



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Aproximación a la estimación de emisiones no reguladas de un motor de carga homogénea encendido por compresión, operado con etanol anhidro e hidratado

Diego Alejandro González Barreto

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia

2012

Aproximación a la estimación de emisiones no reguladas de un motor de carga homogénea encendido por compresión, operado con etanol anhidro e hidratado

Diego Alejandro González Barreto

Trabajo final presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Ambiental

Director:

PhD. Helmer Rodolfo Acevedo Gamboa

Línea de Investigación:

Emisiones de fuentes móviles

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia

2012

Resumen

Las emisiones no reguladas emitidas por motores que funcionan con etanol y mezclas con otros combustibles son un factor importante para establecer el beneficio ambiental de los llamados biocombustibles, y su uso en motores con desarrollos tecnológicos depende de variables como el desempeño mecánico y la generación de emisiones, entre otras. El presente trabajo presenta una aproximación a la estimación de emisiones de acetaldehído y formaldehído de un motor de carga homogénea encendido por compresión (HCCI) operado con etanol anhidro (E100) e hidratado (E80) en pruebas a condiciones de carga media y media baja, relaciones aire/combustible relativa bajas y a dos relaciones de compresión. Para el muestreo en los gases de escape fueron empleados cartuchos impregnados con 2,4 dinitrofenilhidracina (DNPH) y un posterior análisis por cromatografía líquida HPLC. Los resultados muestran menores emisiones de formaldehído y acetaldehído para el caso del E80 en comparación al E100. Se obtuvieron emisiones de propionaldehído y benzaldehído las cuales no se esperaban encontrar en estas pruebas.

Palabras clave: Etanol, emisiones no reguladas, motor HCCI

Abstract

Non-regulated emissions emitted by engines operating on ethanol and ethanol-other fuels mixtures are an important factor to define biofuels environmental benefits, and its use in technological developed engines depends on mechanical performance, emissions production, among others. This work gives an approach to estimate non-regulated emissions of a Homogeneous Charge Compression Ignition engine operated with anhydrous ethanol (E100) and wet ethanol (E50), tested at mean and mean low load,

relatively low air/fuel ratio and two compression relation conditions. Exhaust gases were sampled using cartridges coated with 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) and analyzed by HPLC. The results show formaldehyde and acetaldehyde emissions lower E80 than E100. Propionaldehyde and belzaldehyde emissions were obtained even thought they weren't expected to be found on this test.

Keywords: Ethanol, non regulated emissions, HCCI engine

Contenido

	Pág.
Resumen	V
Lista de figuras.....	VIII
Lista de tablas	IX
Introducción.....	1
1. Fundamento teórico	5
1.1 Estado del arte	13
1.1.1 HCCI – Etanol.....	13
1.1.2 Muestreo de emisiones no reguladas. Pruebas en laboratorio.....	16
1.1.3 Emisiones en vía	18
2. Metodología	19
2.1 Definición del método de muestreo	19
2.2 Análisis químico	23
3. Resultados y análisis	25
4. Conclusiones	33
Bibliografía	35

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Reacciones de formación del Peroxiacetil Nitrato (PAN)	9
Figura 1-2: Mecanismo de reacción de 2,4 dinitrofenilhidracina con un aldehído.	10
Figura 1-3: Hidrazonas derivadas de Formaldehído y Acetaldehído	10
Figura 1-4: Análisis de cromatografía líquida de una mezcla de derivados del DNPH.....	12
Figura 1-5: Separación por cromatografía líquida de los derivados del DNPH	12
Figura 2-1: Diagrama configuración del sistema de muestreo propuesto	22
Figura 2-2: Esquema general de etapas de recolección y análisis de muestras	24
Figura 3-1: Distribución porcentual aldehídos encontrados en el estudio.....	26
Figura 3-2: Emisiones por tipo de combustible empleado	27
Figura 3-3: Emisiones por compuestos encontrados.....	28

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Comparación entre sistemas de combustión en motores.....	6
Tabla 1-2: Propiedades físicas de los aldehídos frente a los alcoholes.....	10
Tabla 1-3: Emisiones de aldehídos reportadas en estudios consultados.	15
Tabla 3-1: Resultados emisiones de aldehídos obtenidos en el estudio.....	25

Introducción

El etanol como fuente alternativa de energía, utilizado como combustible en motores de combustión interna ha sido considerado como una opción para mitigar el impacto en la dependencia del consumo de combustibles fósiles debido al incremento en la demanda de energía para el transporte, sumado a los beneficios potenciales en materia ambiental que suponen el uso de biocombustibles tanto en su origen biológico como en la reducción de emisiones. El uso de etanol ha sido motivado por factores económicos, políticos y ambientales, entre los cuales se encuentra el hecho que el consumo de petróleo es cada vez más alto y las fuentes de explotación y reservas de crudo en el mundo están en descenso (Agarwal, 2007; Balat y Balat, 2009).

En el ámbito internacional, el etanol es empleado como oxigenante de la gasolina convencional, con el propósito de incrementar el octanaje del combustible y su implementación ha sido relativamente fácil debido a que la infraestructura de distribución y suministro de combustible y la tecnología de los vehículos han soportado la introducción de las mezclas de combustible con etanol en porcentajes en volumen superiores al 10%. (Argyropoulos et al., 2007). En el país se ha hecho uso del etanol en mezcla al 10% en volumen con la gasolina y se espera incrementar la proporción en el contenido del alcohol, mientras la tecnología de los motores permita que soporten concentraciones mayores y se fortalezca la infraestructura de suministro, con el argumento basado en el potencial que tiene el país para la producción de etanol proveniente de diversas fuentes como son la caña de azúcar y en proporciones menores de la yuca y la remolacha, sumado a los estudios que se han realizado para producir alcohol de segunda generación. (Vallejo y Fuentes, 2005; Mejía, 2010, Ministerio de Minas y Energía, 2011).

En el tema de emisiones de fuentes móviles, hay aspectos en el uso de etanol y las mezclas con otros combustibles que no se han estudiado con profundidad, y los posibles

beneficios en la reducción de emisiones contaminantes reguladas, como son los hidrocarburos sin quemar (HC) y el monóxido de carbono (CO) se contrastan con la producción de otros contaminantes más peligrosos, como son los aldehídos y compuestos aromáticos como el benceno (Agarwal, 2007; Graham et al., 2008; Pang et al., 2008; Pouloupoulos et al. 2001).

Los desarrollos tecnológicos en busca de mayores eficiencias mecánicas, optimizar el uso de combustible y la reducción de emisiones contaminantes han resultado en motores de combustión interna con características funcionales y de configuración especiales. Uno de ellos es el motor de carga homogénea encendido por compresión (HCCI- *Homogeneous Charge Compression Ignition*), un concepto de combustión alternativo en motores en el cual se lleva a cabo la combustión interna de la mezcla de aire y combustible por medio de la compresión hasta el punto de autoignición. Este motor es una combinación de los actuales motores de ciclo Otto, encendidos por chispa, y los motores Diesel, encendidos por compresión. El aire y combustible son mezclados tal como se realiza en los motores de encendido por chispa, pero no requieren de una descarga eléctrica para encender la mezcla; en este caso, la temperatura y la presión de la mezcla se incrementan con la compresión hasta que la mezcla reacciona tal como se lleva a cabo en un motor diesel. Se ha mostrado que los motores HCCI alcanzan niveles muy bajos de emisión de óxidos de nitrógeno (NOx), sin el uso de convertidores catalíticos al final del tubo de escape y bajas emisiones de material particulado, por trabajar a temperaturas de llama más bajas respecto a los motores tradicionales y una eficiencia mecánica superior (Lemel et al., 2005; Mack et al., 2009; Maurya, 2011).

Los estudios sobre el uso de etanol hidratado y deshidratado, sin mezclar con otros combustibles, en motores de combustión interna están soportados en las propiedades de este alcohol para producir trabajo mecánico, con buenos resultados obtenidos en Brasil y Suecia (Magnusson et al., 2002). El uso de alcohol hidratado supondría mejores beneficios asociados a los menores requerimientos energéticos y costos de producción del etanol anhidro (E100) el cual podría ser una alternativa interesante; sin embargo se está estudiando el efecto en el desempeño mecánico de los motores alimentados con este combustible y la influencia del contenido de agua en el funcionamiento y rendimiento de los motores (Brewster et al., 2007; Mack et al., 2009). Para el caso de uso de etanol en motores HCCI, que por sus características son flexibles al uso de diferentes tipos de

combustible, se han realizado estudios para evaluar el comportamiento mecánico y las emisiones reguladas tales como monóxido de carbono, hidrocarburos sin quemar y óxidos de nitrógeno.

El propósito de este trabajo es realizar una aproximación a la estimación de las emisiones de formaldehído y acetaldehído, generadas por un motor HCCI monocilíndrico operado con etanol anhidro (E100) e hidratado (E80), con el fin de evaluar de forma preliminar la producción de contaminantes altamente tóxicos, y que permita tener una aproximación para estimar los beneficios y problemas ambientales y de salud pública más allá de considerar al etanol como un combustible renovable y alternativo, y que pueda ser el punto de partida para estudios más detallados que busquen demostrar la viabilidad en materia ambiental de la implementación del etanol como combustible para vehículos automotores, ahora que está reglamentada la introducción al país de vehículos flexibles en el uso de combustible con mezclas más altas de etanol (E85), a partir del 1 de enero de 2012, de acuerdo con lo establecido en Decreto 1135 de 2009 de la Presidencia de la República.

1. Fundamento teórico

Los motores de combustión interna presentan una serie de factores de tipo operacional que inciden en la eficiencia mecánica y en la producción de emisiones contaminantes. Para el caso de los motores encendidos por chispa la combustión espontánea y prematura de una determinada cantidad de la mezcla homogénea de aire-combustible antes de la propagación de la llama genera valores altos de presión lo cual afecta la eficiencia del motor. En los motores encendidos por compresión la principal dificultad se presenta en la combustión, en la cual ocurren fenómenos de colisiones, evaporación y difusión de vapor entre el combustible y el aire, los cuales limitan el proceso y promueven la formación de regiones con grandes cantidades de combustible y hollín; además, las altas temperaturas al interior del cilindro de este tipo de motores, aproximadamente 2700K, promueven la formación de óxidos de nitrógeno y material particulado (Heywood, J, 1999). El potencial para incrementar de manera significativa la economía en el consumo de combustible en motores convencionales encendidos por chispa o por compresión parece ser limitado (Maurya, 2011).

Con el propósito de investigar nuevas alternativas tecnológicas, un tercer concepto en motores de combustión está siendo desarrollado, el cual es llamado motor de carga homogénea encendido por compresión (HCCI por sus siglas en inglés), y las investigaciones alrededor del mundo en torno a esta alternativa se fundamentan en su alta eficiencia y bajas emisiones de óxidos de nitrógeno debido a que la temperatura de los gases posterior a la combustión se encuentran por debajo de 1800-1900K por la alta dilución por el aire u otros productos de combustión, y de material particulado por la baja formación de hollín durante la combustión de la mezcla. Aunque existen algunos problemas que aún requieren ser resueltos, como el control del tiempo de ignición y de emisiones de hidrocarburos sin quemar y monóxido de carbono, entre otros (Mack et al., 2005; Mack et al., 2009; Maurya, 2011).

