

2019

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL CONTAMINANTE Y TOXICOLÓGICO DE EMISIONES PRODUCIDAS POR COMBUSTIBLES FÓSILES Y BIOCOMBUSTIBLES DE INTERÉS NACIONAL

PLACENCIA LOBOS, FABIÁN ANDRÉS

<https://hdl.handle.net/11673/46728>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



Universidad Técnica Federico Santa María

Universidad de Valparaíso

Programa Conjunto Doctorado en Ciencias, mención Química.

**Determinación del potencial contaminante y toxicológico de
emisiones producidas por combustibles fósiles y biocombustibles de
interés nacional**

Doctorante: Fabián Andrés Placencia Lobos

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias mención Química.

Profesor Tutor: Dr. Francisco Cereceda Balic

2019



Resumen ejecutivo

La inserción de los biocombustibles, en particular el biodiésel, a la matriz energética nacional obedece a la necesidad de abastecer y dar sustentabilidad al suministro energético, dar cumplimiento a compromisos internacionales para disminuir el calentamiento global y generar una economía menos dependiente del petróleo fósil. La presente Tesis doctoral tuvo como objetivo evaluar el impacto toxicológico de las emisiones reguladas y no reguladas, generadas por biocombustibles que puedan insertarse en el mercado nacional, respecto a su origen y proporción de mezcla con combustibles fósiles (diésel) en un vehículo representativo de la flota vehicular chilena.

Para conseguir los objetivos de la tesis se emplearon una gran diversidad de técnicas de medición de contaminantes en tiempo real y en laboratorio. Para ello se hizo uso de una camioneta Mitsubishi Katana L-200 montada sobre un dinamómetro de chasis con túnel de dilución, bajo el Nuevo Ciclo de Conducción Europeo (NEDC). Los compuestos analizados en tiempo real fueron; CO, CO₂ NO_x, hidrocarburos totales, black carbon y partículas. Mientras que las muestras de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), en fase gaseosa y particulada, junto con los carbonilos fueron analizados en laboratorio mediante la cuantificación por cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS) para HAPs y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para carbonilos. La evaluación toxicológica se realizó de manera teórica (BaP equivalente y Potencial formador de ozono), y de manera experimental exponiendo in situ y en vivo al biomonitor *Tradescantia* a las emisiones vehiculares, mediante los ensayos de micronúcleos (TradMCN) y de pelos estaminales (TradSH).

Los resultados más relevantes de la presente tesis, confirman una disminución significativa de las emisiones de hidrocarburos totales, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁ y Black carbon con el empleo de todos los biocombustibles (entre un 80-90% de disminución con el uso de B80). Las emisiones de **NO_x**, se incrementaron durante las fases de mayor carga de motor (ciclo extraurbano) siendo el biodiésel de soja al 80% (B80) el que presentó el mayor incremento de NO_x. Estos comportamientos de las emisiones se asociaron al mayor aporte de oxígeno del biocombustible y a un desplazamiento del tiempo de combustión por las diferencias entre sus propiedades físicas, en particular su viscosidad. En las emisiones de carbonilos, el formaldehído fue el principal compuesto emitido. presentando un incremento con el uso de biodiésel, siendo el biodiésel de aceite de soja y biodiésel de aceite de palma los de mayor y menor porcentaje de oxígeno respectivamente. Este incremento de las emisiones de carbonilos produjo un incremento significativo del factor de formación de ozono, en especial para biodiésel de grasa animal, cuyo valor se dispara con B80 debido a un fuerte incremento de acetaldehído durante los ensayos.



Los resultados de especiación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), indican que para emisiones de HAPs gaseosos el compuesto más abundante fue naftaleno (NAP), siendo biodiésel de palma el que entregó la mayor emisión y biodiésel de aceite de soya, la menor emisión. En fase partícula, la predominancia de los HAPs fueron pireno (PYR), fluoranteno (FLT) y antraceno (ANT). De acuerdo con los análisis realizados se determinó que el biodiésel de palma fue el que presentó una menor cantidad de impurezas y el menor contenido de insaturaciones (cadenas con dobles enlaces), mientras que el biodiésel de soya fue el que presentó mayor contenido de dobles enlaces debido a su rico contenido de metil ester de ácido linoleico y linolénico, estableciéndose una propuesta de mecanismo de formación de HAPs para metil esteres saturados e insaturados. Otro punto relevante de las emisiones de HAPs en fase partícula, fueron los resultados de las proporciones diagnósticas moleculares (MDR). Estos indican que fenantreno, criseno, antraceno, fluoranteno y prieno, son los marcadores moleculares importantes para las emisiones de combustión diésel y biodiésel, permitiendo asociar nuestros resultados con el de otros autores, quienes hallaron proporciones similares.

Finalmente, la evaluación toxicológica de las emisiones a través de los biomonitores indican un efecto mutagénico similar para casi todas las mezclas evaluadas (B80), siendo el biodiésel de aceite de palma el único que reporto efectos de disminución en su toxicidad con los ensayos de pelos estaminales y micronúcleos, en comparación al biomonitor expuesto a diésel. Los análisis de clúster realizados entre las emisiones de los biocombustibles y los resultados de mutagenicidad revelan que los efectos tóxicos dependen principalmente de los PAHs en fase gaseosa y los carbonilos presentes en los gases de escape. Sin embargo, los resultados teóricos de toxicidad mencionados anteriormente para los PAHs en fase partícula, no descartan su importancia toxicológica.

Como conclusiones de toda la información generada, se comprueba que los biodiésel producen una disminución significativa de una serie de contaminantes y del potencial toxicológico de sus emisiones, desechando la hipótesis original de la tesis (la cual apostaba por un mayor incremento de la mutagenicidad), pero aporta mayor relevancia, ya que la implementación de mayores porcentajes de biodiésel sin un aumento significativo de la toxicidad permite a las autoridades modificar la legislación, incrementando el porcentaje de biodiésel permitido por ley y tomando en consideración la pureza (calidad) y composición química (saturación) del biocombustible (tomando como ejemplo, el biodiésel de palma en un 20%).

Palabras clave: Biodiésel, Black Carbon, Genotoxicidad, Emisiones vehiculares, Hidrocarburos aromáticos policíclicos, Carbonilos, Nueva cámara de exposición, biodiésel de aceite de palma, biodiésel de aceite de soya, biodiésel de grasa animal.



Abstract

The insertion of biofuels, in particular biodiesel, into the national energy matrix is due to the need to supply and sustain energy supply, to comply with international commitments to reduce global warming and generate an economy less dependent on fossil oil. The objective of this PhD Thesis was to evaluate the toxicological impact of regulated and unregulated emissions, generated by biofuels that can be inserted in the national market, with respect to their origin and proportion of mixture with fossil fuels (diesel) in a vehicle representative of the Chilean vehicular fleet.

To achieve the objectives of the thesis, a wide variety of techniques for measuring pollutants were used in real time and in the laboratory. For this purpose, a Mitsubishi Katana L-200 truck was used, mounted on a chassis dynamometer with a dilution tunnel, under the New European Driving Cycle (NEDC). The compounds analyzed in real time were; CO, CO₂ NO_x, total hydrocarbons, black carbon and particles. While samples of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), in gaseous and particulate phase, together with carbonyls were analyzed in the laboratory by quantification by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) for HAPs and high performance liquid chromatography (HPLC) for carbonyls. The toxicological evaluation was carried out in a theoretical manner (BaP equivalent and Pontencial ozone maker), and experimentally exposing in situ and in vivo the Tradescantia biomonitor to vehicular emissions, through the tests of micronuclei (TradMCN) and of stem hairs (TradSH).

The most relevant results of this thesis confirm a significant decrease in total hydrocarbon emissions, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁ and Black carbon with the use of all biofuels (between 80-90% decrease with the use of B80). NO_x emissions increased during the phases of higher engine load (extra-urban cycle) with 80% soybean biodiesel (B80) having the highest increase in NO_x. These behaviors of the emissions were associated to the greater contribution of oxygen of the biofuel and to a displacement of the combustion time due to the differences between its physical properties, in particular its viscosity. In carbonyl emissions, formaldehyde was the main compound emitted. presenting an increase with the use of biodiesel, being the biodiesel from soybean oil and biodiesel from palm oil those with the highest and lowest percentage of oxygen respectively. This increase in carbonyl emissions produced a significant increase in the ozone formation factor, especially for animal fat biodiesel, whose value is triggered by B80 due to a strong increase in acetaldehyde during the tests.



The speciation results of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), indicate that for emissions of gaseous PAHs the most abundant compound was naphthalene (NAP), being palm biodiesel the one that delivered the highest emission and biodiesel from soybean oil, the lowest emission. In the particle phase, the predominance of PAHs were pyrene (PYR), fluoranthene (FLT) and anthracene (ANT). According to the analyzes carried out, it was determined that the palm biodiesel was the one with the least amount of impurities and the lowest content of unsaturations (chains with double bonds), while soybean biodiesel was the one with the highest content of double bonds. due to its rich content of linoleic acid and linolenic acid methyl ester, establishing a proposal for the mechanism of formation of PAHs for saturated and unsaturated methyl esters. Another relevant point of the emissions of PAHs in the particle phase, were the results of the molecular diagnostic proportions (MDR). These indicate that phenanthrene, chrysene, anthracene, fluoranthene and priene, are the important molecular markers for diesel and biodiesel combustion emissions, allowing us to associate our results with that of other authors, who found similar proportions.

Finally, the toxicological evaluation of the emissions through the biomonitors indicate a similar mutagenic effect for almost all of the mixtures evaluated (B80), with palm oil biodiesel being the only one that reported diminishing effects on its toxicity with hair tests. staminales and micronuclei, in comparison to the biomonitor exposed to diesel. Cluster analyzes carried out between biofuel emissions and mutagenicity results reveal that the toxic effects mainly depend on the gas phase PAHs and the carbonyls present in the exhaust gases. However, the theoretical toxicity results mentioned above for particle phase PAHs do not rule out their toxicological importance.

As conclusions of all the information generated, it is verified that the biodiesels produce a significant decrease of a series of pollutants and the toxicological potential of their emissions, discarding the original hypothesis of the thesis (which bet for a greater increase in mutagenicity), but it is more relevant, since the implementation of higher percentages of biodiesel without a significant increase in toxicity allows the authorities to modify the legislation, increasing the percentage of biodiesel allowed by law and taking into consideration the purity (quality) and chemical composition (saturation) of the biofuel (taking as an example, the palm biodiesel by 20%).

Keywords: Biodiesel, Black Carbon, Genotoxicity, Vehicle emissions, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Carbonyl, New exposure chamber, palm oil biodiesel, soybean oil biodiesel, animal fat biodiesel.



Contenido

Resumen ejecutivo	2
Índice de tablas	8
Índice de Figuras.....	10
Capítulo 1:	18
Introducción	18
1. Introducción.....	19
1.1 Justificación	19
1.2. Hipótesis	22
1.3. Objetivos.....	22
1.4. Estructura de la tesis	23
Capítulo 2	24
Marco teórico	24
2. Marco teórico	25
2.1. Biocombustibles	25
2.2. Producción de biodiésel en Chile.....	27
2.3. Normativa de calidad de combustibles y biocombustibles líquidos en Chile	31
2.4. Estudio de emisiones vehiculares: ciclos de conducción.....	31
2.5. Combustión y Emisiones Vehiculares	34
2.6. Impacto de las emisiones diésel y biodiésel	53
2.7. Toxicidad de emisiones Diésel y Biodiésel.....	53
Capítulo 3	66
Metodología de análisis y validación de técnicas analíticas.....	66
3. Metodología de análisis	67
3.1. Vehículo de pruebas	68
3.2. Montaje experimental en freno dinamométrico.....	70
3.3. Preparación de mezclas de Biocombustibles	74
3.4. Toma de muestras	75
3.5. Biomonitorio.....	85
3.6. Validación analítica.....	90
3.7. Análisis para muestras de carbonilos en laboratorio	96
3.8. Análisis para muestras de hidrocarburos aromáticos policíclicos en laboratorio	103
3.9. Análisis estadístico de los datos de biomonitoreos	115
Capítulo 4	117



Resultados	117
4. Resultados.....	118
4.1. Resultados de emisiones reguladas.....	118
4.1.1. Análisis de Biocombustibles	119
4.1.2. Potencial Energético de los biocombustibles y sus mezclas.....	121
4.1.3. Consumo de biodiésels	122
4.1.4. Emisiones de CO ₂	127
4.1.5. Emisiones de monóxido de carbono	136
4.1.6. Emisiones de óxidos de Nitrógeno	143
4.1.7. Emisión de hidrocarburos totales. (THC)	151
4.1.8. Emisiones de material particulado en tiempo real y gravimétrico.....	157
4.2. Resultados: Emisiones no reguladas.....	172
4.2.1. Black Carbon	173
4.2.2. Emisiones de carbonilos	181
4.2.3. Especiación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase gaseosa	188
4.2.4. Especiación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase de sólida (partículas)	191
4.3. Resultados biomonitorio	194
Capítulo 5	203
Discusión	203
5. Discusiones	204
5.1. Emisiones de gases y partículas de norma	204
5.2. Emisiones no-normadas	209
5.3. Biomonitorio.....	229
6. Conclusiones	234
7. Producción científica.....	240
8. Referencias bibliográficas.	242
9. Anexos.....	254



Índice de tablas

Tabla 1: Comparación de propiedades entre diversos aceites vegetales y el petróleo diésel [15]	26
Tabla 2: distribución del contenido de ácidos grasos en diferentes fuentes vegetales [17].	27
Tabla 3: (A) Normativa emisiones EURO para combustibles fósiles. (B) Normativa Nacional para vehículos diésel	35
Tabla 4: Propiedades fisicoquímicas y toxicológicas de los 16 EPA-HAPs [113]	54
Tabla 5: Valores de evaluación de riesgo para la salud aprobados por la OEAHH/ARE. [115]	56
Tabla 6: Valores AEGL. [115]	57
Tabla 7: Especificaciones técnicas del vehículo	68
Tabla 8: Datos técnicos de banco de ensayo de potencia MAHA FPS 2700.....	71
Tabla 9: Velocidades de operación del constant volumen sampler, (CVS).	74
Tabla 10: Cifras de mérito del equipo TESTO 350-XL para la medición de gases de combustión.....	77
Tabla 11: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos prioritarios por la EPA.	82
Tabla 12: Compuestos oxigenados detectables por derivatización en análisis vehicular	83
Tabla 13: Curva de calibrado para la determinación de hidrocarburos totales por FID	92
Tabla 14: Condiciones de elusión en gradiente para carbonilos en HPLC.....	96
Tabla 15: Composición del mix de estándares de carbonilos AccuStandard ® M-1004-10X	96
Tabla 16: Curvas de calibrado para los 13 carbonilos analizados.	98
Tabla 17: Tiempos de retención cromatográficos.....	99
Tabla 18: Parámetros de las curvas de calibrado de los analitos.....	100
Tabla 19: verificación de los valores de repetibilidad para la determinación de carbonilos	101
Tabla 20: Verificación de la reproducibilidad para la determinación de carbonilos.....	101
Tabla 21: Verificación de la exactitud para la determinación de carbonilos	102
Tabla 22: Condiciones de operación del cromatógrafo de gases.....	103
Tabla 23: Programa de detección para el espectrómetro de masas para modo SIR/Full Scan.....	104
Tabla 24: Condiciones de extracción para filtros de partículas por extracción acelerada por solvente (ASE).	108
Tabla 25: Condiciones de extracción para filtros de partículas por extracción mecánica (Extract-PUF).	108
Tabla 26: Curva de calibrado de nivel bajo para los 16 EPA-HAPs	111
Tabla 27: Curva de calibrado de nivel alto para los 16 EPA-HAPs.....	111
Tabla 28: Reproducibilidad y Repetibilidad para el método de extracción de HAPs en PUF	112
Tabla 29: Exactitud (porcentaje de error) de la metodología para los 16 EPA-HAPs y 5 HAP deuterados en fase gaseosa y fase partícula (n=3).	113
Tabla 30: Rendimiento de la metodología para HAPs en el material de referencia certificado SMR (n=3) ...	114



Tabla 31: Código de colores	118
Tabla 32: Perfil de ésteres de ácidos grasos para los biodiésels analizados	119
Tabla 33: Propiedades medidas de los biodiésels analizados	120
Tabla 34: Propiedades físicas determinadas para los biodiésels en estudio.*	120
Tabla 35: Valores energéticos para cada mezcla de biodiésel por su origen.....	121
Tabla 36: Consumo de combustible para Biodiésel de grasa animal	122
Tabla 37: Consumo de combustible para Biodiésel de aceite de soya (por ciclo NEDC).....	123
Tabla 38: Consumo de combustible para Biodiésel de aceite de palma	124
Tabla 39: Consumo de combustible para Biodiésel de aceites frita	125
Tabla 40: Factores de emisión de CO ₂ para Biodiésel ensayados (n=3) y tablas ANOVA.....	134
Tabla 41: Factores de emisión de CO para Biodiésel ensayados (n=3) y tablas ANOVA	141
Tabla 42: Factores de emisión de NO _x para Biodiésel ensayados (n=3) y tablas ANOVA.....	149
Tabla 43: Factores de emisión de HCT para Biodiésel ensayados (n=3) y tablas ANOVA	155
Tabla 44: Factores de emisión para material ultrafino (PM ₁) y tablas ANOVA.....	167
Tabla 45: Resultados gravimétricos de los filtros de PM _{2.5}	169
Tabla 46: Resultados gravimétricos de los filtros de PTS	169
Tabla 48: Código de colores para los gráficos del capítulo 6	172
Tabla 47: Factores de emisión para Black Carbon. (BC) y tablas ANOVA.....	179
Tabla 49: Emisiones de carbonilos con diferentes mezclas de biodiésel de grasa animal.....	181
Tabla 50: Emisiones de carbonilos con diferentes mezclas de biodiésel de aceite de soya	183
Tabla 51: Emisiones de carbonilos con diferentes mezclas de biodiésel de aceite de palma.....	184
Tabla 52: Factores de emisión para los 16 EPA-HAPs en fase gaseosa.	188
Tabla 53: Factores de emisión para los 16 EPA-HAPs en fase partícula (mg/kWh).....	191
Tabla 54: Comparativa de emisiones entre el Túnel de Dilución y el equipo BioTox Monitor.	198
Tabla 55: <i>Resultados estadísticos de frecuencias de mutación somáticas en los pelos estaminales de Tradescantia Clon KU-20 para cada grupo control.....</i>	199
Tabla 56: Resultados estadísticos de frecuencias de micronúcleos en tétradas de Tradescantia pallida para cada grupo control	200
Tabla 57: Valores de reactividad específica y potencial formador de ozono.....	212
Tabla 58: Comparación de MDR según literatura.	221
Tabla 59: Factores MDR para HAPs en fase gaseosa (B0-B80).....	222
Tabla 60: Factores MDR para HAPs en fase gaseosa (B0-B80).....	223
Tabla 61: Parámetros de toxicidad para HAPs volátiles	224
Tabla 62: Parámetros de toxicidad para HAPs en partículas.....	224



Índice de Figuras

Figura 1: Esquema de la producción de Biocombustibles Líquidos. (*FCC: craqueo catalítico fluidizado).	28
Figura 3: Ciclo estilizado New European Driving Cycle. [27]	33
Figura 4: Ciclo dinamométrico US EPA (FTP-75). [27]	34
Figura 5: Ilustración esquemática de la formación de hollín a partir de la fase gaseosa en sistemas homogéneos o llamas premezcladas.	42
Figura 6: Mecanismos de formación del primer anillo aromático.	42
Figura 7: Formación del primer anillo aromático por la combinación de los radicales propargilo.	42
Figura 8: a) Mecanismo de crecimiento de los HAPs. b) Crecimiento de las partículas de hollín.	43
Figura 9: Estructura de los 13 carbonilos principales definidos por la California Environmental Protection Agency (CARB).....	47
Figura 10: Lista de los 16 HAPs prioritarios definidos por la EPA [82]	50
Figura 11: Formación de HAP a partir de etano mediante pirosíntesis [105].	50
Figura 12: Mecanismo de formación de un HAP [105].	51
Figura 13: Formación de HAP a partir de moléculas complejas mediante pirólisis [105].	52
Figura 14 : Mecanismos de formación de micronúcleos	62
Figura 15: (A) Tétradas de Tradescantia pallida var. purpurea sin micronúcleos. (B, C) Tétradas de Tradescantia pallida var. purpurea con Micronúcleos [134].	63
Figura 16: Clon de Tradescantia KU-20 e imagen de una mutación en un pelo estaminal (célula rosada) (Cortesía del Centro de Tecnologías Ambientales, CETAM, UTFSM)	65
Figura 17: Esquema de las estaciones experimentales para la generación y toma de muestras vehiculares.	67
Figura 18: Modificación del sistema DPF para el muestreo de material particulado vehicular.....	70
Figura 19: (A) Freno dinamométrico y ventilador de refrigeración. (B) Mitsubishi Katana montada sobre el freno dinamométrico.	72
Figura 20: (A) conexión flexible del tubo de escape. (B) cañería de acero inoxidable unida al túnel de dilución.	72
Figura 21: Esquema del túnel dilutor. La muestra ingresa por la parte inferior del túnel, mezclándose con el aire ambiente filtrado del exterior, generando la mezcla en el ducto principal. La muestra se recolecta en el cabezal del túnel.....	73
Figura 22: (A) Medición de la densidad de la mezcla de biocombustibles. (B) Sistema de alimentación externa de combustible.	74
Figura 23: (A) Bomba de desplazamiento positivo y sus sondas marcadas en rojo. (B) Manguera de conexión al CVS (azul) y sondas de PTS e hidrocarburos (verde).....	75
Figura 24: (A) Banco de analizadores Pierburg AMA 2000C. (B) Sistema de recolección de datos.	76



Figura 25: Posición del equipo de análisis de gases de combustión TESTO- 350 XL. La flecha roja indica la posición de la sonda de muestreo.	78
Figura 26: (A) Espectrómetro portátil de aerosoles GRIMM (modelo EDM 107). (B) Posición de muestreo del dispositivo GRIMM en el túnel de dilución. En la imagen se muestra el computador portátil para la recolección de datos.	79
Figura 27: (A) Cartridges de muestreo para material particulado total (PTS, Particulate Total Sampler) (B) Sistema de cartridges ChemComb ®	79
Figura 28: Microetalmetro (microAeth® Modelo AE51) dispuesto en el cabezal del túnel de dilución. La flecha roja indica la sonda por la cual se recolecta la-muestra.	80
Figura 29: (A) Filtro de espuma de poliuretano (PUF) para la recolección de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase gaseosa. (B) Filtro de Cuarzo para la recolección de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase particulada. (C) Filtro con material particulado impactado.	81
Figura 30: Reacción de derivatización de carbonilos. [144]	84
Figura 31: (A) Cartridge de carbonilos conectado al túnel de dilución. (B) Controlador de flujo másico. Este dispositivo permite controlar el flujo de muestra que pasa a través del cartridge.	84
Figura 32: Domo-Invernadero del CETAM. Vista externa e interna	85
Figura 33: Vista isométrica de equipo BioToxMonitor completo, en su configuración de traslado, con los módulos de tres y dos cámaras, más el módulo generador de aire cero y el módulo de bombas.	86
Figura 34: Representación esquemática del sistema experimental: el escape diésel entra en el túnel de dilución donde parte de la muestra se redirige al biomonitor dentro de la cámara de exposición. Los dispositivos de muestreo se conectan en paralelo de la siguiente manera: (A) Espectrofotómetro láser (B) Analizador de gases (C) Cartuchos DNPH (Carbonilos).	87
Figura 35: (A) Sistema de cámaras de exposición para biomonitores. (B) Biomonitores en periodo de recuperación post-exposición.	87
Figura 36: Esquema de la meiosis en Tradescantia. A partir de las 36 horas, los botones florales se encuentran en estado de tétradas, las cuales son adecuadas para la observación de micronúcleos al microscopio.	88
Figura 37: Diagrama metodológico del ensayo de micronúcleos.	89
Figura 38: (A) Posición de extracción del cartucho de carbonilos. (B) Elusión del cartucho con DNPH	97
Figura 39: Cromatograma obtenido a partir de la mezcla del estándar de 13 carbonilos (Carbonyl DNPH Derivatives M-1004-10X)	99
Figura 40: Rampa de temperatura del cromatógrafo de gases para la separación de HAPs	104
Figura 41: Cromatograma obtenido por GC-MS para los 16 EPA-HAPs y sus Estándares Internos (modo Full Scan)	106
Figura 42: Imágenes del sistema Extract-PUF (CETAM-USM) y el equipo Dionex™ 350, para el análisis de filtros PUF y filtros de cuarzo respectivamente.	107



Figura 43: Esquema del proceso de extracción y clean up para HAPs en fase gaseosa (PUF) y en fase partícula (Filtro de cuarzo)	108
Figura 44: Proceso de Clean-Up para muestras extraídas de filtros de cuarzo y PUF.....	109
Figura 45: Consumo de combustible para Biodiésel de Grasa Animal (por ciclo NEDC).....	122
Figura 46: <i>Consumo de combustible para Biodiésel de aceite de soya.</i>	124
Figura 47: Consumo de combustible para Biodiésel de aceite de palma (por ciclo NEDC).....	125
Figura 48: Consumo de combustible para Biodiésel de aceites fritura (por ciclo NEDC).	126
Figura 49: Comparación de consumo de combustible entre los diferentes biodiésel.....	127
Figura 50: <i>Emisiones Transientes de CO₂ de biodiésel de grasa animal</i>	128
Figura 51: Emisiones de CO ₂ por etapa de NEDC de biodiésel de grasa animal.....	129
Figura 52: <i>Emisiones Transientes de CO₂ de biodiésel de aceite de palma</i>	129
Figura 53: Emisiones de CO ₂ por etapa de NEDC de biodiésel de aceite de palma.	130
Figura 54: <i>Emisiones Transientes de CO₂ de biodiésel de aceite de soya</i>	131
Figura 55: Emisiones de CO ₂ por etapa de NEDC de biodiésel de aceite de soya.	131
Figura 56: <i>Emisiones Transientes de CO₂ de biodiésel de aceites reciclados</i>	132
Figura 57: Emisiones de CO ₂ por etapa de NEDC de biodiésel de aceites reciclados.	133
Figura 58: Factores de emisión de CO ₂ para todos los biodiésel	135
Figura 58: <i>Factores de emisión de CO₂ para todos los biodiésel</i>	135
Figura 59: <i>Emisiones Transientes de CO para biodiésel de aceite de palma</i>	136
Figura 60: Emisiones de CO por etapa de NEDC para biodiésel de aceite de palma..	137
Figura 61: <i>Emisiones Transientes de CO para biodiésel de aceite de grasa animal</i>	138
Figura 62: <i>Emisiones de CO por etapa de NEDC para biodiésel de grasa animal</i>	138
Figura 63: <i>Emisiones Transientes de CO para biodiésel de aceite de soya</i>	139
Figura 64: <i>Emisiones de CO por etapa de NEDC para biodiésel de aceite de soya</i>	139
Figura 65: <i>Emisiones Transientes de CO para biodiésel de aceite de soya</i>	140
Figura 66: <i>Emisiones de CO por etapa de NEDC para biodiésel de aceite de soya</i>	141
Figura 67: Factores de emisión de CO.	142
Figura 68: Emisiones Transientes de NO _x de biodiésel de grasa animal.....	143
Figura 69: Emisiones de NO _x por etapa de NEDC biodiésel de grasa animal.....	144
Figura 70: <i>Emisiones Transientes de NO_x de biodiésel de aceite de palma</i>	145
Figura 71: Emisiones de NO _x por etapa de NEDC biodiésel de aceite de palma..	145
Figura 72: <i>Emisiones Transientes de NO_x de biodiésel de aceite de soya</i>	146
Figura 73: Emisiones de NO _x por etapa de NEDC biodiésel de aceite de soya.	147
Figura 74: <i>Emisiones Transientes de NO_x de biodiésel de aceites reciclados</i>	148
Figura 75: Emisiones de NO _x por etapa de NEDC biodiésel de aceites reciclados.....	148



Figura 76: Factores de emisión de NOx.	150
Figura 77: Emisiones transientes de hidrocarburos totales para biodiésel de grasa animal	151
Figura 78: Emisiones de hidrocarburos totales por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de grasa animal....	151
Figura 79: Emisiones transientes de hidrocarburos totales para biodiésel de aceite de palma	152
Figura 80: Emisiones de hidrocarburos totales por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de aceite de palma.	153
Figura 81: Emisiones transientes de hidrocarburos totales para biodiésel de aceite de soya.....	154
Figura 82: Emisiones de hidrocarburos totales por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de aceite de soya. .	154
Figura 83: Factores de emisión de hidrocarburos totales.	156
Figura 84: Emisiones de partículas ultrafinas (PM ₁) para diésel durante ensayos de biodiésel de aceite de soya.	158
Figura 85: (A) Comparación de los filtros de PM _{2,5} de biodiésel de aceite de soya (CON DPF). (B) filtros de PM _{2,5} de biodiésel de aceite de palma (SIN DPF)	158
Figura 86: Distribución de partículas (Gauss) para biodiésel de aceite de palma	159
Figura 87: Distribución de partículas (Gauss) para biodiésel de aceite de soya	160
Figura 88: Distribución de partículas (Gauss) para biodiésel de grasa animal	160
Figura 89: Distribución de partículas (Gauss) para biodiésel de grasa animal	161
Figura 90: Emisiones transientes de PM ₁ para biodiésel de grasa animal.	162
Figura 91: Emisión de material ultrafino (PM ₁) por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de grasa animal.. .	162
Figura 92: Emisiones transientes de PM ₁ para biodiésel de aceite de palma.	163
Figura 93: Emisión de material ultrafino (PM ₁) por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de aceite de palma.	163
Figura 94: Emisiones transientes de PM ₁ para biodiésel de aceites de soya.....	164
Figura 95: Emisión de material ultrafino (PM ₁) por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de aceite de soya..	165
Figura 96: Emisiones transientes de PM ₁ para biodiésel de aceites reciclados.	166
Figura 97: Emisión de material ultrafino (PM ₁) por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de aceites reciclados..	166
Figura 98: Factores de emisión para material ultrafino (PM ₁).	168
Figura 99: Filtro de partículas (PM _{2,5}) de Biodiésel de aceite de soya	170
Figura 100: Factores de emisión gravimétrico de partículas para Biodiésel de aceite de palma..	171
Figura 101: Comparación de los resultados de black carbon para biodiésel de; grasa animal, aceite de palma y aceite de soya con el uso de DPF.	173
Figura 102: Emisiones transientes de BC para biodiésel de grasa animal.....	174
Figura 103: Emisiones por etapas de BC para biodiésel de grasa animal. E.....	174
Figura 104: Emisiones transientes de BC para biodiésel de aceite de palma	175



Figura 105: Emisiones de BC por etapas para biodiésel de aceite de palma..	176
Figura 106: <i>Emisiones transientes de BC para biodiésel de aceite de soya.</i>	176
Figura 107: Emisiones por etapas de BC para biodiésel de aceite de soya.	177
Figura 108: <i>Emisiones transientes de BC para biodiésel de aceites reciclados</i>	178
Figura 109: Emisiones por etapas de BC para biodiésel de aceites reciclados.	178
Figura 110: Factores de emisión de BC..	180
Figura 111: Emisiones de carbonilos producidas por biodiésel de grasa animal.	182
Figura 112: Emisiones de carbonilos producidas por biodiésel de aceite de soya.	183
Figura 113: Emisiones de carbonilos obtenidos con biodiésel de aceite de palma.	185
Figura 114: <i>Emisiones de carbonilos obtenidos con biodiésel de aceites reciclados..</i>	185
Figura 115: Factores de emisión máxicos de carbonilos para biodiésel de grasa animal, aceite de soya y aceite de palma (mg/kWh)	187
Figura 116: Emisiones de naftaleno en el túnel de dilución en fase gaseosa para todos los biocombustibles estudiados..	189
Figura 117: Emisiones de los 15 EPA-HAPs asociados a la fase gaseosa para biodiésel de aceite de palma.	189
Figura 118: <i>Emisiones de los 15 EPA-HAPs asociados a la fase gaseosa para biodiésel de grasa animal..</i>	190
Figura 119: <i>Emisiones de los 15 EPA-HAPs asociados a la fase gaseosa para biodiésel de aceite de soya. ..</i>	190
Figura 120: Emisiones de los 16 EPA-HAPs asociados al material particulado para biodiésel de aceite de palma.	192
Figura 121: Emisiones de los 16 EPA-HAPs asociados al material particulado para biodiésel de grasa animal.	193
Figura 122: Emisiones de los 16 EPA-HAPs asociados al material particulado para biodiésel de aceite de soya.	193
Figura 123: Esquema de la cámara de exposición BioToxMonitor	194
Figura 124: Imagen de la cámara de exposición BioToxMonitor: (A) Puerto de entrada a la cámara de exposición. (B) Unión Swagelok para la disposición de sondas de muestreo	195
Figura 125: determinación de la cantidad de formaldehído evaporado durante la generación del control positivo de mutagenicidad.	195
Figura 126: Acumulación de emisiones de gases (CO ₂) BioTox v/s Túnel	197
Figura 127: Acumulación de emisiones de PM ₁ BioTox v/s Túnel.....	197
Figura 128: Valores medios y error estándar correspondiente a la frecuencia de mutación en pelos estaminales del clon KU-20 de Tradescantia en los grupos experimentales de estudio..	200
Figura 129: <i>Valores medios y error estándar correspondiente a las frecuencias de micronúcleos en tétradas de Tradescantia pallida var. purpurea en los grupos experimentales de estudio.</i>	201
Figura 130: <i>Porcentajes de disminución de CO₂ experimentales.</i>	205



Figura 131: Porcentajes de disminución de CO experimentales y bibliográficas [46].	206
Figura 132: Porcentajes de disminución de NOx experimentales y bibliográficas [46].	207
Figura 133: Porcentajes de disminución de THC experimentales y bibliográficas [46].	208
Figura 134: Porcentajes de disminución de PM experimentales y bibliográficas [46].	209
Figura 135: Porcentajes de disminución de BC experimentales y bibliográficas [174].	210
Figura 136: Mecanismo de formación de carbonilos por combustión de biodiésel.	212
Figura 137: Reactividad específica de emisiones de carbonilos.	213
Figura 138: Reactividad específica de emisiones de carbonilos (OFP).	213
Figura 139: Valores experimentales de reactividad específica (SR) y Potencial formador de Ozono (OFP)...	214
Figura 141: Porcentajes de disminución para HAPs en fase partícula.	217
Figura 142: Emisiones por grupo de EPA-HAPs asociados al material particulado	218
Figura 143: Comparación de las emisiones de HAPs en partículas diésel en HDDV para pruebas en dinamómetro de chasis [191]	219
Figura 144: Distribución de HAPs en fase gaseosa y partículas para los distintos biodiésel y según su número de anillos aromáticos.	220
Figura 145: Distribución de la toxicidad de BaP equivalente de las emisiones de HAPs en gases y partículas [203]	224
Figura 146: Propuesta de mecanismo de formación de HAPs a partir de metil oleato (C 18:1)	226
Figura 147: Propuesta de mecanismo de formación de HAPs a partir de metil palmitato (C 18:0)	227
Figura 148: Análisis de conglomerados de datos químicos y toxicológicos.	231
Figura 149: Análisis de conglomerados de datos de especiación de HAPs y datos toxicológicos.	233



Nomenclatura

ADN.....	Ácido Desoxirribonucleico
ASE.....	Extracción Acelerada con Solventes (<i>Accelerated Solvent Extraction</i>)
BaA.....	Benz[<i>a</i>]antraceno
BaP.....	Benzo[<i>a</i>]pireno
<i>BaPeq</i>	Benzo[<i>a</i>]pireno equivalente
BbF	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno
BC	Black Carbon
BGP	Benzo[<i>ghi</i>]perileno
BkF.....	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno
BrC	Brown Carbon
CHR.....	Criseno
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CV.....	Coefficiente de variación
DPF.....	Filtro de Partículas Diésel (<i>Diésel Particle Filter</i>)
EGR.....	Recirculación de Gases de Escape (<i>Exhaust Gas Recirculation</i>)
EPA	Agencia de Protección Medioambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>)
FAME.....	Éster Metílico de Ácido Graso (<i>Fatty Acid Methyl Ester</i>)
FID.....	Detección por Ionización de Llama (<i>Flame Ionization Detection</i>)
FLD.....	Detección por Fluorescencia (<i>Fluorescence Detection</i>)
FLU	Fluoreno
FLT	Fluoranteno
HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
HACA	(H-abstraction-C ₂ H ₂ -adition)
HMW	Peso Molecular Alto (<i>High Molecular Weight</i>)
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
IARC.....	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
ICPF	Factor potencial de Cáncer por Inhalación (<i>Inhalatory Cancer Potential Factor</i>)
IUR.....	El valor de riesgo inhalatorio
KU-20:	Clon híbrido de la especie <i>Tradescantia</i> 4430 X (<i>uknonwn</i>). (<i>Kioto University</i>)
KEsum	Suma de Equivalencia Carcinogénica (<i>Carcinogenic Equivalence Sum</i>)
LMW	Peso Molecular Bajo (<i>Low Molecular Weight</i>)



LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
MDR.....	Proporciones moleculares de diagnóstico (<i>Molecular Diagnostic Ratio</i>)
MMW	Peso Molecular Medio (<i>Medium Molecular Weight</i>)
MS.....	Espectrometría de Masas (<i>Mass Spectrometry</i>)
NAP	Naftaleno
NDIR	Infrarrojo No Dispersivo (<i>Non-Dispersive Infrared</i>)
NEDC	Nuevo Ciclo de Conducción Europea (<i>New European Driving Cycle</i>)
NMOG.....	Gases orgánicos no-metánicos (<i>Non-methane organic gases</i>)
NOAEL.....	Nivel de Efecto Adverso No Observado (<i>No-Observed-Adverse-Effect Level</i>)
NOx	Óxidos de Nitrógeno
NO	Monóxido de Nitrógeno
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
OFP	Potencial de Formación de Ozono (<i>Ozone Forming Potential</i>)
PCI	Poder Calorífico Inferior
PM	Material Particulado (<i>Particulate Mass</i>)
PN	Número de Partículas (<i>Particle Number</i>)
PTS	Muestreador de partículas totales (<i>Particle Total Sampler</i>)
REL.....	Niveles de Referencia de Exposición (<i>Reference Exposure Level</i>)
SR	Reactividad Específica (<i>Specific Reactivity</i>)
TEF	Factor de Toxicidad Equivalente (<i>Toxic Equivalence Factor</i>)
THC	Hidrocarburos totales (<i>Total Hydrocarbons</i>)
Trad-SH:	Ensayo de pelos estaminales (<i>Tradescantia Staminal Hair Assay</i>)
Trad- MCN	Ensayo de micronúcleos (<i>Tradescantia Micronucleus Assay</i>)
UV	Ultravioleta
UE	Unión Europea
VOC	Compuesto Orgánico Volátil (<i>Volatile Organic Compound</i>)
VOF.....	Fracción Orgánica Volátil (<i>Volatile Organic Fraction</i>)

Capítulo 1:
Introducción



1. Introducción

1.1 Justificación

Desde el año 2005, el tema de la bioenergía, y especialmente el de los biocombustibles, se ha transformado en uno prioritario para los países de Latinoamérica, producto de la alta volatilidad en los precios del petróleo, el problema del cambio climático debido a las emisiones nocivas para el medioambiente de gases y agentes de efecto invernadero, así como la necesidad de los países en controlar la dependencia de su matriz energética [1].

En comparación con otras fuentes de energía, la bioenergía potencialmente ofrece muchas ventajas a los países en desarrollo si se maneja de manera adecuada. Sin embargo, la producción de biocombustibles también ha provocado una gran preocupación acerca de su viabilidad económica, social y ambiental, debido a sus posibles impactos negativos en la seguridad alimentaria por el reemplazo a la producción de alimentos básicos y sus efectos en el medio ambiente. El desarrollo económico y ambiental de Chile plantea desafíos importantes a nuestro sector energético, los que se traducen en complejas metas de seguridad, eficiencia, equidad y sustentabilidad. Chile tiene la ventaja de disponer de un amplio espectro de fuentes de energías renovables, las que son limpias, locales y se distribuyen a lo largo de todo el país. Varias de estas fuentes ya son competitivas y el resto también lo será en el corto y mediano plazo [1]

En el año 2006, en el marco del seminario “Agroenergía y Biocombustibles”, organizado por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) [1], se reconoció la necesidad de buscar alternativas energéticas que puedan complementar y diversificar la actual matriz disponible en el país. Dentro de este contexto, se concluyó que los biocombustibles son una opción real como fuente de energía, renovable, e inagotable y que permite el desarrollo económico, además, sin deteriorar el medio ambiente. Así, desde el año 2006, se han iniciado una serie de cambios a nivel país que apuntan hacia la búsqueda de aumentar la cuota de participación de las energías renovables, y en particular de los biocombustibles, las cuales se engloban en la Ley N° 20.257 [2]. Durante el mismo periodo, se implementó en el país la “Estrategia Nacional sobre Cambio Climático” [3] la que entrega los lineamientos básicos para abordar e implementar los compromisos establecidos en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, iniciando un proceso que hasta hoy día busca la producción de biocombustibles de manera sustentable [2]. A esto se suma la adscripción de Chile al Protocolo de Kioto que establece una serie de acuerdos que permitirán al país la posibilidad de tener acceso a los beneficios del Mecanismo de Desarrollo Limpio (MDL), así como al mercado de Bonos de Carbono. Como medida concreta, en mayo de 2008, fue publicado en el Diario Oficial, el Decreto Supremo DS N.º 11/2008 en el cual se regula la calidad del biodiésel y etanol utilizados en el sector transporte. El cuál además fija un porcentaje de mezclas de un 2 o 5% de: biodiésel en el diésel y etanol en la gasolina [4].



Capítulo 1. Introducción



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



Los biocombustibles son aquellos combustibles producidos a partir de la biomasa y que son considerados, por tanto, una energía renovable. Se pueden presentar tanto en forma sólida (residuos vegetales, fracción biodegradable de los residuos urbanos o industriales) como líquida (bioalcoholes, biodiésel) y gaseosa (biogás, hidrógeno). Tanto los combustibles fósiles como los biocombustibles tienen origen biológico. Durante el ciclo de vida del biodiésel, la planta de origen toma CO_2 del aire durante su crecimiento por medio de la fotosíntesis, con el cual posteriormente produce aceites para la producción del biodiésel. Sin embargo, el petróleo diésel corresponde a una fuente de carbono almacenada por fosilización de materia orgánica durante millones de años y cuya combustión introduce grandes volúmenes de CO_2 que no se encontraban disponibles actualmente en la atmósfera. Por lo tanto, la quema de biocombustibles no tiene impacto neto en la cantidad de dióxido de carbono que hay en la atmósfera, ya que su contenido de carbono se produce por fotosíntesis reciente [1].

Las fuentes contaminantes de carácter estratégico a nivel nacional corresponden a la combustión de leña, sector industrial y el parque automotriz. Las emisiones del sector transporte son uno de los principales focos de contaminación atmosférica en ciudades que poseen un gran parque vehicular. El total de vehículos en circulación durante el año 2014 en el país alcanzó las 4.468.769 unidades de los cuales el 23,2% corresponde a vehículos con motor diésel. En relación con el año 2013, el total nacional registra un aumento en la población de vehículos diésel de un 9,9%. Este aumento significó que el parque de vehículos dispuso de 93.688 unidades adicionales en un solo año. Es importante señalar que a pesar de que en este estudio no se consideran vehículos pesados diésel, estos ocupan un 6,5% del total nacional, aumentando la relevancia de estos estudios ambientales [5] [6]. Considerando los datos de crecimiento económico y la demanda energética en Chile, los indicadores sugieren la necesidad de modificar la actual composición de la matriz energética y su dependencia de las importaciones de combustibles. Las alternativas existentes, y viables actualmente, son el biodiésel y el etanol, en reemplazo o complemento del diésel y gasolina respectivamente [7], biogás para el gas natural [8] y los biocombustibles sólidos, leña, pellets y briquetas como sustitutos del carbón [9]. El origen de los biocombustibles líquidos se encuentra directamente relacionado con la calidad de su desempeño como combustible, ya que la composición de metil ésteres y su abundancia se relacionan con el potencial calorífico, densidad, viscosidad y consumo. Por lo tanto, es de vital importancia determinar como el origen, y con ello la composición, del biocombustible afectan directamente las emisiones de los gases de escape. [10]

La presente Tesis doctoral tiene como objetivo evaluar el impacto de las emisiones generadas por biocombustibles líquidos que puedan insertarse en el mercado nacional, respecto a su origen, calidad y proporción de mezcla con combustibles fósiles (diésel) en un vehículo representativo de la nueva flota EURO5 que está ingresando al país, evaluando las emisiones de gases normativos, concentración y distribución de material particulado, en conjunto con emisiones aún no normadas como los compuestos orgánicos volátiles (carbonilos), hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos oxigenados y el black carbon. Adicionalmente



Capítulo 1. Introducción



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



se plantea hacer uso del biomonitor vegetal *Tradescantia pallida* y el clon- KU-20 para la evaluación toxicológica de las emisiones del diésel nacional y mezclas de biodiésel de distinto origen.

Se espera observar variaciones de las emisiones normativas y no-normadas, dependiendo de la calidad y el origen del biocombustible en estudio, entregando información valiosa para los servicios ambientales, de salud y de transportes a nivel nacional. Debido a la importancia de los datos que puede entregar este estudio, la presente tesis se encuentra en el marco de del proyecto FONFEF D09i1070 “Análisis y generación de base de datos de potencial energético y emisiones contaminantes de biocombustibles de interés nacional”.



1.2. Hipótesis

La utilización de mezclas de biodiésel producidas a partir de grasa animal, aceite de soya, aceites reciclados y aceite de palma, aumentarán la concentración de las emisiones orgánicas volátiles y semivolátiles producidas por su combustión en un vehículo EURO V, representativo del parque automotriz nacional, provocando un impacto ambiental y toxicológico mayor que aquellas producidas por la combustión de petróleo diésel. Caracterizando las emisiones y utilizando para la evaluación toxicológica el modelo biomonitor vegetal *Tradescantia pallida* var. *purpurea* y *Tradescantia* KU-20.

1.3. Objetivos

Objetivo General

Determinar, evaluar y comparar la composición química de las emisiones vehiculares, utilizando biodiésel de grasa animal, aceite de soya, aceites reciclados y aceite de palma, en mezclas con diésel de petróleo, además de su impacto toxicológico ambiental de forma teórica y experimental a través de la utilización de factores de toxicidad y el uso de biomonitores vegetales, respectivamente.

Objetivos Específicos

- Caracterizar y cuantificar los gases de combustión (CO, CO₂, NO_x), hidrocarburos totales (THC), volátiles (Carbonilos), semivolátiles (Hidrocarburos aromáticos policíclicos) y el material particulado (MP₁₀, MP_{2.5}, MP₁) generados por la combustión de diésel y sus mezclas con biodiésel de distinto origen en un vehículo liviano.
- Validar el BioToxMonitor como un dispositivo para evaluar la toxicidad de emisiones producto de la combustión de diésel o biodiésel realizada en un vehículo liviano utilizando biomonitores vegetales
- Evaluar el impacto ambiental y toxicológico de las emisiones de diésel y sus mezclas con biodiésel de diverso origen generadas por la combustión vehicular, mediante el cálculo de factores de toxicidad equivalente, reactividad específica, potencial formador de ozono y la aplicación de ensayos de micronúcleos en el biomonitor *Tradescantia pallida* var. *purpurea* y de análisis de los pelos estaminales en *Tradescantia* clon KU-20.



1.4. Estructura de la tesis

El presente documento se encuentra dividido en nueve capítulos en los que se presentan, además de este capítulo introductorio, una revisión bibliográfica sobre emisiones vehiculares, la descripción de la metodología y validación analítica empleada durante los experimentos, los resultados y las discusiones de los datos obtenidos, para finalmente realizar las conclusiones derivadas de estos experimentos. Asimismo, se incluye la producción científica de la tesis, una recopilación de la bibliografía empleada, ordenada alfabéticamente, y una sección de apéndices con información adicional o secundaria. A continuación, se describen brevemente los apartados de este documento.

En el capítulo 2 se expone un extenso marco teórico que incluye desde lo que son los biodiésels, el efecto de la materia prima en su calidad y la de sus emisiones, la normativa vigente en el país, pasando por las emisiones vehiculares normadas, hasta la especiación de hidrocarburos; concretamente, de los carbonilos y de los aromáticos policíclicos. Dentro de esta revisión, se hace hincapié en el interés científico de su medición, así como de los riesgos a la salud que supone la emisión de estos, estudiando para ello las respuestas mutagénicas y clastogénicas de dos biomonitores vegetales.

En el capítulo 3 se describen técnicamente tanto las instalaciones experimentales, así como los equipos utilizados en la realización de esta tesis doctoral. Igualmente, se describen los combustibles empleados para cada experimento. Por su parte, en el capítulo 4, se presentan las distintas metodologías analíticas empleadas para el análisis de las emisiones de carbonilos e hidrocarburos aromáticos policíclicos en el laboratorio.

En cuanto a los resultados, estos se incluyen en el capítulo 5. En primer lugar, se exponen los datos obtenidos en tiempo real (consumo, gases, partículas y el black carbon) y el cálculo de los factores de emisión para cada uno de ellos. En el capítulo 6 se entregan los resultados correspondientes a carbonilos y especiación de los hidrocarburos aromáticos, en los cuales se calculan los factores de emisión y los resultados teóricos de toxicidad, factor de toxicidad equivalente para hidrocarburos aromáticos policíclicos y potencial formador de ozono para carbonilos. El capítulo 7 de resultados presentan los datos de mutagenicidad obtenidos con los biomonitores *Tradescantia*. Finalmente, los capítulos 8, 9 y 10 corresponden a las conclusiones de la tesis, bibliografía y anexos, respectivamente.



Capítulo 2

Marco teórico



2. Marco teórico

2.1. Biocombustibles

2.1.1. Definición

Biocombustible es el término con el cual se denomina a cualquier tipo de combustible que derive de la biomasa, nombre dado a cualquier materia orgánica de origen reciente que haya derivado de animales y vegetales como resultado de un proceso de conversión fotosintético; la energía de la biomasa deriva del material vegetal y animal, como la madera de los bosques, los residuos de procesos agrícolas y forestales, de la basura industrial, humana o animal [11]. A diferencia de los combustibles fósiles, que provienen de la materia orgánica acumulada por fosilización durante enormes períodos de tiempo, los biocombustibles corresponden a una fuente renovable de energía, los que se pueden presentar tanto en forma sólida (residuos vegetales, fracción biodegradable de los residuos urbanos o industriales) como líquida (bioalcoholes, biodiésel) y gaseosa (biogás, hidrógeno) [1]. Sin embargo, el término biocombustible por lo general se refiere a los combustibles líquidos o gaseosos para el sector de transporte, que son predominantemente producidos por la biomasa [12]. Una clasificación recientemente popularizada incluye los términos biocombustibles de 1ra, 2da y 3ra generación, pero no hay definición técnica estricta para tales designaciones. Para efectos de la presente tesis doctoral, se utilizarán las definiciones establecidas por la Organización de las Naciones Unidas para Agricultura y Alimentación (FAO) para biocombustibles líquidos [13].

Biocombustibles de 1ra generación: Son producidos de plantas generalmente alimentarias, como caña-de-azúcar, trigo, maíz, palma aceitera y soya las cuales son ricas en azúcar, almidón y aceites. Esos biocombustibles (etanol y biodiésel) ya son producidos y comercializados en cantidades significativas por diversos países, respondiendo actualmente por 1,5% del total de combustibles de transporte en el mundo. Su expansión, sin embargo, levanta algunas preocupaciones, principalmente en lo que se refiere al uso de la tierra destinada a la agricultura.

Biocombustibles de 2da generación: Son también llamados biocombustibles celulósicos, ya que se producen de materias-primas no alimentarias como residuos agroindustriales y gramíneas forrajeras de alta producción de biomasa. Su producción es significativamente más compleja en comparación a los de 1ra generación y todavía no se encuentran en comercialización. Estos se clasifican de acuerdo con el proceso utilizado en la conversión de la biomasa:

Bioquímicos: producidos por hidrólisis enzimática, fermentación.

Termoquímicos: producidos por pirolisis, gasificación y síntesis de Fischer-Tropsch.



Biocombustibles de 3ra generación son producidos a partir de la materia-prima modificada genéticamente de modo que facilita los procesos subsecuentes. Los agentes de conversión (microorganismos, algas) también son modificados genéticamente para que el proceso sea más eficiente.

Una alternativa más cercana, sugerida por Ganduglia (2008) sería la de los **Biocombustibles 1.5 generación**, que incluirían aquellos producidos por tecnologías convencionales, pero con materias primas alternativas a las utilizadas actualmente, menos sensibles a la competencia con la producción de alimentos. Entre estas se encontrarían diversas especies arbustivas o arbóreas perenes oleaginosas u otras con potencial de desarrollarse en zonas áridas o semi-áridas de tierras marginales, como jatropha, camelina y microalgas. [14]

2.1.2. Relación entre origen y calidad del biodiésel

Dependiendo de la materia prima con que se fabrique el biodiésel, las propiedades del combustible se verán afectadas, tales como la densidad, la viscosidad, entre otros parámetros (Tabla 1). Estas propiedades están directamente relacionadas a la eficiencia del combustible en el motor, y es la principal limitante de su implementación por parte de la industria automotriz [15].

Tabla 1: Comparación de propiedades entre diversos aceites vegetales y el petróleo diésel [15]

Parámetro	Diésel	BD de Raps	BD de Maravilla	BD de Linaza	BD de Soya	BD de Palma
Densidad (g cm^{-3})	0,830	0,882	0,860	0,883	0,885	0,880
Viscosidad (20°C) ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	~2,0	4,2	4,6	4,9	4,5	5,7
Poder Calorífico (MJ kg^{-1})	43,00	41,55	41,33	41,71	41,28	41,24
Número de Cetano	50	54	49	54	45	62
Flash Point (°C)	55	80	96	176	178	183

*BD=Biodiésel

A nivel internacional, los primeros estudios comparativos que evaluaban las emisiones de diésel versus biodiésel (y sus mezclas) estaban orientados a identificar emisiones de gases de efecto invernadero. De la misma manera, en los últimos años (2005) el foco de los estudios se ha ido centrando en la identificación y cuantificación de otros contaminantes más relacionados con la salud de la población. [16]



Al comparar las emisiones procedentes de la combustión de biodiésel o mezclas de biodiésel con diésel de petróleo, éstas varían dependiendo del origen del biocombustible y el vehículo. Esto se debe a que las grasas y aceites que posee cada fuente vegetal o animal tienen diferente composición de triglicéridos saturados, monosaturados o insaturados (Tabla 2).

Tabla 2: distribución del contenido de ácidos grasos en diferentes fuentes vegetales [17].

Tipo de Aceite	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0 C22:0	C20:1 C22:1
Soya				0,3	7-11	0-1	3-6	22-34	50-60	2-10	5-10	
Raps					2-5	0,2	1-2	10-15	10-20	5-10	0,9	50-60
Palma			1-6	32-47		1-6	40-52		2-11			
Coco	5-9	4-10	44-51	13-18	7-10		1-4	5-8		1-3		

Al transesterificar los aceites, la diferente proporción de ácidos grasos afectará directamente las propiedades del biocombustible líquido tales como calidad de ignición, viscosidad, lubricidad o estabilidad oxidativa. El número de cetano también se ve afectado y puede variar en un rango entre 48 a 65 entre diferentes fuentes de biodiésel. De la misma manera, la cantidad de oxígeno que contiene el biodiésel puede variar entre 10 a un 12 % dependiendo de la fuente, lo que influye en la cantidad de material particulado emitido durante la combustión [18].

2.2. Producción de biodiésel en Chile

Considerando los datos de crecimiento económico y la demanda energética en Chile, los indicadores sugieren la necesidad de modificar la actual composición de la matriz energética y su dependencia de las importaciones. Las alternativas existentes, y viables actualmente, son el biodiésel y el etanol, en reemplazo o complemento del diésel y gasolina respectivamente [7] [19]. Entre las especies oleaginosas destinadas a la producción de aceite para biodiésel, los cultivos de canola (*Brassica napus*), y girasol (*Helianthus annuus*) son los que se adaptarían de mejor manera a las condiciones climáticas y edáficas de Chile, con una producción de 44.752 qqm (quintales métricos) y 2.014.802 qqm respectivamente durante los periodos 2014-2015 [20]. Además, estudios del departamento de Industrias de la Universidad Técnica Federico Santa María señalan que existen en el país sobre 300.000 hectáreas con potencial para poder producir aceite desde estos cultivos, lo que permitiría suplir la demanda de biodiésel de un 5%, en el rubro del transporte, proyectado al año 2014. Además, ambas especies se encuentran entre los principales cultivos que se producen en Chile [21].

Como se mencionó anteriormente, existen múltiples fuentes de materias primas para la producción de biodiésel, y es debido a esto que existen procesos de producción diferentes como la pirólisis, conversión enzimática, entre otros (Figura 1). Sin embargo, ha habido un considerable interés en el uso particular de aceites vegetales y animales para la producción de biodiésel.

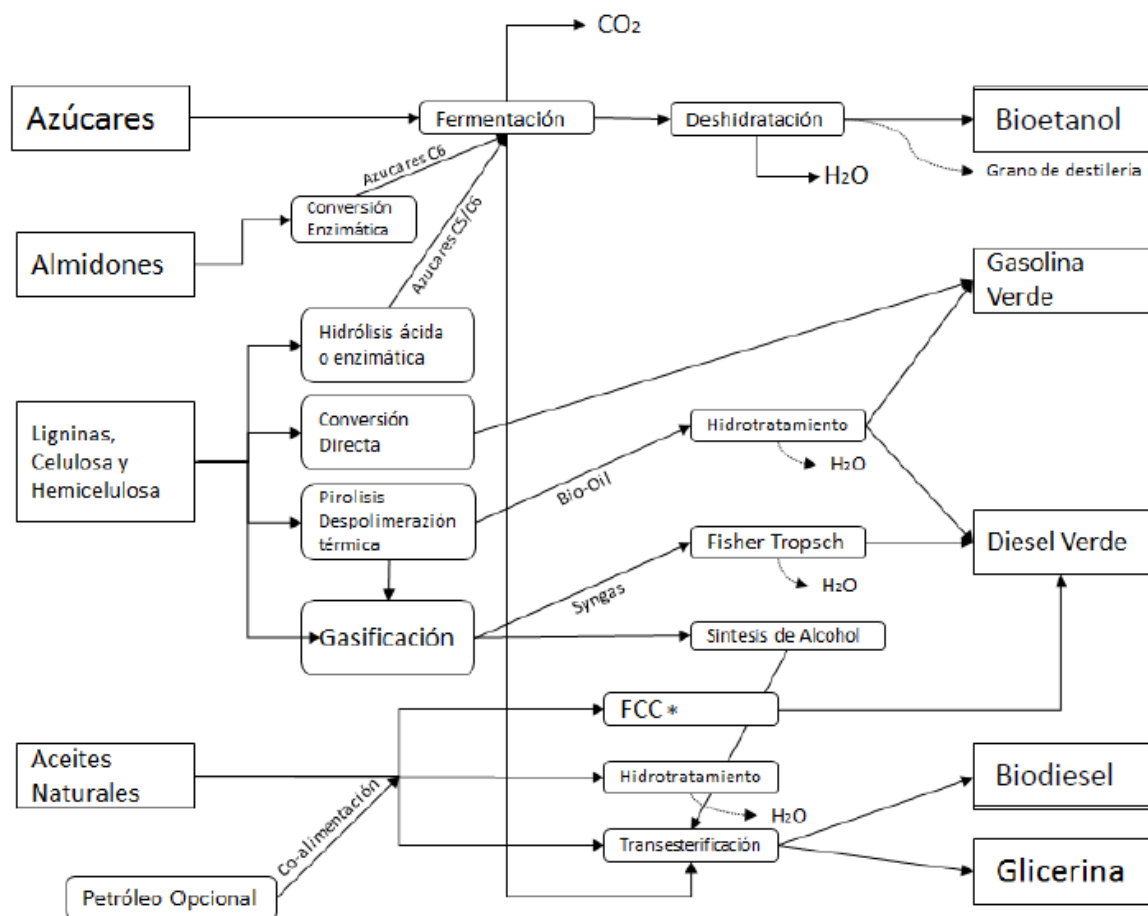


Figura 1: Esquema de la producción de Biocombustibles Líquidos. (*FCC: craqueo catalítico fluidizado).

El biodiésel es uno de los biocombustibles de mayor importancia, empleándose como sustituto del diésel. El biodiésel es un combustible alternativo al diésel convencional, presenta características que lo convierten en una opción real para ser usado en su reemplazo o de manera complementaria. Es renovable, su origen es materia orgánica, es biodegradable, por lo que no es tóxico en medio acuático y terrestre. Además, posee bajas emisiones de contaminantes -sobre todo derivadas del azufre siendo beneficioso para el medio ambiente [15].

Como biodiésel se reconocen a los ésteres alquílicos obtenidos por medio del proceso de transesterificación o alcoholisis (Figura 2), este proceso se lleva a cabo para disminuir la viscosidad de los

aceites vegetales o grasas animales que son los principales insumos para la producción de biodiésel, ya que sus formas naturales poseen una mayor densidad que el diésel convencional y cuyos respectivos biodiésels son más densos que el diésel de petróleo. (Tabla 1) (FAO, 2011)

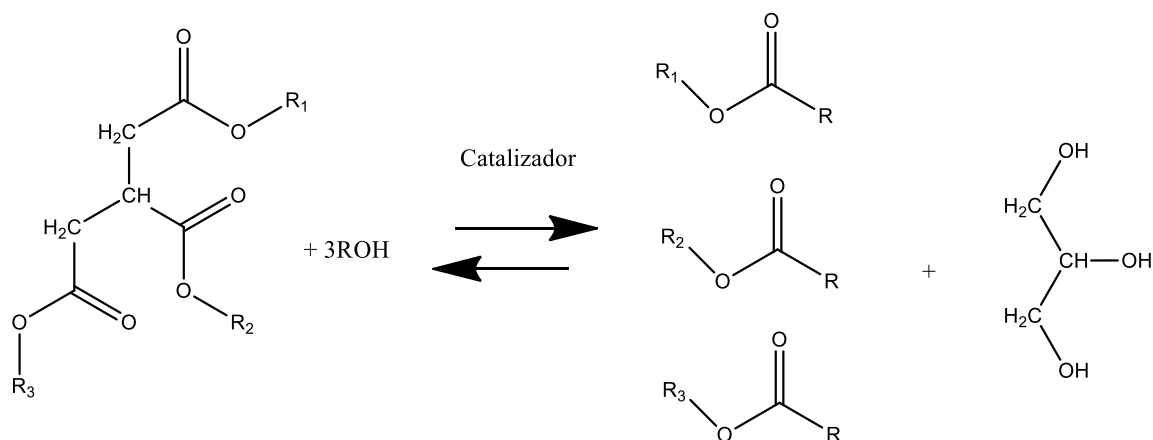


Figura 2: Reacción global de la Transesterificación de triglicéridos. [1]

Los aceites de origen vegetal son la fuente de materia prima más importante para la producción de biodiésel a nivel mundial [12] [22]. El biodiésel puede sintetizarse desde aceites de más de 350 especies oleaginosas, pero los cultivos más comunes son la palma aceitera (*Elaeis guineensis*), soya (*Glycine max*), higuera (*Ricinus communis*), jatropha (*Jatropha curcas*), entre otras [12] [22]. A la fecha a nivel mundial la principal fuente de biodiésel corresponde a biodiésel de aceite palma (31%), seguido por biodiésel de aceite de soya (27%), biodiésel de raps (20%), biodiésel de aceites de cocina reciclados (20%) y biodiésel de grasa animal (7%). [23]

Los países de la Unión Europea son los principales productores a nivel mundial con 12.610 toneladas, siendo Alemania quien concentra la mayor producción en el bloque europeo con 3.1 millones de toneladas [23]. Otros países relevantes en la producción de biodiésel son; E.E.U.U., Argentina, Brasil e Indonesia. [23]

La producción y consumo de biocombustibles sigue siendo un tema relevante en el mundo. Muchos países han desarrollado políticas de financiación a los biocombustibles, no solo para proteger el clima y los recursos naturales, sino también para reducir la presión en el mercado y, en consecuencia, estabilizar los precios para los agricultores. De acuerdo con el acuerdo de protección del clima de París, se espera que se sigan utilizando biocombustibles en planes de acción para descarbonizar el sector transporte, los cuales están obligados a proporcionar en 2020. [23]

La producción de biodiésel no es un tema generalizado en Chile. Desde el 2011 existen ocho plantas productoras de biodiésels existentes en Chile. Planta FAME de Pullman Bus es una de las más importantes, la cual recicla principalmente aceite usado de restaurantes y cadenas de comida rápida. La empresa INGRA



Capítulo 2. Marco teórico



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



Ltda., también se dedicaba a la producción de biodiésel a partir de aceites reciclados, pero cesó sus funciones en 2014. Otros proyectos de producción de biodiésel son: Biodiésel Chile S.A., Biodiésel Austral S.A. y Biodiésel Sur S.A. (las tres plantas pertenecen al mismo grupo empresarial), Planta Matadero en Concepción, Bioengine en Puente Alto, Preseco S.A. en Las Condes y la planta artesanal de la Dirección de Gestión Ambiental (DIGA) de la Municipalidad de La Pintana. [1]

Actualmente existen universidades nacionales que están evaluando la calidad de diferentes semillas para su aplicación. La Universidad de La Frontera, Molino Gorbea y Copec, desde el año 2009, tienen en operación una planta piloto experimental, que emplea semillas de raps como materia prima para la producción de biodiésel. Existen otras instituciones que han desarrollado proyectos de investigación para la producción de biodiésel de segunda generación a partir de otras semillas, estas son: la Universidad de Chile y Universidad de Tarapacá con *jatropha* (*Jatropha curcas*), la Universidad de Concepción con camelina (*Camelina sativa*) y mostaza (*Sinapis alba*) y la Pontificia Universidad Católica de Chile con guindilla (*Guindilla trinervis*). Todos estos proyectos son de investigación, no siendo aún posible la producción intensiva de estas especies [1]. El consorcio Biocomsa S.A con apoyo de CORFO, se encuentra desarrollando proyectos productivos de biodiésel a partir de cultivos lignocelulósicos, desechos forestales y desechos agrícolas como materia prima para la producción de biodiésel de segunda generación. Innova Chile de CORFO también está financiando otros dos proyectos que buscan la producción de biodiésel de tercera generación, proveniente desde el aceite de microalgas. Los consorcios favorecidos fueron Desert Bioenergy S.A. y Algafuels S.A. [1].

A 2018 no se han realizado modificaciones a la normativa de biocombustibles a nivel nacional o proyectos de gran envergadura. Sin embargo, esto no significa que no exista un potencial nacional en materia de tecnologías de segunda generación aplicadas a la síntesis de los biocombustibles los cuales parecen ser promisorios como una solución parcial de la dependencia de Chile en combustibles líquidos extranjeros. Estas técnicas deberían considerar el uso de residuos derivados de la gestión forestal operaciones y desechos agrícolas como materias primas. Estos recursos aún están infrautilizados y, en muchos casos, algunos materiales tales como pajas de maíz y trigo solo se queman en el campo liberando nuevas emisiones de gases de efecto invernadero. Adicionalmente, Chile tiene características extraordinarias tales como: ventajas competitivas para obtener madera residual de algunas especies exóticas como el pino radiata y eucalipto; una gran extensión de bosques nativos aún no administrada; y rendimientos récord mundiales para algunos cereales como el maíz [24].



2.3. Normativa de calidad de combustibles y biocombustibles líquidos en Chile

Actualmente Chile se encuentra en un proceso de adaptación y perfeccionamiento de su matriz energética para dar cumplimiento a los acuerdos y tratados internacionales como la norma Euro 5 la ya es aplicable para vehículos diésel y gasolina automotriz, mientras que los buses del Transantiago ya operan con norma Euro 6. En los países de la Unión Europea, E.E.U.U., Japón, Turquía y Canadá, ya se encuentra en vigencia la norma EURO 6 o equivalentes. [25]

Desde el año 2015 se puso en marcha la nueva reforma tributaria que modifica una serie de impuestos verdes que sustituyen el gravamen a los vehículos livianos diésel por otro impuesto correctivo que contempla dos factores críticos a gravar: el nivel de emisión de contaminantes locales (Óxidos de Nitrógeno, NOx) y el nivel de rendimiento de los vehículos. La propuesta considera grabar tanto el consumo de combustible en base al rendimiento urbano, así como las emisiones de gases nocivos de los vehículos livianos nuevos a gasolina o diésel, cumpliendo con las mejores prácticas internacionales. Junto con lo anterior, se considera un factor de proporcionalidad, para efectos de que vehículos de mayor valor tengan efectivamente un desincentivo en la medida que contaminen. Se excluyen de este gravamen vehículos destinados a fines productivos, tales como, furgones, taxis y camionetas de contribuyentes de IVA. Este impuesto entró en vigor a partir del año 2017 [26].

En materia de biocombustibles la normativa chilena para el biodiésel fue publicada el 9 de mayo de 2008 en el Diario Oficial de la República de Chile [2] [4]. Esta normativa en su artículo 4° y 7° aprueba definiciones y especificaciones de calidad para la producción, importación, transporte, almacenamiento, distribución y comercialización de bioetanol y biodiésel. Dentro de las disposiciones finales de esta norma, el Artículo 12 establece que el biodiésel sólo podrá mezclarse con petróleo diésel en un 2% o en un 5% del volumen resultante de la mezcla Chile [2] [4]. El Artículo 13 del Decreto Supremo N° 11/08 establece que el producto mezclado debe cumplir con la calidad exigida en las respectivas especificaciones de los combustibles fósiles que han sido objeto de la mezcla [4].

2.4. Estudio de emisiones vehiculares: ciclos de conducción

El uso de combustibles fósiles produce una gran cantidad de contaminantes atmosféricos que son emitidos por los vehículos en movimiento como resultado de la combustión y otros procesos. Las emisiones de escape de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx) y partículas (PM) actualmente se encuentran regulados. Sin embargo, un gran número de otros contaminantes que no están regulados también se emiten, siendo caracterizados con menos detalles. Estos son Black Carbon (BC), los compuestos orgánicos



Capítulo 2. Marco teórico



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



volátiles (COV) y compuestos orgánicos semivolátiles (SCOVs), principalmente hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y compuestos carbonílicos.

En países desarrollados, así como en nuestro país, las pruebas de emisión de homologación y controles anuales de emisiones (revisión técnica) son requeridas por ley para todos los modelos de vehículos nuevos ligeros, y para los motores utilizados en vehículos pesados. Las emisiones de escape de vehículos son inherentemente variables, por lo tanto, la mejor manera de asegurarse de que una prueba de emisiones sea reproducible es llevarla a cabo en un laboratorio con condiciones estandarizadas. Los vehículos ligeros se prueban usando un dinamómetro de chasis, mientras que, para motores de trabajo pesado, estos se operan en un banco de pruebas. Sin embargo, para trabajos de investigación y desarrollo las mediciones de los factores de emisión se realizan por lo general en dinamómetros de chasis.

En las pruebas realizadas en un dinamómetro de chasis, las ruedas motrices del vehículo están colocadas de modo que se encuentren en contacto con los rodillos. Los rodillos se pueden ajustar para simular las pérdidas por fricción y la resistencia aerodinámica. La toma de muestras de las emisiones de escape se lleva a cabo a continuación, como el vehículo avanza a través de un ciclo de conducción predefinido que está diseñado para representar un tipo particular de operación en el mundo real. Por tanto, un ciclo de conducción es un esquema fijo de operación del vehículo que permite llevar a cabo una prueba de emisiones en condiciones reproducibles. Los ciclos de conducción por lo general se definen en términos de velocidad del vehículo y la selección de marchas como una función del tiempo. Un conductor entrenado se emplea para seguir el ciclo de conducción en el dinamómetro de chasis, mientras que un asistente conductor se asegura que el ciclo es completado lo más cerca como sea posible (por ejemplo, dentro de tolerancias establecidas) en el ciclo definido [27].

Los niveles de emisión dependen de muchos parámetros, incluyendo los factores relacionados con vehículos como el modelo, tamaño, tipo de combustible, el nivel de la tecnología y el kilometraje, y los factores operacionales tales como la velocidad, la aceleración, la selección de marchas y pendiente de la carretera. No es sorprendente, por lo tanto, que diferentes ciclos de conducción hayan sido desarrollados para diferentes tipos de vehículo, tales como autos, furgones, camiones, autobuses y motocicletas [27]. Dependiendo del carácter de la velocidad y carga del motor, los ciclos se pueden dividir en ciclos de "estado estacionario" y ciclos "transitorios". Un ciclo de estado estacionario es una secuencia de conducción a velocidad y carga constante del motor. Estos ciclos son usados principalmente para pruebas en motores diésel de trabajo pesado. Mientras que un ciclo transitorio corresponde a una secuencia con variaciones en la marcha y carga del vehículo, el cual se aplica a vehículos livianos y medianos.

Dos ejemplos de ciclo de conducción transitoria se muestran en las Figuras 3 y 4. La Figura 3 representa el "New European Driving Cycle" (NEDC), que se utiliza para la homologación de modelos de vehículos ligeros en la Unión Europea. Este es un ciclo muy estilizado, con períodos de constante aceleración, deceleración y velocidad, lo cual permite una mayor reproducibilidad al momento de hacer los ensayos. [27] El ciclo NEDC comprende una distancia de 11.017 km, tiene una duración de 1180 segundos con una velocidad promedio de 33.6 km/h. [27]

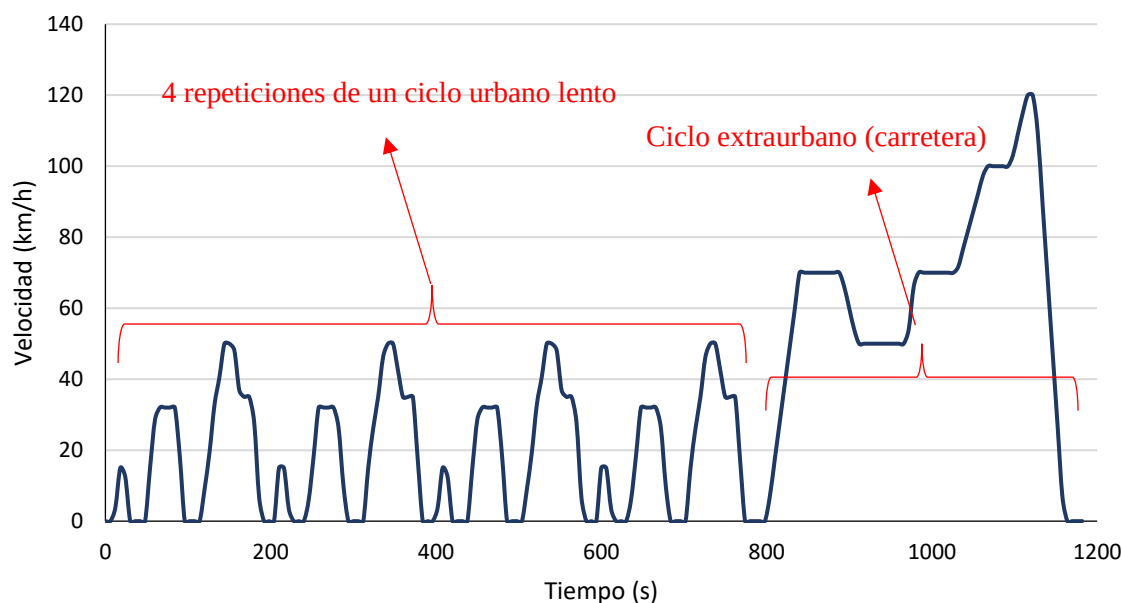


Figura 3: Ciclo estilizado New European Driving Cycle. [27]

En la figura 4 se presenta el ciclo FTP-75 (Procedimiento de prueba federal) que se ha utilizado para la certificación de emisiones y pruebas de economía de combustible de vehículos ligeros en los Estados Unidos. El FTP-75 es un programa de fase transitoria de arranque en frío (temperatura ambiente 20-30 ° C), una fase estabilizada y una fase transitoria de arranque en caliente. Este ciclo es usado en otros países bajo el nombre de ADR 37 (Australia) y en Brasil como el estándar de prueba NBR6601 [27].

En Chile el proceso de certificación de emisiones, u homologación, es realizado por el centro de control y certificación Vehicular (3CV), del ministerio de transportes. La homologación, consiste en la constatación del nivel de emisiones de gases de escape y por evaporación de hidrocarburos a los vehículos motorizados livianos, medianos y pesados a los cuales se refieren los decretos supremos números: 211-91, 82-93; 54 y 55-94, cumpliendo los niveles de la norma vigente al menos durante 80.000 km de uso, en condiciones normales de mantención [28].

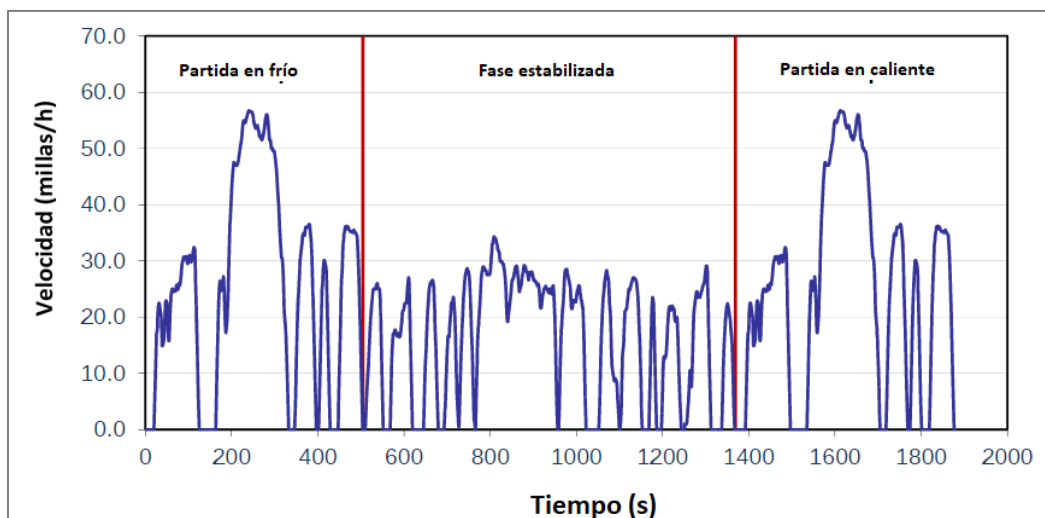


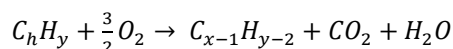
Figura 4: Ciclo dinámico US EPA (FTP-75). [27]

2.5. Combustión y Emisiones Vehiculares

Desde el punto de vista químico la combustión es una reacción de oxidación de compuestos orgánicos. Esta reacción de oxidación de hidrocarburos es acompañada por la emisión de una gran cantidad de calor, por lo cual se considera una reacción exotérmica [29]

La combustión de combustibles líquidos es un proceso más complicado que la combustión de gases, ya que para asegurar la oxidación (combustión) es necesario evaporar el líquido, ya que es el vapor del combustible lo que se quema. La evaporación es promovida por la pulverización de líquido, sin embargo, es muy difícil obtener una mezcla homogénea de vapor de líquido y aire, por lo tanto, la combustión de combustibles líquidos tiene raramente un carácter cinético, por lo general se trata de una combustión de difusión. Los líquidos orgánicos (como el diésel) en general tienen una estructura química más compleja que los gases, y por lo tanto se trata más a menudo de la formación de productos de combustión incompleta, siendo algunos de ellos otros compuestos orgánicos como se presenta en la siguiente ecuación. [30].

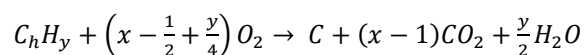
Ecuación 1



Cada proceso de combustión se lleva a cabo con un exceso de oxígeno en relación con su estequiometría lo que resulta en la reacción de oxidación de los componentes individuales del combustible. La medida de este exceso de aire se llama “coeficiente de exceso de aire” (λ) definida como una razón entre la cantidad de aire suministrado al proceso de combustión y la cantidad teórica de aire requerida. Si el coeficiente λ en el proceso de combustión es igual a 1 entonces se está aplicando exactamente la misma cantidad de aire que es requerida por la estequiometría de la reacción de oxidación. Si el coeficiente λ es

menor a 1, el proceso de combustión es incompleto y puede dar lugar a la formación de productos sólidos (hollín). [29].

Ecuación 2



Las emisiones producidas por fuentes emisoras contaminantes, dentro de ellas las emisiones vehiculares, se pueden clasificar en dos grupos; Las emisiones de norma o reguladas, es decir, aquellas que son consideradas prioritarias por normativas nacionales e internacionales (tales como la normativa EURO), y aquellas no-reguladas, las cuales no se consideran debido por complejidad de medición o a su variabilidad [31].

