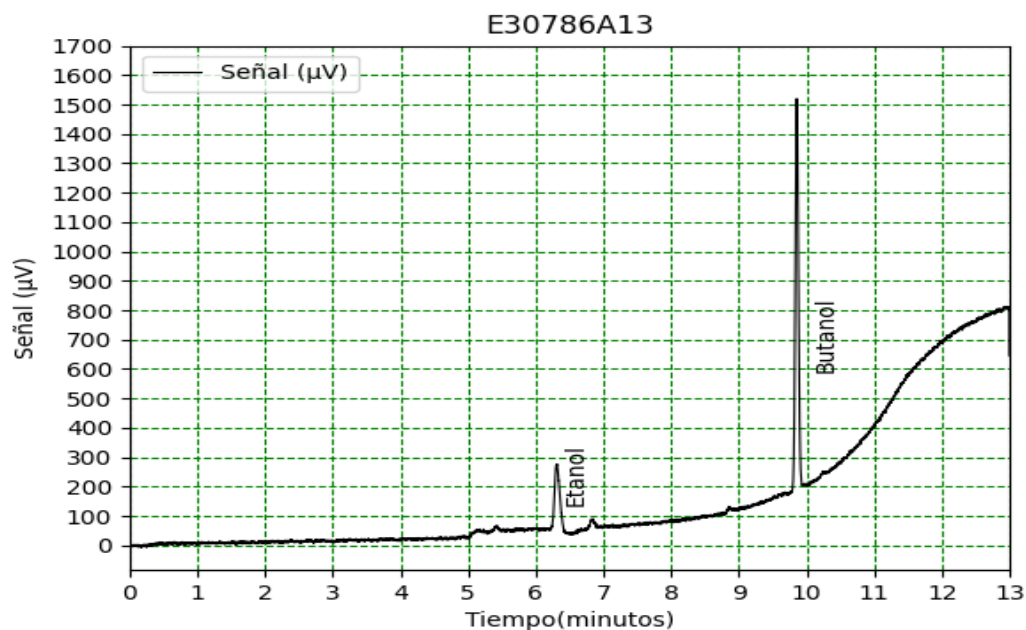


Figura B.113: Cromatografía muestra E30786A13.

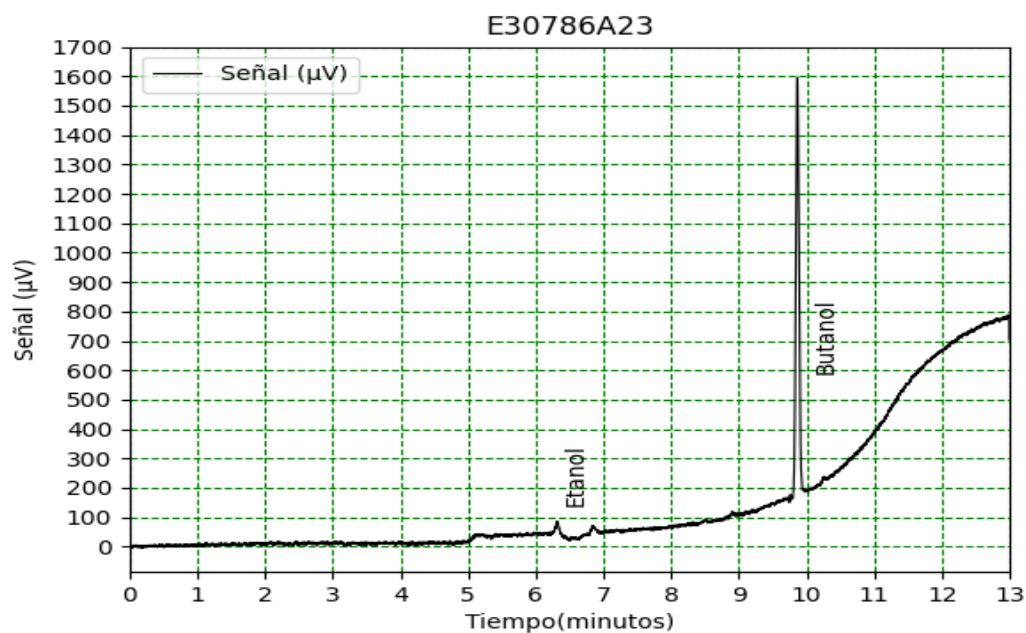


Figura B.114: Cromatografía muestra E30786A23.

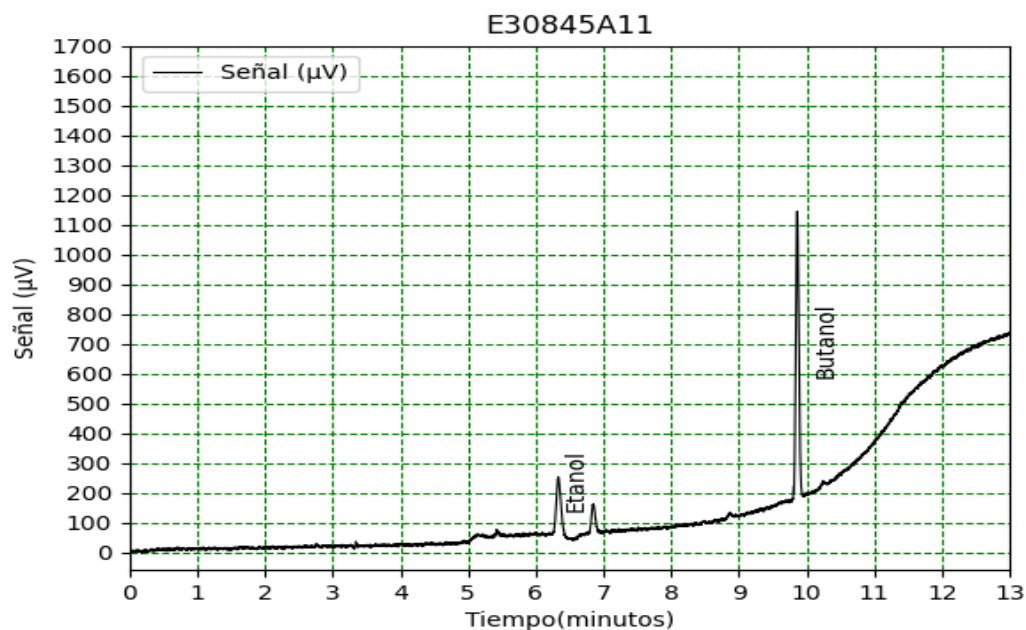


Figura B.115: Cromatografía muestra E30845A11.

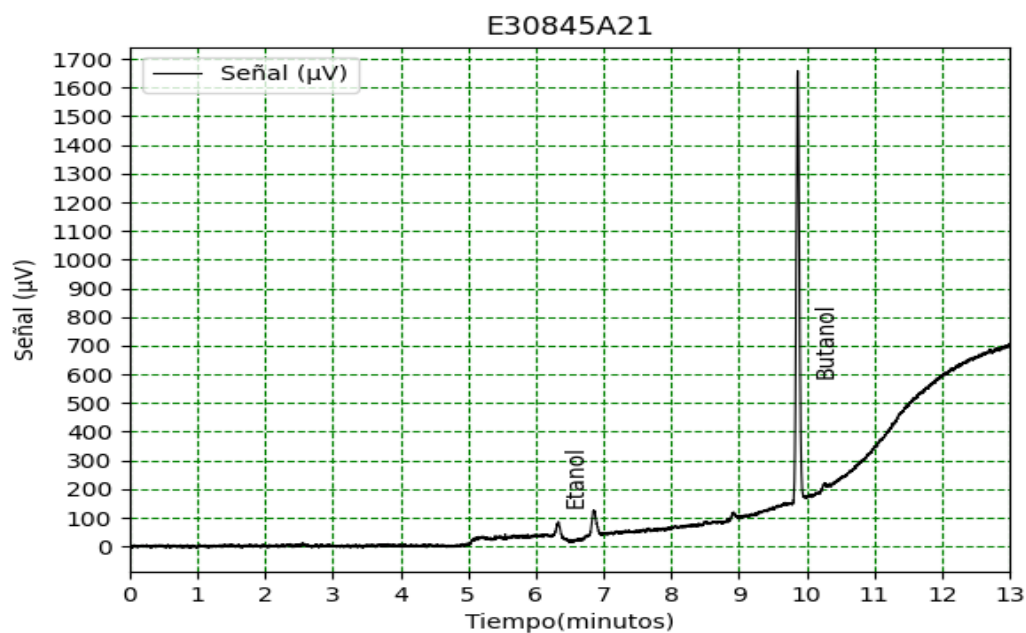


Figura B.116: Cromatografía muestra E30845A21.

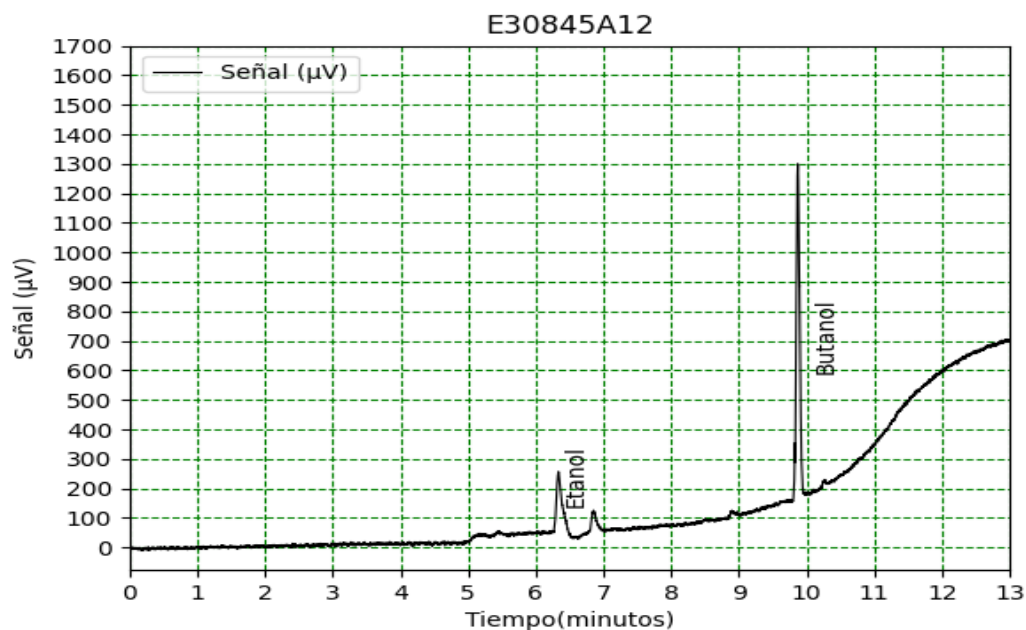


Figura B.117: Cromatografía muestra E30845A12.