Un motor HCCI posee características de los motores cuya ignición se hace por medio de una chispa (motores con ciclo Otto) y los motores en los cuales la ignición es iniciada por

compresión de la mezcla aire combustible (motores Diesel). En estos motores la alimentación de la mezcla de combustible previo a la combustión se hace como en un motor Otto, y la ignición es realizada por compresión igual que en un motor Diesel (Mack et al., 2005). Esto significa que el combustible y el aire pueden ser mezclados de forma homogénea antes que la combustión inicie, y se presenta auto ignición de esta mezcla debido al incremento de la temperatura al final de la compresión (Maurya, 2011).

La ventaja que tienen los motores HCCI, desde el punto de vista ambiental es la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) dado que la temperatura pico en la combustión es menor que en los motores encendidos por chispa y bajas emisiones de material particulado. Sin embargo, por esta misma condición se incrementa la producción de hidrocarburos sin quemar (HC) y de monóxido de carbono (CO) (Lemel et al., 2005; Maurya, 2011). A su vez, por manejar altas relaciones de compresión que directamente inciden en la eficiencia del motor, se reduce el consumo de combustible en cantidades significativas, cercanas al 15% (Mack et al., 2009).

Tabla 1-1: Comparación entre sistemas de combustión en motores. Fuente: Adaptado de Fernández, P (2011).

Condición	Motor Otto	Motor Diesel	Motor HCCI
Lugar de formación de la mezcla combustible - aire	En el conducto de admisión	En la cámara de combustión	En el conducto de admisión
Distribución de la mezcla dentro del cilindro	Homogénea	Es rica en el punto de inyección y pobre en el resto de la cámara	Homogénea
Proporción de la mezcla combustible - aire	Estequiométrica	Muy pobre	Muy pobre
Regulación de la carga	Cantidad de mezcla	Cantidad de combustible	Cantidad de combustible
Tipo de encendido	Chispa	Auto-ignición	Auto-ignición
Relación de compresión	entre 8:1 y 12:1	Entre 17:1 y 23:1	Entre:14:1 y 25:1
Emisiones reguladas	HC, CO	M. particulado, NOx	HC, CO

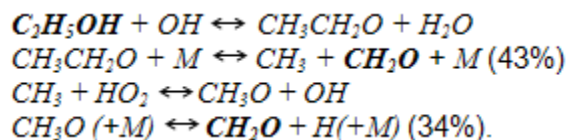
El motor HCCI es versátil en el uso de cualquier combustible líquido, en la medida que pueda ser evaporado para ser mezclado con el aire y que alcance la temperatura suficiente durante la compresión realizada por el pistón para alcanzar las condiciones de autoignición. Por tanto, pueden ser empleados combustibles alternativos como el etanol puro, hidratado, o en mezclas con gasolina y diesel (Mack et al., 2009). En particular, los motores HCCI pueden operar con etanol hidratado, que es el etanol en su punto azeotrópico con un contenido de agua que no es fácil remover por destilación atmosférica. Considerando que gran parte de la energía requerida para obtener etanol a partir de productos fermentados es la empleada en la deshidratación, el uso directo de etanol hidratado en éstos motores, inclinará significativamente el balance de energía global a favor del etanol (Hunter et al., 2009)

Las emisiones reguladas producidas por el uso de etanol como combustible en motores de combustión interna han sido estudiadas en diversos trabajos, donde se muestra que el etanol tiene impacto en las emisiones reguladas al disminuir la producción de monóxido de carbono y de hidrocarburos sin quemar pero incrementa la producción de óxidos de nitrógeno, aunque los estudios son contradictorios en este sentido (Magnusson et al., 2002).

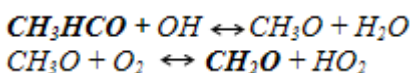
Para el caso de las emisiones no reguladas, las mezclas de etanol con gasolina reducen la producción de compuestos aromáticos por la disminución en el contenido de carbono (Wallner y Frazee, 2010) pero se incrementa la producción de compuestos carbonílicos como son los aldehídos y las cetonas, donde predominan el acetaldehído y el formaldehído, causado principalmente por la combustión incompleta de compuestos oxigenados y por la oxidación del etanol a acetaldehído (Zervas et al., 2002).

Con el propósito de un acercamiento a la química de formación de aldehídos a partir de la combustión del etanol, se consultaron tres trabajos que presentan un modelo químico de la oxidación de etanol a alta temperatura (Marinov, 1998), la oxidación de mezclas de etanol con gasolina (Dagaut y Togbé, 2008) y un estudio experimental y de modelación de la cinética de oxidación del etanol (Norton y Dryer, 1992) en los cuales se presentan los resultados de modelaciones a partir de datos teóricos y que se pueden interpretar como una aproximación a las reacciones llevadas a cabo en los motores de combustión interna. La predicción en la formación de formaldehído fue principalmente a partir de la

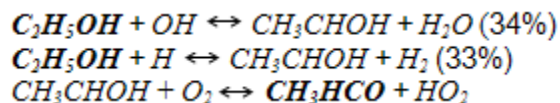
secuencia de reacción siguiente, en donde M representa por lo general un gas inerte, de acuerdo con el mecanismo de Lindemann-Hinshelwood.



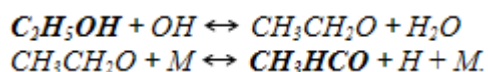
(Dagaut y Togbé, 2008) y (Norton y Dryer, 1992) presentan, entre otras, una reacción adicional para la formación de formaldehído, a partir de acetaldehído



Para el caso del acetaldehído, el 70% es formado principalmente entre las secuencias de las reacciones,



El 30% restante a partir de,

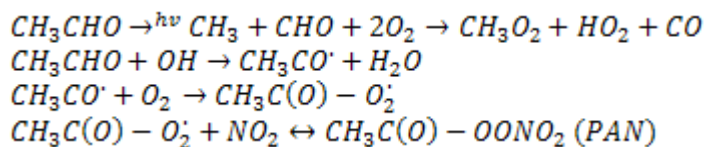


Estos compuestos carbonílicos, principalmente el formaldehído y el acetaldehído, han sido reportados como irritantes de ojos, piel y mucosas; tóxicos contaminantes del aire, mutagénicos y carcinogénicos (WHO, 1995), (EPA TO-11A) y como precursores de radicales libres, principalmente del peroxiacetil que al reaccionar con el dióxido de nitrógeno forma el peroxiacetil nitrato – PAN (figura 1-1), compuesto con un elevado tiempo de vida en la atmósfera a diferencia de los aldehídos que es altamente irritante de mucosas y considerado como tóxico y mutagénico encontrado en estudios de calidad del aire, como por ejemplo los realizados en Albuquerque (Gaffney et al., 1997), Rio de Janeiro (Tanner et al., 1988; Grosjean et al., 2002), y Los Ángeles (Jacobson et al., 2007).

Niven (2004) realiza una revisión de literatura en el tema de impactos ambientales y sostenibilidad por el uso de etanol mezclado con gasolina, en el cual recopila estudios donde se demuestra el incremento en la producción de compuestos carbonílicos con el uso de esta mezcla como combustible.

El acetaldehído y formaldehído hacen parte de los 21 compuestos tóxicos provenientes de fuentes móviles identificados en 2001 por la EPA y regulados en la Ley del aire limpio, los cuales pueden causar cáncer y otros efectos serios en la salud (Mobile Source Technical Review Subcommittee, 2003). El formaldehído es el mayor compuesto en la formación de ozono troposférico y el compuesto carbonílico detectado en mayor cantidad en los gases de escape de automotores entre el 50% y 70% del total de los carbonilos emitidos a la atmósfera (EPA TO-11A). (Jacobson, 2007) estudió los efectos del etanol (E85) frente vehículos a gasolina en el cáncer y la mortalidad en Estados Unidos, por la formación de PAN en la atmósfera.

Figura 1-1: Reacciones de formación del Peroxiacetil Nitrato (PAN) a partir de acetaldehído, en la atmósfera. (Tanner et al., 1988)



Para la toma de muestras de gases con contenido de aldehídos y compuestos carbonílicos en general, históricamente se han empleado métodos de muestreo reproducibles basados en el uso de medios acuosos o muestreo en seco con cartuchos impregnados con una solución de 2,4 dinitrofenilhidracina (DNPH), compuesto utilizado por su alta reactividad y afinidad con los compuestos carbonílicos, los cuales son altamente solubles en agua al igual que los alcoholes (Tabla 1-1). La reacción química dada en el proceso de retención de los compuestos de interés consiste en la formación de una hidrazona a partir de la hidracina, reacción conocida como derivatización (Figuras 2-2 y 2-3). Es importante tener en cuenta la alta solubilidad de los aldehídos en el agua (Tabla 1-2) al momento de los muestreos, para evitar pérdidas de muestras.

Figura 1-1: Mecanismo de reacción de 2,4 dinitrofenilhidracina con un aldehído o cetona.

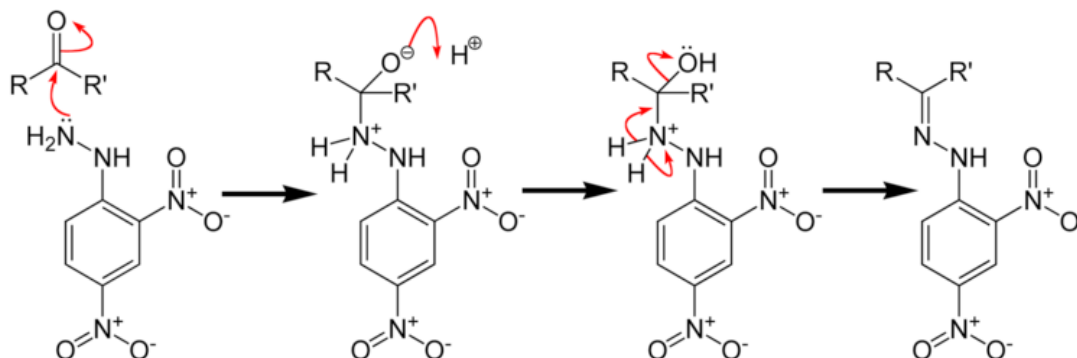


Figura 1-2: Hidrazonas derivadas de a. Formaldehído. b. Acetaldehído (CARB Method 104)

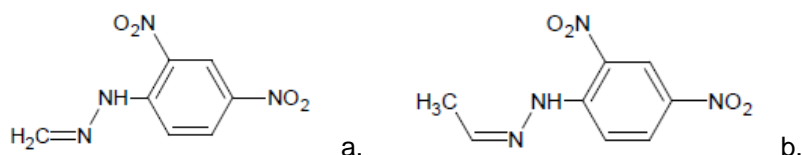


Tabla 1-2: Propiedades físicas de los aldehídos frente a los alcoholes.