Tabla 3: (A) Normativa emisiones EURO para combustibles fósiles. (B) Normativa Nacional para vehículos diésel

A)	CO (g Km ⁻¹)		HC (g Km ⁻¹)		NOx (g Km ⁻¹)		HC + NOx (g Km ⁻¹)		Partículas (g Km ⁻¹)
Combustible	Gasolina	Diésel	Gasolina	Diésel	Gasolina	Diésel	Gasolina	Diésel	Diésel
Euro3	2,3	0,64	0,2	-	0,15	0,5	0,5	0,56	0,05
Euro4	1	0,5	0,1	-	0,08	0,25	-	0,3	0,025
Euro5	1	0,5	0,1	-	0,06	0,18	-	0,23	0,005
Euro6	1	0,5	0,1	-	0,06	0,08	-	0,17	0,005

B)	Peso bruto vehicular (kg) GVWR**	Peso neto de marcha*(kg)	Emisiones de escape g km ⁻¹			
			CO	NOx	HCT+NOx	MP
Vehículos livianos de pasajeros	<2700	Todas	0,5	0,18	0,23	0,005
Vehículos comerciales livianos clase 1	<2700	<=1305	0,5	0,18	0,23	0,005
Vehículos comerciales livianos clase 2	<2700	>1305 y <=1760	0,63	0,235	0,295	0,005
Vehículos comerciales livianos clase 3	<2700	>1760	0,74	0,28	0,35	0,005

*Peso en vacío + 100 kg. **Gross vehicle rating. Fuente: Normas sobre emisiones de vehículos motorizados livianos. Dto 211/2012

Se entiende como vehículos comerciales livianos clase 1 aquellos con un peso neto de marcha menor o igual a 1305 kg. Los vehículos comerciales livianos clase 2 y 3, son los vehículos comerciales livianos con un peso neto de entre 1305 -1760 kg y mayores a 1760kg, respectivamente. Se entiende por peso neto de marcha



la definición de masa de referencia utilizada por la directiva 70/220 CEE, modificada por la directiva 98/69 CE, ambas de la Comunidad Económica Europea. [32]

2.5.1. Emisiones Reguladas

Los principales gases de escape diésel se componen principalmente de CO_2 , H_2O y la fracción no utilizada de aire de carga del motor. Las concentraciones de los gases dependen de la carga del motor, con un aumento del contenido de CO_2 y H_2O , mientras que la de O_2 disminuye a medida que aumenta la carga del motor. Ninguna de estas emisiones son principales contaminantes del diésel (con la excepción de CO_2 por sus propiedades como gas de efecto invernadero) o tienen efectos adversos para la salud o el medio ambiente. [33].

Sin embargo, algunas emisiones del petróleo diésel sí son contaminantes, y sí pueden tener efectos adversos para la salud y / o el medio ambiente. La mayoría de estos contaminantes se originan por diversos procesos no ideales durante la combustión, tales como; la combustión incompleta de combustible, las reacciones entre componentes de la mezcla a alta temperatura y presión, la combustión en el motor de aceites, así como la combustión de componentes no hidrocarbonados del combustible, tales como compuestos de azufre y los aditivos de combustible. Entre los contaminantes comunes se incluyen hidrocarburos Totales (THC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) y partículas (PM), los cuales son considerados en las diferentes normativas nacionales e internacionales, estableciéndose niveles máximos de emisión [33]. A estos contaminantes se les suman otros productos de la combustión del diésel, los cuales no son considerados en las normativas y que pueden ser tan o más dañinos para el medioambiente y la salud, estos son descritos de forma más detallada en la sección 2.5.2.

2.5.1.1. Hidrocarburos Totales (THC)

Las emisiones de hidrocarburos corresponden a la fracción de las cadenas de hidrocarburos del petróleo que fue combustionada de forma ineficiente o no combustionados, generando subproductos de reacción que resultan de interés ambiental y toxicológico. Las emisiones de THC se miden usando un detector de ionización de llama (FID) calibrado con propano. El FID responde a todos los hidrocarburos de forma idéntica, ya que responde a propano en la determinación de la concentración de átomos de carbono en una muestra de gas. La mayoría de los hidrocarburos responden casi idénticamente como propano asegurando una respuesta lineal entre el detector y la concentración de THC. Se exceptúan los hidrocarburos oxigenados tales como alcoholes y carbonilos, los que se encuentran comúnmente en el escape del motor y deben ser cuantificados con otros métodos, los cuales se describen en la sección 2.5.2 [34].



Respecto del impacto ambiental, se reconoce que algunos hidrocarburos son menos relevantes en la formación de ozono que otros hidrocarburos. Según la EPA tiene excluidos oficialmente de la definición de hidrocarburos regulados aquellos compuestos llamados compuestos orgánicos volátiles (VOC). Estos compuestos serán tratados de manera especial debido a su importancia de carácter toxicológico (falta cita). La normativa nacional actual [32] para THC en vehículos livianos (<2700 kg) establece un límite de 0.047 y 0.056 g /km de THC para vehículos clase I (gasolina) y II (diésel) respectivamente. En otros países se aplican las siguientes normas; Argentina (EURO 5a), Perú (EURO 3), Brasil (0.3 g/Km THC), Japón (0.63 g/Km), China (EURO 5), USA (79 a 92 mg/mi +NOx) [31].

2.5.1.2. Comparación entre las emisiones de THC para diésel y biodiésel

La mayoría de los autores reportan una disminución aguda de las emisiones de THC con el uso de biodiésel [35] [36] [37] [38]. Una revisión realizada por la EPA ha encontrado reducciones de hasta un 70% con el uso de biodiésel respecto al diésel convencional [39]. Reducciones de THC similares a las halladas por la EPA fueron reportadas por Nwafor et al. [40] en un motor de inyección directa, experimental, de un cilindro con diésel y diferentes mezclas de biodiésel de raps, con disminuciones cercanas al 60%. Last et al [41] realizó ensayos con biodiésel de soya encontrando reducciones de un 75% de THC respecto de diésel. Dentro de este mismo informe se indica que el uso de bajas cantidades de biodiésel resultó sumamente efectivo en la disminución de las emisiones de THC las reducciones con 10%, 20% y 100% de biodiésel fueron 28%, 32% y 75%, respectivamente. Adicionalmente, la EPA [39] y Krahel et al. [42] estudiaron el efecto de la calidad del diésel. La EPA [39] halló grandes reducciones de THC usando biodiésel puro, pero tal las reducciones variaron del 70% al comparar con combustible diésel convencional al 50% cuando se compara con un diésel de alto contenido de cetano y baja densidad. Krahel et al, por otra parte, informaron reducciones de 30-40% si se compara el biodiésel de aceites de raps, soya y palma con aceites convencionales diésel, y 20% cuando el combustible de referencia era alto en cetano, bajo contenido aromático y ULS uno [42].

2.5.1.3. Óxidos de nitrógeno (NOx)

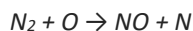
Los óxidos de nitrógeno, como se definen en los reglamentos de emisión y protocolos reguladores de medición, incluyen dos gases: el óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂). Sin embargo, desde el punto de vista químico, hay varios otros óxidos de nitrógeno tales como el óxido nitroso (N₂O), el cual es una emisión no regulada en los motores de combustión interna. Las concentraciones de NOx en las emisiones de diésel varían entre 50 y 1.000 ppm.



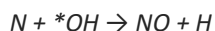
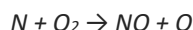
En una combustión, el óxido nítrico (NO) se genera a partir del nitrógeno y el oxígeno en condiciones de alta temperatura y presión. La ecuación 3 representa la reacción global de la formación de NO en el cilindro del motor, donde la temperatura y la presión son elevadas.



Sin embargo, los procesos de formación de NOx son mucho más complejos y se obedecen al mecanismo extendido de Zeldovich (ecuación 4) [43].



Ecuación 4

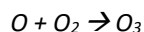
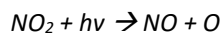


La velocidad de formación de NOx en procesos de combustión es principalmente una función de la temperatura y el tiempo de residencia del nitrógeno a esa temperatura. A altas temperaturas, normalmente por encima de 1600 ° C, el nitrógeno molecular (N₂) y oxígeno (O₂) en el aire de combustión se disocian en sus estados atómicos y participan en una serie de reacciones, siendo las tres reversibles (Beychok, 1973). Zeldovich fue el primero en sugerir la importancia de las dos primeras reacciones. La última reacción del nitrógeno atómico con el radical hidroxilo (*OH), se añadió por Lavoie, Heywood y Keck y hace una contribución significativa a la formación de NOx térmico. [43] En general, en los motores más antiguos de aspiración natural, aproximadamente el 95% de los óxidos de nitrógeno se compone de NO y sólo el 5% de NO₂. La proporción de NO₂ en NOx total en motores diésel (sin sistemas postratamiento) es mayor, alcanzando hasta aproximadamente 15% (Carslaw, 2011). El NO puede ser fácilmente oxidado por el oxígeno en dióxido de nitrógeno en condiciones ambientales como se presenta en la ecuación 5.



La importancia ambiental de los NOx radica en que, en combinación con los compuestos orgánicos volátiles (COVs), los óxidos de nitrógeno son precursores del ozono, el cual es parte fundamental de smog fotoquímico, siendo altamente reactivo (oxidante) y tóxico. El NO y el NO₂ también pueden reaccionar con los COVs en lugar del ozono para formar otros compuestos volátiles conocidos como PAN (nitrato de peroxiacetilo), también de alta toxicidad [44]. Es por ello por lo que los NOx son considerados uno de los contaminantes más críticos que se encuentran en las emisiones de diésel [44].





La normativa nacional actual [32] para NOx en vehículos livianos diésel (<2700 kg) establece un límite de 0.031 y 0.044 g/km de NOx para vehículos clase I y II respectivamente. En otros países se aplican las siguientes normas; Argentina (EURO 5a), Perú (EURO 3), Brasil (0.08 g/Km), Japón (0.15 g/Km), China (EURO 5), USA (79 a 92 mg/mi NMOG+NOx) [31] Tradicionalmente, la quimioluminiscencia es el método más común para el análisis de NOx, siendo el método de referencia en la norma EPA 7E3. Una alternativa al método de quimioluminiscencia es la absorción diferencial UV de NO a 226 nm. En ambos métodos se hace uso de un convertidor de NO₂ → NO para poder identificar ambos gases [45].

2.5.1.4. Comparación entre las emisiones de NOx para diésel y biodiésel

La mayoría de la literatura demuestra que el uso de biodiésel produce un incremento en las emisiones totales de NOx [46]. Ejemplos de estos incrementos se han observado en un motor Navistar de 7.3 L operando en el ciclo de conducción “13-mode US Heavy Duty”, utilizando diferentes mezclas de biodiésel de aceite de soya. Los aumentos en las emisiones de NOx obtenidos fueron en proporción a la concentración en biodiésel observándose un aumento del 8% en el caso del biodiésel puro [47]. Schumacher et al. [48] probó un motor de 6 cilindros de 200kW de potencia a 1200 y 2100 rpm con 50% y 100% de carga, utilizando mezclas de un 10%, 20%, 30% y 40% mezclas de biodiésel de aceite de soya. Las emisiones de NOx aumentaron hasta 15% en el caso del 40% mezcla. Marshall et al. [49] probaron un motor Cummins L10E en condiciones transitorias con combustible diésel y 20% y 30% mezclas de biodiésel de soya. En su investigación, observaron un aumento de NOx del 3.7% con la mezcla del 20% mientras que solo un 1.2% con la mezcla del 30%, el uso de biodiésel de aceite de soya puro generó un aumento del 16% con respecto al combustible diésel. Otros experimentos que miden aumentos en NOx las emisiones también fueron realizados por Graboski y McCormick [50]. Algunos autores no encuentran diferencias entre sus emisiones o incluso reportan disminuciones de los NOx con el uso de biodiésel.

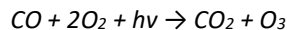
2.5.1.5. Monóxido de Carbono (CO)

El monóxido de carbono es un producto de la combustión incompleta en vehículos diésel, por lo que es usado como un parámetro de condiciones de mantenimiento del motor [51]. El monóxido de carbono es, junto con los aldehídos, parte de los ciclos de reacciones químicas que forman el smog fotoquímico. El CO reacciona con el radical hidroxilo (OH•) para producir un radical intermediario •HOCO, que transfiere rápidamente su radical hidrógeno al O₂ para formar el radical peróxido (H₂O₂ •) y el dióxido de carbono (CO₂). El radical peróxido reacciona posteriormente con óxido de nitrógeno (NO) para formar dióxido de nitrógeno



(NO₂) y radical hidroxilo [51]). El NO₂ aporta un átomo de oxígeno a través de la fotólisis, formando así O₃ siguiente reacción con O₂. La reacción global corresponde a la formación de ozono corresponde a la ecuación 6.

Ecuación 7



(donde $h\nu$ se refiere al fotón de luz absorbida por la molécula de O₂ en la secuencia de reacción)

Las emisiones de CO en vehículos se han reducido drásticamente por la introducción de convertidores catalíticos, que oxidan contaminantes como el CO en gases menos nocivos para la salud humana como el CO₂. Cabe destacar que las emisiones en vehículos son mayores cuando el motor está frío. En un día frío un vehículo diésel toma 5 km en calentarse y operar a máxima eficiencia en comparación a los vehículos a gasolina que necesitan alrededor de 10 km. En consecuencia, los vehículos diésel producen menos combustible no quemado durante un arranque en frío, lo que redundará en menores emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos, pero producen significativamente más partículas y COVs [52]

La normativa chilena para CO en vehículos livianos (<2700 kg) [31] establece un límite de 2.1 y 2.61 g/km para vehículos tipo I y II respectivamente, según lo definido en la sección 2.5. En otros países se aplican las siguientes normas; Argentina (EURO 5a), Perú (EURO 3), Brasil (0.025 g/Km), Japón (0.63 g/Km), China (EURO 5), USA (79 a 92 mg/mi NMOG) [31]

2.5.1.6. Comparación entre las emisiones de CO para diésel y biodiésel

Con respecto a la mayoría de la literatura revisada, la mayoría de la literatura reporta que las emisiones de CO disminuyen cuando se sustituye el diésel por biodiésel, lo cual se puede considerar como la tendencia general [15] [39] [53] [38] [54]. Sin embargo, algunos autores no encontraron diferencias entre diésel y biodiésel [39], e incluso aumentos notables cuando utilizando biodiésel [55]. Según lo informado por la EPA [46] se establece que la tendencia general, respecto a las emisiones de CO, son reducciones promedio de casi el 50% con biodiésel con respecto a combustible diésel convencional. Krahel et al. [42] encontraron reducciones más bajas de CO cuando los combustibles puros de biodiésel se comparan con los obtenidos con diésel de bajo contenido de cetano y bajo contenido de azufre en lugar de una convencional.

2.5.1.7. Material particulado

El material particulado (MP) corresponde a un contaminante atmosférico compuesto por partículas sólidas y líquidas en suspensión. Si bien en las normativas ambientales no se hace distinción entre los tipos de



material particulado, éste se puede clasificar y cuantificar en base al tamaño de las partículas; Material particulado grueso (PM_{10}) para partículas menores a $10\ \mu m$ de diámetro. Material particulado fino ($PM_{2,5}$) para aquellas menores a $2,5\ \mu m$ de diámetro y material particulado ultrafino (PM_1) cuando tienen menos de $1\ \mu m$ de diámetro [56]. El tamaño de las partículas influye directamente en su peligrosidad, ya que a medida que las partículas disminuyen en tamaño aumentan su capacidad de penetración en las vías respiratorias, actuando como vehículo de alérgenos, bacterias y compuestos carcinogénicos tales como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, así como otros compuestos orgánicos semivolátiles y volátiles. Los efectos del material particulado sobre la salud humana incluyen morbilidad respiratoria y cardiovascular; tales como la agravación de asma, obstrucción de las vías respiratorias, mortalidad por enfermedades cardiovasculares y respiratorias y cáncer de pulmón [44]. En Chile, el límite para material particulado en vehículos livianos tipo I se estima un nivel 0, es decir no debe detectado en los controles de emisiones. Por otra parte, los vehículos tipo II tienen un límite de $0.0062\ g/Km$.

2.5.1.8. Formación del material particulado

La formación del material particulado es un tema central de la investigación en el campo de la combustión y pirólisis de combustibles fósiles. Existen muchos modelos teóricos y una gran cantidad de evidencia experimental acumulada. Dentro de la literatura existente, los trabajos más relevantes son los de Bockhorn et al. [57], Calcote et al [58], Frenklach et al. [59] [60], Homann y Wagner [61], cuyas investigaciones se centran intensamente en la formación de hollín. Sin embargo, a pesar de esta gran cantidad de bibliografía, los mecanismos de formación de hollín no se entienden completamente todavía.

Algunos estudios [62] [58] [63], sugieren que el proceso de formación de hollín puede estar compuesto por cuatro procesos principales: la nucleación de partículas de hollín jóvenes, la coagulación de partículas, el crecimiento de la superficie de las partículas y oxidación, y la aglomeración de las partículas. Para llamas de baja presión se asume que los núcleos de hollín se forman a través de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) [64]. La Figura 5 ilustra esquemáticamente el mecanismo de la formación de hollín para sistemas homogéneos o de llamas premezcladas.

A escala molecular, el combustible se descompone en radicales hidrocarbonados, lo que es causado por oxidación. Haynes y Wagner [65] establecen que los compuestos; C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 , C_3H_6 y benceno como típicos productos de pirólisis en llamas de difusión laminar. Estos radicales son capaces de reaccionar entre sí y formar anillos aromáticos. En adición a las numerosas hipótesis tempranas [66] [67] [68] [69], sobre la formación de los primeros anillos aromáticos, Berthelot [70] sugirió que la formación de anillos debe pasar por el proceso de polimerización del acetileno. Otro posible mecanismo para la formación de compuestos aromáticos es la reacción de adición de acetileno con vinilo [60], que se divide en dos mecanismos de reacción; la ruta de alta temperatura y la de baja temperatura, como se muestra en la Figura 6.

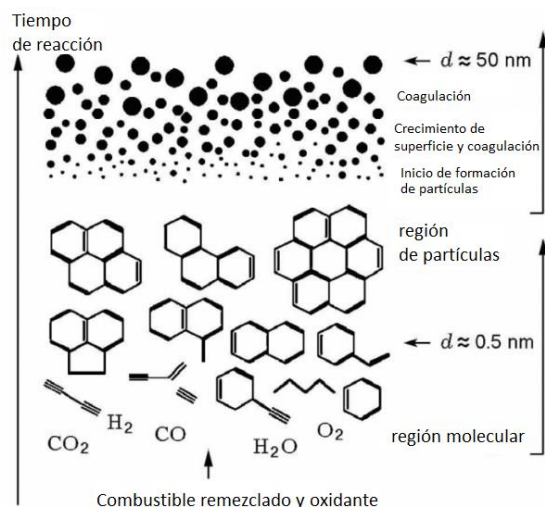


Figura 5: Ilustración esquemática de la formación de hollín a partir de la fase gaseosa en sistemas homogéneos o llamas premezcladas.

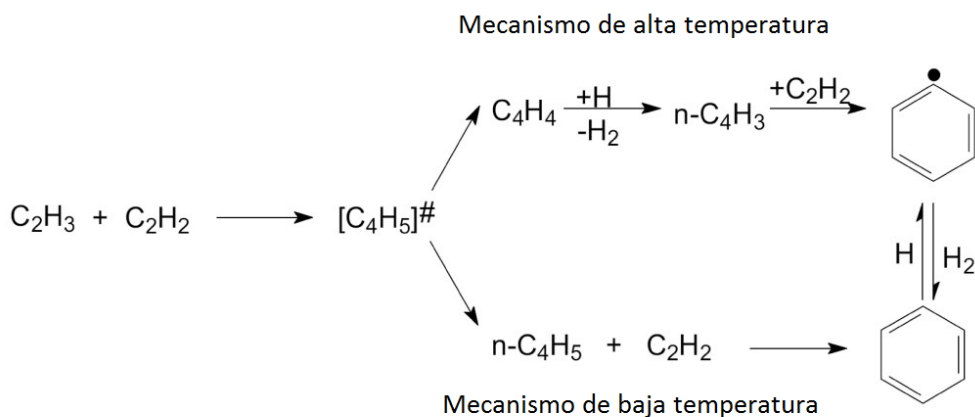


Figura 6: Mecanismos de formación del primer anillo aromático.

Por otra parte, Miller et al. [71] [72] postuló que la formación del primer anillo aromático se produce por la combinación de moléculas propargilo (Figura 7).

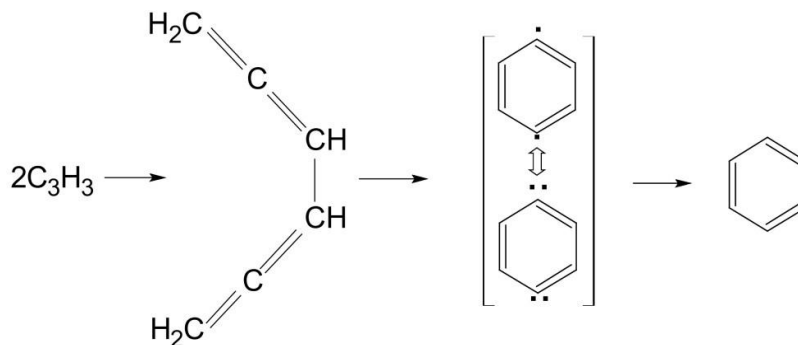


Figura 7: Formación del primer anillo aromático por la combinación de los radicales propargilo.

El incremento de la masa en partículas de hollín también ocurre por procesos de coagulación. En fases tardías de la formación de hollín, las partículas se pegan unas a otras y ocurre una carbonización. El material amorfo inicial se convierte progresivamente en un material de carácter gráfico. Debido a la reducción de los sitios activos en la superficie de la partícula de hollín, la carbonización provoca la formación



de aglomerados esféricos que pueden contener de 30 a 1800 partículas primarias [73]. La oxidación de los HAPs es un proceso heterogéneo competitivo con la formación de las partículas de hollín y toma lugar en la superficie de las partículas. Los fenómenos de oxidación provocan una disminución en la masa de las partículas con la consiguiente formación de CO y CO₂ [74].

2.1.5.8. Comparación entre las emisiones de PM para diésel y biodiésel

Según la EPA, al comparar las emisiones de material particulado de biodiésel respecto a las del biodiésel tradicional, éstas son menores que las producidas por el diésel tradicional de origen fósil [46]. Krahle et al [42] confirmó esta tendencia en sus estudios con biodiésel de raps. Sin embargo, estas reducciones fueron menores en motores de vehículos pesados que en motores livianos (entre un 20 -40%). Otros estudios también demostraron reducciones similares con el uso de biodiésel [75] [76]. Otros autores han encontrado reducciones mayores, de hasta un 70%, con el uso de biodiésel puro y un 20-40% en mezclas [77]. Canakci and Van Gerpen obtuvieron reducciones con el uso de biodiésel de raps y aceites reciclados, con un 65% en ambos combustibles [78]. De la misma forma, Schumacher et al evidenció reducciones de un 75% con el uso de biodiésel de soya [48].

Algunos autores, no han encontrado diferencias, en general, con el uso de biodiésel [35] o incluso algunos incrementos [53] [79] [80]. Sin embargo, estas discrepancias con la mayoría de la literatura son asociadas a la reducción en la fracción insoluble del material particulado el cual es compensado con un aumento en la fracción orgánica soluble (SOF), lo cual es ampliamente se usa biodiésel en motores diésel [46], generando estos incrementos aparentes.

2.5.2. Emisiones no reguladas

Como se mencionó anteriormente las emisiones vehiculares son mezclas complejas y producen más contaminantes de los que se consideran en las normativas ambientales. Muchos de estos compuestos tales como formaldehído, acetaldehído, 1,3- butadieno, benceno, tolueno y xileno, son compuestos tóxicos atmosféricos, riesgosos para la salud humana y el medioambiente [81] Por tanto, existe una necesidad de abordar el estudio de estos compuestos, los cuales se pueden clasificar en los siguientes grupos.

2.5.2.1. Black Carbon

El carbono negro o "Black Carbon" (BC) se define como el componente sólido del material particulado que absorbe la mayor cantidad de radiación solar y se forma por la combustión incompleta de combustibles fósiles, los biocombustibles y la biomasa. BC es emitido directamente a la atmósfera en forma de partículas



finas ($PM_{2.5}$) [82]. Si no hay polvo presente, la absorción en las dos longitudes de onda más largas (675 y 870 nm) es la que se define únicamente como BC (aunque técnicamente el BC absorbe en desde el espectro visible al Infrarojo) [83].

BC es la forma más eficaz de material particulado, en términos de absorción de la energía solar por unidad de masa, llegando a absorber un millón de veces más energía que el dióxido de carbono (CO_2) [82]. El black carbon contribuye a los efectos adversos en la salud humana, ecosistemas y visibilidad asociados al $PM_{2.5}$. Sin embargo los efectos más significativos del Black Carbon se asocian a su efecto en el clima a través de múltiples mecanismos:

- Efecto directo: El BC absorbe tanto la radiación solar entrante como la saliente en todas las longitudes de onda, contribuyendo al calentamiento de la atmósfera y al oscurecimiento en la superficie terrestre.
- Efecto albedo en nieve/hielo: El BC depositado sobre las superficies la nieve y el hielo oscurecen esta parte de la criósfera y disminuyen la reflectividad de las superficies blancas del planeta, aumentando de este modo la absorción de radiación solar, acelerando el derretimiento de los glaciares, impactando directamente en el cambio climático.
- Otros efectos: El BC también altera las propiedades de las nubes, afectando la reflectividad de estos cúmulos de agua, su tiempo de vida ("efectos indirectos"), estabilidad ("efecto semidirecto") y la precipitación. Todo esto también tiene por supuesto, efectos importantes aún no suficientemente evaluados y comprendidos sobre el cambio climático.

El BC se emite directamente de las fuentes contaminantes, por lo que es una forma de material particulado primario. Esto lo distingue del material particulado secundario tales como sulfatos, nitratos y algunas formas de carbono orgánico (OC) que se forman en la atmósfera a partir de precursores gaseosos como; SO_2 , NO_x y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Cuando el BC se emite directamente a partir de fuentes como resultado de la combustión incompleta de combustibles fósiles, los biocombustibles y la biomasa, forma parte de una mezcla compleja de partículas denominada hollín, que principalmente consiste en BC y OC. Esta mezcla de BC/OC es el componente que absorbe la radiación solar en estos contaminantes atmosféricos [82]. El tipo de hollín puede variar en composición, teniendo diferentes proporciones de CO y BC e incluyen, usualmente, materiales inorgánicos tales como metales y sulfatos. Por ejemplo, para razón OC/BC promedio entre las fuentes de las emisiones de diésel a nivel mundial es de aproximadamente 1:1. Para la quema de biocombustibles, la relación es de aproximadamente 4:1 y para la quema de biomasa es de aproximadamente 9:1 [84]. A medida que el black carbon se vuelve más predominante en la mezcla OC/BC, el hollín se vuelve más oscuro, mientras que si el carbono orgánico está en mayor cantidad el color cambia



hacia una tonalidad amarilla/café conocida como Brown carbon (Barco), el cual tiene una absorción a una longitud de onda más baja que el BC (440 nm) [83].

2.5.2.2. Comparación de las emisiones de Black Carbon para diésel y biodiésel

La mayoría de los estudios indican que el combustible biodiésel produce menos material particulado que el diésel de origen fósil. En conjunto con esta reducción de las emisiones del material particulado, el biodiésel también produce un cambio en la composición del MP. La proporción de Black Carbon (BC) respecto del Orgánico Carbon (OC) con el uso de biodiésel se reduce entre un 30% a un 60%, esto significa que las emisiones de BC producidas por el biodiésel son mucho más “frías” (es decir, absorben menos radiación) que las producidas por el diésel fósil convencional [85]. Sin embargo, el estudio del Black Carbon es un contaminante que ha generado interés de manera reciente, por lo que el estudio de las emisiones de BC en vehículos aún está en estudio.

Cheng et al, evaluaron emisiones de partículas, COVs y SCOVs en un motor diésel liviano (1.9 L, cuatro tiempos, cuatro cilindros, turboalimentado e inyección directa de combustible). Los resultados de su estudio revelaron que el uso de biodiésel de aceite de soya (B100), Canola (B100) y sebo, provocaron grandes efectos de reducción en las emisiones de BC respecto a diésel de bajo contenido de azufre (ULSD), siendo el biodiésel de sebo el más efectivo para reducir las emisiones de BC en comparación con los biodiésel de aceite de soya y canola [86].

2.5.2.3. Compuestos carbonílicos

Los compuestos carbonílicos, o simplemente carbonilos, son un grupo de compuestos orgánicos volátiles (COVs) oxigenados caracterizados por el grupo funcional carbonilo ($>C=O$). Dependiendo de los grupos genéricos (R) enlazados al carbono carbonilo, se habla de aldehídos si se trata de una cadena molecular genérica y un hidrógeno ($R-COH$), o bien de cetonas si son dos cadenas moleculares genéricas ($R-CO-R_1$), pudiendo ser R y R₁ la misma cadena.

La contaminación causada por la emisión de carbonilos es de origen antropogénico, asociado principalmente al parque vehicular, las cuales elevan la concentración de estos compuestos a niveles riesgosos para la salud y el medio ambiente. La determinación de los carbonilos suele centrarse en las 13 especies determinadas por la *Californian Air Resources Board* (CARB) de la Agencia de Protección Medioambiental (EPA, *Environmental Protection Agency*) [87], la cual establece un protocolo para la detección de estos compuestos, procedentes de fuentes automovilísticas. Estos carbonilos se caracterizan principalmente por su frecuencia de aparición en

las emisiones de vehículos, destacando también por su elevada reactividad atmosférica y toxicidad. En la Figura 9 se listan los compuestos analizados en la presente tesis, ordenados por su peso molecular.

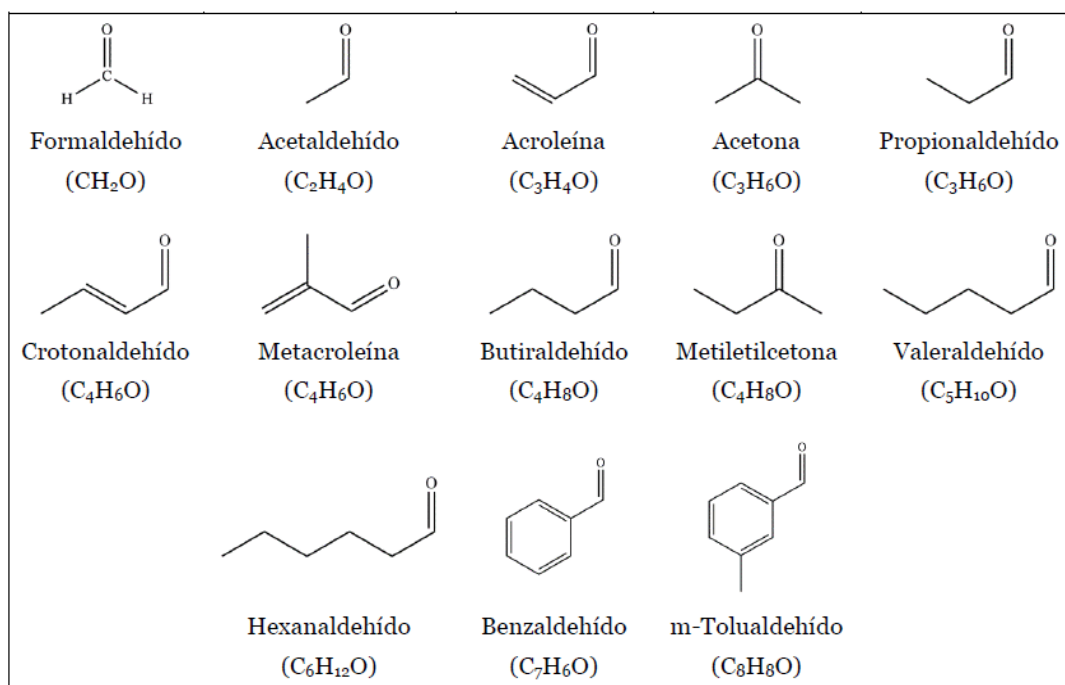
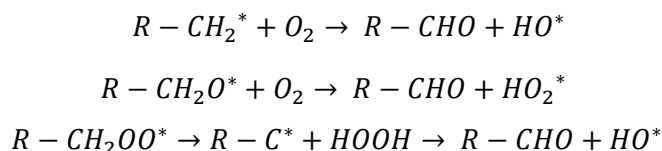


Figura 9: Estructura de los 13 carbonilos principales definidos por la California Environmental Protection Agency (CARB). Obtenido de: <https://www.arb.ca.gov/testmeth/slb/sop104v3.pdf>

La formación de aldehídos y cetonas en el cilindro del motor parte de la presencia de radicales alquilo. Al reaccionar estos ante un agente oxidante o dependiendo del grado de oxidación inicial de dichos radicales, el mecanismo que conduce a la formación de aldehídos es el mostrado en las siguientes reacciones [88].

Ecuación 8



donde R es una cadena hidrocarbonada genérica y el símbolo (*) hace referencia a la presencia de un radical o enlace libre. En el caso de reaccionar un carbono intermedio de la cadena carbonosa, el producto principal de la reacción es una cetona. Los carbonilos más frecuentemente estudiados en las emisiones por combustión de diésel y biodiésel son los aldehídos y las cetonas, los cuales aparecen en etapas intermedias del proceso de combustión. Estos compuestos son precursores de la formación ozono (y otras especies fotoquímicas) en la troposfera (smog fotoquímico). Es ampliamente aceptado que el biodiésel puede aumentar las emisiones



de compuestos oxigenados (entre ellos los carbonilos) como consecuencia del contenido de oxígeno en las moléculas que componen [38].

2.5.2.4. Comparación de emisiones carbonílicas de emisiones diésel y biodiésel

Sin embargo, a partir de la literatura revisada no está claro si es o no el biodiésel lo que realmente aumenta estas emisiones, ya que muchos otros estudios han encontrado disminuciones o diferencias insignificantes en las emisiones de carbonilos en comparación al diésel de petróleo. [39] [35] [80] [89]. En cualquier caso, los argumentos que se pueden encontrar explican que, pese al mayor contenido de oxígeno del biodiésel, la descomposición de los ésteres a través de la descarboxilación [90] [91] podrían disminuir la probabilidad de formación de carbonilos que son intermediarios de la combustión con respecto a la combustión de diésel de petróleo.

Staat y Gateau [92] probaron diésel convencional, y biodiésel en un 30% y 50% (mezclas de aceite de raps) en un motor de 6 cilindros. Las emisiones de aldehídos con 30% de biodiésel no difirieron significativamente en relación con las emisiones de combustible diésel, mientras que hubo un aumento de aproximadamente el 9% de las emisiones de aldehídos cuando se empleó el 50% de mezcla de biodiésel. [93] [92] [53] encontraron un 25% de incremento en diferentes carbonilos (formaldehído, acroleína, etc.) al sustituir diésel por biodiésel de raps. Los resultados obtenidos por Pinto et al., mostraron un 20% de aumento en las emisiones de formaldehído y acetaldehído cuando se probó biodiésel obtenido de aceite de cocina en lugar de diésel de petróleo [38] [94] alimentó su motor de pruebas con diésel, y biodiésel de aceite de cocina limpio, en mezcla de 70%. Aunque las emisiones de carbonilos no difirieron entre el diésel y la mezcla de biodiésel al 70%, el biodiésel en forma pura incremento en forma significativa las emisiones de cetonas y aldehídos.

Otros autores han presentado resultados no concluyentes o diferencias insignificantes entre el diésel y el biodiésel. Munack et al [80] pusieron a prueba dos motores diferentes en cinco modos de operación para un ciclo de operación agrícola. En un motor (Farymann tipo 18D) probaron diésel puro y el biodiésel de colza (100%), lo que resultó en una mayor emisión de aldehídos para el biodiésel. En el otro motor (motor de tractor tipo MWM D 226.4.2), los autores evaluaron una mezcla de 40%. En este segundo ensayo el biodiésel puro generó emisiones más bajas que las producidas por la combustión de diésel, pero la combustión de biodiésel al 40% generó las mayores emisiones [35]. informó de un aumento estadísticamente significativo en las emisiones de formaldehído, pero no hubo diferencias significativas en las emisiones de acroleína, acetaldehído y propionaldehído cuando se prueba una mezcla de 20% de biodiésel (a partir de aceite de raps) en un motor de 6 cilindros. Varios estudios realizados por Graboski y McCormick [50] no se mostraron diferencias en las emisiones de carbonilos entre el combustible diésel y el biodiésel, tanto en forma pura y en mezclas.



Otros estudios han encontrado disminuciones en estas emisiones al probar biodiésel. La revisión de la EPA [39] informó de ligeros descensos, de alrededor del 10%, en las emisiones de formaldehído y acetaldehído al usar biodiésel puro. Krahl et al. [95] midió la concentración de 13 carbonilos específicos al utilizar biodiésel puro (100%) de aceite de raps y diésel de bajo y ultra bajo contenido de azufre. La concentración de cada compuesto disminuyó casi en un 30% con biodiésel puro. De Sharp et al. [89] llevó a cabo pruebas en tres motores (con potencias de 119, 205 y 276 kW) con diésel y biodiésel puro obtenido a partir de aceite de soya. Ellos concluyeron que las emisiones de aldehídos y cetonas se redujeron en el rango de 0 a 30% cuando se utiliza biodiésel puro de Soya.

Por último, la calidad del biodiésel (con respecto al contenido en mono-, di- y triglicéridos, glicerina) que se utiliza como combustible ha demostrado efectos sobre las emisiones de carbonilos. Algunos autores proponen que la concentración de acroleína en el tubo de escape se relaciona con el contenido de glicerina en el biodiésel utilizado [50] [96] [92]. Diferentes tipos de biodiésel fueron probados por Graboski et al. uno de ellos generó un fuerte aumento de las emisiones de aldehídos. Los autores atribuyeron esta tendencia al alto contenido de glicerina de ese biodiésel, que poseía un 1,045% en peso de glicerina en comparación al resto de los biodiésels usados que poseían un 0,24% en peso de glicerina total [97].

2.5.2.5. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (en inglés PAHs, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*) son compuestos formados por dos o más anillos aromáticos enlazados. Las propiedades fisicoquímicas de estas moléculas son función directa de su tamaño, dimensionalidad y distribución electrónica [98]. Los HAPs también pueden contener otros elementos en su estructura (oxígeno, nitrógeno, azufre, etc.),

Los HAPs reciben especial interés debido a su conocida toxicidad [99] y a su rol en la formación del hollín de las partículas [100] [101]. Algunos HAPs son clasificados como carcinogénicos y co-carcinogénicos en modelos murinos (y sospechado en humanos) [102]. El empleo de combustibles de cada vez mayor calidad (mayor poder calorífico, menor contenido en azufre, etc.), la mejora en la eficiencia de los motores y el uso de los sistemas de post-tratamiento de gases han conducido a una reducción de la presencia de estos compuestos en el escape de motor, bajando así el potencial carcinogénico de las emisiones.

Como contaminantes, algunos HAPs se regulan en términos de calidad del aire según la Directiva 2008/50/CE, mientras que, en las emisiones de vehículos, al no existir regulación alguna, principalmente se estudian los 16 HAPs denominados como prioritarios por la EPA (Figura 10). No obstante, la ausencia de regulación respecto de qué compuestos se analizan o cómo identificarlos provoca gran variabilidad en las técnicas de muestreo y análisis de estos.

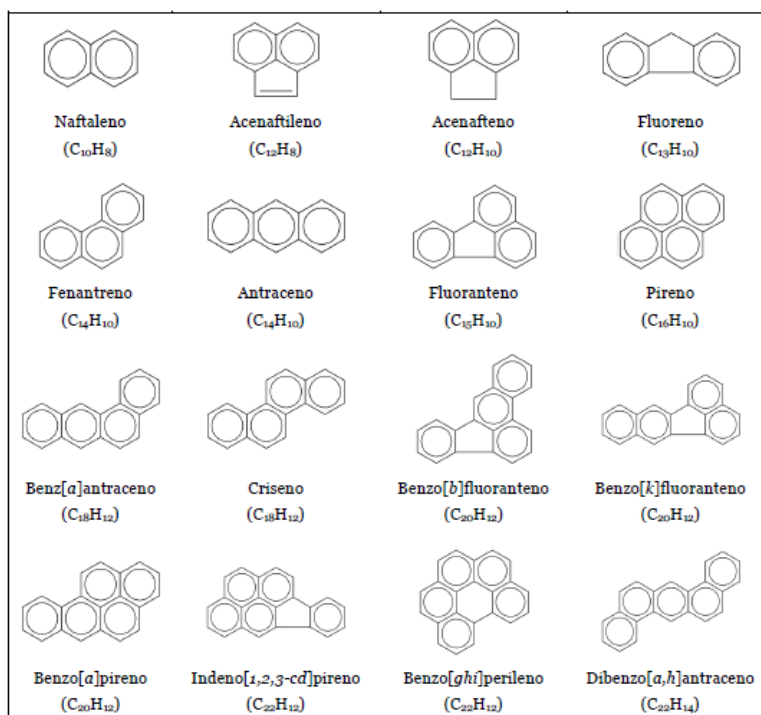


Figura 10: Lista de los 16 HAPs prioritarios definidos por la EPA [82]

Los HAPs se forman durante la combustión incompleta de materia orgánica. Sin embargo, su presencia en la atmósfera se debe a fuentes antropogénicas, principalmente a las emisiones del sector transporte [103] [104]. En un motor diésel, la temperatura dentro de la cámara puede alcanzar valores de 1500 °K en condiciones localmente pobres y de 2800 °K en condiciones próximas a la estequiometría. Por lo tanto, es posible afirmar que la ruta más importante en la formación de HAPs pasa por la polimerización y ciclación de los hidrocarburos que conforman el combustible. Dependiendo de la longitud inicial del hidrocarburo, el proceso de formación de HAPs puede seguir dos procesos principales [103] [104]. El primero es la pirosíntesis a partir de cadenas cortas de hidrocarburos. Mediante este mecanismo (Figura 11) los enlaces C-C se rompen debido a la elevada temperatura de la cámara de combustión (>500 °C) [105], dando lugar a radicales libres que se combinan para formar benceno. Los radicales aromáticos y alifáticos formados sufren entonces reacciones de adición, ciclación, deshidrogenación y sustitución produciendo compuestos de mayor peso molecular (Figura 12).

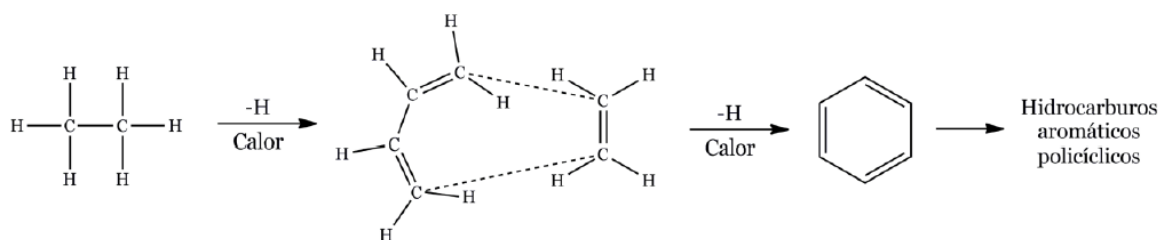


Figura 11: Formación de HAP a partir de etano mediante pirosíntesis [105].

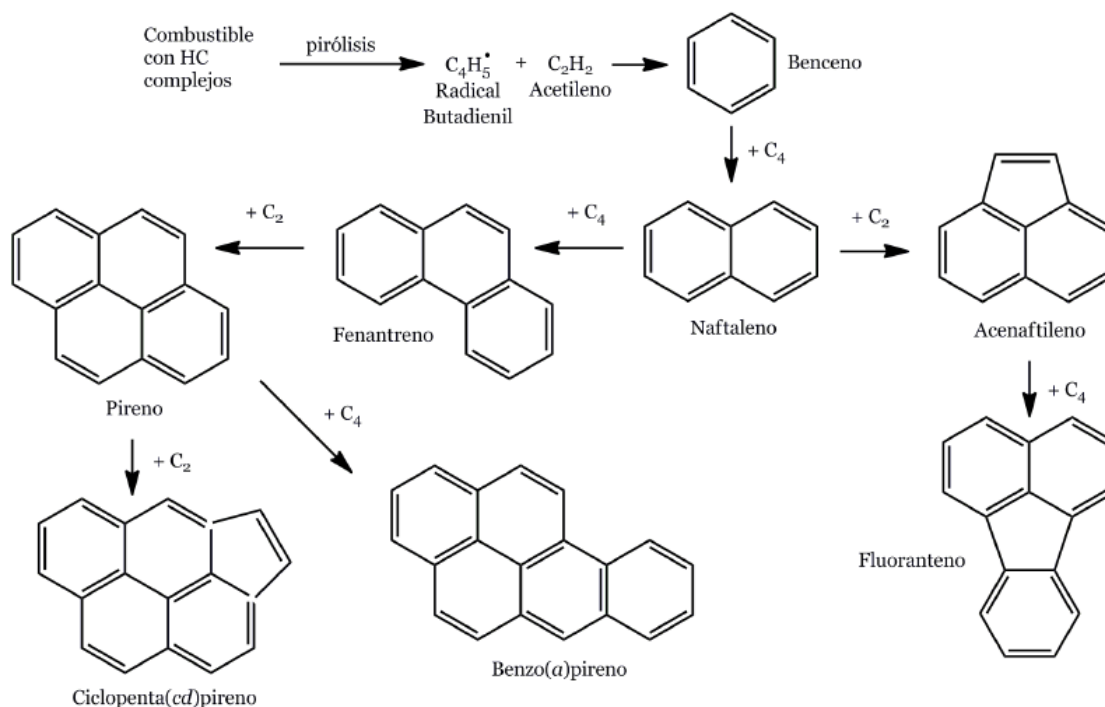


Figura 13: Formación de HAP a partir de moléculas complejas mediante pirólisis [105].

2.5.3. Comparación de emisiones de HAPs

La mayoría de los autores han observado una disminución en las emisiones aromáticas y poliaromáticas cuando se usa biodiésel como combustible [50] [108] [38] aunque se reconoce que hay una notable dependencia de las condiciones de operación del motor (carga, ciclo de conducción, etc.) [50] [95]. A pesar de que, algunos autores postulan que estos compuestos pueden formarse en la combustión (Hansen KF, 1997), las reducciones observadas son causadas principalmente por la ausencia de moléculas aromáticas en la composición propia del biodiésel [38]. De la literatura, Krahel et al [95] concluyó que en general la concentración de moléculas aromáticas tiende a disminuir cuando se utiliza biodiésel de raps para todos los tipos de motores y condiciones de operación. Sin embargo, no se ha podido establecer conclusiones para los compuestos aromáticos en su totalidad, ya que el benceno y compuestos relacionados al benceno (tolueno, xileno) muestran incrementos ocasionales con el biodiésel. El Handbook de Biodiésel [77] presenta reducciones en las emisiones de compuestos aromáticos de un 12 a un 29% cuando se emplea una mezcla de un 20% de biodiésel en un motor Cummins y un motor DDC (Detroit Diésel Corporation), respectivamente. Estas reducciones alcanzan hasta un 74% y 68%, respectivamente, cuando se utiliza biodiésel puro. Algunos autores [35] [38] [109] explican que las reducciones de moléculas aromáticas observadas son causadas por un aumento en la adsorción de estos compuestos en el material particulado. Entre estos autores, Kado et al [109] probó distintas mezclas de etil ésteres de raps y diésel de petróleo en un motor 5,91 bajo un ciclo EPA



transciente de trabajo pesado, y probó que las emisiones de moléculas aromáticas, tales como benzo α pireno, fueron reducidas en la mayoría de los casos, pero fueron altamente afectadas por las condiciones iniciales de operación y la presencia de catalizadores oxidantes. La EPA [39] concluyó que algunas emisiones aromáticas, tales como las de etilbenceno, xileno y naftaleno mostraron reducciones consistentes usando biodiésel, mientras que otras, tales como las de estireno, benceno y tolueno presentan resultados muy variables, lo que no les permiten llegar a ninguna conclusión.

Un menor número de autores no observaron diferencias significativas en las emisiones de moléculas aromáticas entre diésel y biodiésel. Este es el caso de Mittelbach y Tritthart [110], quienes analizaron los mismos diez compuestos como [93] y Turrio-Baldassarri et al. [35] encontrando reducciones significativas solo en las emisiones de tolueno, pero no en el resto de los analitos. Munack et al. [80] han demostrado, a partir de sus pruebas en un motor de un solo cilindro de 4.2kW de potencia, que el aumento de la proporción de mezclado con biodiésel de aceite de raps incrementa las emisiones de benceno. También llegaron a la conclusión de que no hay relación entre el contenido de compuestos aromáticos del combustible y el contenido de compuestos aromáticos en las emisiones de escape. De la misma manera Ballesteros et al. [94] encontraron un aumento de benceno, tolueno y xileno en las emisiones de biodiésel de aceites reciclados cuando lo probaron en un motor de 2,21 kW de potencia.

2.6. Impacto de las emisiones diésel y biodiésel

2.6.1. Toxicidad de emisiones Diésel y Biodiésel

El aumento de la producción y el consumo de biodiésel han alentado a los investigadores para evaluar su riesgo y destino en el medio ambiente. Específicamente, los motores de combustión de tipo diésel son un componente importante de la industria y los sectores de transporte. Sin embargo, existe preocupación en lo que respecta al potencial contaminante de las emisiones de escape de estos combustibles y sus efectos adversos para la salud asociados a la exposición al material particulado diésel (DPM) [111].

Durante los últimos años, se han hecho grandes esfuerzos para minimizar los riesgos para la salud relacionados con las emisiones de los motores diésel. Esto incluye una mejor combustión, el reciclaje de los gases escape, la reducción del contenido de azufre y compuestos aromáticos en los combustibles y aceites lubricantes, y la introducción de combustibles reformulados, que son combustibles desarrollados para alcanzar emisiones menores tanto evaporativas como exhaustivas de compuestos reactivos y tóxicos en los vehículos en uso [112]. Se ha evidenciado que los efectos de biodiésel en las emisiones varían ampliamente, en particular, con las condiciones de uso, el tipo y edad del motor. La combustión de biodiésel en motores diésel típicamente resulta en un aumento de las emisiones de óxido de nitrógeno. También se ha encontrado que las fracciones orgánicas volátiles ligadas al material particulado de diésel son mayores para el biodiésel que para el petróleo diésel convencional. Esto puede impactar en los efectos biológicos y la toxicidad de las partículas de escape producidas con el uso de biodiésel [111].



2.6.2. Toxicidad y reactividad de los HAPs

Como se ha mencionado en las secciones previas, la importancia del estudio de las emisiones de HAPs está en su toxicidad, la cual se cuantifica mediante el Factor de Toxicidad Equivalente (*TEF*, *Toxic Equivalence Factor*). Investigaciones toxicológicas han mostrado cómo los HAPs, de forma individual o en mezclas, presentan potenciales carcinogénicos diferentes dependiendo de las vías de intoxicación (oral, dérmica o respiratoria) [113]. El benzo[a]pireno (BaP) es uno de los HAPs con efectos tóxicos más potentes, por lo cual es utilizado para comparar el efecto carcinogénico de los HAPs individuales y cuantificarlos mediante un factor de conversión. Este factor es el *TEF* [114]. De este modo, se considera el potencial del BaP como 1, relacionando el valor asociado al resto de compuestos con esta referencia. En la Tabla 4, se muestra el *TEF* correspondiente para cada uno de los HAPs estudiados en la presente tesis doctoral.

Tabla 4: Propiedades fisicoquímicas y toxicológicas de los 16 EPA-HAPs [113]

Compuesto	Nomenclatura	TEF	PM (g/mol)	ρ (kg/m ³)	Tf (°C)	Teb (°C)
Naftaleno	NAP	0,001	128,17	1025	78,2	218
Acenaftileno	ACY	0,001	152,19	898	91,8	280
Acenafteno	ACE	0,001	154,21	1024	93,4	279
Fluoreno	FLU	0,001	166,22	1202	116-117	295
Fenantreno	FEN	0,01	178,23	1180	101	332
Antraceno	ANT	0,001	178,23	1280	215,8	340
Fluoranteno	FLT	0,001	202,26	1252	110,8	375
Pireno	PIR	0,001	202,26	1271	145-148	404
Benz[a]antraceno	BaA	0,1	228,29	1190	158	438
Criseno	CRI	0,01	228,29	1274	254	448
Benzo[b]fluoranteno	BbF	0,1	252,31	1286	168	481
Benzo[k]fluoranteno	BkF	0,1	252,31	1286	217	480
Benzo[a]pireno	BaP	1	252,31	1240	179	495
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IND	0,1	276,33	–	163,6	536
Benzo[ghi]perileno	BGP	0,01	276,33	1378	278	500
Dibenz[a,h]antraceno	DBA	1	278,35	1232	269,5	524

La IARC [114] también incluye una clasificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos según el potencial carcinogénico de las sustancias. Así, clasifica los PAH en 4 de los 5 grupos establecidos, salvo el ACY, que no se encuentra incluido en ninguno:

- Grupo 1 (carcinogénicos para humanos): BaP.
- Grupo 2A (probablemente carcinogénicos para humanos): DBA.



- Grupo 2B (posiblemente carcinogénicos para humanos): NAF, BaA, CRI, BbF, BkF e IND.
- Grupo 3 (no clasificable como carcinogénico para humanos): ACE, FLU, FEN, ANT, FLT, PIR y BGP.

Como puede observarse, existe cierta relación entre el parámetro definido en bibliografía para la medida de la toxicidad y la clasificación del potencial carcinogénico establecido por la IARC. Así, los compuestos cuyo $TEF = 1$ (BaP y DBA) son los definidos en el primer y segundo grupo, aquellos con $TEF = 0.1$ se incluyen en el tercer grupo —junto con el NAF y el CRI—, y el resto en el cuarto grupo ($TEF=0.001$).

Análogamente a las emisiones de compuestos carbonílicos, para analizar la toxicidad de una mezcla de compuestos se definen los siguientes parámetros. En primer lugar, la Suma de Equivalencia Carcinogénica (KE_{sum} , *Carcinogenic Equivalence Sum*), la cual pondera la fracción emitida de cada compuesto con su correspondiente valor de TEF (Ecuación 8). En segundo lugar, la emisión de BaP equivalente (BaP_{eq}), la cual pondera la emisión en sí (en las unidades correspondientes) en lugar de la fracción (Ecuación 9). [115]

Ecuación 9

$$KE_{sum} = \frac{\sum TEF_i \times \dot{m}_i}{\sum \dot{m}_i}$$

Ecuación 10

$$BaP_{eq} \left[\frac{mgBaP}{kWh} \right] = \sum \left(TEF_i \frac{\dot{m}}{N_e} \right)$$

2.6.3. Toxicidad y reactividad de los compuestos carbonílicos

A diferencia de los 16 EPA-HAPs, los cuales se mencionaron en la sección anterior, y cuya toxicidad está directamente cuantificada mediante el factor de toxicidad equivalente (TEF) [114], la toxicidad de los carbonilos no está tan claramente definida, sino que se puede analizar a través de diferentes parámetros, los cuales serán descritos a continuación. Sin embargo, debido al reciente interés en el análisis de las emisiones de estos compuestos, es preciso señalar que no todos los carbonilos estudiados en la presente tesis poseen una toxicidad cuantificada a través de algún parámetro. En los siguientes párrafos, se presenta una recopilación sobre dicha toxicidad, según los estudios de distintas organizaciones e instituciones.

La *Oficina de Evaluación de Peligros para la Salud Ambiental* (OEHHHA) y la *Junta de Recursos del Aire* (ARB) de los Estados Unidos, establece una serie de valores umbrales para la evaluación del riesgo en la salud humana de ciertos compuestos, tales como HAPs, Nitro-PAHs, dioxinas, entre otros [116]. Se distinguen dos tipos de valores dependiendo si los efectos son o no son cancerígenos. Para los efectos no cancerígenos, se definen tres parámetros: los Niveles de Referencia de Exposición (REL) aguda, de 8-horas y crónica, expresados en $\mu g\ m^{-3}$. Para los efectos cancerígenos, existen dos. El *valor de riesgo inhalatorio* (IUR), expresado en $(\mu g\ m^{-3})$, y el *Factor Potencial de Cáncer por Inhalación* (ICPF) expresado en $mg/kg\text{-día}$, cuyos valores derivan del IUR asumiendo que un receptor pesa 70 kg y respira 20 m^3 de aire al día. Por desgracia, solamente el FOR y el ACE



están cuantificados para estos dos parámetros (Tabla 5).

Tabla 5: Valores de evaluación de riesgo para la salud aprobados por la OEAHH/ARE. [115]

Carbonilo	REL aguda ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	REL 8-horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	REL aguda ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	IUR ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ICPF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
FOR	55	9	9	6,00E-06	2,10E-02
ACE	470	300	14	2,70E-06	1,00E-10
ACR	2,5	0,7	0,35		
MEC	1300				

La EPA, en su evaluación del riesgo para la salud humana, define otros dos parámetros para cuantificar compuestos de riesgo: los niveles de efecto adverso no observado (NOAEL, *No-Observed-Adverse-Effect Level*) y los de efecto adverso más bajo observado (LOAEL, *Lowest-Observed-Adverse-Effect Level*) [82]. El primero se define como el mayor nivel de exposición en el que no hay incrementos estadística o biológicamente significativos en la frecuencia o severidad de los efectos adversos entre la población expuesta y el correspondiente grupo de control. El segundo, por su parte, se define como el menor nivel de exposición en el que se dan dichos incrementos. Sin embargo, las unidades de este parámetro no están definidas, y varían según la referencia. Además, puesto que los estudios de análisis se realizan atendiendo al efecto que las emisiones tienen sobre diferentes órganos, variando en gran medida la concentración o dosis límite entre referencias. Por estos motivos, este parámetro no puede utilizarse de forma genérica para describir la toxicidad de las emisiones de carbonilos en el escape de motor [115].

Finalmente, la EPA añade más información al respecto en el programa de niveles directriz de exposición aguda (AEGL, *Acute Exposure Guideline Levels*), el cual pretende describir el riesgo resultante de la exposición rara o de una vez en la vida a compuestos aéreos [117]. El parámetro AEGL representa los límites de exposición umbral para el público general y se aplica en periodos de exposición de emergencia que van desde 10 minutos a 8 horas. Existen tres valores de AEGL definidos, distinguiéndose según los grados de severidad de los efectos tóxicos:

- Malestar notable, irritación o ciertos efectos asintomáticos no sensorios (AEGL-1).
- Irreversibles u otros efectos adversos duraderos y serios sobre la salud (AEGL-2).
- Muerte o efectos amenazantes a la vida (AEGL-3).



Tabla 6: Valores AEGL. [115]

Carbonilo	AEGL-1 (mg/m ³)	AEGL-2 (mg/m ³)	AEGL-3 (mg/m ³)
FOR	0,9	14	100-35
ACE	45	340-110	1100-260
ACR	0,03	0,44-0,1	6,2-0,27
ACTN	200	9300-950	16000-1700
PRO	45	330-110	1100-260
CRO	0,19	27-0,56	44-1,5
MET	0,2	3,5-1,1	5,9-1,9
MEC	200	4900-1700	10000-2500

Respecto a la reactividad de estos compuestos, ésta se mide mediante la capacidad que tiene para la formación de ozono en las capas bajas de la atmósfera, es decir, para producir *smog* fotoquímico. Para ello se utiliza el parámetro Reactividad Máxima Incremental (*MIR, Maximum Incremental Reactivity*) [115]. El cual establece la masa de ozono formado en una atmósfera controlada cuando una cantidad determinada de un compuesto orgánico volátil (*VOC, Volatile Organic Compound*) es añadida a ella. Estos valores *MIR* se encuentran definidos por bibliografía para cada uno de los compuestos carbonílicos en este estudio. [118] Para poder comparar la reactividad de mezclas de gases con diferentes compuestos carbonílicos, se utiliza el parámetro Reactividad Específica (*SR, Specific Reactivity*), el cual es una ponderación de los valores *MIR* de cada compuesto presente mezcla, respecto a su porcentaje. Si, por su parte, se tiene en cuenta la propia definición de *MIR*, dicha reactividad se puede expresar en términos de emisión específica de ozono equivalente pasando a denominarse Potencial de Formación de Ozono (*OPF, Ozone Forming Potential*) [115]

2.6.4. Estudios toxicológicos de emisiones Diésel y Biodiésel

La mutagenicidad de alguna sustancia se evalúa típicamente en ensayos de mutagenicidad bacteriana o celular. La gran mayoría de los mutágenos son también cancerígenos. Estos estudios de mutagenicidad indican que las emisiones de petróleo diésel son más mutagénicas que aquellas provenientes de biodiésel. [119]

Ensayos de mutagenicidad en hepatocitos de ratón indican que la fracción orgánica soluble del material particulado de las emisiones de diésel de petróleo tiene más potencial mutagénico que el biodiésel de colza. Se han encontrado resultados similares mediante el ensayo de Ames usando un cultivo bacteriano. La fracción orgánica soluble de las emisiones diésel, independientemente de las diversas condiciones de combustión del motor, induce mayor mutagénesis bacteriana en comparación con biodiésel (colza). También se han realizado pruebas de incubación de extractos orgánicos de emisiones diésel con enzimas hepáticas para evaluar el efecto purificador de hígado y se determinó que, incluso después de la desintoxicación, los extractos seguían siendo mutagénicos [119].



Al Comparar emisiones de diésel con un alto contenido de azufre, en relación con aquéllas con bajo contenido de azufre, el diésel con más azufre arroja resultados de mutagenicidad mayores, independientemente de las condiciones de combustión del motor y la incubación con enzimas metabólicas de hígado [119]. En cuanto a la mutagenicidad del biodiésel, se han realizado estudios con extractos de aceites vegetales quemados incluyendo aceites provenientes de semillas de girasol, semillas de algodón, soya y maní. Todos los resultados indicaron que el biodiésel de aceites vegetales es menos mutagénico que el petróleo diésel [120]. Sin embargo, las recientes regulaciones respecto al contenido de azufre del petróleo diésel han disminuido los niveles de este elemento. Algunos investigadores han informado de extractos de biodiésel más mutagénicos que los nuevos extractos de combustión diésel de bajo contenido de azufre [119].

Ciertos extractos de material particulado de emisiones de Biodiésel de soya, canola y sebo de vacuno se encontraron ser más mutagénicas que el petróleo certificado Philips [111] [95]. En el mismo estudio se quemó aceite de colza no metilado junto con ésteres metílicos de colza y se encontró que las emisiones del aceite no metilado son más mutagénicas que las emisiones de los aceites metilados o del petróleo diésel. Adicionalmente los componentes de la fase gaseosa se recogieron por enfriamiento y extracción en solvente. Los condensados de la fase gaseosa de biodiésel mostraron poca diferencia mutagénica con respecto a las emisiones generadas por el petróleo diésel. [119]

Los extractos orgánicos solubles de material particulado de combustibles biodiésel y petróleo diésel se han utilizado recientemente en ensayos de toxicidad in vitro. La exposición de cultivos de células epiteliales de las vías respiratorias humanas a estos extractos de petróleo diésel y biodiésel (extractos etil y metil de soya) dieron como resultado una elevada producción de citoquinas (IL - 6, IL- 8) después de 24 horas de exposición [121]. De la misma forma una línea de células epiteliales de pulmón fue expuesta a material particulado de diésel y biodiésel. En ambos casos se revelaron cambios morfológicos celulares. En comparación al cultivo control que poseía un 7% de células multinucleadas (células mutadas), aquellas células expuestas a una mezcla de biodiésel de un 80% (B80) incrementaron el porcentaje de células multinucleadas a un 16%. Una mezcla de B20 (80% diésel de petróleo) generó una tasa de multinucleación de un 52%, lo cual indica que el biodiésel puede generar daño celular a tejidos pulmonares. [119]

Una alternativa a los ensayos celulares y bacterianos son los estudios de exposición animal. Se han realizado experimentos en ratas, las cuales fueron expuestas durante una hora a diferentes emisiones (MP y gases); aire puro, emisiones de petróleo diésel, B50, y B100 (éster etílico de soya), después de la cual se buscó inflamación pulmonar. Los resultados indican que la exposición directa o crónica al material particulado genera respuesta inflamatoria en los ratones. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre el



diésel y el biodiésel [119]. En relación con estos estudios de exposición, se puede extender su uso a especies que permitan controlar y evaluar el impacto toxicológico de forma *in situ*. Esto es, el uso de organismos monitores (Biomonitores) para estimar el riesgo de los contaminantes.

Actualmente se ha mostrado gran interés en el uso de biomonitores para estimar algunos factores ambientales, entre los que se incluyen la calidad del aire, particularmente en la investigación de sus efectos sobre la salud humana. El término biomonitorio cubre una multitud muy diferentes de muestreos y enfoques de análisis con diferentes grados de sofisticación y desarrollo [122].

1. Uso de la superficie de las plantas como receptoras de contaminantes, como el uso del perejil para el plomo y el musgo para hidrocarburos poliaromáticos. Esencialmente la planta es un muestreador y debe ser colectada y analizada en el laboratorio por medio de métodos clásicos.
2. Uso de la capacidad de la planta para acumular contaminantes o sus metabolitos en el tejido vegetal, como en el caso de las agujas del abeto para la determinación de azufre total y de los pastos para fluoruros, azufre y algunos metales pesados. Nuevamente el tejido de la planta deberá ser colectado y analizado por métodos clásicos.
3. Estimación de los efectos de los contaminantes en el metabolismo o en la información genética de las plantas, como el efecto del ozono en los cloroplastos del abeto. En este caso la colección y análisis requiere de técnicas muy sofisticadas.
4. Estimación de los efectos de los gases contaminantes en la apariencia de las plantas, como el efecto del SO₂ en los líquenes o el efecto del ozono en las plantas de tabaco y en algunas especies de pinos, cuyas agujas presentan bandas cloróticas cuando están expuestas a concentraciones episódicas de ozono. La estimación puede llevarse a cabo en el campo por expertos y no se necesitan análisis de laboratorio.
5. Distribución y análisis de plantas específicas como indicadores de calidad del aire, como el tipo y distribución de líquenes para estimar los efectos fitotóxicos totales de la contaminación del aire.
6. El uso de vegetales sensibles a la contaminación como la especie *Tradescantia*, la cual presenta cambios morfológicos cuando es expuesta a agentes genotóxicos como los generados por contaminación atmosférica.

2.6.5. Uso del biomonitor *Tradescantia* para estudios toxicológicos



El género *Tradescantia*, pertenece a la familia de las Commelináceas con alrededor de 500 especies diferentes, siendo una planta de clima templado y tropical [123]. Esta planta es un biomonitor bien documentado y se ha utilizado para la evaluación toxicológica de pesticidas, COVs, HAPs y otros agentes mutagénicos en diferentes medios. Este biomonitor ofrece una serie de ventajas al momento de realizar los estudios. Es perenne, es resistente a bajas temperaturas y poca humedad. Además, su reproducción se realiza mediante esquejes, lo que permite multiplicar su número sin mucha dificultad.

Pero una de las ventajas más significativas de este vegetal, son las características genéticas favorables para su estudio: presenta seis pares de cromosomas grandes, fácilmente visibles y casi todas las partes en desarrollo son útiles para estudios citogenéticos. Además, la esterilidad de los clones *Tradescantia* y la capacidad de estas plantas para propagación vegetativa eliminan la variación procedente de recombinación meiótica, asegurando así, que la uniformidad genética se mantenga (ya que se pierde a través de este proceso).

Los primeros estudios del genoma de *Tradescantia* comenzaron con el trabajo de Sax y Edmonds (1933) con el desarrollo del gametofito masculino de *Tradescantia reflexa*. Posteriormente se realizaron observaciones importantes sobre el efecto de los rayos X en micro esporas de esta especie [124]. El creciente interés durante la década de 1950 sobre las capacidades radiomiméticas (principalmente genotóxica) de las sustancias químicas sugirieron la utilización de *Tradescantia* como bioindicador.

Un ensayo de mitosis del tubo polínico fue el primer estudio comparativo de los agentes químicos simples en *Tradescantia paludosa* [125]. En él se usó óxido de etileno, un mutágeno de eficacia conocida, cetena (un compuesto orgánico de la forma $R_2C=CH_2$, que daba resultados contradictorios) y cloruro de metilo (un agente alquilante de baja potencia). El ensayo del tubo polínico demostró su eficacia en la detección de genotoxicidad, diferenciando los compuestos más activos. Estas primeras investigaciones demostraron ser útiles para corroborar la sensibilidad de *Tradescantia* y mostrar su capacidad para diferenciar efectos de diferentes mutágenos, lo que derivó en la diversificación de los ensayos utilizando *Tradescantia*. Hasta que en 1978, Ma y colaboradores diseñaron el ensayo de Micronúcleos en tétradas (Trad-MCN) para mutagénesis ambiental, en el que se evalúa la producción de micronúcleos en células madre de polen. Para esa fecha el ensayo de pelos estaminales, Trad-SH ya se encontraba ampliamente utilizado como método de evaluación de mutagénesis radiobiológica y química [126] [127]. Estos dos ensayos son, hasta la actualidad, los más empleados para la evaluación genotóxica con *Tradescantia*.

La mayoría de los estudios de pelos estaminales, se han realizado utilizando el clon de *Tradescantia* 4430, y



los clones KU (provenientes de la Universidad de Kioto). El clon *KU-20* es un triploide de 18 cromosomas, de origen desconocido, que probablemente sea un híbrido. Posee una flor de color azul dominante sobre rosado. Cada inflorescencia está compuesta por alrededor de 50 brotes, que entregan alrededor de 1 a 2 flores diarias. Cada flor posee seis estambres con alrededor de 65 pelos estaminales [128].

La especie *Tradescantia* más frecuentemente utilizada para llevar a cabo el ensayo Trad-MCN es *Tradescantia pallida* var. *purpurea*. Esta es una planta herbácea de pequeño tamaño (llegando a una altura máxima de 25 cm) que es originaria de América del Norte, Latina y Central (México y Honduras) [129]. Dos grandes brácteas en forma de canoas protegen la inflorescencia, que presenta flores de color rosa [130]. Basados en estas características, los bioensayos en *Tradescantia* consisten en el sometimiento de la planta a condiciones controladas de estrés, para luego observar los cambios morfológicos que se generan, utilizando controles negativos y positivos del contaminante a monitorear [131]. A continuación, se describen los dos ensayos más utilizados para evaluar la toxicidad ambiental.

2.6.6. Ensayos de micronúcleos TRAD-MCN.

Los micronúcleos son cuerpos citoplasmáticos, que corresponden a material genético no incorporado correctamente a las células hijas durante la división celular. Muchos agentes químicos tales como los hidrocarburos aromáticos policíclicos son capaces de generar daño cromosómico debido a la formación de especies reactivas de oxígeno, las cuales son altamente oxidativas y reaccionan con diversas biomoléculas como el ADN. Cuando estas moléculas oxidantes alcanzan el genoma, pueden generar mutaciones puntuales, cross-links, o quiebres de la hebra de ADN [132]

El primer mecanismo descrito sobre la formación de micronúcleos se desprendió de un experimento realizado en 1977 por Heddle y Carrano. Los autores encontraron evidencia que después de la exposición de las células a radiaciones ionizantes, las células presentaban micronúcleos. Teniendo en cuenta que la radiación ionizante genera roturas en el ADN, se determinó que los micronúcleos originados contenían fragmentos cromosómicos de tipo acéntrico derivados de roturas no reparadas (Figura 14B).

Tiempo después, se observó que los micronúcleos contenían cromosomas enteros producto de una mala segregación durante la mitosis (Figura 14A). Finalmente, los micronúcleos también pueden contener dobles diminutos (DM). Estos corresponden a pequeños fragmentos cromosómicos circulares a los que les falta un centrómero activo y los telómeros, estos poseen genes altamente amplificados, los cuales pueden poseer genes cancerígenos (Figura 14C). Pero su característica principal es que contienen genes altamente amplificados, que a menudo están relacionados con fenotipos cancerígenos.

También se ha sugerido que la presencia de micronúcleos y otras anomalías nucleares de tipo

morfológico están estrechamente ligadas a las aberraciones generadas como consecuencia de los ciclos de rotura, fusión y puente (BFB, *breakage-fusion-bridge*). Estos ciclos comienzan cuando, ante la presencia de roturas de la cadena del ADN y/o del acortamiento de los extremos cromosómicos (telómeros), los mecanismos de reparación del ADN fallan y se producen fusiones incorrectas entre cromosomas. Estas fusiones favorecen la aparición, durante la división celular, de unas estructuras llamadas puentes anafásicos. Estos puentes se pueden romper y generar otras roturas que, de nuevo, pueden desembocar en la formación de puentes (Figura 14D). De esta manera la célula entra en un ciclo persistente de BFB, el que actualmente está considerado como una de las causas principales de inestabilidad cromosómica en cáncer [133].

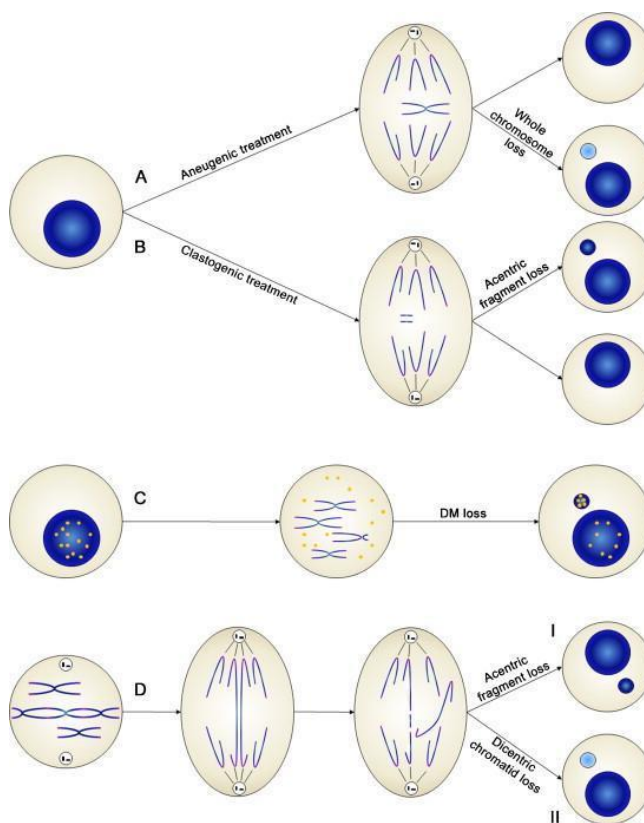


Figura 14 : Mecanismos de formación de micronúcleos: (A) formación de micronúcleos por mala segregación. (B) Formación de micronúcleos por actividad clastogénica. (C): Formación de micronúcleos por pérdida de DM extracromosomales (D) Formación micronúcleos por ciclos de rotura, fusión y puente [133].

La formación de micronúcleos es observable y cuantificable, es por ello por lo que han sido utilizados ampliamente como método para evaluar inestabilidad cromosómica. La formación de micronúcleos en especies como *Tradescantia pallida* var. *purpurea*, ante la exposición de contaminantes, es proporcional a la concentración del agente genotóxico.

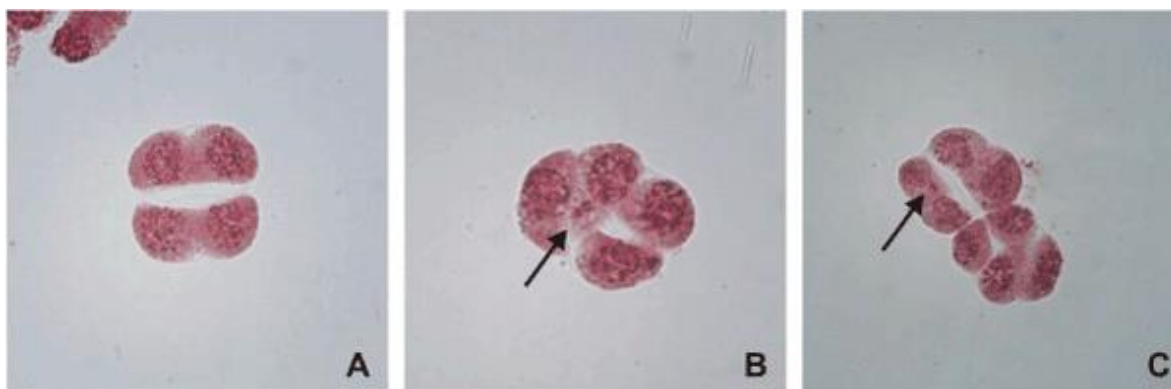


Figura 15: (A) Tétradas de *Tradescantia pallida* var. *purpurea* sin micronúcleos. (B, C) Tétradas de *Tradescantia pallida* var. *purpurea* con Micronúcleos [134].

4.7.1.2 Ventajas y desventajas de Trad-MCN

Trad-MCN es una prueba rápida, sencilla y de bajo costo que genera resultados confiables. Los micronúcleos son observados bajo un microscopio óptico y se identifican fácilmente. Las plantas son fáciles de cultivar, ocupan poco espacio y se desarrollan de manera satisfactoria durante todo el año, ya sea al aire libre en climas cálidos o en invernaderos. El ensayo se considera que es versátil, ya que permite realizar evaluaciones genotóxicas sobre los contaminantes tanto “*in situ*” como en un laboratorio, además de ser sensible a los contaminantes de naturaleza gaseosa, líquida y radiactiva, permitiendo así la vigilancia biológica de la tierra, el agua y la atmósfera. Por estas características el Programa Internacional en Seguridad Química (IPCS) ha catalogado su uso como “una manera eficiente, confiable y rápida” para la evaluación de ambientes genotóxicos. [135].

Una ventaja importante de este ensayo es que los cromosomas meióticos son más sensibles a mutágenos que los de cromosomas mitóticos, ya que el proceso de meiosis posee un mayor número de separaciones incrementando la exposición del ADN, lo que genera una mayor sensibilidad ante los agentes genotóxicos. Además, las inflorescencias de *Tradescantia* se pueden almacenar durante largos períodos para su observación citológica posterior [135].

Sin embargo, la principal limitación del ensayo Trad-MCN es que el recuento de los micronúcleos constituye una subestimación de la incidencia real de daño genético, dado que el reordenamiento de los cromosomas (translocaciones, inversiones, etc.) no son detectados. Además, debido a que la prueba es altamente sensible, se requiere especial cuidado para asegurar que la frecuencia de micronúcleos no sea alterada por la acción de agentes distintos de los investigados. La frecuencia de micronúcleos sufre variaciones dependiendo de las condiciones climáticas y por ello los efectos mutágenos observados a través de la prueba



no se pueden asociar directamente con carcinogenicidad. Es por ello por lo que durante los ensayos se requiere un control positivo con un mutágeno conocido como Hidrazida maléica (HM) o etil metilsulfonato (EMS), y uno negativo considerado como blanco experimental [135].

Las plantas *Tradescantia* se han expuesto a diferentes contaminantes atmosféricos como NO_2 , SO_2 , y O_3 , así como ácido hidrazoico gaseoso (HN_3) y el etil metilsulfonato (EMS). Se ha demostrado que el ensayo de Trad-MCN ha permitido detectar niveles de ozono tan bajos como 100 ppb. Entre las respuestas positivas que ha presentado este ensayo, se han encontrado respuestas frente a varios contaminantes atmosféricos como el humo del tabaco, p- diclorobenceno (bolas de naftalina) y otros insecticidas de uso residencial. se ha observado respuestas mutagénicas frente a los gases de escape diésel [135].

El biomonitorio con Trad-MCN ha sido utilizado para el estudio del efecto mutagénico de las fracciones solubles de PM_{10} atmosférico, donde *Tradescantia pallida* var. *purpurea* demostró ser sensible al efecto genotóxico del material particulado atmosférico. [136] [137]. También se han realizado ensayos in-situ con *Tradescantia pallida* var. *purpúrea* en jardines de la ciudad de Sao Paulo, donde se concluyó que el uso de este biomonitor ha demostrado ser una importante herramienta para la detección del potencial genotóxico de la contaminación atmosférica urbana. [138]

2.6.7. Ensayos de pelos estaminales (TRAD-SH)

Así como el daño genético puede derivar en la formación de daño cromosómico, también es capaz de provocar cambios en los genes que definen alguna característica visible [139]. El ensayo de mutación de pelos estaminales (Trad-SH) es un ensayo de mutación puntual (mitosis) en el que la expresión del carácter azul heterocigoto dominante de las células ciliadas del estambre se suprime, resultando en la aparición del color rosa recesivo (Figura. 16) [138].

Los primeros estudios con estos sistemas se centraron en la evaluación de los efectos genotóxicos y citotóxicos de la radiación ionizante usando los pelos estaminales como un organismo sustituto de los cultivos microbianos. En este tipo de ensayo, se considera que el crecimiento completo del pelo estaminal es equivalente a la formación de colonias y que un retraso en el crecimiento es análogo a cultivos de células que no se desarrollaron, producto de acontecimientos graves, muy nocivos o letales. Además de la mutación (cambio de color) que se utiliza como un punto final, cambios genotóxicos como la expresión de células gigantes, dobles o células de trillizos, ramificación del pelo estaminal y otras anomalías de crecimiento se consideran como indicadores de genotoxicidad [140].