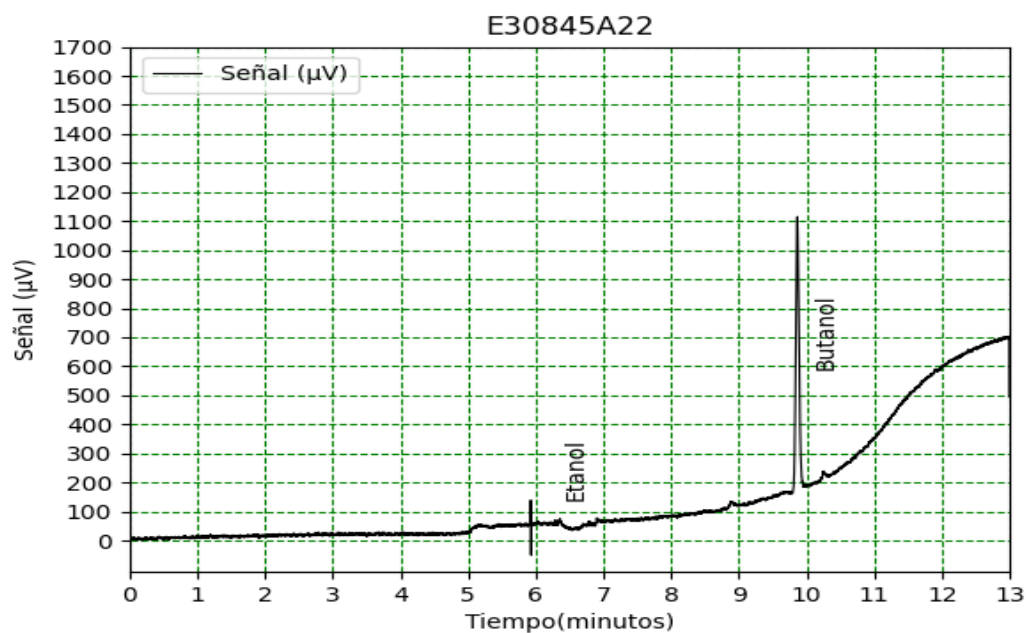


Figura B.118: Cromatografía muestra E30845A22.

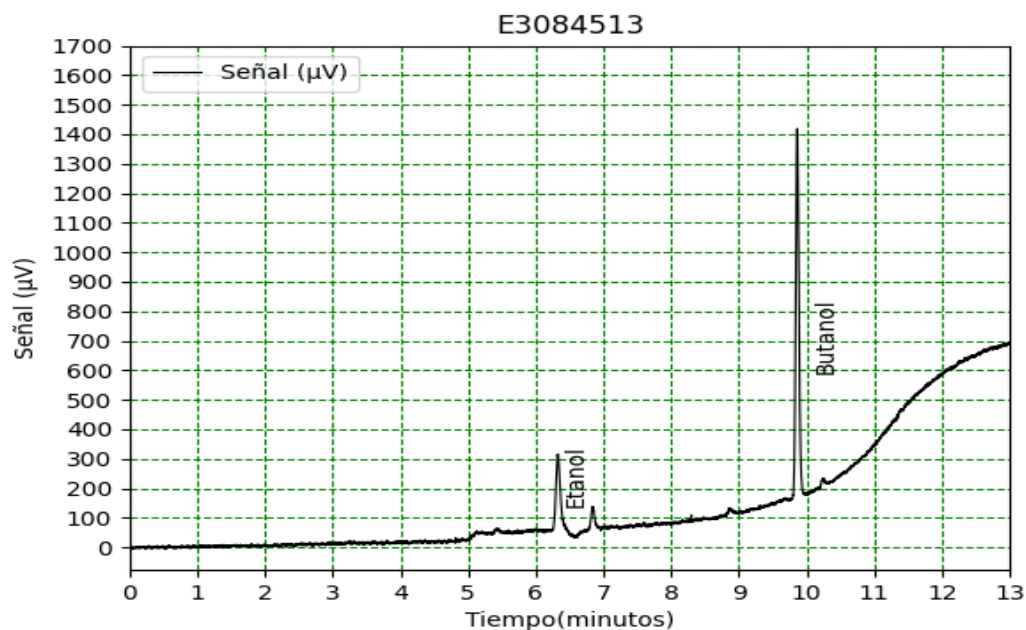


Figura B.119: Cromatografía muestra E30845A13.

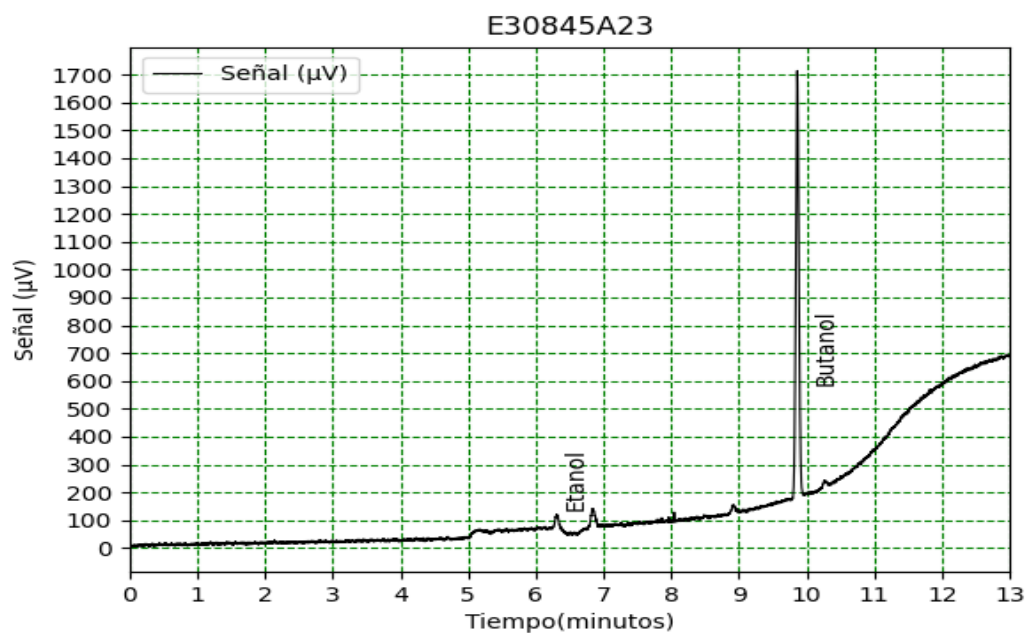


Figura B.120: Cromatografía muestra E30845A23.

B.6 MEZCLAS E50

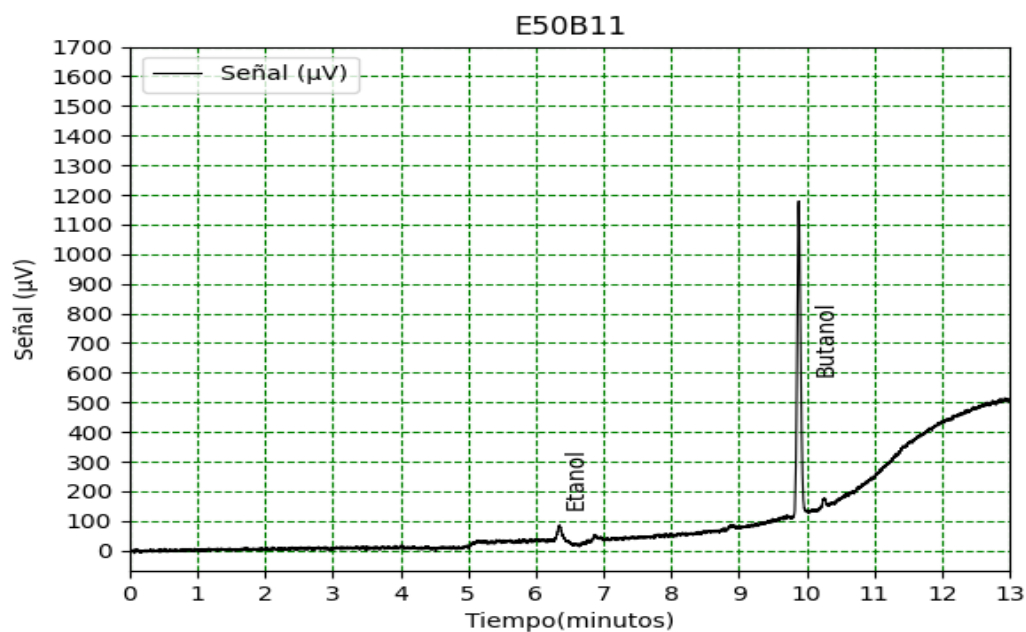


Figura B.121: Cromatografía muestra E50BA11.

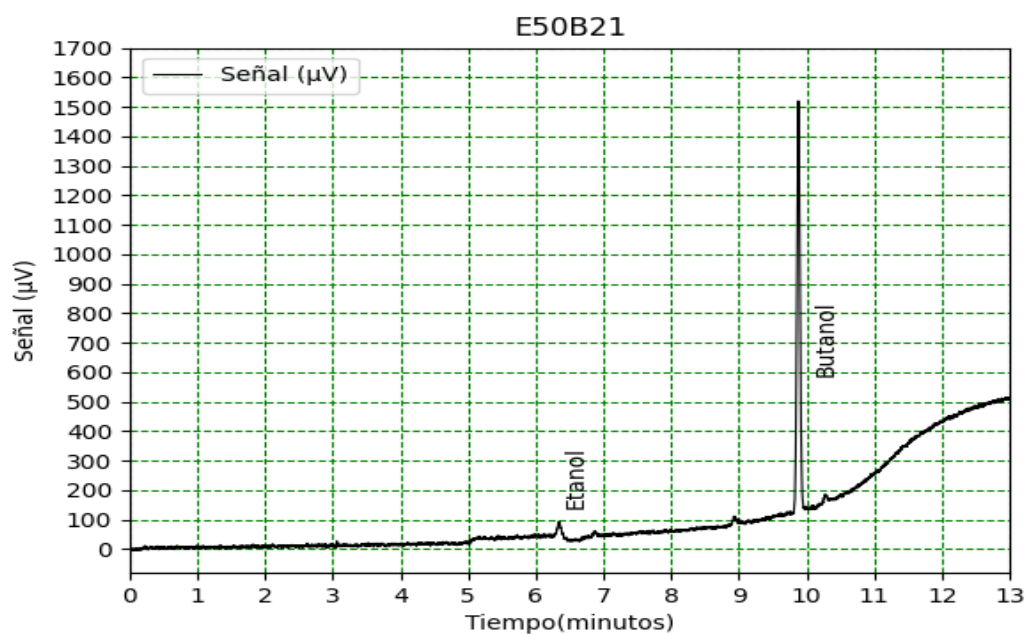


Figura B.122: Cromatografía muestra E50BA21.

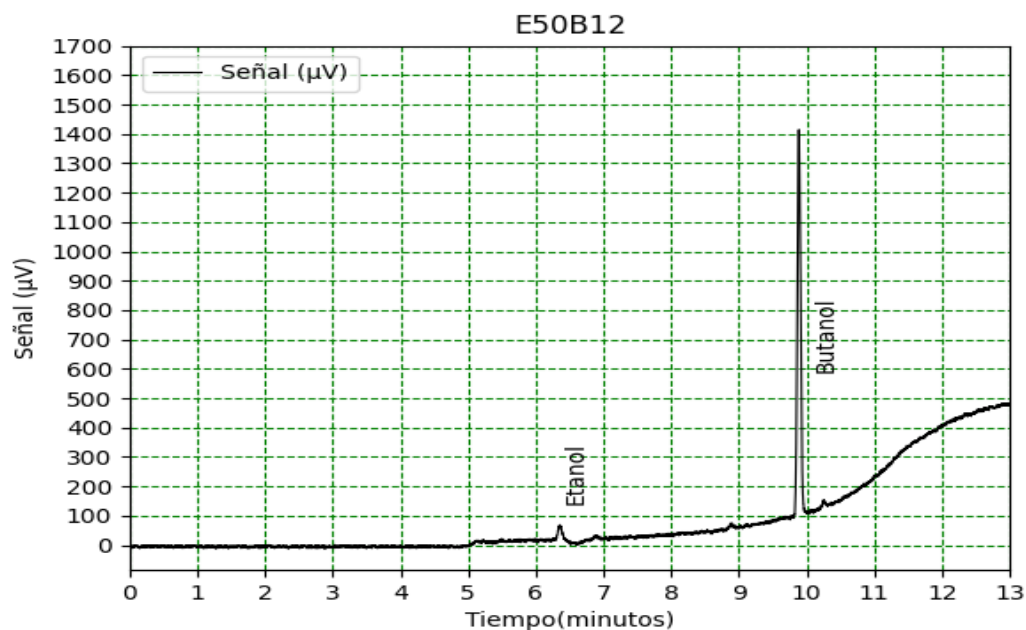


Figura B.123: Cromatografía muestra E50BA12.