Número de átomos de carbono	Punto de ebullición (°C)		Solubilidad en agua (g/100 g agua)	
	Aldehídos	Alcoholes	Aldehídos	Alcoholes
1	-21	64.5	Muy soluble	∞
2	20	78.3	∞	∞
3	49	97	16	∞
4	76	118	7	7.9

En resumen, el muestreo de gases con contenido de compuestos carbonílicos consiste en hacer pasar una corriente controlada de los gases a muestrear por un cartucho impregnado con DNPH o un burbujeador con solución acuosa ácida de DNPH por un tiempo determinado, con el fin de atrapar los compuestos de interés. Posteriormente la muestra se conserva refrigerada para evitar la descomposición de la mezcla de los compuestos carbonílicos con el DNPH y se extrae con una solución ácida de acetonitrilo para su posterior análisis por cromatografía líquida (Caplain et al., 2006); entre otros.

Varias técnicas de muestreo se encuentran detalladas en métodos estandarizados. Uno por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) para el muestreo de emisiones de aldehídos y cetonas provenientes de fuentes estacionarias (M-011) (EPA, 1996) el cual describe en detalle la técnica de muestreo de gases por vía húmeda, los materiales y las condiciones de muestreo y conservación de la muestra para un posterior análisis por cromatografía. Así mismo, El Consejo de Recursos Atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental de California (CARB, por sus siglas en inglés) ha publicado el Método CARB 1004 en su cuarta revisión (CARB, 2002) y el Método CARB 104 en su tercera revisión (CARB, 2006), el cual describe el procedimiento de muestreo con el uso de cartuchos impregnados con DNPH y análisis de compuestos carbonílicos en gases de escape de motores.

El método empleado por diversos autores (Caplain et al., 2006; Correa y Arbilla., 2008; Durbin et al., 2007; Fontaras et al., 2010; Gaffney et al., 1997; Grosjean et al., 1996; Guarieiro. et al. 2009; He et al., 2009; Lange et al., 1995; Machado y Arbilla, 2008; Mohon. 2007; Pang et al., 2006; Pang et al., 2008; Peng et al., 2008; Shi et al., 2006; Tang et al., 2004; Zhao et al., 2010) para la determinación de aldehídos y compuestos carbonílicos en general, es por medio del análisis cromatográfico de sus 2,4 dinitrofenil hidrazonas con detección ultravioleta (UV). El protocolo de análisis cromatográfico se detalla en el método M-8315 (EPA, 1996) y en el método CARB 104 (CARB, 2006) y CARB 1004 (CARB, 2002), en los cuales se definen los procedimientos para la determinación de compuestos carbonílicos presentes en las mezclas con 2,4 dinitrofenilhidracina mediante el uso de cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC, por sus siglas en inglés), con detector Ultravioleta visible (UV), para identificar y cuantificar los analitos de interés.

Las figuras 1-4 y 1-5 presentan ejemplos de cromatogramas obtenidos de la separación de compuestos carbonílicos presentes en una muestra gaseosa tomada de aire ambiente, mediante el análisis de los derivados del DNPH, donde se observa el tiempo de retención de los compuestos de interés (formaldehído y acetaldehído) y un orden establecido para cada uno de ellos.

Figura 1-3: Análisis de cromatografía líquida de una mezcla de los derivados del DNPH de 13 compuestos carbonílicos, obtenidos con absorción ultravioleta a 360nm. C1 formaldehído, C2 acetaldehído, C3K acetona, ACR acroleína, C3 propanal, C4 crotonaldehído, MEK 2 butanona, MTH metacroleína, C4 butanal, BZ benzaldehído, C5 pentanal, TOL m-tolualdehído, C6 hexanal (Grosjean et al., 1999)

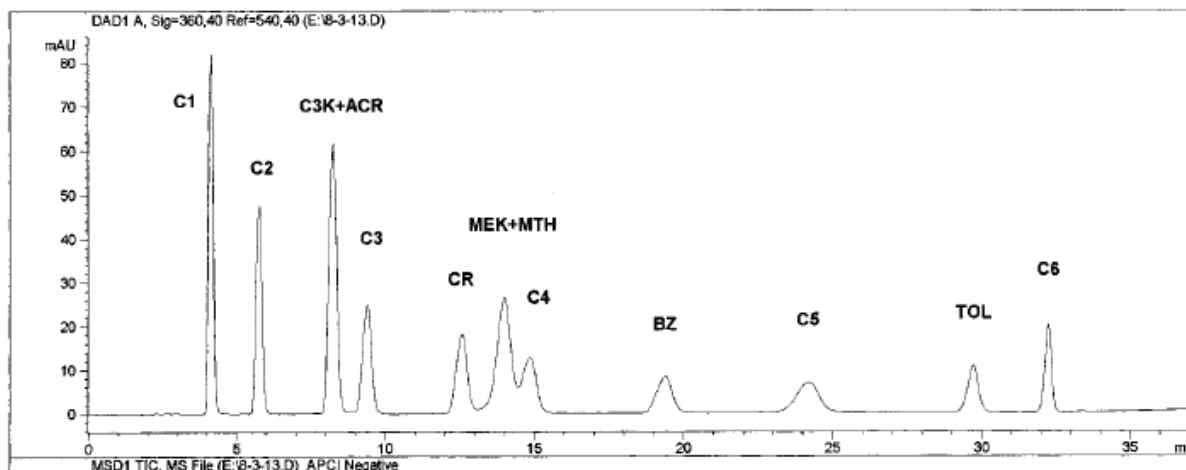
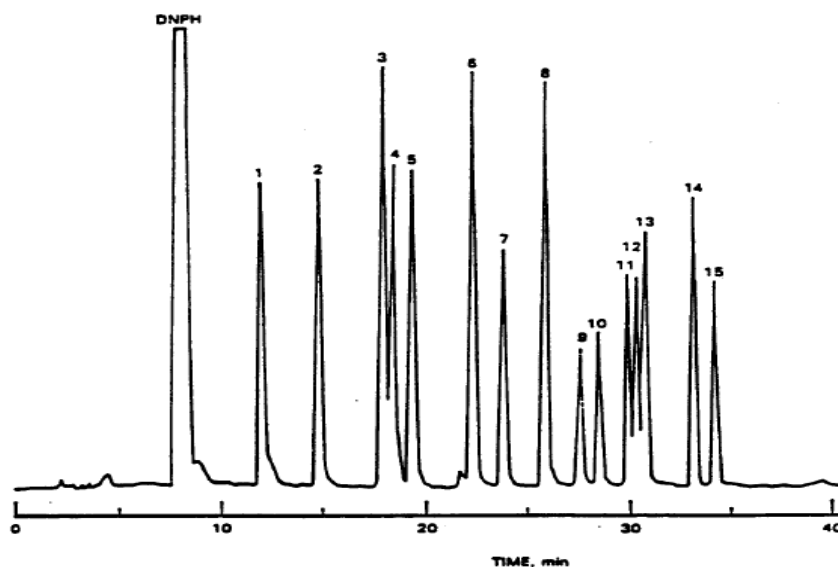


Figura 1-4: Separación por cromatografía líquida de derivados del DNPH de 15 compuestos carbonílicos. 1 formaldehído, 2 acetaldehído, 3 acroleína, 4 acetona, 5 propionaldehído, 6 crotonaldehído, 7 butanal, 8 benzaldehído, 9 isovaleraldehído, 10 pentanal, 11 o-tolualdehído, 12 m-tolualdehído, 13 p-tolualdehído, 14 hexanal, 15 2,1 dimetilbenzaldehído (EPA, 1996)



1.1 Estado del arte

La revisión de bibliografía asociada al tema, ente artículos y publicaciones científicas se ha realizado mediante la consulta de bases de datos especializadas disponibles en el Sistema Nacional de Bibliotecas de la Universidad Nacional, se realizó con el propósito de establecer el estado del arte en el tema de las emisiones no reguladas de la combustión del etanol anhidro e hidratado y los métodos de muestreo y análisis de gases que contengan compuestos carbonílicos.

La información consultada presenta principalmente investigaciones y trabajos realizados en el tema de uso de mezclas de alcohol con gasolina, alcohol con diesel y en menor cantidad información del uso de alcohol anhidro e hidratado. A su vez, hay un número importante de artículos con información en el tema de mediciones de emisiones no reguladas, principalmente compuestos carbonílicos, en el área de calidad del aire.

1.1.1 HCCI – Etanol

Lemel et al. (2005) investigaron las emisiones de formaldehído de tres motores HCCI operados con diferentes combustibles entre ellos etanol, utilizando espectrometría con un analizador infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Las emisiones de formaldehído encontradas están entre 100 y 250 ppm y se reducen a un valor casi constante de 50 ppm con el uso del EGR (*Exhaust Gas Recirculation* por sus siglas en inglés), para el motor operado con etanol a una relación de compresión de 18 y a relaciones de compresión relativas entre 2,0 y 4,0.

Maurya y Agarwal (2011) realizaron un estudio experimental de las características de combustión y emisiones de un motor de carga homogénea encendido por compresión (HCCI) operado con etanol. En este estudio sólo se determinan las emisiones reguladas y se estudia su comportamiento a diferentes condiciones de temperatura de entrada del aire a la cámara de combustión (120-150°C a 1500 rpm) y a varias relaciones aire combustible relativas (λ), encontrando un comportamiento óptimo de la combustión con λ entre 2,0 y 5,0.

Wallner y Frazee (2010) realizaron un estudio de las emisiones reguladas y no reguladas de la combustión de mezclas de gasolina con etanol y butanol en un motor encendido por

chispa con inyección directa, empleando un analizador infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Presentan resultados de emisiones de formaldehído (100-250 mg/kWh) y acetaldehído (300-1000 mg/kWh) en función de la concentración de etanol en la mezcla de combustible (E10-E50), para diferentes condiciones de operación del motor.

Komninos y Rakopoulos (2010) investigaron la formación de monóxido de carbono y las emisiones de hidrocarburos sin quemar oxigenados y no oxigenados de un motor de carga homogénea encendido por compresión alimentado con etanol puro e isooctano puro. Presentan resultados de emisiones de formaldehído y acetaldehído (en kmol) a partir de una simulación de un modelo matemático multizona.

Mack et al. (2009) desarrollaron un trabajo donde se emplea un motor de carga homogénea encendido por compresión operado con etanol hidratado. Investigan el efecto del contenido de agua (E100, E90, E80, E60 y E40) en variables de operación del motor y en las emisiones reguladas.

Mack et al. (2005) investigaron la combustión y las emisiones reguladas de mezclas de dietil éter y etanol mediante el uso de la técnica de carbono 14 y simulaciones numéricas con un modelo de una sola zona, operando un motor carga homogénea encendido por compresión monocilíndrico. Presentan el comportamiento de las emisiones reguladas en función del ángulo del cigüeñal.

Durbin et al. (2007) realizaron un trabajo experimental para determinar la influencia del contenido de etanol de las mezclas con gasolinas en las emisiones reguladas y no reguladas para motores de última generación. Concluyen que hay influencia del contenido de etanol en la producción de acetaldehído y poca relación con la producción de formaldehído.

Brewster et al. (2007) investigaron sobre el efecto del contenido de agua en el etanol para un motor encendido por chispa turbocargado de inyección directa de etanol. Se presentan entre otros, resultados de emisiones reguladas para etanol anhidro e hidratado (E93, E87, E80). En la revisión bibliográfica realizada en este trabajo se concluye que es poca la información respecto a la comparación directa del desempeño de motores encendidos por chispa frente al uso de etanol anhidro e hidratado como combustible.