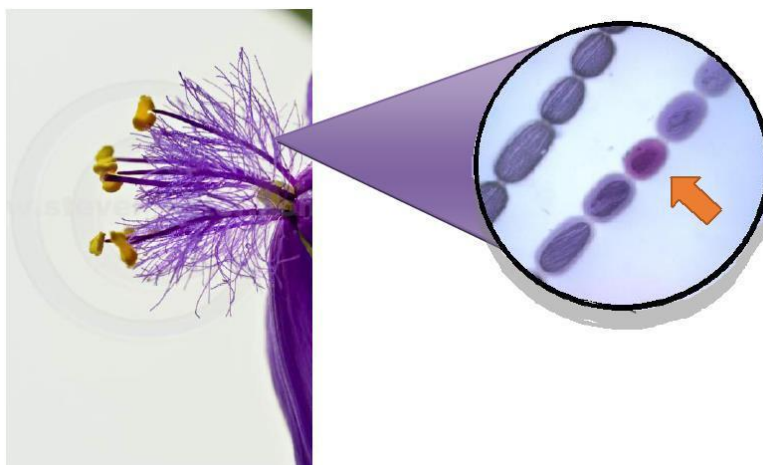


Figura 16: Clon de *Tradescantia* KU-20 e imagen de una mutación en un pelo estaminal (célula rosada)
(Cortesía del Centro de Tecnologías Ambientales, CETAM, UTFSM)

La base genética para la expresión de células de color en los pelos estaminales se estableció por medio de la prueba de los cruces recíprocos, de esta manera se determinó que la pigmentación rosa depende de un par de alelos de un único “loci”, con el azul como color dominante al rosa. La mutación del color, así como la pérdida de la integridad reproductiva en los pelos estaminales de varias especies e híbridos de *Tradescantia*, permitieron su uso para la evaluación genotóxica de rayos X y neutrones [135]. Debido a estas características, el ensayo de Trad-SH es considerado uno de los ensayos más viables para detectar mutaciones que ocurran ya sea de forma espontánea o inducida por bajas concentraciones de agentes tóxicos. La utilidad de este ensayo ha sido probada en experimentos ambientales y de laboratorio [135].

Como se ha mencionado anteriormente, la atmósfera de áreas urbanas se encuentra contaminada por compuestos tóxicos provenientes de fuentes estacionarias y móviles, principalmente por la combustión de combustibles fósiles. Los efectos de la contaminación urbana han sido extensamente evaluados mediante el biomonitorio con plantas y el ensayo de Trad-SH ha sido una buena opción para determinar riesgos mutagénicos en ambientes contaminados [135]. En la década de los noventa, en clon de *Tradescantia* BNL 4430, se utilizó para evaluar las condiciones atmosféricas de la ciudad de Sao Paulo. Sin embargo, el uso del clon KU-20 ha sido una mejor alternativa como biosensor urbano para ensayos de toxicidad en comparación al clon BNL 4430 [135]. Guimarães y col. observaron que mutaciones en los pelos estaminales se incrementan rápida y significativamente cuando las inflorescencias son expuestas a atmósferas de ambientes contaminados. También se observó que, independientemente de que las muestras que estén siendo cultivadas *in situ* o en un lugar no contaminado, el clon KU-20 no presentó ningún tipo de adaptación al entorno urbano que podría reducir las respuestas mutagénicas. Por lo tanto, el ensayo Trad-SH con el clon KU-20 resultó ser más ventajoso que el ensayo de micronúcleos (Trad-MCN) con *Tradescantia pallida* var. *purpurea*, que se vuelve menos sensible cuando se cultiva en lugares contaminados [138] [141].



Capítulo 3

Metodología de análisis y validación de técnicas analíticas

3. Metodología de análisis

En este capítulo se describen las instalaciones y los equipos empleados durante la realización de los ensayos experimentales necesarios para la presente tesis doctoral, así como las modificaciones que se han realizado para optimizar su funcionalidad. La medición de emisiones vehiculares se realizó en el Laboratorio de Energías Renovables (LER) de la Universidad Técnica Federico Santa María, ubicado en la Sede José Miguel Carrera, en Viña del Mar. Los ensayos se desarrollaron utilizando un vehículo diésel de carga mediana, específicamente una camioneta Mitsubishi Katana L-200 del año 2014 (Figura 17). Este vehículo fue alimentado con una serie de mezclas de biocombustibles (biodiésel) con petróleo diésel base, el cual también fue utilizado como referencia, para la determinación de contaminantes criterio (CO , CO_2 , NO_x , MP_{10} , $\text{MP}_{2.5}$, SO_2 e Hidrocarburos Totales), Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), Carbonilos (Aldehídos y Cetonas), y análisis de la distribución del material particulado por tamaño. (EPA, 2002). A continuación, se ilustra un esquema de las instalaciones experimentales del LER.

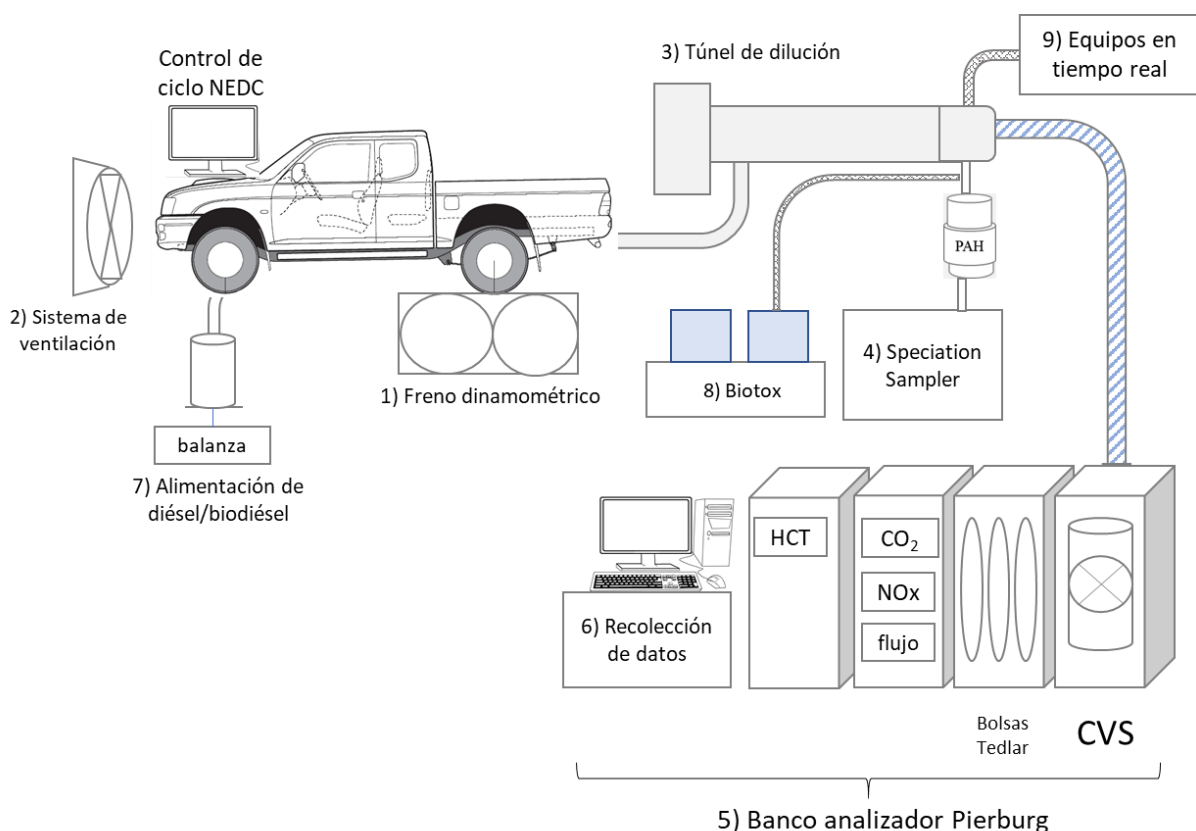


Figura 17: Esquema de las estaciones experimentales para la generación y toma de muestras vehiculares.



En el esquema anterior se resaltan los siguientes componentes: (1) freno dinamométrico y vehículo experimental. (2) Sistema de ventilación y control del freno dinamométrico. (3) Túnel de dilución. (4) Sistema de recolección de partículas. (5) Módulos analizadores Pierburg; CO₂, NO_x, Hidrocarburos totales (HCT) y control de flujo del CVS. (6) Sistema de recolección de datos. (7) Sistema de alimentación del vehículo. (8) Sistema BioToxMonitor. (9) Equipos en tiempo real; Espectrómetro láser de partículas (GRIMM), gases (Testo-350 XL) y microetálometro (Black Carbon). El detalle del vehículo de prueba, analizadores, el montaje y la toma de muestras se comentan en las secciones siguientes.

3.1. Vehículo de pruebas

El vehículo utilizado para las pruebas fue una Camioneta Mitsubishi Katana L200 doble cabina 4WD Turbo diésel. Las especificaciones técnicas se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 7: Especificaciones técnicas del vehículo

Marca	Mitsubishi
Modelo	L200 Katana CRM
Año	2014
Normativa de gases	Euro V
Dimensiones y pesos	
Longitud total [mm]	5185
Ancho total [mm]	1750
Altura total [mm]	1775
Distancia entre ejes [mm]	3000
Vías delanteras [mm]	1505
Vías traseras [mm]	1500
Altura libre mínima [mm]	200
Peso en vacío [kg]	1870
Peso máximo autorizado [kg]	2850
Prestaciones	
Aceleración 0-100 km/h (s)	15
Velocidad máxima (km/h)	167
Consumo de combustible (l/100 km)	
Urbano	9.2
Extraurbano	7.2
Combinado	7.9
Emisiones de CO ₂ (g/km)	
Urbano	242
Extraurbano	189
Combinado	208



Motor	
Tipo (Denominación)	4 cilindros en línea de 16 válvulas DOHC Intercooler y tubo de geometría fija (4D56)
Cilindrada (cm ³)	2477
Relación de compresión	16,5:1
Diámetro x carrera (mm)	91,1x95
Potencia máxima [kW (CV)/rpm]	100 (136)/4000
Par máximo [Nm (kg)/rpm]	314 (32)/2000
Combustible	
Tipo	Diésel
Inyección de combustible	DI-D Inyección directa, Common Rail
Frenos	
Delanteros	Discos ventilados de 294 mm
Traseros	Tambores de 11,6'
Transmisión	Manual de 5 velocidades
Tracción	4WD con sistema Easy Select
Neumáticos	
Tamaño (delanteros y traseros)	205/80 R16
Presión sin carga (delanteros y traseros) [psi]	32

Otra mejora interna del motor para reducir las emisiones contaminantes es la instalación de un sistema de recirculación de gases de escape (EGR). La EGR proporciona una reducción de NO_x, cuya formación es favorable cuando la temperatura aumenta en la cámara de combustión (> 1400 ° C). El EGR hace recircular los gases de escape en la válvula de entrada. Este proceso ralentiza y enfría el proceso de combustión por varios cientos de grados, reduciendo la formación de NO_x. La consecuencia de la EGR es un aumento de la capacidad de calor específico del aire de admisión y de escape, lo que disminuye el contenido de oxígeno y por lo tanto la temperatura en la cámara de combustión. La desventaja de este método es que el déficit de oxígeno en el aire de entrada intensifica la formación de material particulado.

Algunas de las características de postratamiento más relevantes de este modelo son: El sistema de alimentación Diésel DI -D "Common Rail", el cual consiste en un sistema de inyección de combustible a alta presión. La alta presión de inyección permite una mejor pulverización del combustible, lo que provoca un proceso de combustión más homogénea. Además, posee una válvula magnética de conmutación rápida que permite múltiples inyecciones, lo que se traduce en una libre configuración de la inyección con una variación de pre-, media- y post- inyección y por lo tanto una optimización de la reducción de emisiones [15]. El modelo Mitsubishi L200 posee tratamiento de los gases de escape mediante un sistema de filtro de partículas diésel (DPF). Los sistemas de filtro de partículas diésel clásicos recogen las partículas de la fase gaseosa, los cuales se eliminan después por tratamiento térmico (regeneración) del cuerpo del filtro [142]. El método convencional para la eliminación de partículas diésel de los gases de escape es el proceso de filtración

superficial, también llamada torta de filtración. Los gases de escape fluyen a través de una membrana porosa donde las partículas se depositan y acumulan actuando así mismas como un filtro. Debido al aumento del espesor de la capa de partículas el flujo de gas se ve afectado, provocando un aumento de la contrapresión la cual se utiliza como punto de control para iniciar el proceso de regeneración.

Durante los análisis de material particulado, ya sea en tiempo real o mediante el uso de filtros para retener las partículas, se decidió realizar la remoción del sistema DPF (Diésel Particle Filter) de postratamiento de partículas con el fin de hacer el análisis de partículas “río arriba”. Este sistema normalmente genera un filtrado de las partículas en los gases de escape, reteniéndolos y eliminándolos por pirólisis en el mismo DPF. Como se puede observar en la Figura 18, el sistema DPF fue sustituido y en su lugar se dispuso una conexión simple de otro vehículo Mitsubishi. El vehículo también cuenta con un sistema catalizador oxidante (2 vías) el cual es capaz de reducir gran parte del CO y THC por medio de una reacción catalítica en una superficie porosa en presencia de rodio y/o paladio [15].

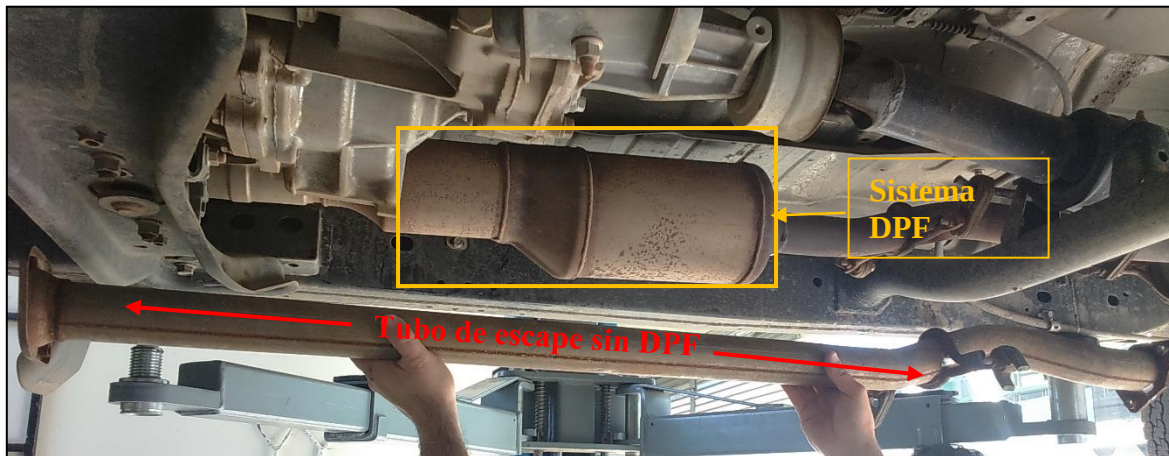


Figura 18: Modificación del sistema DPF para el muestreo de material particulado vehicular.

3.2. Montaje experimental en freno dinamométrico.

Para la realización de la combustión de manera controlada y reproducible, las pruebas con el vehículo se realizaron en un banco de ensayo de potencia marca MAHA, modelo FPS 2700, ubicado en el Laboratorio de Energías Renovables (LER) de la Sede de Viña del Mar de la UTFSM, en donde se midieron los parámetros técnico-mecánicos de combustión del motor, el cual fue controlado en forma electrónica y automática. Las características del banco de ensayos se describen en la siguiente tabla:



Tabla 8: Datos técnicos de banco de ensayo de potencia MAHA FPS 2700

Características	Unidades
Carga Axial	2700 kg
Ancho de vía	736 mm - 2438 mm
Diámetro mínimo de rueda para prueba	330 mm
Diámetro de rodillo	217 mm
Velocidad de prueba máx.	200 km/h
Potencia de rueda máx.	260 kW
Fuerza de tracción máx.	6000 N
Precisión de medición de la potencia del neumático (del valor de medición) +/-	3 %
Funcionamiento en tracción (aceleración)	2700 kg
Sentido de circulación	Único (eine)
Fusible gG	20 A
Alimentación de corriente	1/N/PE 230 V 50 Hz
Dimensiones juego de rodillos (La x An x Al)	3539 mm x 930 mm x 725 mm
Aire comprimido de barrera elevadora	6 bar - 10 bar
Peso	1250 kg

El vehículo se puso en marcha de acuerdo con el Nuevo Ciclo de Conducción Europeo (New European Driving Cycle, NEDC), el cual fue presentado en la sección 2.4 de la presente tesis (Figura 3). Esta prueba consiste en cuatro ciclos de conducción urbanos repetidos y un ciclo de conducción extraurbano (en carretera). Esta es una prueba diseñada para evaluar objetivamente el impacto medioambiental de los automóviles, las cuales se basan en la legislación europea sobre emisiones y sus procedimientos y parámetros cubren un amplio abanico de la conducción real en Europa [143]. El ciclo NEDC comprende una distancia de 11.017 km, tiene una duración de 1180 segundos con una velocidad promedio de 33.6 km/h. [21] el cual fue realizado en triplicado para cada mezcla de biodiésel.



Figura 19: (A) Freno dinamométrico y ventilador de refrigeración. (B) Mitsubishi Katana montada sobre el freno dinamométrico.

3.2.1. Configuración del ensayo:

La camioneta se monta sobre el banco de ensayo de potencia MAHA FPS 2700, ubicando las ruedas traseras sobre los rodillos del banco. El tubo de escape de la camioneta se conecta a un flexible metálico de acero inoxidable que conduce los gases de escape hacia el sistema de túnel dilutor.

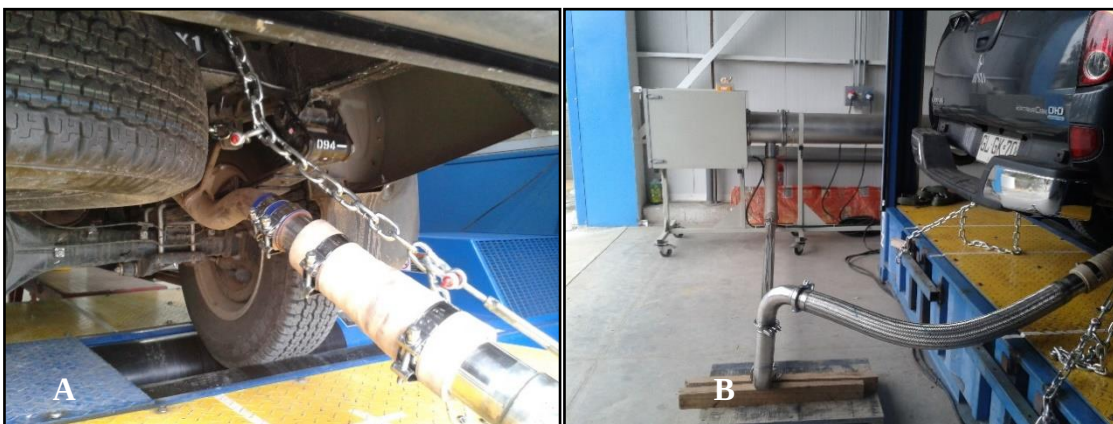


Figura 20: (A) conexión flexible del tubo de escape. (B) cañería de acero inoxidable unida al túnel de dilución.

El sistema de túnel dilutor consiste en un ducto de acero inoxidable conectado a una bomba de muestreo constante (CVS, Constant Volumen Sampler) que genera fuerza de succión permitiendo el ingreso tanto la muestra procedente del tubo de escape, así como aire ambiente, previamente filtrado de partículas e hidrocarburos, permitiendo la formación de una mezcla dentro del túnel. Este proceso se esquematiza en la Figura 21.

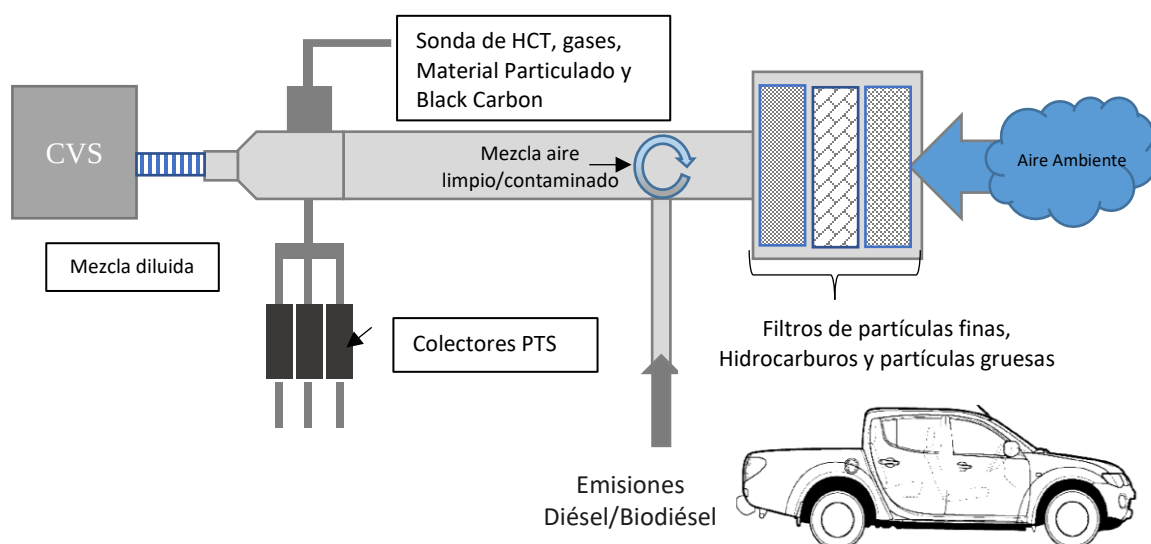


Figura 21: Esquema del túnel dilutor. La muestra ingresa por la parte inferior del túnel, mezclándose con el aire ambiente filtrado del exterior, generando la mezcla en el ducto principal. La muestra se recolecta en el cabezal del túnel.

El factor de dilución se genera en base a las revoluciones del motor de la bomba de desplazamiento positivo según se observa en la Tabla 9. El propósito de generar una dilución de las emisiones de escape es principalmente generar condiciones de inmisión de los contaminantes, es decir, tratar de generar concentraciones cercanas a las presentes en el medioambiente. Adicionalmente la dilución genera un enfriamiento de los gases de escape evitando daños por temperatura y saturación en los sensores de los equipos. El túnel se encuentra conectado a la bomba de desplazamiento positivo (CVS) por una manguera recubierta internamente con teflón (Figura 21), este sistema permite ajustar la dilución en base a las revoluciones del motor de la bomba. Durante el ciclo NEDC se mantuvo una frecuencia de 1000 rpm en la fase urbana y 1400 en la extraurbana. El cabezal del túnel también cuenta con una serie de sondas para la determinación de hidrocarburos, gases de combustión y material particulado total (PTS). Adicionalmente se adaptaron puntos de toma de muestra para los equipos portátiles (Testo 350XL, Espectrómetro de láser para partículas, microetalmetro, y la cámara BioToxMonitor).

Tabla 9: Velocidades de operación del constant volumen sampler, (CVS).

Frecuencia (rpm)	Flujo No Normalizado (L min ⁻¹)	Factor de dilución
500	2,48	4,58
750	3,69	8,02
1000	5,08	10,62
1400	7,05	14,39
1800	9,08	18,50
2000	10,11	20,56

3.3. Preparación de mezclas de Biocombustibles

Las mezclas de biodiésel que se evaluaron son; **B5** (5% v/v biodiésel – 95% v/v petróleo diésel base) debido a que es la mezcla máxima permitida por la regulación Chilena; **B20** (20% v/v biodiésel – 80% v/v petróleo diésel base) que es la más utilizada en los países desarrollados y **B80** (80% biodiésel-20% petróleo diésel base) considerado como una mezcla del biocombustible lo más cercana posible al 100% de biodiésel, ya que el motor diésel requiere modificaciones especiales para operar con biodiésel en un 100%. El diésel base (tipo A1) fue usado como referencia para contrastar las diferencias de las emisiones de biodiésel, denominado **B0** (0% v/v biodiésel – 100% v/v petróleo diésel base). Los biocombustibles utilizados corresponden a biodiésel elaborado a partir de aceites grasa animal, aceite de soya y aceite de palma. Durante los ensayos se realizó la medición de la densidad del combustible y el peso del combustible consumido proveniente desde un sistema de alimentación externo (Figura 22A).



Figura 22: (A) Medición de la densidad de la mezcla de biocombustibles. (B) Sistema de alimentación externa de combustible.

3.4. Toma de muestras

La toma de muestras gaseosas se realizó de manera controlada en laboratorio de energías renovables (LER) utilizando un banco analizador de emisiones utilizado para la certificación de vehículos motorizados idéntico al usado en el Centro de Control y Certificación Vehicular (3CV), dependiente del Ministerio de Transporte y Telecomunicaciones (Marca Pierburg modelos AMA 2000C, Austria). Este banco de analizadores se encuentra conectado al túnel de dilución por sondas ubicadas en el cabezal del mismo túnel (Figura 23). Previo a cualquier experimento, todos los equipos en tiempo real pasan por una breve calibración y medición de línea base para descartar cualquier tipo de anomalía durante el ensayo, también el vehículo pasa por un ciclo de conducción como proceso de precalentamiento para poder reducir el efecto de la partida en frío y disminuir el sesgo generado por este efecto. En las secciones siguientes se darán más detalles de cada analizador y equipos de medición. Los protocolos de ensayos y análisis de emisiones y potencial energético desarrollados al proyecto FONDEF D09-I11070 y, por ende, asociado a la presente tesis de doctorado, se encuentran inscritos en la DIBAM (Registro Nr. 244.899 del 29/8/2014).

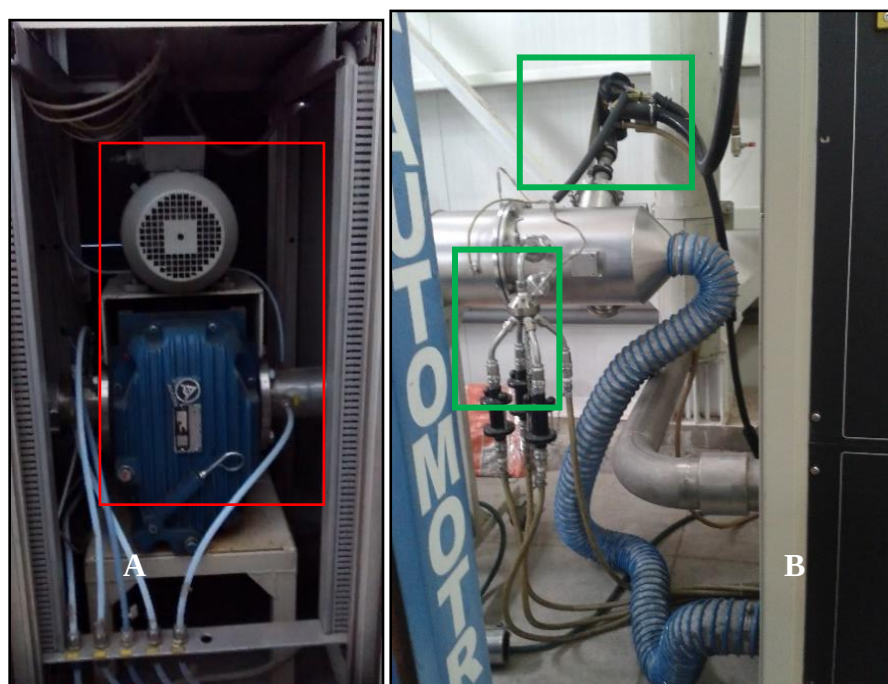


Figura 23: (A) Bomba de desplazamiento positivo y sus sondas marcadas en rojo. (B) Manguera de conexión al CVS (azul) y sondas de PTS e hidrocarburos (verde).

3.4.1. Hidrocarburos Totales

La sonda de hidrocarburos totales (HC) recolecta una fracción de la muestra diluida en el túnel, transportándola a través de una línea termostatzada hacia un detector de ionización de llama (FID) (Figura 24 A). En este tipo de detectores el gas de muestra se introduce en una llama de hidrógeno/helio dentro del FID. Cualquier hidrocarburo presente en la muestra producirá iones cuando ingrese a la llama. Los iones se detectan en el FID por medio de un electrodo con una alta tensión de voltaje. La corriente eléctrica a través de este detector es por lo tanto proporcional a la velocidad de ionización que a su vez depende de la concentración de HC presente en la muestra.

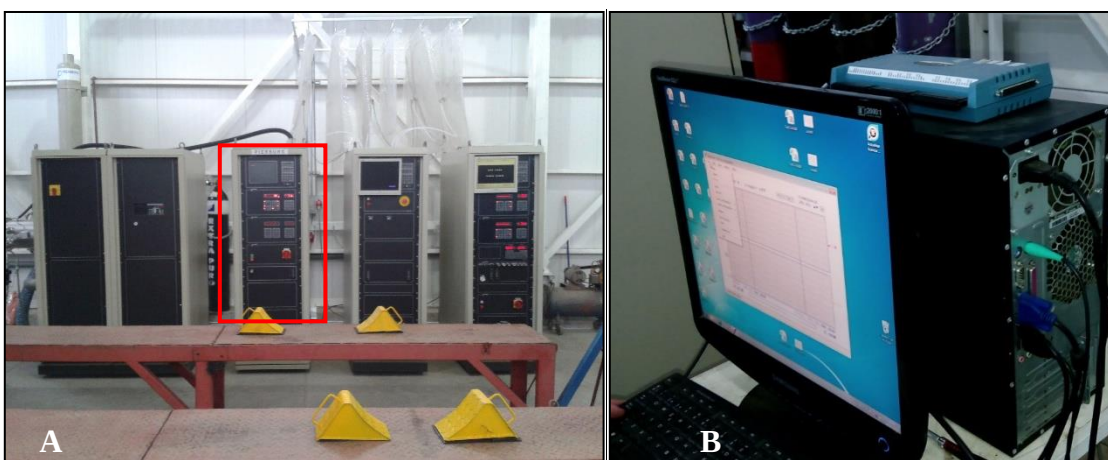


Figura 24: (A) Banco de analizadores Pierburg AMA 2000C. (B) Sistema de recolección de datos.

La calibración del equipamiento FID se realiza mediante la fijación del voltaje, haciendo uso de un balón de aire puro (AGA) para fijar el valor cero y un balón de propano con concentración conocida (33 ppm de propano en N₂) denominado gas “span”. Estos gases se utilizan para realizar una curva de calibrado con la ayuda de un dilutor portátil que permite realizar mezclas de propano/aire en diferentes proporciones e introducir las en el FID, con los cuales se establece los valores de referencia para la muestra. Los resultados de voltaje a lo largo del ensayo son recogidas en un computador con un sistema data logger (Figura 24 B), los cuales son trabajados en planilla Excel y calculados como emisiones de Hidrocarburos (ppm). Fue necesario realizar el registro de los datos de manera externa, ya que el sistema Pierburg no permite calibrar y medir, por sí mismo niveles de THC tan bajos, por ello se hizo esta modificación. Las fórmulas, cálculos y análisis estadístico para la determinación de los factores de emisión son presentados en el capítulo 4.

3.4.2. Gases de combustión (CO, O₂, CO₂, NO_x)

El análisis de los gases de emisión de norma, exceptuando los hidrocarburos totales, se realizaron mediante el uso del dispositivo TESTO 350 XL portable emission analyzer, el cual es un analizador en tiempo real portátil usado para la medición de gases de combustión mediante sensores electroquímicos entregando valores con los siguientes parámetros de precisión.

Tabla 10: Cifras de mérito del equipo TESTO 350-XL para la medición de gases de combustión.

Analito	Parámetros de análisis
Oxígeno	- Tipo de sensor (Sensor electroquímico “Fuel Cell”) - Rango: 0 a 21% vol. - Resolución: 0.1% vol. - Precisión: 2% en m.v
Monóxido de Carbono (CO)	- Tipo de sensor (Sensor electroquímico potenciométrico) - Rango: 0 a 10.000 ppm. - Resolución: 1ppm. - Precisión: 5ppm (0 - 99ppm), 5% m.v (100 – 2.000ppm), 10% m.v (2.001 – 10)
Monóxido de Nitrógeno (NO)	- Tipo de sensor (Sensor electroquímico potenciométrico) - Rango: 0 a 3.000 ppm - Resolución: 1ppm. - Precisión: 5ppm (0 - 99ppm), 5% m.v (100 – 2.000ppm), 10% m.v (2,001 - 10,000ppm)
Dióxido de Nitrógeno (NO ₂)	- Tipo de sensor (Sensor electroquímico potenciométrico) - Rango: 0 a 500 - Resolución: 0.1ppm - Precisión: 5ppm (0 - 99ppm), 5% m.v (100 - 500ppm)
Dióxido de Azufre (SO ₂)	- Tipo de sensor (Sensor electroquímico potenciométrico) - Rango: 0 a 500ppm - Resolución: 0.1ppm - Precisión: 5ppm (0 - 99ppm), 5% m.v (100 - 500ppm)
Temperatura	- Tipo de sensor: Termopar - Rango: -40°C a +1,200°C - Precisión: 0.5°C (-40°C to +99°C), 0.5% m.v (+100°C to +1,200°C)
Dióxido de Carbono (CO ₂)	- Tipo de sensor: Infrarojo no dispersivo (NDIR) - Rango: 0 a CO₂ max vol % - Resolución: 0.1% vol

- Precisión: Calculada a partir del Oxígeno

La sonda del equipo TESTO se conectó a través de una abertura en el cabezal del túnel de dilución de manera directa como se ilustra en la Figura 25. Los datos se transfieren directamente a un laptop en el cual se registran las emisiones en ppm cada 6 segundos durante los 20 minutos de cada ciclo de conducción.



Figura 25: Posición del equipo de análisis de gases de combustión TESTO- 350 XL. La flecha roja indica la posición de la sonda de muestreo.

Las fórmulas, cálculos y análisis estadístico para la determinación de los factores de emisión son presentados en el capítulo 5.

3.4.3. Análisis de Material Particulado

El material particulado emitido por el vehículo fue determinado a través del espectrómetro láser portátil de aerosoles marca GRIMM. Este dispositivo posee una sonda que ingresa dentro del túnel de dilución donde permite la determinación en tiempo real de la concentración de material particulado grueso (PM_{10}), fino ($PM_{2,5}$) y ultrafino ($PM_{0,45}$). Las masas de PM se determinan en un rango de tamaño de 0,25 a 32 μm en 31 canales de tamaño (Figura 26).

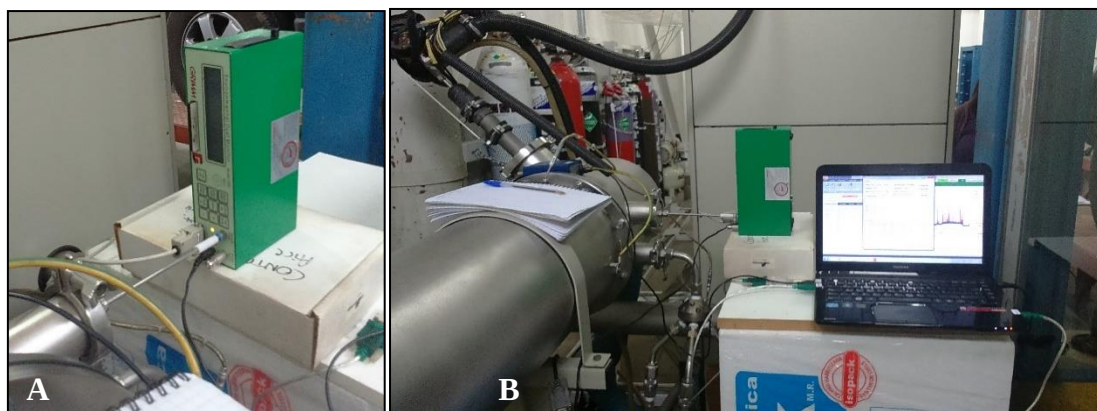


Figura 26: (A) Espectrómetro portátil de aerosoles GRIMM (modelo EDM 107). (B) Posición de muestreo del dispositivo GRIMM en el túnel de dilución. En la imagen se muestra el computador portátil para la recolección de datos.

De manera adicional se realizó el análisis por gravimetría del material particulado total (PTS) y del $PM_{2.5}$ mediante el uso de filtros de partículas de cuarzo los cuales se encuentran conectados al túnel de dilución mediante un sistema de bombas. En el caso del PTS, la bomba que genera la succión corresponde a una bomba interna dentro de los módulos Pierburg, mientras que para el uso de los cartridges de $PM_{2.5}$ se usaron los cartridges de muestreo Organic ChemComb Cartridge los cuales fueron conectados a un sistema de bombas que pertenecen al equipo “speciation sampler” (Partisol™ 2300). Ambos cartridges se ilustran en la Figura 27.

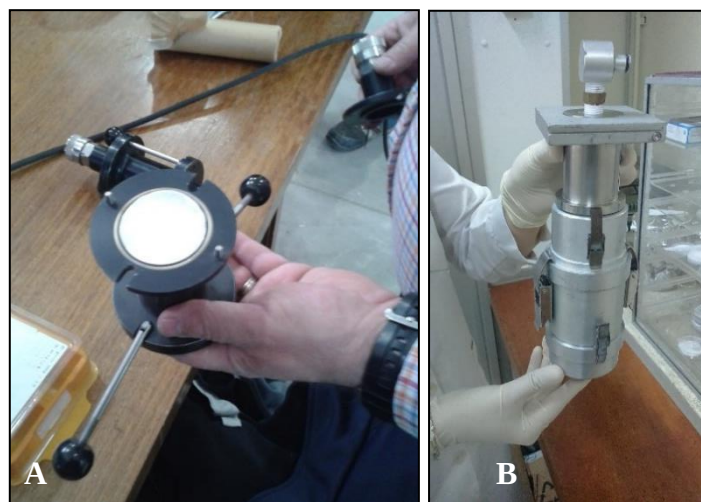


Figura 27: (A) Cartridges de muestreo para material particulado total (PTS, Particulate Total Sampler) (B) Sistema de cartridges ChemComb®

Una vez obtenidos los filtros impactados de ambos sistemas, éstos se pesan para obtener el peso del material particulado total (PTS) y material particulado 2.5 ($PM_{2.5}$). Posteriormente los filtros son almacenados en frío ($-4^{\circ}C$) para posterior análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos según lo que se estipula en el apartado 7.4.1 de la presente tesis. Las fórmulas, cálculos y análisis estadístico para la determinación de los factores de emisión son presentados en el capítulo 4.

3.4.4. Black Carbon

De manera complementaria al análisis de material particulado se realizó el análisis de “Black Carbon” el cual corresponde a un componente del material particulado fino ($< 2,5 \mu m$ de diámetro aerodinámico) de relevancia atmosférica debido a su capacidad de absorber energía provocando un forzamiento climático. Para el análisis de este elemento se utilizó un microetalmetro (MicroAeth® Modelo AE51, U.S.A) el cual analiza en tiempo real la concentración de “black carbon” en el aire, mediante la medición de la tasa de cambio en la absorción de la luz transmitida en un filtro interno donde se deposita el aerosol. La medición se realiza a 880 nm, la cual se interpreta como concentración de Negro de Carbono ('BC'). Para este estudio de emisiones, se dispuso una sonda de BC en el cabezal del tune de dilución como se ilustra en la Figura 28. Los datos se recolectaron cada 10 segundos en un periodo de 20 minutos (duración del NEDC), almacenándose en un computador portátil al final de cada prueba.

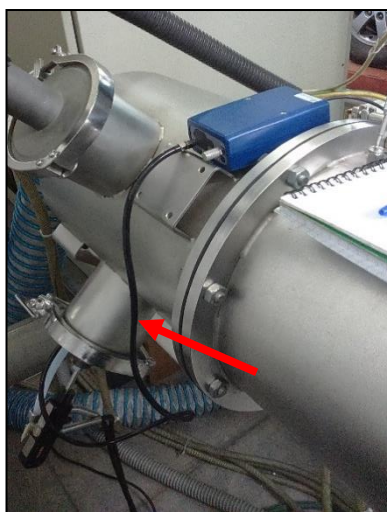


Figura 28: Microetalmetro (microAeth® Modelo AE51) dispuesto en el cabezal del túnel de dilución. La flecha roja indica la sonda por la cual se recolecta la-muestra.

Las fórmulas, cálculos y análisis estadístico para la determinación de los factores de emisión son presentados en el capítulo 4.

3.4.5. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs).

El análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos se realizó a partir de la extracción desde los filtros ubicados dentro de los cartridges de muestreo Organic ChemComb Cartridges como se ilustra en la Figura 29. Estos cartridges poseen dos tipos de filtros: filtros de cuarzo para la especiación de los HAPs asociados al $PM_{2.5}$ y filtros de espuma de poliuretano (PUFs) para retener aquellos HAPs asociados a la fase gaseosa. En los filtros de cuarzo y PUFs se encontrarán diferentes tipos de HAPs dependiendo principalmente de sus propiedades fisicoquímicas, particularmente de su volatilidad y estructura química. Las fórmulas, cálculos y análisis estadístico para la determinación de los factores de emisión son presentados en el capítulo 4.

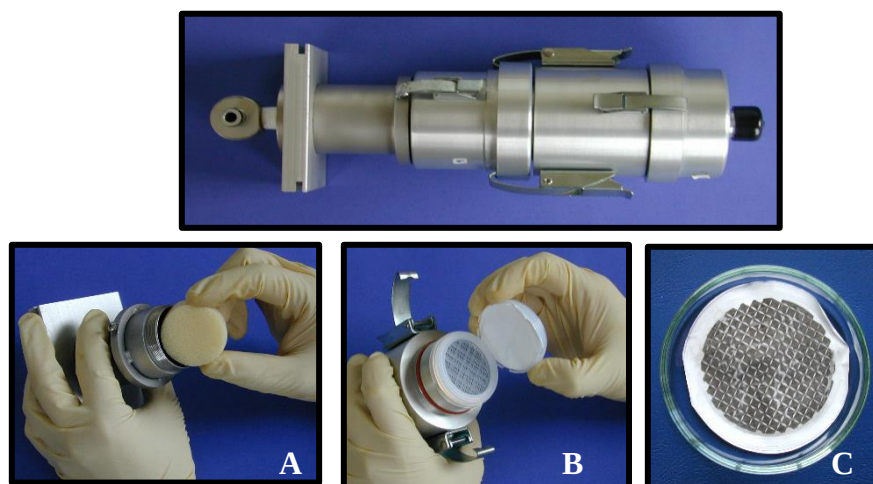


Figura 29: (A) Filtro de espuma de poliuretano (PUF) para la recolección de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase gaseosa. (B) Filtro de Cuarzo para la recolección de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase particulada. (C) Filtro con material particulado impactado.

3.4.6. Carbonilos

Los aldehídos y cetonas pertenecen a una clase de compuestos llamados Carbonilos, los cuales a su vez se consideran compuestos orgánicos volátiles. Los carbonilos más comunes en el aire incluyen formaldehído, acetaldehído y acetona. Los carbonilos en aire son muestreados utilizando cartuchos impregnados con 2,4-dinitrofenilhidrazina acidificada (DNPH) el cual es muy reactivo para carbonilos (Figura 30). La reacción entre el carbonilo (aldehídos o cetonas) con la 2,4-dinitrofenilhidrazina da un compuesto de color anaranjado que absorbe en el rango visible (360nm). Los métodos estandarizados más comunes son el Método EPA TO-11 A y el Método ASTM D 5197, ambos definidos para el muestreo de formaldehído y otros carbonilos en aire. Los compuestos a determinar son los presentados en la Tabla 12.

Tabla 11: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos prioritarios por la EPA.

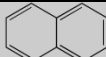
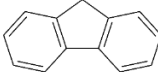
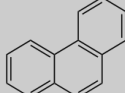
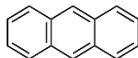
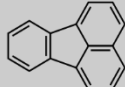
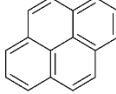
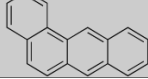
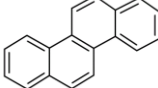
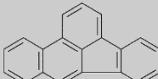
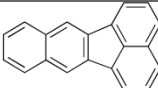
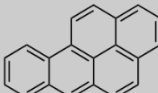
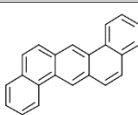
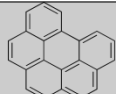
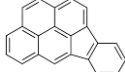
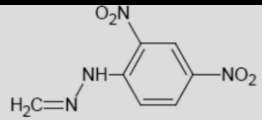
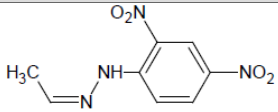
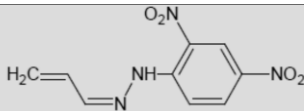
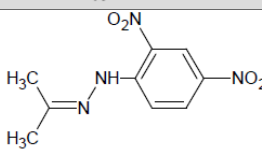
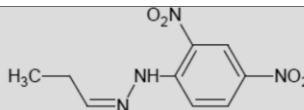
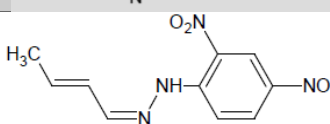
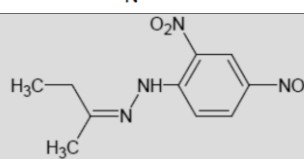
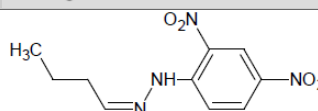
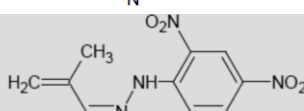
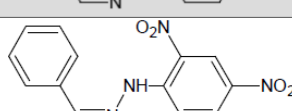
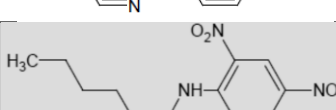
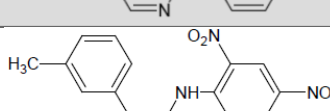
Sigla	Hidrocarburo Aromático Policíclicos	Fórmula Molecular	Peso Molecular [g mol ⁻¹]	Estructura Química
NAP	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,17	
ACY	Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152,20	
ACE	Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154,00	
FLU	Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166,22	
PHE	Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178,23	
ANT	Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178,23	
FLT	Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202,26	
PYR	Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202,25	
BaA	Benzo[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228,28	
CHR	Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228,29	
BbF	Benzo[b]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,31	
BkF	Benzo[k]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,31	
BaP	Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	252,31	
DBA	Dibenzo[a,h]antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278,34	
BGP	Benzo [g, h, l]perileno	C ₂₂ H ₁₂	276,33	
IND	Indeno[1,2,3,c,d]pireno	C ₂₂ H ₁₂	276,33	

Tabla 12: Compuestos oxigenados detectables por derivatización en análisis vehicular

Sigla	Carbonilo (Original)	Fórmula Molecular (Derivado DNPH)	Peso Molecular (Derivado DNPH) [g mol ⁻¹]	Estructura Química (Derivado DNPH)
FOR	Formaldehído	C ₇ H ₆ N ₄ O ₄	210,15	
ACE	Acetaldehído	C ₈ H ₈ N ₄ O ₄	224,18	
ACR	Acroleína	C ₉ H ₈ N ₄ O ₄	236,19	
ATN	Acetona	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₄	238,20	
PRO	Propionaldehído	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₄	238,20	
CRO	Crotonaldehído	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₄	250,21	
BUT	Metiletilcetona (2-Butanona)	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₄	252,23	
BUTYR	n-Butiraldehído	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₄	252,23	
MET	Metacroleína	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₄	250,21	
BEN	Benzaldehído	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₄	286,25	
VAL	Valeraldehído	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₄	266,26	
TOL	m-Tolualdehído	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₄	300,27	

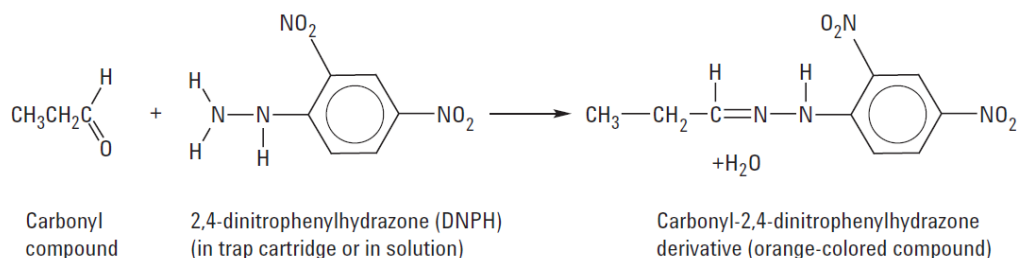


Figura 30: Reacción de derivatización de carbonilos. [144]

El muestreo se realiza mediante la conexión de una manguera de Tygon® en el túnel de dilución asegurándose de que la conexión sea hermética, para así evitar pérdida de muestra (Figura 31A). El cartridge va conectado a un controlador de flujo másico, el cual a su vez está conectado a una bomba de succión. Una vez que comienza el ciclo en el dinamómetro se da inicio a la toma de muestra de carbonilos a un flujo de 2L/min durante todo el ciclo de conducción (NEDC) (Figura 31 B).

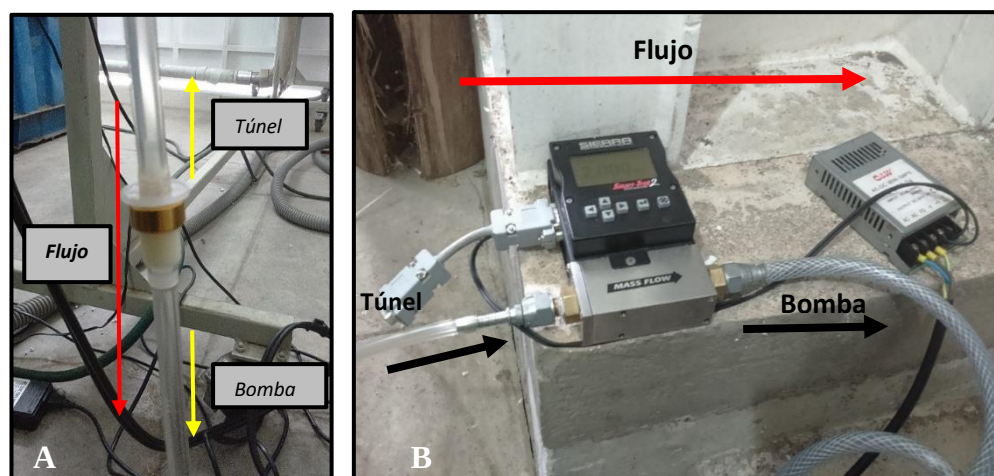


Figura 31: (A) Cartridge de carbonilos conectado al túnel de dilución. (B) Controlador de flujo másico. Este dispositivo permite controlar el flujo de muestra que pasa a través del cartridge.

En paralelo, fue necesario realizar un blanco de terreno, para esto se debe usar otro cartucho de DNPH previamente etiquetado y exponerlo tapado a las condiciones ambientales del sitio de ensayo durante el mismo tiempo que se está tomando la muestra. Este cartucho fue utilizado como blanco de terreno para determinar el efecto del transporte y las condiciones ambientales dentro del laboratorio.

Una vez terminado el muestreo, se retiró el cartucho del sistema de muestreo e inmediatamente se selló y se dispuso en el contenedor de transporte junto con el blanco de terreno para ser llevados al laboratorio para su posterior análisis. Puesto que el reactivo (DNPH) es extremadamente reactivo, un cartucho dejado abierto continuará adsorbiendo carbonilos desde el aire hasta que el reactivo se consuma completamente. Por lo

tanto, los cartuchos deben permanecer tapados en ambos extremos de preferencia dentro de recipientes de vidrio herméticamente cerrados. Para fines de transporte, los cartuchos se pusieron en envases resistentes de preferencia metálicos. Los cartuchos fueron almacenados refrigerados antes y después de la toma de muestras. Las fórmulas, cálculos y análisis estadístico para la determinación de los factores de emisión son presentados en el capítulo 4.

3.5. Biomonitorio

Para el desarrollo de la metodología, los ensayos se basaron en el manual de biomonitorio de Débora-Jã de Araujo Lobos [139], el cual se fundamenta a su vez en estudios de biomonitorio realizados en Brasil [145] [136] [140].

3.5.1. Descripción y preparación de plantas

Para poder mantener temperaturas y porcentajes de humedad estables para los biomonitores en crecimiento, las plantas de estudio se mantuvieron en un domo invernadero desarrollado e instalado en el CETAM-UTFSM (Figura 32). Para los ensayos de pelos estaminales se utilizó el híbrido de *Tradescantia. ohiensis* y una especie desconocida (*T. ohiensis xunknown*), llamado *Tradescantia KU-20*, el cual es un clon triploide ($3x=18$) heterocigoto para la pigmentación de sus flores (azul/rosa: siendo azul el color dominante). Por otro lado, para los ensayos de micronúcleos se utilizó *Tradescantia pallida* var. *purpurea* (Figura 32). Cabe destacar que el clon KU-20, es una especie muy sensible a la temperatura (entre 17.9°C y 28°C). Por lo tanto, es necesario un registro diario de las temperaturas y el porcentaje de humedad tanto externo como interno, para asegurar condiciones estables. El riego se realizó cada 3 días.



Figura 32: Domo-Invernadero del CETAM. Vista externa e interna

Previamente a cada ensayo de biomonitorio se deben recolectar un mínimo de 15-20 inflorescencias de *Tradescantia pallida* var. *purpúrea*/ KU-20 por tratamiento y ambientarlas durante 24 horas en solución de Hoagland o en su defecto agua potable.

3.5.2. Exposición de los biomonitores en el BioToxMonitor

El equipo BioToxMonitor es un dispositivo de exposición de biomonitores con una configuración basada en módulos (Solicitud Patente PCT/CL2011/000021). Las cámaras de muestreo funcionan de manera independiente y están separadas las unas de las otras, evitándose así cualquier tipo de contaminación intracámara. En la Figura 33 se muestra el módulo completo del BioToxMonitor, en su configuración original para realizar ensayos de dosis-respuesta. Dada su concepción modular, el BioToxMonitor permite la separación de los módulos de bombas y de generación de aire limpio, para evitar que las vibraciones de las bombas y el generador interfieran en el buen funcionamiento de los módulos de 2 y 3 cámaras.

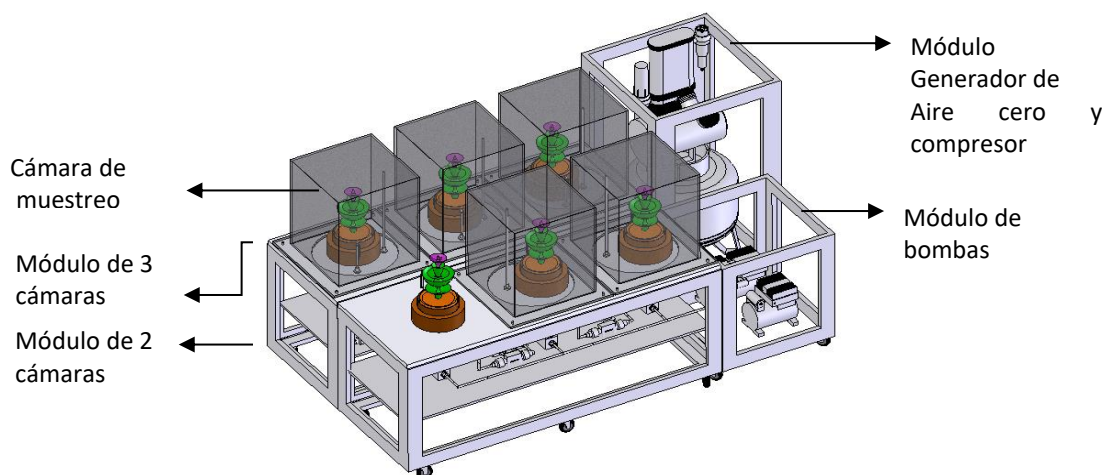


Figura 33: Vista isométrica de equipo BioToxMonitor completo, en su configuración de traslado, con los módulos de tres y dos cámaras, más el módulo generador de aire cero y el módulo de bombas.

La configuración equipo BioToxMonitor original (figura 33) fue modificado a un sistema de dos cámaras (figura 35) para simplificar la exposición de las plantas a las concentraciones bajas de material particulado evaluadas durante los ensayos vehiculares. Esta reducción del sistema BioToxMonitor fue validada previamente, para asegurar la concentración efectiva de cada uno de los contaminantes dentro del túnel de dilución y la cámara de exposición, mediante la determinación en paralelo de gases, partículas, carbonilos y HAPs con los equipos de medición portátil y cartridges de muestreo. Una vez realizada la validación del sistema de dos cámaras, se realiza la exposición de los biomonitores con emisiones contaminantes producidas durante los ensayos vehiculares. Esta exposición se realiza mediante la succión de las emisiones del túnel de dilución durante los tres ciclos NEDC de un combustible (diésel o biodiésel) dando una hora total de exposición por acumulación (tres ciclos de 20 minutos cada uno). La segunda cámara se dispone para el control positivo, exponiendo el biomonitor a formaldehído volátil desde un vial con peso conocido (figura 35). El control negativo se realizó evaluando un biomonitor expuesto a un ambiente de laboratorio limpio. Los biomonitores solo fueron expuestos a las emisiones de B0 (diésel) y B80 (80% biodiésel) con el propósito de obtener el mayor nivel de contraste de toxicidad entre las emisiones de los diferentes combustibles. Luego de la inducción viene una etapa de recuperación, donde se dejan 24 horas en agua potable.

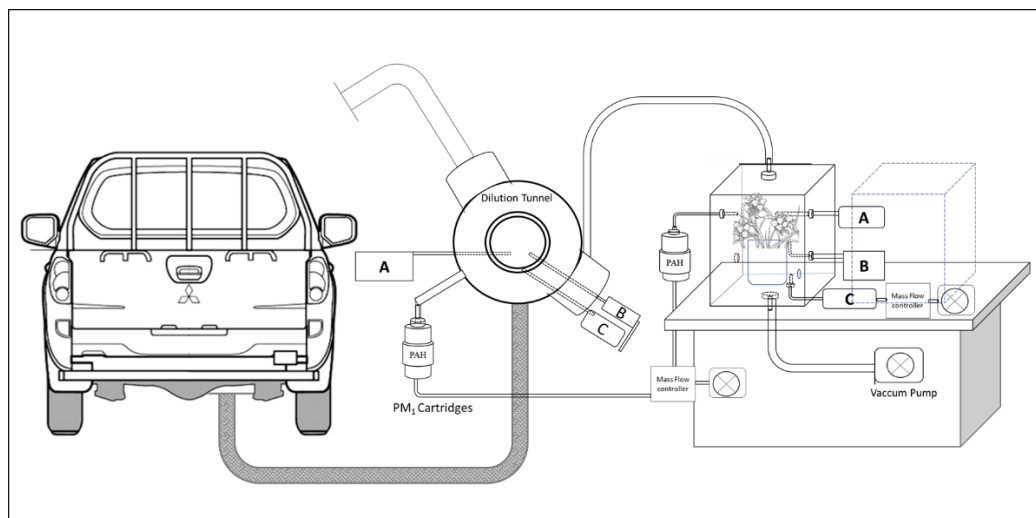


Figura 34: Representación esquemática del sistema experimental: el escape diésel entra en el túnel de dilución donde parte de la muestra se redirige al biomonitor dentro de la cámara de exposición. Los dispositivos de muestreo se conectan en paralelo de la siguiente manera: (A) Espectrofotómetro láser (B) Analizador de gases (C) Cartuchos DNPH (Carbonilos).



Figura 35: (A) Sistema de cámaras de exposición para biomonitores. (B) Biomonitores en periodo de recuperación post-exposición.

3.5.3. Ensayo de micronúcleos (Trad-MCN)

Para el conteo de los micronúcleos se toman sólo los botones de las inflorescencias de *Tradescantia pallida* var. *purpurea*, ya recuperados y se depositan en solución fijadora (1 parte de ácido acético por 3 partes de alcohol etílico 98°), durante un mínimo de 48 horas.

Desde la solución fijadora anterior, cada inflorescencia se separó en cada uno de los botones individuales que lo componen y se ordenaron de mayor a menor tamaño, comenzando el análisis desde el de tamaño medio para buscar aquel que contenga tétradas en su interior (Figura 36). El botón floral seleccionado se maceró sobre un portaobjeto con un bisturí histológico y se le agregó una gota de solución carmín, eliminando fibras y restos del botón. Se cubre con un cubreobjetos y se observa rápidamente en microscopio para ver si las

células se encuentran en estado de tétrada. Si se confirma lo anterior, el portaobjeto se calienta levemente con una llama para fijar el colorante y se apretándolo suavemente para fijar todo en un mismo plano. Si no se confirma la presencia de tétradas, la muestra se desecha y se repite esta preparación, con otro botón floral.

Se debe buscar la presencia de micronúcleos en las células madres de polen (Figura 36), producto del estrés al que fueron sometidas las inflorescencias. Los micronúcleos se observaron con un aumento de 100x en un microscopio óptico Olympus® CX-31. Cuando se encuentra un botón floral adecuado se observan las células madre en forma de tétradas donde el polen está encapsulado, mientras que los micronúcleos se observan como fragmentos nucleares en medio de la célula.

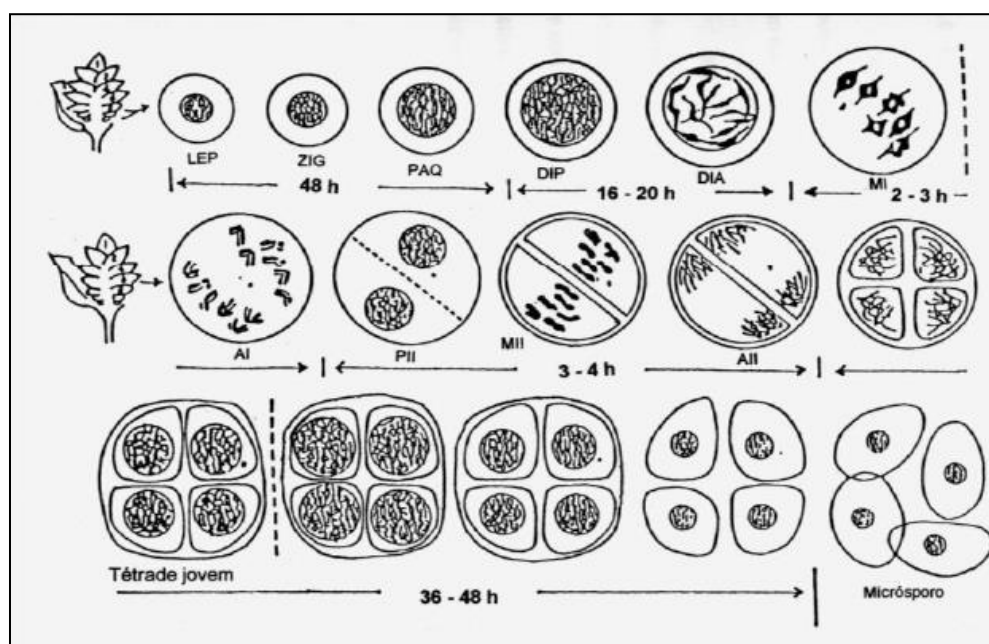


Figura 36: Esquema de la meiosis en *Tradescantia*. A partir de las 36 horas, los botones florales se encuentran en estado de tétradas, las cuales son adecuadas para la observación de micronúcleos al microscopio.

Las lecturas de micronúcleos se efectúan en un total 300 tétradas, dentro del botón floral seleccionado de cada una de las inflorescencias recolectadas. Se utilizó un contador de células para facilitar esta labor. Luego se estimó e informó, el número de micronúcleos por cada 100 tétradas. La metodología se resume en la Figura 38.

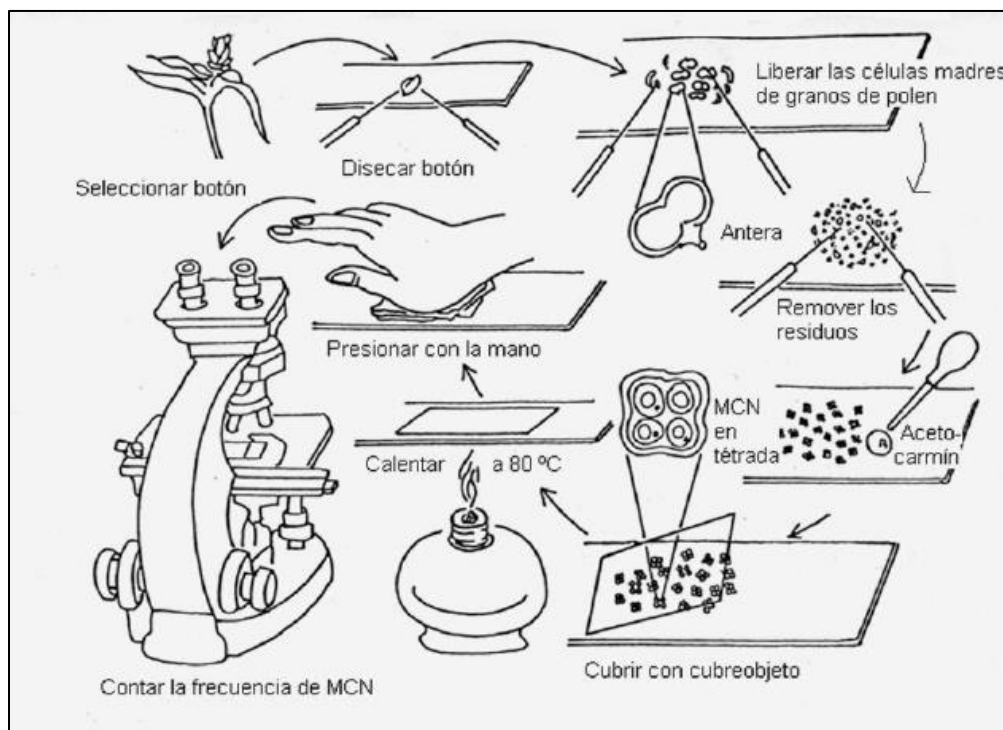


Figura 37: Diagrama metodológico del ensayo de micronúcleos.

3.5.4. Cuento de pelos estaminales (Trad-SH)

Para el conteo de pelos estaminales en la especie *KU-20* también se realiza una recuperación de las inflorescencias con agua potable por 24 h posterior a la exposición. La visualización de los cambios de color se hace utilizando un microscopio estereoscópico SZ-CTV Olympus® con un iluminador de fibra óptica externo. A medida que van abriendo las flores, se les extraen con pinzas, cada uno de los 6 estambres los que se depositan en un portaobjetos con agua para facilitar su manipulación. Se cuenta el total de los pelos estaminales de los 2 primeros estambres analizados de cada flor, ya que estos se extrapolan a los restantes, y se contabilizan las células con cambios de color (morado a rosa) de los pelos estaminales analizados. El número de mutaciones se expresa en 1000 pelos estaminales mediante una regla de tres. Todo este procedimiento se realiza durante un período mínimo de una semana, en la cual se analizan diariamente las flores abiertas. Con el análisis de un total de 10 flores diarias por inducción se considera suficiente para obtener una representatividad estadística del ensayo [139].



3.6. Validación analítica

Como se mencionó anteriormente, se emplearán equipos de medición en tiempo real, es decir, medidos directamente de la fuente de emisión cada cierto intervalo de tiempo, cada uno de los equipos fue descrito en detalle en el capítulo 3. Mientras que otra parte de los resultados de emisiones se obtienen de forma *off-line*, es decir, las muestras recogidas (carbonilos y HAPs) se llevan al laboratorio, donde se extraen los analitos y se cuantifican con los respectivos equipos de análisis; cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para carbonilos y cromatografía de gases para hidrocarburos aromáticos policíclicos.

En esta sección se describe como se realizarán los análisis de los datos entregados por cada instrumento en tiempo real y la metodología analítica usada en el laboratorio. También se describe brevemente los análisis estadísticos que serán usados en el software StatGraphics Centurion XV.

3.6.1. Determinación del potencial energético de los biocombustibles y sus mezclas

En base a los valores de poder calorífico de cada combustible y sus fracciones másicas se puede determinar el poder calorífico inferior (PCI) de cada una de las mezclas ensayadas. El cálculo del PCI de mezcla corresponde a la sumatoria de la contribución de cada fracción biocombustible, por la fórmula.

Ecuación 10
$$PCI_{mezcla} = (\sum (PCI_{combustible} \times Y_{combustible}))$$

Donde **PCI** corresponde al poder calorífico inferior (kJ/kg), **Y** la fracción másica del combustible en la mezcla (kg_{comb}/kg_{mezcla}). El valor obtenido es de importancia para poder calcular los factores de emisión de cada contaminante en los capítulos posteriores ya que estos se expresan como masa de contaminante por energía producida presentada en la ecuación 19.

3.6.2. Determinación de los factores de emisión

Los resultados obtenidos de las emisiones de gases para las distintas mezclas de biocombustibles son entregados por los equipos de medición en tiempo real, es decir, cada cierto intervalo de tiempo. El equipo Testo 350 XL (gases) y el espectrofotómetro láser de partículas GRIMM®, entregan valores cada 6 segundos, mientras que el equipo microetálómetro (black carbon) entrega mediciones cada 10 segundos. A continuación, se detallan las fórmulas empleadas para la obtención de las emisiones transientes (en tiempo real), emisiones acumuladas, factores de emisión totales (kg/kWh) y emisiones másicas (kg) por etapas del ciclo NEDC.



3.6.2.1. Factor de emisión para CO₂

El cálculo de la emisión másicos (E_m) se obtiene a partir de la fórmula:

Ecuación 11

$$E_m(kg/m^3) = \left(X_{CO_2} \times \frac{p \times M.M}{R \times T} \right)$$

Donde X_{CO_2} es la fracción de dióxido de carbono (% CO₂) entregado por el equipo Testo 350-XL cada 6 segundos, $M.M$ es la masa molecular del CO₂ (44.1 g/mol), R es la constante de gases ideales (8.314472 m³*Pa/(K*mol)), T es la temperatura en grados Kelvin (también entregada por el instrumento) y p es la presión en pascales.

Obtenidos los valores de emisión en kg/m³ se deben aplicar los factores de dilución del túnel ($FD_{túnel}$) y Q el flujo volumétrico instantáneo del tubo de escape, a cada segundo de ciclo NEDC para obtener las emisiones de escape del vehículo, siendo la sincronización de los datos crucial para obtener una estimación correcta de las emisiones (Ecuación 12).

Ecuación 12

$$Em_{escape} \left(\frac{kg}{h} \right) = Em. \left(\frac{kg}{m^3} \right) \times FD_{tunnel} \times Q \left(\frac{m^3}{h} \right)$$

Una vez convertidos los datos en valores másicos se realiza la integración de los datos para obtener los datos acumulados de CO₂ a lo largo de todo el ciclo, correspondiendo el valor de emisión a los 1200 segundos el total del ciclo.

La obtención del factor de emisión ($F.E$) en términos energéticos se realiza mediante el cociente entre las emisiones másicas acumuladas al final del ciclo (1200 s) y la energía del combustible (ver pág 92.) según la fórmula.

Ecuación 13

$$F.E \left(\frac{kg}{kWh} \right) = \frac{Em_{esc(1200\ seg)}}{PCI \times \dot{m}_f}$$

Donde $Em_{esc(1200\ seg)}$ el valor de emisión acumulado al final del ciclo (1200 seg). PCI es el poder calorífico inferior de la mezcla del combustible y $\dot{m}_f$ es el consumo del combustible durante el ensayo.



3.6.2.2. Factor de emisión para CO y NOx

El cálculo de las emisiones de escape (Em_{esc}) para cada medición se obtiene a partir de la fórmula:

Ecuación 14
$$Em_{esc} (kg) = Cn_{NOx} \times FD_{tunnel} \times Q$$

Donde la Concentración de NOx o CO entregada por el equipo Testo 350-XL es en partes por millón (ppm), FD el factor de dilución del túnel, Q es el caudal (flujo volumétrico), el cual corresponde al volumen de gases a la salida del tubo de escape entregados por el OBD. Al igual que para las emisiones de CO₂, la sincronización de los datos es crucial para obtener una estimación correcta de las emisiones.

La obtención del factor de emisión ($F.E$) en términos energéticos se obtiene al obtener la razón entre las emisiones másicas y energía del combustible (ver pág 92.) según la ecuación 15.

Ecuación 15
$$F.E \left(\frac{kg}{kWh} \right) = \frac{Em_{esc} (1200 \text{ seg})}{PCI \times \dot{m}_f}$$

Donde $Em_{esc} (1200 \text{ seg})$ el valor de emisión acumulado al final del ciclo (1200 seg). PCI es el poder calorífico inferior de la mezcla del combustible y $\dot{m}_f$ el consumo del combustible durante el ensayo.

3.6.2.3. Factor de emisión para hidrocarburos totales (THC)

Las concentraciones de las emisiones de hidrocarburos totales fueron determinadas en base a la curva de calibrado establecida con el equipo dilutor Pierburg PDG-1000 y usando como gas patrón propano ultra puro de 33 ppm (también denominado “span gas”). Los valores de calibración se observan en la siguiente tabla.

Tabla 13: Curva de calibrado para la determinación de hidrocarburos totales por FID

Dilución	Voltaje (mV)	Concentración (ppm)
patrón	8,04	33,00
0	8,08	33,17
1	7,53	30,92
2	7,04	28,89
3	6,48	26,60
4	5,91	24,26
5	5,42	22,24
6	4,92	20,17
7	4,37	17,92
8	3,75	15,37
9	3,20	13,12
10	2,69	11,06
11	2,15	8,83



12	1,60	6,59
13	1,06	4,35
14	0,56	2,31
15	0,02	0,09

La calibración da como resultado la ecuación lineal $Y = 0.2437 X$ ($r^2 \cong 1$). En base a esta ecuación, los voltajes transientes de la muestra obtenidos por el equipo FID se traducen a concentración en forma de ppm. Posteriormente se puede aplicar las ecuaciones 13 y 14, para determinar los factores de emisión (kg/kWh).

3.6.2.4. Factor de emisión para partículas en tiempo real

Para poder realizar la estimación de los factores de emisión de material particulado ultrafino resulta necesario traducir el número de partículas a masa total. Para ello se aplicó la ecuación deducida por Lapuerta et al. [146], que permite realizar una estimación de la masa de partículas diésel en base a la relación existente entre la densidad y diámetro de estas. Este ajuste matemático resulta mucho más adecuado que el establecido por defecto en el espectrofotómetro láser, ya que este instrumento utiliza un algoritmo para la determinación de partículas ambientales, cuya relación de densidad es completamente diferente a las originadas por motores de combustión interna. Esta ecuación viene definida por la expresión:

$$\text{Ecuación 16} \quad \rho = \rho_0 - (\rho_0 - \rho_{ag}) \left[1 - \left(C \left(\frac{\log D - \log D_0}{\log D_{ag} - \log D_0} \right)^m \right) \right]$$

Donde ρ es la densidad de partícula efectiva; ρ_0 es la densidad efectiva máxima, correspondiente a las partículas primarias de hollín, con un valor de 1.55 g/cm^3 ; ρ_{ag} es la densidad mínima efectiva, correspondiente a grandes aglomerados, con un valor estimado de 0.155 g/m^3 ; D es el diámetro de partícula equivalente; D_0 es el diámetro equivalente mínimo, correspondiente a la partícula de hollín, con valor considerado de $0,03 \text{ }\mu\text{m}$; D_{ag} es el diámetro equivalente máximo correspondiente a mínimo de densidad, con un valor fijo de $1 \text{ }\mu\text{m}$; m es el exponente de la forma con un valor de ajuste de 4.28; finalmente C es el coeficiente que garantiza un barrido completo de todo el rango de densidades con un 0.1% de error, con el valor asignado de 6.908.

Con los valores de peso de partículas obtenidos, se puede realizar la sincronización e integración de los datos para obtener las emisiones transientes y acumuladas para cada mezcla de biocombustibles. Aplicando los factores de dilución del túnel y flujos transientes de la camioneta según la ecuación 23. Al igual que lo explicado en los capítulos anteriores permiten calcular los factores de emisión (**F.E**) en términos energéticos según la expresión:



Ecuación 17

$$F.E \left(\frac{mg}{kWh} \right) = \frac{Em_{esc(1200\ seg)}}{(PCI_{mezcla} \times \dot{m}_f)} \times 0.001$$

Donde las emisiones acumuladas al final del ciclo $Em_{esc(1200\ seg)}$, PCI_{mezcla} el poder calorífico inferior de la mezcla (página 137) y $\dot{m}_f$ el consumo de combustible del ciclo NEDC.

3.6.2.5. Factor de emisión para partículas gravimétricas

Los pesos de los filtros de los cartridges ChemComb® (PM_{2.5}) y de material particulado total (PTS) fueron registrados y por diferencia de peso se obtuvo la masa de partículas. El cálculo de los factores de emisión se determina estimando el cociente de las partículas emitidas y el combustible consumido durante el ensayo, expresándose de la siguiente manera.

Ecuación 18

$$F.E \left(\frac{g}{kWh} \right) = \frac{m}{(PCI_{mezcla} \times \dot{m}_f)} \times F.D \times 0.001$$

Donde “ m ” las emisiones de partículas acumuladas al final del ciclo, PCI_{mezcla} el poder calorífico inferior de la mezcla (página 137, $F.E$ el factor de dilución promedio generado por el túnel (5.5) y $\dot{m}_f$ el consumo de combustible del ciclo NEDC.

3.6.2.6. Factor de emisión para black carbon

El microetalmómetro se utiliza para medir concentraciones en tiempo real de los aerosoles con propiedades absorbentes de radiación electromagnética (luz), pero no el comportamiento temporal real de las concentraciones de hollín diésel en el aire debido a la variabilidad en la medición de la atenuación óptica relacionada con la carga del filtro con partículas fuertemente absorbentes. Para examinar las concentraciones medias a corto plazo de hollín diésel, el instrumento requiere una corrección para la gran acumulación de partículas de alta absorbancia en el filtro. Esto se debe a que la cantidad de luz absorbida por unidad de masa de BC disminuye, lo que resulta en una menor concentración de BC para los filtros cargados con relación a filtros ligeramente cargados, lo cual se conoce como “efecto sombra” (shadowing effect) [147]. Siendo este fenómeno mucho más pronunciado para emisiones frescas de hollín que para estos mismos aerosoles envejecidos [148]. El modelo de corrección utilizado para el desarrollo de esta tesis es el propuesto por Jiménez et al. Ya que se ajusta a condiciones no lineales de atenuación como sucede en el ciclo NEDC. La atenuación óptica de las partículas depositadas en el filtro del microetalmómetro es entregada por la siguiente relación que obedece a la ley de Lambert-Beer.

Ecuación 19

$$ATN = -100 \times \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -100 \times \ln(T)$$



En la cual I_0 es la intensidad de luz de referencia (blanco) e I es el valor de intensidad de luz remanente al pasar por el filtro de partículas, y T es transmisión. Estos valores son entregados por el instrumento-

En base a los valores de atenuación se calcula el coeficiente de atenuación, b_{ATN} , que tiene unidades de m^{-1} y viene dado por la forma:

Ecuación 20

$$b_{ATN} = \frac{A}{Q} \frac{\Delta ATN}{\Delta t}$$

Donde A es el área de toma de muestra (m^2) o "spot" (3 mm), Q es la tasa de flujo volumétrico ($m^3 m^{-1}$), y ΔATN es el cambio de atenuación durante el intervalo de tiempo, Δt (0.01 min). La concentración másica del aerosol de black carbon, M_{BC} ($g m^{-3}$), es calculada a partir del coeficiente de atenuación:

Ecuación 21

$$M_{BC} = \frac{b_{ATN}}{\sigma_{ATN}}$$

Donde σ_{ATN} es la eficiencia de atenuación en el sustrato del filtro el cual por recomendación del fabricante es $\sigma_{ATN} = 16.6 m^2 g^{-1}$ a $\lambda = 880 nm$. La absorción de luz por las partículas puede relacionarse con la atenuación total de la luz (filtro más partículas) por contabilizando el efecto de carga de partículas sobre la matriz del filtro mediante el factor de corrección, $K(ATN)$, que representa una respuesta de absorción no lineal a la carga del filtro, de la forma:

Ecuación 22

$$M_{BC} = \frac{b_{ATN}}{\sigma_{ATN}} \times \frac{1}{K(ATN)}$$

Donde:

Ecuación 23

$$K(ATN) = 0.38 + 0.67 \times \left(-\frac{ATN}{100} \right)$$

Con los valores corregidos de black carbón es posible hacer las estimaciones de emisiones transientes, acumuladas y los factores de emisión, de la misma forma que para las emisiones de partículas descritas anteriormente (Ecuación 13 y 14).



3.7. Análisis para muestras de carbonilos en laboratorio

La determinación de las cifras de mérito y curvas de calibrado se realizó en base a un estándar mix de 13 carbonilos (AccuStandard® M-1004-10X) (Tabla 14). Los parámetros analizados corresponden a; sensibilidad, límite de detección y cuantificación, exactitud, precisión (repetitividad, reproducibilidad) y rango lineal.

Tabla 14: Condiciones de elución en gradiente para carbonilos en HPLC.

Etapas	Tiempo (min)	Flujo (L min ⁻¹)	%A (Acetonitrilo)	%B (Agua Mili-Q)
Equilibrio	15	0,2	35	65
Análisis	10	0,2	35	65
Análisis	8	0,2	80	20
Análisis	2	0,2	100	0
Análisis	15	0,2	50	50
Lavado	2	0,2	50	50

Tabla 15: Composición del mix de estándares de carbonilos AccuStandard® M-1004-10X

Analito	CAS Number	Concentración (µg mL ⁻¹)
Acetaldehído-DNPH	1019-57-4	153
Acetona-DNPH	1567-89-1	123
Acroleína-DNPH	888-54-0	127
Benzaldehído-DNPH	1157-84-2	81
2-Butanone-DNPH	958-60-1	105
n-Butiraldihído-DNPH	1527-98-6	105
Crotonaldehído-DNPH	1527-96-4	107
Formaldehído-DNPH	1081-15-8	210
Hexanal-DNPH	1527-97-5	84
Metacroleína-DNPH	5077-73-6	107
Propionaldehído-DNPH	725-00-8	123
m-Tolualdehído-DNPH	2880-05-9	75
Valeraldehído-DNPH	2057-84-3	94

3.7.1. Cuantificación de muestras de carbonilos

La extracción de las muestras recolectadas en los cartuchos de DNPH (muestra y blancos) se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Se saca el cartucho de DNPH con muestra, previamente refrigerado, y se le retiran las tapas. Luego se posiciona en la punta de una jeringa de vidrio de 5 mL, previamente lavada con acetonitrilo, teniendo la precaución que la dirección del flujo de elución sea contraria a la dirección de flujo de toma de muestra como se observa en la Figura 39 A. Para recibir la solución de elución, bajo la jeringa se posiciona un matraz aforado de 2mL para luego agregar 2 mL de acetonitrilo a la jeringa y eluir la solución por gravedad hacia el matraz de aforo, como se muestra en la Figura 39 B.