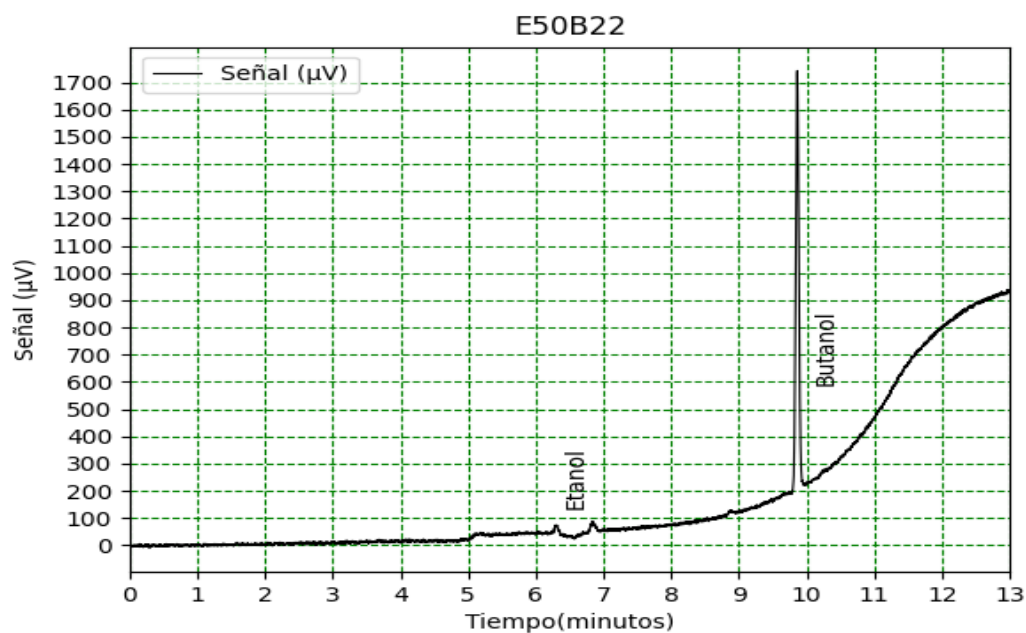


Figura B.124: Cromatografía muestra E50BA22.

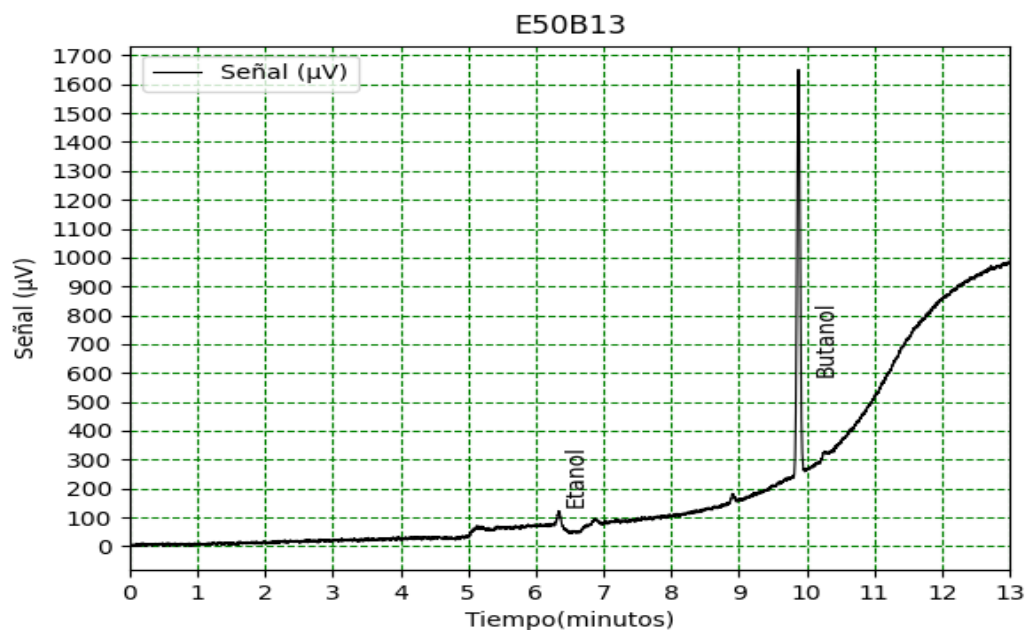


Figura B.125: Cromatografía muestra E50BA13.

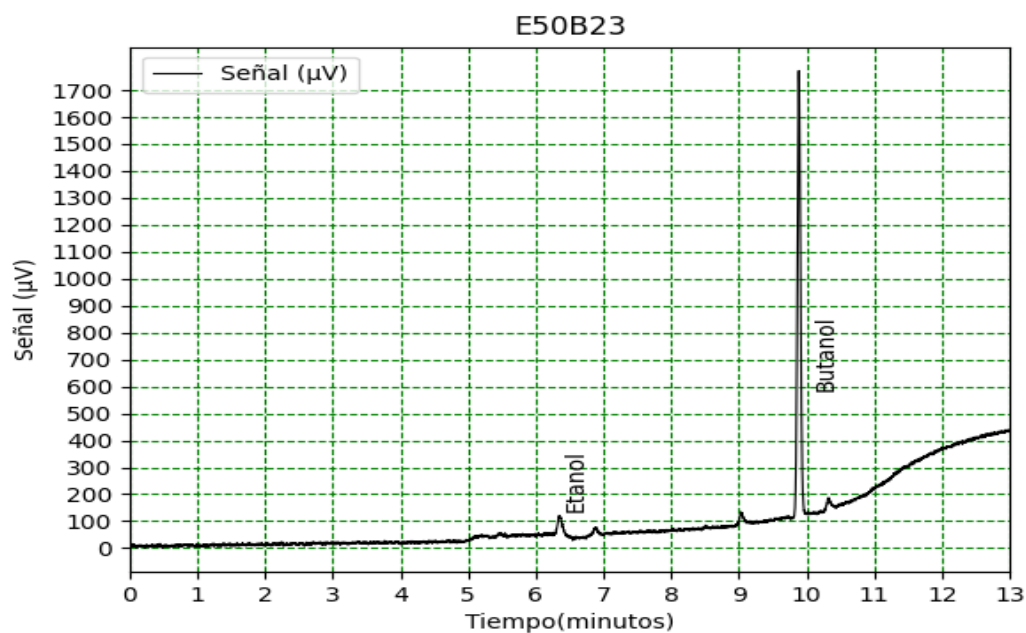


Figura B.126: Cromatografía muestra E50BA23.

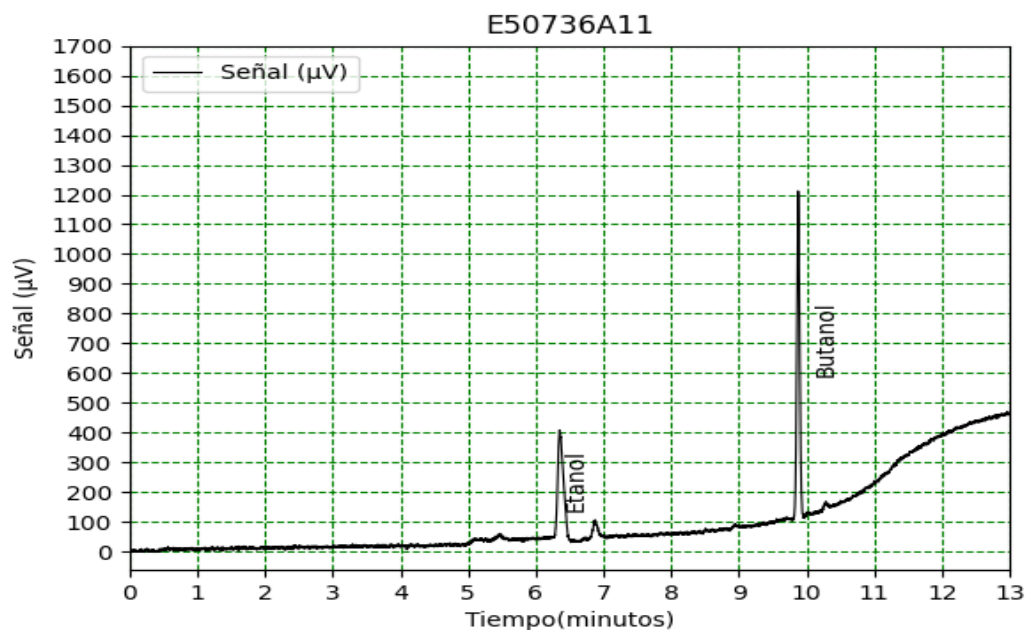


Figura B.127: Cromatografía muestra E50736A11.

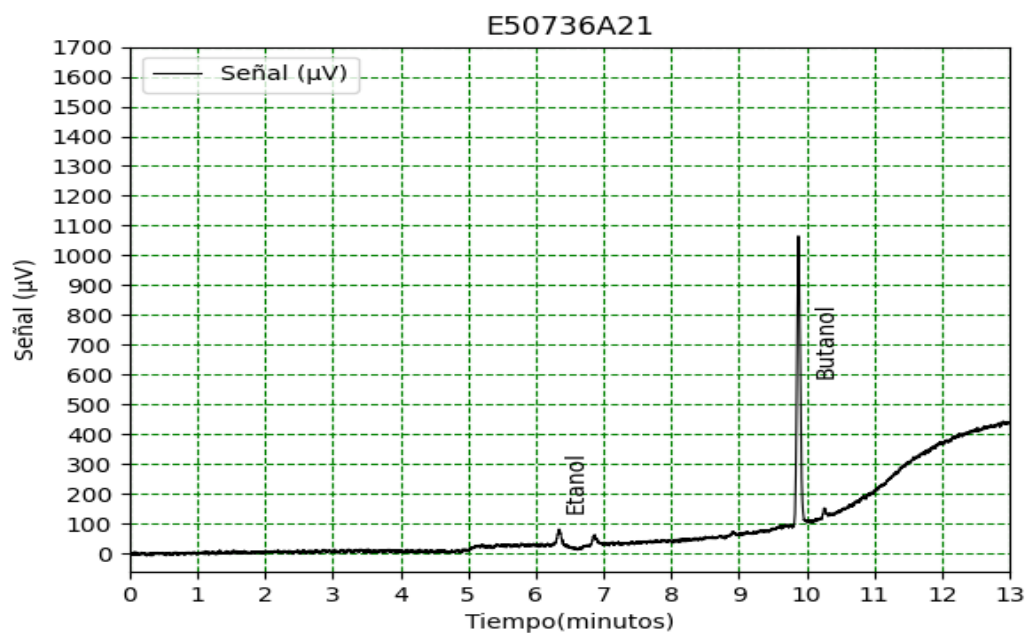


Figura B.128: Cromatografía muestra E50736A21.