Miguel y De Andrade (1990) realizaron una comparación en la emisión de aldehídos para dos tipos de vehículos operados con etanol hidratado. Se realizó la determinación de la concentración de formaldehído y acetaldehído en ppm y g/km para ensayos sin convertidor catalítico y con convertidor catalítico, en los cuales se obtuvo como resultado emisiones de formaldehído entre 1,5 - 4 ppm y 7 - 15 ppm de acetaldehído para un vehículo modelo 1982 si convertidor catalítico y 0,1 - 1 ppm de formaldehído y 0,2 - 30 ppm de acetaldehído con convertidor catalítico de tres vías (TWC por sus siglas en inglés) medidas a diferentes edades del catalizador. El estudio concluye que con la instalación del convertidor catalítico se reduce en un 70% la emisión de los dos compuestos, pero el contenido de acetaldehído aumenta cuando el convertidor catalítico funciona a una edad de operación superior a los 5000 km.

Costa y Sodré (2010) compararon el desempeño y las emisiones reguladas de un motor de cuatro tiempos operado con etanol hidratado (7% agua) y con E22. Encontraron incremento en emisiones de CO₂ y NO_x para la operación con etanol hidratado.

Pang et al. (2008) realizaron un estudio de emisiones reguladas y no reguladas en un motor a gasolina y uno diesel empleando gasolina, E10, diesel y BE-diesel como combustibles, a diferentes condiciones de velocidad del motor y carga. Los resultados muestran que las emisiones de acetaldehído y de compuestos carbonílicos en general aumentan cuando se opera con las mezclas con etanol.

Tabla 1-3: Emisiones de aldehídos reportadas en estudios consultados.

Estudio	Formaldehído	Acetaldehído
Lemel et al., 2005	100-200 ppm	----
Wallner y Frazee, 2010	100-250 mg/kWh	300-1000 mg/kWh
Pang et al., 2008	10-50 mg/kWh	5-120 mg/kWh

En resumen, los estudios consultados que estudiaron las emisiones de motores de combustión interna operados con etanol y sus mezclas muestran resultados poco comparables y dependientes de variables de operación de los motores, características de los combustibles y sistemas de control de emisiones (tabla 1-3). De acuerdo con estas tendencias, y por la poca información obtenida en el tema de emisiones no reguladas en

motores de carga homogénea encendidos por compresión operados etanol anhidro e hidratado, objeto del presente estudio, se especula que se podría obtener una mayor concentración de acetaldehído en las emisiones, probablemente en la operación con etanol 100% (E100).

1.1.2 Muestreo de emisiones no reguladas. Pruebas en laboratorio

Westerholm et al. (1996) investigaron sobre las emisiones reguladas y no reguladas de dos vehículos operados con gasolina bajo diferentes condiciones de conducción sobre un dinamómetro con referencia a un método de conducción, cuyo muestreo de emisiones se realizó con un muestreador de volumen constante. Presenta resultados de emisiones de 3 aldehídos (C1-C3).

Poulopoulos et al. (2001) determinaron las emisiones reguladas y no reguladas para un motor encendido por chispa, con convertidor catalítico, operado con gasolina y dos mezclas de etanol con gasolina (E3 y E10); los resultados muestran que las emisiones de acetaldehído se incrementan en los ensayos con mezclas etanol-gasolina especialmente con la mezcla E3.

Graham et al. (2008) investigaron las emisiones reguladas y no reguladas, principalmente de formaldehído y acetaldehído, para motores operados con mezclas de etanol con gasolina (E10 y E85), mediante muestreo de los gases diluidos en aire. Deducen que hay una significancia estadística en el incremento de emisiones de acetaldehído para E10 y de formaldehído y acetaldehído para E85.

Magnusson et al. (2002) estudiaron las emisiones reguladas y de compuestos carbonílicos para un motor de dos tiempos operado con etanol anhidro, gasolina y mezclas de etanol con gasolina, con muestreo de gases en un túnel de dilución. Concluyen que las emisiones de acetaldehído se incrementan con el contenido de etanol en el combustible y con el uso de etanol anhidro; las emisiones de formaldehído presentan un comportamiento casi constante para etanol y mezclas etanol-gasolina

Correa y Arbilla (2008) estudiaron las emisiones de formaldehído y acetaldehído asociadas al uso de gas natural como combustible para vehículos livianos. Hacen una comparación de las concentraciones de estos dos compuestos tanto para gas natural como para una mezcla de etanol y gasolina (E24). El muestreo se realizó utilizando bolsas *Tedlar* y el posterior uso de cartuchos. Concluyen que las concentraciones de formaldehído son mayores para vehículos operados con GNV y en caso contrario para las concentraciones de acetaldehído.

Caplain et al. (2006) realizan un estudio para determinar las emisiones de hidrocarburos y compuestos carbonílicos de una muestra de 30 vehículos de pasajeros (13 operados con gasolina y 17 con diesel), mediante toma de muestras con un muestreador de volumen constante. Presentan resultados de emisiones de un grupo de 13 aldehídos entre 4 y 30 mg/km para ensayos en zonas urbanas y entre 1 y 7 mg/km para ensayos en carretera.

Zhao et al. (2010) estudiaron las emisiones de compuestos carbonílicos en dos vehículos de pasajeros operados con mezclas de metanol y gasolina, tomadas de muestras de gases diluidas mediante un muestreador de volumen constante. El estudio muestra que las emisiones de formaldehído se incrementan con el aumento del contenido de metanol, a diferencia de las emisiones de acetaldehído.

Investigaciones sobre las emisiones de compuestos carbonílicos en vehículos diesel livianos, operados con mezclas de diesel-biodiesel y diesel-biodiesel-etanol fueron consultadas. Machado y Arbilla (2008) mostraron con sus resultados un aumento en las emisiones de formaldehído y acetaldehído cuando se incrementa el contenido de biodiesel B2 a B20, biodiesel de aceite de castor. Peng et al. (2008) presentaron resultados de emisiones de aldehídos más bajas cuando se usa biodiesel B20 de aceite usado de cocina; He et al. (2009) obtuvieron resultados donde las emisiones de formaldehído son mayores para diesel que para biodiesel B100 de aceite de soya. Fontaras et al. (2010) realizaron ensayos con diferentes tipos de biodiesel B10, encontrando mayores emisiones en mg/km de formaldehído y acetaldehído respecto al diesel convencional para B10 de aceite de palma, colza y girasol. Liu et al. (2009) obtuvieron resultados de incremento de emisiones de formaldehído y acetaldehído para biodiesel. Tang et al. (2007) realizaron el estudio para vehículos diesel pesados con

diferentes sistemas de control de emisiones, operados con diesel y mezclas con biodiesel. Ballesteros et al. (2011) determinaron las emisiones de aldehídos y cetonas de un motor diesel operado con biodiesel proveniente de grasas animales.

Shi et al. (2006); Guarieiro et al. (2008); Guarieiro et al. (2009); Pang et al. (2006) realizaron diferentes estudios para determinar las emisiones de compuestos carbonílicos en vehículos diesel operados con mezclas de diesel, biodiesel y etanol. En general, en trabajos citados los resultados muestran mayor emisión de acetaldehído y menor emisión de formaldehído para las mezclas diesel-biodiesel-etanol.

1.1.3 Emisiones en vía

Varios de los artículos consultados se refieren a estudios realizados para determinar el contenido de aldehídos y demás compuestos carbonílicos en el aire. ZweldInge et al. (1988); Kirchstetter et al. (1996); Grosjean et al. (2001); Kean et al. (2001); Ban-Weiss et al. (2008) determinaron las emisiones de compuestos carbonílicos mediante muestreos de calidad del aire en vías de alto tráfico vehicular, en diferentes puntos o ciudades (San Francisco; Raleigh, NC; Tuscarora Mountain Tunnel, PA). Correa y Arbilla (2003) realizaron este muestreo específicamente para determinar las concentraciones de formaldehído y acetaldehído en una vía de alto tráfico en Rio de Janeiro, Brasil.

De acuerdo con la revisión de los artículos consultados y relacionados en el presente documento, se puede concluir que es muy poca la información respecto a la estimación de emisiones no reguladas para motores operados exclusivamente con etanol anhidro e hidratado, por lo que el presente trabajo puede ser un aporte importante para investigaciones más rigurosas en este tema. Sin embargo, la mayoría de documentos presentan información que se tomó como referencia para establecer el método de muestreo y análisis para la estimación de las emisiones no reguladas objeto del presente estudio.

2. Metodología

2.1 Definición del método de muestreo

La definición de la técnica de muestreo y análisis que se empleó en el presente trabajo para la estimación de las emisiones de aldehídos provenientes del motor HCCI funcionando con etanol anhidro e hidratado involucró una revisión de los métodos referenciados en algunos de los artículos consultados, en cuyos trabajos se siguieron algunos métodos estandarizados publicados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y por el Consejo de Recursos Atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental de California (CARB) y que por sus características y condiciones fuese posible adaptarlos y aplicarlos al contexto local.

El Método EPA 0011 (EPA, 1996) hace referencia al muestreo de aldehídos y cetonas provenientes de emisiones de fuentes estacionarias. Este método se desarrolla para el muestreo en medio acuoso con el uso de burbujeadores con una solución ácida de 2,4 dinitrofenilhidracina (DNPH). El Método EPA 0100 (EPA, 1996) describe el procedimiento para el muestreo de formaldehído y otros compuestos carbonílicos en aire ambiente mediante el uso de cartuchos impregnados con 2,4 dinitrofenilhidracina (DNPH) soportados en sílica gel. El Método EPA-TO11A (EPA, 1999) se refiere a la determinación de formaldehído mediante muestreo de aire ambiente por medio de cartuchos impregnados con DNPH y posterior análisis por HPLC. En los trabajos de He et al. (2009) y Shi et al. (2006) se hace referencia puntual a este método para el muestreo y análisis de los gases de escape por la estimación de compuestos carbonílicos.

El Consejo de Recursos Atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental de California (CARB) ha publicado varios métodos para la determinación de formaldehído y acetaldehído en muestras gaseosas. El Método CARB 430 (CARB, 1991) describe el procedimiento de muestreo para fuentes estacionarias utilizando burbujeadores con solución acuosa de DNPH, similar al Método EPA 0011. El método CARB 1004 (CARB, 2002) se refiere a la determinación de compuestos de aldehídos y cetonas en muestras

de vehículos por HPLC. En este documento se hace referencia a los dos métodos de muestreo de gases, por vía acuosa o por vía seca. Ballesteros et al. (2011) analizaron las muestras de compuestos carbonílicos de acuerdo con este método. Por último, el Método CARB 104 en su tercera revisión (CARB, 2006) describe el procedimiento de muestreo y análisis de compuestos carbonílicos en gases de escape de motores con el uso de cartuchos impregnados con DNPH. Westerholm, R. et al. (1996) hicieron referencia al análisis de muestras siguiendo el método CARB 104.