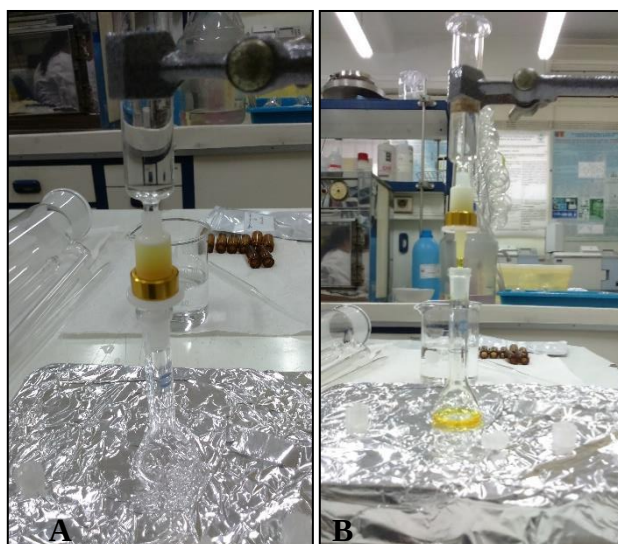


Figura 38: (A) Posición de extracción del cartucho de carbonilos. (B) Elución del cartucho con DNPH

Una vez terminada la elución se aforó el matraz con acetonitrilo y la solución se llevó a análisis por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). En caso de no ser analizada inmediatamente, la solución se debe guardar tapada y refrigerada (4°C). El análisis de carbonilos en HPLC corresponde a una elución en gradiente con acetonitrilo y agua mili-Q utilizando una columna de cromatografía Agilent Polaris (C-18-A 100mm x 2mm x 2,7 µm). Las condiciones del gradiente se observan en la Tabla 13. Los análisis se realizan a una temperatura de 25°C y con el detector UV a una longitud de 360 nm.

Finalmente se calculan las emisiones de carbonilos del tubo de escape del vehículo a partir de las concentraciones halladas en los cartuchos de DNPH. La fórmula utilizada para la determinación de los factores de emisión corresponde a la siguiente ecuación:

Ecuación 24

$$FE = [Conc. DNPH] \times \frac{PM \text{ carbonilo}}{PM \text{ carbonilo} - DNPH} \times \frac{V \text{ vial}}{V \text{ Muestreo}} \times \frac{FD \times V. \text{escape}}{PCI_{mezcla} \times m_f}$$

Donde:

FE=Factor de emisión en (mg/kWh)

Conc. DNPH: Concentración de carbonilos-DNPH determinadas en el vial de HPLC (mg/ml)

PM carbonilo: Peso molecular del carbonilo (g/mol)

PM carbonilo-DNPH: Peso molecular del complejo carbonilo-DNPH (g/mol)

V. Vial: volumen de elución del cartucho de carbonilos (mL)

V. Muestreo: volumen de aire muestreado a través del cartucho de DNPH (L)



FD: Factor de dilución del túnel de dilución (adimensional)

V. Escape: Volumen de los gases de escape(L)

Kg. Comb: Kilogramos de combustibles totales consumidos durante el ciclo de conducción.

PCI mezcla: Poder calorífico inferior de la mezcla (kg/kWh)

m_f : Consumo de combustible del ciclo NEDC (kWh)

3.7.2. Determinación y validación analítica de carbonilos.

La curva de calibrado para el análisis de carbonilos fue realizada con diluciones adecuadas de la solución estándar “Carbonyl Compounds as DNPH Derivatives” (M-1004-10X) de la firma Accustandards para obtener las siguientes concentraciones:

Tabla 16: Curvas de calibrado para los 13 carbonilos analizados.

	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Conc. Carbonilos ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	1	0,5	0,25	0,1	0,025
Derivatizado Aldehído-DNPH ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
Formaldehído	7,04	3,52	1,76	0,70	0,35
Acetaldehído	5,13	2,57	1,28	0,51	0,26
Acetona + Acroleína	4,10	2,05	1,03	0,41	0,21
Propionaldehído	4,11	2,06	1,03	0,41	0,21
Crotonaldehído	3,57	1,79	0,89	0,36	0,18
2-Butanona	3,50	1,75	0,88	0,35	0,18
Metacroleína	3,57	1,79	0,89	0,36	0,18
n-Butiraldehído	3,51	1,76	0,88	0,35	0,18
Benzaldehído	2,70	1,35	0,68	0,27	0,14
Valeraldehído	3,12	1,56	0,78	0,31	0,16
m-Tolualdehído	2,51	1,25	0,63	0,25	0,13
Hexaldehído	3,12	1,56	0,78	0,31	0,16

Con las condiciones de operación mencionadas en la tabla 13 de esta sección pudo obtener condiciones de separación apropiadas para 11 de los 13 carbonilos estándar (Carbonyl DNPH Derivatives M-1004-10X). Sin embargo, se presentaron problemas para lograr la separación de los compuestos acetona y acroleína (Figura 38), lo cual se atribuye a la selectividad de la columna utilizada cuyo diámetro de partículas no es suficiente para separar estos compuestos que, según bibliografía, presenta dificultades en su separación debido a su similitud de pesos moleculares. Por esto, ambos compuestos fueron cuantificados como la suma de acroleína/acetona total [149]. Los datos detallados de la validación se encuentran en el anexo 4.

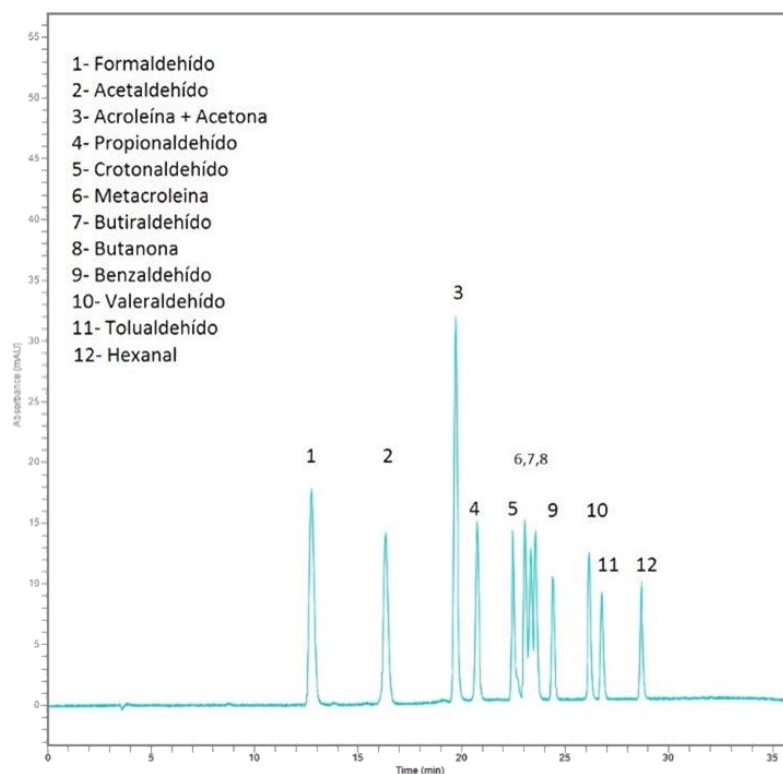


Figura 39: Cromatograma obtenido a partir de la mezcla del estándar de 13 carbonilos (Carbonyl DNPH Derivatives M-1004-10X)

Los tiempos de retención de los compuestos fueron los siguientes (Tabla 17).

Tabla 17: Tiempos de retención cromatográficos

Analito	Tiempo retención (min)
Formaldehído -DNPH	12,74
Acetaldehído -DNPH	16,33
Acroleína + Acetona (DNPH)	19,69
Propionaldehído -DNPH	20,73
Crotonaldehído -DNPH	22,47
Metaacroleína -DNPH	23,06
n-Butiraldehído -DNPH	23,33
2- Butanona-DNPH	23,58
Benzaldehído -DNPH	24,40
Valeraldehído -DNPH	26,16
m-Tolualdehído -DNPH	26,77
Hexanal -DNPH	28,49

**3.7.3. Linealidad, Repetibilidad, reproducibilidad y exactitud de la metodología de carbonilos.**

Con la separación de los compuestos optimizada se realizaron las curvas de calibrado entregando los siguientes valores (Tabla 18). Adicionalmente se calculó el límite de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) para cada analito en base a la desviación estándar de mediciones con 10 blancos (SD), según las fórmulas que se muestran a continuación. Los valores de LOD y LOQ se muestran en la Tabla 18.

Ecuación 25 $LOD = \frac{(3 \times SD)}{\text{pendiente analito}}$ $LOQ = \frac{(10 \times SD)}{\text{pendiente analito}}$

Tabla 18: *Parámetros de las curvas de calibrado de los analitos*

Analito	Pendiente	Intercepto	r ²	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	Límite lineal (mg L ⁻¹)
Formaldehído	30159	-3352	0,99	0,005	0,015	2
Acetaldehído	33088	-2180	0,99	0,005	0,016	2
Acroleína + acetona	34484	-6922	0,99	0,006	0,019	2
Propionaldehído	30566	1268	0,99	0,006	0,019	2
Crotonaldehído	35130	-611	0,99	0,003	0,009	2
Metacroleína	31419	-1705	0,99	0,003	0,011	2
Butiraldehído	26533	-2513	0,99	0,003	0,009	2
Butanona	31219	-2200	0,99	0,003	0,009	2
Benzaldehído	27881	-97	0,98	0,006	0,019	2
Valeraldehído	32710	-509	0,98	0,008	0,027	2
Tolualdehído	25470	670	0,98	0,010	0,034	2
Hexanal	23895	801	0,99	0,012	0,040	2

La repetibilidad de la metodología se evaluó mediante la obtención de la desviación estándar y el coeficiente de variación para dos concentraciones de la curva de calibrado; 0,25 mg L⁻¹ y 0,75 mg L⁻¹ bajo las mismas condiciones de operación. Los valores de coeficientes de variación obtenidos se presentan en la tabla 19. Los resultados obtenidos demuestran un coeficiente de variación menor al 5%, por lo que se afirma una buena repetitividad entre inyecciones.

**Tabla 19:** verificación de los valores de repetibilidad para la determinación de carbonilos

	0,25 (mg L ⁻¹)	0,75 (mg L ⁻¹)
	CV (%)	CV (%)
Formaldehído	5,12	1,03
Acetaldehído	2,3	0,86
Acroleína Acetona	1,17	0,79
Propionaldehído	5,54	1,24
Crotonaldehído	4,34	3,07
Metacroleína	3,91	4,06
Butiraldehído	4,15	6,17
2-butanona	3,43	3,45
Benzaldehído	3,29	1,22
Valeraldehído	4,11	1,34
Tolualdehído	3,16	0,87
Hexaldehído	2,47	1,11

La reproducibilidad de la metodología se evaluó mediante la obtención de la desviación estándar y el coeficiente de variación para tres concentraciones de la curva de calibrado; 0,25 mg L⁻¹, 0,75 mg L⁻¹ y 2 mg L⁻¹ en diferentes días de operación. Los valores de coeficiente de variación obtenidos fueron los siguientes.

Tabla 20: Verificación de la reproducibilidad para la determinación de carbonilos

	0,25 (mg L ⁻¹)	0,75 (mg L ⁻¹)	2 (mg L ⁻¹)
	CV (%)	CV (%)	CV (%)
Formaldehído	0,77	4,11	4,32
Acetaldehído	0,89	3,37	2,88
Acroleína + Acetona	1,78	3,20	3,95
Propionaldehído	1,14	0,91	3,44
Crotonaldehído	4,05	4,33	2,53
Metacroleína	11,01	5,10	3,11
Butiraldehído	20,35	11,02	7,01
2-butanona	12,11	10,81	6,98
Benzaldehído	2,92	4,09	2,11
Valeraldehído	3,72	2,77	3,53
Tolualdehído	2,11	3,37	3,08
Hexaldehído	2,53	3,42	3,22



En base a los resultados de repetibilidad se pudo comprobar que la desviación estándar es baja (<5%) para la mayoría de los analitos estudiados con la excepción de metacroleína, butiraldehído y 2-butanona, los cuales eluyen muy cercanos entre sí lo que pudo afectar las señales entregadas por el equipo HPLC.

Para la evaluación de la exactitud metodológica de carbonilos se evaluaron los porcentajes de recuperación de estándares dopados directamente en filtros de DNPH, realizándose la extracción. El porcentaje de error (**P.E**) se define como el error entre el valor real de la muestra "**Cr**" (concentración dopada) y el valor experimental de la muestra "**Ce**" (concentración determinada experimentalmente). El valor obtenido puede ser positivo llamado "error por exceso", o negativo, llamado "error por defecto".

Ecuación 26

$$P.E (\%) = \left(\frac{Ce - Cr}{Cr} \right) \times 100$$

Tabla 21: Verificación de la exactitud para la determinación de carbonilos

Error porcentual (%)	
Formaldehído	-14 ± 2
Acetaldehído	-5 ± 1
Acroleína + Acetona	-20,3 ± 0,7
Propionaldehído	-13,3 ± 0,7
Crotonaldehído	-25 ± 2
Metacroleína	-19 ± 2
Butiraldehído	-20 ± 1
2-butanona	-26 ± 4
Benzaldehído	-20 ± 3
Valeraldehído	-13,3 ± 0.7
Tolualdehído	-16 ± 1
Hexaldehído	-25 ± 6

Debido a que a la fecha no existe un material de referencia certificado para carbonilos, nuestro proceso de validación obtuvo un porcentaje de recuperación aceptable dentro de los parámetros EPA para compuestos orgánicos volátiles entre un 60% a un 120% de recuperación y con ello, hasta un 40% de error [150].

3.7.4. Determinación de Reactividad Específica y potencial Formador de Ozono

Como se comentó en el marco teórico, la mayor problemática que presentan las emisiones de compuestos carbonílicos es su reactividad atmosférica. Es posible representar la reactividad de los carbonilos mediante el cálculo de la reactividad específica (*Specific Reactivity, SR*) expresada adimensionalmente, según



la ecuación 32, o expresarla a través del potencial de formación de ozono (*Ozone Forming Potential, OFP*), en términos de ozono equivalente, según la ecuación 36.

Ecuación 27

$$SR = \frac{\sum MIR_i \times \dot{m}_i}{\sum \dot{m}_i}$$

Ecuación 28

$$OFP \left[\frac{kgO_3}{kWh} \right] = \sum \left(MIR_i \frac{\dot{m}}{N_e} \right)$$

Donde MIR corresponde a la Reactividad Máxima Incremental (*MIR, Maximum Incremental Reactivity*), la cual es definida por compuesto presente en la mezcla estudio (Capítulo 2)., *m* es el caudal másico de emisión, y *N_e* es la potencia efectiva.

3.8. Análisis para muestras de hidrocarburos aromáticos policíclicos en laboratorio

La cuantificación de los HAPs se realizó en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Clarus 500 Perkin Elmer) con una columna capilar (Agilent GC DB-5ms Ultra Inerte, 30mt x 0.25mm x 0.25um). Se estableció una rampa de temperatura para el cromatógrafo de gases para la separación de los HAPs, la cual se presenta en la Tabla 22, mientras que para la detección de los analitos en el espectrómetro de masas se emplearon dos métodos de detección; Full Scan (FS) y Single Ion Monitoring (SIM) presentados en la Tabla 23. El método FS corresponde a una cuantificación de todos los fragmentos de carga/masa generados por la muestra, obteniendo las señales tanto de los analitos de interés como de otros interferentes, permitiendo la identificación de todas las señales y tiempos de retención. El método SIM, por otra parte, se elabora a partir del método FS y permite seleccionar fragmentos de carga/masa definidos en tiempos de retención específicos, siendo un método de cuantificación muy selectivo y sensible al analito de interés.

Tabla 22: Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

	Temperatura (°C)	Rampa de T°	Tiempo (Hold) (min)
Inicial	60	-	1
Etapas 1	210	15°C/min	5
Etapas 2	285	30°C/min	7
Etapas 3	320	20°C/min	0,75

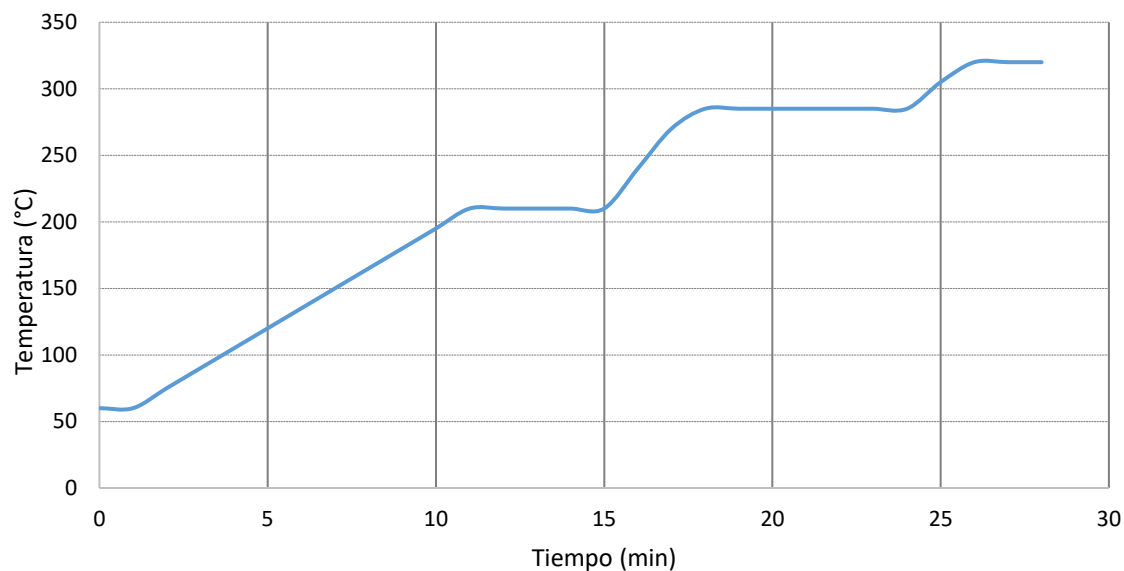


Figura 40: Rampa de temperatura del cromatógrafo de gases para la separación de HAPs

Tabla 23: Programa de detección para el espectrómetro de masas para modo SIR/Full Scan.

Método	Compuesto	Tiempo (min)	Carga Masa ⁻¹
Retraso de Solvente	Tolueno	0 – 4	-
Full Scan	16 HAPs + 3 Estándar Interno	4 – 32	50 / 500
SIR	Naftaleno [NAP]	6,36 – 6,95	128 / 129
SIR	Acenaftileno [ACY]	9,10 – 9,34	152 / 153
SIR	Acenafteno [ACE]	9,39 – 9,65	153 / 154
SIR	Fluoreno [FLU]	10,22 – 10,46	165 / 166
SIR	Fenantreno [PHE] Antraceno [ANT]	11,84 – 12,34	176 / 178
SIR	Fluoranteno [FLT]	15,44 – 15,89	202 / 203
SIR	Pireno [PYR]	16,46 – 16,7	202 / 203
SIR	Metil-Pireno [M-PYR]	17,85 – 18,05	215 / 216
SIR	Benzo(a)Antraceno [BaA] Criseno [CHR]	18,9 – 19,25	228 / 229
SIR	Binaftaleno [BN]	20,11 – 20,33	252 / 254
SIR	Benzo (b) Fluoranteno [BbF] Benzo (k) Fluoranteno [BkF]	21,11 – 21,56	250 / 252
SIR	Benzo (a) Pireno [BaP]	22,00 – 22,26	250 / 252



SIR	Indeno Fluoranteno [I- FLT]	24,7 – 25,15	276 / 278
SIR	Dibenzo (a,h) Antraceno [DBA] Dibenzo (g,h,i) Perileno [BGP]	25,67 – 26,27	274 / 276 / 278
SIR	Indeno (1,2,3-cd) Pireno [I-PYR]	26,32 – 26,82	276 / 277

8.1

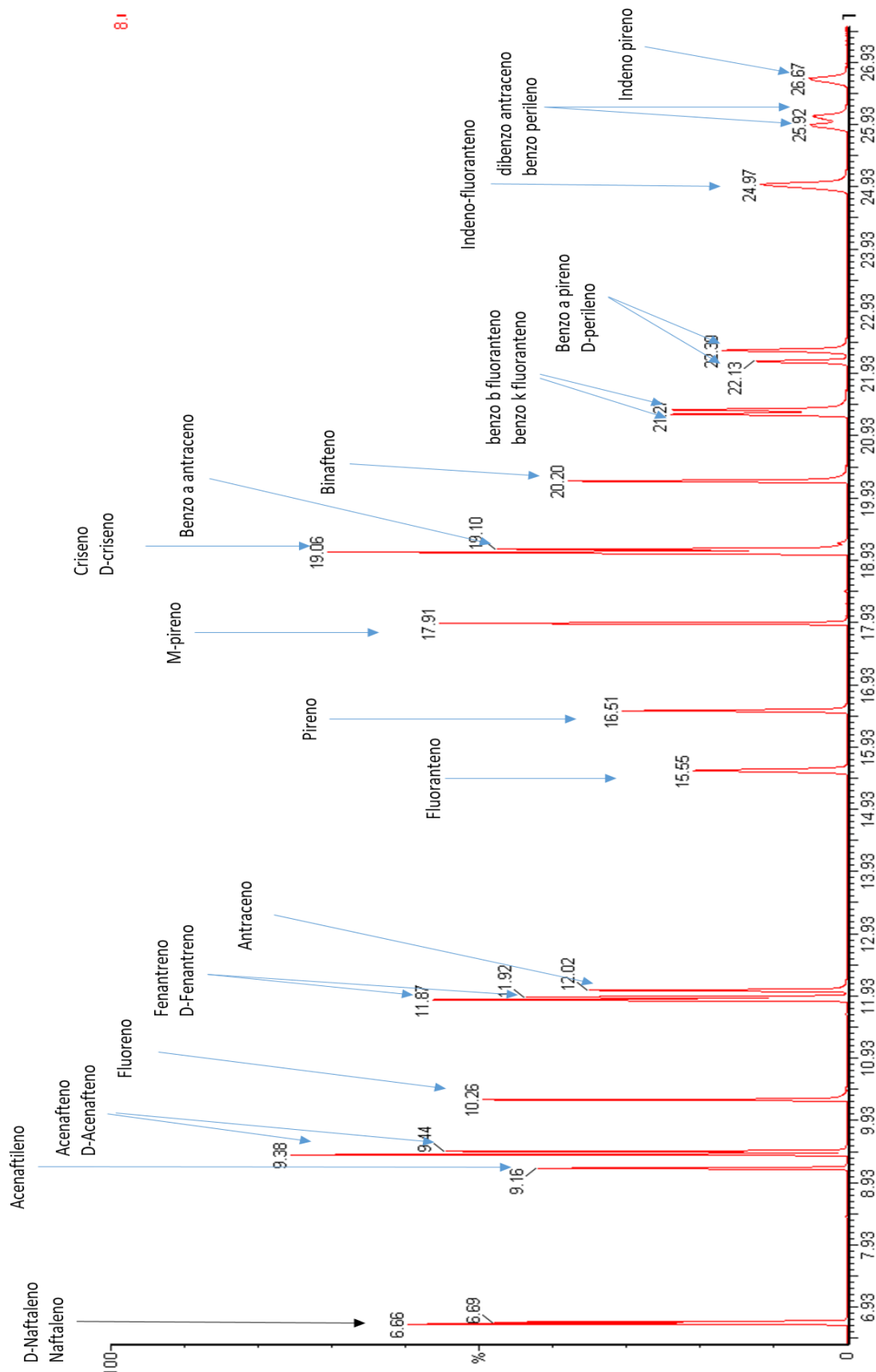


Figura 41: Cromatograma obtenido por GC-MS para los 16 EPA-HAPs y sus Estándares Internos (modo Full Scan)

3.8.1. Extracción de muestras de HAPs

La metodología de extracción de ambos filtros se puede resumir en dos etapas esquematizadas en la Figura 42. La primera etapa consiste en la extracción de la muestra desde los filtros donde se encuentra retenida la muestra con un solvente orgánico apolar.

Las muestras que llegan al laboratorio son etiquetadas y dopadas con 150 μL de estándar interno (E.I) deuterado (150 ng/ μL). Para la extracción de los HAPs en fase sólida (partículas) se utilizó un equipo de extracción acelerada por solvente (ASE) Dionex™ 350, mientras que para los HAPs en fase gaseosa (volátiles) se realiza la extracción de los analitos por medio del sistema de extracción mecánica Extract-PUF (diseñado y construido por el CETAM). El equipo Dionex 350 utiliza un sistema presurizado de celdas de acero inoxidable (66 mL), los cuales utilizan filtros de celulosa de 30 mm y arena de Ottawa en su interior. El equipo genera presión, mediante el uso de un gas inerte, para mantener el solvente orgánico (Hexano) en estado líquido a altas temperaturas, favoreciendo la extracción de los HAPs de las partículas a la fase orgánica.

Por otra parte, el sistema Extract-PUF, utiliza un pistón de vidrio para extraer de forma mecánica los HAPs utilizando dos extracciones con tolueno y una de hexano, las cuales se juntan en un solo volumen final. Las condiciones de extracción para el sistema ASE y Extract-PUF se encuentran en la Tabla 24 y 25 respectivamente. Los extractos de ambos procesos (filtros de cuarzo y PUF) se reducen por evaporación a 5 mL en rotavapor y luego por corriente de N_2 a sequedad y resuspendidas a 150 μL respectivamente.



Figura 42: Imágenes del sistema Extract-PUF (CETAM-USM) y el equipo Dionex™ 350, para el análisis de filtros PUF y filtros de cuarzo respectivamente.

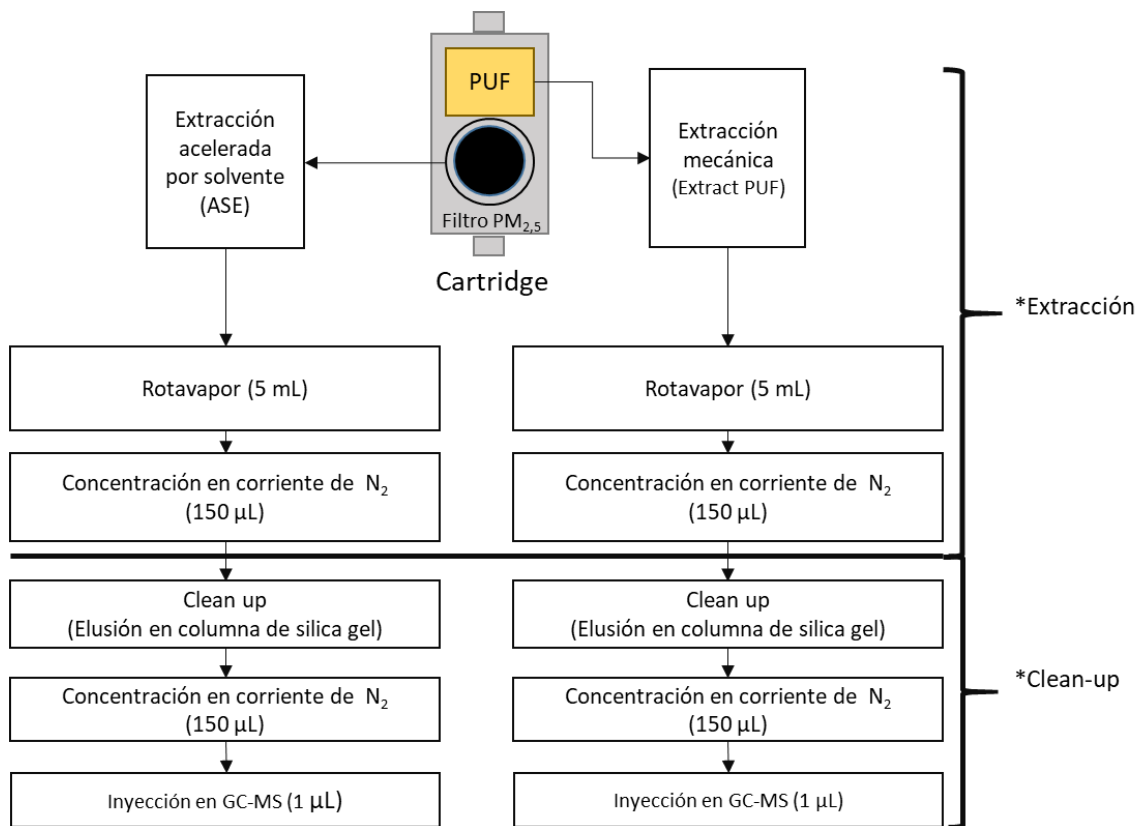


Figura 43: Esquema del proceso de extracción y clean up para HAPs en fase gaseosa (PUF) y en fase partícula (Filtro de cuarzo)

Tabla 24: Condiciones de extracción para filtros de partículas por extracción acelerada por solvente (ASE).

Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Tiempo de precalentamiento (min)	Ciclos analíticos de extracción	Tiempo ciclo (min)	Volumen de Celda(mL)	Solvente de extracción
200	20.6	5	3	5	66	Hexano

Tabla 25: Condiciones de extracción para filtros de partículas por extracción mecánica (Extract-PUF).

Temperatura (°C)	Tiempo de ciclo (min)	Ciclos analíticos de extracción	Tiempo Total (min)	Volumen de extracción (mL)	Solventes de extracción
110.6	15	3	45	80 (por ciclo)	Tolueno/Tolueno/Hexano

La segunda etapa de la extracción corresponde a una purificación por medio de un Clean-up en una columna de sílica gel (Sílica gel 60 Merck 0.063-0.2 mm). La preparación de la columna se realiza empacando 1 g de sílica gel en una columna de separación sellada con filtros de cuarzo. Luego, la columna es acondicionada con 5 mL de diclorometano seguidos por 5 mL de hexano.

La muestra previamente reducida (5mL) en la etapa 1 se inyecta en la columna acondicionada. La primera elusión se considera como desecho; 1 ml de hexano para el clean-up de muestras de PUF y 2 ml de hexano para las muestras de filtros de cuarzo. Luego, la segunda elusión se realiza con 5 mL de una mezcla de diclorometano-hexano (1:4) para ambos tipos de muestra (PUF y filtro de cuarzo), recogiendo el eluato en un vial cónico de 5 mL. Este proceso se esquematiza en la siguiente figura.

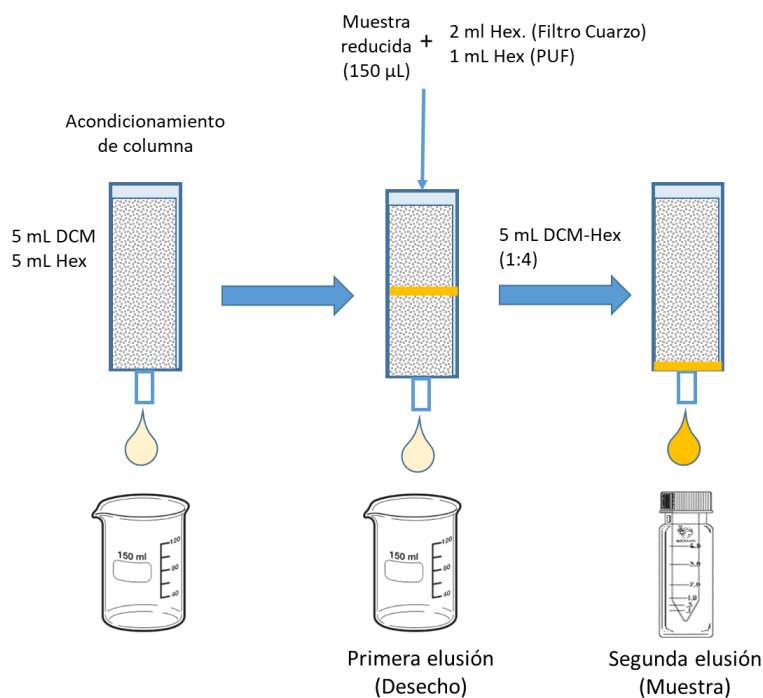


Figura 44: Proceso de Clean-Up para muestras extraídas de filtros de cuarzo y PUF.

Posteriormente los eluatos se reducen en corriente de nitrógeno hasta casi sequedad (película fina alrededor de las paredes) lo cual genera un extracto concentrado, el cual se resuspende en 150 µL de tolueno, siendo inyectado en el equipo de cromatografía de gases con espectrómetro de masas (GC-MS) Clarus GC-MS 650.



3.8.2. Determinación y validación analítica de HAPs.

La determinación de las cifras de mérito y curvas de calibrado se realizó en base a un estándar mix de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos reconocidos como prioritarios por la EPA (PAH-Mix 31 Dr. Erhenstofer GmbH), y cinco estándares internos deuterados. Para la elaboración de los puntos de la curva de calibrado se utilizaron como valores de referencia las concentraciones encontradas en el material de referencia (SMR 1650b Diésel Particulate Matter NIST®). Las curvas de calibrado elaboradas corresponden a calibraciones con patrón interno, las cuales obedecen a la siguiente fórmula:

Ecuación 29

$$\left(\frac{Y_A}{Y_{E.I.}}\right) = m \times \left(\frac{C_A}{C_{E.I.}}\right) + b$$

Donde Y_A corresponde a la señal entregada por el analito, $Y_{E.I.}$ a la señal del estándar interno, m la pendiente de la curva (factor de respuesta), C_A la concentración del analito y $C_{E.I.}$ la concentración del estándar interno, b corresponde al intercepto de la curva. Los puntos de calibrados preparados en total fueron 10; 0.1 ng/μL, 0.25 ng/μL, 0.5 ng/μL, 1 ng/μL, 5 ng/μL, 10 ng/μL, 15 ng/μL, 25 ng/μL, 35 ng/μL y 50 ng/μL.

Debido al amplio rango de concentraciones, en los cuales se pueden hallar los 16 EPA-HAPs, se decidió utilizar dos curvas de calibrado; la primera para un rango entre 0,1 a 1 ppm y la otra entre 1 a 25 ppm, esto es con el propósito de conservar los parámetros de linealidad dentro de los rangos aceptables para ambas curvas, el cual es considerado aceptable cuando el valor r^2 es igual o mayor a 0.99. Los parámetros analizados para cada curva de calibrado corresponden a: límite de detección y cuantificación, exactitud, precisión (reproducibilidad, repetitividad) y rango lineal. Los datos específicos de calibración y validación se encuentran en el anexo 5.

3.8.3. Linealidad, Repetibilidad, reproducibilidad y exactitud de la metodología de HAPs.

Tanto para la curva de calibrado de baja y alta concentración se calcularon el límite de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) para cada analito en base a la desviación estándar de mediciones con 10 blancos (SD), según las fórmulas que se muestran a continuación. Los valores de LOD y LOQ se muestran en la Tabla 26 y 27 para cada curva.

Ecuación 30

$$LOD = \frac{(3 \times SD)}{\text{pendiente analito}} \quad LOQ = \frac{(10 \times SD)}{\text{pendiente analito}}$$

El límite de linealidad de la curva de calibrado fue evaluado mediante la evaluación del valor t de Student, según la ecuación 7 presentada anteriormente.

**Tabla 26:** Curva de calibrado de nivel bajo para los 16 EPA-HAPs

Baja concentración	R ²	Pendiente	Intercepto	LOD (ng/μL)	LOQ(ng/μL)	Límite lineal
Naftaleno	1,00	0,978	0,001	0,007	0,02	1 ng/μL
Acenaftileno	0,99	0,696	-0,001	0,002	0,01	1 ng/μL
Acenafteno	1,00	0,821	0,003	0,0003	0,001	1 ng/μL
Fluoreno	1,00	0,638	0,002	0,006	0,02	1 ng/μL
Fenantreno	0,99	0,888	0,003	0,006	0,02	1 ng/μL
Antraceno	0,98	0,760	0,001	0,004	0,01	1 ng/μL
Fluoranteno	0,98	0,666	0,0001	0,01	0,04	1 ng/μL
Pireno	0,99	0,922	-0,002	0,01	0,04	1 ng/μL
Benzo antraceno	1,00	0,841	0,001	0,002	0,01	1 ng/μL
Criseno	0,99	0,721	0,002	0,005	0,02	1 ng/μL
Benzo b fluoranteno	0,98	0,650	-0,002	0,006	0,02	1 ng/μL
Benzo k fluoranteno	0,99	0,702	-0,001	0,001	0,005	1 ng/μL
Benzo a pireno	0,99	0,643	0,001	0,003	0,01	1 ng/μL
Dibenzo {a,h} antraceno	0,99	0,241	0,0002	0,002	0,01	1 ng/μL
Benzo g,h,l perileno	0,99	0,201	0,0003	0,003	0,01	1 ng/μL
Indeno (1,2,3,c,d) pireno	0,98	0,559	0,0002	0,002	0,01	1 ng/μL

Tabla 27: Curva de calibrado de nivel alto para los 16 EPA-HAPs

Baja concentración	R ²	Pendiente	Intercepto	LOD (ng/μL)	LOQ(ng/μL)	Límite lineal
Naftaleno	0,999	0,535	0,07	0,01	0,04	25 ng/μL
Acenaftileno	0,997	0,622	0,06	0,003	0,008	25 ng/μL
Acenafteno	0,999	0,651	0,1	0,0004	0,001	25 ng/μL
Fluoreno	0,998	0,745	0,08	0,005	0,02	25 ng/μL
Fenantreno	0,997	0,745	0,07	0,007	0,02	25 ng/μL
Antraceno	0,997	0,783	0,05	0,004	0,01	25 ng/μL
Fluoranteno	0,993	0,708	0,002	0,01	0,04	25 ng/μL
Pireno	0,999	1,053	0,06	0,009	0,03	25 ng/μL
benzo antraceno	0,995	0,777	0,005	0,003	0,008	25 ng/μL
criseno	0,993	0,646	0,132	0,006	0,02	25 ng/μL
benzo b fluoranteno	0,996	0,774	-0,06	0,005	0,02	25 ng/μL
benzo k fluoranteno	0,999	0,722	0,02	0,001	0,004	25 ng/μL
benzo a pireno	0,999	0,848	0,01	0,002	0,007	25 ng/μL
dibenzo {a,h} antraceno	0,998	0,391	0,01	0,001	0,003	25 ng/μL
benzo g,h,l perileno	0,999	0,415	0,04	0,001	0,005	25 ng/μL
indeno (1,2,3,c,d) pireno	0,998	0,515	0,04	0,003	0,009	25 ng/μL



La repetibilidad de la metodología se evaluó mediante la obtención del coeficiente de variación (%CV) para los valores de recuperación de tres blancos (filtros de cuarzo y espuma de poliuretano) dopados con los 16 estándares EPA-HAPs y 5 estándares internos. La repetibilidad se asocia al %CV obtenido dentro de muestras analizadas el mismo día, mientras que la reproducibilidad se vincula al %CV comparado en días diferentes. Los resultados se presentan a continuación.

Tabla 28: Reproducibilidad y Repetibilidad para el método de extracción de HAPs en PUF

	Repetibilidad (% CV)	Reproducibilidad (% CV)
D-Naftaleno	4,54	9,23
Naftaleno	4,55	16,15
Acenaftileno	4,58	4,96
D-Acenafteno	4,57	15,50
Acenafteno	4,71	13,17
Fluoreno	4,69	4,69
D-Fenantreno	4,69	2,63
Fenantreno	4,69	2,37
Antraceno	4,69	2,37
Fluoranteno	4,69	2,37
Pireno	4,70	1,36
benzo(a)antraceno	4,63	3,29
criseno	4,63	5,18
D-criseno	4,71	1,36
benzo (b) fluoranteno	4,71	0,56
benzo (k) fluoranteno	4,72	1,46
benzo (a) pireno	4,73	7,11
D-perileno	4,67	2,23
dibenzo (a, h) antraceno	4,67	1,09
Benzo (g, h, i) perileno	4,67	6,16
indeno (1,2,3, c,d) pireno	4,67	5,68

Para la evaluación de la exactitud metodológica de ambas metodologías se evaluaron los porcentajes de recuperación de los 16 estándares de HAPs dopados en filtros blancos (filtro de cuarzo y PUF) y 5 estándares deuterados dopados en filtros con muestras reales (filtro de cuarzo y PUF), mediante los protocolos presentados en el capítulo 3. El porcentaje de error (**P.E**) se define como el error entre el valor real de la muestra "**Cr**" (concentración dopada) y el valor experimental de la muestra "**Ce**" (concentración determinada experimentalmente). El valor obtenido puede ser positivo llamado "error por exceso", o negativo, llamado "error por defecto".

Ecuación 31

$$P. E (\%) = \left(\frac{C_e - C_r}{C_r} \right) \times 100$$

Tabla 29: Exactitud (porcentaje de error) de la metodología para los 16 EPA-HAPs y 5 HAP deuterados en fase gaseosa y fase partícula (n=3).

	Porcentaje de error (%) HAPs gaseosos			Porcentaje de error (%) HAPs Partículas		
Naftaleno	-45,4	±	0,6	-34	±	2
Acenaftileno	-29,3	±	0,7	-28,7	±	0,6
Acenafteno	-36,9	±	0,8	-49	±	2
Fluoreno	-13	±	1	-23	±	2
Fenantreno	-14,6	±	0,8	-13,1	±	0,9
Antraceno	-14,9	±	0,9	-36,3	±	0,9
Fluoranteno	-7,5	±	0,9	-30,1	±	0,9
Pireno	-9,9	±	0,8	-32,5	±	0,9
benzo antraceno	4	±	1	-22	±	1
criseno	0,3	±	0,2	-25	±	1
benzo b fluoranteno	0,7	±	1	-22	±	2
benzo k fluoranteno	0,01	±	0,6	-25	±	1
benzo a pireno	7	±	3	-14	±	2
dibenzo {a,h} antraceno	10	±	3	-12	±	2
benzo g,h,i perileno	7	±	2	-6	±	1
indeno (1,2,3,c,d) pireno	2,6	±	0,3	0,1	±	2

	Porcentaje de error (%) D-HAPs gaseosos			Porcentaje de error (%) D-HAPs partículas		
D-Naftaleno	-36	±	8	-19	±	4
D-Acenafteno	-9	±	8	6	±	11
D-Fenantreno	-17	±	3	-8	±	6
D-criseno	-10	±	2	15	±	2
D-perileno	-16	±	2	-3	±	4

Adicionalmente se realizó la validación de la metodología mediante la recuperación de HAPs en fase partícula provenientes del material certificado SMR 1649a “Urban Dust”, el cual corresponde a un material de referencia validado por el Instituto Nacional de Estándares and Tecnología (NIST) de los Estados Unidos. Este material de referencia corresponde a material particulado recogido en entornos urbanos y que contiene partículas de diverso origen, incluyendo material particulado de vehículos. Por tanto, resulta adecuado para la validación analítica del método. Los resultados de la extracción y rendimientos se presentan en la tabla 30.

Tabla 30: Rendimiento de la metodología para HAPs en el material de referencia certificado SMR 1649a (n=3)

	Concentración certificada (mg kg ⁻¹)	Concentración determinada (mg kg ⁻¹)	Rendimiento (% recuperación)
Fenantreno	4,1 ± 0,4	6 ± 1	127,05
Antraceno	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	67,44
Fluoranteno	6,5 ± 0,3	6,4 ± 0,6	99,38
Pireno	5,3 ± 0,3	5,2 ± 0,4	98,30
benzo antraceno	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,3	90,58
criseno	3,1 ± 0,1	3,1 ± 0,5	101,77
benzo b fluoranteno	6,5 ± 0,6	6,3 ± 0,1	96,90
benzo k fluoranteno	1,90 ± 0,03	1,8 ± 0,3	93,05
benzo a pireno	2,5 ± 0,1	2,4 ± 0,3	94,06
dibenzo {a,h} antraceno	0,29 ± 0,02	0,3 ± 0,3	111,11
benzo g, h, i perileno	4,0 ± 0,9	4,1 ± 0,3	102,74
indeno (1,2,3, c, d) pireno	3,2 ± 0,2	3,3 ± 0,9	103,77

Los resultados obtenidos para la validación metodológica presentados en la tabla 29 y tabla 30 fueron aceptables en base a los criterios establecidos por la Agencia de Protección del medioambiente de los Estados Unidos (EPA), el cual establece que el rendimiento del proceso de extracción puede variar entre un 60 a un 120% para el análisis de HAPs, por lo tanto, nuestro proceso de extracción y cuantificación se encuentra validado [150].

3.8.4. Cuantificación de muestras de Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

La cuantificación de los analitos se realiza a partir de las curvas de calibrado correspondientes al nivel de concentración encontrado en la muestra recolectada (en filtro o PUF, según corresponda), según la ecuación 15. Posteriormente, se aplican los factores de dilución correspondientes para poder estimar las emisiones producidas en el túnel de dilución, según la fórmula:

$$\text{Ecuación 32} \quad [HAPs_{\text{túnel}}] \left(\frac{ng}{m^3} \right) = [HAPs_{\text{vial}}] \times \frac{V_{\text{vial}}}{V_{\text{muestreo}}} \times 0,001$$

Donde **[HAPs]** corresponde a la concentración de hidrocarburos aromáticos en el vial analizado, **V_{vial}** al volumen en el que se encuentra la muestra (150 µL), **V_{muestreo}** al volumen de aire muestreado por el cartridge (200 L) y 0.001 corresponde al factor de conversión de L a m³. Posteriormente se puede hacer la extrapolación a las emisiones vehiculares según la fórmula.



Ecuación 33

$$F.E \left(\frac{ng}{kWh} \right) = [HAPs_{túnel}] \times \frac{FD \times V_{escape}}{(PCI \times \dot{m}_f)}$$

Donde FD es el factor de dilución del túnel (4.3). V_{escape} el Volumen emitido por el tubo de escape, PCI mezcla el poder calorífico inferior de la mezcla (página 92) y $\dot{m}_f$ el consumo de combustible del ciclo NEDC. Este cálculo entrega el valor de Factor de emisión en términos energéticos (kWh).

3.9. Análisis estadístico de los datos de biomonitoreos

La comparación de la frecuencia de las mutaciones (Trad-SH) o micronúcleos (Trad-MCN) de los tratamientos se realizó con la ayuda del programa StatGraphics Plus 5.1. Este programa compara los resultados obtenidos en los diferentes ensayos, realizando varios métodos estadísticos. Uno de los métodos empleados fue el análisis de la varianza o ANOVA mediante el cual se comprueba si existen diferencias significativas entre los distintos tratamientos, con un nivel de confianza del 95%.

Cuando el test ANOVA demuestra la existencia de diferencias estadísticas significativas, se aplica el Test de Rangos Múltiples el cual indica qué medias son significativamente diferentes unas de otras, con el propósito de diferenciar un efecto significativo entre las concentraciones de cada ensayo y atribuirlo a efectos genotóxicos de cada combustible. El test Kruskal-Wallis compara las medianas en lugar de las medias, y se utilizó como método alternativo al análisis ANOVA, en los casos en que los datos no se ajusten a una distribución normal. Los Gráficos de barra se pueden utilizar para juzgar visualmente los resultados, evidenciando las variaciones significativas, asumida en el análisis de la varianza y/o Kruskal-Wallis.

3.9.1. Análisis de Clústeres

Uno de los intereses de realizar los biomonitoreos con *Tradescantia* fue la posibilidad de correlacionar el impacto mutagénico observable en ellas y las emisiones contaminadas detectadas. Para ello se requiere de herramientas de análisis estadístico como el análisis de clusters. El análisis clúster, también conocido como análisis de conglomerados, es una técnica estadística multivariante que agrupa variables tratando de lograr la máxima homogeneidad en cada grupo y la mayor diferencia entre los grupos. En este tipo de análisis los conglomerados son desconocidos, es decir, no existe un conocimiento “a priori” de que tipo de relación existe entre las variables, por lo que su formación optimiza la aglutinación de unidades homogéneas. Una vez establecidas las agrupaciones se puede realizar una interpretación de las correlaciones [151] [152]. En términos matemáticos, se tiene el conjunto de N datos pertenecientes a una serie de variables $X_1, X_2, \dots, X_p$. Los datos se estructuran en una matriz X de orden $N \times p$, constituida por N casos (filas) y p variables (columnas). A partir de la matriz de datos X de orden $N \times p$ se construye la matriz S de distancias de orden $N \times N$, donde cada coeficiente de S representa el valor de un coeficiente de disimilitud para los casos i y j, que mide el grado de disimilitud/distancia de los individuos. Esta matriz será simétrica, dado que $s_{ij} = s_{ji}$. La determinación de la



Capítulo 3. Metodología de análisis y validación analítica



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



distancia entre individuos puede realizarse con varios métodos estadísticos; Distancia de Minowski, distancia “city block”, distancia de Tchebychev, distancia de Mahalanobis, etc. Sin embargo, la más utilizada es la distancia euclídea, que fue la utilizada en la presente tesis [151] [152]. Una vez agrupados los datos, estos pueden ser visualizados mediante un dendrograma (gráfico de árbol), el cual indica cómo se van anidando los clústeres en función de sus distancias.



Capítulo 4

Resultados



4. Resultados

4.1. Resultados de emisiones reguladas

En este capítulo se discuten los resultados correspondientes al análisis de los combustibles utilizados en términos de composición, consumo y potencial energético. Esto se presenta como el primer resultado a discutir ya que estos datos son fundamentales para la determinación de los factores de emisión de todos los contaminantes.

En segundo lugar, se expondrán los resultados de emisiones gaseosas para los biocombustibles utilizados en los experimentos, las cuales incluyen; monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos totales (THC). Como un tercer apartado dentro de este capítulo se expondrán los resultados de partículas en tiempo real (espectrofotómetro láser) y análisis gravimétrico (balanza analítica).

El orden de exposición de los resultados en tiempo real para cada contaminante sigue la siguiente estructura para facilitar el entendimiento del tratamiento de datos: emisiones transientes a lo largo del ciclo NEDC, emisiones acumuladas a lo largo del ciclo NEDC, emisiones por etapa del ciclo NEDC y finalmente los factores de emisión comparados para cada biocombustible.

Los gráficos presentes en este capítulo también vienen definidos en un código de colores para facilitar la comprensión de la información expuesta, lo cual se resume en la siguiente paleta de colores.

Tabla 31: Código de colores

	B0	B5	B20	B80
Consumos				
CO				
CO ₂				
NO _x				
THC				
Partículas				



4.1.1. Análisis de Biocombustibles

Los biocombustibles utilizados para los ensayos de emisiones vehiculares fueron estudiados en sus propiedades físicas y químicas cruciales para los ensayos de combustión. Estos estudios fueron realizados de manera externa en la Universidad de Castilla-La Mancha (Tabla 32).

Tabla 32: Perfil de ésteres de ácidos grasos para los biodiésels analizados

		Biodiésel de grasa animal	Biodiésel de aceites de fritura	Biodiésel de aceites de soya	Biodiésel de aceites de palma
Ester metílico	Cn:db	(%)	(%)	(%)	(%)
Mirístico	C14:0	1,05	0,03	0	1,06
Palmitico	C16:0	17,42	4,76	9,17	43,86
Palmitoleico	C16:1	1,56	0,09	0,09	0
Esteárico	C18:0	11,58	2,68	4,17	4,69
Oleico	C18:1	38,48	33,49	19,22	40,08
Linoleico	C18:2	15,02	25,29	52,63	9,19
Linolénico	C18:3	0,79	1,68	8,08	0
Araquídico	C20:0	0,21	0,27	0,46	0
Gadoleico	C20:1	0,56	0,35	0,20	0
Behénico	C22:0	0	0,64	0,35	0
Erúcico	C22:1	0	0,03	0	0
No identificados		2,98	0,85	1,18	1,13
Total		89,66	70,17	95,55	98,2

Cn: número de carbono. Db: dobles enlaces.

Los resultados entregados en el análisis de contenido de ésteres indican que, para los biodiésels de; grasa animal, aceite de frituras y aceite de soya presentan, principalmente, una mayor abundancia de ésteres derivados de ácidos grasos de cadenas de 18 carbonos (éster linolénico/éster oleico). En comparación, el biodiésel de aceites de palma (biodiésel de aceite de palma) está distribuido principalmente entre ester palmítico (C16) y ester oleico.

Es relevante destacar que el biodiésel de aceites de fritura solo tiene un 70% de ésteres de ácidos grasos en su composición, lo que significa que su calidad no es muy buena, y que tiene una gran cantidad de otros compuestos o residuos que no corresponden a biodiésel, posiblemente triglicéridos sin transesterificar. Esto podría afectar la combustión y con ello las emisiones de las mezclas de biodiésel de aceites fritura. Bajo la misma lógica, el biodiésel de aceite de palma es el que tiene una mayor cantidad de ésteres de ácidos grasos en mezcla (98%) por lo que se puede considerar como el de mejor calidad.



Tabla 33: Propiedades medidas de los biodiésels analizados

	Biodiésel de grasa animal	Biodiésel de aceites de fritura	Biodiésel de aceites de soja	Biodiésel de aceites de palma
Poder calorífico superior (MJ kg ⁻¹)	40,0449	38,4468	39,9924	N,R
Densidad a 15°C (kg m ⁻³)	875	890	884	874,8*
Viscosidad cinemática a 40°C (cSt)	4,4395	6,1722	3,9599	4,533*
POFF (°C)	8	-1	-4	N,R
Flash Point (°C)	171	<30	159,75	N,R

* Valores proporcionados por el fabricante. NR (no reportado)

Tabla 34: Propiedades físicas determinadas para los biodiésels en estudio. *

	Diesel A1	Biodiésel de grasa animal	Biodiésel de aceites de fritura	Biodiésel de aceites de soja	Biodiésel de aceites de palma
Fórmula molecular media	C ₁₂ H ₂₆	C _{18.49} H _{35.32} O ₂	C _{18.89} H _{35.21} O ₂	C _{18.81} H _{34.49} O ₂	C _{18.02} H _{34.91} O ₂
Contenido en oxígeno (%m/m)	-	11,05	10,87	10,93	11,28
Peso molecular medio (kg kmol ⁻¹)	170,33	289,66	294,42	292,71	283,61
Índice de Yodo	-	72,86	111,64	136,8	51,06
Relación aire/combustible estequiométrica	-	12,56	12,54	12,49	12,55
Número de cetano	50,0	65,77	57,15	52,20	69,68
Densidad a 15°C (kg m ⁻³)	842,00	876,23	882,25	886,36	873,09
Entalpía de formación estándar (kJ kmol ⁻¹)	-	-634639	-587828	-552380	-656008
Entalpía de vaporización estándar (kJ/kg)	-	351,767	352,530	354,126	352,211
Poder calorífico superior (MJ kg ⁻¹)	45,682	39,953	39,947	39,840	39,877
Poder calorífico inferior (MJ kg ⁻¹)	42,850	37,318	37,363	37,294	37,218
Flash Point (°C)	52,0	152,82	157,87	156,82	

*La metodología usada para el cálculo de estas propiedades se adjunta en el Anexo 3

Los parámetros físicos determinados en los cuatro biocombustibles (Tabla 33 y 34) nos entregan información valiosa para poder estimar los efectos de los biocombustibles en la eficiencia del vehículo y los perfiles de gases y compuestos contaminantes que podrían estar presentes en las emisiones.



4.1.2. Potencial Energético de los biocombustibles y sus mezclas

Tabla 35: Valores energéticos para cada mezcla de biodiésel por su origen.

	Mezcla	Fracción volumétrica Biodiésel (L biodiésel /L diésel)	Fracción volumétrica a Biodiésel (L biodiésel /L diésel)	Fracción másica Biodiésel (kg biodiésel/kg mezcla)	Fracción másica diésel (kg diésel/kg mezcla)	PCI mezcla (kWh/kg _{comb})
Biodiésel de aceite de soya	B0	0,00	1,00	0,00	1,00	11,86
	B5	0,05	0,95	0,04	0,96	11,78
	B20	0,20	0,80	0,18	0,82	11,56
	B80	0,80	0,20	0,71	0,29	10,67
Biodiésel de grasa animal	B0	0,00	1,00	0,00	1,00	11,86
	B5	0,05	0,95	0,04	0,96	11,78
	B20	0,20	0,80	0,18	0,83	11,56
	B80	0,80	0,20	0,70	0,30	10,67
Biodiésel de aceite de palma	B0	0,00	1,00	0,00	1,00	11,86
	B5	0,05	0,95	0,04	0,96	11,78
	B20	0,20	0,80	0,17	0,83	11,56
	B80	0,80	0,20	0,70	0,30	10,65
Biodiésel de aceite de frituras	B0	0,00	1,00	0,00	1,00	11,86
	B5	0,05	0,95	0,04	0,96	11,79
	B20	0,20	0,80	0,18	0,82	11,56
	B80	0,80	0,20	0,71	0,29	10,68

Se puede apreciar que el cálculo del potencial energético indica que el petróleo diésel es el combustible que aporta una mayor cantidad de energía por kg. Los biodiésel que siguen en términos de energía son los de grasas animales y aceite de soya (B80), ambos con un valor de 10.67 kWh/kg. Biodiésel de palma es el de menor potencial, con un valor de 10.68 kWh/kg. **Debido a la alta viscosidad y la elevada cantidad de impurezas, el biodiésel de aceite de aceites reciclados fue utilizado solo hasta un 20% en mezcla (B20), para evitar dañar el motor del vehículo y afectar resultados posteriores.**

4.1.3. Consumo de biodiésel

a) Biodiésel de grasa animal

Durante los ensayos en el laboratorio de energías renovables se registró el consumo de las diferentes mezclas de biodiésel de; grasa animal, aceites fritura, soya y palma al final cada ensayo. Los resultados se observan en la Tabla 36 y Figura 45.

Tabla 36: Consumo de combustible para Biodiésel de grasa animal

	n	Masa de Combustible (kg)			Mínimo	Máximo	Rango
		Promedio (kg)	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)			
B0	3	0,865	0,02	2	0,853	0,888	0,035
B5	3	0,873	0,06	7	0,815	0,931	0,116
B20	3	0,921	0,05	5	0,882	0,976	0,094
B80	3	0,965	0,007	1	0,957	0,971	0,014
Fuente	Suma de Cuadrados		Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P	
Entre grupos	0,0194942		3	0,00649808	4,20	0,0464	
Intra grupos	0,01238		8	0,0015475			
Total (Corr.)	0,0318743		11				

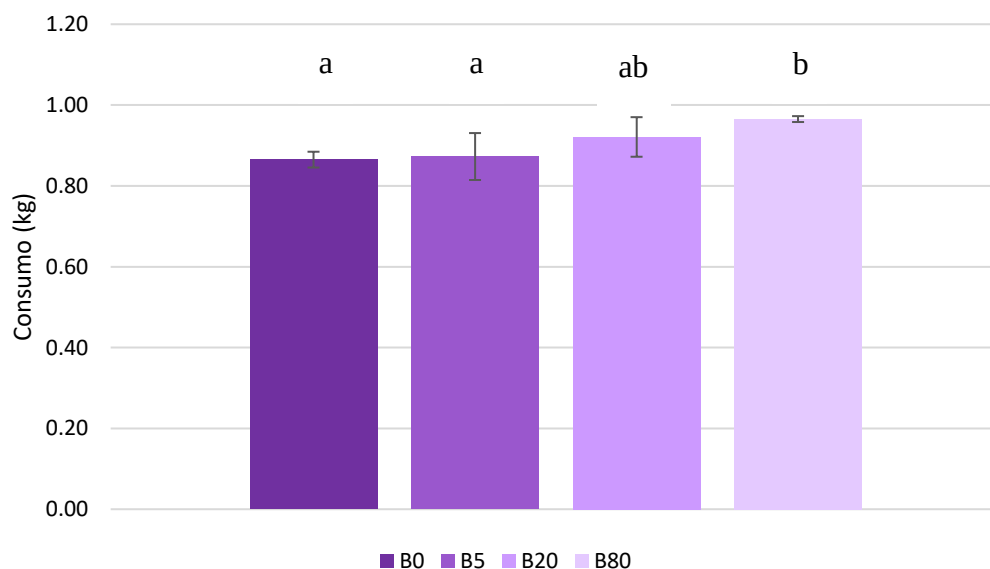


Figura 45: Consumo de combustible para Biodiésel de Grasa Animal (por ciclo NEDC). El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 6.



Capítulo 4. Resultados biomonitorio.



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



Junto con los resultados de la tabla 36, se adjunta una breve tabla con el valor p, entregado por ANOVA. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media del biodiésel de grasa animal entre un nivel de porcentaje de biodiésel y otro, con un nivel del 95.0% de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de manera más específica se realizó una comparación por múltiples rangos, los cuales se adjuntan en el anexo 6 para cada biocombustible. Al comparar los consumos de biodiésel de grasa animal, se observó un ligero incremento con el uso de B80 respecto al diésel de petróleo y un 5% de biodiésel de grasa animal. El uso de un 80% de biocombustible genera un aumento significativo del 11% de consumo con relación al diésel, sin embargo, el uso de mezclas de B5 y B20 no se diferencian del diésel. Este aumento en el consumo es producto del menor aporte energético del biodiésel, tal y como se muestran los valores de poder calorífico en la tabla 34.

b) Biodiésel de aceite de soya

Tabla 37: Consumo de combustible para Biodiésel de aceite de soya (por ciclo NEDC)

Masa de Combustible (kg)							
n		Promedio (kg)	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0	3	0,84	0,02	2	0,828	0,863	0,035
B5	3	0,87	0,04	5	0,843	0,921	0,078
B20	3	0,86	0,03	4	0,832	0,898	0,066
B80	3	0,99	0,1	11	0,924	1,121	0,197
Fuente		Suma de Cuadrados		Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos		0,0437209		3	0,0145736	3,78	0,0589
Intra grupos		0,0308513		8	0,00385642		
Total (Corr,)		0,0745723		11			

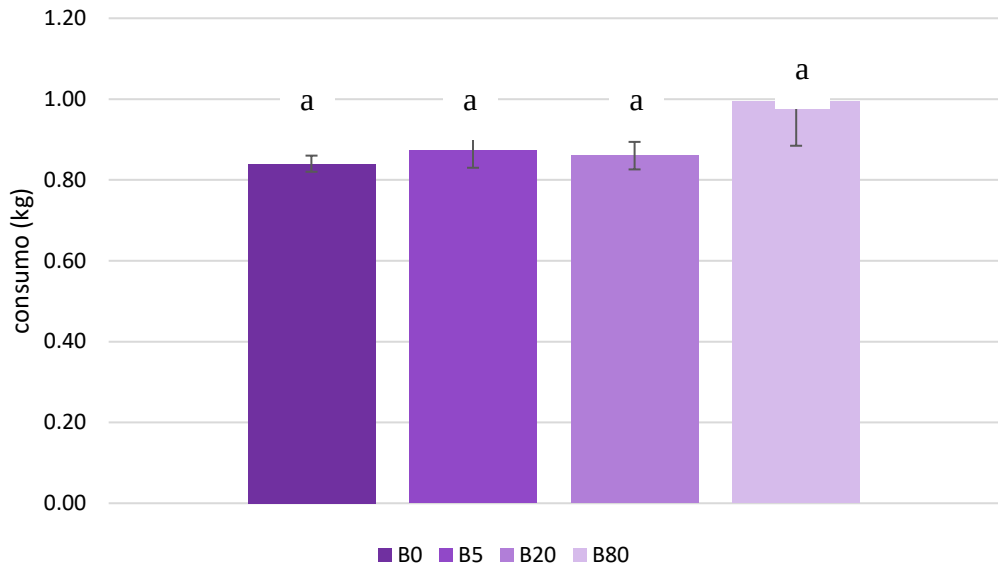


Figura 46: Consumo de combustible para Biodiésel de aceite de soja. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 6.

Al comparar los resultados estadísticos (Tabla 37) de consumos de biodiésel de soja, el análisis preliminar hecho por ANOVA no indica que existan diferencias significativas entre los grupos. Se considera por tanto que el consumo de biodiésel de aceite de soja durante el ensayo NEDC, es equivalente al del diésel de petróleo sin importar el porcentaje de biocombustible utilizado.

c) Biodiésel de aceite de palma

Tabla 38: Consumo de combustible para Biodiésel de aceite de palma

		Masa de Combustible (kg)			Mínimo	Máximo	Rango	
<i>n</i>		Promedio (kg)	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)				
B0	3	0,960	0,01	1	0,954	0,972	0,018	
B5	3	1,004	0,02	2	0,99	1,023	0,033	
B20	3	0,996	0,03	3,	0,967	1,028	0,061	
B80	3	1,077	0,09	8,0	1,01	1,174	0,164	
Fuente		Suma de Cuadrados		Gl	Cuadrado Medio		Razón-F	Valor-P
Entre grupos		0,0214029		3	0,00713431		3,26	0,0805
Intra grupos		0,017502		8	0,00218775			
Total (Corr,)		0,0389049		11				

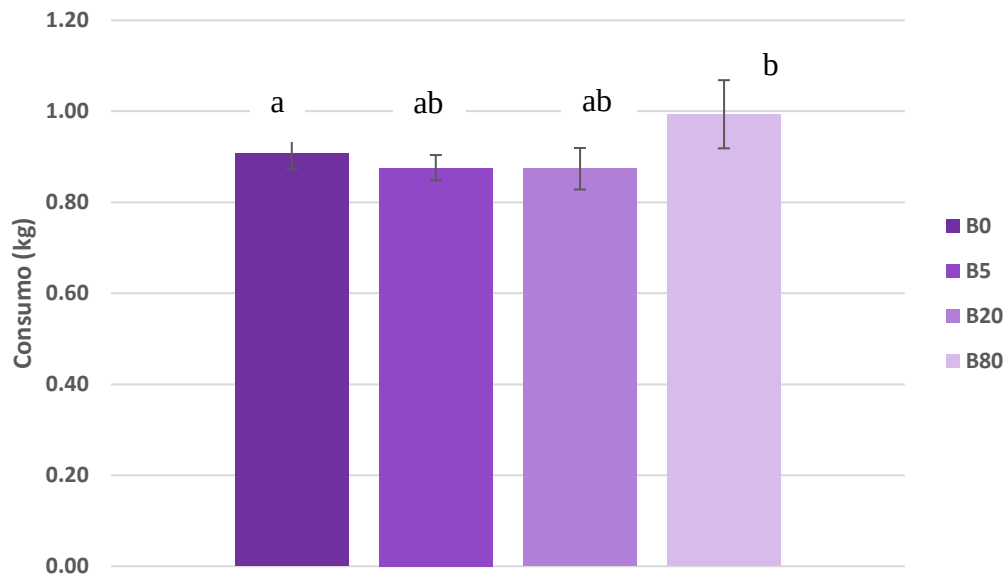


Figura 47: Consumo de combustible para Biodiésel de aceite de palma (por ciclo NEDC). El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 6.

Si bien, los resultados presentados la tabla 38 no muestran diferencias significativas debido al valor p del test ANOVA (>0.05), los resultados específicos obtenidos para cada grupo por prueba de rangos múltiples indica que el biodiésel de aceite de palma es un excelente reemplazo del diésel de petróleo hasta un 20%, ya que se obtiene un consumo similar al diésel de petróleo (Anexo 6). A niveles mayores (B80) existe un incremento ligero respecto del diésel de petróleo lo cual es esperable debido al menor poder calorífico del biodiésel.

d) Biodiésel de aceites fritura

Tabla 39: Consumo de combustible para Biodiésel de aceites fritura

	n	Masa de Combustible (kg)			Mínimo	Máximo	Rango
		Promedio (kg)	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)			
B0	3	0,865	0,02	2	0,853	0,888	0,035
B5	3	1,043	0,1	11	0,972	1,171	0,199
B20	3	1,041	0,1	12	0,957	1,179	0,222



Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0624282	2	0,0312141	3,44	0,1011
Intra grupos	0,0544627	6	0,00907711		
Total (Corr,)	0,116891	8			

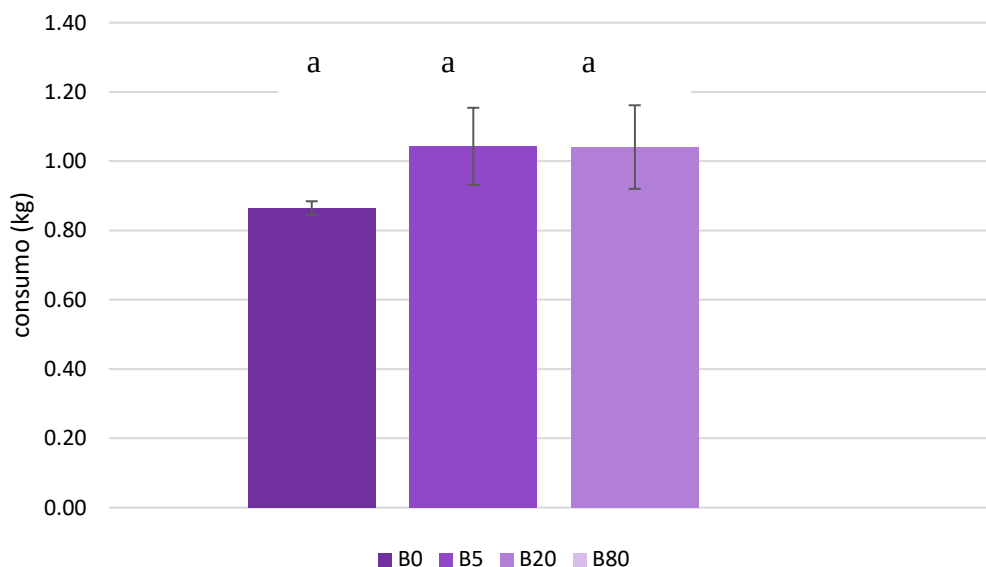


Figura 48: Consumo de combustible para Biodiésel de aceites frita (por ciclo NEDC). El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 6.

El consumo de biodiésel de aceites frita muestra que entre B5 y B20 el consumo promedio es similar. Sin embargo, se puede apreciar un incremento en el consumo respecto al diésel de petróleo. Este incremento en B5 y B20 no son estadísticamente significativos por ANOVA (valor-p) o prueba de múltiples rangos, por tanto, el rendimiento es equivalente al generado por B0. En los datos anteriores solo se presentan los resultados de B0, B5 y B20, pero no de B80, ya que se consideró que la calidad del biodiésel era muy baja, por lo que suprimió esta mezcla para evitar dañar el motor del vehículo.

e) Comparación de consumos entre orígenes de biocombustibles

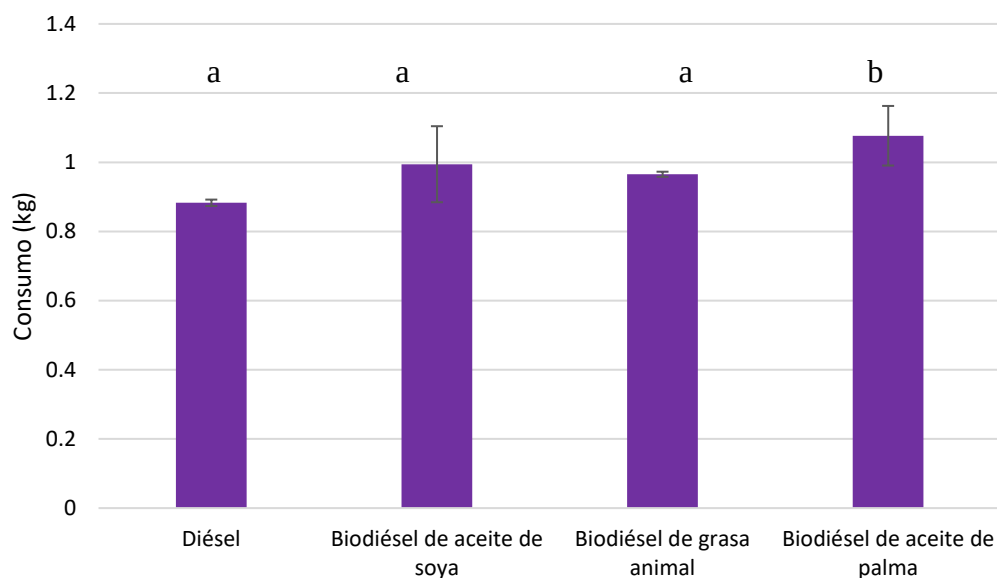


Figura 49: Comparación de consumo de combustible entre los diferentes biodiésels. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

B80 resultó ser la mezcla crítica en donde se observaron diferencias estadísticamente significativas. Por lo tanto, se realizó una comparación de consumos entre los diferentes orígenes (Figura 49).

Los resultados indican que, de los biocombustibles evaluados, solo el biodiésel de aceite de palma entrega incrementos estadísticamente significativos respecto del uso de diésel de petróleo, mientras que el biodiésel de aceite de soja y el biodiésel de grasa animal no muestran diferencias respecto del diésel. Esto se explica, ya que el biodiésel de aceite de palma posee el menor poder calorífico de los cuatro combustibles ($37.218 \text{ MJ kg}^{-1}$), esto se traduce a que el biodiésel de aceite de palma desprende menos energía durante la combustión, requiriendo más consumo para realizar el mismo trabajo en el motor del vehículo.

4.1.4. Emisiones de CO_2

El dióxido de carbono es un gas relevante a nivel atmosférico ya que permite evaluar, en conjunto a los hidrocarburos totales y el monóxido de carbono, la eficiencia de la combustión en el motor del vehículo. En una combustión de gran eficiencia se debe obtener un máximo de producción de CO_2 con una mínima producción de CO e hidrocarburos totales (es decir hidrocarburos combustionados de forma ineficiente). Los resultados obtenidos de la emisión de CO_2 para las distintas mezclas de biocombustibles se presentan a

continuación en las siguientes formas; un gráfico de emisiones transientes (en tiempo real) y emisiones másicas (kg) por etapas del ciclo NEDC.

a) Emisiones de CO₂ para biodiésel de grasa animal.

A continuación, se presentan los datos de % CO₂ sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 50) y acumulados por etapas en kg (Figura 51) a lo largo del NEDC.

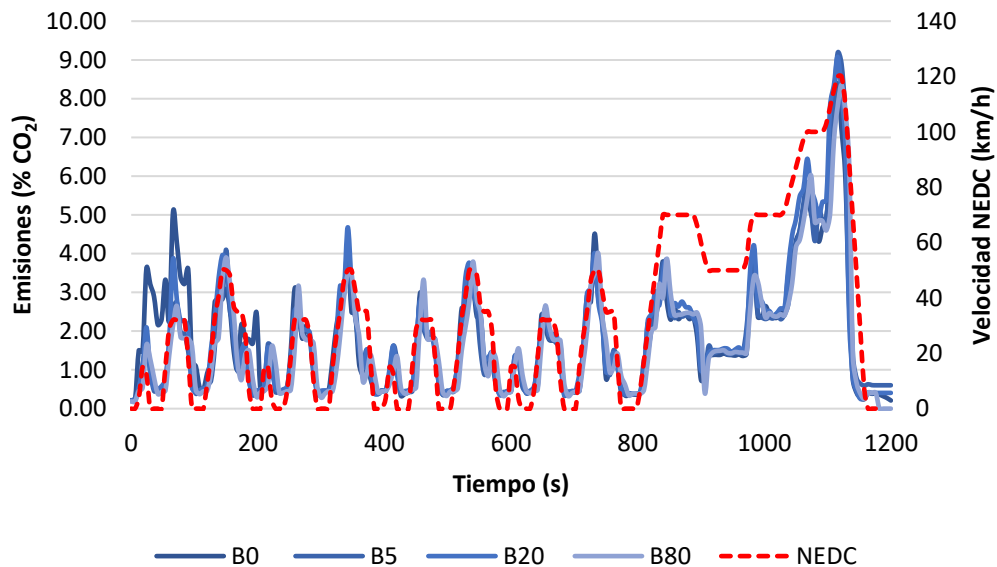


Figura 50: Emisiones Transientes de CO₂ de biodiésel de grasa animal

La figura 50 demuestra el patrón de emisiones de CO₂ emitido desde el vehículo a lo largo del ciclo NEDC, como se puede observar, se presenta que a medida que el vehículo acelera se producen “peaks” de emisión, los cuales son mayores a mayor carga del motor: más trabajo requerido, más consumo, y por ende mayor emisión. No se observan cambios en el patrón o el porcentaje de CO₂ emitido con el uso de biodiésel, salvo en la primera fase urbana del ciclo con B0. Al realizar la sumatoria de los valores de emisión transientes, se obtuvo el gráfico 51 el cual muestra la acumulación de los datos obtenidos por etapas a lo largo de los 20 minutos del ciclo. Se puede observar que las emisiones de diésel de petróleo son mayores debido al aporte inicial del arranque, durante la partida del ciclo NEDC.

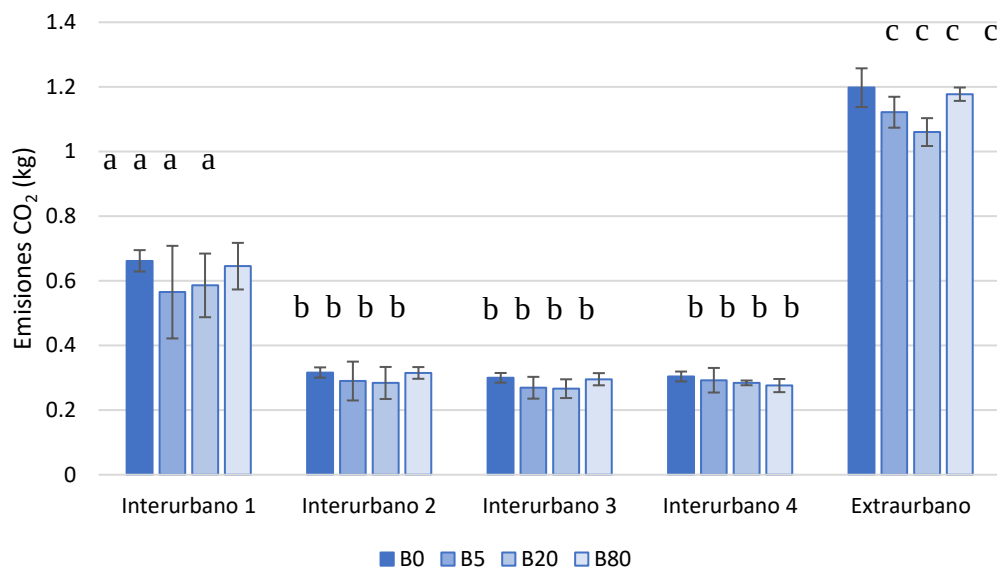


Figura 51: Emisiones de CO_2 por etapa de NEDC de biodiésel de grasa animal. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 13.

b) Emisiones de CO_2 para biodiésel de aceite de palma

A continuación, se presentan los datos de % CO_2 sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 52) y por etapa en kg (Figura 53) a lo largo del NEDC.

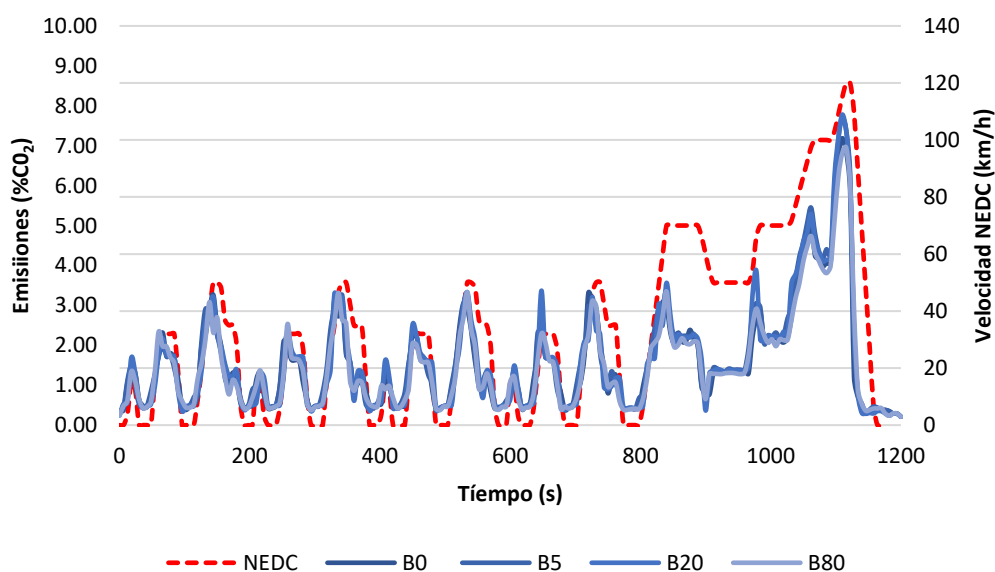


Figura 52: Emisiones Transientes de CO_2 de biodiésel de aceite de palma



El gráfico de la figura 52 también demuestra el patrón de emisiones de CO₂ simétrico respecto al ciclo de conducción NEDC. No se observan cambios en el patrón o el porcentaje de CO₂ emitido con el uso de biodiésel de aceite de palma, salvo en la primera fase urbana del ciclo con B0. No se observa algún tipo de tendencia de reducción o aumento de las emisiones de CO₂ con el uso de distintos porcentajes en mezcla.