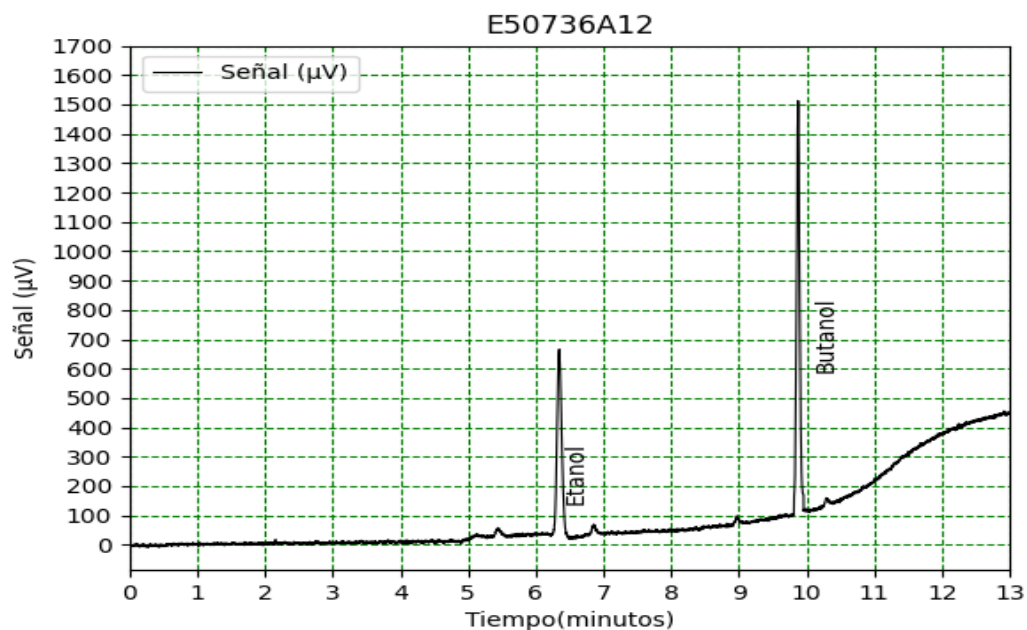


Figura B.129: Cromatografía muestra E50736A12.

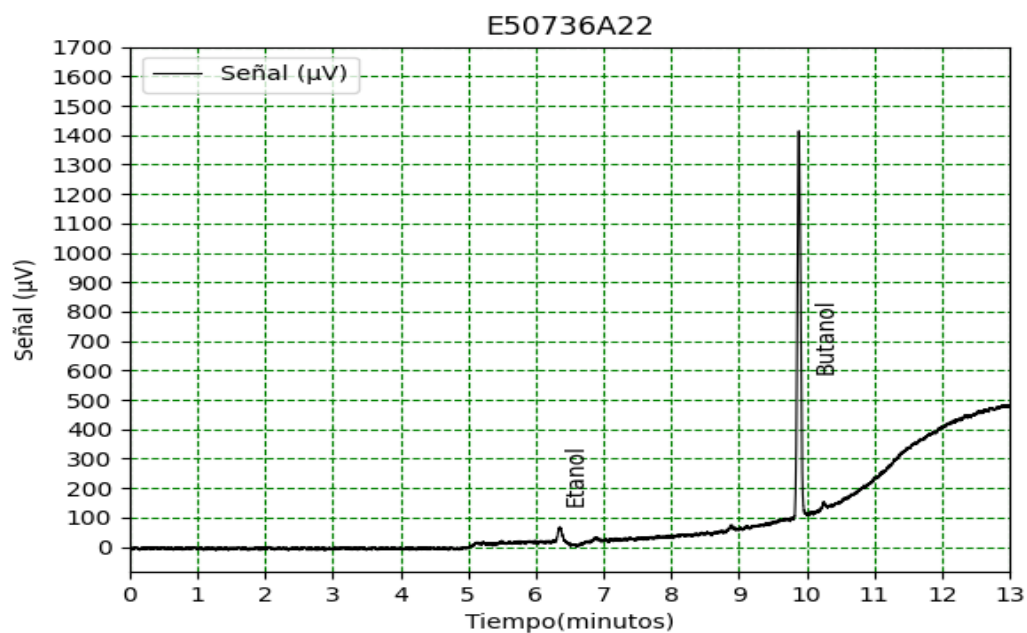


Figura B.130: Cromatografía muestra E50736A22.

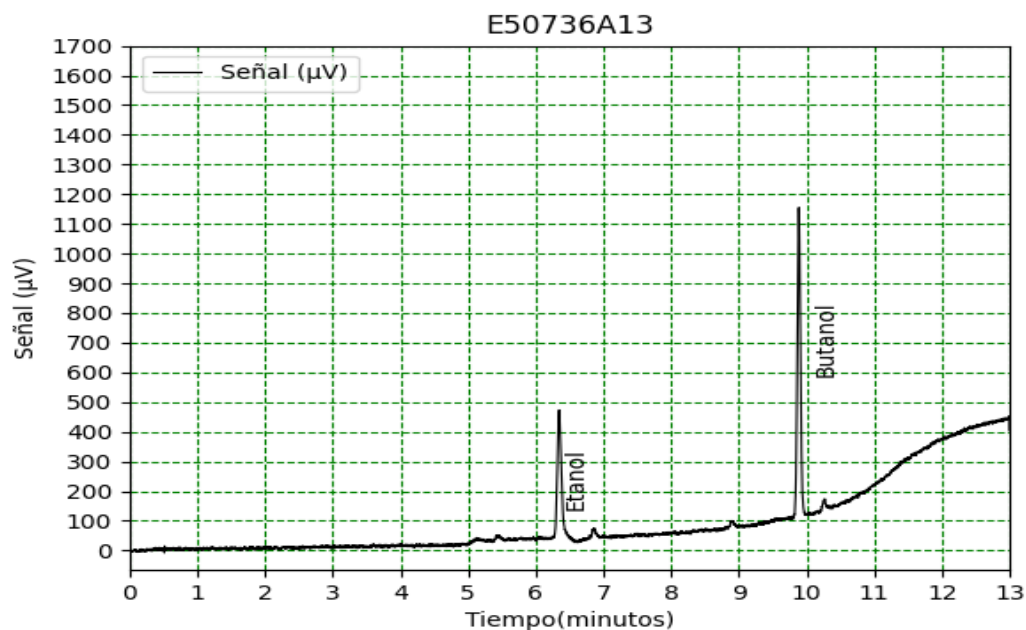


Figura B.131: Cromatografía muestra E50736A13.

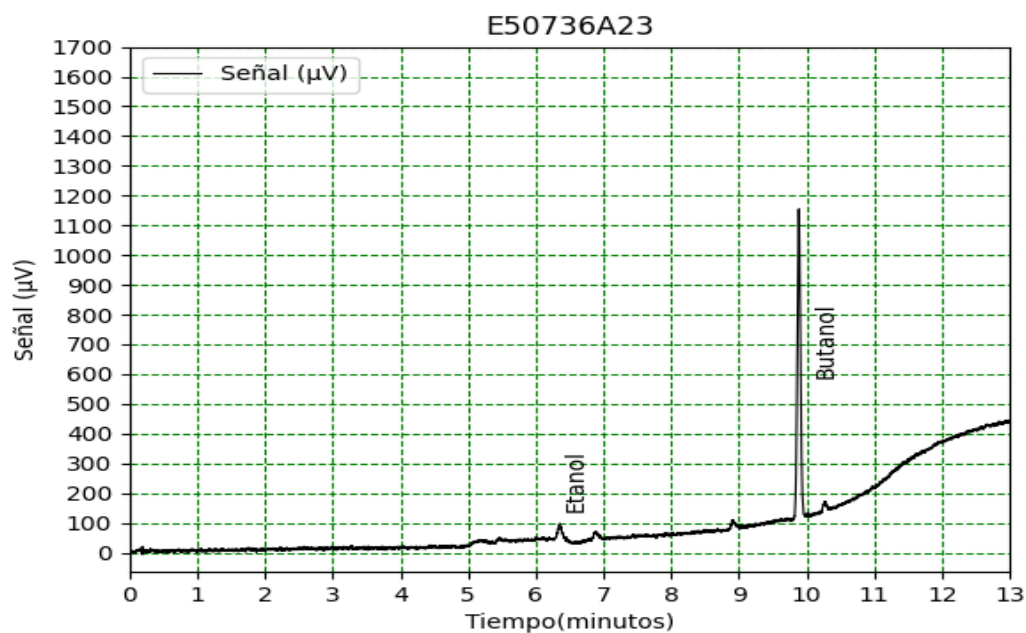


Figura B.132: Cromatografía muestra E50736A23.

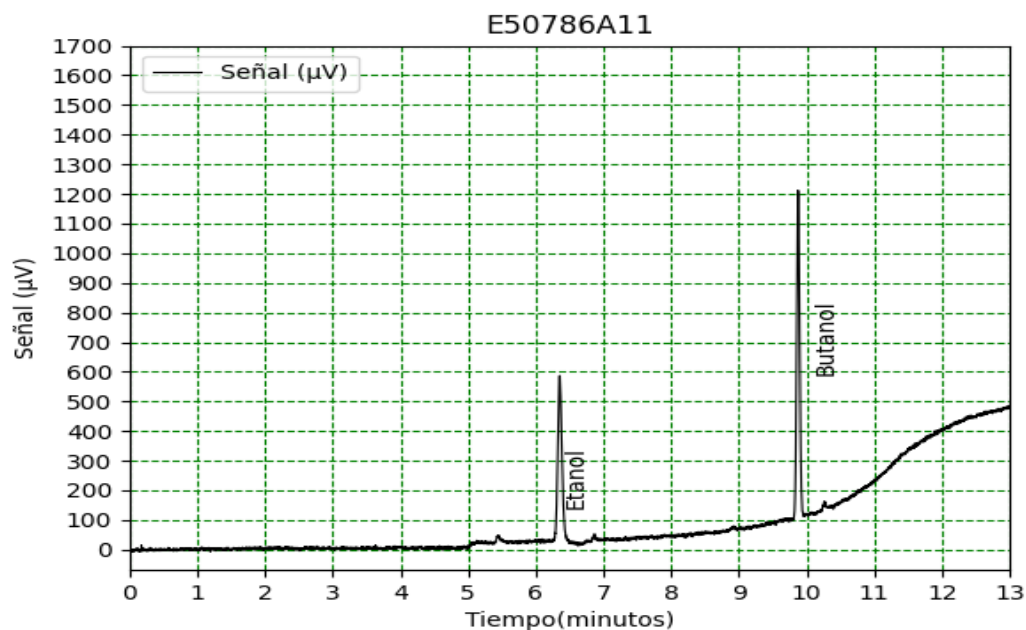


Figura B.133: Cromatografía muestra E50786A11.

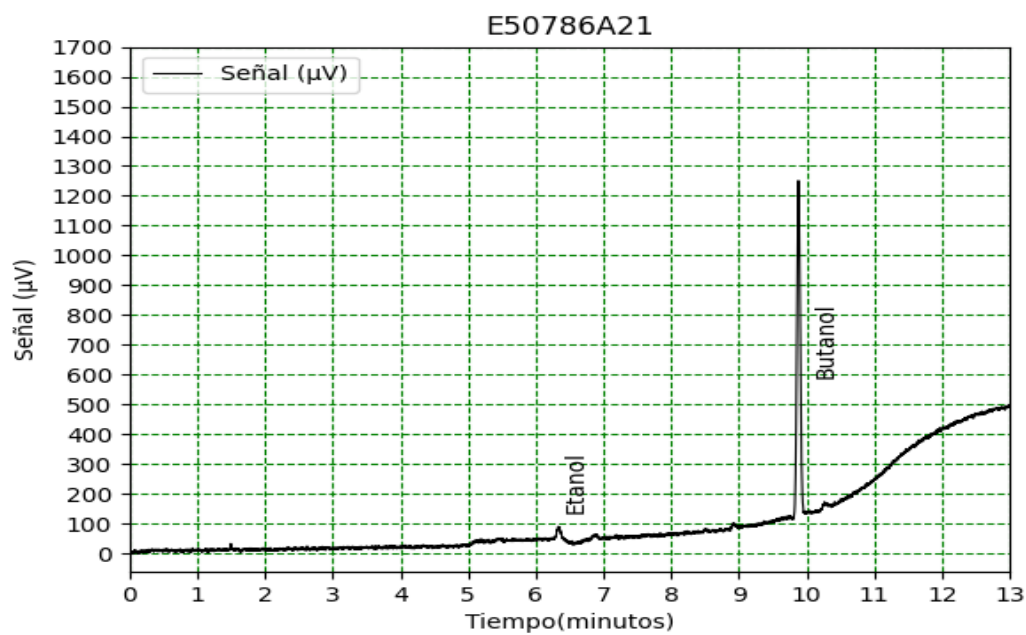


Figura B.134: Cromatografía muestra E50786A21.