Con la revisión de los artículos se pudo establecer que la mayoría de los investigadores emplearon el método de muestreo seco en emisiones de motores. Caplain et al. (2006); Correa y Arbilla. (2008); Durbin et al. (2007); Fontaras et al. (2010); Grosjean et al. (1996); He et al. (2009); Lange et al. (1995); Machado y Arbilla, (2008); Pang et al. (2006); Pang et al. (2008); Peng et al. (2008); Shi et al. (2006); Tang et al. (2004), Zhao et al. (2010) realizaron sus investigaciones con el muestreo de emisiones a través de cartuchos. Según Guarieiro et al. (2008), varios investigadores han preferido el uso de cartuchos en vez de los burbujeadores puesto que los cartuchos son más fáciles de transportar y usar, con la ventaja de no tener que realizar una preparación previa rigurosa de los cartuchos, como sí se debe hacer cuando se usa muestreo con burbujeadores en la preparación y ajuste de las soluciones de DNPH.

Francois et al. (2006); Guarieiro et al. (2009); Liu et al. (2009); Magnusson et al. (2002); Miguel y De Andrade, (1990); Mohon, (2007); Zweldinge et al. (1988) emplearon en sus ensayos el método de muestreo con DNPH en solución acuosa por medio de burbujeadores. Lange et al. (1996) realizaron muestreo de gases de escape empleando las técnicas de muestreo con burbujeadores y con cartuchos.

De acuerdo con lo establecido en los métodos CARB 104, EPA TO-11A y las metodologías de muestreo de emisiones y gases descritas en la mayoría de los artículos revisados, sumado a la practicidad en el uso de cartuchos que se encuentran disponibles en el mercado, para este trabajo se estableció realizar el muestreo mediante el uso de cartuchos de 2,4 DNPH soportados en sílica gel mediante muestreo directo de los gases de escape provenientes del motor de carga homogénea encendido por compresión. Cabe resaltar que en los artículos de investigación revisados los muestreos se realizan por dilución de la muestra de gases previo a la absorción en los cartuchos, mediante el uso

de equipos especializados y túneles de dilución de gases, con lo cual se garantiza una temperatura de toma de muestra dentro de los intervalos de trabajo de la fase sólida de DNPH de los cartuchos.

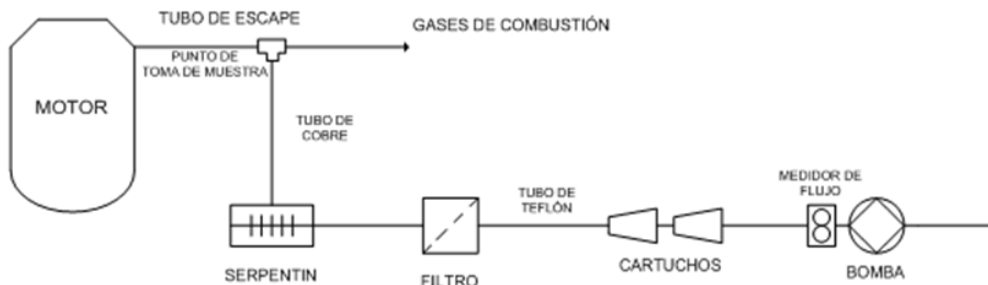
Para determinar los materiales y elementos requeridos para el muestreo se realizó una revisión de artículos que hacen mención a estudios de calidad de aire como complemento a la revisión de los estudios de emisiones de motores. La referencia comercial mencionada en mayor número por los investigadores de los ensayos realizados con el método de muestreo en seco es el cartucho DNPH-Sílica de *Waters* (*Waters Sep-Pak-DNPH-silica cartridge. Waters Corporation, 34 Maple Street Milford Massachusetts 01757 USA*), la cual fue la referencia empleada en el presente estudio.

La estructura del montaje planteado para realizar el muestreo de los gases de escape (figura 2-1) se estableció tomando como referencia los trabajos presentados en los artículos consultados en los cuales el muestreo se realiza utilizando un muestreador de flujo constante, y con base en un esquema presentado en el trabajo experimental de (Guarieiro et al., 2008).

El número de cartuchos de 2,4- DNPH soportados en sílica gel a emplear también fue estudiado. Correa y Arbilla, (2008); Machado y Arbilla, (2007); Pang et al. (2006); Pang et al. (2008); Song et al. (2010) emplearon en sus ensayos de muestreo de emisiones dos (2) cartuchos en serie, al igual que Ban-Weiss et al. (2008); Tanner et al. (1988) en muestreos de calidad del aire. En los trabajos de He et al., (2009) se empleó un (1) cartucho para el muestreo de emisiones. Mohon et al. (2007); Possanzini et al. (2000); Sakuragawa et al. (1999) emplearon un cartucho para muestreo de calidad del aire. Tanner (1988) concluye que se presenta una eficiencia de recolección de formaldehído y acetaldehído mayor al 95% en la primera columna impregnada de 2,4 DNPH; sin embargo no hay más estudios que confirmen esta aseveración. Song et al. (2010) determinaron que más del 95% de los compuestos carbonílicos se detectaron en los dos primeros de tres cartuchos conectados en serie. Por tanto, y con el propósito de aumentar la confiabilidad en la recolección de los compuestos de interés y de acuerdo con la información reportada en los artículos consultados, se utilizaron dos cartuchos en serie, por muestreo de cada condición de operación del motor.

Para el muestreo de los gases y su conducción hacia los cartuchos se propuso inicialmente un montaje adaptando un equipo de muestreo de material particulado por filtración, utilizando una línea de flujo de gases con un tubo de cobre de 3/16" de diámetro exterior, con el cual se construyó un serpentín para ser sumergido en un baño de hielo y así bajar la temperatura del gas muestreado a menos de 100°C con el propósito de operar dentro del intervalo de temperatura de trabajo de los cartuchos y así evitar daños y degradación prematura del componente activo para la absorción. Posterior al enfriador se colocaría un filtro de fibra de vidrio de 45 mm de diámetro marca *Whatman* utilizado normalmente en muestreo de material particulado. A la salida del portafiltros se conectaría un tubo de teflón de 1/8" de diámetro interior (3,2 mm) (Método CARB 1004, 2002) y a él se acoplarían los dos cartuchos en serie. Finalmente a la línea de muestreo se conectaría un medidor de flujo de aire con resolución de 0 a 2 L con válvula de control de flujo y una bomba de vacío de $4,25 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

Figura 2-1: Diagrama configuración del sistema de muestreo propuesto



Estos ensayos inicialmente estaban planteados para realizarse en un motor a escala de banco, marca Lister monocilíndrico, ubicado en el laboratorio de motores del Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Universidad Nacional.

Se propuso un muestreo de gases a un flujo constante de 1 L/min de acuerdo con lo establecido en los métodos CARB 1004 (CARB, 2002) y EPA TO-11A (EPA, 1999). El tiempo de muestreo se estableció en 3 minutos de acuerdo con el tiempo definido para cada condición de operación del motor, dado que los cartuchos tienden a saturarse muy rápido debido a las concentraciones de los compuestos carbonílicos que se esperan, las cuales son mucho más significativas en proporción con las encontradas en estudios de

calidad del aire y para los cuales fueron diseñados los cartuchos impregnados con DNPH. Pang et al. (2006) establecieron un tiempo de 3 minutos para 0,8 L/min de flujo. Machado y Arbilla, (2008) muestrearon 50mL/min durante 10 minutos, utilizando el cartucho comercial de *Waters*. Pang et al. (2008) comentaron que el material plástico de los cartuchos puede estar cerca a fundirse cuando el tiempo de muestreo es mayor a 4 minutos; sin embargo si el tiempo de muestreo es menor a 3 minutos los cartuchos pueden ser lo suficientemente estables para la recolección de las muestras de los gases calientes a temperaturas cercanas al límite de operación de los cartuchos (100°C).

Por inconvenientes asociados a la puesta a punto del motor en cuanto a la instalación, ajuste y puesta en marcha de los sensores para medición de presión en la cámara de combustión, entre otros y problemas asociados a la disponibilidad del motor para el acondicionamiento a modo HCCI sumado a inconvenientes con la estandarización del método de análisis de laboratorio, se decidió realizar las pruebas en el laboratorio de motores del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Minnesota, Estados Unidos, como resultado de las gestiones adelantadas por el director del proyecto. Las condiciones del muestreo se basaron en la propuesta que se realizó en el presente trabajo, enmarcadas en el contexto de la disponibilidad de equipos e infraestructura en el mencionado laboratorio.

Para la realización de los ensayos se utilizó un motor a escala de banco, marca CFR monocilíndrico, de cuatro tiempos a gasolina. El motor fue operado a dos condiciones de carga (media y media baja con presión media efectiva indicada – IMEP entre 2,0 y 2,5); a relaciones de compresión de 10,5 y 14,5; dos condiciones de mezcla pobre con relación aire combustible relativa λ (3,0 y 3,5) para dos tipos de combustibles (etanol anhidro E100 y etanol hidratado E80). El muestreo de gases se realizó en un muestreador de volumen constante (CVS por sus siglas en inglés) con una dilución de los gases de escape de 1 a 10. Se emplearon dos cartuchos de DNPH conectados en serie, durante un tiempo de muestreo de 10 minutos a un flujo de 1 L/min.

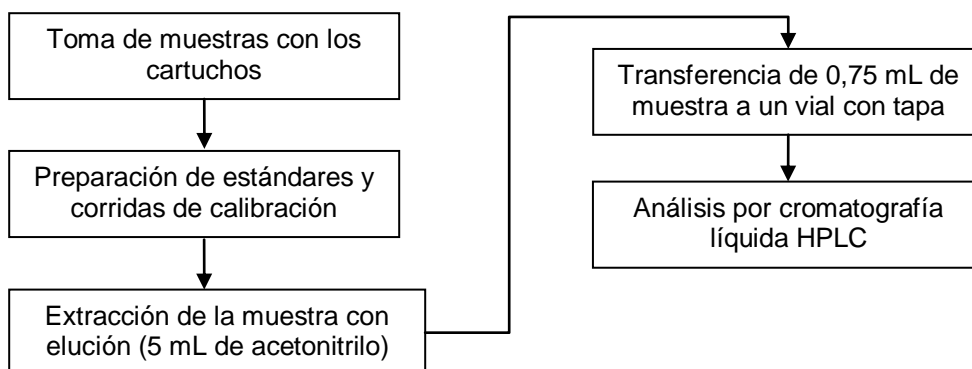
2.2 Análisis químico

Los métodos estandarizados publicados por EPA y CARB establecen la determinación de los compuestos carbonílicos mediante el análisis de las muestras por cromatografía

líquida de alto desempeño (HPLC) con detector ultravioleta (UV). A su vez, todos los artículos consultados realizan este tipo de ensayo para los muestreos con cartuchos y con burbujeadores.

El análisis por cromatografía líquida fue realizado en los laboratorios de la Universidad de Minnesota siguiendo el método CARB 1004 “Determinación de compuestos de aldehídos y cetonas en muestras de fuentes automotoras mediante HPLC” (CARB, 2002). Los pasos generales de las operaciones en el laboratorio se presentan en la figura 2-2.

Figura 2-2: Esquema general de etapas de recolección y análisis de muestras



3.Resultados y análisis

En los análisis de las muestras mediante cromatografía se detectaron cuatro especies de compuestos carbonílicos de la familia de los aldehídos, como son formaldehído, acetaldehído, propionaldehído y benzaldehído. Los resultados del análisis químico se tomaron para calcular las emisiones específicas, mediante la ecuación 3.1.

$$ISE = ISFC \frac{F + 1}{F} \frac{M_i}{M_{ge}} X_i \left[\frac{g}{kWh} \right] \quad (3.1)$$

Donde

ISE= Emisión específica indicada

ISFC= Consumo específico indicado

F= Relación combustible/aire

M_i= Peso molecular aldehído

M_{ge}= Peso molecular promedio gases escape

X_i= fracción molar aldehído

Los datos de las emisiones, en mg/kWh se presentan en la tabla 3-1.