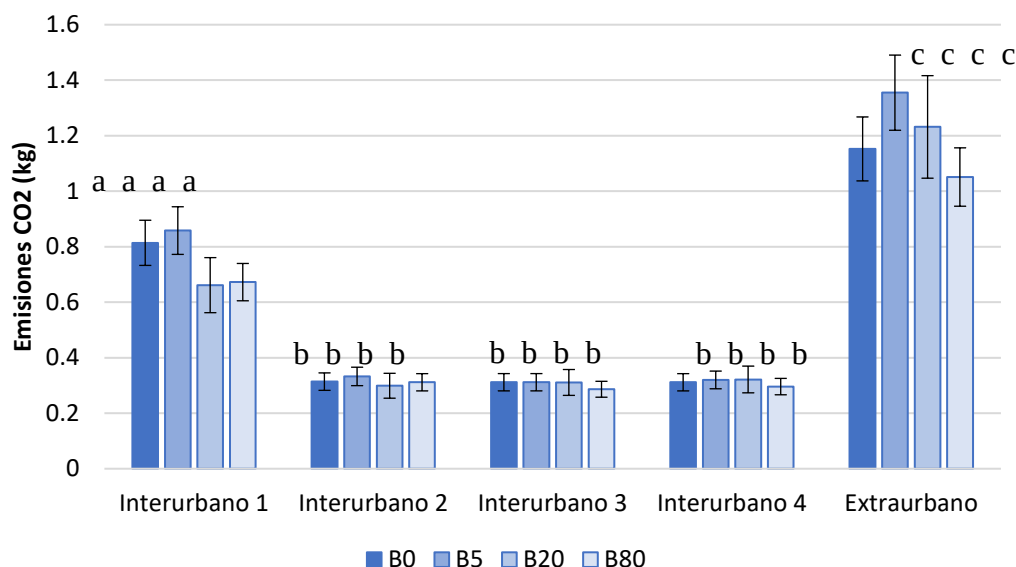


Figura 53: Emisiones de CO₂ por etapa de NEDC de biodiésel de aceite de palma. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 13.

Al observar las emisiones de CO₂ por etapas del biodiésel de aceite de palma (Figura 53), se mantiene el comportamiento de mayores emisiones en la primera etapa urbana y la fase extraurbanas. Tampoco se aprecia alguna tendencia producto del porcentaje del biodiésel de aceite de palma en la mezcla de combustión.

c) Emisiones de CO₂ para biodiésel de aceite de soya

A continuación, se presentan los datos de % CO₂ sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 54) y por etapas en kg (Figura 55) a lo largo del NEDC.

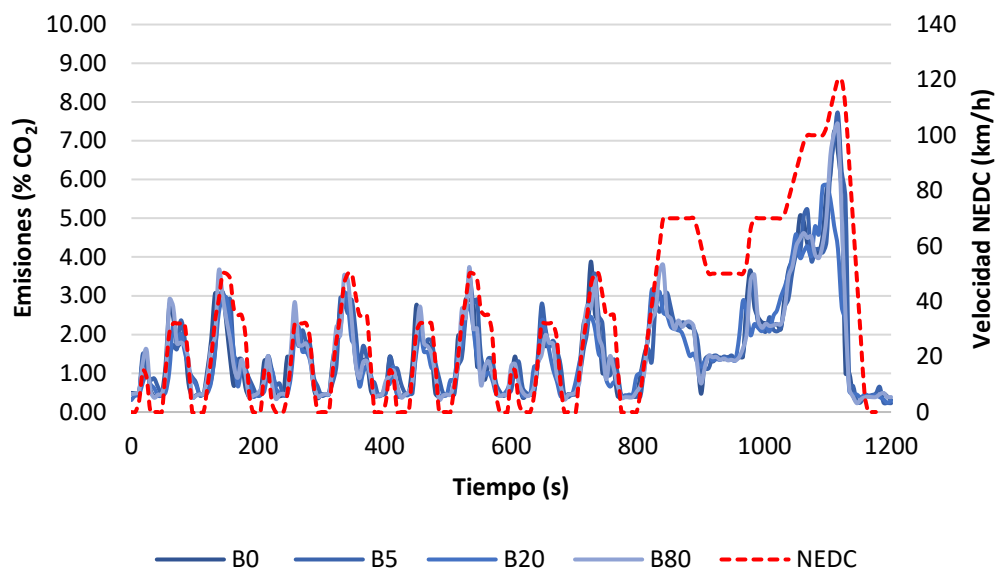


Figura 54: Emisiones Transientes de CO₂ de biodiésel de aceite de soya

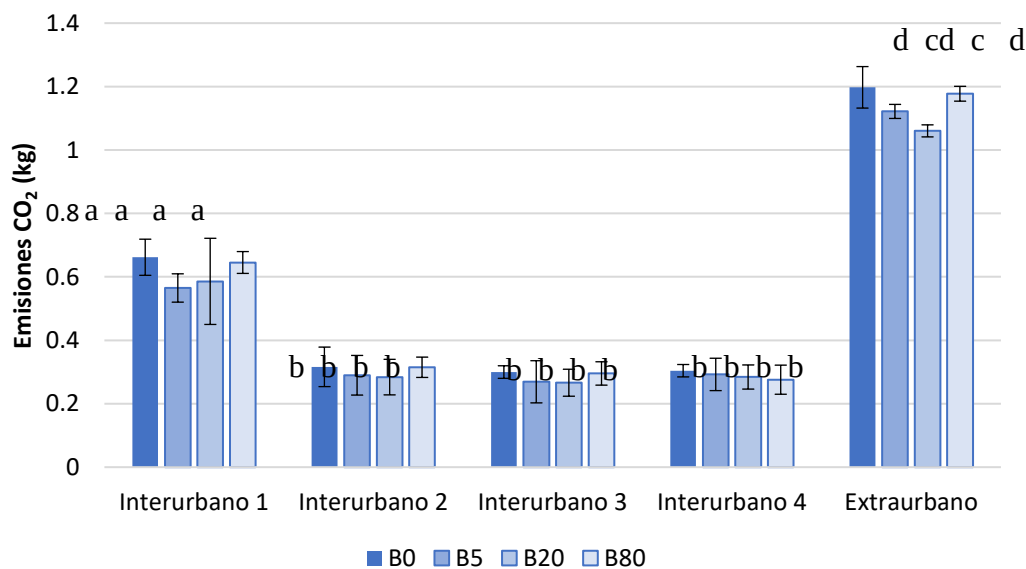


Figura 55: Emisiones de CO₂ por etapa de NEDC de biodiésel de aceite de soya. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 13.

Al comparar las emisiones transientes y por etapas del biodiésel de aceite de soya (Figura 54 y 55), tampoco se observan influencias por la mezcla del biodiésel. Se sigue manteniendo la coincidencia entre las aceleraciones y los incrementos de CO_2 transientes correspondientes al aumento en la carga del motor. Por lo tanto, se puede decir que independiente del origen del biocombustible, las emisiones de CO_2 son correlativas a las aceleraciones y carga del motor. Al igual que para biodiésel de aceite de palma y biodiésel de grasa animal, la evaluación de las emisiones de CO_2 por etapa del ciclo NEDC (Figura 55) demuestra que las mayores contribuciones corresponden al primer ciclo interurbano y la etapa extraurbana, los cuales tienen mayor consumo.

d) Emisiones de CO_2 para biodiésel de aceites reciclados

A continuación, se presentan los datos de % CO_2 sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 56) y por etapas en kg (Figura 57) a lo largo del NEDC.

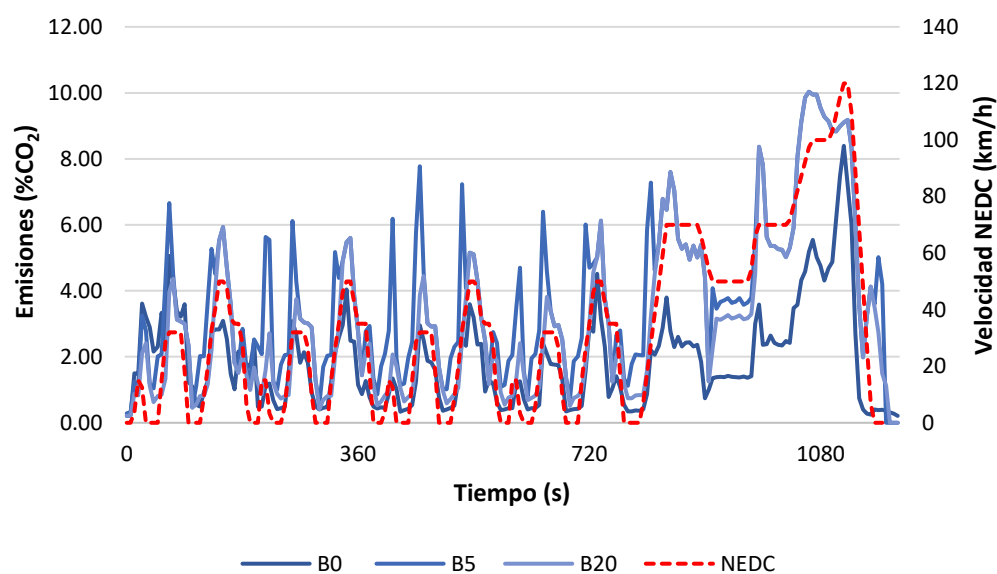


Figura 56: Emisiones Transientes de CO_2 de biodiésel de aceites reciclados

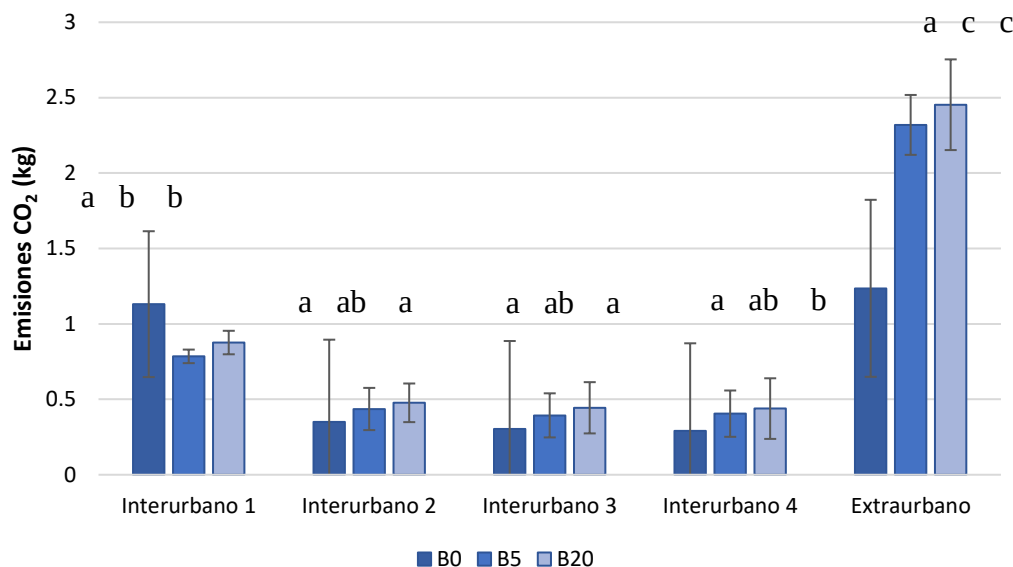


Figura 57: Emisiones de CO_2 por etapa de NEDC de biodiésel de aceites reciclados. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 13.

Los resultados de emisiones transientes (Figura 56) y por etapas (Figura 57), muestran incrementos de las emisiones de CO_2 con el uso del biodiésel de aceites reciclados. La evaluación por etapas indica que estos son estadísticamente significativos en la etapa extraurbana.

e) Comparación de los factores de emisión de CO_2 entre los diferentes biodiésels

En esta sección se presenta una comparación de los factores de emisión de CO_2 para biodiésel de aceite de palma, biodiésel de grasa animal, biodiésel de aceite de soya y biodiésel de aceites reciclados, los cuales son resumidos en la tabla 40, junto con los análisis ANOVA de cada combustible.



Tabla 40: Factores de emisión de CO₂ para Biodiésel ensayados (n=3) y tablas ANOVA

F,E, Ensayos Caliente (kg/kWh)							
	n	Promedio (kg/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0 Palma	3	0,251	0,04	20	0,217	0,294	0,078
B5 Palma	3	0,254	0,04	20	0,230	0,299	0,069
B20 Palma	3	0,240	0,01	3	0,235	0,248	0,013
B80 Palma	3	0,232	0,02	10	0,214	0,245	0,031
B0 Soya	3	0,266	0,02		0,243	0,284	0,041
B5 Soya	3	0,240	0,02	10	0,215	0,257	0,043
B20 Soya	3	0,224	0,02	10	0,197	0,244	0,047
B80 Soya	3	0,258	0,01	0	0,244	0,267	0,023
B0 Grasa animal	3	0,284	0,04	10	0,253	0,327	0,074
B5 Grasa animal	3	0,244	0,03	10	0,217	0,270	0,053
B20 Grasa animal	3	0,280	0,02	10	0,252	0,296	0,044
B80 Grasa animal	3	0,237	0,01	5	0,224	0,247	0,023
B0 Ac Reciclados	3	0,280	0,06	8	0,252	0,296	0,043
B5 Ac Reciclados	3	0,391	0,02	1	0,424	0,453	0,005
B20 Ac Reciclados	3	0,415	0,01	2	0,425	0,485	0,012

Tabla 40 a: ANOVA muestras biodiésel de aceite de palma

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,000953745	3	0,000317915	0,37	0,7739
Intra grupos	0,00679005	8	0,000848756		
Total (Corr,)	0,00774379	11			

Tabla 40 b: ANOVA muestras biodiésel de aceite de soya

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,00320071	3	0,0010669	2,53	0,1306
Intra grupos	0,00337211	8	0,000421514		
Total (Corr,)	0,00657282	11			

Tabla 40 c: ANOVA muestras biodiésel de grasa animal

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,00533074	3	0,00177691	2,44	0,1390
Intra grupos	0,00582037	8	0,000727546		
Total (Corr,)	0,0111511	11			



Tabla 40 d: ANOVA muestras biodiésel de aceites reciclados

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,00114741	2	0,000573707	2,85	0,01352
Intra grupos	0,00120985	6	0,000201641		
Total (Corr.)	0,00235726	8			

Figura 58: Factores de emisión de CO₂ para todos los biodiésels

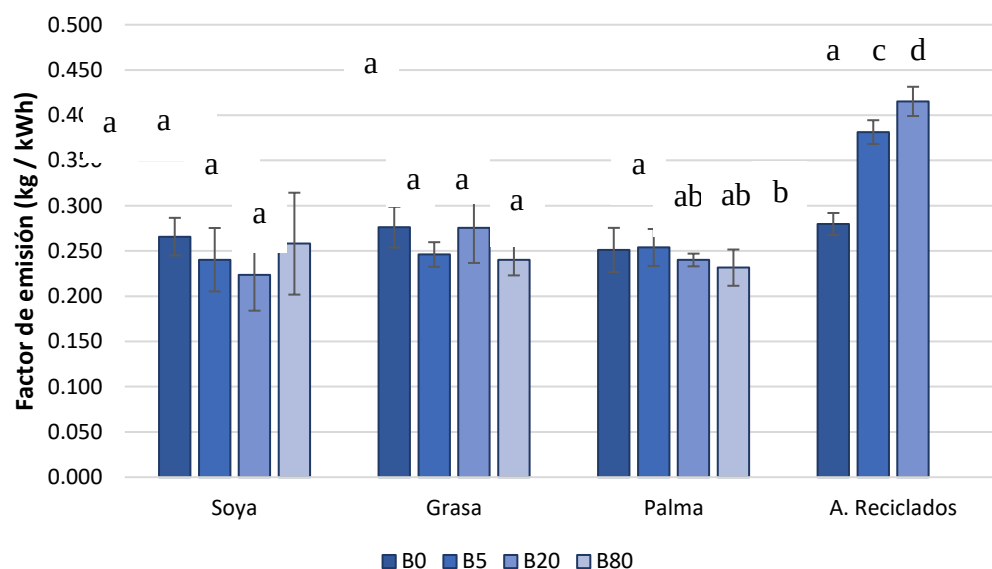


Figura 59: Factores de emisión de CO₂ para todos los biodiésels. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 7.

Al evaluar las emisiones generadas por las mezclas de biodiésel (Figura 58) se observa que las emisiones acumuladas producidas no generan cambios estadísticamente significativos respecto del porcentaje de biodiésel en mezcla, con excepción del biodiésel de aceites reciclados que presenta un incremento. Tampoco existen diferencias significativas de los factores de emisión de CO₂ y los diferentes orígenes de biodiésels (B80) de soya, grasa animal y palma, esto se comprueba debido a que los valores “p” del test ANOVA son mayores al valor crítico (>0.05) y los test de rangos múltiples no señalan diferencias correlativas al porcentaje (Anexo 7).

4.1.5. Emisiones de monóxido de carbono

El monóxido de carbono (CO) corresponde a unos de los gases de norma más relevantes para los procesos de combustión diésel y biodiésel debido a que es un gas indicador de la eficiencia de combustión (niveles altos de CO son indicativos de combustión incompleta). Los resultados obtenidos de la emisión de CO para las distintas mezclas de biocombustibles se presentan a continuación en las siguientes formas; un gráfico de emisiones transientes (en tiempo real), emisiones acumuladas, factores de emisión totales (kg/kWh) y emisiones másicas (kg) por etapas del ciclo NEDC.

a) Emisiones de CO para biodiésel de aceite de palma

A continuación, se presentan los datos de ppm de CO sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 59) y por etapas en kg (Figura 60) a lo largo del NEDC.

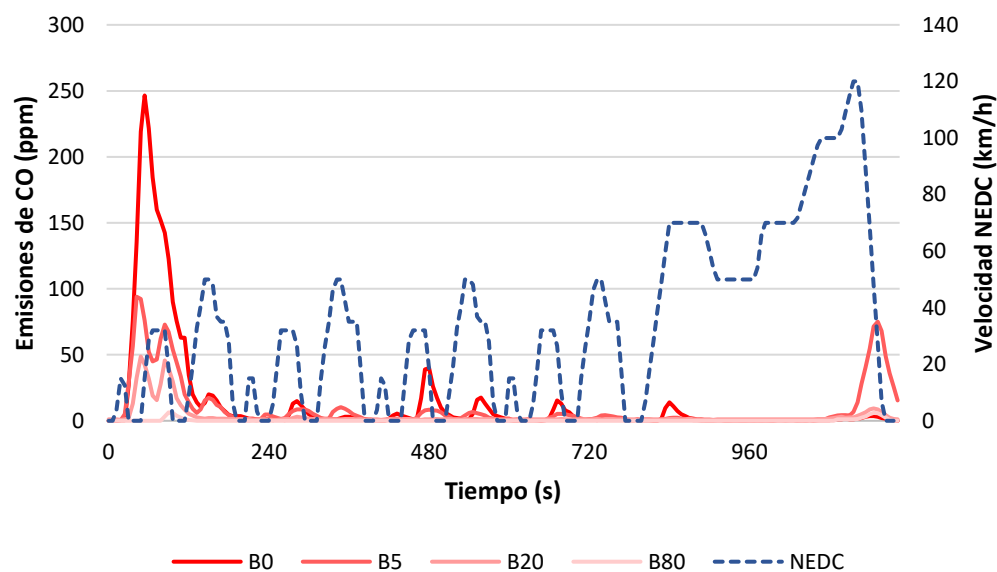


Figura 60: Emisiones Transientes de CO para biodiésel de aceite de palma

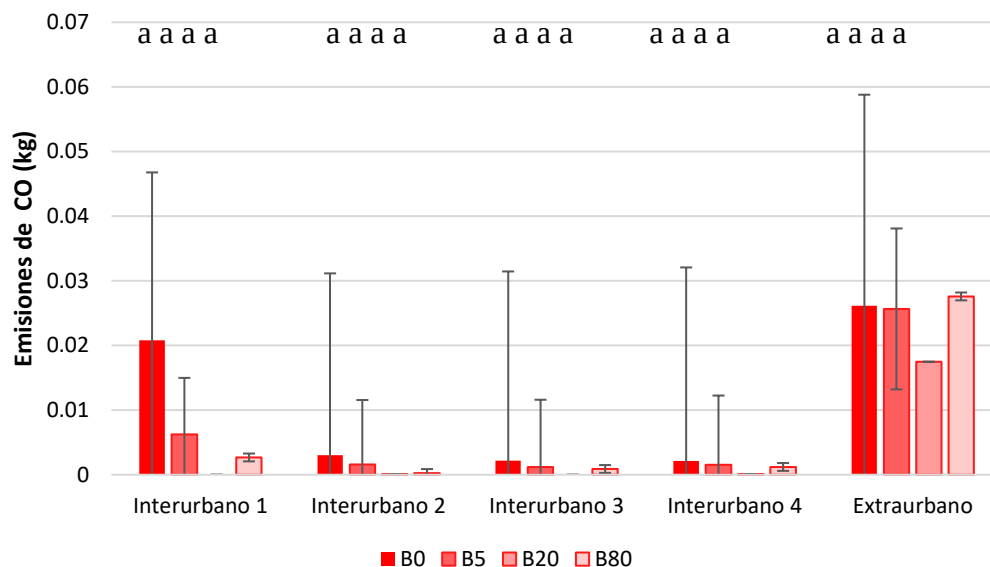


Figura 61: Emisiones de CO por etapa de NEDC para biodiésel de aceite de palma. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

Los resultados de emisión de CO obtenidos para biodiésel de aceite de palma demuestran que existe una enorme variabilidad en los resultados obtenidos. Esto ocurre principalmente debido a que durante el ciclo NEDC, los peaks de CO son puntuales y no fueron reproducibles en los experimentos siguientes. A pesar de ello, las emisiones de CO registradas a lo largo de los ensayos fueron sumamente bajas (aproximadamente 1 ppm en la mayoría de los casos) lo cual es asociado a la eficiencia propia del vehículo EURO V (por ejemplo, al sistema “common rail”). A pesar de que los resultados aparentan una reducción de los porcentajes de mezcla, las diferencias estadísticas no fueron significativas, ni por prueba ANOVA, ni mediante la prueba de comparaciones múltiples.

b) Emisiones de CO para biodiésel de grasa animal

A continuación, se presentan los datos de ppm de CO sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 61) y por etapas en kg (Figura 62) a lo largo del NEDC.

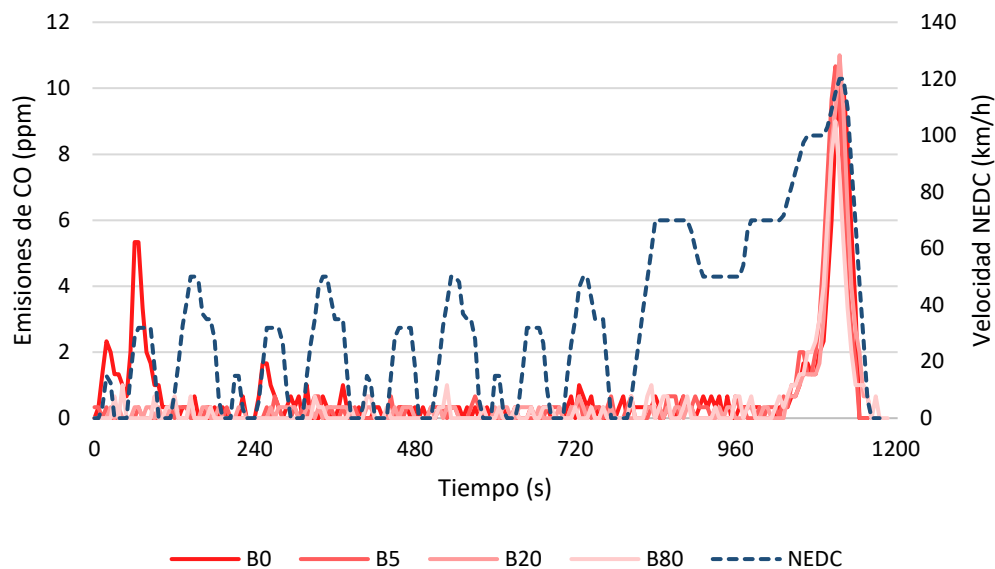


Figura 62: Emisiones Transientes de CO para biodiésel de aceite de grasa animal.

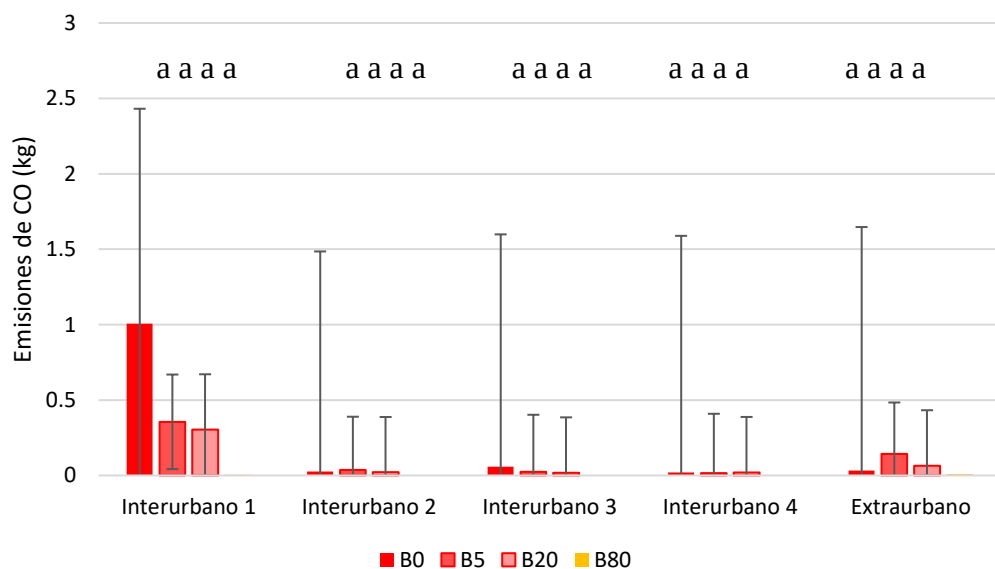


Figura 63: Emisiones de CO por etapa de NEDC para biodiésel de grasa animal. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.



c) Emisiones de CO para biodiésel de aceite de soya

A continuación, se presentan los datos de ppm de CO sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 63) y por etapas en kg (Figura 64) a lo largo del NEDC.

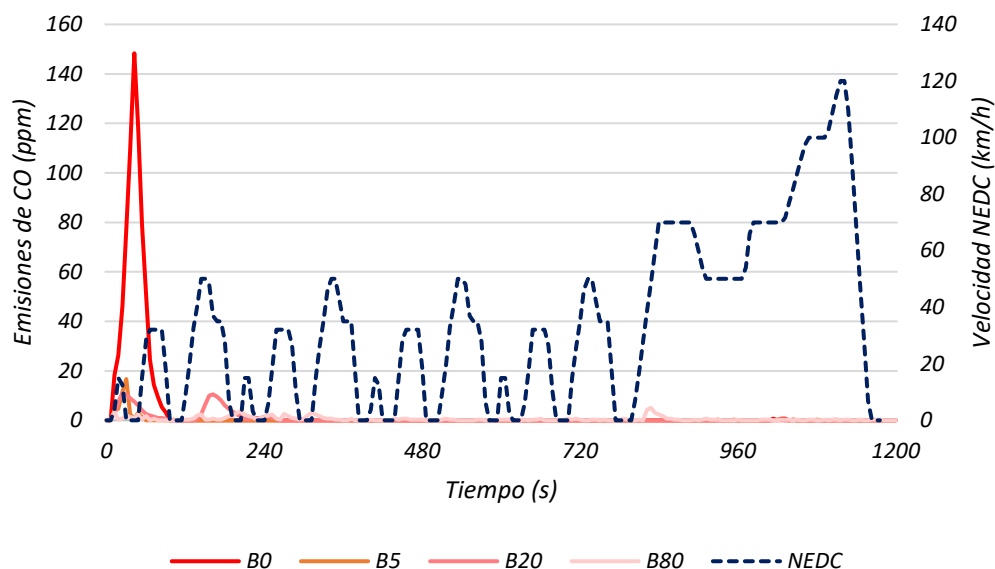


Figura 64: Emisiones Transientes de CO para biodiésel de aceite de soya.

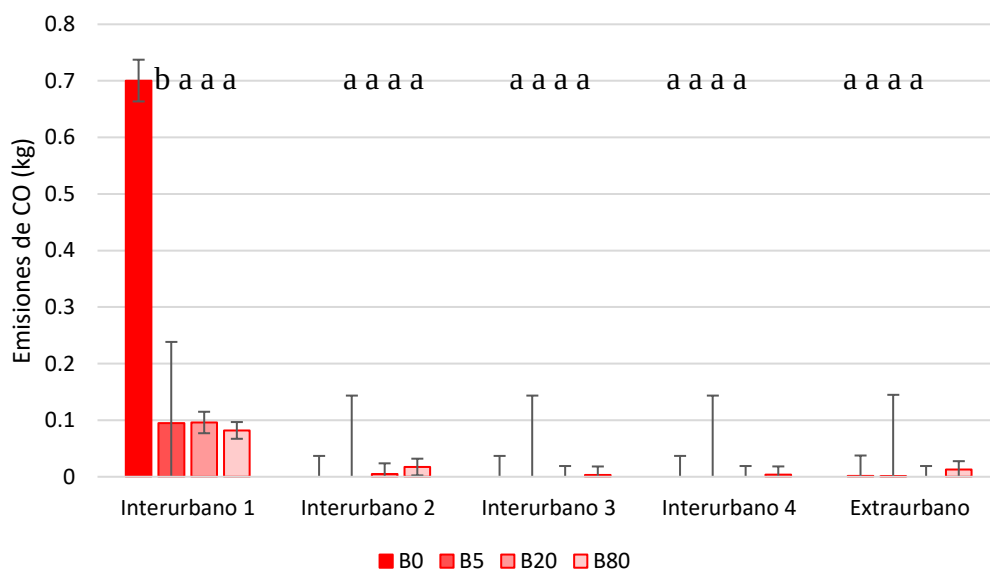


Figura 65: Emisiones de CO por etapa de NEDC para biodiésel de aceite de soya. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

Los resultados de emisión transientes, acumuladas y por etapas, para biodiésel de grasas animales también reflejan una alta variabilidad en los resultados obtenidos. Es posible que esta tendencia observada sea también en parte a que los valores de CO son muy bajos, y cualquier incremento puntual de CO durante el ciclo NEDC, genera una elevada desviación estándar.

Los resultados obtenidos para biodiésel de aceite de soya también entregaron una gran desviación estándar debido a los bajos niveles de emisión registrados por los instrumentos. En el gráfico de emisiones transientes (Figura 63), se observó un incremento importante en las emisiones de CO en el primer ciclo intraurbano. Es posible que este fenómeno se atribuya a una situación puntual del ensayo (error durante la conducción por parte del chofer) ya que, para los B0 de los experimentos anteriores, este incremento no fue tan elevado.

d) Emisiones de CO para biodiésel de aceites reciclados

A continuación, se presentan los datos de ppm de CO sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 65) y por etapas del ciclo NEDC en kg (Figura 66) a lo largo del NEDC.

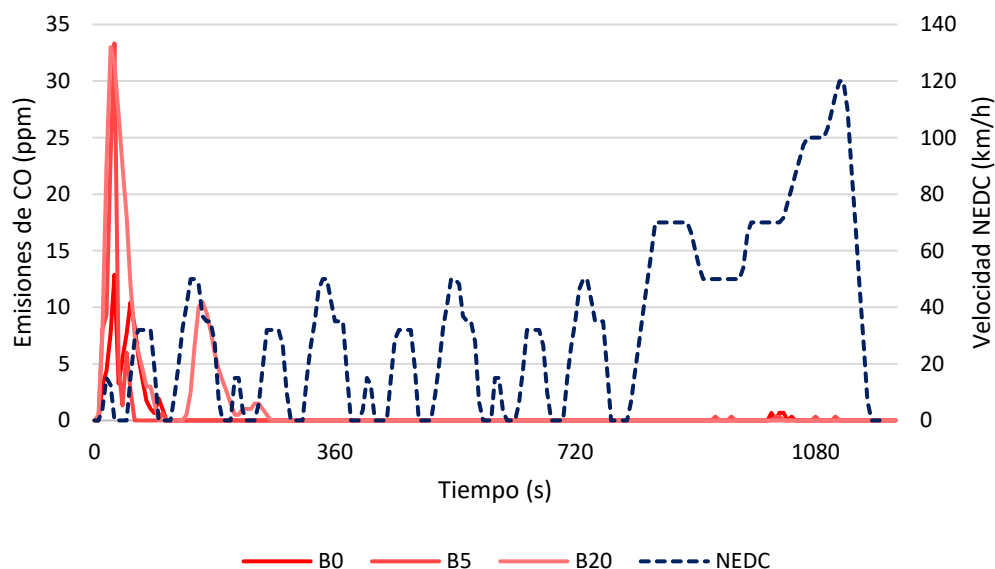


Figura 66: Emisiones Transientes de CO para biodiésel de aceite de soya.

Como se puede observar las emisiones de CO para biodiésel de aceites reciclados poseen una elevada desviación estándar debido a que los incrementos registrados por el equipo TESTO-350 XL, son de carácter puntual, detectados principalmente dentro de la primera etapa del ciclo NEDC, donde la temperatura del motor es menor.

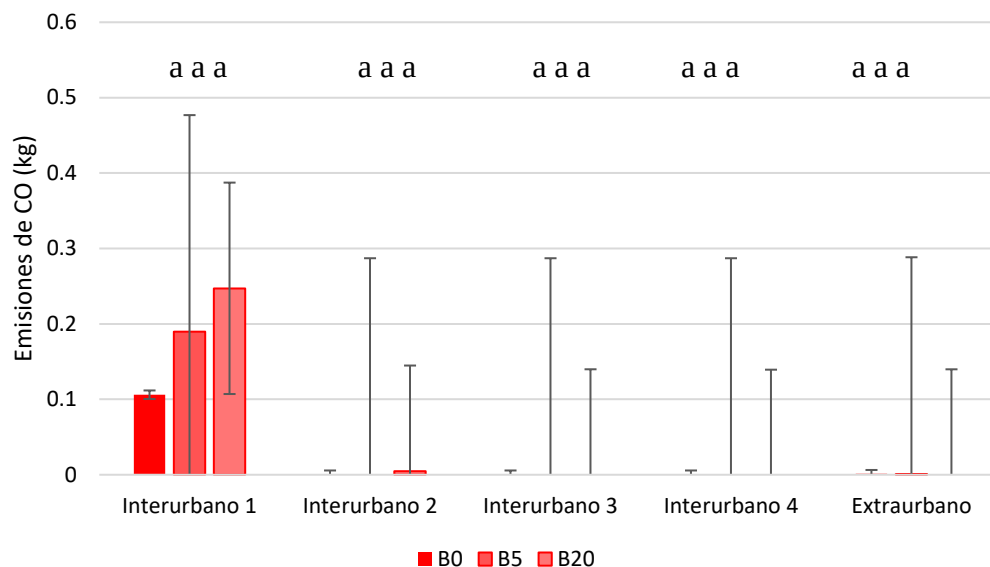


Figura 67: Emisiones de CO por etapa de NEDC para biodiésel de aceite de soja. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

e) Comparación de los factores de emisión de CO entre los diferentes biodiéseles.

En esta sección se presenta una comparación de los factores de emisión de CO para biodiésel de aceite de palma, biodiésel de grasa animal, biodiésel de aceite de soja y biodiésel de aceites reciclados, los cuales son resumidos en la tabla 41, junto con los análisis ANOVA de cada combustible.

Tabla 41: Factores de emisión de CO para Biodiésel ensayados ($n=3$) y tablas ANOVA

F.E. Ensayos Caliente (kg/kWh)							
	n	Promedio (kg/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0 Palma	3	0,005	0,003	60	0,003	0,007	0,004
B5 Palma	3	0,003	0,001	34	0,002	0,004	0,002
B20 Palma	3	0,002	0,000	25	0,001	0,002	0,001
B80 Palma	3	0,003	0,000	7	0,003	0,003	0,000
B0 Soya	3	0,067	0,003	5	0,065	0,070	0,005
B5 Soya	3	0,009	0,014	150	0,001	0,025	0,024
B20 Soya	3	0,010	0,005	52	0,006	0,013	0,007
B80 Soya	3	0,011	0,015	132	0,000	0,028	0,028
B0 Grasa animal	3	0,110	0,155	141	0,000	0,219	0,219
B5 Grasa animal	3	0,055	0,033	59	0,031	0,092	0,062
B20 Grasa animal	3	0,040	0,046	115	0,007	0,073	0,065
B80 Grasa animal	3	0,001	0,001	52	0,001	0,002	0,001



Tabla 41 a: ANOVA muestras biodiésel de aceite de palma

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0000103014	3	0,00000343379	1,99	0,2169
Intra grupos	0,0000103482	6	0,00000172469		
Total (Corr,)	0,0000206495	9			

Tabla 41 b: ANOVA muestras biodiésel de aceite de soya

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,00521523	3	0,00173841	12,18	0,0058
Intra grupos	0,000856323	6	0,00014272		
Total (Corr,)	0,00607155	9			

Tabla 41 c: ANOVA muestras biodiésel de grasa animal

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0144311	3	0,00481038	1,02	0,4481
Intra grupos	0,0283578	6	0,00472631		
Total (Corr,)	0,042789	9			

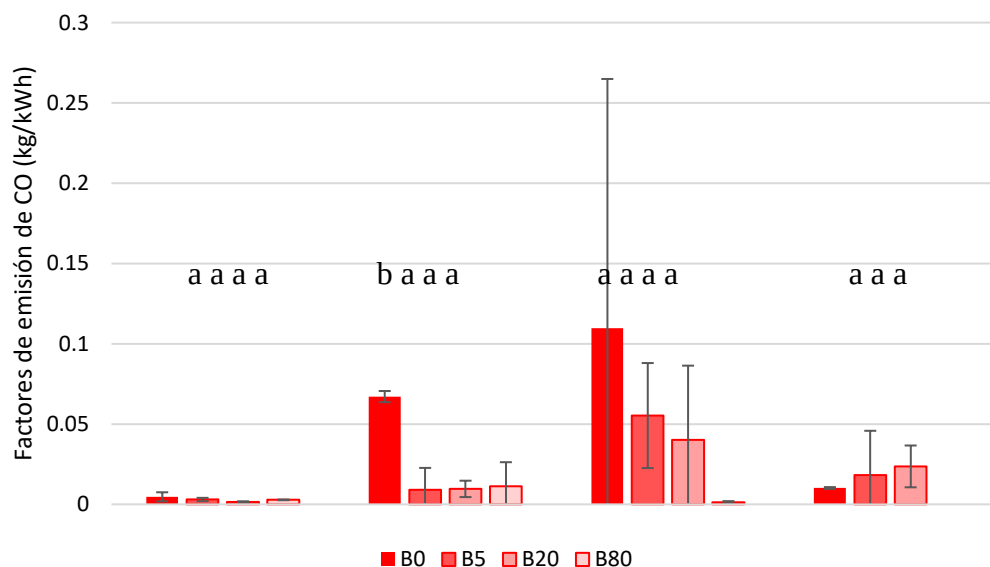


Figura 68: Factores de emisión de CO. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

Los factores de emisión de CO obtenidos para cada una de las mezclas de biodiésel empleados (Figura 67) no entregaron diferencias estadísticamente significativas. Los niveles de emisión observados para monóxido de carbono durante los experimentos, fueron extremadamente bajos, por lo que cualquier incremento por leve que fuese, produce una desviación significativa.

4.1.6. Emisiones de óxidos de Nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno corresponden a unos de los gases de norma más relevantes para biodiésel debido a que en gran parte de la bibliografía se informa que existe un aumento de estos gases con el uso de estos biocombustibles (como se ha mencionado en el estado del arte). Los resultados obtenidos de la emisión de NOx para las distintas mezclas de biocombustibles se presentan a continuación en las siguientes formas; un gráfico de emisiones transientes (en tiempo real), emisiones acumuladas, factores de emisión totales (kg/kWh) y emisiones másicas (kg) por etapas del ciclo NEDC.

a) Emisiones de NOx para biodiésel de grasa animal

A continuación, se presentan los datos de ppm de NOx sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 68) y por etapas del ciclo NEDC en kg (Figura 69) a lo largo del NEDC.

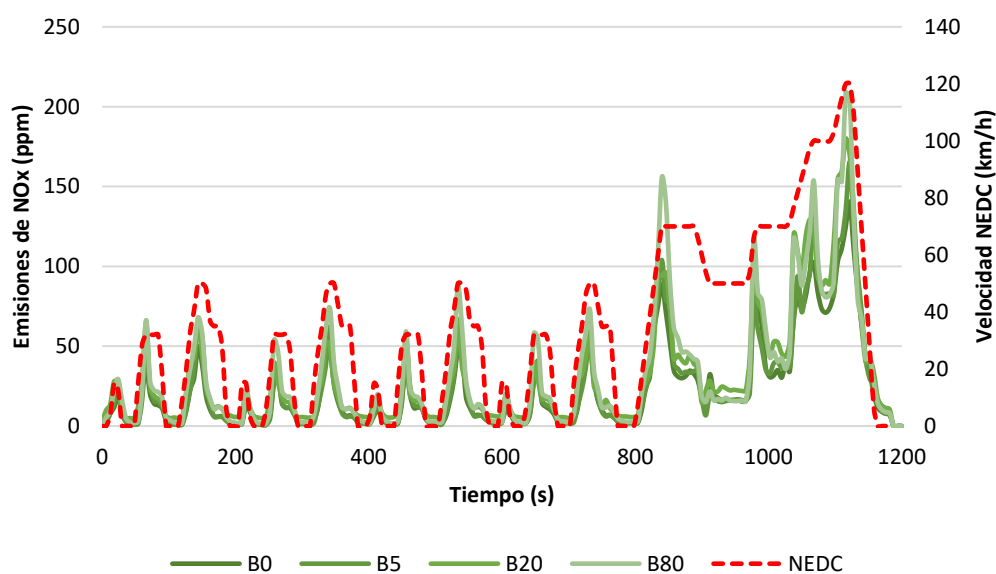


Figura 69: Emisiones Transientes de NOx de biodiésel de grasa animal

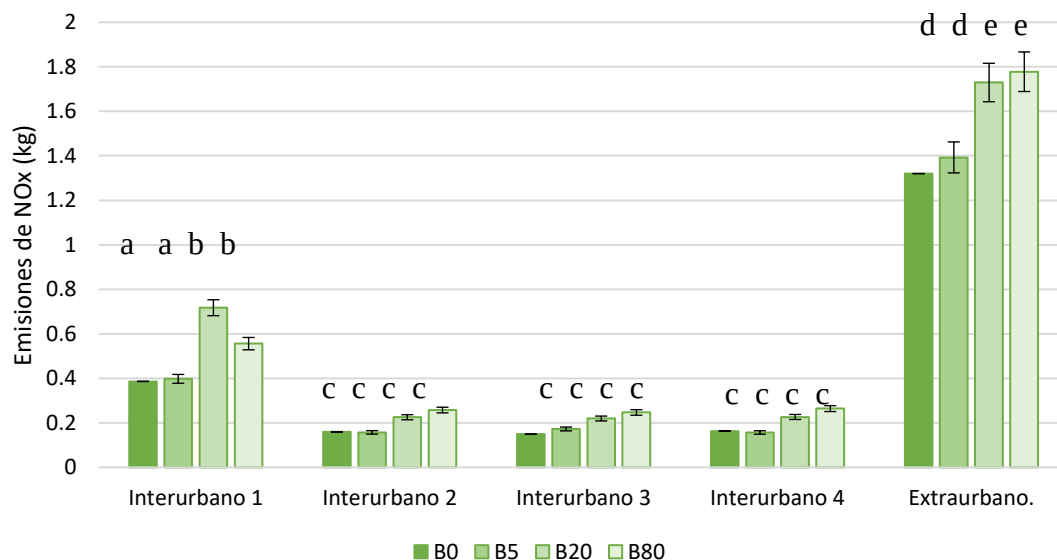


Figura 70: Emisiones de NOx por etapa de NEDC biodiésel de grasa animal. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 14.

Al observar las emisiones transientes (Figura 67) de NOx para biodiésel de grasa animal, se evidencia un comportamiento similar que el observado en CO₂, donde existe un aumento de las emisiones a medida que se acelera el vehículo durante el NEDC. Cabe destacar que se ve un incremento significativo con el uso de B80 durante el primer ciclo intraurbano y la fase extraurbana. También se puede observar que en el gráfico de emisiones B80 presenta un incremento, separándose de las emisiones de B0 y B5. Este comportamiento influirá en las emisiones de los factores de emisión calculados posteriormente.

En el Figura 68 se puede evidenciar de mejor manera los incrementos producidos por el efecto del biodiésel de grasa animal, en cada uno de los segmentos del ciclo NEDC. Este incremento se hace más claro en la fase extraurbana, donde B80 produce un incremento estadísticamente significativo (por ANOVA y comparaciones múltiples).

b) Emisiones de NOx para biodiésel de aceite de palma

A continuación, se presentan los datos de ppm de NOx sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 70) y por etapas NEDC en kg (Figura 71) a lo largo del NEDC.

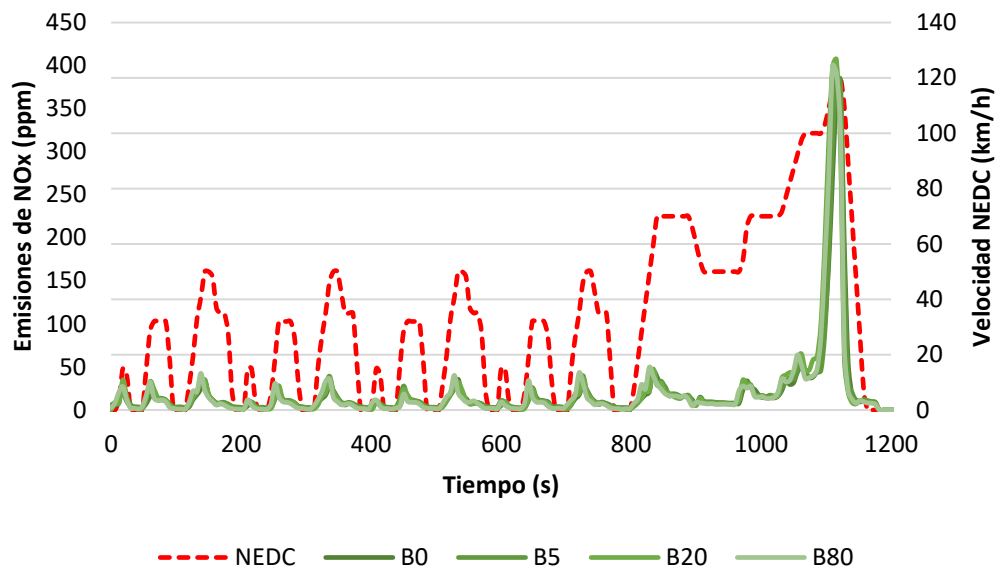


Figura 71: Emisiones Transientes de NOx de biodiésel de aceite de palma

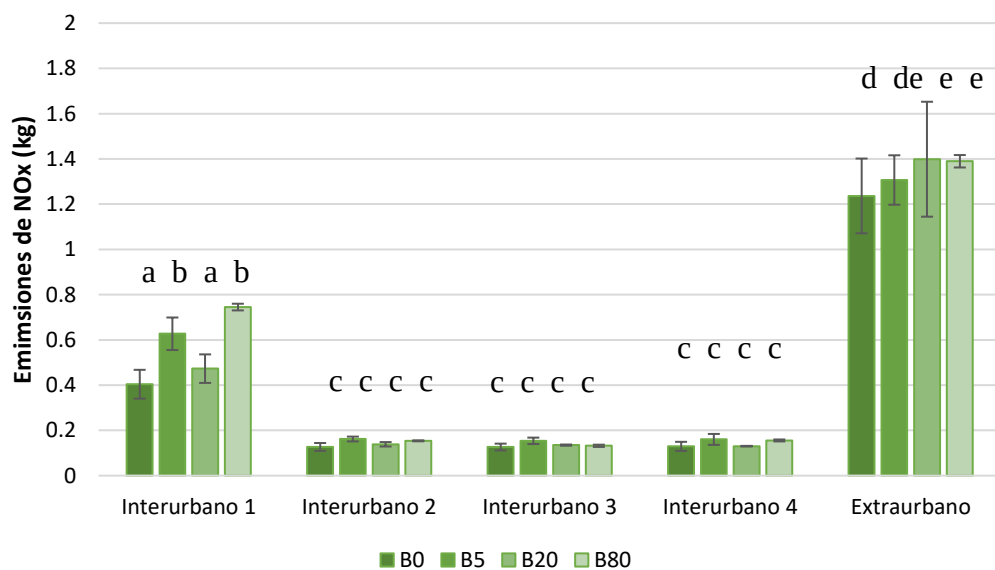


Figura 72: Emisiones de NOx por etapa de NEDC biodiésel de aceite de palma. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 14.

Las emisiones transientes del biodiésel de aceite de palma son mucho menores respecto de las observadas con biodiésel de grasa animal durante las cuatro fases intraurbanas, produciéndose un incremento rápido solo al final del ciclo, cuando el vehículo se encontraba trabajando a 120 km/h. Esto puede ser indicativo de un mejor comportamiento del biodiésel de aceite de palma, respecto de sus emisiones de NOx.



Cabe destacar que el biodiésel de aceite de palma fue el de mejor calidad (mayor porcentaje de metil ésteres). A pesar de esto, se observa un ligero incremento de las emisiones de NO_x en el gráfico de emisiones por etapas, sugiriendo que la tendencia de aumento de NO_x con B80 se mantiene, de forma similar al biodiésel de grasa animal.

Los resultados de emisiones de NO_x obtenidos para cada una de las etapas del ciclo NEDC con el uso de biodiésel de aceite de palma (Figura 71) indican durante los tramos interurbanos 2, 3 y 4, los niveles de emisiones son similares entre sí, solo existiendo diferencias estadísticamente significativas entre las emisiones de B0 y B80 principalmente en la primera fase interurbana y la fase extraurbana.

Estos resultados son sumamente relevantes ya que uno de los argumentos en contra de la implementación de biodiésel en los sistemas de transporte urbanos es el aumento de los óxidos de nitrógenos en las ciudades [153]. Este fenómeno se explica ya que las emisiones de NO_x son extremadamente sensibles a los cambios de la carga del motor. De hecho, se ha observado que las emisiones de NO_x se reducen a baja carga. Este efecto podría compensar cualquier aumento por la composición fisicoquímica del biodiésel [154]. Los incrementos evaluados en la primera fase intraurbana se atribuyen a la menor temperatura de combustión, respecto de los ciclos posteriores, como ya se ha mencionado anteriormente.

c) Emisiones de NO_x para biodiésel de aceite de soya

A continuación, se presentan los datos de ppm de NO_x sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 72) y por etapas del ciclo NEDC en kg (Figura 73) a lo largo del NEDC.

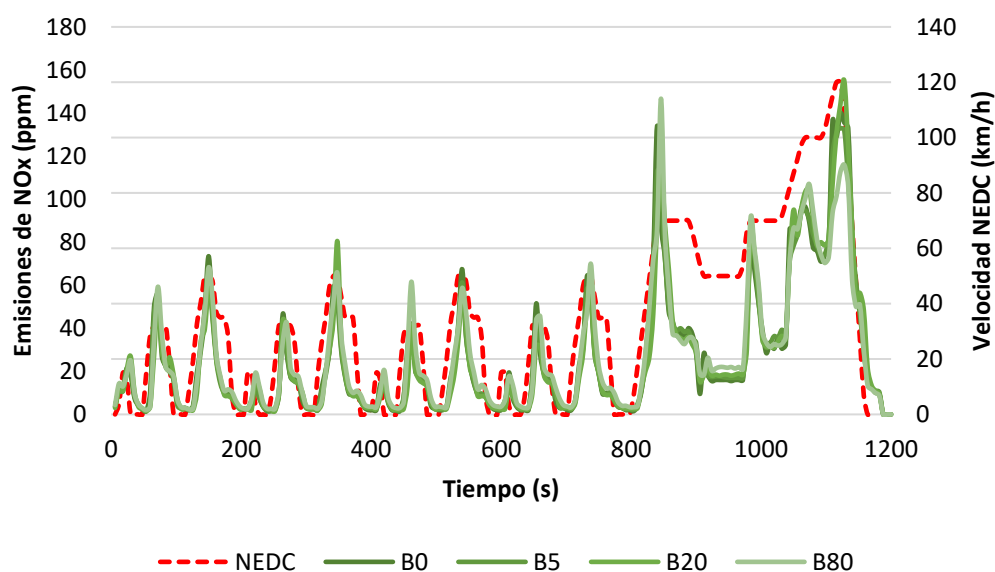


Figura 73: Emisiones Transientes de NO_x de biodiésel de aceite de soya

Los resultados de emisiones transientes para biodiésel de aceite de soya, muestran un incremento sostenido de las emisiones de NO_x durante la fase extraurbana para todas las mezclas, siguiendo los patrones de aceleración del ciclo NEDC. Siendo este un fenómeno ya descrito para biodiésel de aceite de palma y grasas animales.

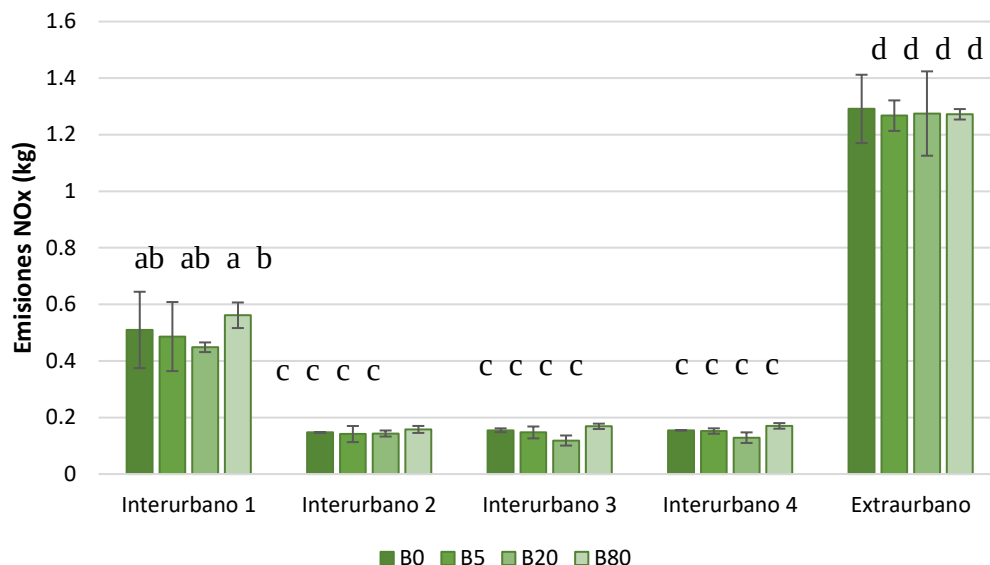


Figura 74: Emisiones de NO_x por etapa de NEDC biodiésel de aceite de soya. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 14.

Los resultados de emisiones de NO_x por cada etapa del ciclo muestran un incremento durante la primera etapa interurbana y fase extraurbana (Figura 73). Lo que resulta llamativo es que al igual que lo observado con biodiésel de aceite de palma, el biodiésel de aceite de soya no demuestra incrementos de NO_x con el uso de mayores porcentajes en mezcla, en ninguna de las etapas interurbanas intermedias y siendo el único biocombustible que presentó aumentos de NO_x en la fase extraurbana con B80. Estos datos, junto con los análisis estadísticos (valor " p " > 0.05) refuerzan la hipótesis que el uso de biodiésel en vehículos de la flota EUROV nacional, no generarían un aumento significativo de los niveles de NO_x, bajo condiciones urbanas.

d) Emisiones de NO_x para biodiésel de aceites reciclados

A continuación, se presentan los datos de ppm de NO_x sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 74) y por etapas del ciclo NEDC en kg (Figura 75) a lo largo del NEDC.

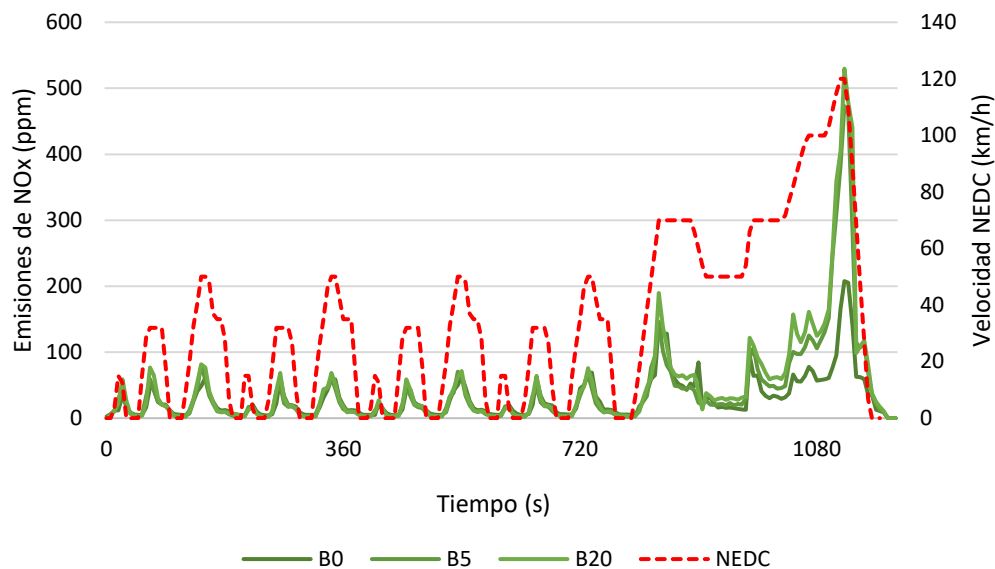


Figura 75: Emisiones Transientes de NOx de biodiésel de aceites reciclados

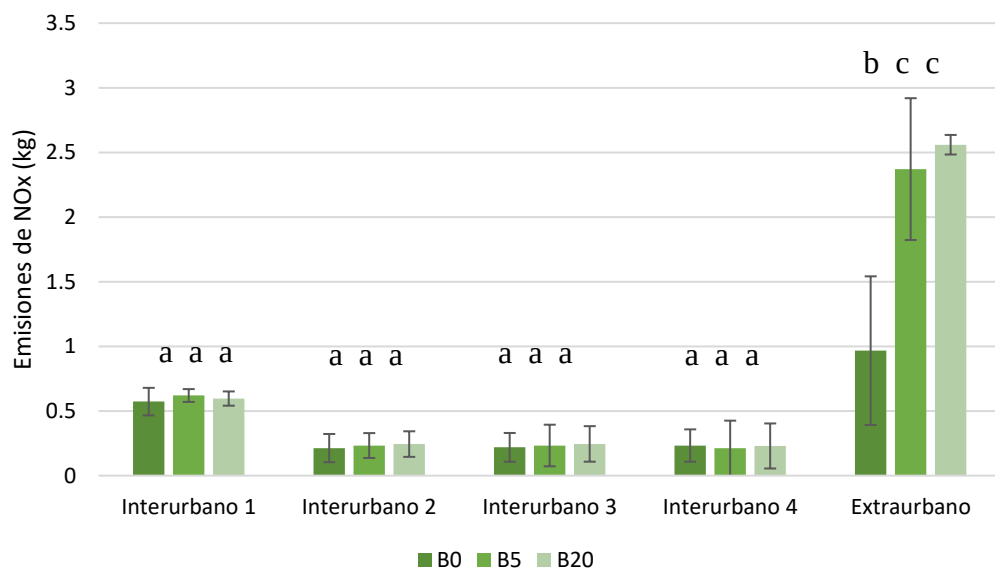


Figura 76: Emisiones de NOx por etapa de NEDC biodiésel de aceites reciclados. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 14.

Los resultados expuestos en los gráficos de las figuras 74 y 75 para emisiones transientes y por etapas NEDC respectivamente, señalan incrementos mayores en la zona extraurbana del ciclo. Al igual que en los biocombustibles anteriores, se observa un incremento significativo de los NOx en las etapas extraurbanas con el uso de biodiésel. No se hallaron diferencias de estadísticamente significativas en las etapas intraurbanas, lo cual refuerza los beneficios de implementar estos biocombustibles en zonas urbanas, para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno.



e) Comparación de los factores de emisión de NO_x entre los diferentes biodiéseles

En esta sección se presenta una comparación de los factores de emisión de NO_x para biodiésel de aceite de palma, biodiésel de grasa animal, biodiésel de aceite de soya y biodiésel de aceites reciclados, los cuales son resumidos en la tabla 42, junto con los análisis ANOVA de cada combustible.

Tabla 42: Factores de emisión de NO_x para Biodiésel ensayados (n=3) y tablas ANOVA

F.E. Ensayos Caliente (kg/kWh)							
	n	Promedio (kg/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0 Palma	3	0,17	0,02	10	0,15	0,20	0,05
B5 Palma	3	0,20	0,02	10	0,18	0,22	0,04
B20 Palma	3	0,19	0,03	10	0,16	0,22	0,05
B80 Palma	3	0,22	0,00	1	0,22	0,22	0,00
B0 Soya	3	0,22	0,01	1	0,22	0,22	0,00
B5 Soya	3	0,21	0,01	10	0,19	0,22	0,02
B20 Soya	3	0,20	0,01	10	0,19	0,22	0,03
B80 Soya	3	0,22	0,005	2	0,22	0,23	0,01
B0 Grasa animal	3	0,21	0,01	10	0,20	0,22	0,02
B5 Grasa animal	3	0,22	0,02	10	0,19	0,24	0,05
B20 Grasa animal	3	0,29	0,04	10	0,25	0,33	0,08
B80 Grasa animal	3	0,30	0,02	10	0,27	0,31	0,04
B0 Ac Reciclados	2	0,22	0,001	0,3	0,22	0,22	0,001
B5 Ac Reciclados	3	0,21	0,01	6	0,20	0,22	0,02
B20 Ac Reciclados	2	0,19	0,02	10	0,18	0,20	0,03

Tabla 42 a: ANOVA muestras biodiésel de aceite de palma

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.00327628	3	0.00109209	2.56	0.1279
Intra grupos	0.00341129	8	0.000426411		
Total (Corr.)	0.00668757	11			

Tabla 42 b: ANOVA muestras biodiésel de aceite de soya

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,000691182	3	0,000230394	2,41	0,1421
Intra grupos	0,000764265	8	0,0000955331		
Total (Corr.)	0,00145545	11			

Tabla 42 c: ANOVA muestras biodiésel de grasa animal

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0198889	3	0,00662962	9,19	0,0057
Intra grupos	0,00577274	8	0,000721592		
Total (Corr.)	0,0256616	11			



Tabla 42 d: ANOVA muestras biodiésel de aceites reciclados

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,000942997	2	0,000471498	2,72	0,1799
Intra grupos	0,000694461	4	0,000173615		
Total (Corr.)	0,00163746	6			

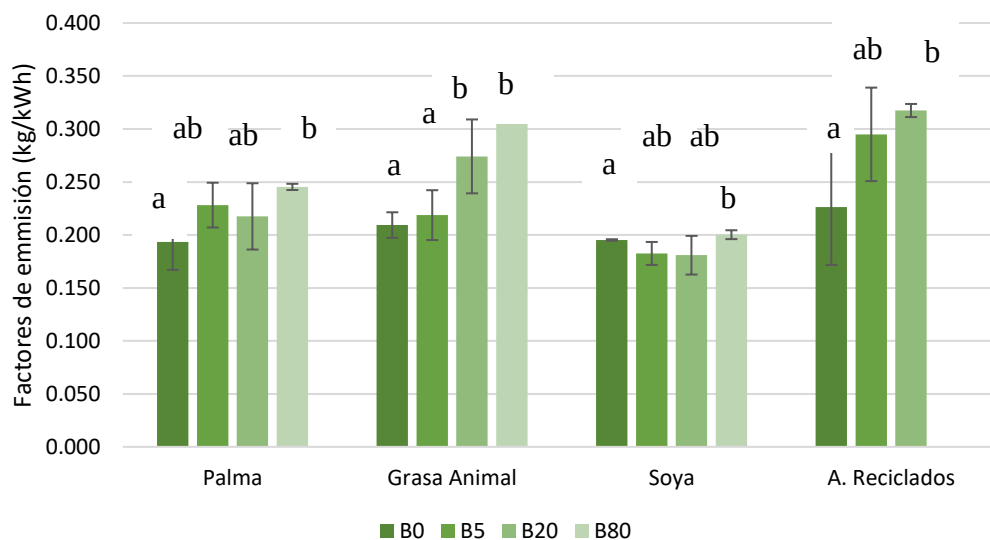


Figura 77: Factores de emisión de NOx. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 8.

Los resultados de factores de emisión totales (durante todo el ciclo NEDC), indican que para todos los orígenes de biocombustibles se presentan incrementos estadísticamente significativos, siendo mayores los incrementos para biodiésel de aceites reciclados y grasa animal con un 80% de biocombustible en mezcla. Como se describió anteriormente, los incrementos en los factores de emisión se producen principalmente en la primera etapa del ciclo NEDC (arranque del vehículo) y la etapa extraurbana.

4.1.7. Emisión de hidrocarburos totales. (THC)

a) Emisiones de hidrocarburos totales para biodiésel de grasa animal

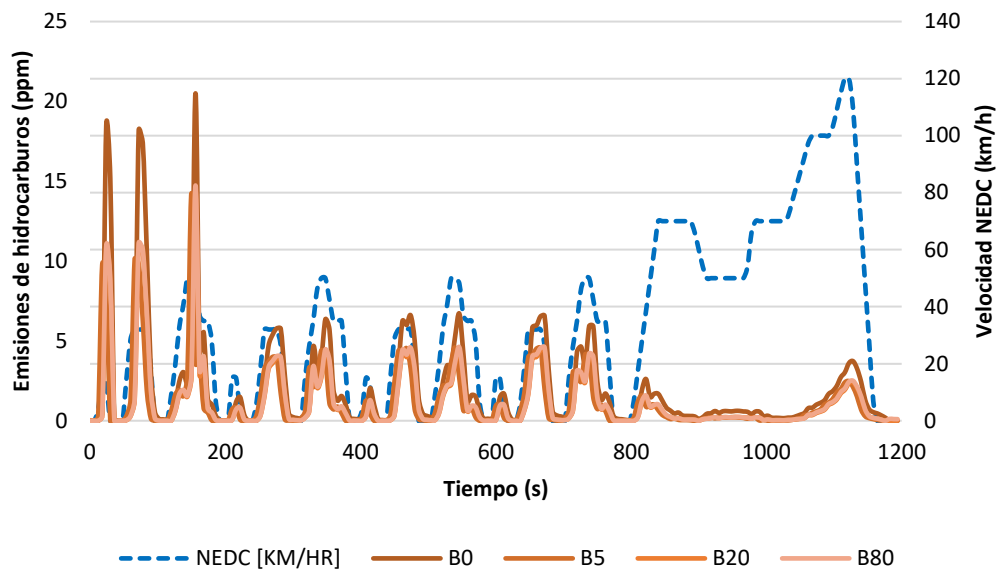


Figura 78: Emisiones transientes de hidrocarburos totales para biodiésel de grasa animal

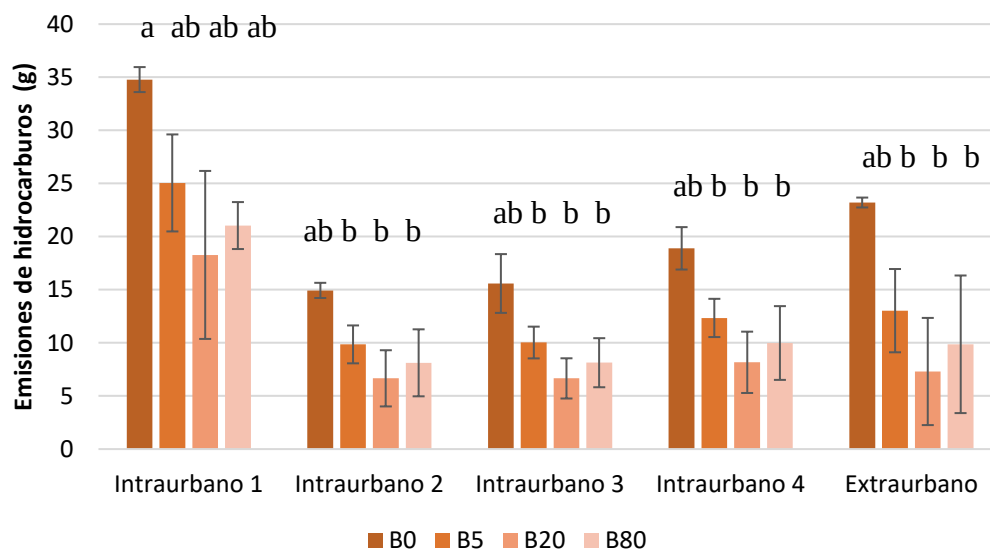


Figura 79: Emisiones de hidrocarburos totales por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de grasa animal. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 15.

Los resultados obtenidos por los gráficos de emisiones transientes y por etapas del ciclo NEDC (Figura 77 y 78), así como los análisis de emisiones por etapas del ciclo NEDC indican que el periodo de mayor emisión durante los ensayos fue el primer ciclo intraurbano, similar a lo observado con CO₂ y NO_x. Sin embargo, a diferencia de los dos gases mencionados, los hidrocarburos totales se reducen considerablemente durante la etapa extraurbana. Estos datos sugieren que el efecto de la temperatura del motor es mucho más fuerte en este contaminante. A velocidades mayores, la temperatura aumenta dentro del motor, la combustión se vuelve más homogénea y eficiente, evitando la formación de residuos sin combustionar (hidrocarburos) dentro del cilindro del motor [46].

También se observa una disminución de las emisiones de hidrocarburos totales con el uso de biodiésel de grasas animales en 80% en mezcla. Esta disminución es estadísticamente significativa por prueba de múltiples rangos. La posible explicación a esta reducción de emisiones es múltiple; se puede considerar el aporte de oxígeno por parte del biodiésel, un mayor número cetano puede producir una reducción del retraso en los tiempos de combustión del motor, lo cual se atribuye a disminuciones de las emisiones de THC. También es sabido que el uso de biodiésel produce adelantos en los tiempos de inyección y con ello un adelanto en los tiempos de combustión, favoreciendo combustiones más completas dentro del motor [46].

b) Emisiones de hidrocarburos totales para biodiésel de aceite de palma

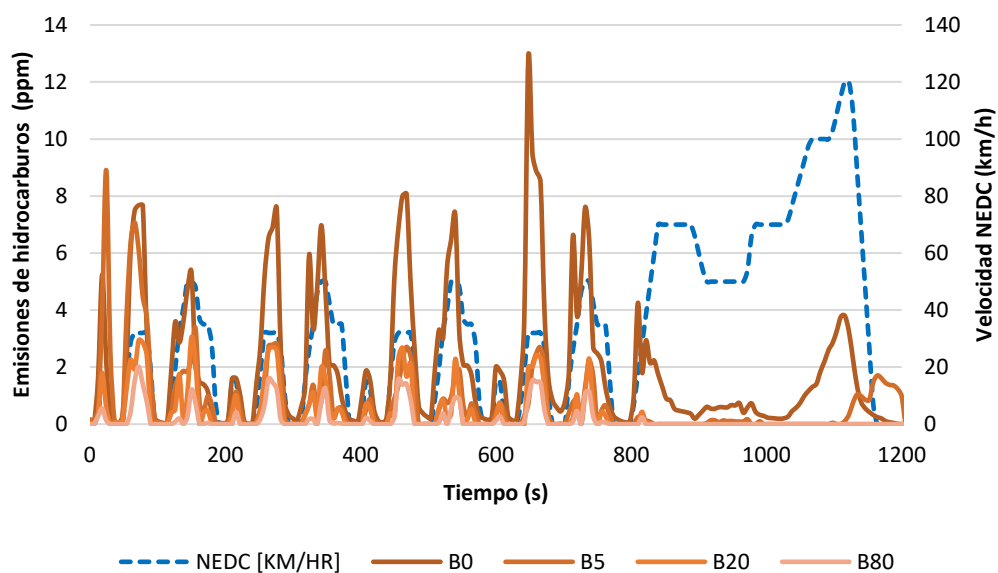


Figura 80: Emisiones transientes de hidrocarburos totales para biodiésel de aceite de palma

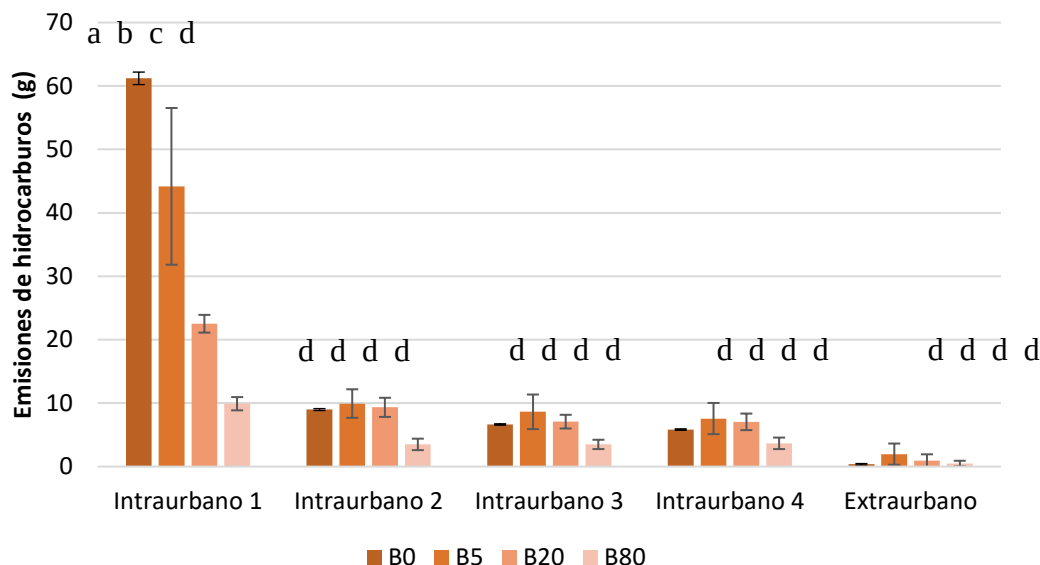


Figura 81: Emisiones de hidrocarburos totales por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de aceite de palma. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 15.

Los resultados de las emisiones transientes y acumuladas obtenidas con el biodiésel de aceite de palma siguen el mismo comportamiento descrito para el biodiésel de grasa animal. Sin embargo, los efectos de la temperatura son muchísimo más evidentes a tal punto que las emisiones de hidrocarburos totales casi se reduce a 0 durante la etapa extraurbana. De la misma forma, los efectos del porcentaje de biodiésel de aceite de palma en mezcla son mayores, reduciendo de manera estadísticamente significativa las emisiones de hidrocarburos, tanto por prueba ANOVA como test de rangos múltiples. La diferencia observada, respecto al biodiésel de grasas animales, puede ser porque el biodiésel de aceite de palma tiene mayor porcentaje de metil ésteres (mejor calidad) y porque tiene menos niveles de insaturación, lo cual se asocia a combustiones más completas y con menos hidrocarburos residuales.



c) Emisiones de hidrocarburos totales para biodiésel de aceite de soya

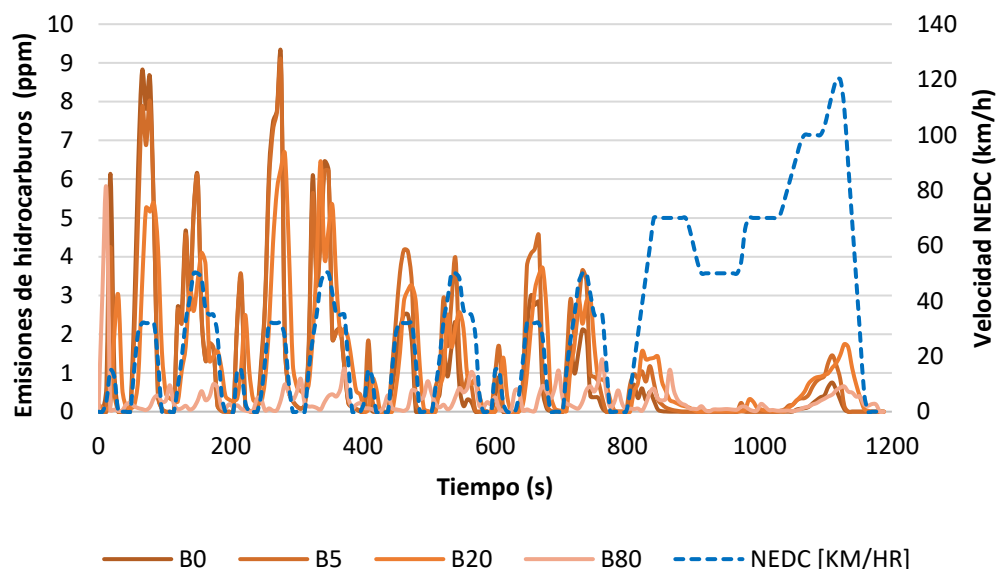


Figura 82: Emisiones transientes de hidrocarburos totales para biodiésel de aceite de soya

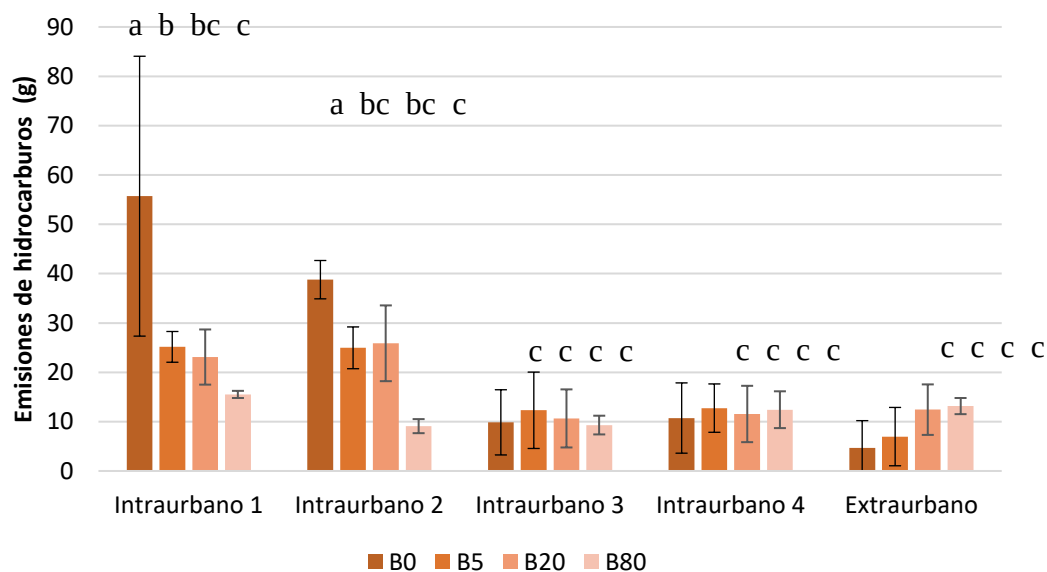


Figura 83: Emisiones de hidrocarburos totales por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de aceite de soya. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 15.



Los resultados de las emisiones de biodiésel de aceite de soya demuestran una disminución significativa durante la primera etapa intraurbana del ciclo NEDC. Se observa que a medida que progresa el experimento las emisiones de hidrocarburos se vuelven relativamente constantes lo cual se puede vincular a una temperatura mucho más homogénea al interior del motor, producto de la combustión. Resulta llamativo que, en la fase extraurbana, los mayores porcentajes de biodiésel del motor producen un incremento de las emisiones de THC. Los motivos por los cuales pueden ocurrir este ligero incremento se desconocen, ya que la literatura no reporta incrementos de THC por el uso de biodiésel, una posible explicación es que a mayor velocidad del ciclo el consumo de B80 se incrementa generando un leve incremento. Sin embargo, esto solo es una suposición.

d) Emisiones de hidrocarburos totales para biodiésel de aceites reciclados

Durante los ensayos de biodiésel de aceites reciclados ocurrió una falla en el banco analizador FID del módulo Pierburg, por lo que no se pudo realizar el análisis de este contaminante durante los ensayos NEDC.

e) Comparación de los factores de emisión de hidrocarburos totales entre los diferentes biodiéseles

En esta sección se presenta una comparación de los factores de emisión de THC para biodiésel de aceite de palma, biodiésel de grasa animal, biodiésel de aceite de soya y biodiésel de aceites reciclados, los cuales son resumidos en la tabla 43, junto con los análisis ANOVA de cada combustible.