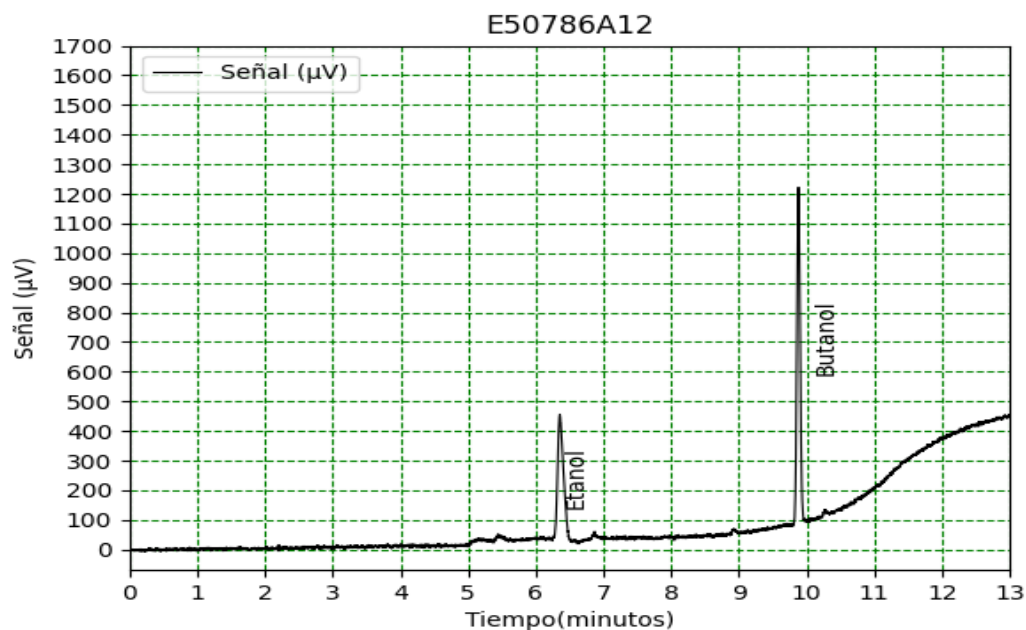


Figura B.135: Cromatografía muestra E50786A12.

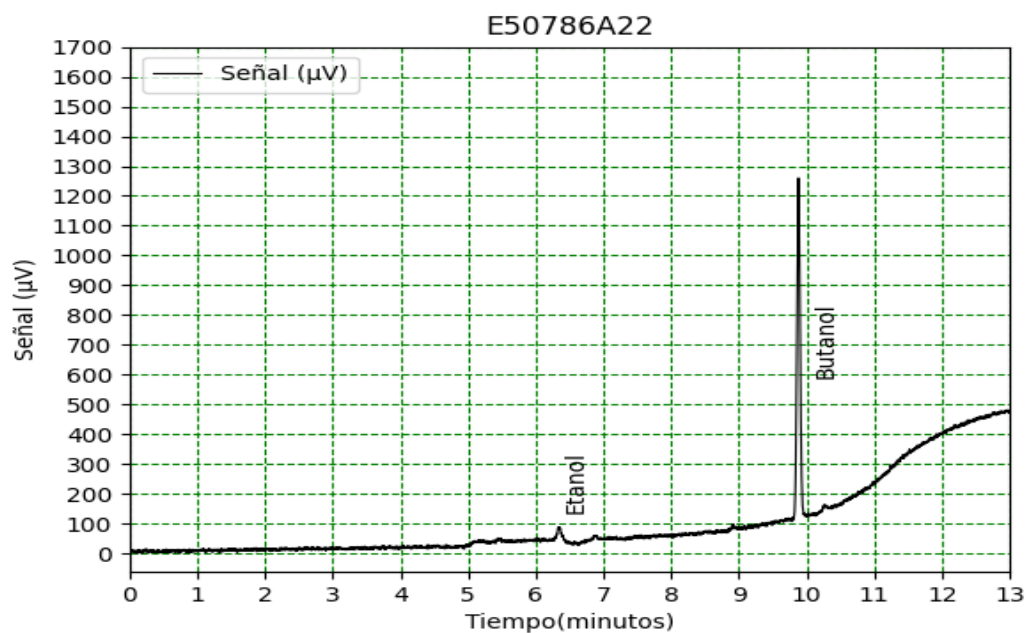


Figura B.136: Cromatografía muestra E50786A22.

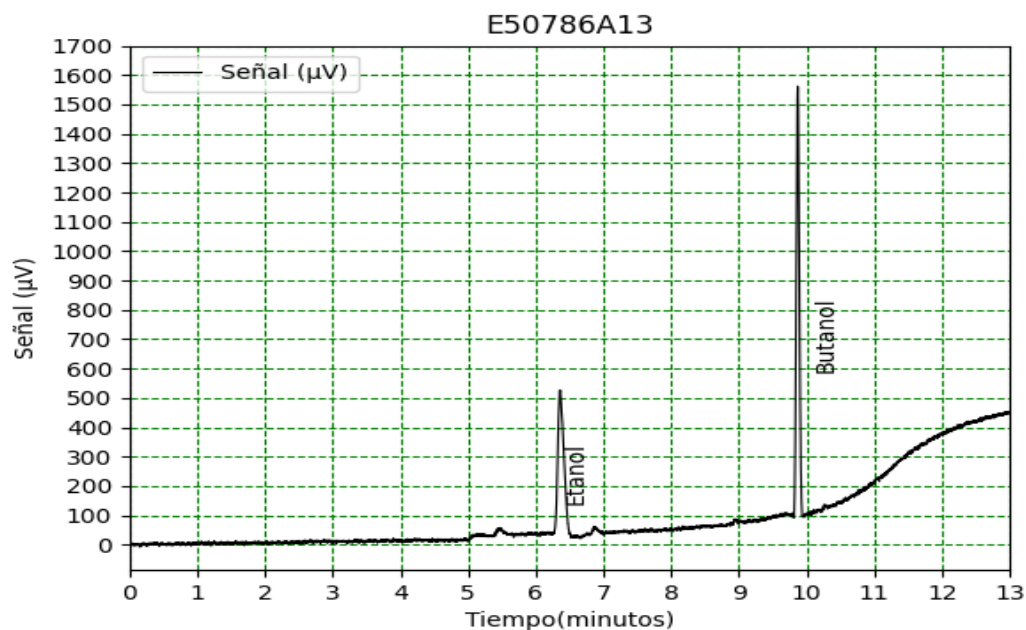


Figura B.137: Cromatografía muestra E50786A13.

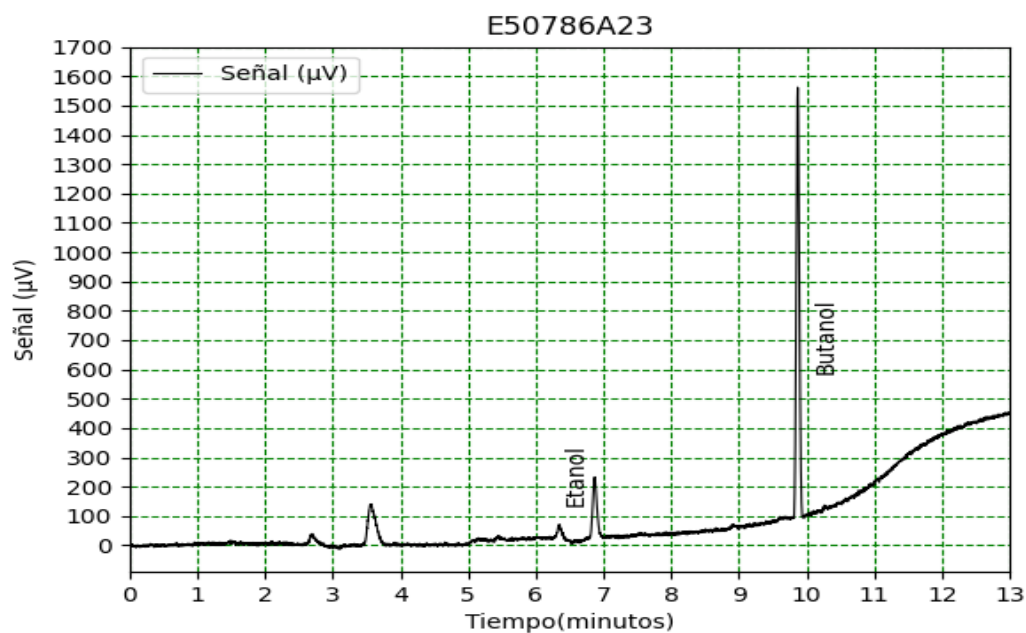


Figura B.138: Cromatografía muestra E50786A23.

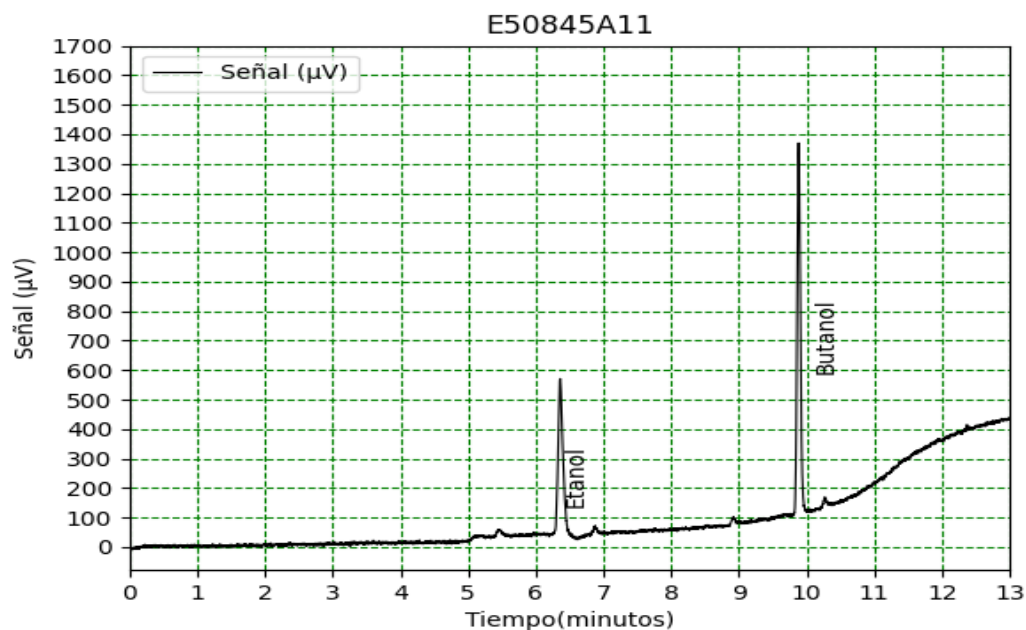


Figura B.139: Cromatografía muestra E50845A11.