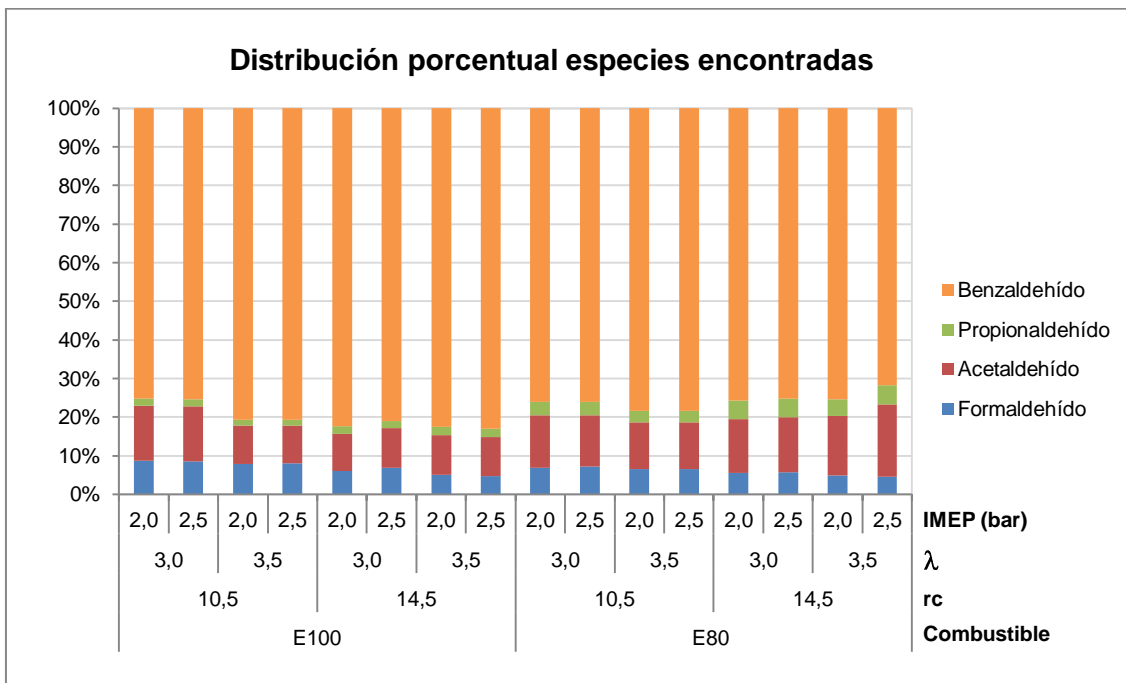
Tabla 3-1: Resultados emisiones de aldehídos obtenidos en el estudio.

Etanol	Relación de compresión	Lambda	IMEP (bar)	Formaldehído (mg/kWh)	Acetaldehído (mg/kWh)	Propionaldehído (mg/kWh)	Benzaldehído (mg/kWh)
E100	10,5	3,0	2,0	10,70	17,80	2,10	93,20
			2,5	10,70	17,70	2,30	94,30
		3,5	2,0	9,80	12,10	1,90	99,80
			2,5	9,90	12,20	1,80	99,70
	14,5	3,0	2,0	6,50	10,50	2,00	89,20
			2,5	7,10	10,70	2,00	84,50
		3,5	2,0	4,80	9,90	2,00	78,90
			2,5	4,30	9,40	2,00	76,70

Etanol	Relación de compresión	Lambda	IMEP (bar)	Formaldehído (mg/kWh)	Acetaldehído (mg/kWh)	Propionaldehído (mg/kWh)	Benzaldehído (mg/kWh)	
E80	10,5	3,0	2,0	6,40	12,50	3,20	70,20	
			2,5	6,70	12,30	3,30	70,80	
		3,5	2,0	5,40	10,10	2,50	65,00	
			2,5	5,50	10,10	2,40	65,50	
		14,5	3,0	2,0	3,80	9,70	3,30	52,40
				2,5	4,00	9,90	3,30	52,20
	3,5		2,0	2,80	8,80	2,50	43,20	
			2,5	2,20	9,00	2,40	34,50	

Al totalizar las emisiones encontradas en el estudio, la proporción del benzaldehído es representativamente mayor en comparación con el acetaldehído, formaldehído y propionaldehído (figura 3-1). Esta tendencia se mantiene tanto para E100 como para E80.

Figura 3-1: Distribución porcentual aldehídos encontrados en el estudio.



Las emisiones por tipo de combustible empleado en el ensayo, para los compuestos obtenidos se presentan en la figura 3-2. Al analizar las emisiones de aldehídos alifáticos se presentaron menores emisiones de formaldehído y acetaldehído, mayores emisiones

de propionaldehído y menor generación de benzaldehído cuando el motor se opera en E80 respecto a las obtenidas con E100 en las condiciones de operación evaluadas (Figura 3-3).

Figura 3-2: Emisiones por tipo de combustible empleado

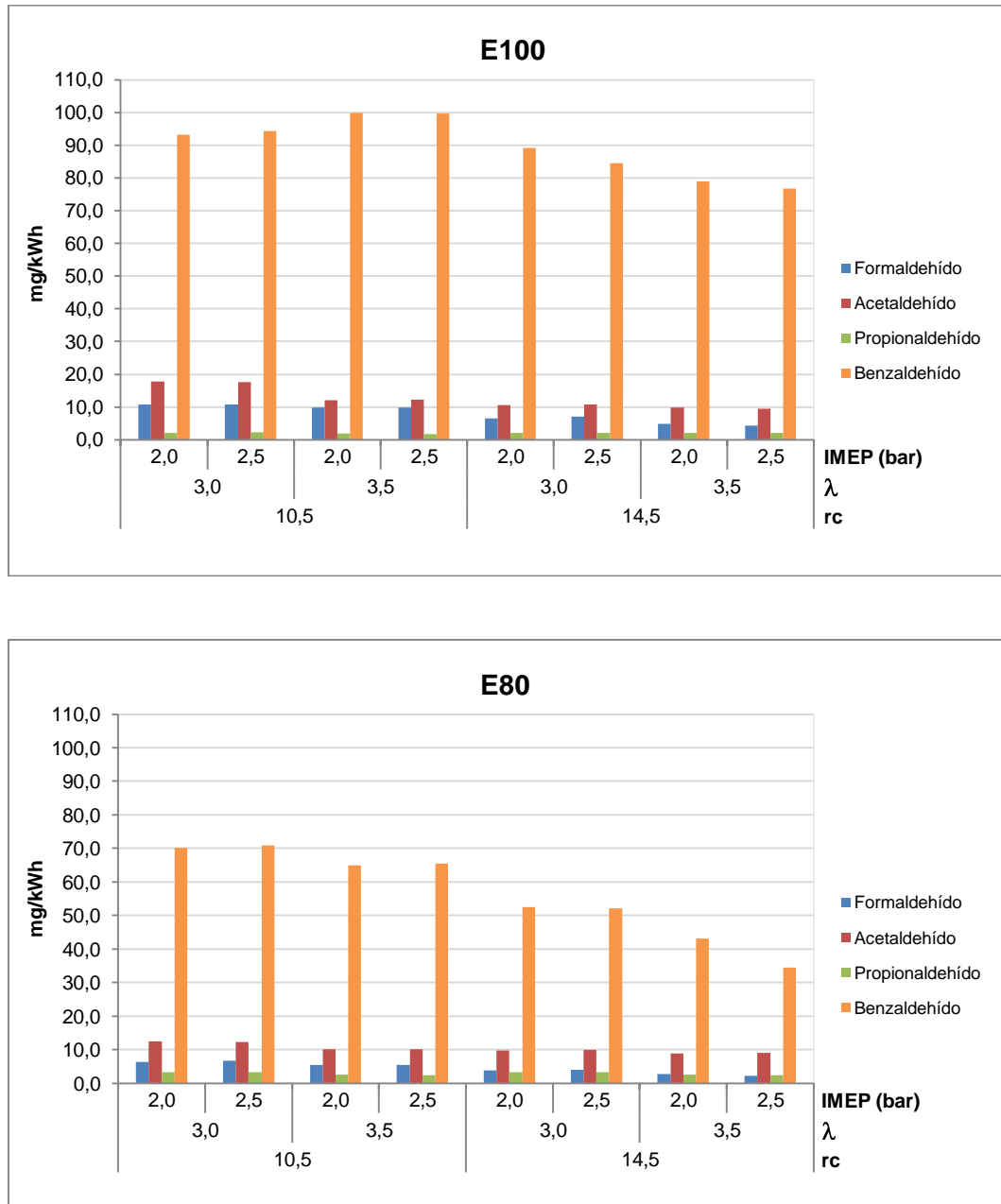
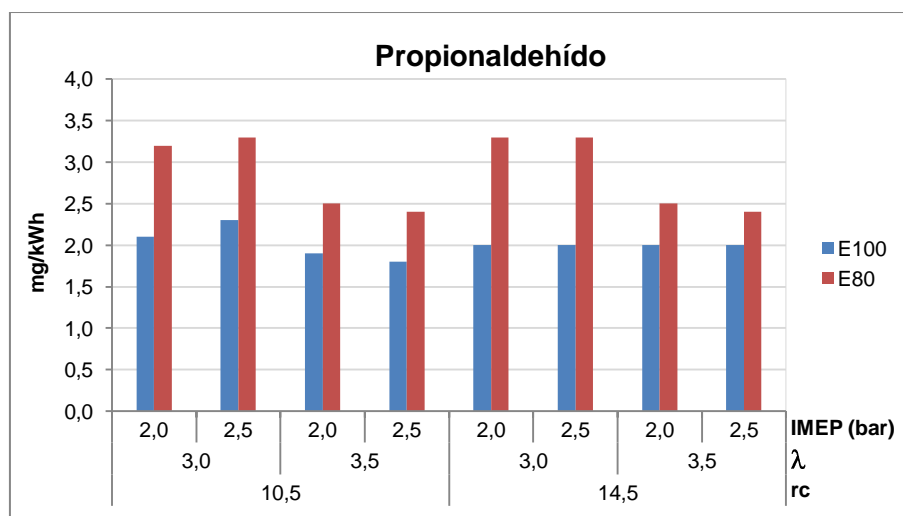
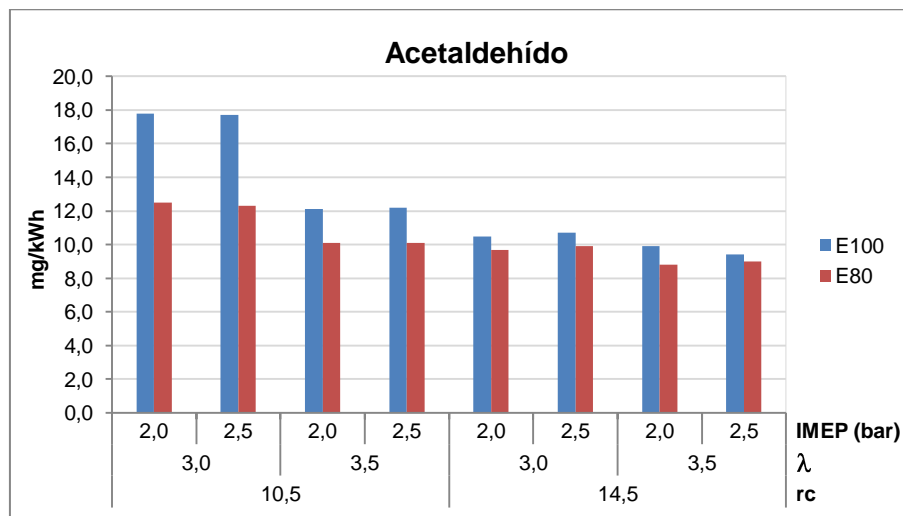
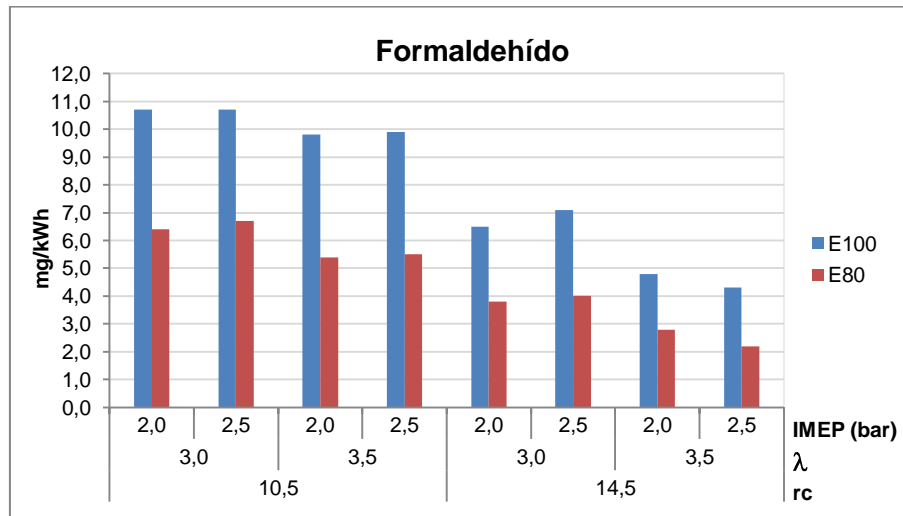
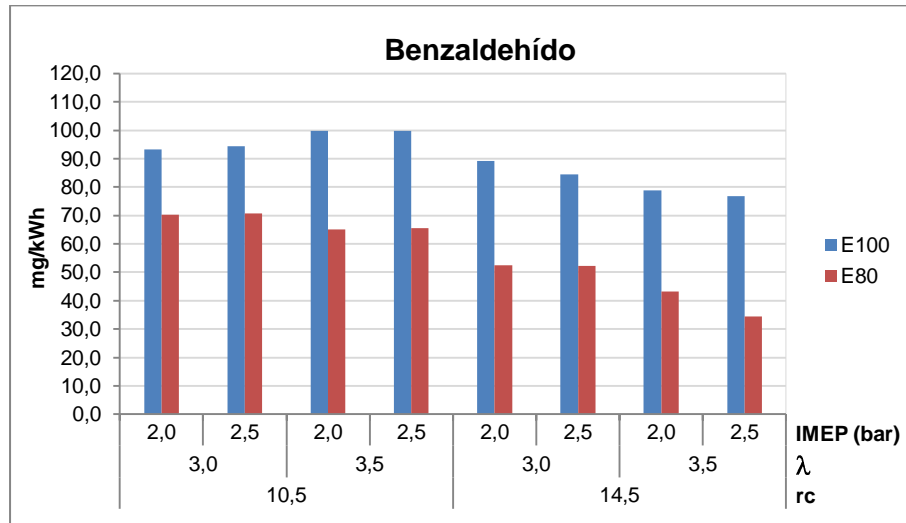