Tabla 43: Factores de emisión de HCT para Biodiésel ensayados ($n=3$) y tablas ANOVA

F.E. Ensayos Caliente (kg/kWh)							
	n	Promedio (kg/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0 Palma	3	0,008	0,000	1,78%	0,008	0,008	0,0003
B5 Palma	3	0,007	0,001	19,66%	0,006	0,008	0,003
B20 Palma	3	0,004	0,002	50,95%	0,003	0,007	0,004
B80 Palma	3	0,002	0,001	55,14%	0,001	0,003	0,002
B0 Soya	3	0,020	0,004	18,92%	0,015	0,022	0,007
B5 Soya	3	0,020	0,006	28,56%	0,014	0,026	0,011
B20 Soya	3	0,013	0,004	27,54%	0,010	0,017	0,007
B80 Soya	3	0,005	0,001	15,35%	0,004	0,006	0,002
B0 Grasa animal	3	0,010	0,004	36,48%	0,008	0,015	0,007
B5 Grasa animal	3	0,007	0,003	38,78%	0,004	0,009	0,005
B20 Grasa animal	3	0,005	0,002	46,27%	0,002	0,006	0,004
B80 Grasa animal	3	0,005	0,002	44,55%	0,003	0,007	0,005

Tabla 43 a: ANOVA muestras biodiésel de aceite de palma

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0000643087	3	0,0000214362	10,53	0,0038
Intra grupos	0,0000162857	8	0,00000203571		
Total (Corr,)	0,0000805943	11			

Tabla 43 b: ANOVA muestras biodiésel de aceite de soya

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,000432305	3	0,000144102	9,62	0,0050
Intra grupos	0,00011982	8	0,0000149775		
Total (Corr,)	0,000552125	11			

Tabla 43 c: ANOVA muestras biodiésel de grasa animal

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0000575116	3	0,0000191705	2,48	0,1354
Intra grupos	0,000061844	8	0,0000077305		
Total (Corr,)	0,000119356	11			

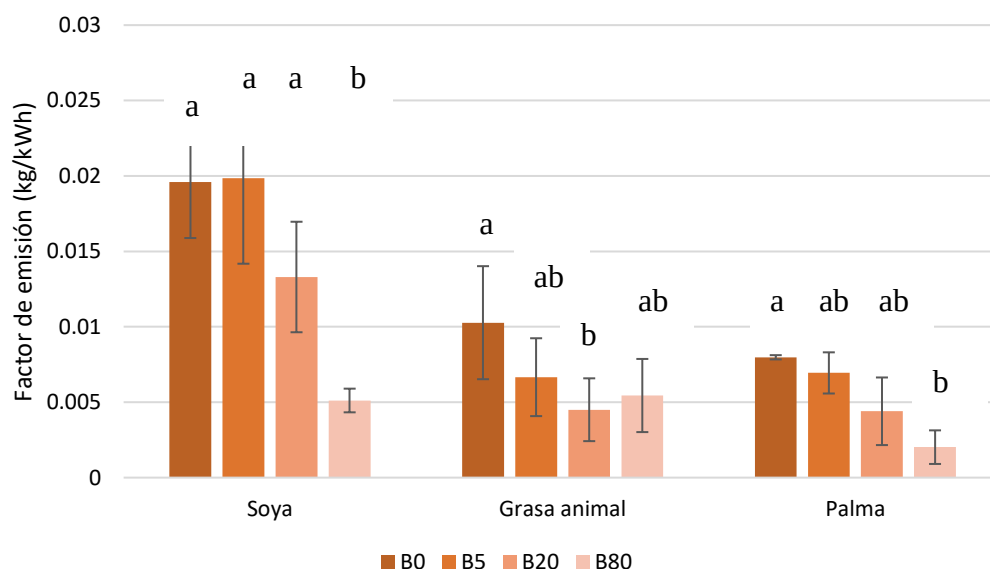


Figura 84: Factores de emisión de hidrocarburos totales. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 9.



Los factores de emisión observados para hidrocarburos de las mezclas de biodiésel de aceite de palma, grasa animal y soya disminuyen con el mayor porcentaje de biocombustible para biodiésel de palma, siendo estadísticamente significativa la diferencia para B20 y B80 respecto de B0 (diésel de petróleo) para el biodiésel de palma, esta disminución puede ser asociada al aumento de oxígeno en la mezcla que se combustiona favoreciendo una reacción más completa dentro del motor. Esta disminución de las emisiones es progresiva en relación con el porcentaje en la mezcla, donde B5 no presenta diferencias significativas (al 95% de confianza). Para las mezclas de biodiésel de aceite de soya y grasa animal, las disminuciones de hidrocarburos solo fueron estadísticamente significativas para B80 según la prueba de rangos múltiples (Anexo 9), ya que la prueba ANOVA preliminar para las muestras de grasa animal, no es concluyente. Las reducciones observadas para biodiésel de aceite de soya con B80 alcanzan un 75% mientras que para biodiésel de soya representan un 60% y biodiésel de grasas animales un 50%. Resulta interesante mencionar que las emisiones de diésel de petróleo discrepan entre los días evaluados, lo cual puede sugerir que entre diferentes días de ensayos las condiciones ambientales impactan las emisiones del vehículo. Durante las pruebas de biodiésel de soya, la temperatura ambiente fue de 14°C respecto de los días de prueba siguientes que fue de 27°C, por lo que las condiciones ambientales del laboratorio influyeron significativamente en los resultados de emisión, al menos para THC.

4.1.8. Emisiones de material particulado en tiempo real y gravimétrico

Durante la realización de la presente tesis se pudo evidenciar el efecto de los sistemas de post tratamiento de partículas, principalmente el dispositivo de filtro de partículas Diésel (DPF), el cual genera una retención de estos contaminantes haciendo muy difícil su detección. Los experimentos con biodiésel de; grasa animal, y soya fueron afectados con la presencia del DPF. El espectrofotómetro láser no fue capaz de detectar partículas por sobre el micrómetro de diámetro (PM_{10}) ya que el sistema de filtros retuvo la totalidad del $PM_{2.5}$ y PM_{10} detectables. Como ejemplo se presenta en la figura 84 donde se ilustra las emisiones de PM_{10} para diésel (B0) durante los ensayos de soya los cuales son muy bajos, cercanos a un valor 0. Lo mismo fue observado para los filtros de material particulado gravimétrico, en los cuales no se detectaron pesos considerables de partículas (Figura 84).

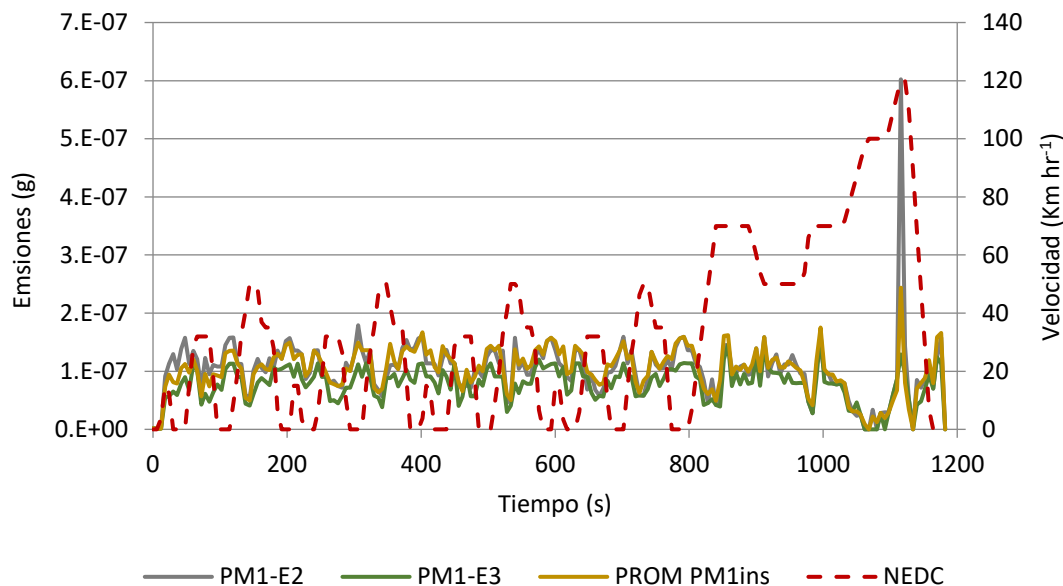


Figura 85: Emisiones de partículas ultrafinas (PM_1) para diésel durante ensayos de biodiésel de aceite de soja.

Al realizar el pesaje de los filtros de partículas totales (PTS) y partículas de finas ($PM_{2.5}$) de los diferentes cartridges se pudo observar que la remoción del sistema de DPF de la camioneta permitió la recolección de partículas de forma detectable para las balanzas analíticas del laboratorio y los equipos ópticos. Esto se puede observar en la Figura 45 que realiza una comparación entre los dos escenarios.

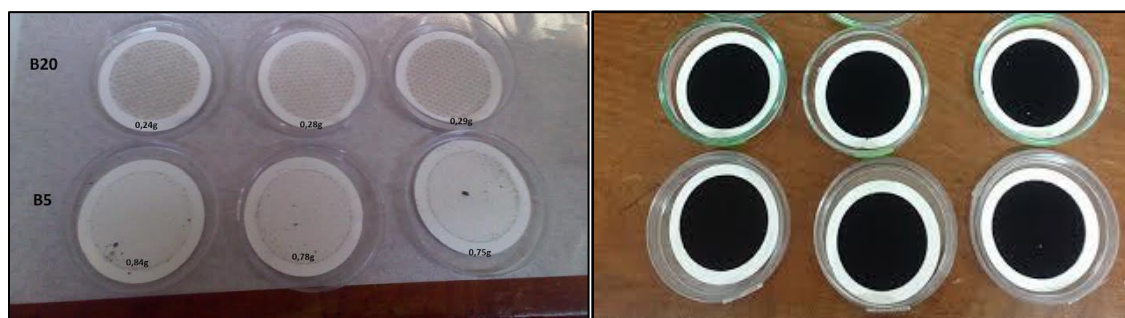


Figura 86: (A) Comparación de los filtros de $PM_{2.5}$ de biodiésel de aceite de soja (CON DPF). (B) filtros de $PM_{2.5}$ de biodiésel de aceite de palma (SIN DPF)

A continuación, se expondrán los resultados de distribución de partículas y factores de emisión para partículas obtenidos para los distintos biocombustibles estudiados.

a) Distribución de partículas

Los datos obtenidos por el espectrofotómetro láser entregan no solo las concentraciones de emisión, sino que también la distribución de partículas a lo largo de los ensayos realizados en el laboratorio para 32 canales cuyo límite de detección son $0.225 \mu\text{m}$. A pesar de este límite, se conoce a través de la literatura [146] que la distribución de las partículas sigue un comportamiento de campana, por lo que es posible proyectar los datos de número de partículas (y) restantes a través de una gaussiana con los datos que ya se poseen, obedeciendo a la función:

Ecuación 34

$$y = y_0 \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}$$

Donde; w corresponde a la desviación estándar de nuestra distribución (ancho de la campana), x_c al valor medio de diámetro de partículas, A el área bajo la curva e y_0 el valor de compensación. El valor x corresponde al diámetro de partícula (variable dependiente). La proyección de los datos se presenta a continuación.

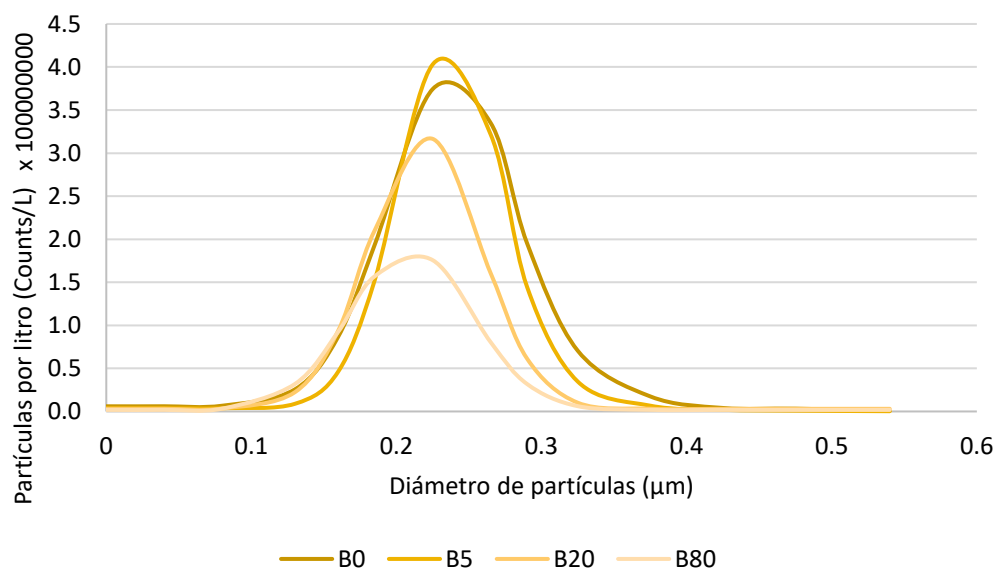


Figura 87: Distribución de partículas (Gauss) para biodiésel de aceite de palma

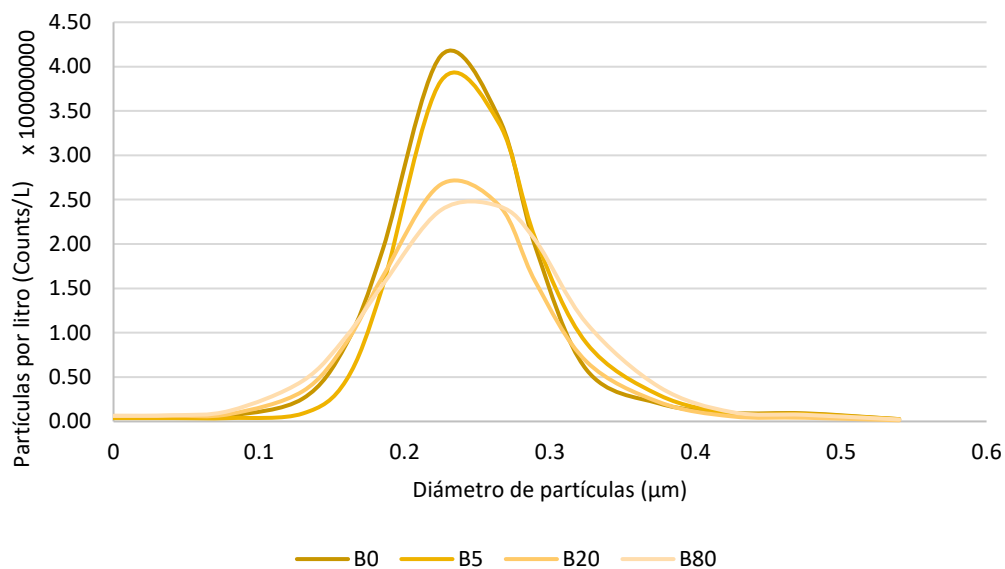


Figura 88: Distribución de partículas (Gauss) para biodiésel de aceite de soja

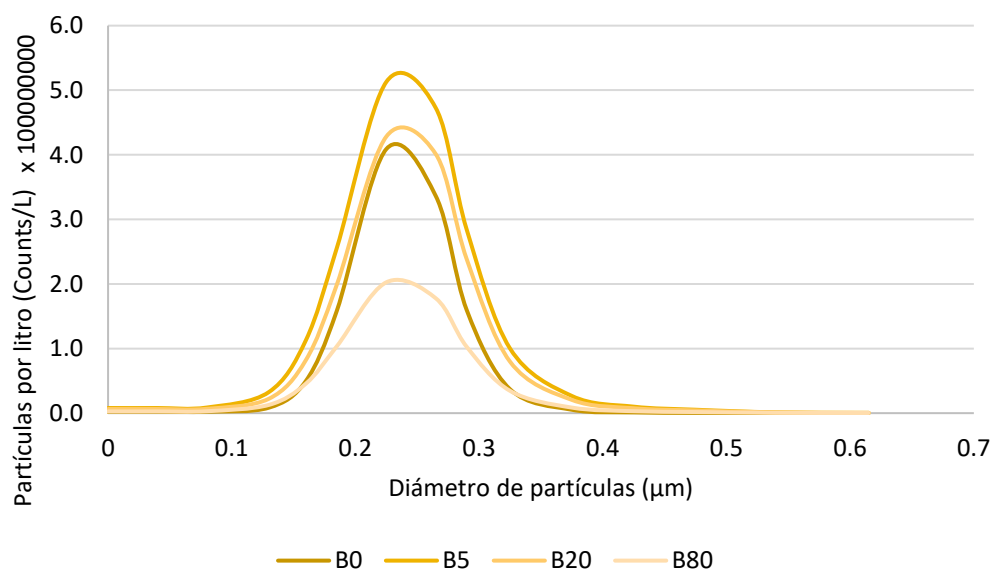


Figura 89: Distribución de partículas (Gauss) para biodiésel de grasa animal

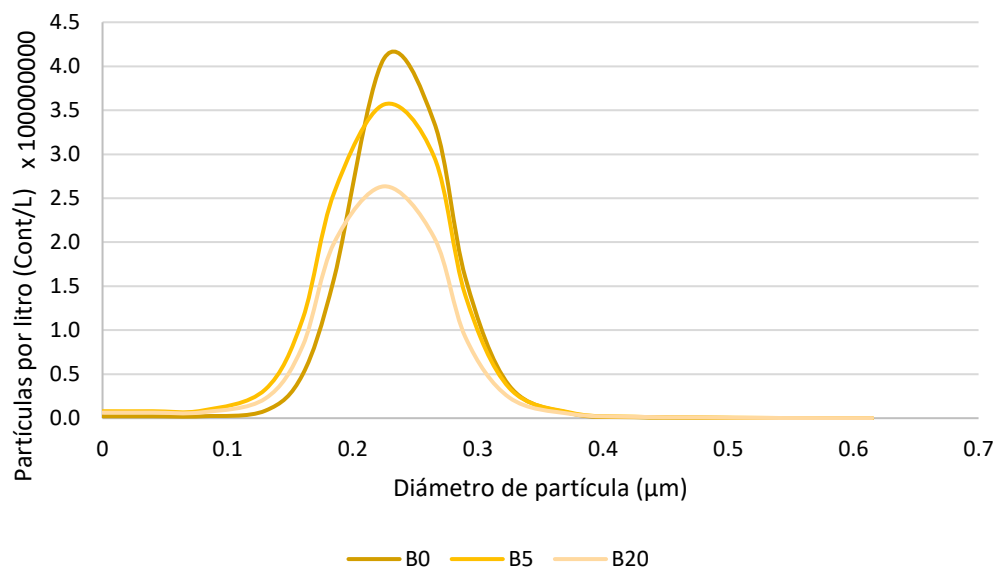


Figura 90: Distribución de partículas (Gauss) para biodiésel de grasa animal

Cuando comparamos los resultados acumulativos de estos ensayos, resulta más que evidente la diferencia en el uso del biodiésel de aceite de palma y aceite de soya, donde existe una disminución de la emisión de partículas ultrafinas a mayor contenido del biocombustible. Sin embargo, es importante señalar que estas aproximaciones matemáticas no consideran los fenómenos de nucleación que ocurren en zonas nanométricas y cuyo comportamiento solo puede ser observado a través de instrumentos ópticos especializados (por ejemplo, el equipo AVL particle counter™)

b) Emisiones de partículas para biodiésel de grasa animal

A continuación, se presentan los datos de $\mu\text{m}/\text{m}^3$ de partículas en tiempo real sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 90) y por etapas del ciclo NEDC en g (Figura 91) a lo largo del NEDC.

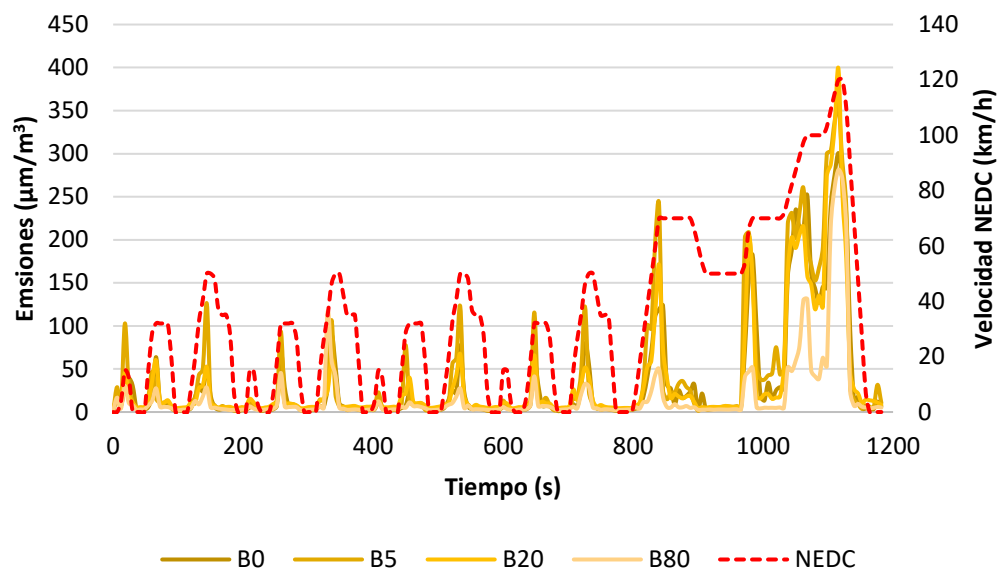


Figura 91: Emisiones transientes de PM_1 para biodiésel de grasa animal.

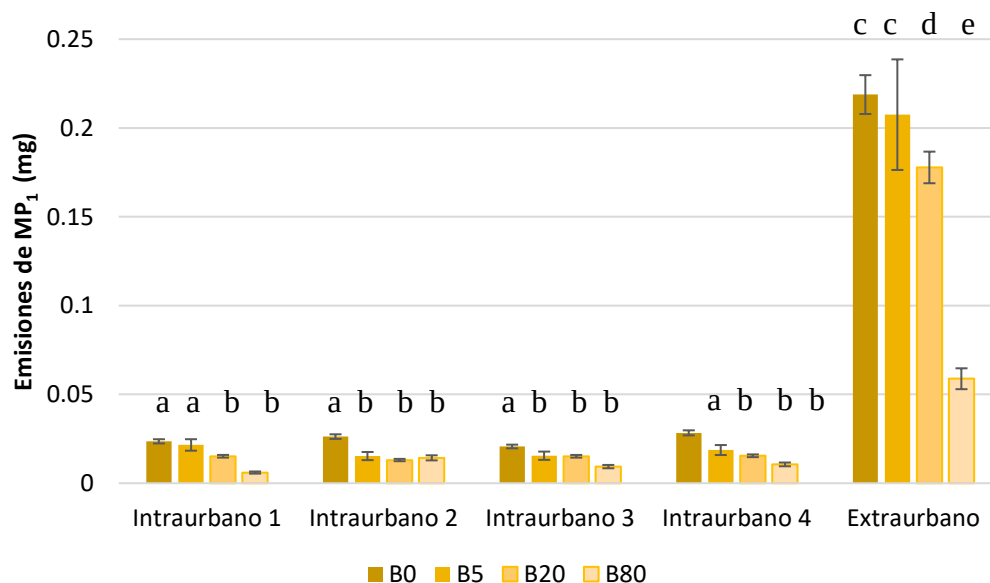


Figura 92: Emisión de material ultrafino (PM_1) por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de grasa animal. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 16.

En los gráficos anteriormente presentados, se evidencia que durante el uso de la mezcla con un 80% de biodiésel de aceite de palma, ocurre una reducción de la formación de partículas, produciéndose un efecto mayor durante la fase extraurbana del ciclo NEDC.

c) Emisiones de partículas para biodiésel de aceite de palma

A continuación, se presentan los datos de $\mu\text{m}/\text{m}^3$ de partículas en tiempo real sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 92) y por etapas en mg (Figura 93) a lo largo del NEDC.

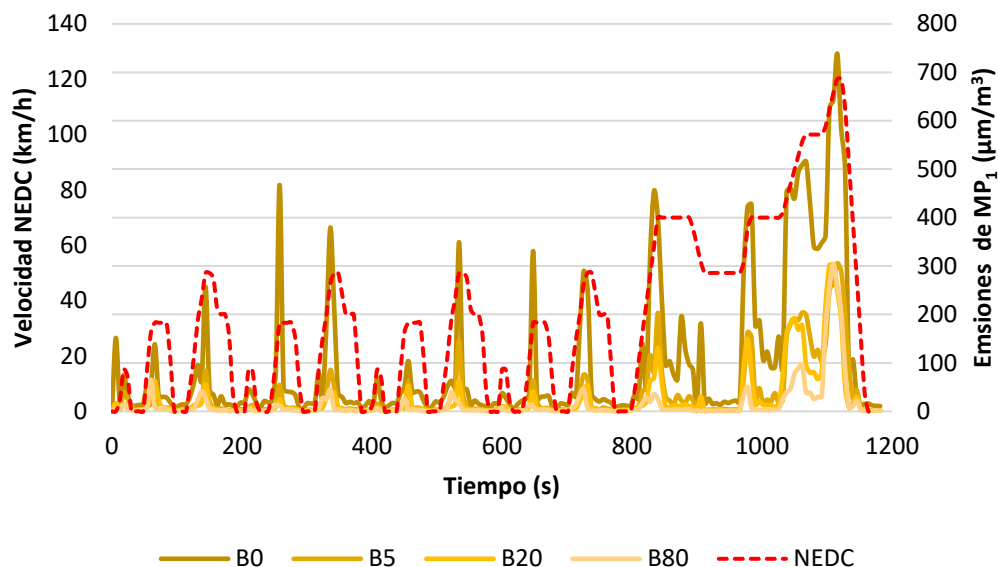


Figura 93: Emisiones transientes de PM_{10} para biodiésel de aceite de palma.

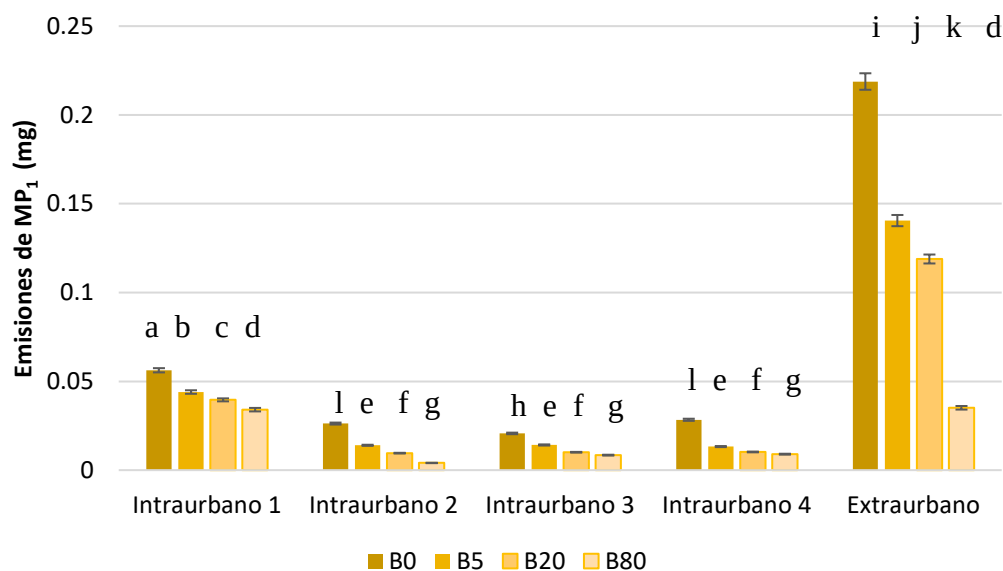


Figura 94: Emisión de material ultrafino (PM_{10}) por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de aceite de palma. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 16.



Al observar los gráficos transientes y de emisiones acumuladas para el biodiésel de aceite de palma, resulta evidente la reducción de las emisiones de partículas con el uso de mayores porcentajes de biodiésel, obteniéndose las mayores disminuciones con el uso de B80. También se puede apreciar claramente, gracias la figura 93, que durante todas las etapas del ciclo esta disminución es proporcional. Cabe destacar que la fase de mayor aporte a las emisiones de partículas corresponde a la fase extraurbana en donde hay mayor consumo de biocombustible. A diferencia de las emisiones de grasas animales, las emisiones obtenidas con biodiésel de aceite de palma muestran que la primera fase intraurbana produce un aporte ligeramente mayor, respecto a las fases intraurbanas 1, 2 y 3. Esto, es atribuible a la diferencia de temperatura inicial la cual es ligeramente menor.

El biodiésel de palma ha sido descrito por otros autores como un biocombustible que genera reducciones en las emisiones de partículas. Pham et al encontró reducciones de hasta un 65% con el uso de un 100% de biodiésel de aceite de palma en un camión EURO V [155]. Reducciones del material particulado fueron obtenidos por Phoungthong et al, quien utilizó biodiésel de aceite de palma en un motor agrícola de 4 válvulas (tipo RT80) [156].

d) Emisiones de partículas para biodiésel de aceite de soya

A continuación, se presentan los datos de $\mu\text{m}/\text{m}^3$ de partículas en tiempo real sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 94) y por etapas del ciclo NEDC en g (Figura 95) a lo largo del NEDC.

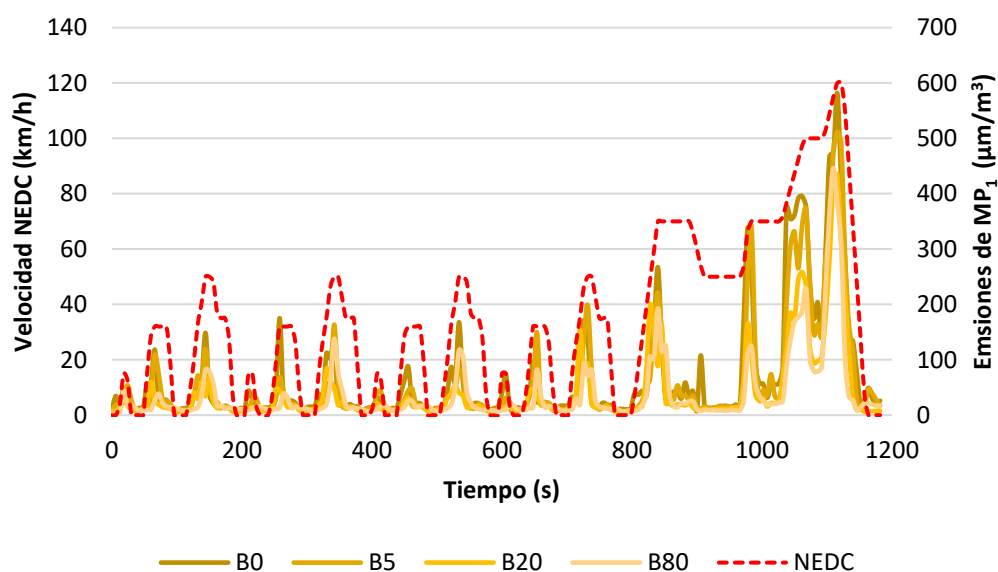


Figura 95: Emisiones transientes de PM_{10} para biodiésel de aceites de soya.

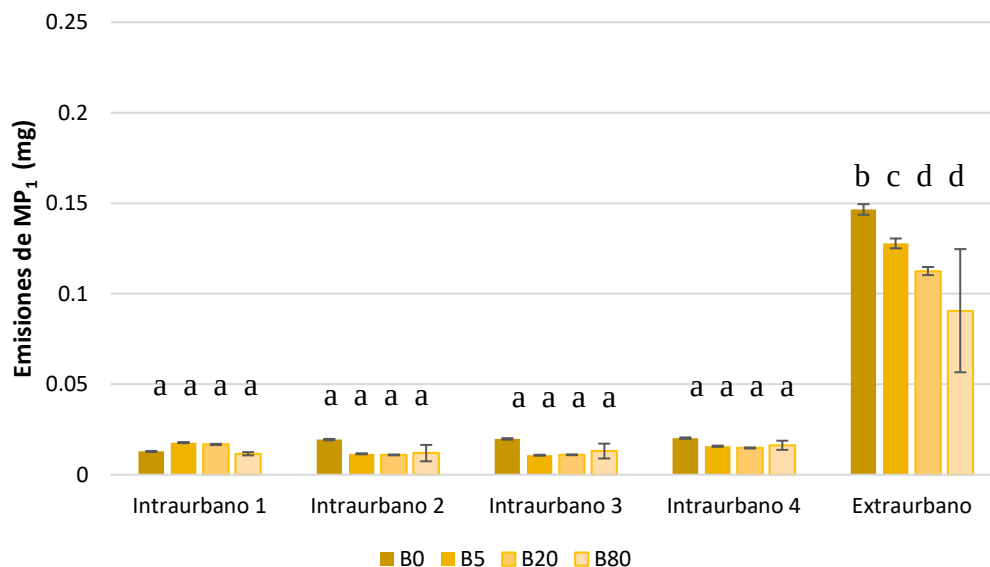


Figura 96: Emisión de material ultrafino (PM_1) por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de aceite de soya. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 16.

En las gráficas de las figuras 94 y 95, se puede apreciar que la mayor contribución al material particulado emitido corresponde a la fase extraurbana con el uso de biodiésel de aceite de soya, la cual tiene mayor carga sobre el vehículo, en el caso del biodiésel de aceite de palma el primer ciclo intraurbano genera un aporte importante debido al arranque del motor. También se puede apreciar que el efecto del biocombustible en la disminución de emisiones de partículas ocurre principalmente en la última etapa extraurbana donde el vehículo alcanza mayores velocidades.

e) Emisiones de partículas para biodiésel de aceites reciclados

A continuación, se presentan los datos de $\mu m/m^3$ de partículas en tiempo real sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 96) y por etapas del ciclo NEDC en g (Figura 97) a lo largo del NEDC.

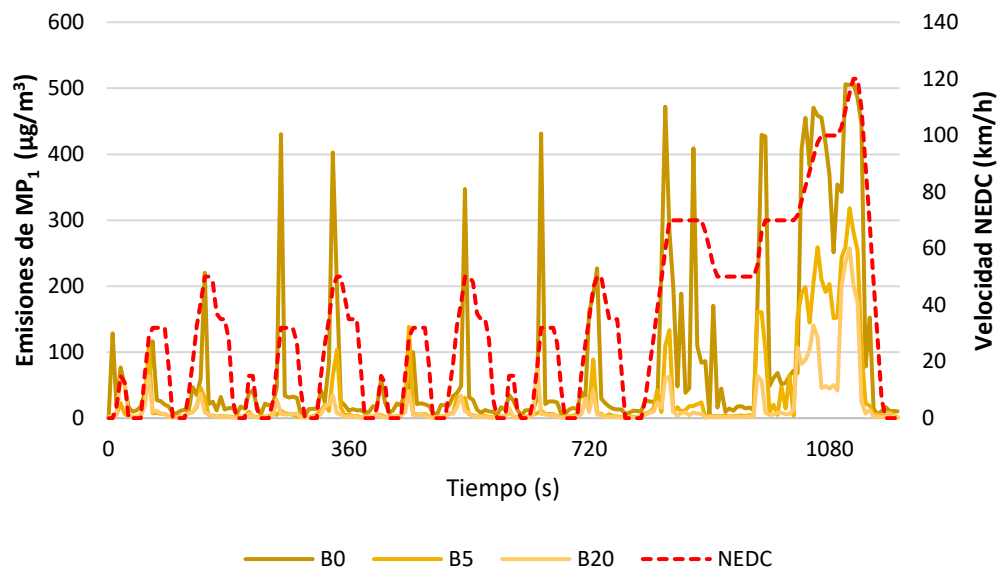


Figura 97: Emisiones transientes de PM_1 para biodiésel de aceites reciclados.

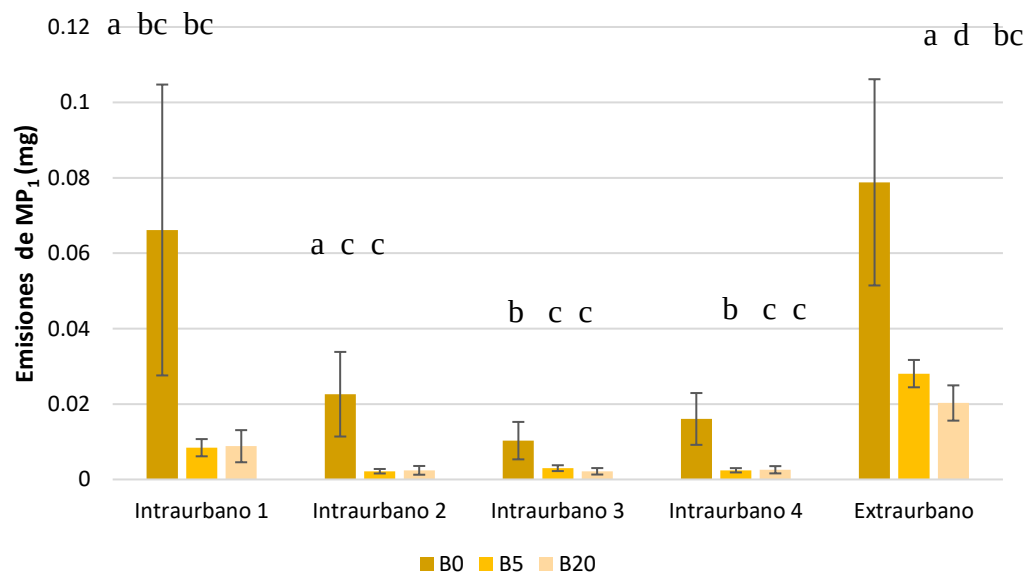


Figura 98: Emisión de material ultrafino (PM_1) por etapa del ciclo NEDC para biodiésel de aceites reciclados. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 16.



Capítulo 4. Resultados biomonitoreo.



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



A pesar de la baja calidad de las emisiones del biodiésel de aceites reciclados, los datos de partículas en tiempo real y etapas NEDC, figuras 96 y 97 respectivamente, muestran disminuciones significativas con el uso de mezclas al 5% y 20%, siendo las etapas intraurbanas 1 y extraurbana, mayores que las intraurbanas intermedias, al ser estas partes del ciclo con menor temperatura (partida) y de mayor carga (extraurbana), según lo observado en el gráfico de la figura 97. Los mecanismos involucrados en estos incrementos de MP en la fase extraurbana son los mismos descritos para biodiésel anteriores.

f) Comparación de los factores de emisión de partículas en tiempo real, entre los diferentes biodiésel

En esta sección se presenta una comparación de los factores de emisión de partículas en tiempo real para biodiésel de aceite de palma, biodiésel de grasa animal, biodiésel de aceite de soya y biodiésel de aceites reciclados, los cuales son resumidos en la tabla 44, junto con los análisis ANOVA de cada combustible.

Tabla 44: Factores de emisión para material ultrafino (PM_{10}) y tablas ANOVA

F.E. Ensayos Caliente (kg/kWh)							
	n	Promedio (kg/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B5 Palma	3	4,28E-07	6,46E-09	2	4,20E-07	4,33E-07	1,60E-03
B20 Palma	3	3,43E-07	2,92E-09	1	3,39E-07	3,45E-07	1,70E-03
B80 Palma	3	1,87E-07	2,70E-09	1	1,84E-07	1,90E-07	8,00E-04
B0 Soya	3	1,08E-06	2,34E-07	22	8,90E-07	1,34E-06	4,53E-07
B5 Soya	3	8,33E-07	8,23E-08	10	7,51E-07	9,16E-07	1,65E-07
B20 Soya	3	6,15E-07	1,61E-07	26	4,32E-07	7,37E-07	3,05E-07
B80 Soya	3	4,69E-07	8,87E-08	19	3,95E-07	5,67E-07	1,72E-07
B0 grasa animal	3	3,05E-03	8,31E-04	27	2,50E-03	4,01E-03	1,50E-03
B5 grasa animal	2	3,10E-03	6,03E-04	19	2,67E-03	3,52E-03	8,53E-04
B20 grasa animal	3	2,51E-03	8,91E-05	4	2,43E-03	2,61E-03	1,77E-04
B80 grasa animal	3	1,19E-03	5,76E-05	5	1,15E-03	1,26E-03	1,01E-04
B5 Palma	3	4,28E-07	6,46E-09	2	4,20E-07	4,33E-07	1,60E-03
B0 Ac Reciclados	3	1,8E-06	6,4E-07	36	1,3E-06	2,5E-06	1,2E-06
B5 Ac Reciclados	3	3,2E-07	5,0E-08	15	2,7E-07	3,7E-07	1,0E-07
B20 Ac Reciclados	3	2,8E-07	7,0E-08	25	2,4E-07	3,6E-07	1,2E-07

Tabla 44 a: ANOVA muestras biodiésel de aceite de palma

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2,05457E-12	3	0,0	1437,42	0,0000
Intra grupos	0,0	8	0,0		
Total (Corr,)	2,05838E-12	11			

Tabla 44 b: ANOVA muestras biodiésel de aceite de soya

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0	3	0,0	9,00	0,0061
Intra grupos	0,0	8	0,0		
Total (Corr,)	0,0	11			

Tabla 44 c: ANOVA muestras biodiésel de grasa animal

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,00000667611	3	0,00000222537	8,82	0,0089
Intra grupos	0,00000176665	7	2,52379E-7		
Total (Corr,)	0,00000844276	10			

Tabla 44 d: ANOVA muestras biodiésel de aceites reciclados

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	4,39817E-12	2	2,19908E-12	15,75	0,0041
Intra grupos	0,0	6	0,0		
Total (Corr,)	5,23608E-12	8			

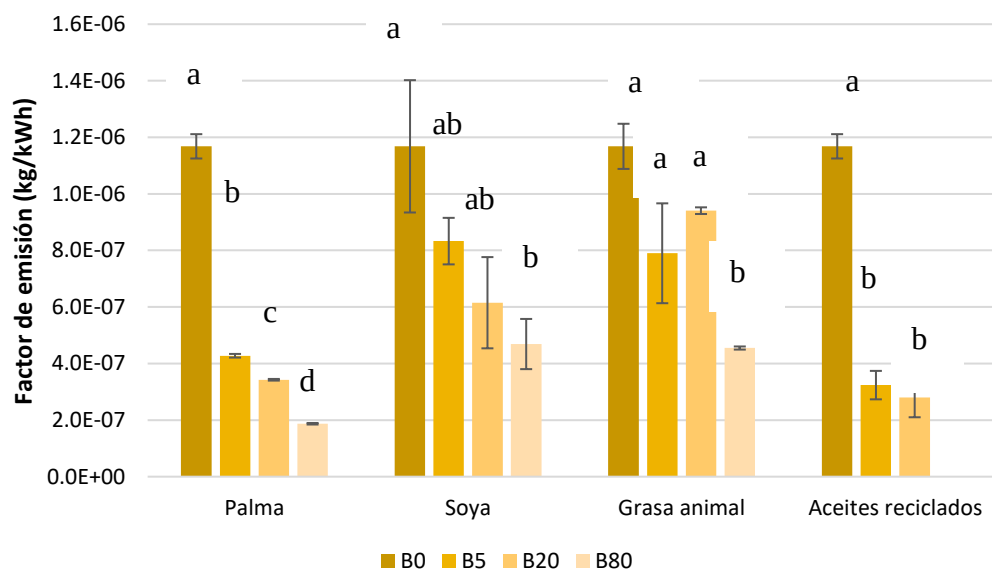


Figura 99: Factores de emisión para material ultrafino (PM₁). El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para n=3. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 10.

Es importante recordar que los factores de emisión entre las diferentes distribuciones de partículas (PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁) no son significativamente diferentes entre sí, por lo cual solo se presentan los factores de emisión en términos de material particulado ultrafino.



g) Comparación de los factores de emisión de material particulado (Gravimétrico) para los diferentes biodiésels.

En esta sección se presenta una comparación de los factores de emisión de partículas gravimétricas para biodiésel de aceite de palma, biodiésel de grasa animal, biodiésel de aceite de soya y biodiésel de aceites reciclados, los cuales son resumidos en la tabla 45 y 46, junto con los análisis ANOVA de cada combustible. Los resultados de emisiones que aquí se presentan corresponden a los datos obtenidos posterior a la remoción del filtro de partículas diésel del vehículo.

Tabla 45: Resultados gravimétricos de los filtros de $PM_{2.5}$

F.E. Ensayos Caliente (g/kWh)							
	n	Promedio (g/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0 Grasa animal	3	1,2E-02	1,7E-04	1,51%	1,1E-02	1,2E-02	3,5E-04
B5 Grasa animal	3	1,1E-02	1,8E-03	16,73%	8,6E-03	1,2E-02	3,2E-03
B20 Grasa animal	3	1,2E-02	5,6E-04	4,81%	1,1E-02	1,2E-02	1,1E-03
B80 Grasa animal	3	1,2E-02	1,7E-04	1,45%	1,2E-02	1,2E-02	3,0E-04
B0 Palma	3	1,4E-02	2,5E-04	1,75%	1,4E-02	1,4E-02	4,9E-04
B5 Palma	3	1,2E-02	2,5E-04	2,08%	1,2E-02	1,2E-02	4,7E-04
B20 Palma	3	6,0E-03	3,9E-05	0,65%	5,9E-03	6,0E-03	7,8E-05
B80 Palma	3	1,4E-04	2,1E-06	1,52%	1,4E-04	1,4E-04	3,9E-06
B0 Soya	3	6,2E-04	1,1E-03	173,21%	0,0E+00	1,8E-03	1,8E-03
B5 Soya	3	1,2E-05	2,0E-05	173,21%	0,0E+00	3,5E-05	3,5E-05
B20 Soya	3	1,1E-04	1,1E-04	99,72%	0,0E+00	2,2E-04	2,2E-04
B80 Soya	3	4,1E-04	3,7E-04	90,83%	0,0E+00	7,3E-04	7,3E-04

Tabla 46: Resultados gravimétricos de los filtros de PTS

F.E. Ensayos Caliente (g/kWh)							
	n	Promedio (g/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0 Grasa animal	3	4,8E-04	2,3E-04	47,46%	2,8E-04	7,3E-04	4,5E-04
B5 Grasa animal	3	2,8E-04	2,4E-04	87,15%	9,8E-05	5,5E-04	4,6E-04
B20 Grasa animal	3	3,5E-04	2,4E-04	68,97%	1,6E-04	6,2E-04	4,6E-04
B80 Grasa animal	3	1,8E-04	9,7E-05	54,15%	1,0E-04	2,9E-04	1,9E-04
B0 Palma	3	3,9E-04	1,2E-04	32,06%	3,1E-04	5,3E-04	2,2E-04
B5 Palma	3	3,8E-04	1,7E-04	44,84%	2,1E-04	5,5E-04	3,4E-04
B20 Palma	3	3,3E-04	1,2E-04	36,67%	2,2E-04	4,6E-04	2,4E-04
B80 Palma	3	1,7E-04	6,7E-05	39,81%	1,1E-04	2,4E-04	1,3E-04
B0 Soya	3	4,4E-04	2,1E-04	47,53%	2,6E-04	6,6E-04	4,1E-04
B5 Soya	3	8,7E-05	3,9E-05	44,97%	4,4E-05	1,2E-04	7,7E-05
B20 Soya	3	2,7E-04	1,5E-04	54,78%	1,3E-04	4,3E-04	3,0E-04
B80 Soya	3	4,0E-05	1,9E-05	47,68%	1,9E-05	5,6E-05	3,7E-05

Estos ensayos fueron los primeros realizados después de la remoción del filtro de partículas (DPF) el vehículo, evidenciándose una disminución considerable del material particulado emitido en un 13, 49 y 98% para mezclas de un 5, 20 y 80% de biodiésel de aceite de palma. Sin embargo, es apreciable que la masa de partículas obtenida con los filtros de PTS es significativamente menor a los de $PM_{2.5}$ para una misma mezcla, lo cual puede ser un indicativo de que el filtro de material particulado total se saturó rápidamente al comienzo del ensayo, obstruyendo la recolección de toda la fracción emitida. Por este motivo, para el siguiente ensayo se tomó la decisión de dividir la recolección del sistema PTS en tres etapas; primer ciclo intraurbano (primer filtro), segundo al cuarto ciclo intraurbano (segundo filtro), y ciclo extraurbano (tercer filtro). Los resultados fueron los siguientes.

Resulta evidente que la división de la recolección del material particulado total mejora la capacidad de retención de este y entrega valores mucho más cercanos a los obtenidos por los cartridges de $PM_{2.5}$. También se puede observar que la zona del ciclo en la cual hubo mayor recolección de material particulado es en la zona extraurbana, coincidente con discutido en los resultados de emisiones de partículas en tiempo real.

En los últimos experimentos realizados con biodiésel de aceite de soya, obtuvieron resultados erráticos en los pesos de las partículas, en los cuales si bien los filtros de $PM_{2.5}$ presentaban una película de partículas muy finas, éstas no eran detectables en la balanza analítica, cayendo en el margen de error de la balanza analítica ($\pm 0,001$ mg) usada, incluso dando valores negativos en los análisis (Tabla 16). Es posible que se presenten problemas de impactación de las partículas al filtro, ya que según los resultados obtenidos por el espectrómetro lases, la mayoría de las partículas abundan por debajo de los $0.225 \mu m$. Por lo tanto, el peso que se puede acumular y detectar en la balanza resulta difícil.



Figura 100: Filtro de partículas ($PM_{2.5}$) de Biodiésel de aceite de soya

Al comparar los resultados obtenidos entre los filtros de partículas y el equipamiento GRIMM se puede observar que existen diferencias entre ambos métodos. Esto se debe posiblemente a que el sistema GRIMM utiliza un método de dispersión laser en las partículas que ingresan por la sonda y ya que las partículas de escape del vehículo son de carácter gráfico [157] y absorben más radiación de lo que la dispersan, existiendo posibles errores de subestimación en la determinación. Otra explicación que se plantea es que el



diámetro de las partículas producidas por el motor EUROV está por debajo de la longitud de onda del láser del espectrómetro GRIMM (633 nm), por lo que el haz de luz no interacciona con las partículas que pasan a través del equipo, explicando la baja intensidad de las señales. Por lo explicado anteriormente, solo se presentan los resultados de factores de emisión gravimétricos para biodiésel de aceite de palma, el cual da resultados más coherentes con los datos obtenidos en tiempo real y la literatura (Figura 100).

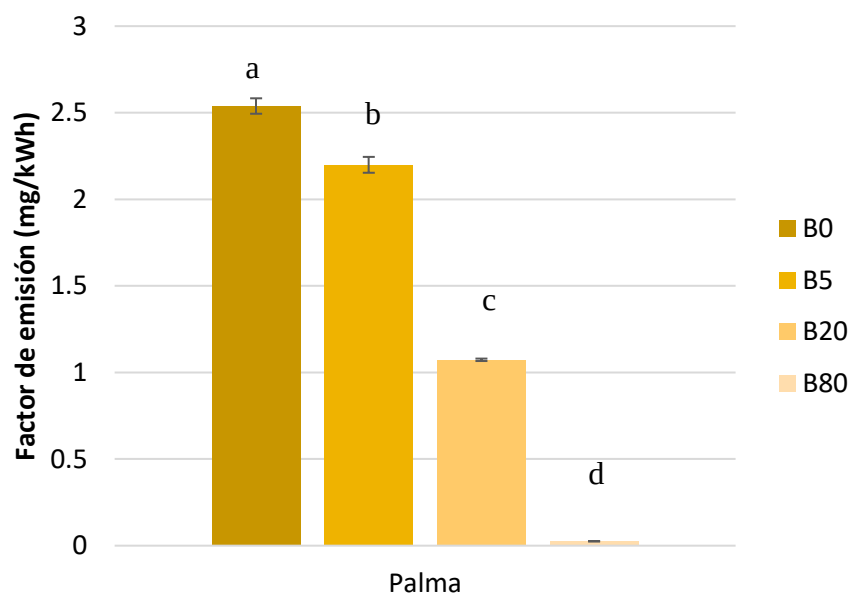


Figura 101: Factores de emisión gravimétrico de partículas para Biodiésel de aceite de palma. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 11.



4.2. Resultados: Emisiones no reguladas

En este capítulo se discuten los resultados correspondientes a las emisiones de black carbon, carbonilos y especiación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, uno de los principales objetivos del presente trabajo de tesis doctoral.

En primer lugar, se presentan los datos de emisión específica de compuestos carbonílicos, especificando la emisión de cada una de las distintas especies analizadas y un estudio comparativo entre los distintos orígenes, también se estudian los factores de reactividad y toxicidad de las emisiones de carbonilos.

En segundo lugar, se muestran los resultados obtenidos para el análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados a la fase gaseosa y al material particulado, junto con una comparación de su distribución. El orden de exposición de los resultados de HAPs obtenidos sigue la siguiente estructura para facilitar el entendimiento del tratamiento de datos: Emisiones individuales para cada especie, Emisiones agrupadas por peso molecular, distribución por fase y factores de toxicidad. Es importante señalar que para HAPs no fue posible obtener datos de HAPs para el biodiésel de aceites reciclados por problemas experimentales. Por lo tanto, solo hay datos de carbonilos para este biocombustible.

Los gráficos presentes en este capítulo también vienen definidos en un código de colores para facilitar la comprensión de la información expuesta, lo cual se resume en la siguiente paleta de colores.

Tabla 47: Código de colores para los gráficos del capítulo 6

	B0	B5	B20	B80
Black Carbon				
Carbonilos				
HAPs en fase gaseosa				
HAPs en partículas				



4.2.1. Black Carbon

Al igual que el material particulado en línea, los resultados de black carbon fueron afectados por la presencia del filtro de partículas del vehículo (DPF) durante los ensayos de biodiésel de grasa animal, aceite de palma y aceite de soya. Este impacto puede apreciarse en los factores de emisión calculados en la figura 101 donde los valores presentaron desviaciones estándar muy elevadas, haciendo poco significativos los resultados observados. Se consideran válidos entonces los resultados obtenidos por la remoción del sistema DPF, realizados con biodiésel de aceite de palma y son los cuales serán discutidos a continuación.

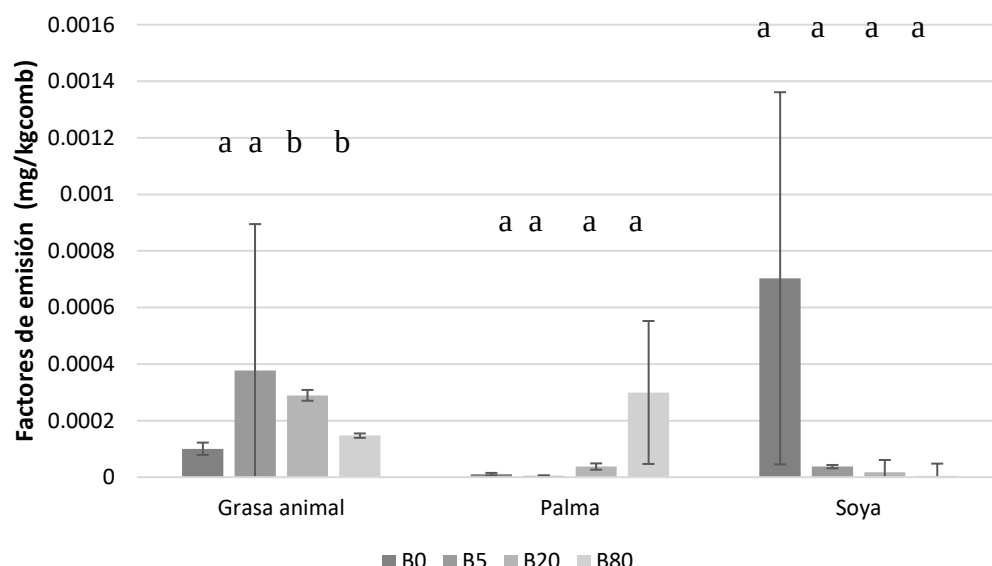


Figura 102: Comparación de los resultados de black carbon para biodiésel de; grasa animal, aceite de palma y aceite de soya con el uso de DPF. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas.

a) Emisiones de black carbon para biodiésel de grasa animal

A continuación, se presentan los datos de gramos de Black Carbon en tiempo real sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 102) y por etapas del ciclo NEDC en g (Figura 103) a lo largo del NEDC.

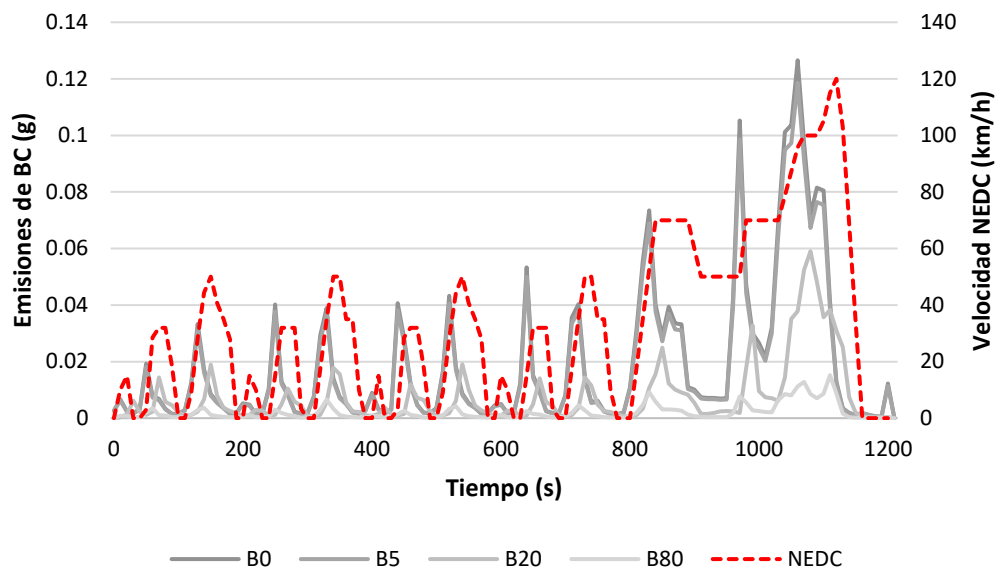


Figura 103: Emisiones transientes de BC para biodiésel de grasa animal

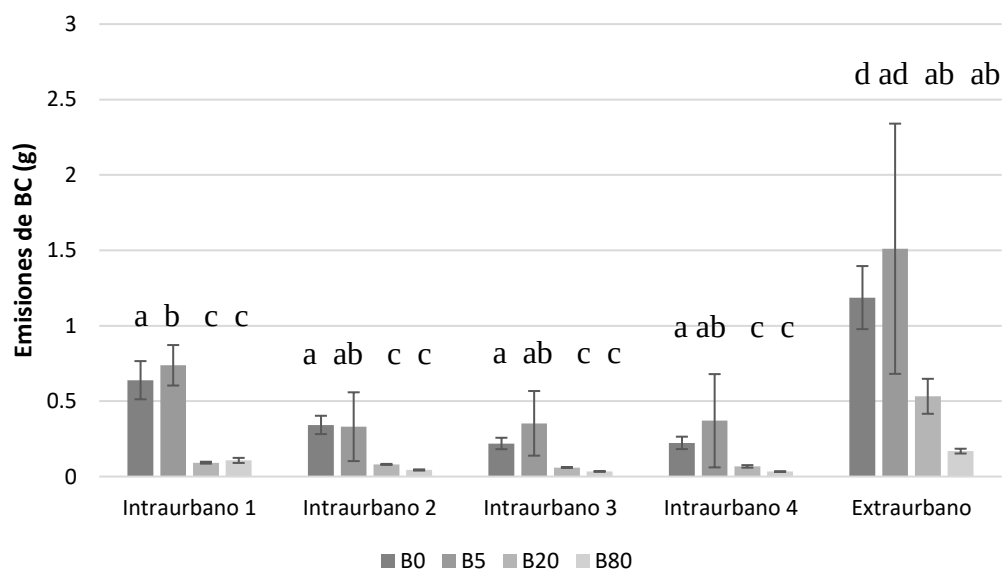


Figura 104: Emisiones por etapas de BC para biodiésel de grasa animal. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 17.



Los resultados de las emisiones de black carbon con el uso de biodiésel de grasa animal, tanto transientes y acumulados durante las etapas NEDC, demuestran una reducción evidente durante todo el ciclo de conducción (Figura 102 y 103). Resulta claro que, durante la prueba de conducción, las emisiones se incrementan a mayor marcha del vehículo. Esto es lógico, considerando que el black carbon es un componente del material particulado, el cual presentó el mismo comportamiento para partículas ultrafinas medidas en tiempo real. La evaluación de las emisiones por etapas indica que las reducciones de BC ocurren durante todas las etapas del NEDC. El motivo de estas reducciones de BC es análogo a lo discutido para partículas medidas en tiempo real, en donde el aporte adicional de oxígeno estos biocombustibles, lo cual disminuye la necesidad estequiométrica de oxígeno, favoreciendo la combustión completa en regiones ricas en combustible [46].

b) Emisiones de black carbon para biodiésel de aceite de palma

A continuación, se presentan los datos de gramos de Black Carbon en tiempo real sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 104) y por etapas del ciclo NEDC en g (Figura 105) a lo largo del NEDC.

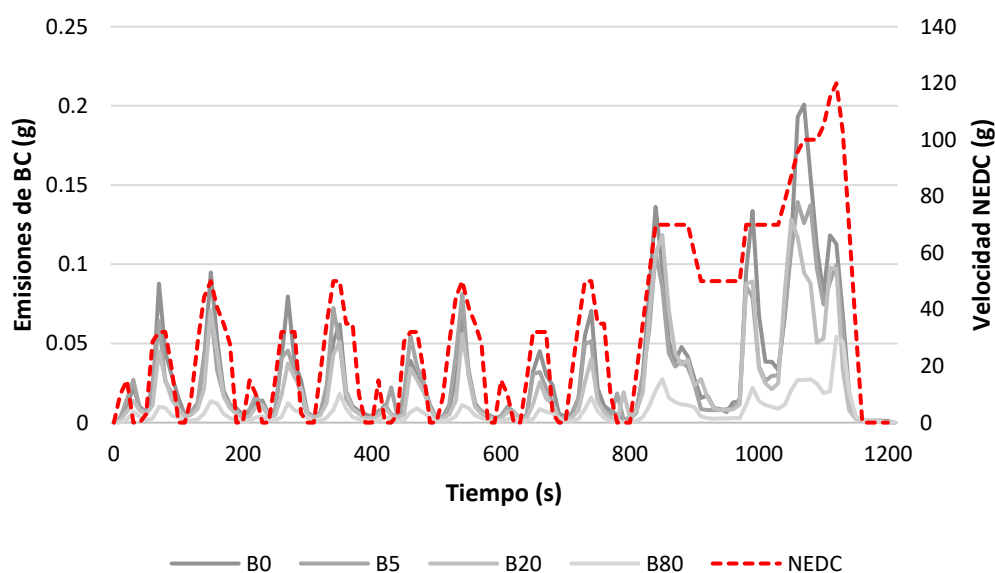


Figura 105: Emisiones transientes de BC para biodiésel de aceite de palma

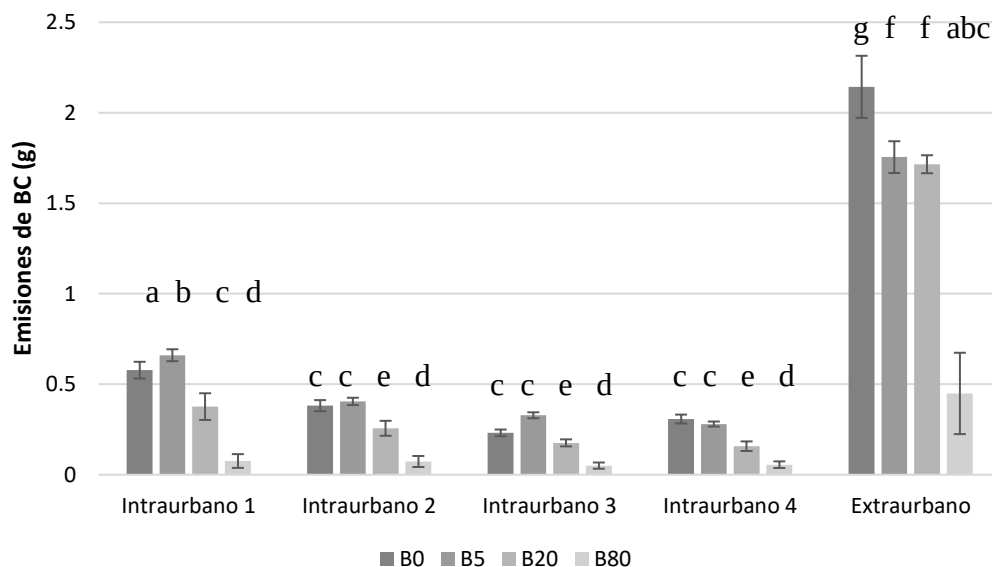


Figura 106: Emisiones de BC por etapas para biodiésel de aceite de palma. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 17.

c) Emisiones de black carbon para biodiésel de aceite de soya

A continuación, se presentan los datos de gramos de Black Carbon sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 106) y por etapas del ciclo NEDC en g (Figura 107) a lo largo del NEDC.

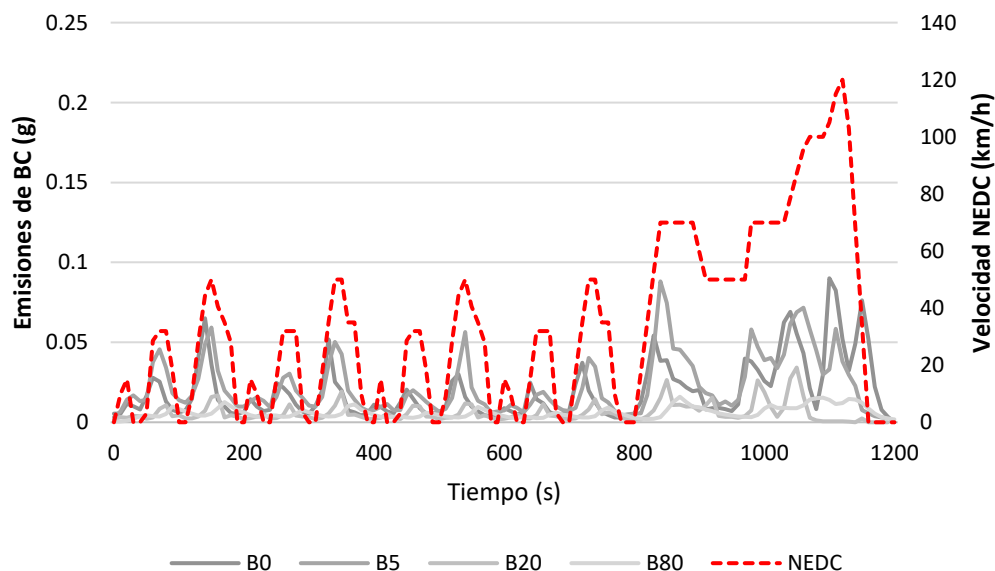


Figura 107: Emisiones transientes de BC para biodiésel de aceite de soya.

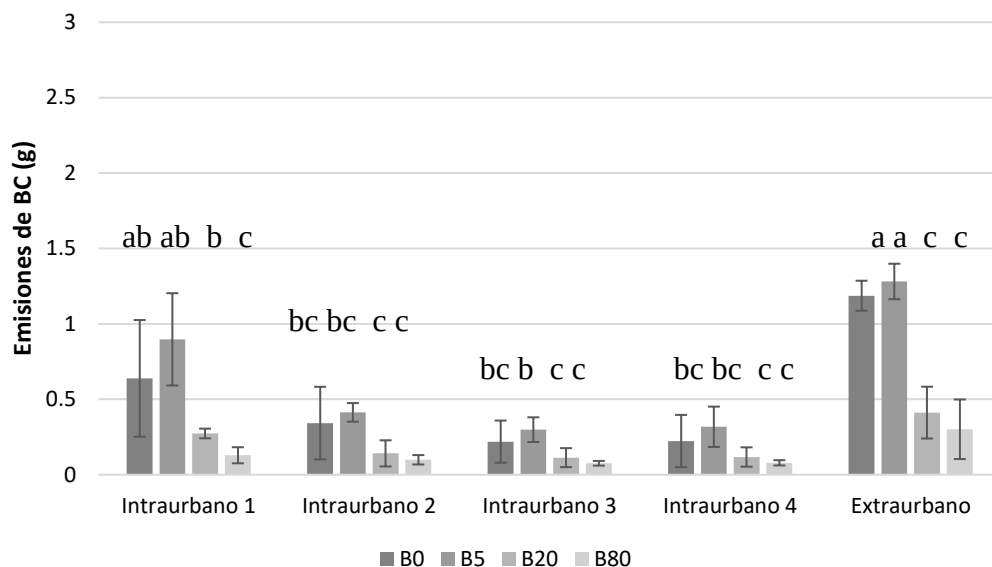


Figura 108: Emisiones por etapas de BC para biodiésel de aceite de soja. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 17.

Los datos entregados por el microaetalómetro indican una disminución proporcional de los factores de emisión con el uso biodiésel de aceite de soja, siendo la mayor disminución con el uso mezcla al 80%. Cabe destacar que el mayor incremento de las emisiones de black carbon ocurre en la fase extraurbana del ciclo de conducción lo cual es concordante con las emisiones de material particulado en tiempo real de biodiésel de aceite de soja. Cheng et al, también evaluó la reducción de black carbon en presencia de biodiésel de aceite de soja, en un motor liviano de cuatro válvulas [86].

d) Emisiones de black carbon para biodiésel de aceites reciclados

A continuación, se presentan los datos de gramos de Black Carbon sincronizados de manera transiente cada 6 segundos (Figura 108) y por etapas del ciclo NEDC en g (Figura 109) a lo largo del NEDC.

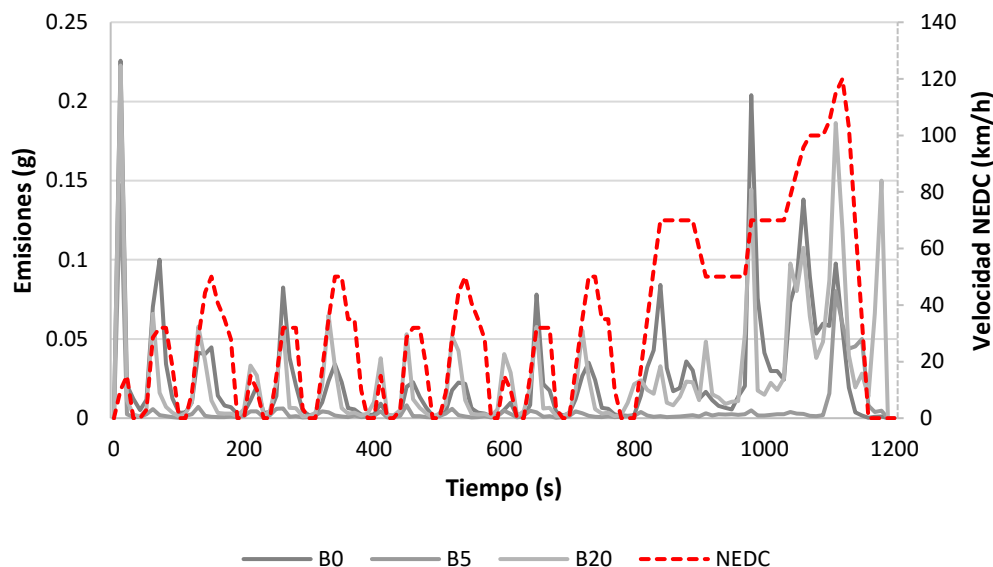


Figura 109: Emisiones transientes de BC para biodiésel de aceites reciclados

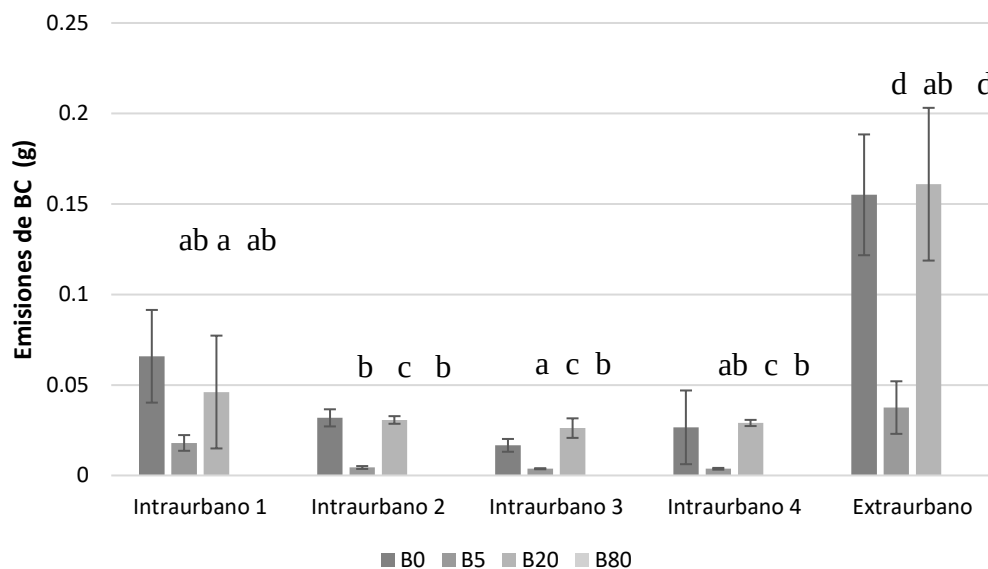


Figura 110: Emisiones por etapas de BC para biodiésel de aceites reciclados. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 17.

Los resultados de black carbon generados con el biodiésel de aceites reciclados (Figura 109) no presentan diferencias estadísticamente significativas con el uso de B0 y B20. Sin embargo, se observó una reducción anómala con B5, lo cual se atribuye a un error durante la medición del microetanolómetro. Cabe destacar que, durante los ensayos, se presentaron problemas de saturación del equipo, lo cual pudo haber



afectado la medición de esta mezcla en partículas. A pesar de lo anterior, se mantiene las bases de mayor emisión corresponde a la fase extraurbana, lo cual es congruente con el comportamiento observado para partículas (no olvidar que BC, forma parte del material particulado).

e) Comparación de los factores de emisión de black carbon entre los diferentes biodiéseles

En base a los valores de emisión de cada uno de los biocombustibles a lo largo del ciclo NEDC se pueden estimar los factores de emisión siguiendo la ecuación 29 descrita previamente para partículas (Tabla 47).

Tabla 48: Factores de emisión para Black Carbon. (BC) y tablas ANOVA

F.E. Ensayos Caliente (mg/kWh)							
	n	Promedio (g/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0 Palma	3	0,315	0,067	21	0,247	0,380	0,133
B5 Palma	3	0,285	0,077	27	0,203	0,355	0,152
B20 Palma	3	0,230	0,010	5	0,222	0,241	0,020
B80 Palma	3	0,061	0,026	43	0,039	0,090	0,050
B0 Soya	3	0,348	0,074	21	0,273	0,420	0,147
B5 Soya	3	0,304	0,033	11	0,270	0,337	0,067
B20 Soya	2	0,070	0,043	62	0,040	0,101	0,061
B80 Soya	3	0,065	0,022	33	0,051	0,090	0,039
B0 Grasa animal	3	0,350	0,074	21	0,275	0,423	0,148
B5 Grasa animal	2	0,317	0,165	52	0,201	0,434	0,233
B20 Grasa animal	2	0,078	0,011	14	0,070	0,086	0,015
B80 Grasa animal	3	0,037	0,003	7	0,034	0,039	0,005
B0 Ac Reciclados	3	0,296	0,049	16	0,24	0,34	0,095
B5 Ac Reciclados	3	0,067	0,019	29	0,05	0,09	0,037
B20 Ac Reciclados	3	0,293	0,077	26	0,23	0,38	0,149

Tabla 47 a: ANOVA muestras biodiésel de aceite de palma

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,116392	3	0,0387972	13,93	0,0015
Intra grupos	0,0222791	8	0,00278489		
Total (Corr.)	0,138671	11			

Tabla 47 b: ANOVA muestras biodiésel de aceite de soya

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,185611	3	0,0618702	27,31	0,0003
Intra grupos	0,0158597	7	0,00226566		
Total (Corr.)	0,20147	10			

Tabla 47 c: ANOVA muestras biodiésel de grasa animal

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,204023	3	0,0680078	10,68	0,0081
Intra grupos	0,0382025	6	0,00636708		
Total (Corr.)	0,242226	9			

Tabla 47 d: ANOVA muestras biodiésel de aceites reciclados

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,103175	2	0,0515874	17,91	0,0030
Intra grupos	0,0172785	6	0,00287976		
Total (Corr.)	0,120453	8			

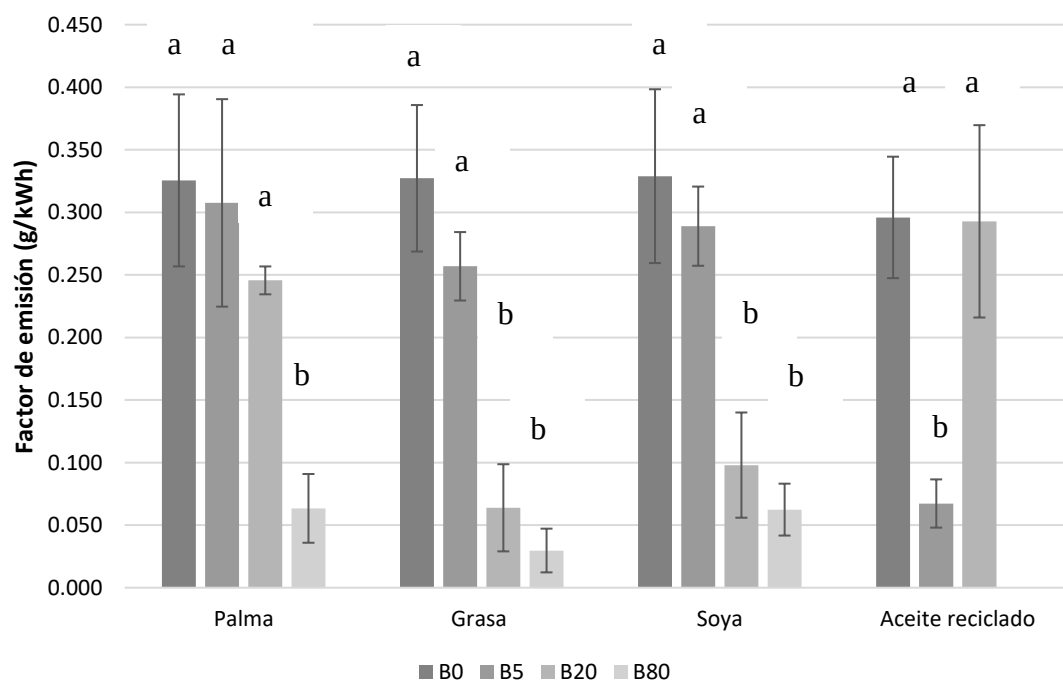


Figura 111: Factores de emisión de BC. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. El detalle del análisis estadístico se presenta en el anexo 12.



Al observar los factores de emisión de la gráfica 6 se observa que para biodiésel de aceite de palma las disminuciones de las emisiones, respecto al diésel de petróleo, son de un 5.8 %, 26.4% y 80.66% para B5, B20 y B80 respectivamente. Los efectos del biodiésel de aceite de palma resultan significativos a medida que se aumenta el porcentaje de biodiésel en mezcla, lo cual se asocia principalmente al contenido adicional de oxígeno que favorece la combustión completa del combustible, disminuyendo la formación de partículas carbonosas que se originan a partir de la nucleación y condensación de hidrocarburos sin quemar. Los resultados obtenidos por comparación múltiple (Anexo 12) indican que las diferencias observadas son significativamente diferentes para B0-B80, B5-B80 y B20-B80, mientras que B5 y B20 no presentaron diferencias significativas respecto a B0. Para biodiésel de grasa animal los porcentajes de disminución fueron de 9.32% (B5), 77.13 % (B20%) y 89.38% (B80). Mientras que para biodiésel aceite de soya fueron de un 11.87 % (B0), 70.94%(B20) y 81.20% B80.

4.2.2. Emisiones de carbonilos

a) Emisiones de Carbonilos con Biodiésel de Grasa Animal

El factor de emisiones de carbonilos para biodiésel de grasa animal se calculó de acuerdo con la ecuación 12 de la presente tesis doctoral, establecido como el cociente de las emisiones de carbonilos recolectadas en el cartucho de DNPH y el potencial energético del combustible en estudio. Durante estos experimentos, solo cuatro de los trece carbonilos estudiados, fueron identificados y cuantificados en el escape, incluyendo formaldehído, acetaldehído, acroleína / acetona, y butiraldehído en el biodiésel (Tabla 49).