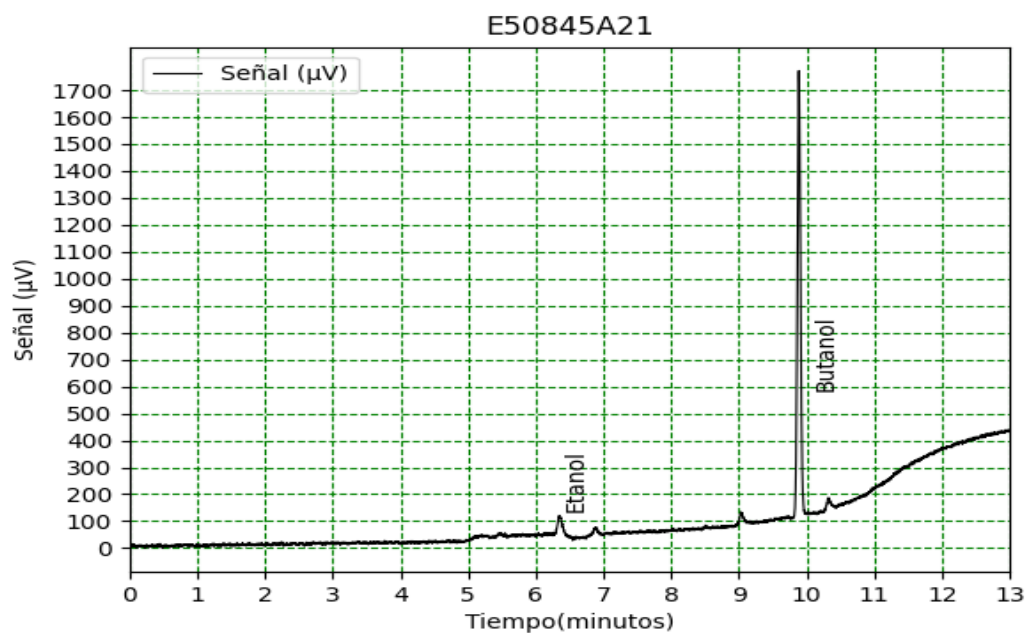


Figura B.140: Cromatografía muestra E50845A21.

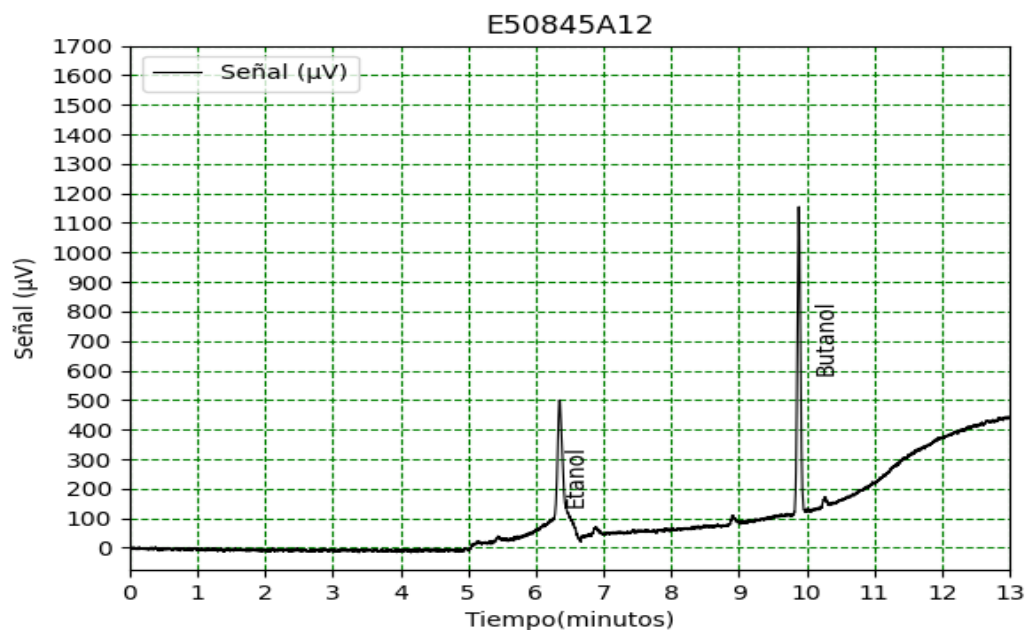


Figura B.141: Cromatografía muestra E50845A12.

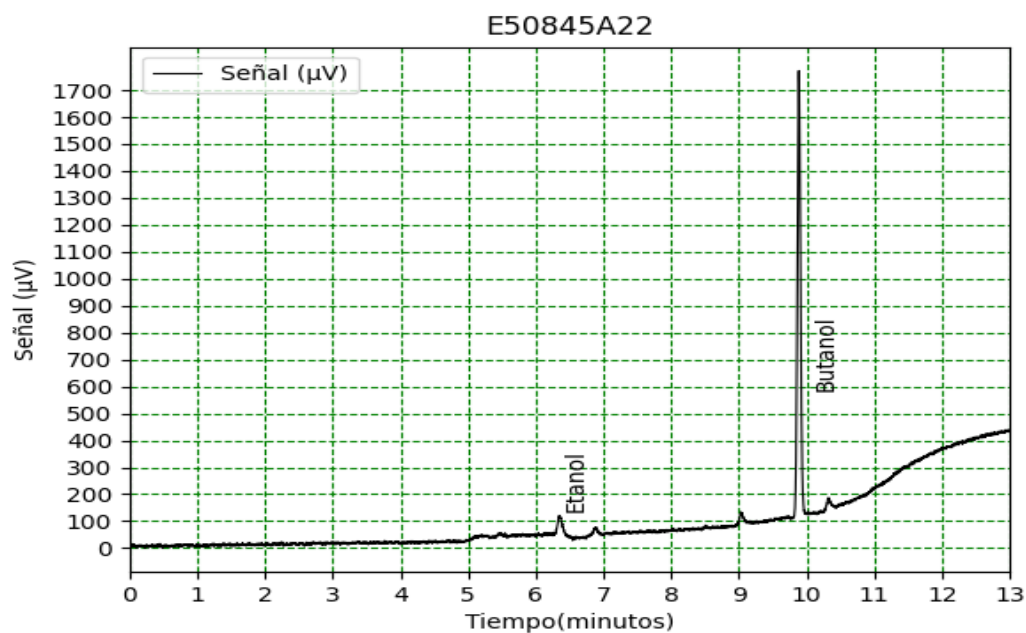


Figura B.142: Cromatografía muestra E50845A22.

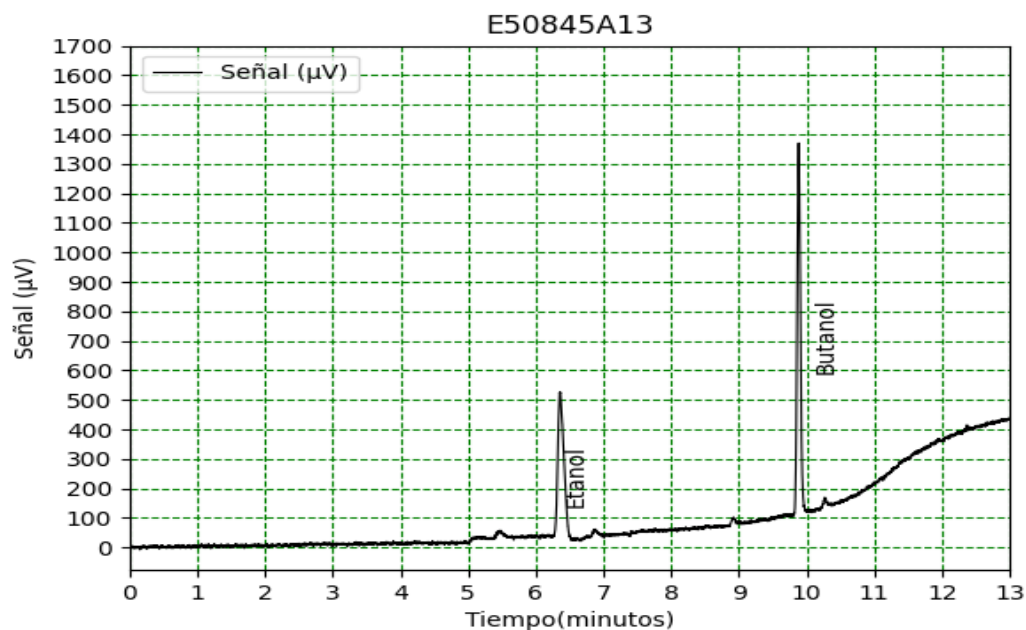


Figura B.143: Cromatografía muestra E50845A13.

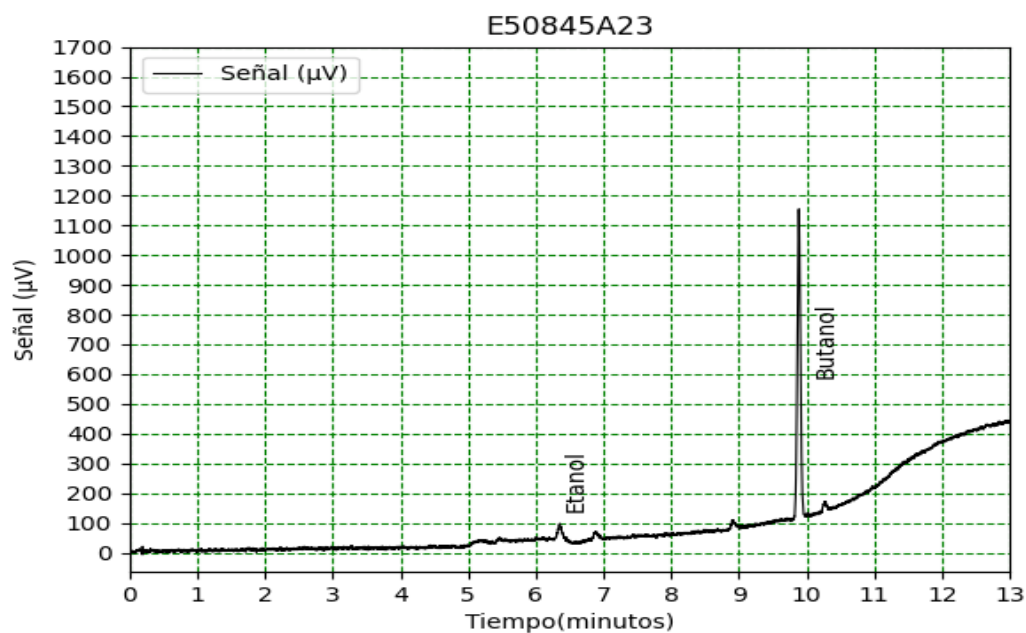


Figura B.144: Cromatografía muestra E50845A23.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] I.M. Yusri, R. Mamat, G. Najafi, A. Razman, Omar I. Awad, W.H. Azmi, W.F.W. Ishak, and A.I.M. Shaiful. Alcohol based automotive fuels from first four alcohol family in compression and spark ignition engine: A review on engine performance and exhaust emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77:169–181, sep 2017.
- [2] Meng Lyu, Xiaofeng Bao, Rencheng Zhu, and Ronald Matthews. State-of-the-art outlook for light-duty vehicle emission control standards and technologies in china. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 22(4):757–771, mar 2020.
- [3] Delphi Technologies. Worldwide emissions standards- Passenger cars and light duty vehicles. Technical report, Delphi Technologies, 2020.
- [4] PROFEPA. NORMA Oficial Mexicana NOM-042-SEMARNAT-2003, 2005.
- [5] PROFEPA. Segunda seccion poder ejecutivo secretaria de medio ambiente y recursos naturales. *Diario Oficial*, pages 1–41, 2013.
- [6] Douglas A. Skoog, James F Holler, and Stanley R Crouch. *An Introduction to Chromatographic Separations*. Cengage Learning, Boston, seven edition, 2018.
- [7] María J Cuellar-Castillo, Luis F Rua-Mojica, Violeta Y Mena-Cervantes, Alejandro Zacarías, and Simón Martínez-Martínez. Diseño experimental de un sistema de muestreo de gases de escape para el análisis de emisiones no reguladas en el proceso de combustión de mezclas oxigenadas en un motor de