Figura 3-3: Emisiones por compuestos encontrados





En promedio, las emisiones de formaldehído disminuyen alrededor de 40% y de acetaldehído un 16% en los ensayos con E80 en comparación con E100. Esta reducción estaría causada por el menor contenido de etanol en el combustible. El comportamiento de las emisiones de formaldehído y acetaldehído, que aumenta a mayor contenido de etanol es coherente con lo reportado por Graham et al. (2008); Magnusson et al. (2002); Pang et al. (2008); Pouloupoulos et al. (2001); Westerholm et al. (1996) entre otros.

Las emisiones de propionaldehído, las cuales no se esperaban, son mayores en E80 que en E100, posiblemente ocasionado por un fenómeno de dilución de los combustibles con el aceite lubricante del motor. Esta afirmación es una aproximación a lo que pudo haber causado la producción de este aldehído, si se tiene en cuenta el trabajo de Magnusson et al. (2002) donde se hace el estudio en un motor de dos tiempos, que por naturaleza consumen aceite lubricante. Sin embargo, se requiere de pruebas adicionales para corroborar esta suposición.

La comparación de los resultados obtenidos en las dos relaciones de compresión (rc) bajo las cuales se operó el motor, muestran que las emisiones son en proporción menores para una $rc=14,5$ que para una $rc=10,5$. En general, los motores de carga homogénea encendidos por compresión son más eficientes cuando se operan a relaciones de compresión altas similares a las observadas en motores diesel; como

consecuencia se consume menos combustible y los procesos de combustión son mejores por lo que puede generarse menores emisiones, en este caso de aldehídos.

En cuanto al comportamiento de las emisiones con las dos condiciones de relación aire - combustible relativa (λ), se presentan emisiones de formaldehído, acetaldehído, más bajas cuando λ aumenta de 3,0 a 3,5. Bajo un principio de balance de materia se infiere que a menor cantidad de combustible que ingresa al motor en la mezcla (mayor λ), menor la cantidad de emisiones; esta afirmación es similar a la sugerida en el caso de la influencia en el contenido de etanol en el combustible. Quizás estos resultados sugieren que este motor operado con mezclas muy pobres alcanza condiciones de combustión óptimas.

Para el caso de la Presión Media Efectiva Indicada - IMEP, que muestra condiciones de operación del motor de carga media y media baja, el comportamiento de las emisiones es variable. En general, la tendencia es un leve aumento en las emisiones con IMEP 2,5 en comparación con IMEP 2,0, presentándose un caso particular en el ensayo con relación de compresión 14,5 y $\lambda=3,5$ donde las emisiones son levemente menores. En principio, este es un buen resultado ya se presenta en condición de relación de compresión relativamente alta con una mezcla pobre de combustible, el cual es un estado ideal de operación para el motor en modo HCCI.

Se observa una disminución significativa, cercana al 45%, de las emisiones de acetaldehído entre los ensayos de $\lambda=3,0$ a $\lambda=3,5$ con E100 y relación de compresión de 10,5 (figura 3-3). Quizás este comportamiento es el esperado para emisiones del motor operado bajo esta relación de compresión específicamente para este compuesto. No obstante, se requiere de mayor número de ensayos a estas condiciones para verificar esta tendencia y pruebas adicionales con relaciones de aire-combustible relativas entre 3,0 y 3,5 y relaciones de compresión intermedias a las empleadas en estas pruebas.

En cuanto al benzaldehído, cuya emisión estuvo por encima del 60% del total de los aldehídos detectados, no se esperaba obtener por ser un aldehído aromático que es típico en emisiones de motores operados con gasolina, diesel y mezclas gasolina-diesel y etanol diesel por el contenido de hidrocarburos aromáticos en los combustibles de origen

fósil, en concordancia con los trabajos de Caplain et al. (2006); Machado y Arbillá (2008); Magnusson et al. (2002); Pang et al. (2006); Pang et al. (2008), entre otros. Lo anterior hace suponer que se presentó una dilución y posterior combustión de aceite lubricante, el cual es la única fuente de compuestos aromáticos que pueden producir aldehídos durante el proceso de combustión. Un resultado que puede sustentar esta afirmación se da con la comparación entre las dos condiciones de relación de compresión evaluadas, que muestran emisiones de benzaldehído menores para una rc de 14,5 respecto a la rc de 10,5; a mayor relación de compresión hay una menor carrera del pistón y por tanto se presenta menor cantidad de aceite lubricante dentro de la cámara de combustión.

Para el caso del propionaldehído se presentan mayores emisiones, en promedio 40% cuando el motor se opera en E80 respecto a E100 y presenta un comportamiento constante cuando opera en las dos relaciones de compresión evaluadas con etanol hidratado. En E100 las emisiones son independientes de la relación de compresión.

Con el propósito de observar la magnitud de los resultados obtenidos se compararon los datos con las emisiones reportadas en los trabajos de Pang et al. (2008) y Wallner y Frazee (2010), con la salvedad que las características de los motores empleados, el tipo de combustible utilizado y las condiciones de los experimentos realizados por sus autores son específicos y deben ser analizados en detalle, los valores de aldehídos alifáticos obtenidos en el presente trabajo sugieren ser muy inferiores respecto a los obtenidos por Wallner y Frazee (2010) y en cierto modo se mantienen en el mismo orden, aunque inferiores a los obtenidos por Pang et al. (2008). Lo anterior amerita una serie de experimentos mucho más rigurosos en el tema.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

El contenido de agua en el etanol en proporción del 20% en volumen reduce en promedio las emisiones de formaldehído en un 40% y acetaldehído en un 16% en comparación con el etanol anhidro, en la operación de un motor de carga homogénea encendido por compresión.

Un motor en modo HCCI puede operar de manera óptima usando una mezcla de etanol-agua en proporción 80%-20% en volumen, lo que trae como consecuencia un notable avance en el uso de etanol hidratado favoreciendo el uso de un combustible que requiere menores gastos energéticos respecto a la producción de etanol anhidro.

La presencia de emisiones atípicas de benzaldehído y propionaldehído en la operación de un motor en modo HCCI con etanol se debe a la combustión de aceite lubricante.

4.2 Recomendaciones

Se requiere evaluar con mayor nivel de detalle la influencia del aceite lubricante en la generación de emisiones de aldehídos alifáticos diferentes al formaldehído y al acetaldehído y de aldehídos aromáticos adicionales al benzaldehído.

Es importante poder continuar con el presente estudio exploratorio para poder evaluar el método de muestreo propuesto bajo condiciones locales, con los materiales y equipos disponibles en el laboratorio principalmente en temas operativos, como la posibilidad de realizar el muestreo con los cartuchos sin una dilución previa de los gases de escape y verificar interferencias como el contenido de condensados cuando el motor se opere con etanol hidratado, principalmente.

Finalmente, el presente trabajo es una aproximación a la estimación de emisiones no reguladas de un motor– HCCI operado con etanol anhidro e hidratado, motivado entre otros por la falta de información en el tema específico de emisiones de aldehídos en este tipo de motores y combustibles evaluados. Los datos obtenidos en este trabajo exploratorio son una buena fuente de información para futuros trabajos experimentales más rigurosos.