Tabla 49: Emisiones de carbonilos con diferentes mezclas de biodiésel de grasa animal

F.E. Ensayos Caliente (mg/kWh)							
	n	Promedio (mg/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0 FOR	3	1,50	0,30	19,68%	1,16	1,72	0,55
B5 FOR	3	4,44	2,54	57,21%	2,41	7,29	4,88
B20 FOR	3	2,58	0,86	33,21%	1,67	3,37	1,70
B80 FOR	3	6,64	1,51	22,75%	5,48	8,35	2,87
B0 ACE	3	0,91	0,12	13,06%	0,82	1,04	0,22
B5 ACE	3	1,15	0,75	65,68%	0,31	1,77	1,46
B20 ACE	3	1,02	0,22	21,32%	0,79	1,22	0,43
B80 ACE	3	14,03	2,45	17,50%	12,15	16,81	4,65
B0 ACR + ATN	3	0,46	0,33	72,23%	0,25	0,85	0,60
B5 ACR + ATN	3	1,52	0,16	10,26%	1,36	1,68	0,31
B20 ACR + ATN	3	1,07	0,20	18,93%	0,91	1,30	0,39
B80 ACR + ATN	3	8,15	0,44	5,43%	7,71	8,60	0,88

B5 PRO	3	0,39	0,03	6,55%	0,36	0,41	0,04
B80 PRO	3	8,15	0,44	5,43%	7,71	8,60	0,88

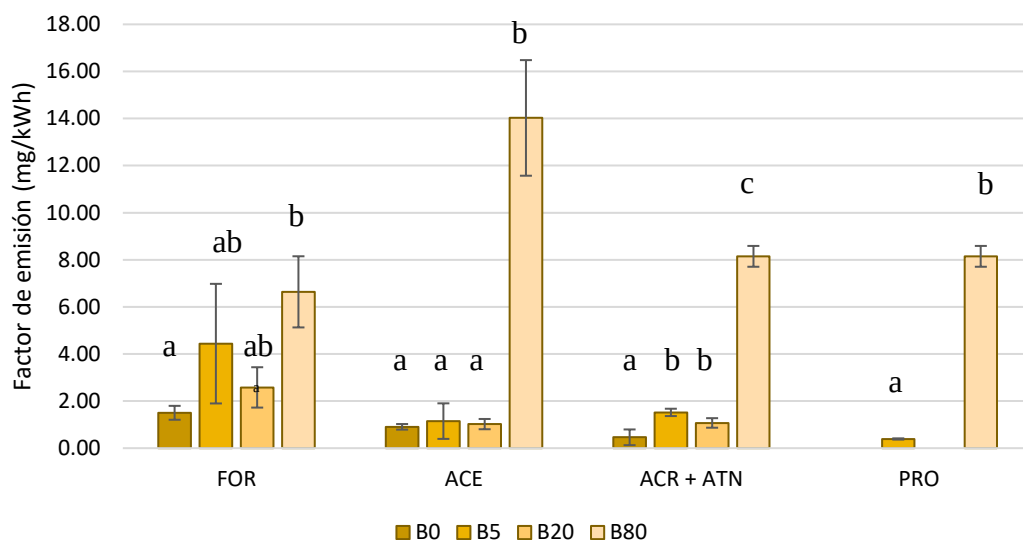


Figura 112: Emisiones de carbonilos producidas por biodiésel de grasa animal. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 18.

El comportamiento de las emisiones de carbonilos con aceites de grasa animal presenta un aumento significativo de los carbonilos previamente detectados con el uso de un mayor porcentaje de biodiésel en la mezcla, principalmente de B80 respecto de B0, con aumentos de ACR y ACT significantes con B5 y B20.

b) Emisiones de Carbonilos Biodiésel de Aceite de Soya

Los resultados obtenidos con biodiésel de aceite de soya también arrojaron resultados de emisiones solo para 4 de los 13 carbonilos. Sin embargo, el biodiésel de aceite de soya entregó resultados interesantes los cuales pueden observarse en la tabla 50.

Tabla 50: Emisiones de carbonilos con diferentes mezclas de biodiésel de aceite de soya

F.E. Ensayos Caliente (mg/kWh)							
	n	Promedio (mg/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0 FOR	3	1,49	0,19	12,44%	1,30	1,67	0,37
B5 FOR	3	2,31	0,20	8,50%	2,11	2,51	0,39
B20 FOR	3	4,00	0,18	4,49%	3,82	4,18	0,36
B80 FOR	3	7,89	1,28	16,22%	6,61	9,17	2,56
B0 ACE	3	0,74	0,01	1,73%	0,73	0,75	0,03
B5 ACE	3	0,42	0,08	18,18%	0,35	0,50	0,15
B20 ACE	3	0,38	0,17	43,86%	0,22	0,56	0,33
B80 ACE	3	0,03	0,01	38,50%	0,02	0,05	0,02
B0 ACR + ATN	3	1,25	0,99	78,99%	0,26	2,24	1,98
B5 ACR + ATN	3	0,20	0,01	2,91%	0,19	0,20	0,01
B20 ACR + ATN	3	0,11	0,01	11,94%	0,09	0,11	0,02

Los resultados entregados por las emisiones de soya también entregan un nivel similar de emisiones para formaldehído, el cual aumenta con la proporción de biodiésel de manera estadísticamente significativa (valor $p < 0.05$). Sin embargo, lo más interesante son los resultados de emisiones para los carbonilos; acetaldehído, acetona/acroleína y propionaldehído disminuyen, al punto que, acetona/acroleína y propionaldehído desaparecen con el uso de un 80% de biodiésel, lo cual puede ser un indicativo de la mejor calidad de combustión de este biodiésel vegetal, ya que favorece la formación de carbonilos de menor peso molecular.

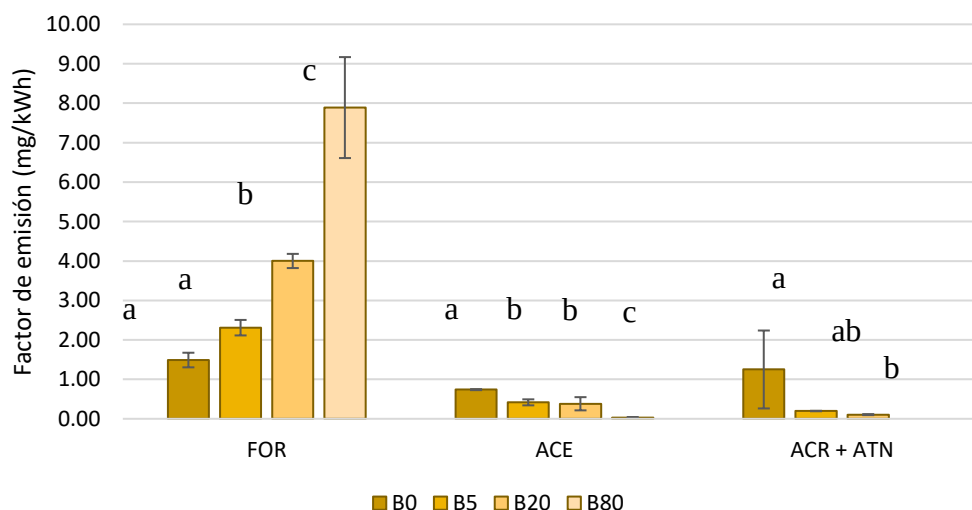


Figura 113: Emisiones de carbonilos producidas por biodiésel de aceite de soya. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 18.



La gráfica refleja los resultados mostrados en la tabla con un aumento de las emisiones de formaldehído con el uso de B20 y B80, en conjunto con la desaparición de las señales de carbonilos más pesados (Figura 112).

c) Emisiones de Carbonilos con Biodiésel de aceite de palma

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos de biodiésel de aceite de palma se observan en la figura 113 donde se puede apreciar un aumento significativo de las emisiones de formaldehído, siendo B80 la mezcla de biodiésel con mayor factor de emisión. A pesar de la gran desviación estándar entregada por los ensayos, la diferencia fue significativa al 95% de confianza.

Tabla 51: Emisiones de carbonilos con diferentes mezclas de biodiésel de aceite de palma

F.E. Ensayos Caliente (mg/kWh)							
	n	Promedio (mg/kWh)	Desviación Estándar	CV (%)	Mínimo	Máximo	Rango
B0 FOR	3	1,04	0,01	0,84%	1,03	1,05	0,02
B5 FOR	3	0,88	0,07	7,49%	0,81	0,94	0,13
B20 FOR	3	2,25	0,03	1,17%	2,22	2,28	0,05
B80 FOR	3	5,19	1,94	37,40%	3,25	7,12	3,88
B0 ACE	3	0,74	0,03	3,80%	0,71	0,77	0,06
B5 ACE	3	0,60	0,07	11,42%	0,53	0,67	0,14
B20 ACE	3	1,03	0,04	3,58%	0,99	1,06	0,07
B80 ACE	3	1,95	0,68	34,71%	1,27	2,62	1,35
B0 ACR + ATN	3	1,83	0,24	12,90%	1,59	2,07	0,47
B5 ACR + ATN	3	1,87	0,01	0,39%	1,86	1,88	0,01
B20 ACR + ATN	3	2,21	0,39	17,53%	1,82	2,59	0,77

El análisis de las emisiones de carbonilos en los ensayos de biodiésel de aceite de palma indica una menor emisión de carbonilos, observándose solo formaldehído, acetaldehído y acroleína+ acetona. El resto de los carbonilos no fueron encontrados (bajo el límite de detección).

Las emisiones de acetona/acroleína fueron las de mayor magnitud de los carbonilos observados, representando casi un 80% del total para cada una de las mezclas. Con el aumento del porcentaje de biocombustibles en mezcla se observa un incremento en la media de las emisiones de acetona/acroleína en un 60% para B20. Sin embargo, para B80 existe una disminución en la media de las emisiones. Los resultados de las pruebas estadísticas indican que ninguna de las mezclas posee diferencias significativas entre ninguna de las mezclas en relación con B0 (Anexo 18), por lo que se sugiere realizar nuevos ensayos para corroborar estos análisis.

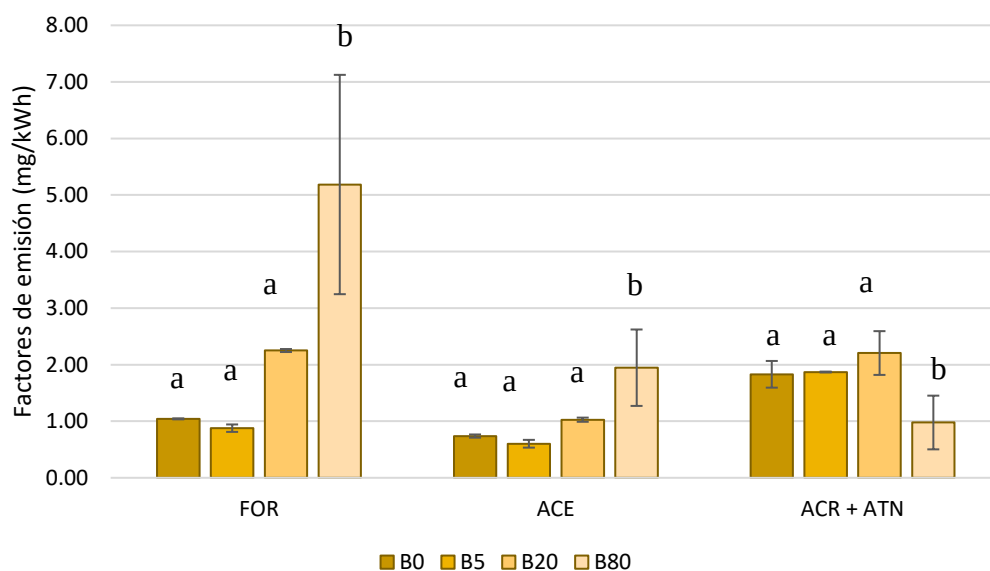


Figura 114: Emisiones de carbonilos obtenidos con biodiésel de aceite de palma. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 18.

d) Emisiones de Carbonilos con Biodiésel de aceites reciclados

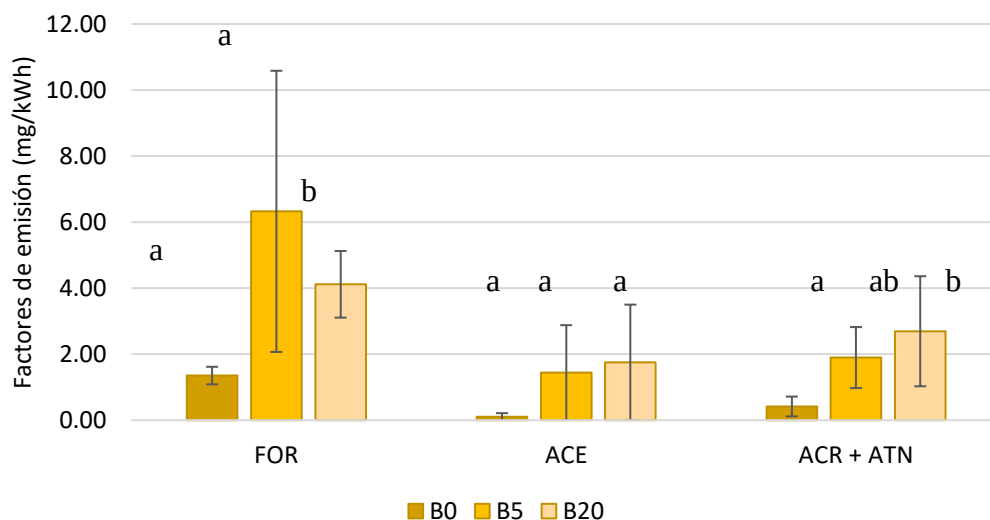


Figura 115: Emisiones de carbonilos obtenidos con biodiésel de aceites reciclados. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 18.

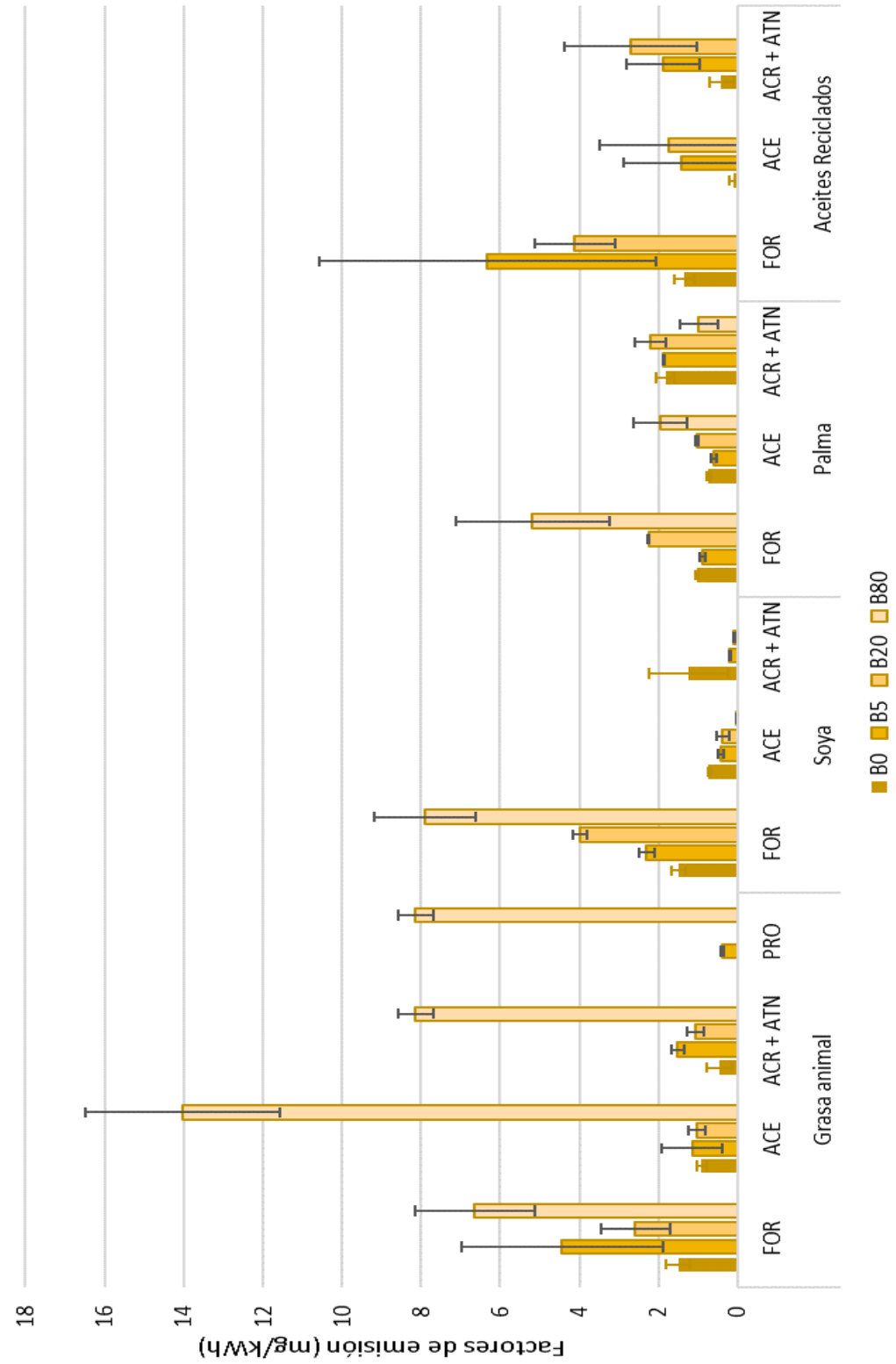


Las emisiones de carbonilos para biodiésel de aceite de frituras no presentan diferencias estadísticamente significativas salvo en las emisiones de FOR, ACR + ATN de B80 respecto de B0. Esto es debido a la alta desviación estándar observada para las emisiones de carbonilos con este biocombustible. A pesar de ello se observó un incremento de las emisiones de carbonilos con el uso de B20 respecto de B0 (valor “p” < 0.05).

e) Comparación de los factores de emisión de carbonilos.

En términos de la emisión de formaldehído, para todos los biocombustibles existe una tendencia al aumento de las emisiones de este compuesto, lo cual es concordante con lo observado en la bibliografía [94] [46]. debido al aporte de oxígeno en mezcla al ser un compuesto intermediario de la oxidación del metano y otros compuestos orgánicos presentes en las emisiones vehiculares. En la figura 115 se comparan los factores de emisión máxicos de carbonilos para biodiésel de grasa animal, biodiésel aceite de palma y biodiésel de aceite de soya, obtenidos en presencia del filtro de partículas (DPF). De los tres biocombustibles, los factores de emisión con B80 son similares para biodiésel de soya. Como se comentó anteriormente, los carbonilos de mayor peso molecular (mayores que acetona/acroleína) no presentan tendencias observables, lo que es esperable ya que las altas temperaturas de los gases de escape no favorecen la condensación de los carbonilos permitiendo reacciones secundarias que den origen a compuestos oxigenados más complejos tales como Hexaldehído, Crotonaldehído, Tolualdehído, etc. [46].

Figura 116: Factores de emisión másicos de carbonilos para biodiésel de grasa animal, aceite de soya y aceite de palma (mg/kWh)





4.2.3. Especiación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase gaseosa

En esta sección se presentan los resultados de las emisiones volátiles de HAPs extraídos desde los filtros de espuma de poliuretano según la metodología relatada en la sección 4.2.1. Los resultados obtenidos indican que el HAP más abundante para todas las mezclas y orígenes de biocombustibles es Naftaleno, encontrándose en un orden de magnitud superior. Por lo tanto, los resultados de emisión de Naftaleno en el túnel de dilución se presentan en una gráfica separada (Figura 116) para la mejor visualización de los resultados, mientras que el resto de las especies de HAPs en fase gaseosa se ilustran en las figuras 117, 118 y 119.

Tabla 52: Factores de emisión para los 16 EPA-HAPs en fase gaseosos.

	$\mu\text{g/kWh}$	NAF	ACY	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR
Grasa animal	B0	2,349	0,004	0,005	0,008	0,001	0,004	0,011	0,004
	B5	1,909	0,007	0,007	0,011	0,002	0,006	0,019	0,004
	B20	1,525	0,001	0,003	0,004	0,001	0,003	0,007	0,004
	B80	0,454	0,002	0,009	0,014	0,003	0,005	0,013	0,004
Palma	B0	2,643	0,004	0,005	0,008	0,001	0,004	0,011	0,004
	B5	2,575	0,003	0,063	0,020	0,003	0,004	0,010	0,003
	B20	2,316	0,009	0,067	0,100	0,010	0,021	0,036	0,004
	B80	1,304	N, D	0,041	0,030	0,006	0,007	0,057	0,004
Soya	B0	2,669	0,004	0,004	0,007	0,001	0,004	0,010	0,004
	B5	2,617	0,008	0,016	0,025	0,004	0,011	0,018	0,005
	B20	2,390	0,006	0,016	0,029	0,006	0,014	0,011	0,002
	B80	0,016	0,010	0,022	0,024	0,005	0,010	0,015	0,005
	$\mu\text{g/kWh}$	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	BGP	DBA
Grasa animal	B0	0,004	0,002	0,004	0,005	0,009	0,007	0,009	0,004
	B5	0,004	0,003	0,005	0,005	0,004	0,007	0,008	0,007
	B20	0,004	0,001	0,004	0,004	0,003	0,006	0,007	0,005
	B80	0,004	0,012	0,005	0,005	0,004	0,010	0,010	0,002
Palma	B0	0,004	0,002	0,004	0,005	0,009	0,007	0,009	0,004
	B5	0,003	0,001	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
	B20	0,004	0,002	0,003	0,003	0,003	0,012	0,004	0,009
	B80	0,004	0,003	0,004	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002
Soya	B0	0,004	0,002	0,004	0,004	0,008	0,006	0,008	0,004
	B5	0,005	0,004	0,005	0,005	0,005	0,009	0,010	0,006
	B20	0,002	0,003	0,005	0,005	0,005	0,008	0,009	0,005
	B80	0,005	0,004	0,006	0,006	0,007	0,012	0,012	0,003

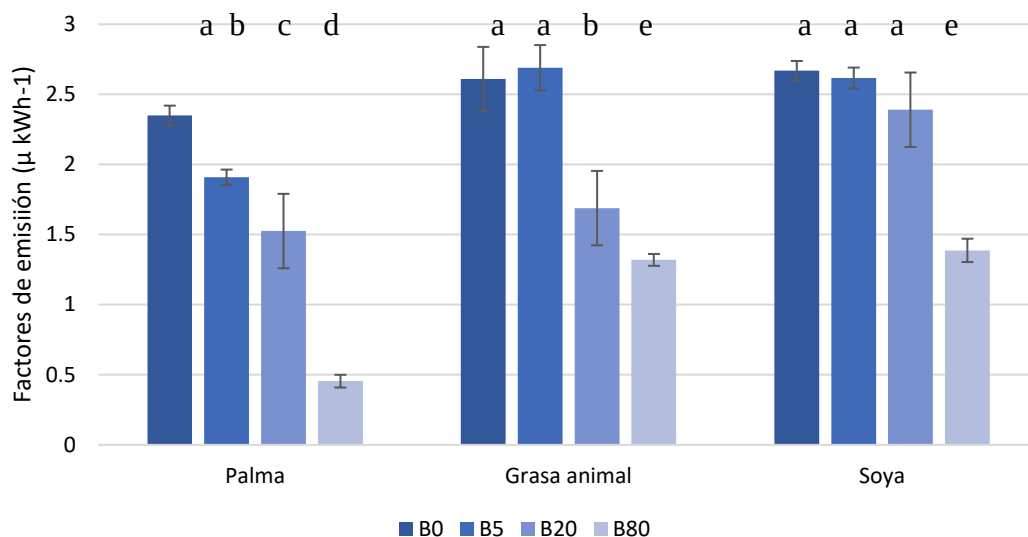


Figura 117: Emisiones de naftaleno en el túnel de dilución en fase gaseosa para todos los biocombustibles estudiados. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 19.

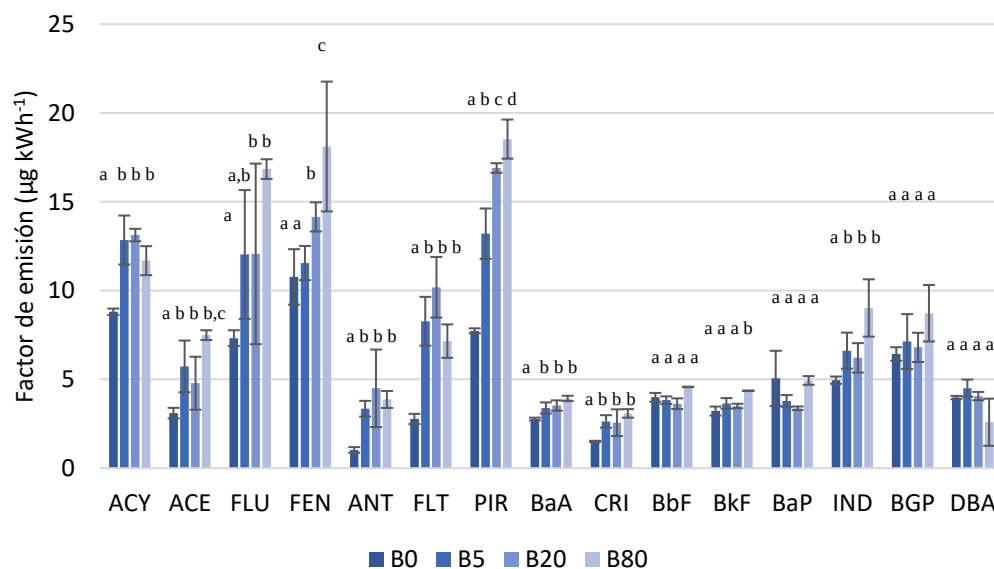


Figura 118: Emisiones de los 15 EPA-HAPs asociados a la fase gaseosa para biodiésel de aceite de palma. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 19.

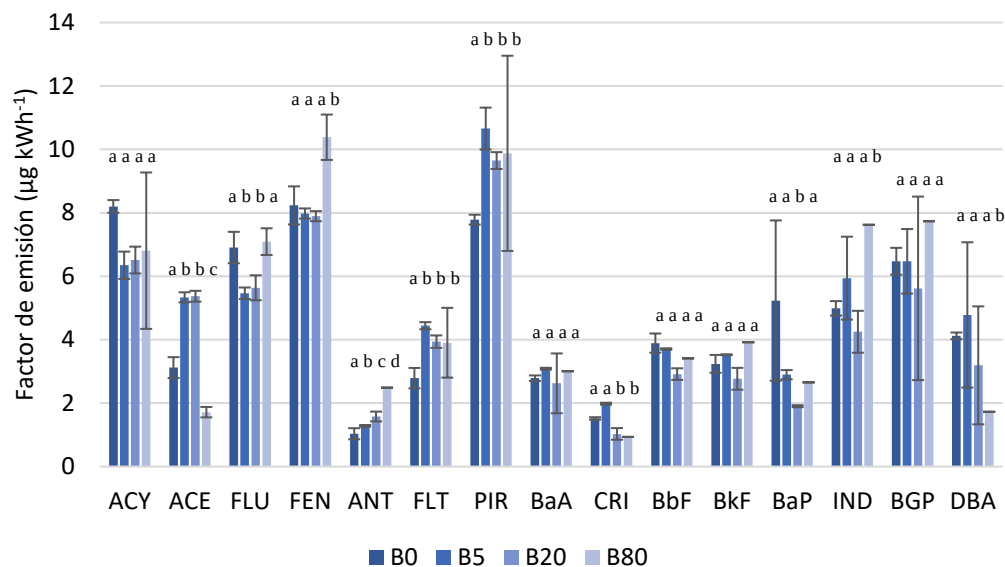


Figura 119: Emisiones de los 15 EPA-HAPs asociados a la fase gaseosa para biodiésel de grasa animal. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 19.

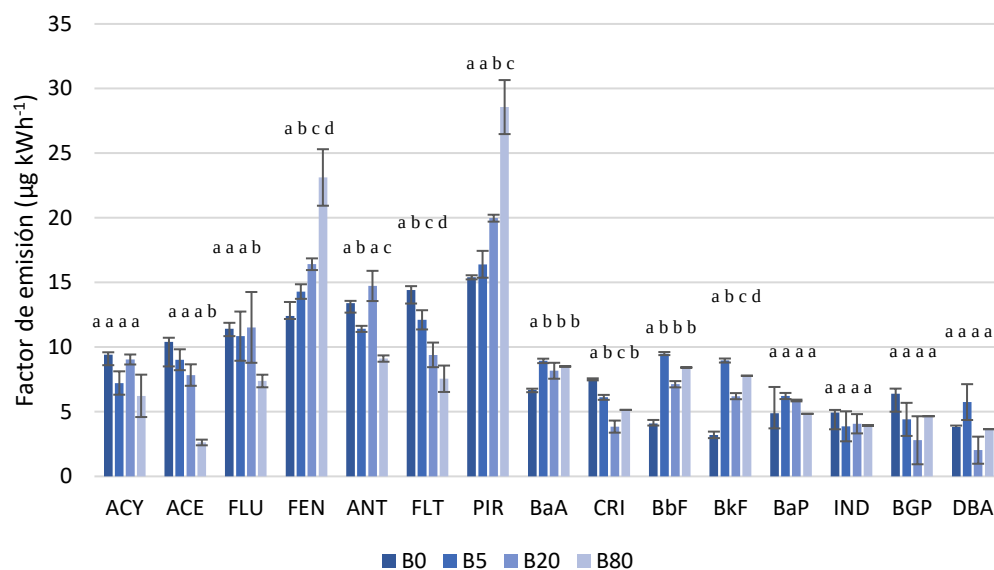


Figura 120: Emisiones de los 15 EPA-HAPs asociados a la fase gaseosa para biodiésel de aceite de soya. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 19.



La principal emisión de hidrocarburos aromáticos policíclicos corresponde a Naftaleno (NAP), para todos los biodiésels, presentando ordenes de magnitud mayor respecto de los demás HAPs. En el caso de los 15 HAPs restantes en las emisiones de biodiésel de aceite de palma, se aprecia que existe un incremento en las emisiones de hidrocarburos aromáticos más pesados hacia la derecha, desde el criseno (CRI), al Indeno cd Pireno (IND). Sin embargo, debido a la variabilidad presente en los datos, no es posible establecer que estos incrementos sean significativos. Las emisiones de los 15 HAPs restantes de biodiésel de aceite de soya se pueden observar una tendencia a la disminución de Fluoreno (FLU) y Benzo a Pireno (BaP), mientras que para el caso de Fenantreno (PHE) y pireno (PYR) existe un incremento.

4.2.4. Especiación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase de sólida (partículas)

Los factores de emisión obtenidos por especiación de los HAPs contenidos en las muestras de partículas recolectadas se presenta en la tabla 53. El contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados al material particulado emitido en cada uno de los ensayos realizados se presenta en las figuras 120, 121 y 122.

Tabla 53: Factores de emisión para los 16 EPA-HAPs en fase partícula (mg/kWh).

	µg/kWh	NAF	ACY	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR
Grasa animal	B0	0,026	0,010	0,009	0,030	0,125	0,022	0,077	0,224
	B5	0,014	0,012	0,008	0,027	0,094	0,006	0,069	0,236
	B20	0,031	0,028	0,002	0,026	0,057	0,009	0,020	0,197
	B80	0,016	0,010	0,004	0,010	0,027	0,005	0,015	0,075
Palma	B0	0,025	0,010	0,009	0,030	0,125	0,022	0,068	0,223
	B5	0,013	0,011	0,008	0,026	0,093	0,006	0,068	0,233
	B20	0,005	0,003	0,002	0,005	0,073	0,022	0,097	0,166
	B80	0,005	0,004	--	0,005	0,056	0,014	0,165	0,132
Soya	B0	0,023	0,009	0,008	0,027	0,113	0,020	0,069	0,202
	B5	0,027	0,007	0,006	0,025	0,130	0,006	0,021	0,177
	B20	0,034	0,011	0,002	0,026	0,066	0,007	0,023	0,069
	B80	0,009	0,007	0,003	0,007	0,017	0,008	0,018	0,034
	µg/kWh	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	BGP	DBA
Grasa animal	B0	0,029	0,022	0,028	0,029	0,047	0,038	0,011	0,016
	B5	0,019	0,011	0,009	0,008	0,016	0,016	0,004	0,002
	B20	0,005	0,009	0,008	0,009	0,011	0,032	0,008	0,005
	B80	0,010	0,009	0,011	0,011	0,007	0,020	0,023	0,011
Palma	B0	0,029	0,022	0,028	0,029	0,046	0,064	0,083	0,041



	B5	0,019	0,011	0,008	0,008	0,016	0,053	0,042	0,026
	B20	0,017	0,013	0,014	0,003	0,011	0,075	0,073	0,024
	B80	0,007	0,015	0,006	0,005	0,007	0,011	0,013	0,008
Soya	B0	0,026	0,020	0,026	0,026	0,042	0,034	0,010	0,015
	B5	0,005	0,005	0,024	0,025	0,040	0,032	0,011	0,017
	B20	0,021	0,005	0,019	0,020	0,021	0,025	0,009	0,013
	B80	0,007	0,008	0,009	0,007	0,004	0,010	0,010	0,005

La principal emisión de hidrocarburos aromáticos policíclicos corresponde a Pireno (PYR), Fenantreno (FEN) y fluoranteno (FLT), para todos los biodiésels. En el caso de todos los HAPs se evidenciaron disminuciones estadísticamente significativas, donde la predominancia observada es de los HAPs de peso molecular medio (MMW-HAP) y pesados (HMW-HAP), independiente del origen del biocombustible. Las emisiones de BaP para biodiésel de palma presentan una desviación estándar elevada, observándose menores diferencias estadísticamente significativas en aquellos HAPs de mayor peso, posiblemente a que las concentraciones halladas en las partículas fueron bastante bajas en comparación el resto de compuestos aromáticos.

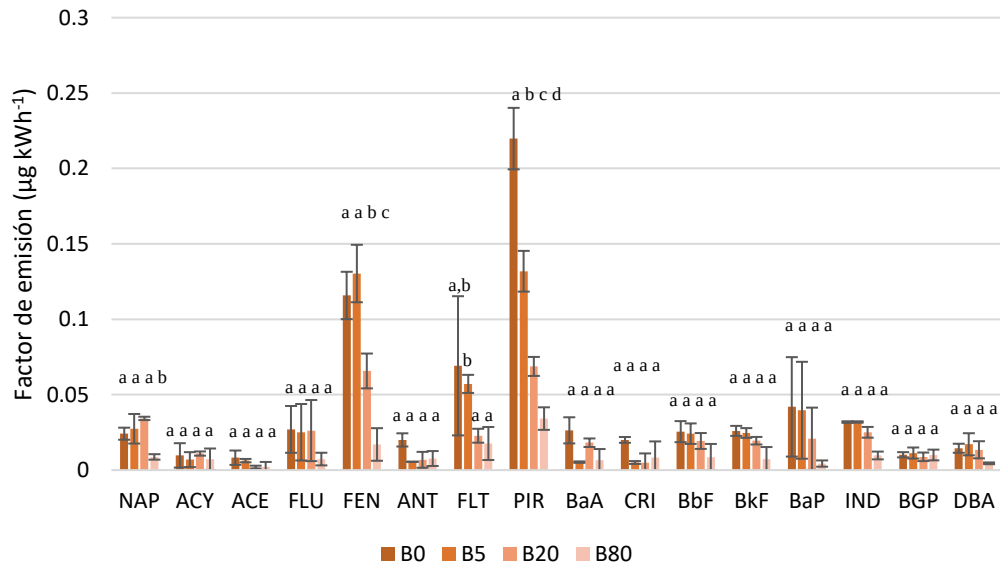


Figura 121: Emisiones de los 16 EPA-HAPs asociados al material particulado para biodiésel de aceite de palma. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 20.

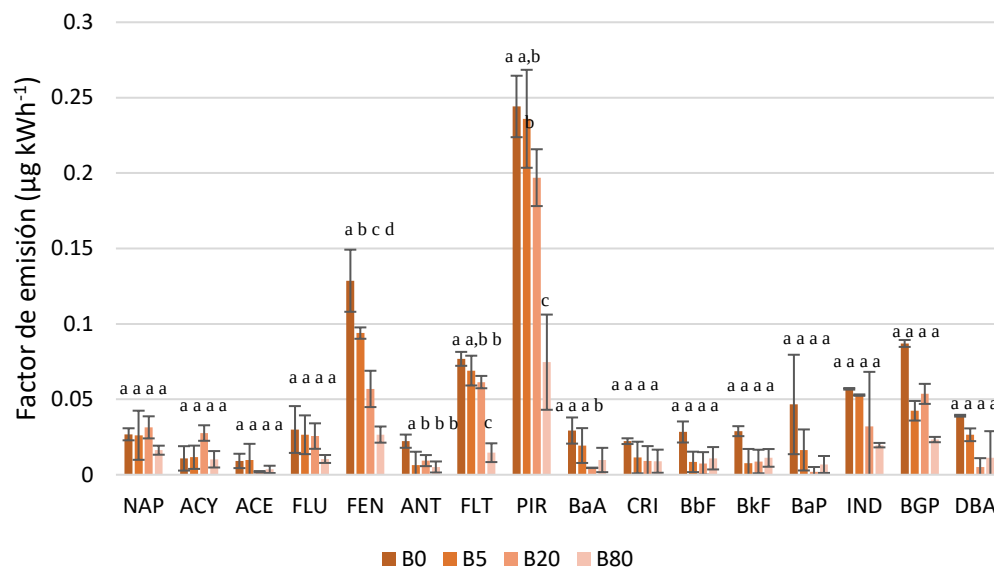


Figura 122: Emisiones de los 16 EPA-HAPs asociados al material particulado para biodiésel de grasa animal. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 20.

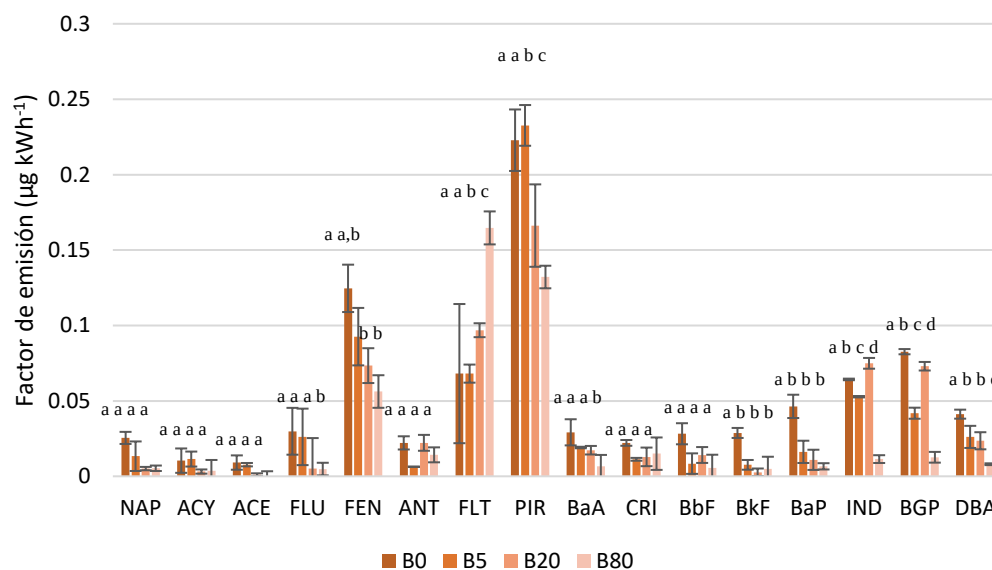


Figura 123: Emisiones de los 16 EPA-HAPs asociados al material particulado para biodiésel de aceite de soya. El método estadístico empleado fue una comparación de múltiples rangos entre medias mediante procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher al 95% de confianza para $n=3$. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas. La significancia estadística de los resultados de HAPs gaseosos se presentan en el anexo 20.

4.3. Resultados biomonitorio

a) Validación del equipo BioToxMonitor para la evaluación de emisiones vehiculares

La adaptación del equipamiento BioToxMonitor, diseñado y construido por el grupo CETAM-UTFSM. En la figura 51 se muestran las posiciones de las sondas para la toma de muestras dentro de la cámara modificada del BioTox, la cual a su vez se encuentra conectada al túnel de dilución según lo presentado en el capítulo 3 (Figura 35).

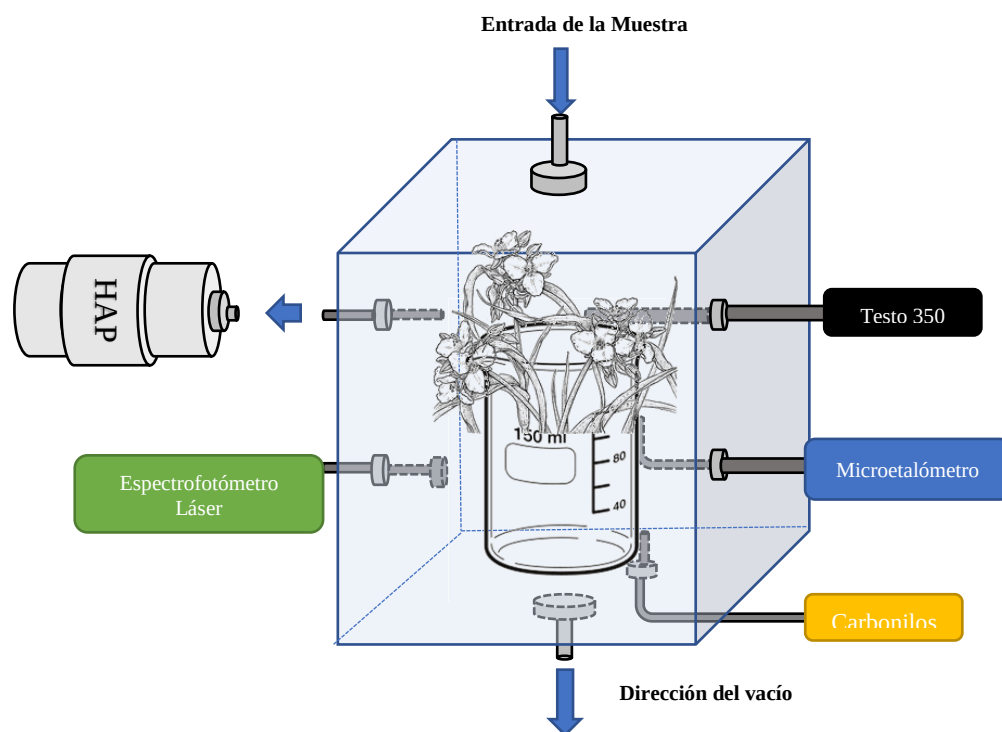


Figura 124: Esquema de la cámara de exposición BioToxMonitor

Las entradas de las sondas de muestreo fueron ensambladas utilizando uniones y sellos Swagelok de acero inoxidable de 8 mm. Se verificó la hermeticidad del sistema posterior al ensamblaje, comprobando al mismo tiempo el flujo de succión realizado por la cámara mediante un controlador de flujo másico Sierra Smart Track[®]. Por otra parte, el sistema de válvulas y sondas se dispusieron de tal forma que pueden ser sellados mediante el uso de tapones herméticos de acero inoxidable para generar ambientes aislados. Este aislamiento fue utilizado para la generación del control positivo con formaldehído mediante evaporación (Figura 125).

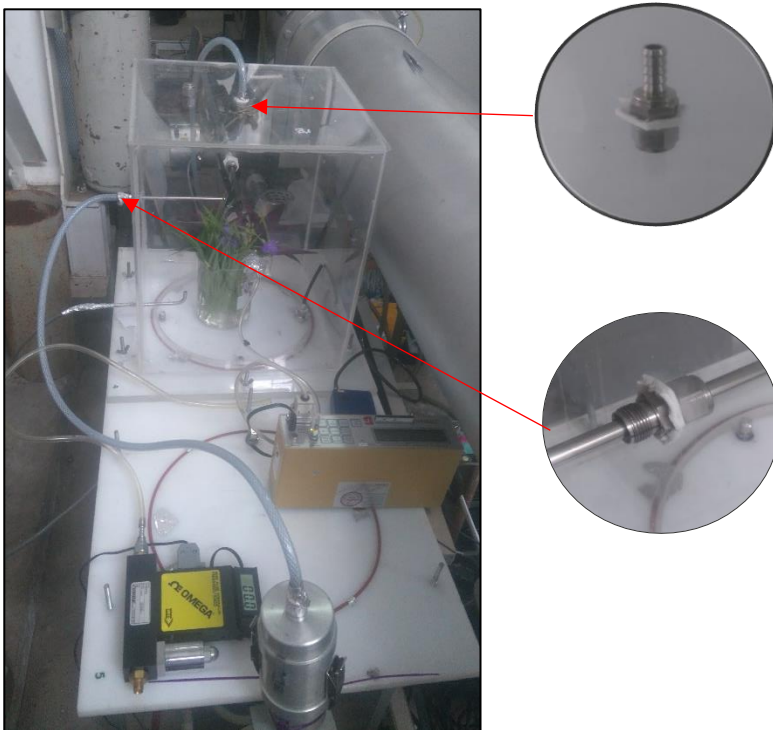


Figura 125: Imagen de la cámara de exposición BioToxMonitor: (A) Puerto de entrada a la cámara de exposición. (B) Unión Swagelok para la disposición de sondas de muestreo



Figura 126: determinación de la cantidad de formaldehído evaporado durante la generación del control positivo de mutagenicidad.



Capítulo 4. Resultados biomonitorio.



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



Para evaluar las emisiones de contaminación efectivas a las que se expuso el biomonitor, se midieron las concentraciones de gases (CO_2) y partículas (MP_{10} , $\text{MP}_{2.5}$ y MP_1) utilizando los instrumentos de monitoreo por duplicado, dentro del túnel de dilución y el monitor BioTox. Los datos se obtuvieron en tiempo real y en paralelo durante una prueba de manejo realizada con diésel bajo un ciclo NEDC. Los datos comparativos en tiempo real se presentan en la figura 126, figura 127 y en la Tabla 60. Las concentraciones de exposición efectivas fueron las medidas dentro del BioToxMonitor usando una bomba de vacío para llevar el escape del túnel de dilución a la cámara de exposición. En general, las concentraciones de emisión se calcularon estimando el área bajo la curva de los datos transitorios de cada prueba. De modo que, la relación de concentración de BioToxMonitor / Túnel de dilución calculada para cada contaminante de interés, dio un factor de dilución promedio de 0.45 para los gases y 0.43 para las partículas.

Durante los experimentos llevados a cabo con BioToxMonitor, la recolección de partículas en los filtros de cuarzo de los cartuchos ChemComb® no tuvo éxito. Los datos del espectrómetro láser mostraron que solo se emitieron partículas ultrafinas ($<1\mu\text{m}$) para todos los biodiésels. Por lo tanto, el tamaño de partícula era tan pequeño que el filtro de membrana no pudo atraparlas ($0,45\mu\text{m}$ de diámetro de poro), y debido a que el efecto de dilución en BioToxMonitor también afectó el número de partículas, por lo que no fue posible cuantificar directamente los HAP en esa fase; por lo tanto, solo la concentración de exposición de HAP asociados a partículas dentro del BioToxMonitor se estimó a partir de las concentraciones de HAP en partículas detectadas en el túnel de dilución usando el factor de dilución de 0.43 obtenido para PM_1 medido con el espectrómetro de aerosol láser. Respecto a los HAP de fase gaseosa, se determinaron con éxito dentro del túnel de dilución y en el Monitor BioTox.

La validación del BioToxMonitor se realizó tres veces para evaluar la reproducibilidad. A partir de los datos recopilados de emisiones de gases y partículas, observamos que los factores de dilución para todos los contaminantes estaban cerca de 0.45, validando nuestra cámara de exposición del biomonitor para evaluar la toxicidad del escape de los vehículos. Es importante destacar que, a pesar de la aparente disminución de las emisiones de biodiésel de palma respecto de diésel en el BioTox (0,371 kWh vs 0,327 kWh), estas presentaron un incremento en el túnel (0,413 kWh vs 0,749 kWh). Esta variabilidad se puede explicar por el efecto de dilución de los gases que pasan desde el túnel al BioTox, lo cual debe ser considerado al momento de evaluar los resultados de mutagenicidad.

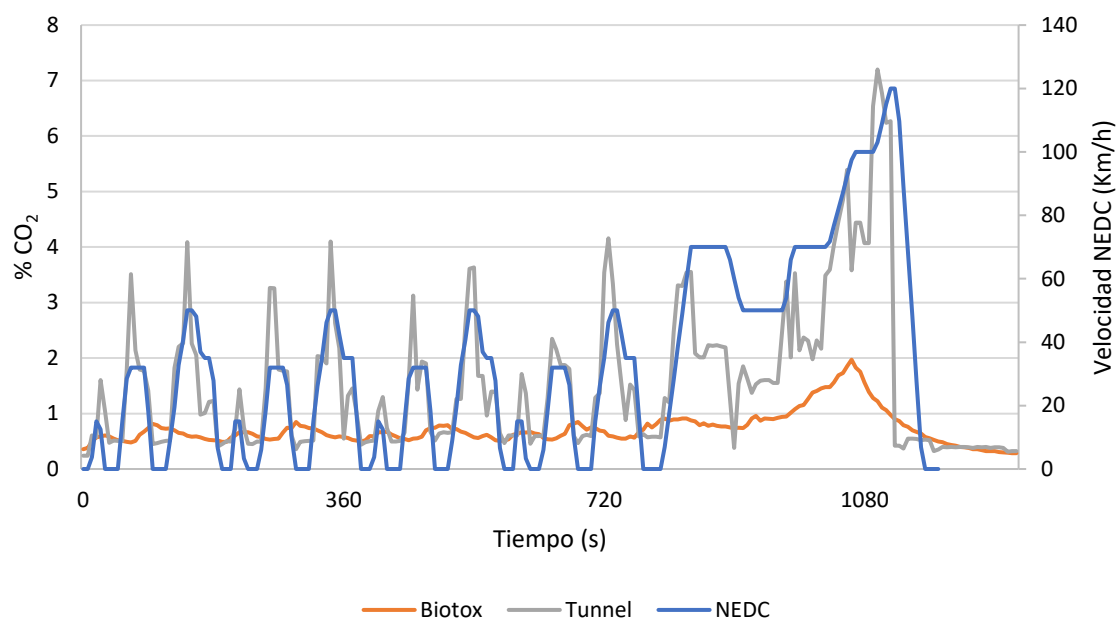


Figura 127: Acumulación de emisiones de gases (CO_2) BioTox v/s Túnel

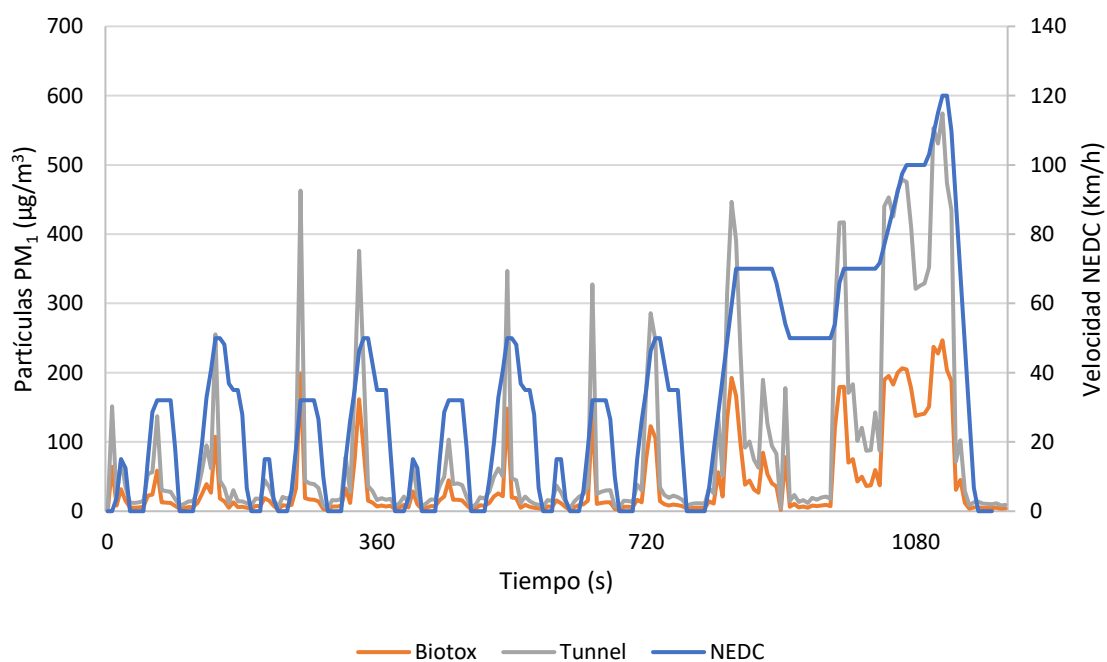


Figura 128: Acumulación de emisiones de PM_1 BioTox v/s Túnel



Tabla 54: Comparativa de emisiones entre el Túnel de Dilución y el equipo BioTox Monitor.

	Compuesto		Diésel	Biodiésel Palma	Biodiésel Soya	Biodiésel Grasa animal	Factor de dilución*
Gases	Emisiones de CO ₂ promedio (kg/kWh)	Túnel de dilución	0.267	0.232	0.258	0.237	0,45
		BioToxMonitor	0.120	0.104	0.116	0.107	
	Emisiones de NO _x promedio (kg/kWh)	Túnel de dilución	0.200	0.220	0.220	0.300	0,45
		BioToxMonitor	0.090	0.099	0.099	0.135	
Partículas	Emisiones promedio de Material particulado (g/ kWh)	Túnel de dilución	11.163	2.093	5.233	1.047	0,43
		BioToxMonitor	4.800	0.900	2.250	0.450	
	Black Carbon (g/kWh)	Túnel de dilución	0,315	0,061	0,065	0,037	0,43
		BioToxMonitor	0,135	0,026	0,028	0,016	
Compuestos orgánicos	HAPs en fase partícula (Total) (µg/ kWh)	Túnel de dilución	0.140	0.084	0.030	0.049	0,43
		BioToxMonitor	0.325	0.195	0.070	0.114	
	HAPs en fase gaseosa (Total) (µg/ kWh)	Túnel de dilución	0.487	0.272	0.030	0.103	0,43
		BioToxMonitor	1.132	0.633	0.070	0.239	
	Carbonilos (Formaldehído) (mg/ kWh)	Túnel de dilución	0.284	1.098	1.670	1.405	0,46
		BioToxMonitor	0.618	2.387	3.629	3.054	



b) Resultados de ensayos de mutagenicidad: Trad-SH y Trad-MCN

Siguiendo el protocolo descrito el capítulo 3 se determinaron los valores de mutagenicidad en base a los cambios de fenotipo en los pelos estaminales del clon de Tradescantia KU-20. Como fue mencionado anteriormente las exposiciones fueron hechas ante emisiones; Diésel (B0), Biodiésel de aceite de Palma (B80), Biodiésel de aceite de Soya (B80), Biodiésel de Grasa Animal (B80), el control negativo (Aire Limpio) y los controles positivos (Formaldehído y Azida de Sodio). Los resultados obtenidos se presentan resumidos en las figuras 128 y 129, mientras que los datos obtenidos a lo largo del periodo de observación se exponen en el Anexo 22 y 23.

Tabla 55: Resultados estadísticos de frecuencias de mutación somáticas en los pelos estaminales de Tradescantia Clon KU-20 para cada grupo control

Mutaciones en 10 ³ pelos estaminales						
Tratamiento	Media ± SD	Mediana	Valor Mínimo	Valor Máximo	Significancia estadística	p-value
Agua desionizada	6,0 ± 2,8	6,0	0	11,0		
Biodiésel de aceite de palma	8,6 ± 5,2	7,5	0	23,1	-	0.244516
Biodiésel de grasa animal	21,0 ± 7,1	19,4	6,3	37,4	+	0
Biodiésel de aceite de soya	27,6 ± 12,4	26,7	8,5	51,8	+	5.42E-12
Diésel	29,5 ± 14,7	31,9	6,3	53,2	+	3.83E-11
Azida de sodio	18,9 ± 7,7	20,1	8,2	37,4	+	5.38E-11
Vapor de formaldehído	32,0 ± 10,9	34,4	12,7	49,0	+	0



Tabla 56: Resultados estadísticos de frecuencias de micronúcleos en tétradas de *Tradescantia pallida* para cada grupo control

Micronúcleos en 100 tétradas						
Tratamiento	Media $\pm$ SD	Mediana	Valor Mínimo	Valor Máximo	Significancia estadística	P value
Agua desionizada	0,43 $\pm$ 0,46	0,33	0	1,33		
Biodiésel de aceite de palma	3,27 $\pm$ 1,11	3,33	1,60	5,00	+	1,29E-05
Biodiésel de grasa animal	6,50 $\pm$ 2,53	6,17	3,00	11,00	+	9,29E-06
Biodiésel de aceite de soya	3,06 $\pm$ 1,02	2,67	1,67	5,00	+	6,89E-06
Diésel	4,39 $\pm$ 1,19	3,84	3,00	6,33	+	1,89E-07
Azida de sodio	0,20 $\pm$ 0,23	0,17	0	0,67	-	0,196061
Vapor de formaldehído	15,27 $\pm$ 10,9	15,00	9,67	21,33	+	4,42E-08

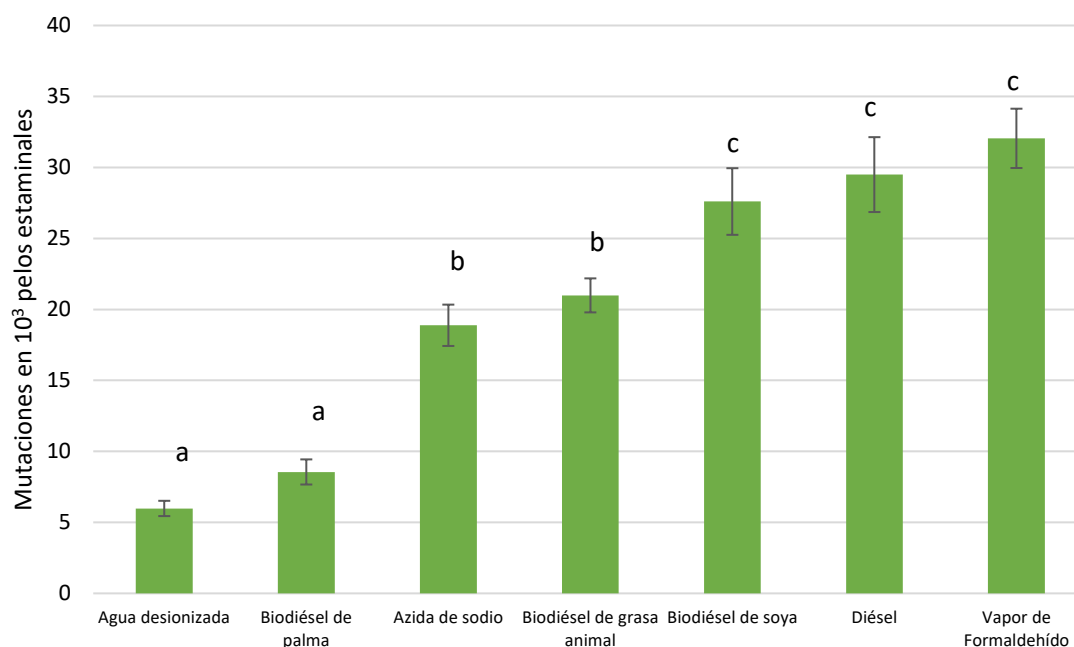


Figura 129: Valores medios y error estándar correspondiente a la frecuencia de mutación en pelos estaminales del clon KU-20 de *Tradescantia* en los grupos experimentales de estudio. Las diferentes letras en las columnas indican diferencias significativas (comparaciones múltiples post hoc, $p < 0.05$; Prueba Newman-Keuls).

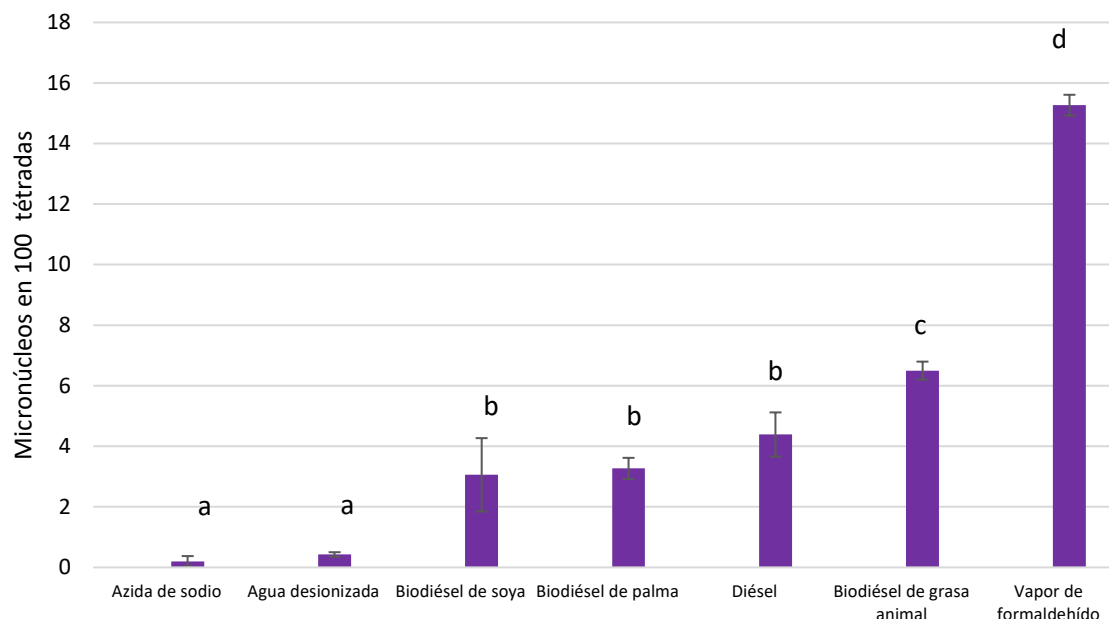


Figura 130: Valores medios y error estándar correspondiente a las frecuencias de micronúcleos en tétradas de *Tradescantia pallida* var. *purpurea* en los grupos experimentales de estudio. Las diferentes letras en las columnas indican diferencias significativas (comparaciones múltiples post hoc, $p < 0.05$; Prueba Newman-Keuls).

Como se puede observar en los datos anteriores, la mutagenicidad observada en el bioensayo del pelo estaminal las emisiones de biodiésel de vapor de formaldehído, fue la más alta en ambos tipos de monitoreo. Al comparar el control positivo de formaldehído en TRAD-SH y este no mostró diferencias estadísticas significativas con diésel y biodiésel de aceite de soja, por lo que es aceptable decir que tienen un impacto toxicológico similar. Este último fue verificado por prueba de rango múltiple. Por otro lado, la emisión de biodiésel de aceite de palma tuvo una disminución significativa en las frecuencias de las mutaciones en las células estaminales, lo que sugiere una menor mutagenicidad de estas emisiones. Esto puede explicarse debido al hecho de que el biodiésel de aceite de palma tiene la menor concentración de HAPs en su escape en relación con los otros dos biodiéseles. El análisis adicional de especiación del escape reveló que el carbonilo emitido principal era formaldehído. TRAD-MCN demostró una mayor sensibilidad al control de vapor de formaldehído.

Respecto a la formación de micronúcleos, el ensayo Trad-MCN es más sensible que Trad-SH porque detecta la expresión somática de una única mutación del locus en comparación con Trad-MCN, que revela clastogenicidad o rotura cromosómica inespecífica durante la meiosis [158]. Esto explica la respuesta elevada al control positivo, y también por qué el biodiésel de aceite de palma mostró mutagenicidad cuando no lo hizo con Trad-SH, que también se usa como control positivo debido a su mutagenicidad informada.



Capítulo 4. Resultados biomonitoreo.



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



La azida sódica líquida y el vapor de formaldehído se usaron como control positivo para evaluar la mutagenicidad inducida por vía radicular y estomática. Los dos controles mostraron un aumento en las mutaciones del cabello de estambre siendo la exposición a los gases la más tóxica.



Capítulo 5

Discusión



5. Discusiones

En esta sección se profundizan los resultados expuestos en el capítulo 4, comparando los factores de emisión obtenidos con aquellos reportados por otros autores, además de realizar una serie de análisis tales como; análisis teóricos de toxicidad para contaminantes orgánicos, factores de diagnóstico molecular para HAPs, y análisis de conglomerados para asociar los resultados de contaminantes con las respuestas biológicas de los biomonitores.

5.1. Emisiones de gases y partículas de norma

a) Consumos de combustible

Los valores de densidad obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los combustibles son datos importantes, ya que la atomización del combustible dentro del motor es favorecida con el uso de combustibles con una menor viscosidad al formar gotas de aerosol más pequeñas. En el caso de nuestros biocombustibles, el biodiésel de aceites frituras tiene la mayor viscosidad cinemática de los cuatro, debido posiblemente a que tiene un 30% de aceites crudos los cuales aumentan la viscosidad del combustible. El número de cetano es un indicador de la tendencia al autoencendido del combustible, siendo el biodiésel de aceite de palma el que resulto con un mayor índice de cetano de los cuatro, seguido por grasa animal, aceites fritura y soya. Lo mismo ocurre para el contenido de oxígeno, donde el biodiésel de aceite de palma es que tiene un mayor porcentaje, seguido por el biodiésel de grasa animal, soya y finalmente aceites fritura. El biodiésel de aceites fritura demostró tener el menor porcentaje de oxígeno en mezcla debido a que tiene un menor porcentaje de metil ésteres de ácidos grasos en su composición. Estos aumentos de consumo son atribuibles al menor valor de potencial calorífico de los biodiésels. Cabe destacar que el biodiésel de aceite de palma posee un bajo contenido de metil ésteres con dobles enlaces, respecto de los otros dos biodiésels. Combustibles ricos en dobles enlaces aportan más energía, pero pueden incrementar los niveles de emisiones contaminantes como THC y HAPs [46].

b) Emisiones de CO₂

A partir de los gráficos de las emisiones transientes observados para todos los biocombustibles, el primer ciclo intraurbano es más “frío” que los ciclos intraurbanos siguientes. Según lo indicado por bibliografía [159] el arranque del vehículo consume más combustible debido a que la menor temperatura del motor hace que los aceites de transmisión posean una mayor viscosidad. Entre mayor fricción exista entre las piezas móviles, mayor resistencia se genera, más energía y por ende mayor consumo de combustible [159]. También

cabe mencionar que, a menor cambio de la caja de transmisión, mayor torque, potencia y consumo. La etapa extraurbana aumenta las emisiones ya que a mayor velocidad el motor inyecta más combustible [159] A pesar de lo descrito anteriormente, no se observan diferencias significativas entre los diferentes porcentajes de biodiésel de grasa animal y el diésel de petróleo, que puedan intuir alguna diferencia ejercida por el biocombustible. Según bibliografía, las emisiones de CO₂ pueden variar dependiendo del tipo de motor, el origen del biodiésel y el porcentaje en mezcla [160].

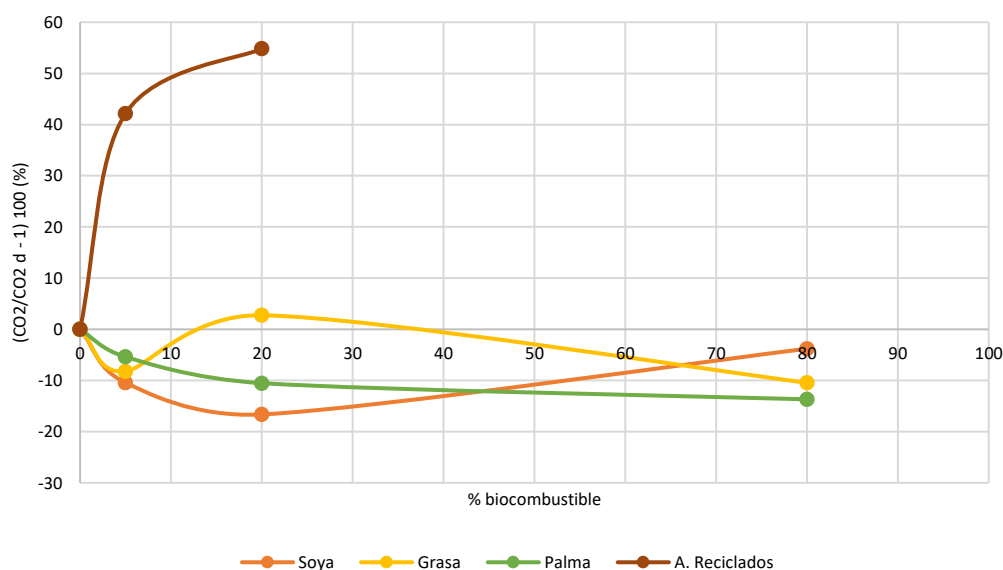


Figura 131: Porcentajes de disminución de CO₂ experimentales.

Al comparar los efectos de origen de los biocombustibles en los factores de emisión, solo el biodiésel de aceites reciclados, provenientes de frituras demuestra incrementos, atribuibles a una baja calidad al contener solo un 70% de metil ésteres y un 30% de otros residuos, posiblemente residuos de glicerol del proceso de transesterificación.

c) Emisiones de CO

Según lo reportado en el marco teórico, el uso de biodiésel produce reducciones importantes en las emisiones de CO e Hidrocarburos, ya que favorece la combustión completa al aportar oxígeno a través de los metil ésteres de su composición química. Estudios previos realizados en biodiésel de palma apoyan confirman esta reducción [161]. Para grasas animales, se ha informado que, si bien existe una reducción en las emisiones de CO con el uso de este biodiésel, estas pueden variar en gran medida según el tipo de grasa utilizada para producir el biodiésel (grasa de pollo, cerdo, etc.) [162]. Para biodiésel de aceite de soya, la literatura también reporta reducciones de CO significativas de un 11% aproximadamente [41]. A pesar de la alta variabilidad, nuestros resultados son concordantes con la literatura como se demuestra en la figura 131.

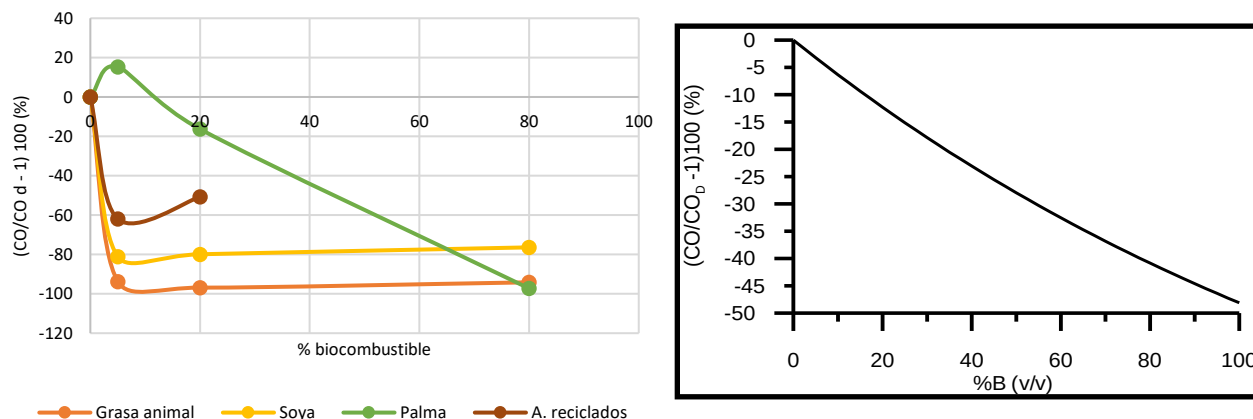


Figura 132: Porcentajes de disminución de CO experimentales y bibliográficas [46].

d) Emisiones de NOx

Estos incrementos de las emisiones de NOx se pueden explicar a partir del avance de los tiempos de inyección derivados de las diferencias en las propiedades físicas del combustible (viscosidad, densidad, compresibilidad, velocidad de sonido) [108], y en menor aporte al contenido de oxígeno en mezcla [46]. Al igual que con CO₂ el vehículo se encuentra precalentado por un NEDC previo. Sin embargo, el primer ciclo intraurbano es más “frío” que los ciclos intraurbanos siguientes. Según lo indicado por bibliografía [159] el arranque del vehículo consume más combustible debido a que la menor temperatura del motor hace que los aceites de transmisión posean una mayor viscosidad. Entre mayor fricción exista entre las piezas móviles, mayor resistencia se genera, más energía y por ende mayor consumo de combustible y sus emisiones respectivas [159].

A pesar que los factores de emisión totales (figura 76) indican un incremento de NOx para todos los orígenes, durante las etapas urbanas 2, 3 y 4, no existieron incrementos significativos. Este aspecto es sumamente importante, ya que uno de los argumentos en contra de la implementación de biodiésel en los sistemas de transporte urbanos es el aumento de los óxidos de nitrógenos en las ciudades [153]. Por lo tanto, a pesar de que los factores de emisión de NOx para el biodiésel de grasa animal, biodiésel de aceite de soya y biodiésel de aceite de palma aumentan con el mayor porcentaje de mezcla (B80), esto solo ocurre a altas velocidades del vehículo (fase extraurbana), no existiendo diferencias estadísticamente significativas entre el segundo y cuarto ciclo interurbano del NEDC que reflejan condiciones de operación en ciudad. Este fenómeno se explica ya que las emisiones de NOx son extremadamente sensibles a los cambios de la carga del motor. De hecho, se ha observado que las emisiones de NOx se reducen a baja carga. Este efecto podría compensar cualquier aumento por la composición fisicoquímica del biodiésel [154]

Según lo que se reporta en literatura, el incremento de las emisiones de NOx se pueden explicar a partir del avance de los tiempos de inyección derivados de las diferencias en las propiedades físicas del combustible (viscosidad, densidad, compresibilidad, velocidad de sonido) [108]. Cuando se inyecta biodiésel, el aumento de la presión producido por la bomba de inyección es más rápida como consecuencia de su menor compresibilidad, propagándose más rápidamente hacia los inyectores como consecuencia de su mayor velocidad sonora. A lo anterior, se suma que el incremento de la viscosidad reduce las fugas en la bomba, lo que aumenta aún más la presión de la línea de inyección [163] [163] [164] [165] [108]. Se descarta que el aporte de oxígeno es un factor importante en el aumento de las emisiones de NOx, ya que en estudios anteriores realizados por Lapuerta et al. han demostrado que la combustión por difusión ocurre principalmente en regiones con relación oxígeno-combustible en torno a la relación estequiométrica uno, que es de 2,81 para el biodiésel y de 3,58 para el combustible diésel estándar [75]. Por lo tanto, el oxígeno interno en la molécula del combustible no es suficiente para compensar tal diferencia. Esto también es reafirmado por otros autores [78] [166]. Los análisis estadísticos son expuestos en el anexo 8.

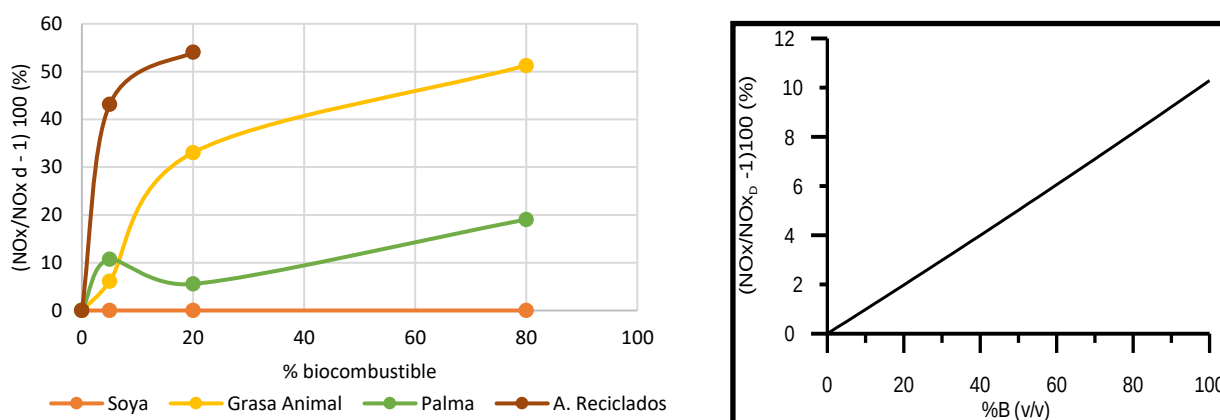


Figura 133: Porcentajes de disminución de NOx experimentales y bibliográficas [46].

e) Emisiones de THC

La literatura respalda los resultados obtenidos indicando reducciones en las emisiones THC. Chang y Van Gerpen obtuvieron reducciones de THC de un 50% con el uso de biodiésel de soya, utilizando un motor de 59kW [167]. Resultados similares a los obtenidos por Schumacher et al, quienes probaron biodiesel de soya hasta un 40% en un motor diésel 6V92TA (Detroit Diesel Corporation) [168]. Experimentos de otros autores realizados con biodiésel de palma también entregan reducciones, pero de un 25% con B100. Sin embargo, sus ensayos fueron realizados en un vehículo EURO II, lo cual apunta a que las tecnologías de la flota EURO V, potencian aún más los efectos del biodiésel en el motor [169]. Todos los autores apuntan al aporte de oxígeno de los biodiésels y los avances en los tiempos de inyección que favorecen una combustión más completa del

combustible. [46] Sin embargo, las reducciones obtenidas para los diferentes orígenes no pudieron atribuirse al mayor porcentaje de oxígeno en mezcla u otro factor de composición.

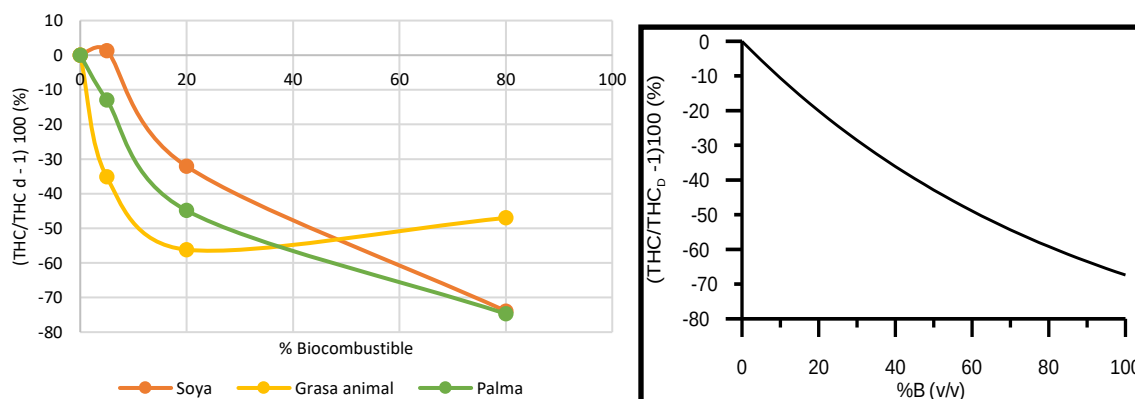


Figura 134: Porcentajes de disminución de THC experimentales y bibliográficas [46].

f) Emisiones de material particulado

La disminución de las emisiones de partículas con el uso de biodiésel se cuenta previamente descrita por la literatura, casi de forma unánime [46]. En particular, un estudio realizado por Barrios et al, indican que el uso de porcentajes mayores a un 25% de biodiésel de grasas animales producen reducciones de hasta un 48% en la cantidad de partículas emitidas, en un vehículo EURO IV (2.0 TDI 140 hp) [170]. Estas reducciones con el uso de biodiésel de grasa animal fueron también reportadas por Lapuerta et al [171].

El hecho de que solo se emitan partículas ultrafinas es de gran importancia, ya que este tipo de material nano particulado son las que tienen una mayor capacidad de alcanzar los segmentos finos del sistema respiratorio, siendo responsables de los problemas de salud asociadas a contaminación atmosférica (obstrucción respiratoria) y además de tener una mayor área superficial donde transportar hidrocarburos aromáticos policíclicos, los cuales son conocidos agentes cancerígenos (ej. Benzo (a) Pireno). La disminución del factor de emisión observado, para biodiésel de aceite de palma corresponde a un 63, 70 y 83% para B5, B20 y B80 respectivamente (en relación con B0). Siguiendo este orden, las disminuciones para biodiésel de grasa animal son de un 32, 20 y 61%, mientras que para biodiésel de aceite de soja son de un 30%, 70% y 83%. La literatura respecto de las emisiones de partículas con el uso de biodiésel de aceite de soja es abundante, ya que es uno de los biocombustibles más usados. Canakci y Van Gerpen obtuvieron reducciones de un 65% con el uso de biodiésel de aceite de soja [78] de igual manera de lo descrito por Schumacher et al [168], quien obtuvo reducciones de un 75% con el uso de biodiésel de aceite de soja. Incluso se han observado reducciones de hasta un 91% [172].

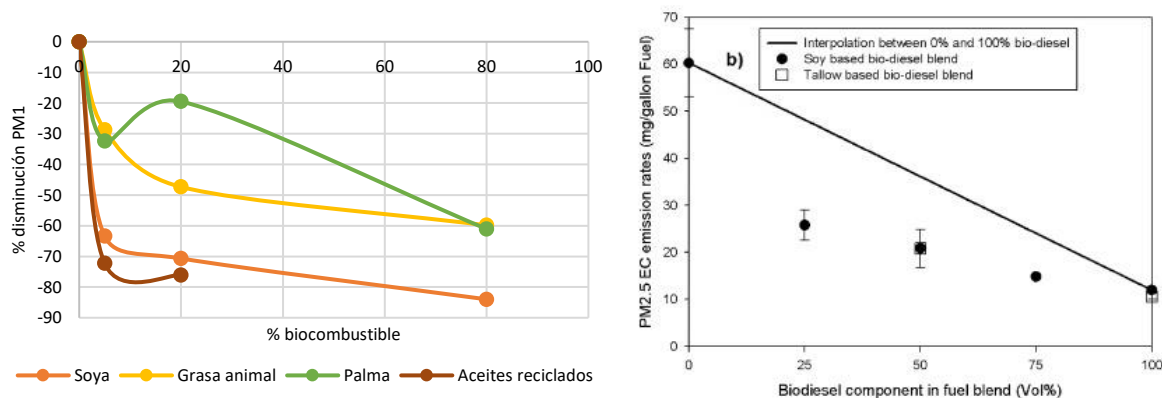


Figura 135: Porcentajes de disminución de PM experimentales y bibliográficas [46].

La disminución de las emisiones de partículas en presencia de biodiésel ha sido descrita anteriormente en la literatura, y se tiene claro que es debido al aporte adicional de oxígeno estos biocombustibles, lo cual disminuye la necesidad estequiométrica de oxígeno, favoreciendo la combustión completa en regiones ricas en combustible. Los biodiésels utilizados en los experimentos poseen una relación estequiométrica (aire/combustible) de 12.56, 12.49 y 12.55 para biodiésel de grasa animal, aceite de soja y aceite de palma respectivamente (Capítulo 5, Tabla 33), mucho menor a lo descrito para diésel de petróleo (14.6).