- encendido provocado de relación de compresión variable tipo cfr. *MEMORIAS DEL XXVII CONGRESO INTERNACIONAL ANUAL DE LA SOMIM*, pages 107–114, 2021.
- [8] Paul Breeze. Spark ignition engines. In *Piston Engine-Based Power Plants*, pages 35–45. Elsevier, 2018.
- [9] Paola Zarante Barros. *ANÁLISE DE ALDEÍDOS NA EXAUSTÃO DE UM MOTOR OPERANDO COM ETANOL*. PhD thesis, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS, 2012.
- [10] Stijn E. Verleden, Naoya Tanabe, John E. McDonough, Dragoş M. Vasilescu, Feng Xu, Wim A. Wuyts, Davide Piloni, Laurens De Sadeleer, Stijn Willems, Cindy Mai, Jeroen Hostens, Joel D. Cooper, Erik K. Verbeken, Johny Verschakelen, Craig J. Galban, Dirk E. Van Raemdonck, Thomas V. Colby, Marc Decramer, Geert M. Verleden, Naftali Kaminski, Tillie Louise Hackett, Bart M. Vanaudenaerde, and James C. Hogg. Small airways pathology in idiopathic pulmonary fibrosis: a retrospective cohort study. *The Lancet Respiratory Medicine*, 8:573–584, 6 2020.
- [11] Avinash Kumar Agarwal and Nirendra Nath Mustafi. Real-world automotive emissions: Monitoring methodologies, and control measures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137:110624, mar 2021.
- [12] Mostafa Hadei, Abbas Shahsavani, Philip K. Hopke, Majid Kermani, Maryam Yarahmadi, and Babak Mahmoudi. Comparative health risk assessment of in-vehicle exposure to formaldehyde and acetaldehyde for taxi drivers and passengers: Effects of zone, fuel, refueling, vehicle's age and model. *Environmental Pollution*, 254:112943, nov 2019.
- [13] Santosh Kumar Hotta, Niranjana Sahoo, and Kaustubha Mohanty. Comparative assessment of a spark ignition engine fueled with gasoline and raw biogas. *Renewable Energy*, 134:1307–1319, apr 2019.

-
- [14] Qixin Ma, Quanchang Zhang, Jichao Liang, and Chao Yang. The performance and emissions characteristics of diesel/biodiesel/alcohol blends in a diesel engine. *Energy Reports*, 7:1016–1024, nov 2021.
- [15] Alpaslan Atmanli. Comparative analyses of diesel–waste oil biodiesel and propanol, n-butanol or 1-pentanol blends in a diesel engine. *Fuel*, 176:209–215, jul 2016.
- [16] Bang-Quan He, Mao-Bin Liu, and Hua Zhao. Comparison of combustion characteristics of n-butanol/ethanol–gasoline blends in a HCCI engine. *Energy Conversion and Management*, 95:101–109, may 2015.
- [17] Saeid Aghahosseini Shirazi, Bahareh Abdollahipoor, Bret Windom, Kenneth F. Reardon, and Thomas D. Foust. Effects of blending c3-c4 alcohols on motor gasoline properties and performance of spark ignition engines: A review. *Fuel Processing Technology*, 197:106194, jan 2020.
- [18] Lucimar Venâncio Amaral, Nathália Duarte Souza Alvarenga Santos, Vinícius Rückert Roso, Rita de Cássia de Oliveira Sebastião, and Fabrício José Pacheco Pujatti. Effects of gasoline composition on engine performance, exhaust gases and operational costs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135:110196, jan 2021.
- [19] Sara Farmanbordar, Hamid Amiri, and Keikhosro Karimi. Synergy of municipal solid waste co-processing with lignocellulosic waste for improved biobutanol production. *Waste Management*, 118:45–54, dec 2020.
- [20] Sabarathinam Shanmugam, Anjana Hari, Deepak Kumar, Karthik Rajendran, Thangavel Mathimani, A.E. Atabani, Kathirvel Brindhadevi, and Arivalagan Pugazhendhi. Recent developments and strategies in genome engineering and integrated fermentation approaches for biobutanol production from microalgae. *Fuel*, 285:119052, feb 2021.

-
- [21] H. Zabed, J.N. Sahu, A. Suely, A.N. Boyce, and G. Faruq. Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71:475–501, may 2017.
- [22] B.S. Nuthan Prasad, Jayashish Kumar Pandey, and G.N. Kumar. Impact of changing compression ratio on engine characteristics of an SI engine fueled with equi-volume blend of methanol and gasoline. *Energy*, 191:116605, jan 2020.
- [23] Guillermo Rubio-Gómez, Lis Corral-Gómez, David Rodriguez-Rosa, Fausto A Sánchez-Cruz, and Simón Martínez-Martínez. A comparative study of the effect of compression ratio on the efficiency and flame development angle in a cooperative fuel research engine fueled with binary gasoline–alcohol blends. *International Journal of Engine Research*, 22(2):569–580, jun 2019.
- [24] Lis Corral-Gómez, Guillermo Rubio-Gómez, David Rodriguez-Rosa, Andrea Martín-Parra, Daniel de la Rosa-Urbalejo, and Simón Martínez-Martínez. A comparative analysis of knock severity in a cooperative fuel research engine using binary gasoline–alcohol blends. *International Journal of Engine Research*, page 146808742091668, may 2020.
- [25] M. Mourad and K. Mahmoud. Investigation into SI engine performance characteristics and emissions fuelled with ethanol/butanol-gasoline blends. *Renewable Energy*, 143:762–771, dec 2019.
- [26] Simeon Iliev. Comparison of ethanol, methanol and butanol blending with gasoline and relationship with engine performances and emissions. *Annals of Daaam & proceedings*, 29, 2018.
- [27] Meisam Ahmadi Ghadikolaei. Effect of alcohol blend and fumigation on regulated and unregulated emissions of IC engines—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57:1440–1495, may 2016.

- [28] P. Sakthivel, K.A. Subramanian, and Reji Mathai. Experimental study on unregulated emission characteristics of a two-wheeler with ethanol-gasoline blends (e0 to e50). *Fuel*, 262:116504, feb 2020.
- [29] Fan Zhang, Jian hai Wang, Dong lian Tian, Jian-Xin Wang, and Shi-Jin Shuai. Research on unregulated emissions from an alcohols-gasoline blend vehicle using FTIR, HPLC and GC-MS measuring methods. *SAE International Journal of Engines*, 6(2):1126–1137, apr 2013.
- [30] J J Winebrake, M Wang, and D He. Fuel-Cycle Emissions for Conventional and Alternative Fuel Vehicles: An Assessment of. *Argonne National Laboratory*, 2000.
- [31] Lícia Cruz, Sâmeque Luz, Vânia Campos, Franciele Santana, and Raiane Alves. Determination and risk assessment of formaldehyde and acetaldehyde in the ambient air of gas stations in salvador, bahia, brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2020.
- [32] Norman D. Brinkman. Ethanol fuel-a single-cylinder engine study of efficiency and exhaust emissions. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International, feb 1981.
- [33] Y Yacoub, R Bata, and M Gautam. The performance and emission characteristics of c1-c5 alcohol-gasoline blends with matched oxygen content in a single-cylinder spark ignition engine. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 212(5):363–379, aug 1998.
- [34] Yongseung Yun. Alcohol fuels: Current status and future direction. In *Alcohol Fuels - Current Technologies and Future Prospect*. IntechOpen, mar 2020.
- [35] Omar I. Awad, R. Mamat, Obed M. Ali, N.A.C. Sidik, T. Yusaf, K. Kadirgama, and Maurice Kettner. Alcohol and ether as alternative fuels in spark ignition

- engine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:2586–2605, feb 2018.
- [36] Mustafa Kemal Balki, Cenk Sayin, and Mustafa Canakci. The effect of different alcohol fuels on the performance, emission and combustion characteristics of a gasoline engine. *Fuel*, 115:901–906, jan 2014.
- [37] M. Bahattin Celik. Experimental determination of suitable ethanol–gasoline blend rate at high compression ratio for gasoline engine. *Applied Thermal Engineering*, 28(5-6):396–404, apr 2008.
- [38] Ashraf Elfasakhany. Investigations on the effects of ethanol–methanol–gasoline blends in a spark-ignition engine: Performance and emissions analysis. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 18(4):713–719, dec 2015.
- [39] B. M. Masum, M. A. Kalam, H. H. Masjuki, S. M. Palash, and I. M. Rizwanul Fattah. Performance and emission analysis of a multi cylinder gasoline engine operating at different alcohol–gasoline blends. *RSC Adv.*, 4(53):27898–27904, 2014.
- [40] Gholamhassan Najafi, Barat Ghobadian, Talal Yusaf, Seyed Mohammad Sa-fieddin Ardebili, and Rizalman Mamat. Optimization of performance and exhaust emission parameters of a SI (spark ignition) engine with gasoline–ethanol blended fuels using response surface methodology. *Energy*, 90:1815–1829, oct 2015.
- [41] Summera Bandy. Computational Parametric Investigations on a Single Cy-linder Spark Ignition Engine Using Ethanol- Gasoline Blends for Power Gene-ration. *international journal of mechanical engineering and robotics research*, 4(2), 2015.
- [42] Yu Li, Jinke Gong, Yuanwang Deng, Wenhua Yuan, Jun Fu, and Bin Zhang. Experimental comparative study on combustion, performance and emissions

- characteristics of methanol, ethanol and butanol in a spark ignition engine. *Applied Thermal Engineering*, 115:53–63, mar 2017.
- [43] Koichi Nakata, Shintaro Utsumi, Atsuharu Ota, Katsunori Kawatake, Takashi Kawai, and Takashi Tsunooka. The effect of ethanol fuel on a spark ignition engine. *SAE TECHNICAL PAPER SERIES*, 10 2006.
- [44] Chunhui Zhang, Peng Geng, Erming Cao, and Lijiang Wei. The methods of formaldehyde emission testing of engine: A review. *Modern Physics Letters B*, 29:1–22, 2015.
- [45] Waldir Nagel Schirmer, Luciano Zart Olanyk, Carmen Luisa Barbosa Guedes, Talita Pedroso Quessada, Camilo Bastos Ribeiro, and Marlon André Capanema. Effects of air/fuel ratio on gas emissions in a small spark-ignited non-road engine operating with different gasoline/ethanol blends. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(25):20354–20359, jul 2017.
- [46] Ashraf Elfasakhany. Exhaust emissions and performance of ternary iso-butanol–bio-methanol–gasoline and n-butanol–bio-ethanol–gasoline fuel blends in spark-ignition engines: Assessment and comparison. *Energy*, 158:830–844, sep 2018.
- [47] Gideon Goldwine, Eran Sher, and Diana Sher. Comparison of regulated and unregulated emissions and fuel economy of si engines with three fuels: Ron95, m15, and e10. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 12(3):189–210, 2019.
- [48] Dongyoung Jin, Kwanhee Choia, Cha-Lee Myung, Yunsung Lim, and Jongtae Lee and Simsoo Park. The impact of various ethanol-gasoline blends on particulates and unregulated gaseous emissions characteristics from a spark ignition direct injection (sidi) passenger vehicle. *Fuel, the science and technology of Fuel and Energy*, 209:702–712, aug 2017.