Operar un motor en modo HCCI sobre un motor originalmente diseñado para operar en gasolina requiere modificaciones importantes entre las que se encuentran:

- El calentamiento del sistema de admisión
- Uso de aceites lubricantes sintéticos que no se diluyan en etanol anhidro o hidratado
- Modificar la relación de compresión

Bibliografía

Agarwal, A. K. 2007. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 33:233-271.

Argyropoulos, D; L. Lucia; L. Adamopoulos y A. R. Gaspar. 2007. *Chemicals, Materials, and Energy from Biomass: A Review*. American Chemical Society Symposium Series.

Balat M. y H. Balat. 2009. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Applied Energy* 86:2273-2282.

Ballesteros, R; E. Monedero y J. Guillen-Flores. 2011. Determination of aldehydes and ketones with high atmospheric reactivity on diesel exhaust using a biofuel from animal fats. *Atmospheric Environment* 45:2690-2698.

Ban-Weiss, G.; J. McLaughlin; R. Harley; A. Kean; E. Grosjean y D. Grosjean. 2008. Carbonyl and nitrogen dioxide emissions from gasoline- and diesel-powered motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 42: 3944–3950.

Brewster, S.; D. Railton; M. Maisey y R. Frew. 2007. The Effect of E100 water content on high load performance of a spray guide direct injection boosted engine. *SAE Paper* 2007-01-2648.

Caplain, I.; F. Cazier; H. Nouali; A. Mercier; J. C. Dechaux; V. Nollet; R. Joumard; J.M. André y R. Vidon. 2006. Emissions of unregulated pollutants from European passengers cars. *Atmospheric Environment* 40: 5954-5966.

California Environmental Protection Agency Air Resources Board (CARB). Method 1004. 2002. Determination of aldehyde and ketone compounds in automotive source samples by high performance liquid chromatography.

California Environmental Protection Agency Air Resources Board (CARB). Method 104. 2006. Standard operating procedure for the determination of aldehyde and ketone compounds in automotive source samples by high performance liquid chromatography.

Correa, S. y G. Arbilla. 2003. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment* 37: 23–29.

Correa, S. y G. Arbilla. 2008. Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles. *Atmospheric Environment* 39: 4513–4518.

Costa, R y J. Sodré. 2010. Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions. *Fuel* 89: 287-293.

Dagaut, P y C. Togbé. 2008. Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of ethanol-gasoline surrogate mixtures (E85 surrogate) in a jet-stirred reactor. *Energy & Fuels* 22: 3499-3505.

De Andrade, J.; M. Andrade y H. Pinheiro. 1998. Atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde and their relationship with the vehicular fleet composition in Salvador, Bahia, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 3: 219-223.

Durbin, T.; J. Wayne; T. Younglove; T. Huai y K. Cocker. 2007. Effects of fuel ethanol content and volatility on regulated and unregulated exhaust emissions for the latest technology gasoline vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 41: 4059-4064.

EPA. Method 0011. Sampling for selected aldehyde and ketone emissions from stationary sources. 1996

EPA. Method TO-11A. Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC). 1999

EPA Method 8315a. Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC). 1996.

Fernandez, P. Motor HCCI. <http://www.km77.com/tecnica/motor/hcci/texto.asp> (consultado el 31 de marzo de 2011)

Gaffney, J.; N. Marley; R. Martin; r. Dixon; L. Reyes y C. Popp. 1997. Potential air quality effects of using ethanol-gasoline fuel blends: A field study in Albuquerque, New Mexico. *Environ. Sci. Technol.* 31: 3053-3061

Garcia-Alonso, S y R. Perez-Pastor. 1998. Use of C18 and silica-gel coated Sep-Pak cartridges for the determination of carbonyls in air by liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* 367:93-99.

Graham, S; S. Belisle y C. L. Baas. 2008. Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85. *Atmospheric Environment* 42: 4498–4516.

Grosjean, D.; Grosjean, E. 1996. Carbonyl collection efficiency of the DNPH-coated C18 cartridge in dry air and in humid air. *Environ. Sci. Technol.* 30: 859-863.

Grosjean, D.; P. Green; E. Grosjean. 1999. Liquid chromatography analysis of carbonyl (2, 4-Dinitrophenyl) hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* 71: 1851-1861

Grosjean, D.; Grosjean, E.; Moreira, L. 2002. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1389-1395.

Guarieiro, L.; A. Figueiredo; E. Andrade y J. De Andrade. 2009. Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine. *Atmospheric Environment* 43: 2754–2761.

Guarieiro, L.; P. De Paula; e. Andrade; G. Olimpio y J. De Andrade. 2008. Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel–diesel blends: Sampling optimization and emissions profile. *Atmospheric Environment* 42: 8211–8218.

He, Ch.; Y. Ge; J. Tan; K. You; X. Han; J. Wang; Q. You y A. Naeem. 2009. Comparison of carbonyl compounds emissions from diesel engine fueled with biodiesel and diesel. *Atmospheric Environment* 43: 3657–3661.

Jacobson, M. 2007. Effects of ethanol (E85) versus gasoline vehicles on cancer and mortality in the United States. *Environ. Sci. Technol.* 41: 4150-4157.

Kirchstetter, T.; B. Singer; R. Harley; G. Kendall y W. Chan. 1996. Impact of oxygenated gasoline use on California light-duty vehicle emissions. *Environ. Sci. Technol.* 30: 661-670.

Komninos, N. y C. Rakopoulos. 2010. Numerical investigation into the formation of CO and oxygenated and non-oxygenated hydrocarbon emissions from isooctane- and ethanol-fueled HCCI engines. *Energy Fuels* 24: 1655–1667.

Lange, J y S. Eckhoff. 1996. Determination of carbonyl compounds in exhaust gas by using a modified DNPH-method. *Fresenius J Anal Chem.* 356: 385-389

Lemel, M.; A. Hultqvist; A. Vressner; H. Nordgren; H. Persson y B. Johansson. 2005. Quantification of the formaldehyde emissions from different HCCI engines running on a range of fuels. *SAE Paper* 2005-01-3724.

Liu, Y.; T. Lin; Y. Wang y W. Ho. 2009. Carbonyl compounds and toxicity assessments of emissions from a diesel engine running on biodiesels. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 59: 163–171.

- Machado, S. y G. Arbilla. 2008. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment* 42: 769–775.
- Mack, J. H; S. Aceves y R. Dibble. 2009. Demonstrating direct use of wet ethanol in a homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine. *Energy* 34: 782–787.
- Mack J. H; D. L. Flowers; B. A. Buchholz; R. W. Dibble. 2005. Investigation of HCCI combustion of diethyl ether and ethanol mixtures using carbon 14 tracing and numerical simulations. *Proceedings of the Combustion Institute* 30: 2693-2700.
- Magnusson, R.; C. Nilsson y B. Andersson. 2002. Emissions of aldehydes and ketones from a two-stroke engine using ethanol and ethanol-blended gasoline as fuel. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1656-1664.
- Marinov, N. 1998. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. U.S. Department of Energy/Lawrence Livermore National Laboratory.
- Maurya, RK. y AK Agarwal. 2011. Experimental study of combustion and emission characteristics of ethanol fuelled port injected homogeneous charge compression ignition (HCCI) combustion engine. *Applied Energy* 88: 1169-1180.
- Mejía, S. 2010. La política de agrocombustibles y sus conflictos socioecológicos distributivos en Colombia. Universidad Nacional de Colombia. Instituto de Estudios Ambientales – IDEA.
- Miguel, A. y J. De Andrade. 1990. Catalyst and noncatalyst exhaust aldehydes emissions from Brazilian ethanol fueled vehicles. *J. Braz. Chem. Soc.* 1: 124-127.
- Ministerio de Minas y Energía. Política general en materia de biocombustibles. <http://www.minminas.gov.co/minminas/downloads/UserFiles/File/hidrocarburos/Biocombustible/Politica.pdf> (consultado el 17 de abril de 2011).

Mobile Source Technical Review Subcommittee. Clean Air Act Advisory Committee. 2003.

Pang, X.; X. Shi; Y. Mu; H. He; S. Shuai; H. Chen y R. Li. 2006. Characteristics of carbonyl compounds emission from a diesel-engine using biodiesel–ethanol–diesel as fuel. *Atmospheric Environment* 40: 7057–7065.

Niven, R. 2004. Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article. *Renewable & sustainable energy reviews* 9:535-555.

Norton T y F. Dryer. 1992. An experimental and modeling study of ethanol oxidation kinetics in an atmospheric pressure flow reactor. *International Journal of Chemical Kinetics* 24:319-344.

Peng, Ch.; H. Yang; Ch. Lan y S. Chien. 2008. Effects of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust. *Atmospheric Environment* 42: 906–915.

Pang, X.; Y. Mu; J. Yuan y H. He. 2008. Carbonyls emission from ethanol-blended gasoline and biodiesel-ethanol-diesel used in engines. *Atmospheric Environment*. 42: 1349–1358.

Shi, X.; X. Pang; Y. Mu; H. He; S. Shuai; J. Wang; H. Chen y R. Li. 2006. Emission reduction potential of using ethanol–biodiesel–diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. *Atmospheric Environment* 40: 2567–2574.

Song Ch.; Z. Zhao; G. Lv; J. Song; L. Liu y R. Zhao. 2010. Carbonyl compound emissions from a heavy-duty diesel engine fueled with diesel fuel and ethanol–diesel blend. *Chemosphere* 79: 1033-1039.

Tang, S.; L. Graham; L. Shen; X. Zhou y T. Lanni. 2004. Simultaneous determination of carbonyls and NO₂ in exhausts of heavy-duty diesel trucks by HPLC following 2,4-DNPH cartridge. *Environ. Sci. Technol.* 41: 5037-5043.

Tanner, R.; A. Miguel; J. De Andrade; J. Gaffney y G. Streit. 1988. Atmospheric chemistry of aldehydes PAN formation from ethanol fueled vehicular emissions. *Environ. Sci. Technol.* 22: 1026-1034.

Vallejo, L. E. y H. J. Fuentes. 2005. El alcohol carburante en Colombia: potencialidades y limitaciones en el contexto internacional. *Apuntes del CENES* 40:115-134.

Wallner, T. y R. Frazee. 2010. Study of regulated and non-regulated emissions from combustion of gasoline, alcohol fuels and their blends in a DI-SI engine. *SAE Paper* 2010-01-1571.

Westerholm, R.; A. Christensen y A. Rosén. 1996. Regulated and unregulated exhaust emissions from two three-way catalyst equipped gasoline fuelled vehicles. *Atmospheric Environment* 20: 3529-3536.

World Health Organization. *Environmental Health Criteria* 167. International Program of Chemical Safety. Geneva, 1995.

Zervas, E.; X. Montagne; J. Lahaye. 2002. Emission of alcohols and carbonyl compounds from a spark ignition engine. Influence of fuel and air/fuel equivalence ratio. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2414-2421.

Zhao, H.; Y. Ge; Ch. Hao; X. Han; M. Fu; L. Yu y A. Naeem. 2010. Carbonyl compound emissions from passenger cars fueled with methanol/gasoline blends. *Science of the Total Environment* 408: 3607–3613.

Zweldinge, R.; J. Sigsby; S. Tejada; F. Stump; D. Dropkin y W. Ray. 1988. Detailed hydrocarbon and aldehyde mobile source emissions from roadway studies. *Environmental Science. Technology.* 22: 956-962.