- [49] Avinash Kumar Agarwal, Pravesh Chandra Shukla, Jai Gopal Gupta, Chetan-kumar Patel, Rajesh Kumar Prasad, and Nikhil Sharma. Unregulated emissions from a gasohol (e5, e15, m5, and m15) fuelled spark ignition engine. *Applied Energy*, 154:732–741, may 2015.
- [50] Ricardo Suarez-Bertoa, Michael Clairotte, Bertold Arlitt, Shigeru Nakatani, Leslie Hill, Klaus Winkler, Charlotte Kaarsberg, Thorsten Knauf, Rens Zijlmans, Henry Boertien, and Covadonga Astorga. Intercomparison of ethanol, formaldehyde and acetaldehyde measurements from a flex-fuel vehicle exhaust during the WLTC. *Fuel*, 203:330–340, 2017.
- [51] Charlotte Sandstroem-Dahl, Lennart Erlandsson, Jan Gasste, and Magnus Lindgren. Measurement methodologies for hydrocarbons, ethanol and aldehyde emissions from ethanol fuelled vehicles. *SAE Technical Papers*, 3(2):453–466, 2010.
- [52] J. LAHAYE E. ZERVAS, X. MONTAGNE. Emission of alcohols and carbonyl compounds from a spark ignition engine. influence of fuel and air/fuel equivalence ratio. *Environmental Science & Technology*, 36(11):2414–2421, 2002.
- [53] Changming Gong, Wei Huang, Jiajun Liu, Fuxing Wei, Jiawei Yu, Xiankai Si, Fenghua Liu, and Yufeng Li. Detection and analysis of formaldehyde and unburned methanol emissions from a direct-injection spark-ignition methanol engine. *Fuel*, 221:188–195, 6 2018.
- [54] Peng Geng, Hui Zhang, Shichun Yang, and Chunde Yao. Comparative study on measurements of formaldehyde emission of methanol/gasoline fueled SI engine. *Fuel*, 148:9–15, may 2015.
- [55] J.D. Naber and J.E. Johnson. Internal combustion engine cycles and concepts. In *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance*, pages 197–224. Elsevier, 2014.

- [56] Waukesha Engine. An international historic mechanical engineering landmark: the Waukesha CFR fuel research engine., 1980.
- [57] ASTM International. ASTM D2700-19e1, Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel, 2019.
- [58] ASTM International. ASTM D2699-19e1, Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel, 2019.
- [59] William F. Laurance, Jeffrey Sayer, and Kenneth G. Cassman. Agricultural expansion and its impacts on tropical nature. *Trends in Ecology & Evolution*, 29(2):107–116, feb 2014.
- [60] Sonil Nanda, Rachita Rana, Prakash K. Sarangi, Ajay K. Dalai, and Janusz A. Kozinski. *A Broad Introduction to First-, Second-, and Third-Generation Biofuels*, pages 1–25. Springer Singapore, Singapore, 2018.
- [61] Tao Dong, Eric P. Knoshaug, Philip T. Pienkos, and Lieve M.L. Laurens. Lipid recovery from wet oleaginous microbial biomass for biofuel production: A critical review. *Applied Energy*, 177:879–895, sep 2016.
- [62] Ali M. Pourkhesalian, Amir H. Shamekhi, and Farhad Salimi. Alternative fuel and gasoline in an SI engine: A comparative study of performance and emissions characteristics. *Fuel*, 89(5):1056–1063, may 2010.
- [63] Meltem Göktaş, Mustafa Kemal Balki, Cenk Sayin, and Mustafa Canakci. An evaluation of the use of alcohol fuels in SI engines in terms of performance, emission and combustion characteristics: A review. *Fuel*, 286:119425, feb 2021.
- [64] Pratikhya Mohanty, Puneet Kumar Singh, Tapan K. Adhya, Ritesh Pattnaik, and Snehasish Mishra. A critical review on prospects and challenges in production of biomethanol from lignocellulose biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, aug 2021.

- [65] S.K. Kamarudin, N.S. Shamsul, J.A. Ghani, S.K. Chia, H.S. Liew, and A.S. Samsudin. Production of methanol from biomass waste via pyrolysis. *Biore-source Technology*, 129:463–468, feb 2013.
- [66] Serdar Yaman. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45(5):651–671, mar 2004.
- [67] Changhong Duan, Mingfang Luo, and Xinhui Xing. High-rate conversion of methane to methanol by *Methylophilus trichosporium* OB3b. *Bioresource Technology*, 102(15):7349–7353, aug 2011.
- [68] Ulrik Larsen, Troels Johansen, and Jesper Schramm. Ethanol as a fuel for road transportation, 2009.
- [69] S. Mani Sarathy, Patrick Oßwald, Nils Hansen, and Katharina Kohse-Höinghaus. Alcohol combustion chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, 44:40–102, oct 2014.
- [70] Prof.F Payri and Prof.J.M Desantes. Motores de Combustión Interna Alternativos. page 1016, 2011.
- [71] Willard W. Pulkrabek. *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine, 2nd Ed.*, volume 126. Prentice Hall, 2004.
- [72] J. R. Sodr e and D. A. Yates. An improved model for spark ignition engine exhaust hydrocarbons. *SAE Technical Papers*, (412), 1997.
- [73] Barbara J. Finlayson-Pitts and James N. Pitts. The atmospheric system. In *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, pages 15–42. Elsevier, 2000.
- [74] Luis Gerardo Sánchez, Manuel de Jesús Fabela, Oscar Flores, José Ricardo Hernández, David Vázquez, and Mauricio Eliseo Cruz. Revisi n de la Normativa Internacional sobre Límites de Emisiones Contaminantes de Veh culos de Carretera. (562):83, 2019.

- [75] Robert L. Grob and Eugene F. Barry. *Modern practice of gas chromatography*, volume 42. 2004.
- [76] Katja Dettmer-Wilde and Werner Engewald, editors. *Practical Gas Chromatography*. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [77] Bhim Prasad Kafle. Theory and instrumentation of absorption spectroscopy. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, pages 17–38, 2020.
- [78] Jiaxiang Zhang, Karthik Nithyanandan, Yuqiang Li, Chia Fon Lee, and Zuohua Huang. Comparative study of high-alcohol-content gasoline blends in an si engine. *SAE Technical Papers*, 2015-April, 4 2015.
- [79] Tony Owen. *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*, 2000.
- [80] ASTM International. Standard test method for density, relative density, or api gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method 1. *Manual of Petroleum Measurement Standards*, 2017.
- [81] M Tanaka, G Girard, R Davis, A Peuto, and N Bignell. Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports. *Metrologia*, 38:301–309, 8 2001.
- [82] Guillermo Rubio-Gómez. *ESTUDIO DE LA COMBUSTIÓN DE MEZCLAS DE GASOLINA-BIOALCOHOL EN UN MOTOR DE COMPRESIÓN VARIABLE CFR*. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2019.
- [83] A. Amin, A. Gadallah, A. K. El Morsi, N. N. El-Ibiari, and G. I. El-Diwani. Experimental and empirical study of diesel and castor biodiesel blending effect, on kinematic viscosity, density and calorific value. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25:509–514, 12 2016.

- [84] R. El-Araby, Ashraf Amin, A. K. El Morsi, N. N. El-Ibiari, and G. I. El-Diwani. Study on the characteristics of palm oil–biodiesel–diesel fuel blend. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27:187–194, 6 2018.
- [85] ASTM International. Astm d240-19 standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter. 05.01:1–10, 12 2019.
- [86] Vanessa Manrique Guio. Caracterización fisicoquímica y análisis de emisiones de mezclas diesel-biodiesel-aceite ligero en motores de encendido por compresión. *Universidad Autonoma de Nuevo leon*, 1:46–47, 2019.
- [87] Pablo Gómez-Gordo. *DESARROLLO DE UN SISTEMA DE CONTROL AUTOMÁTICO APLICADO A UN MOTOR CFR PARA EL ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO DE LA COMBUSTIÓN*. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2017.
- [88] Razzagh Rahimpour, Fatemeh Gohari-ensaf, Jalal Poorolajal, and Mohammad Javad Assari. Impact of Filter on the Estimation of Quantitative Mixture Risk Caused by Some Chemical Constituents Generated from Popular Cigarette Brands in Iran. *Addiction and Health*, 12(3):175–185, 2020.
- [89] Farhang Akbar-Khanzadeh and Chong K. Park. Field precision of formaldehyde sampling and analysis using NIOSH method 3500. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 58(9):657–660, sep 1997.
- [90] Amara Dar, Umer Shafique, Jamil Anwar, Waheed uz Zaman, and Arooj Naseer. A simple spot test quantification method to determine formaldehyde in aqueous samples. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20:S352–S356, sep 2016.
- [91] California Environmental Protection Agency. California Non-Methane Organic Gas Test Procedures for 2017 and Subsequent Model Year Vehicles. 2015.
- [92] National Institute for Occupational Safety and Health. Formaldehyde: Method 3500. *Manual of analytical methods*, (2):3 – 5, 1994.

- [93] Jeffrey F. Hood and William M. Silvis. Predicting and preventing water condensation in sampled vehicle exhaust for optimal cvs dilution. *SAE Technical Papers*, 1998.
- [94] Phenomenex. New zebron TM zb-bioethanol gc columns for fast and accurate bioethanol analysis, 2008.
- [95] Azam Karami Mosafer, Elnaz Taheri, Abdulrahman Bahrami, Seyed Mohammad Zolhavarieh, and Mohammad Javad Assari. Comparing formaldehyde risk assessment in histopathology laboratory staff using three methods based on us epa approaches in the west of iran. *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics*, 2021.
- [96] Bohumir Koutek, Josef Cvacka, Pavlina Vrkocová Ludvik Streinz, Jan Doubský, Hana Simonová, Ladislav Feltl, and Václav Svoboda. Comparison of methods employing gas chromatography retention data to determine vapour pressures at 298 k. *Journal of Chromatography A*, 923(1):137–152, 2001.
- [97] Avinash Kumar Agarwal, Pravesh Chandra Shukla, Jai Gopal Gupta, Chetan-kumar Patel, Rajesh Kumar Prasad, and Nikhil Sharma. Unregulated emissions from a gasohol (e5, e15, m5, and m15) fuelled spark ignition engine. *Applied Energy*, 154:732–741, sep 2015.
- [98] Ahmad O. Hasan, Hani Al-Rawashdeh, Ala'a H. Al-Muhtaseb, Ahmad Abu-jrai, Read Ahmad, and Joseph Zeaiter. Impact of changing combustion chamber geometry on emissions, and combustion characteristics of a single cylinder si (spark ignition) engine fueled with ethanol/gasoline blends. *Fuel*, 231:197–203, 11 2018.
- [99] M. Bahattin Çelik, Bülent Özdalyan, and Faruk Alkan. The use of pure methanol as fuel at high compression ratio in a single cylinder gasoline engine. *Fuel*, 90:1591–1598, 4 2011.

-
- [100] Bhim Prasad Kafle. Application of uv–vis spectrophotometry for chemical analysis. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, pages 79–145, 2020.
- [101] Dongwei Yao, Xinchun Ling, and Feng Wu. Experimental investigation on the emissions of a port fuel injection spark ignition engine fueled with methanol-gasoline blends. *Energy and Fuels*, 30:7428–7434, 9 2016.
- [102] Peipei Dai, Yunshan Ge, Yongming Lin, Sheng Su, and Bin Liang. Investigation on characteristics of exhaust and evaporative emissions from passenger cars fueled with gasoline/methanol blends. *Fuel*, 113:10–16, 2013.
- [103] Xudong Zhen and Yang Wang. Numerical analysis on original emissions for a spark ignition methanol engine based on detailed chemical kinetics. *Renewable Energy*, 81:43–51, 9 2015.
- [104] Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades. Resumen salud pública:formaldehído, 1999.