Los incrementos de las partículas emitidas durante las etapas extraurbanas se deben a la mayor carga del motor, ya que la temperatura de la cámara de combustión y la cantidad de combustible inyectado se incrementan, mientras que la relación aire/combustible disminuye. Estas condiciones incrementan la formación inicial de hollín y aceleran los procesos de aglomeración, aumentando la cantidad de partículas emitidas. La aceleración de los procesos de aglomeración también explican que la distribución de partículas se desplace a diámetros más grandes a mayores cargas de motor [173].

5.2. Emisiones no-normadas

a) Emisiones de Black Carbon

Generalmente, la literatura reporta las emisiones de black carbon como una medida basada en la opacidad en filtros. Para biodiésel de grasa animal se han observado reducciones significativas de black carbon de hasta un 100% según lo indicado por Cheng et al [86]. Sin embargo, el estudio de black carbon en vehículos es de interés reciente y la literatura principalmente hace referencia a emisiones de partículas en general. Aunque los autores asocian las disminuciones a los mismos efectos descritos para partículas.

Resulta llamativa la gran disminución de BC con el uso de mezclas de B20 para estos biocombustibles lo cual se asocia a problemas de saturación (atenuación) en los filtros. Para cerrar este capítulo cabe señalar que los resultados obtenidos son concordantes con los presentados en la literatura [86] [146] [171]. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones se enfocan en el estudio de las partículas de una manera global, y solo de manera reciente se ha empezado a considerar la determinación del BC (o carbono elemental) de manera separada, debido al interés creciente de los efectos del BC sobre el calentamiento global.

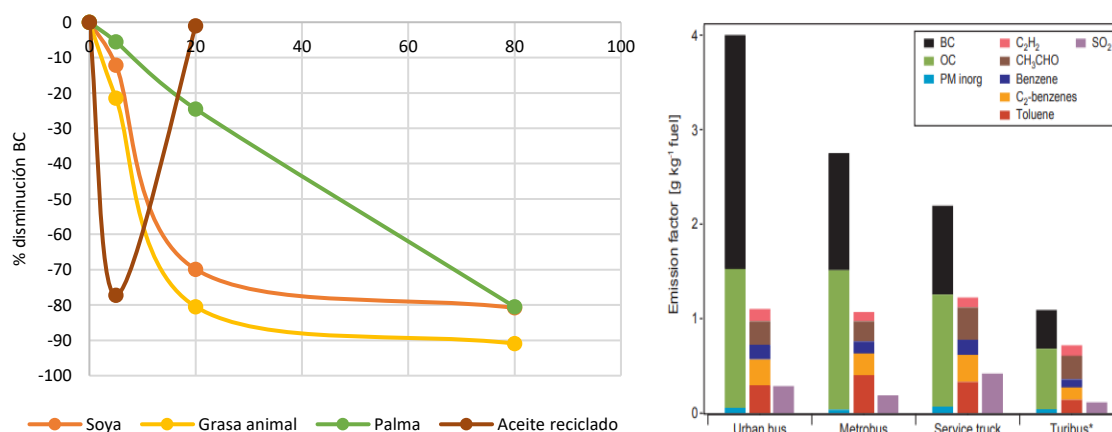


Figura 136: Porcentajes de disminución de BC experimentales y bibliográficas [174].

El comportamiento de las emisiones de BC con el uso de biodiésel de palma es positivo en términos ambientales, ya que las reducciones se mantienen para todo los ciclos intraurbanos y la fase extraurbana, manteniéndose la predominancia de la fase extraurbana como la de mayor aporte a las emisiones de este contaminante. Al revisar la literatura, no se encontraron estudios similares específicos para BC con el uso de biodiésel de aceite de palma. Sin embargo, las explicaciones de las reducciones de BC obedecen a los mismos principios explicados para biodiésel de grasas animales (aporte de oxígeno y reducción de moléculas aromáticas).

b) Emisiones de Carbonilos

Los Incrementos descritos en las emisiones de carbonilos han sido mencionadas previamente en la literatura por Ballesteros *et al.* En su trabajo, el incremento de las emisiones de estos contaminantes se atribuye principalmente al aporte del contenido de oxígeno del biodiésel. [175]. Otros argumentos asociados a este incremento de la emisión son que la descomposición de ésteres vía descarboxilación de los metil ésteres de ácidos grasos podría reducir la probabilidad de formación de intermedios de combustión con respecto a la combustión con diésel. [176] [177] Se ha descrito previamente por otros autores incrementos de carbonilos



con el uso de biodiésel de aceites reutilizados o también conocidos como aceite de cocina (cooking oil), asociando los incrementos con los aportes de oxígeno y cambios en la viscosidad del combustible [115] [167].

La tecnología de los motores y el uso de los sistemas de postratamiento en los vehículos EURO V reducen considerablemente la cantidad de emisiones de carbonilos que se encuentran en los gases de escape en comparación a vehículos EURO IV o EURO III. Esta reducción podría atribuirse a la combustión eficiente de diésel y biodiésel mezclas en motores EURO V, produciendo carbonilos de menor peso molecular (Zhu, 2013). Es importante a tener en consideración la edad y estado del motor del motor. El envejecimiento de las piezas móviles de acero en el motor provoca fisuras las cuales afectan a la eficiencia de la combustión y, por tanto, las emisiones de carbonilo. En este caso, se trabajó en un vehículo con menos de 20.000 km de uso. Otra explicación sobre el impacto adverso de las mezclas de biodiésel en las emisiones de carbonilos está estrechamente relacionada con los efectos de la composición del combustible, la calidad del combustible y materia prima. Todo lo anterior debe ser considerado para ser vistos como factores que contribuyen al perfil de emisiones de carbonilos para el biodiésel.

c) Propuesta de mecanismo para la formación de carbonilos para biodiéselos.

Si bien las reacciones mostradas anteriormente en el capítulo 2 (2.5. ecuación 2) se centran en las reacciones que ocurren ante el empleo de un hidrocarburo genérico (solo carbono e hidrógeno), el empleo de otros más complejos, como diésel o biodiésel, puede aumentar la frecuencia de aparición de otros mecanismos de reacción. Con el uso de mezclas de ésteres, es decir, de un biodiésel indistinto del origen, el mecanismo principal en la formación de carbonilos es la abstracción bimolecular de hidrógeno o eliminación bimolecular. Donde M es una especie cualquiera que sirve para mantener la cinética y la energía de la reacción química (denominado en algunas referencias bibliográficas como tercer cuerpo). Mediante este mecanismo, un hidrógeno del carbono adyacente al grupo carbonilo es abstraído del éster, formándose un radical. A continuación, se produce una escisión beta, convirtiéndose el radical en un doble enlace (Figura 47). En el ejemplo mostrado en la figura 47 esta escisión provoca la aparición de otro radical, causando una escisión beta adicional [178]. De este modo, en la reacción se generan como productos: especies cetónicas, formaldehído, eteno y otro radical libre que interaccionará con otras moléculas presentes, por lo que mayores porcentajes de biodiésel en mezcla darán origen a una mayor formación de especies oxigenadas.

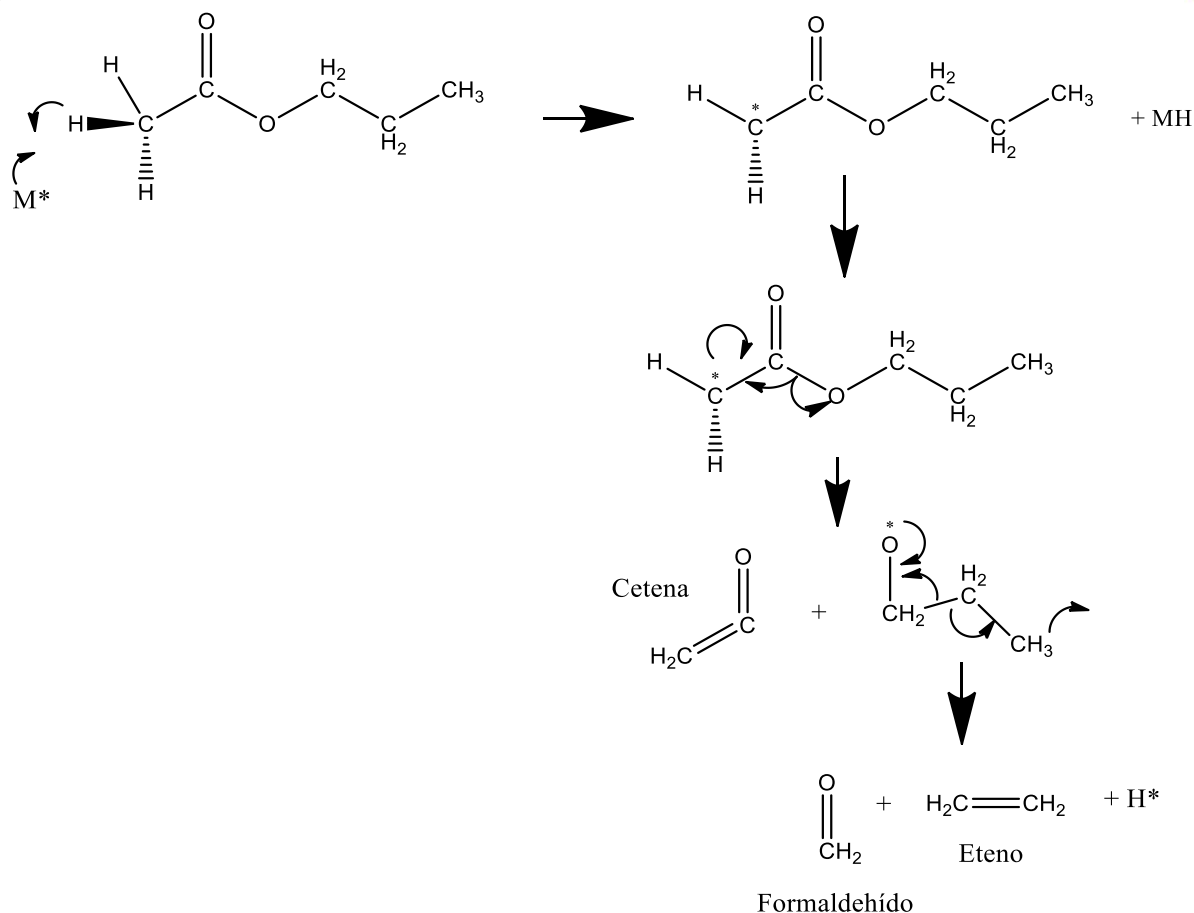


Figura 137: Mecanismo de formación de carbonilos por combustión de biodiésel.

d) Reactividad específica y potencial formador de ozono de carbonilos

Como se comentó en la sección 4.1.7. de metodología. Los resultados de emisiones de carbonilos pueden permitir calcular la reactividad específica (SR) y potencial formador de ozono (OFP) para estimar una toxicidad teórica ambiental producida por estos biocombustibles. Los resultados obtenidos para las emisiones de biodiésel de aceite de soya, aceites reciclados, grasa animal y palma se presentan a continuación.

Tabla 57: Valores de reactividad específica y potencial formador de ozono

	Biodiesel de grasa animal				Biodiesel de aceite de soya			
	B0	B5	B20	B80	B0	B5	B20	B80
SR	8,2	8,5	8,4	7,4	7,9	8,8	9,2	9,4
OFP (KgO3/kWh)	21,5	61,0	41,3	304,1	32,7	25,8	42,6	86,6
	Biodiesel de aceite de palma				Biodiesel de aceites reciclados			
	B0	B5	B20	B80	B0	B5	B20	
SR	7,8	7,8	8,1	8,5	8,2	8,5	7,9	
OFP (KgO3/kWh)	28,7	29,0	51,4	86,1	20,7	90,6	91,6	

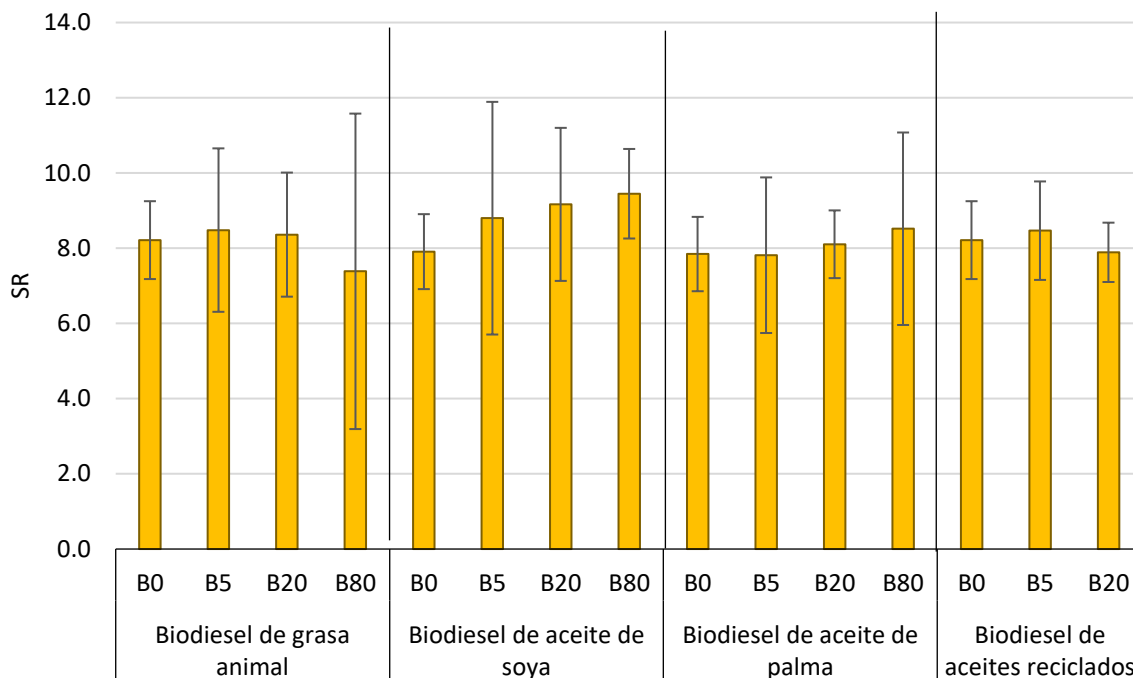


Figura 138: Reactividad específica de emisiones de carbonilos.

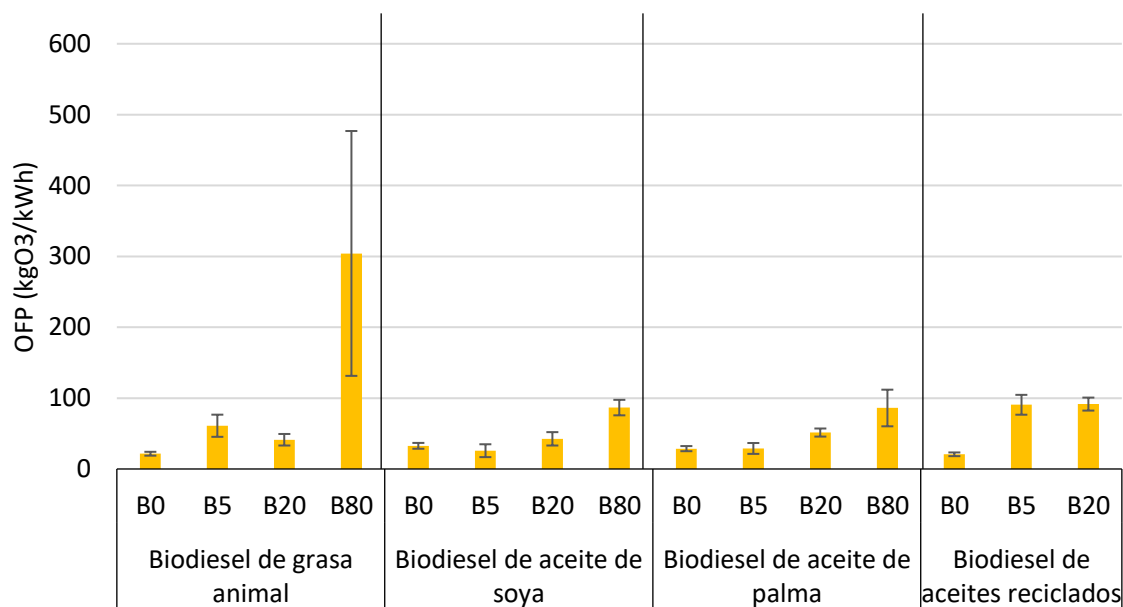


Figura 139: Reactividad específica de emisiones de carbonilos (OFP).

Observando la reactividad específica, se evidencia que el biodiésel presenta una reactividad que incrementa progresivamente con el uso de un mayor porcentaje en mezcla. Esto se debe a que el compuesto más emitido es Formaldehído cuyo valor de *MIR* es el más alto, 9.46. Este argumento también ha sido

esgrimido por otros autores [179] [180], quienes concluyen que la reactividad atmosférica depende fuertemente de los niveles de formaldehído, al ser uno de los carbonilos con mayor *MIR*. Por el contrario, si se analiza la reactividad expresada en términos de emisión equivalente de ozono, se puede observar cómo las tendencias son más similares a las emisiones específicas de carbonilos. De este modo, el biodiésel de grasa animal es el que genera más ozono, ya que se detectó un incremento significativo de Acetaldehído con los ensayos de B80.

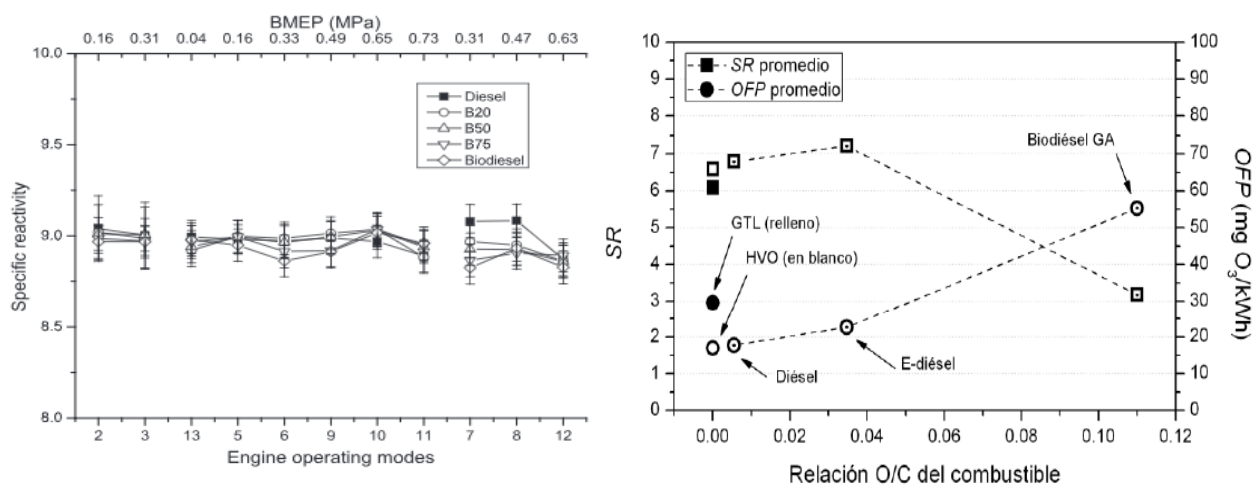


Figura 140: Valores experimentales de reactividad específica (SR) y Potencial formador de Ozono (OFP)

e) Emisiones de HAPs en fase gaseosa

Como se pudo apreciar en los resultados de HAPs, las emisiones volátiles están asociadas principalmente a aquellos hidrocarburos aromáticos más ligeros, lo cual es lógico considerando la mayor volatilidad de estos. Si se comparan las emisiones agrupadas de los HAPs volátiles se aprecia que su tendencia es muy similar a la obtenida con las emisiones de naftaleno (Figura 116), ya que el naftaleno es el compuesto más abundante obtenido en estas emisiones.

Para el caso del biodiésel de aceite de palma se observa una disminución de las emisiones de hidrocarburos aromáticos policíclicos livianos (LMW-HAPs) mientras que la formación de aromáticos de mayor peso molecular tiende a aumentar ligeramente, a medida que aumenta el porcentaje de biodiésel. Es posible que esta relación se pueda asociar a que el aumento del porcentaje del biocombustible aumente la viscosidad de la mezcla y disminuya la efectividad de combustión como sucede con la formación de CO₂ (página 151). Para el caso del biodiésel de grasas animales se ve una enorme disminución de los HAPs de menor peso molecular respecto a B0, lo cual es principalmente el aporte de Naftaleno. Para las emisiones de biodiésel de aceite de soya no existe una tendencia definida para los aromáticos de peso molecular intermedio (MMW-HAPs) y pesados (HMW-HAPs) Sin embargo las emisiones de los HAPs livianos muestran una tendencia a la

disminución con el uso de este biocombustible con B5 y B20. Las cuales suben un incremento con el uso de B80. Esta tendencia es causada por el gran aporte que producen el naftaleno a los LMW-HAPs.

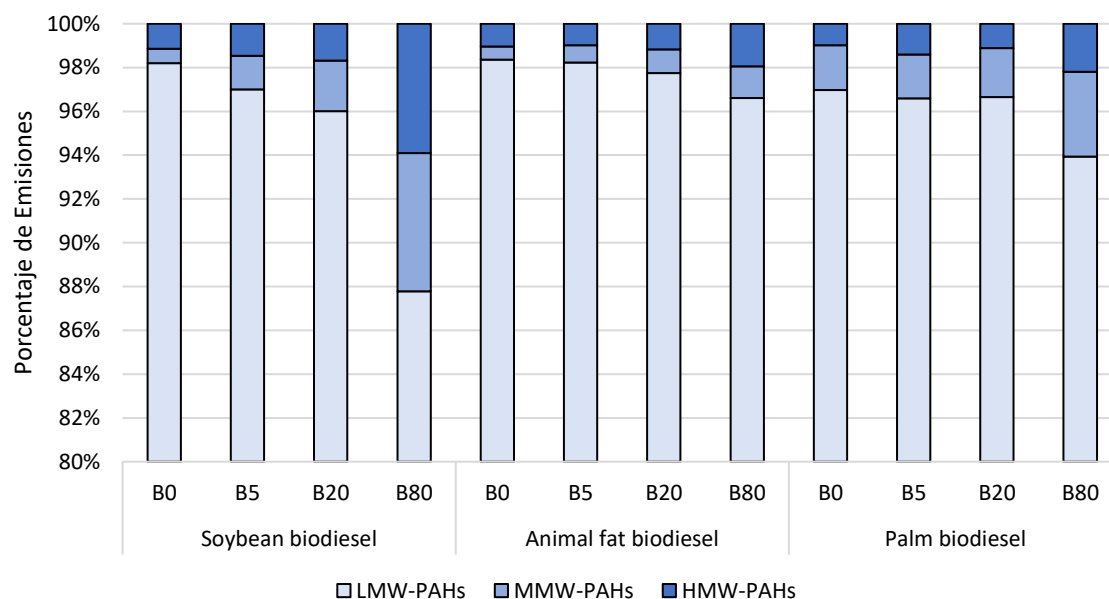


Figura 140: Emisiones por grupo de EPA-HAPs volátiles asociados a la fase gaseosa para los distintos biodiésels en estudio

Comparando los resultados obtenidos respecto a lo reportado en la literatura, la presencia mayoritaria de Naftaleno y otros aromáticos policíclicos livianos también han sido descritos por Lin et al, quienes describen disminuciones de LMW-HAPs con el uso de Biodiésel de aceites de cocina reciclados en un motor/generador de un cilindro de cuatro tiempos, refrigerado por agua, YANMAR (Modelo: TF110E & YSG-5SEN) [181]. De la misma manera, los resultados obtenidos por Zielinska et al indican que las emisiones de LMW-HAPs varían considerablemente dependiendo de las condiciones de operación, carga del motor, vehículo, muestreo, etc.

Las disminuciones de las emisiones de Naftaleno observadas con el mayor contenido de biodiésel en mezcla son principalmente consecuencia de la ausencia de HAP en estos biocombustibles, además de un mayor aporte del contenido de oxígeno [46]. Sin embargo, en un trabajo publicado por Yang *et al.* Señalan que las propiedades de densidad y viscosidad del combustible son elementos mucho más sensibles en las emisiones de HAPs, con factores adimensionales de 28.3 y 11.5 respectivamente. Con un mayor contenido de biodiésel en mezcla (palma, grasa animal y soya) se produce una disminución del contenido de aromáticos, pero un incremento en la densidad y viscosidad en la mezcla. Esta relación entre contenido de aromáticos y densidad/viscosidad podría explicar porque, para algunos compuestos como Naftaleno, existe una disminución mientras que para algunos de mayor peso como pireno existe un incremento.



Los mecanismos de formación del naftaleno han sido descritos previamente por Rhead y Pemberton [182]. Los experimentos realizados consisten en el seguimiento de los productos de combustión de naftaleno marcado con $[^{14}\text{C}]$. Los resultados entregados por estos estudios indican con gran certeza que el 24% del naftaleno recuperado en las emisiones proviene del combustible remanente (sin combustionar). El 76% del Naftaleno restante es resultado de los procesos de piro-síntesis de otros compuestos durante la combustión [182], a partir de reacciones de desalquilación de compuestos metilados por medio de la oxidación de las cadenas laterales y/o desmetilación por hidrogenólisis. De las emisiones volátiles de HAPs, naftaleno es considerado uno de los más relevantes, siendo el más liviano de los 16 considerados prioritarios por la EPA. Naftaleno, también es reconocido como uno de los COVs más abundantes en emisiones vehiculares diésel, contribuyendo hasta más de un 40% de las emisiones en fase gaseosa [183].

El comportamiento de los HAP de peso molecular medio (MMW-HAPs) y los HAP de alto peso molecular (HMW-PAH) es variable a medida que aumenta el porcentaje de biodiésel. En el caso del biodiésel de soja, los factores de emisión PHE y PYR crecen a medida que disminuye FLU y el resto se mantiene constante. El biodiésel de grasa animal aumenta el factor de emisión de FLU, PHE y ANT, pero disminuye I-PYR. En cuanto al biodiésel de aceite de palma ACE, FLU. Las emisiones de DBA y BGP aumentan. El mecanismo de formación de HAP es complejo, sin embargo, algunos modelos previos con combustión de n-heptano / 1-hepteno [184] han demostrado que la presencia del doble enlace conduce a una mayor producción de C_2H_2 , que es mayor en 1-llamas de hepteno y esto se puede correlacionar con los dobles límites presentes en los tres biodiésel probados.

f) Emisiones de HAPs en fase partícula

Como se puede apreciar en la sección de resultados para los diferentes biocombustibles estudiados se observó una disminución para algunos de los HAPs asociados a las partículas. Este comportamiento es esperable debido a que el biodiésel no posee moléculas aromáticas en su composición, lo cual disminuye la cantidad de compuestos aromáticos en la mezcla y por tanto en las emisiones [46].

Es notable que los factores de emisión del biodiésel de aceite de palma son los más bajos de los tres biodiésel probados (Figura 141). El biodiésel de aceite de palma es el biodiésel con la menor cantidad de impurezas y también con un menor contenido de ésteres metílicos insaturados. Como se comentó en los factores de emisión de HAPs volátiles, la menor cantidad de enlaces dobles en la mezcla de combustible reduce la formación de radicales alilos, precursor de la formación de HAP. (Han y Brezinsky, 2013). En general, estos tres HAP siguen una disminución asociada con el contenido de biocombustible respectivo de acuerdo a lo indicado por otros autores [94] [46] [185].

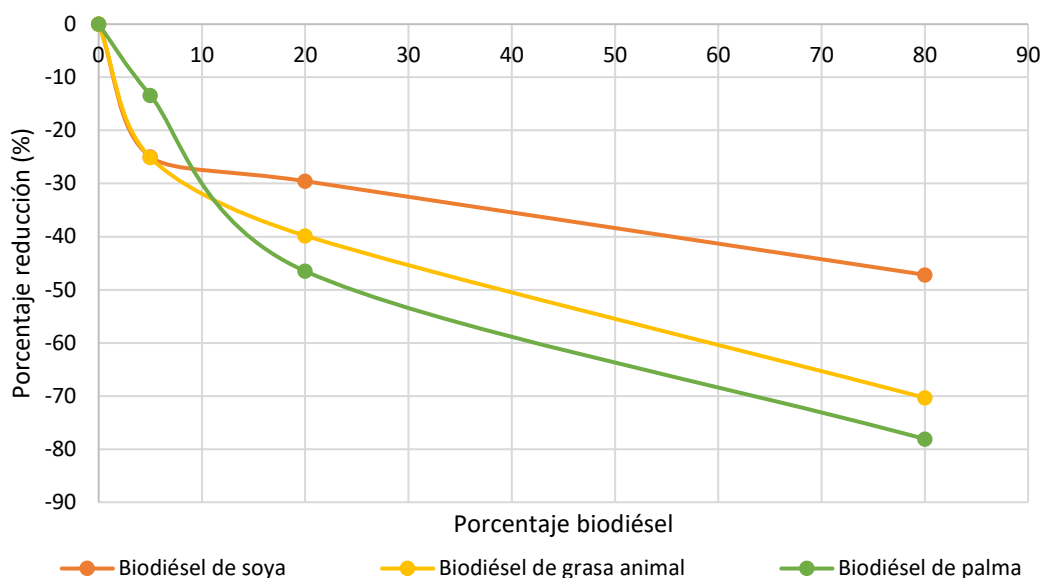


Figura 141: Porcentajes de disminución para HAPs en fase partícula.

Sobre los ensayos con grasa animal y biodiésel de aceite de soja los HAPs predominantes en la materia particulada fina ($PM_{2.5}$) son los de un peso molecular intermedio o superior, lo que es más esperado considerando que estos compuestos son menos volátiles y tienden a asociarse con el contenido de carbono orgánico de las partículas finas [186] [183] [54] [187]. PHE y PYR son los más abundantes en ambos ensayos, junto con DBA para el caso de las emisiones de biodiésel del aceite de soja.

Es posible apreciar en la figura 142 que para todos los biocombustibles analizados se observa una disminución de las emisiones de hidrocarburos aromáticos asociados a partículas finas. Para el caso del biodiésel de aceite de palma la principal disminución de HAPs se observa en el grupo de menor peso molecular, debido principalmente al NAF, el cual es el compuesto más abundante dentro de los 16 compuestos analizados y que disminuye en mayor porcentaje en mezcla. Los HAPs intermedios y pesados no presentan diferencias claras entre sí.

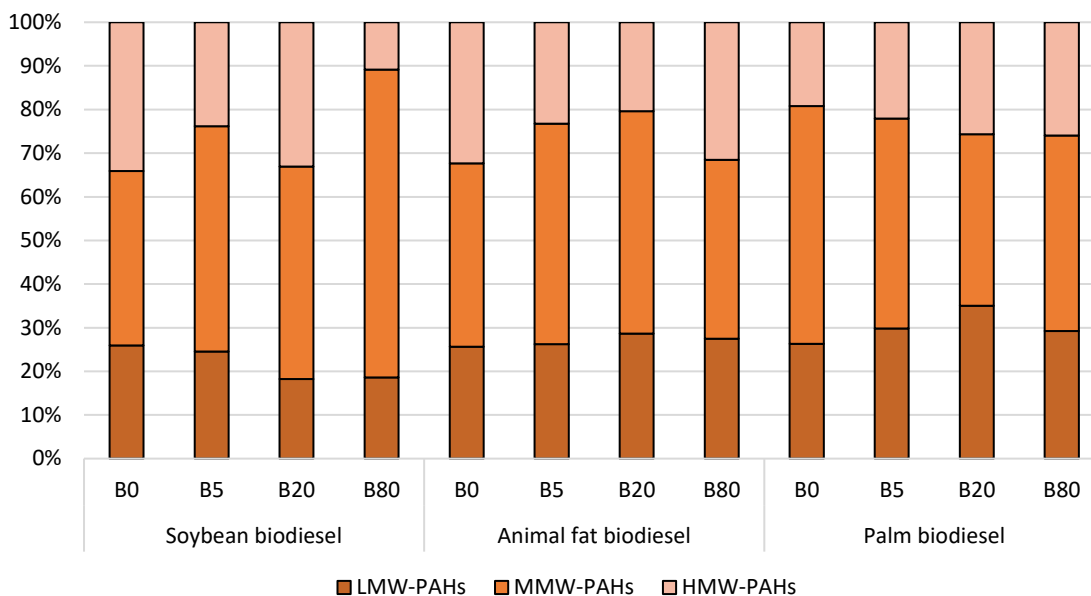


Figura 142: Emisiones por grupo de EPA-HAPs asociados al material particulado

Para las emisiones de biodiésel de grasa animal se observan tendencias similares al biodiésel de aceite de palma, en donde las emisiones de LMW-HAPs son las que presentan tendencias mucho más claras respecto a los MMW-HAPs y HMW-HAPs. Los resultados obtenidos con biodiésel de aceite de soya también indican disminuciones para los HMW. Sin embargo, estas tendencias están presentes para todos los tres grupos de hidrocarburos y hay una mayor predominancia de los compuestos aromáticos de mayor peso molecular, posiblemente favorecidos por la presencia del Pireno y Benzo antraceno. Según lo descrito en bibliografía, la mayoría de los autores reconocen que existe una disminución de las emisiones con el uso de biodiésel, pero que es variable dependiendo de las condiciones de operación (carga, ciclo de conducción, etc.). Lin et al. han probado que el biodiésel de aceite de palma, puro y en mezclas de 20% con diésel, en un motor de 2,84 L de aspiración natural, reduce las emisiones de HAPs en un 43% con la mezcla y un 90% con biodiésel puro. Todos los grupos de HAPs (Pesado, medio y ligero) se ha demostrado que contribuyen a estas reducciones [188]. Jen-Hsiung et. al han reportado disminuciones de los hidrocarburos aromáticos por la combustión de mezclas de 20% de biodiésel de aceite de soya, correspondientes a reducciones de un 14%, 29% y 20% respectivamente por cada grupo de peso molecular (respecto a B0) [189].

Los estudios de especiación química en partículas realizados por Phoungthong et al, quien también pudo evidenciar que pireno (PYR) fue el HAP de mayor abundancia. Sus análisis fueron realizados en biocombustible de aceite de palma en mezclas de un 30 y 40% con diésel fósil en un motor de uso agrícola [156]. De manera paralela, el trabajo de especiación de partículas y HAPs realizado por Magara et al demostró que PHE, PYR y FLT son las emisiones de HAPs en partículas predominantes para mezclas de biodiésel de aceite de soya y biodiesel de grasa animal (bovino) con diésel fósil de bajo azufre (ULSD, B0) [190]. Pireno (PYR), también fue

descrito como el HAP más abundante (27%), seguido por PHE, FLT, FLU y ACY, de acuerdo con la investigación de Zheng et al en vehículos diésel de trabajo pesado (HDDVs) mediante sistemas de medición portátiles (PEMS) [191].

El trabajo de Zheng et al. mencionado anteriormente posee un informe muy completo de los factores de emisión de HAPs en fase partícula, tanto de sus propios resultados en camiones, como de otros autores que realizaron investigaciones similares con dinamómetros de chasis utilizando ciclos de conducción urbano o ciclos de tránsito (figura 48). [191]

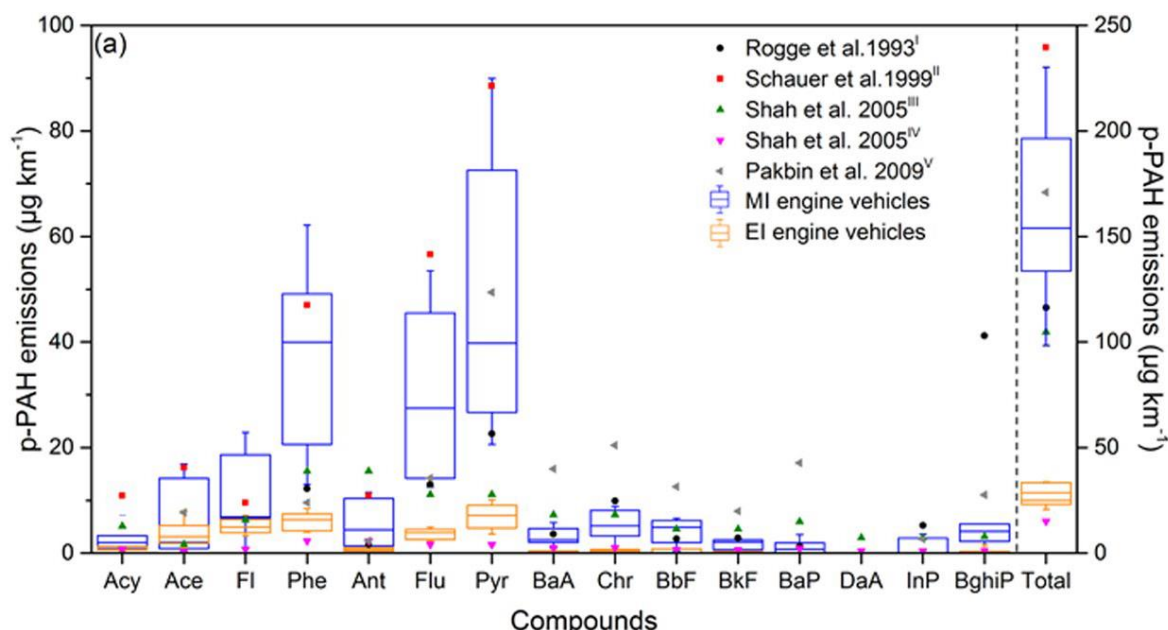


Figura 143: Comparación de las emisiones de HAPs en partículas diésel en HDDV para pruebas en dinamómetro de chasis [191]

Al comparar los resultados de nuestra investigación con la recopilación de datos de Zheng et al. se obtuvieron proporciones similares a los factores de emisión reportados. Sin embargo, nuestros factores de emisión resultaron ser mucho menores en comparación a los del estudio de Zhang, debido a que su trabajo fue realizado en vehículos pasados (camiones) y el nuestro en un vehículo de peso mediano (camioneta Mitsubishi Katana L-200). Por dar un ejemplo, los resultados de emisiones de PYR para los diferentes camiones diésel variaron en el rango de $83 \mu\text{g kg}^{-1}$ a $336 \mu\text{g kg}^{-1}$, mientras que nuestros resultados para este mismo HAP fue de $2.69 \mu\text{g kg}^{-1}$. A pesar de la diferencia en los órdenes de magnitud de los factores de HAPs, existe una alta correlación entre la predominancia de las especies encontradas; PYR, PHE y FLU. Todo lo mencionado anteriormente, sugiere que estos tres compuestos poliaromáticos (PYR, PHE y FLU) pueden ser utilizados como marcadores químicos de la emisión de diésel y, en base a lo observado en nuestros datos, de la efectividad de la implementación del biodiésel en el parque automotriz.

g) Comparación de las emisiones de HAPs en fase gaseosa y fase partícula.

En las siguientes gráficas se resume la distribución de los 16 HAPs estudiados, agrupados por número de anillos aromáticos, en la fase gaseosa (extraídos desde los filtros de espuma de poliuretano, PUF) y en la fase partícula (extraídos desde los filtros de cuarzo). Los resultados se presentan a continuación.

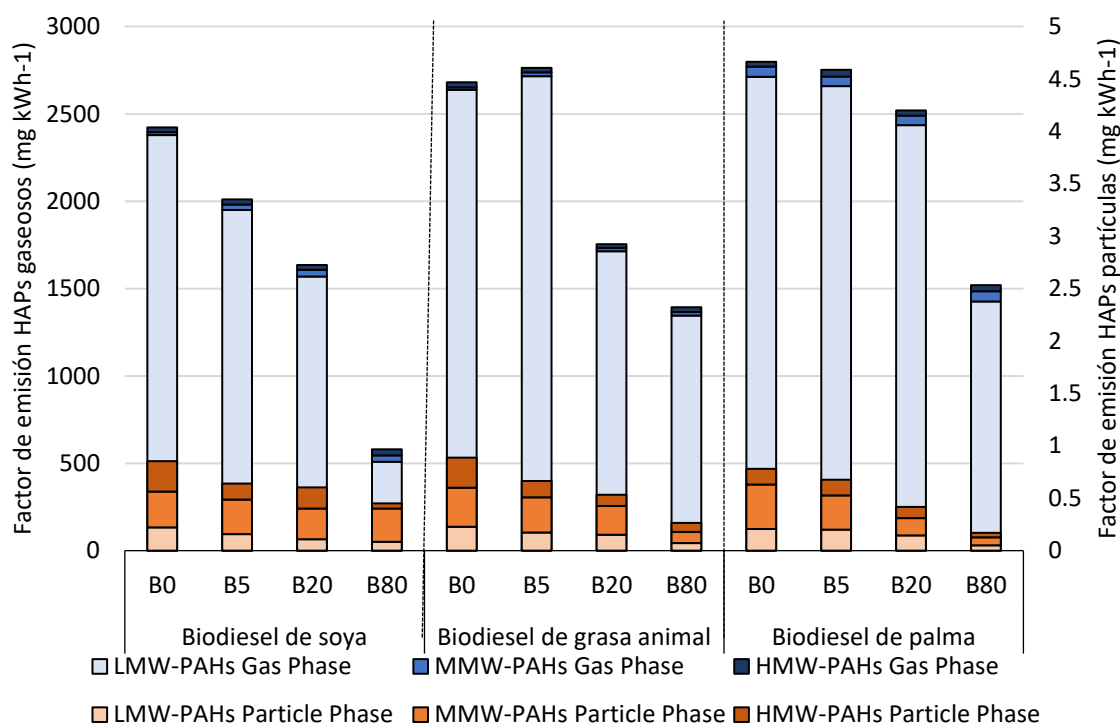


Figura 144: Distribución de HAPs en fase gaseosa y partículas para los distintos biodiésels y según su número de anillos aromáticos

Como se presenta en la figura 144, la distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se encuentra asociada principalmente a la fase volátil donde, como se vio en las secciones anteriores, la predominancia del naftaleno es la de principal contribución en las emisiones gaseosas. También es observable que los compuestos aromáticos de mayor peso molecular se encuentran distribuidos en mayor proporción en la fase partícula lo cual es esperable considerando que a mayor cantidad de anillos aromáticos la volatilidad de los HAPs disminuye. Biodiésel de aceite de soya es el que posee una menor disminución de los HAPs con un mayor porcentaje de biodiésel como fue explicado anteriormente, se asocia al mayor número de dobles enlaces del biodiésel de aceite de soya respecto al de aceite de palma y grasa animal.

La distribución de emisiones obtenida por estos análisis se correlaciona con los datos obtenidos Zielinska et al. en vehículos alimntados con diésel y gasolina, donde los HAPs semivolátiles y no-volátiles entre 4 a 6 anillos se encontraron de manera predominante en las partículas de 0.1 a 0.56 μm de diámetro, tamaños de



partícula iguales a los detectados en nuestras muestras. [192]. Esta predominancia de los compuestos de dos a tres anillos aromáticos también ha sido evidenciada en estudios realizados por Narsin et al en motores diésel en vehículos pesados, aunque en el caso de este estudio las emisiones de naftaleno tienden a reducirse en condiciones de motor en caliente. [193]

h) Proporciones de diagnóstico molecular de HAPs en emisiones de diésel y biodiésel

Las proporciones de diagnóstico molecular (*Molecular Diagnostic Ratios, MDR*), son pares definidos de HAPs individuales, que se han aplicado ampliamente como marcadores orgánicos de diversas fuentes de emisión antropogénicas [194] [195] [196] [197] [198] [199] [191]. Estos marcadores orgánicos pueden utilizarse para identificar las fuentes de aerosoles orgánicos. Varios MDR, se han utilizado para inferir la fuente de emisiones de HAPs provenientes de vehículos diésel, principalmente en fase partícula (Tabla 55). Los MDR más utilizados para diésel según la literatura son; FLT/(PYR+FLT), ANT/(PHE+ANT) y BaA/(BaA+CHR).

Tabla 58: Comparación de MDR según literatura.

Condiciones	Combustible	FLT / (PYR+FLT)	ANT/ (PHE +ANT)	BaANT/(CHR+ BaANT)
Cho et al. 2010	Motor EURO II diésel (FAW-WDEW 4CK, China)	Diésel	0,52	N,R
		Soya (B20)	0,67	N,R
		Soya (B100)	0,55	N,R
Gao et al. 2016	Generador diésel (KD186FA)	Diésel	0,48	0,13
		Gases	0,98	0,97
Zhen et al. 2017	14 HDDVs (promedio),	Diésel	0,4	0,1
Rogge et al. 1993	HDDV	Diésel	0,37	0,12
Shah et al. 2005	HDDV	Diésel	0,28	0,07
Riddle et al. 2007	HDDV	Diésel	0,31	0,05
Schauer et al. 1999	MDDV	Diésel	0,39	0,19
Laroo et al. 2014	HDDV, Motor Cummins	Diésel	0,64	0,15
Pabkin et al. 2009	HDDV, ciclo crucero y UDDS	Diésel	0,22	0,26

i) MDR para emisiones de HAPs en fase gaseosa

Tabla 59: Factores MDR para HAPs en fase gaseosa (B0-B80)

Factor	Biocombustible	Recuento	Promedio	Des. Estd	C.V (%)
FLT/(PYR+FLT)	Diésel	3	0,30	0,03	9%
	Biodiésel de aceite de palma. (B80)	2	0,61	0,01	3%
	Biodiésel de aceite de soya (B80)	3	0,4	0,2	44%
	Biodiésel de grasa animal. FLT/(PYR+FLT)	2	0,52	0,06	12%
ANT/(PHE+ANT)	Diésel	3	0,16	0,03	19%
	Biodiésel de aceite de palma.	2	0,18	0,01	7%
	Biodiésel de aceite de soya	3	0,16	0,04	27%
	Biodiésel de grasa animal.	2	0,19	0,01	5, %
BaA/(CHR+BaA)	Diésel	3	0,65	0,01	1%
	Biodiésel de aceite de palma.	2	0,56	0,03	5, %
	Biodiésel de aceite de soya	3	0,6	0,1	19%
	Biodiésel de aceite de grasa animal	1	0,24	-	-

Las estimaciones de MDR obtenidas a partir de los HAPs volátiles retenidos en los filtros de espuma de poliuretano, indicaron una diferencia estadísticamente significativa entre el factor FLT/(FLT+PYR) de diésel y biodiésel de palma (B80) (Anexo 21). La razón de esta diferencia puede radicar en que el biodiésel de palma es el de menor insaturación y con ello, mayor disminución en las emisiones de HAPs. La diferencia en el MDR significa que es posible discriminar el origen de estos dos combustibles en una muestra de carácter atmosférico. El MDR calculado para diésel (0.303) fue cercano a los reportados por literatura (Tabla 54) lo cual habla bien de los resultados obtenidos e indica que, a pesar de las diferencias de los factores de emisión entre diversos vehículos y condiciones de operación, es posible utilizar FLT y PYR como marcadores orgánicos para emisiones de HAPs en fase gaseosa provenientes de vehículos diésel. Según Katsoyiannis et al [200] y Yunker et al [201], valores de MDR superiores a 0.5 se asocian a fuentes de biomasa, lo cual es razonable considerando el origen vegetal del biodiésel de palma (MDR: 0.6). No se hallaron diferencias significativas para mezclas de B5 y B20 en ninguno de los biocombustibles.

Por otra parte, el factor BaA/(CHR+BaA) de biodiésel de grasa animal mostró una disminución significativa de la mezcla B80 respecto de B0. Esto puede sugerir, que es necesario evaluar más de un tipo de MDR para vincular el origen de las emisiones a un determinado biocombustible. El MDR de ANT/PHE+ANT)



I) MDR para emisiones de HAPs en fase partícula

Tabla 60: Factores MDR para HAPs en fase gaseosa (B0-B80)

		Recuento	Promedio	Des. Estd	C.V (%)
FLT/(PYR+FLT)	Diésel	3	0,25	0,05	21%
	Biodiésel de grasa animal.	2	0,2	0,2	79%
	Biodiésel de aceite de soya	3	0,6	0,2	29%
	Biodiésel de aceite de palma.	2	0,3	0,2	57%
ANT/(PHE+ANT)	Diésel	3	0,15	0,01	8,%
	Biodiésel de grasa animal.	2	0,11	0,04	33,%
	Biodiésel de aceite de soya	3	0,2	0,02	13%
	Biodiésel de aceite de palma.	2	0,4	0,1	24,%
BaA/(CHR+BaA)	Diésel	3	0,7	0,2	33%
	Biodiésel de grasa animal	1	0,56		
	Biodiésel de aceite de soya	3	0,4	0,2	54%
	Biodiésel de aceite de palma	2	0,5	0,1	26%

Nuestros resultados de emisiones de HAPs para diésel y los diferentes biodiésels evaluados indican que las variaciones en los MDR para los HAPs en fase partícula presentan diferencias estadísticamente significativas para biodiésel de aceite de soya (FLT/(PYR+FLT) y biodiésel de aceite de palma (BaA/(CHR+BaA)) , por lo que tentativamente, sería posible discriminar el origen de las emisiones dependiendo del criterio utilizado.

Para FLT/(PYR + FLT), la proporción general obtenida en esta investigación osciló entre 0.2 y 0.6 para los diferentes biocombustibles (Tabla 54), encontrándose dentro del rango de los MDR determinadas en estudios previos. Las diferencias son atribuibles principalmente a las distintas condiciones experimentales. A pesar de ello, los resultados de la relación FLT/(PYR+FLT) se consideran aceptables, ya que basados en el criterio de Katsoyiannis et al, valores menores a 0.4 son asociados a fuentes emisoras de petróleo (combustible), aunque para diésel el valor debería estar entre 0.4-0.5 [200]. Sin embargo, algunos autores han encontrado valores de proporción menores (0.28) [191]. El factor MDR para ANT/ (PHE + ANT) en comparación a los reportados por literatura es cercano, dentro de un rango de 0.1 a 0.2, con excepción de biodiésel de aceite de palma (0.4). Según Katsoyiannis, valores menores o cercanos a 0.1 son aceptables para emisiones por quema de combustibles (<0.1 para petróleo, >0.1 para combustión). [202]. Para BaA / (CHR + BaA) no se hallaron diferencias entre los biocombustibles. Sin embargo, sus valores están cerca de los límites para inferir que las emisiones provienen de fuentes de combustión, según Katsoyiannis et al [200]. Los valores obtenidos para estas dos últimas son cercanas a las establecidas por la literatura expuesta en la tabla 54.

A pesar de encontrar diferencias entre los MDR utilizados, la variabilidad en los perfiles de medición (%CV de hasta un 70%), la diferente distribución de los HAPs en partículas y las reacciones atmosféricas entre ciertas especies de HAPs con agentes oxidantes (ozono u óxidos de nitrógeno) también pueden introducir sesgos en



las proporciones estimadas [191]. Por lo tanto, la eficacia y la precisión de los MDR para las fuentes de combustión de diésel y biodiésel pueden ser sustancialmente inciertas. Los marcadores orgánicos para las emisiones relacionadas con el tráfico vehicular deben usarse con gran precaución, ya que estudios anteriores han establecido incertidumbres similares [191].

j) **Equivalencia Carcinogénica y Factor de toxicidad equivalente**

Como se mencionó en el capítulo 2, la toxicidad de los PAH se mide a través del factor equivalente de toxicidad (*TEF*). Considerando la emisión específica de cada compuesto en fase gaseosa o muestra de partículas, se puede obtener un potencial cancerígeno (KE_{sum}) adimensional, o bien en términos de emisión específica de benzo[a]pireno equivalente (BaP_{eq}). En la gráfica 86 - 88 se muestran los resultados correspondientes a este último parámetro.

Tabla 61: Parámetros de toxicidad para HAPs volátiles

	Biodiésel de grasa animal				Biodiésel de aceite de soja				Biodiésel de aceite de palma			
	B0	B5	B20	B80	B0	B5	B20	B80	B0	B5	B20	B80
KE sum	0,005	0,042	0,084	0,049	0,005	0,006	0,019	0,018	0,007	0,015	0,028	0,008
BaP eq (ng/kWh)	0,011	0,008	0,005	0,006	0,018	0,010	0,015	0,013	0,009	0,010	0,008	0,009

Tabla 62: Parámetros de toxicidad para HAPs en partículas

	Biodiésel de grasa animal				Biodiésel de aceite de soja				Biodiésel de aceite de palma			
	B0	B5	B20	B80	B0	B5	B20	B80	B0	B5	B20	B80
KE sum	0,087	0,133	0,040	0,108	0,100	0,057	0,099	0,074	0,007	0,015	0,018	0,008
BaP eq (ng/kWh)	0,041	0,026	0,008	0,014	0,078	0,086	0,052	0,010	0,022	0,011	0,014	0,007

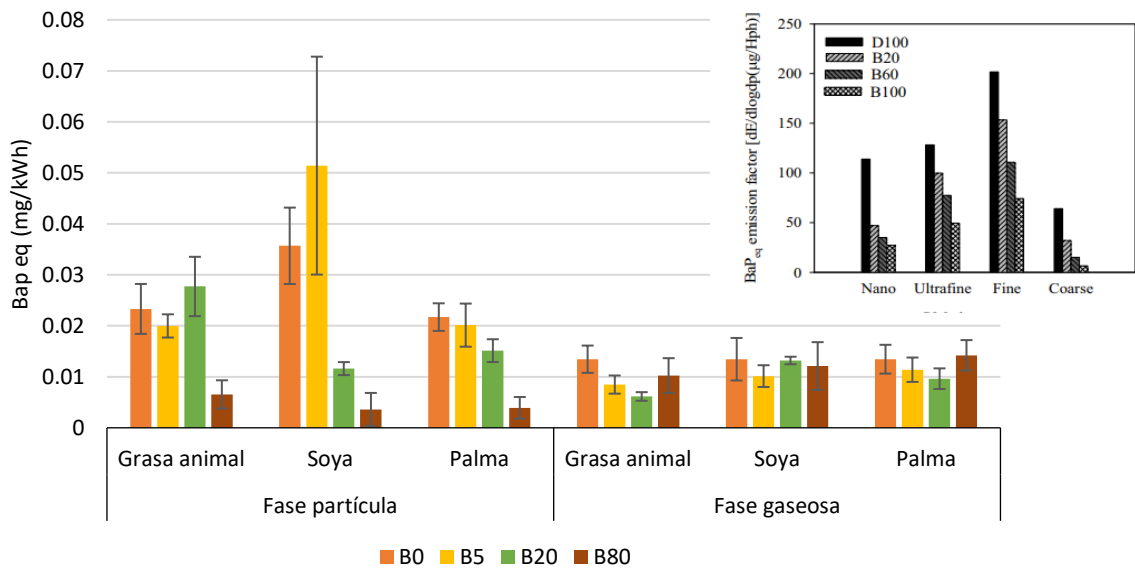


Figura 145: Distribución de la toxicidad de BaP equivalente de las emisiones de HAPs en gases y partículas [203]



Los resultados de estimación de toxicidad, por medio de la estimación de BaP_{eq} , en las muestras de HAPs en filtros y partículas indican que; en primer lugar, el mayor potencial toxicológico estimado se encuentra asociado al material particulado y en segundo, que el uso de biodiésel en cada mezcla produce una disminución significativa del potencial de toxicidad de las emisiones, siendo la tendencia más evidente, la asociada a las partículas de emisiones de biodiésel de aceite de palma. La mezcla de B5 de biodiésel de aceite de soya presenta un incremento en la mutagenicidad, debido a un incremento puntual de DBA durante estos ensayos, pero que no son asociadas al porcentaje del biodiésel, sino más bien, a condiciones particulares de ese experimento,

El mayor valor de toxicidad equivalente de las partículas se atribuye al mayor contenido de HAPs de peso molecular intermedio (MMW-HAPs) y pesados (HMW-HAPs), son los compuestos con mayor valor de TEF, principalmente BaP, IND, DBA, cuyos valores oscilan entre 0.01 a 1. Compuestos como NAP a pesar de encontrarse en gran cantidad en fase gaseosa su contribución al potencial tóxico y carcinogénico de las emisiones es mínimo (TEF = 0,001). De la misma forma, la disminución de la toxicidad con el uso de biodiésel se atribuye principalmente a la disminución de los MMW-HAPs y HMW-HAPs.

En el trabajo realizado por Karavalakis et al. [204], se examinaron los efectos de cinco mezclas (B10) preparadas con cinco biodiésels de diferentes fuentes en las emisiones de PAH, nitro-PAH y oxi-PAH y en comparación al de diésel tradicional. Los hallazgos de esta investigación revelan que la aplicación de mezclas de biodiésel de baja concentración (10% v / v) puede afectar significativamente las características toxicológicas de las partículas diésel. En otro estudio realizado por Tsai et al. [205] también tuvieron menores emisiones totales de HAP y menor toxicidad equivalente total (Total-BaP (eq)) en comparación con Diésel, utilizando mezclas de un 10%, 20% y 30% de biodiésel de aceites reciclados.

k) Propuesta de mecanismo para formación de HAPs a partir de mezclas de biodiésel

Como fue mencionado anteriormente, los mecanismos de formación de HAPs en procesos de combustión obedecen principalmente a reacciones radicalaria mediante abstracciones de hidrógenos a partir de las moléculas oxidantes presentes a altas temperaturas y procesos de escisiones β , reacción típica de los procesos de cracking térmico de hidrocarburos. Para poder plantear un mecanismo que explique estos fenómenos de formación, en la presente tesis de utilizaron como base los trabajos de Han et al y Wang et al. [184] [206] Mediante estos mecanismos es posible explicar la formación de los HAPs para metil ésteres, así como la mayor formación de HAPs para metil esteres de mayor saturación.

La primera etapa del mecanismo propuesto consiste en una oxidación del metil ester en donde producto de la combustión en presencia de oxígeno sufre una sustracción de un hidrógeno para dar origen a un radical inicial o "paterno". Este radical puede sufrir isomerizaciones en donde los sitios radicalarios son más probables



de ubicarse cerca del grupo funcional metil ester o una β -escisión. Posteriormente, ocurrirán escisiones múltiples hasta dar primariamente CH_3 , etileno, propeno y compuestos oxigenados como los carbonilos.

La segunda etapa del proceso de combustión trata de la formación de moléculas aromáticas a partir de caminos de alta y baja temperatura. La mayoría de los radicales propargilo (C_3H_5), proviene de radicales alilos (C_3H_5) los cuales a su vez provienen de la fragmentación del combustible el cual puede variar de acuerdo con la presencia de insaturaciones (dobles enlaces). A temperaturas elevadas de llama ($>1200\text{ K}$), los hidrocarburos insaturados se descomponen directamente en C_3H_5 y C_4H_9 . En contraste, la descomposición de moléculas insaturadas a alta temperatura involucra principalmente fisión C-C, formando varios radicales través de β escisión y reacciones de abstracción de hidrógeno. Del mismo modo, el butilo (C_4H_9) formado a partir de los hidrocarburos insaturados se descompone en C_2H_4 . De hecho, esta es la principal fuente de etileno. En consecuencia, la concentración de etileno es más alta en la llama de biodiésels con mayor saturación respecto de aquellos con alto contenido de metil ésteres saturados como el biodiésel de aceite de palma.

las rutas de oxidación a bajas temperaturas ($<1200\text{ K}$) para biodiésels saturados e insaturados también son significativamente diferentes. La descomposición de n-hepteno (nC_7) es iniciada por abstracción de hidrógeno formando radicales n-alquilo, que luego se rompen en varios alquenos (C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10}) y alquilos más pequeños (CH_3 a C_5H_{11}) a través de β escisión, los cuales forman posteriormente C_2H_4 , que conducen a la

producción de benceno a través de vinilo (C_2H_3), similar a la trayectoria de reacción a alta temperatura discutida anteriormente. Los diversos alcanos producidos por metil ésteres insaturados (excepto C_2H_4), son la principal fuente de alilo y butadieno, que posteriormente forman benceno. Sin embargo, la formación de alilos compete con la formación de butadieno en llamas de combustibles saturados, a diferencia de aquellas insaturadas), en las cuales la formación de butadieno es favorecida. En consecuencia, la cantidad de butadieno formado en llamas de combustibles saturados es significativamente menor que en aquellos combustibles ricos en dobles enlaces (Figura 49 y 50).

Finalmente, se debe mencionar que se sabe que C_2H_2 es un precursor importante para HAPs. La presencia del doble enlace conduce a una mayor producción de C_2H_2 en llamas de 1-hepteno que en n-heptano. En el contexto de la Figura 49, C_2H_2 se forma principalmente a partir de vinilo y produce benceno a través de su reacción con radicales C_4H_5 , que se forman a partir de butadieno. Acetileno posteriormente juega un papel importante en la formación de mayores especies de PAH a través del mecanismo de suma la abstracción de hidrógeno y adición C_2H_2 (HACA).

Figura 146: Propuesta de mecanismo de formación de HAPs a partir de metil oleato (C 18:1)

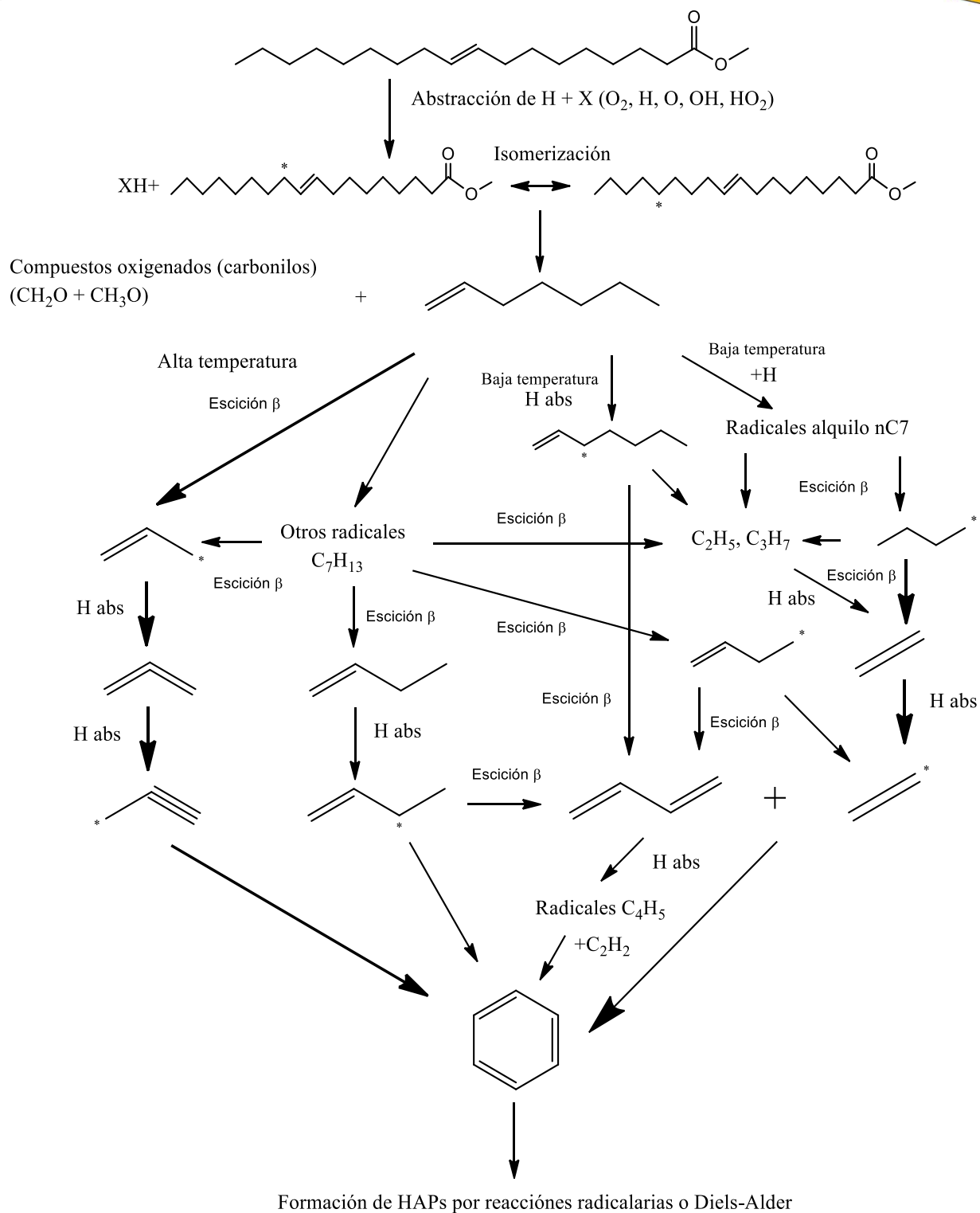
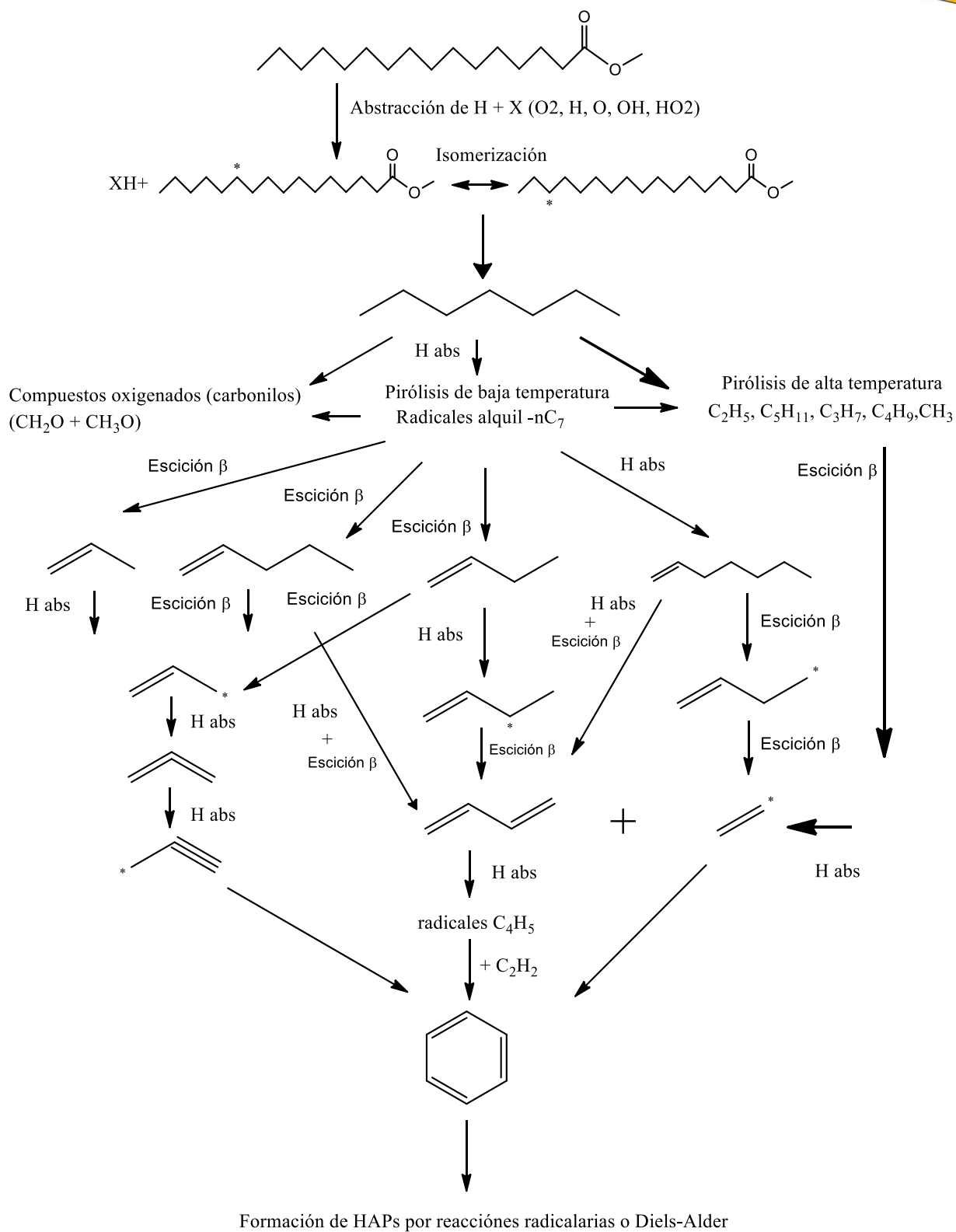


Figura 147: Propuesta de mecanismo de formación de HAPs a partir de metil palmitato (C 18:0)



La absorción estomática es más eficiente debido a que muchos de los compuestos no se transfieren fácilmente de la raíz a los brotes debido a sus altos valores log Kow [207]. Debido a esto, la absorción estomática ha sido



evaluada en varios estudios para la eliminación de ozono y otros contaminantes como el benceno, el tolueno xileno y el etilbenceno [208] [209] [210]. Un estudio anterior ha utilizado Tradescantia (Trad-SH) para evaluar *in situ* y en una cámara de exposición los efectos tóxicos de las emisiones de diésel, pero provenientes de un horno de combustión [211], aunque Tradescantia bioensayos se han utilizado comúnmente para evaluar el aire urbano contaminación, que indirectamente se ha asociado a las emisiones de tráfico [212] [213] [214] [215]. Este estudio confirma, debido a la respuesta del biomonitor, la toxicidad no solo del diésel, sino también de las emisiones de biodiésel, relacionadas principalmente con sus partículas, carbonilos y contenido de PAH. Tanto el análisis químico como el toxicológico sugieren la dependencia de la materia prima / fuente / origen del biodiésel y los parámetros de calidad del combustible en la formación de una gama de contaminantes orgánicos, algunos de ellos de peligrosidad / nocividad / peligro reconocidos.

Los compuestos aromáticos (incluyendo los compuestos aromáticos policíclicos) con estructuras relativamente planas y altamente conjugadas, requieren una activación metabólica previa para que puedan ejercer su actividad mutagénica/carcinogénica [216]. El mecanismo de activación más aceptado para la activación de los HAPs involucra la formación de diol-epóxidos. Esta vía de activación requiere tres pasos; una epoxidación inicial por el citocromo P450 monooxigenasas, seguida por una hidrólisis enzimática mediada por la epóxido hidrolasa (EH) a un transdiol, y una segunda epoxidación al doble enlace adyacente [217]. Este proceso metabólico permite al diol-epóxido interactuar con los nucleófilos celulares, dando lugar a la alquilación del ADN.

Los compuestos oxigenados (carbonilos) también poseen un efecto mutagénico importante. La interacción predominante de compuestos carbonilos α , β insaturados con los componentes del ADN es la formación de aductos 1,N2-desoxiguanosina. Esta reacción ocurre a través de una adición de Michael al nitrógeno exocíclico de la desoxiguanosina, seguida por el cierre de anillos y formación del aducto 8-hidroxipropano. Reacciones posteriores también son posibles, incluyendo la formación de entrecruzamientos con ácidos nucleicos y proteínas [218].

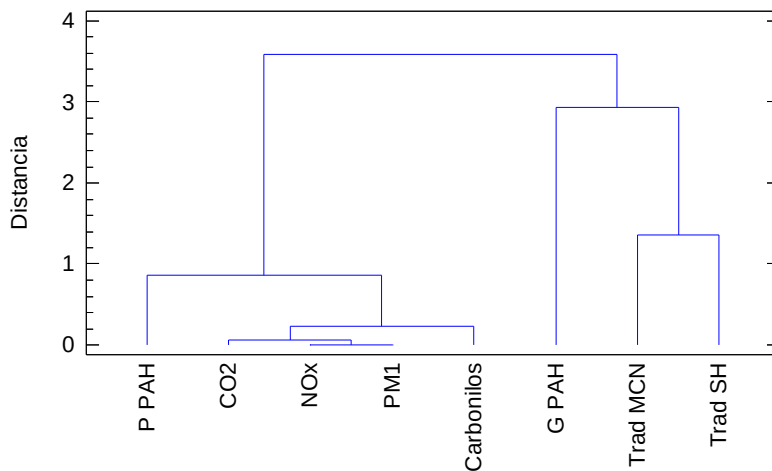
5.3. Biomonitorreo



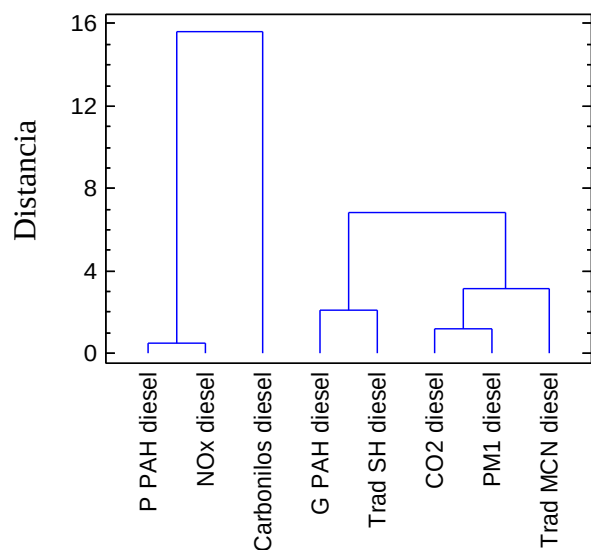
a) **Análisis de Clusters de ensayos de Trad-SH / Trad-MCN**

A continuación, se presentan los análisis de conglomerados (Clusters) realizados por Statgraphics Centurion XV. La finalidad de estos estudios es tratar de vincular las emisiones de compuestos mutagénicos (carbonilos y HAPs) con los cambios en los ensayos de pelos estaminales y de micronúcleos.

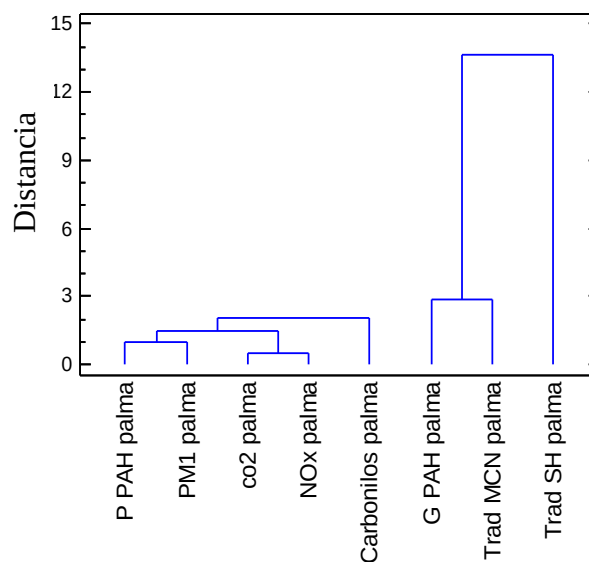
A) Todos los combustibles



B) Diésel



C) Biodiésel de aceite de palma



D) Biodiésel de aceite de soja

E) Biodiésel de grasa animal

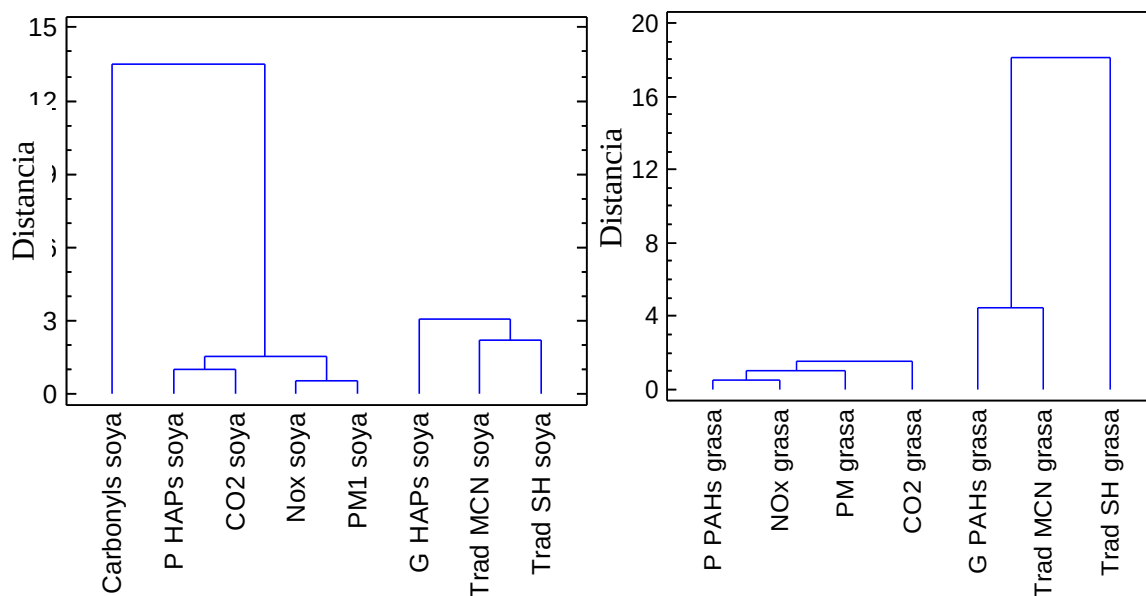


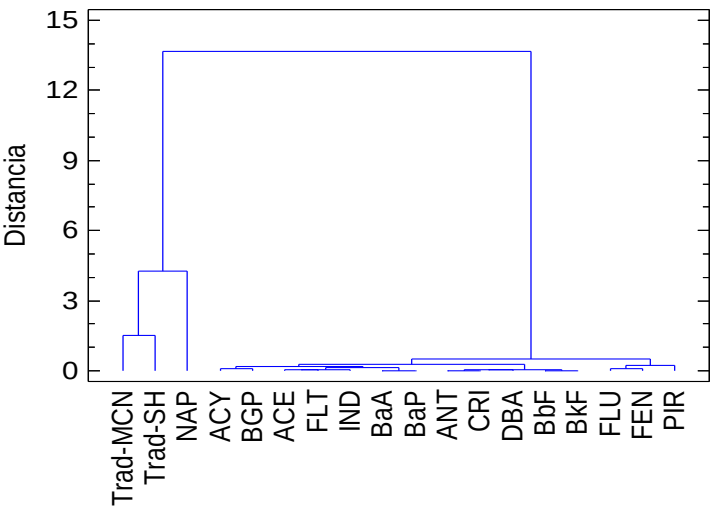
Figura 148: Análisis de conglomerados de datos químicos y toxicológicos. Cada grupo de correlación se sometió a un análisis de componentes principales (N° clusters = 2). El análisis de conglomerados se realizó utilizando el algoritmo de Ward y distancia euclídea. A) Análisis de conglomerados para todos los combustibles probados. B) Análisis de conglomerados para diésel de petróleo. C) Análisis de conglomerados para biodiésel de aceite de palma. D) Análisis de conglomerados para biodiésel de aceite de soya. E) Análisis de conglomerados para biodiésel de grasa animal.

Se realizaron análisis de clúster de datos químicos y toxicológicos para cada biodiésel a fin de correlacionar la respuesta del biomonitor con las emisiones contaminantes expuestas. Las emisiones de diésel mostraron que los datos de Trad-SH y Trad-MCN están correlacionados con emisiones de HAPs gaseosos, CO_2 , NO_x , y PM, lo que significa que la respuesta tóxica en el biomonitor puede ser causada por estos contaminantes. El grupo de biodiésel de aceite de palma asocia las mutaciones de ambos bioensayos solo a las emisiones de HAPs gaseosos. En cuanto a los datos de mutación de biodiésel de grasa de soya y animal también se encuentran asociados con HAPs en fase gaseosa. Estas asociaciones estadísticas señalan que los HAP volátiles son la principal causa de mutaciones en los biomonitores de Tradescantia. Los HAP de fase de partícula no están vinculados con los datos de toxicidad ya que la literatura indica que la deposición de aerosoles generalmente no se considera un factor ambiental relevante con interacción directa con las plantas, pero es ubicua y acumulativa. [219] [220]

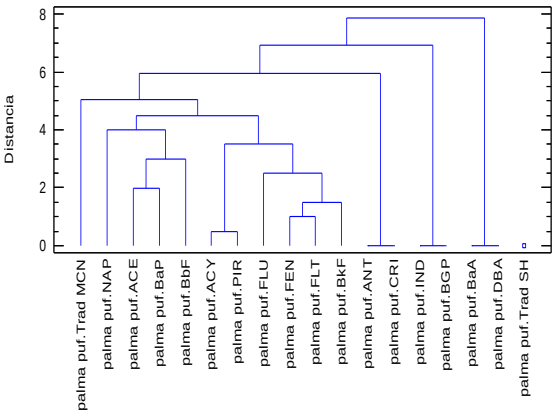
Posteriormente se procedió a realizar un análisis de clúster adicional para asociar los datos de especiación de HAPs gaseosos con los datos de mutagenicidad. Los gráficos obtenidos se presentan a continuación.



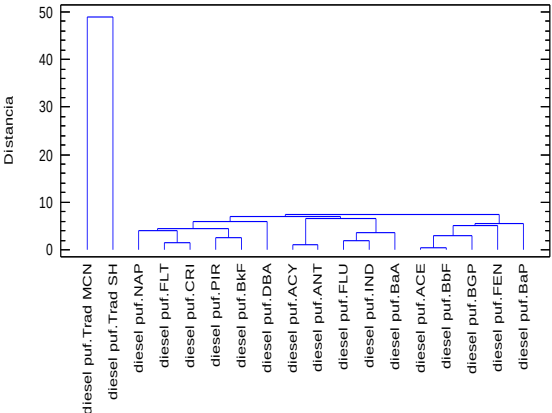
A) Todos los biocombustibles



B) Diésel



C) Biodiésel de aceite de palma



D) Biodiésel de aceite de soya

E) Biodiésel de grasa animal



Capítulo 5. Discusiones.



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA

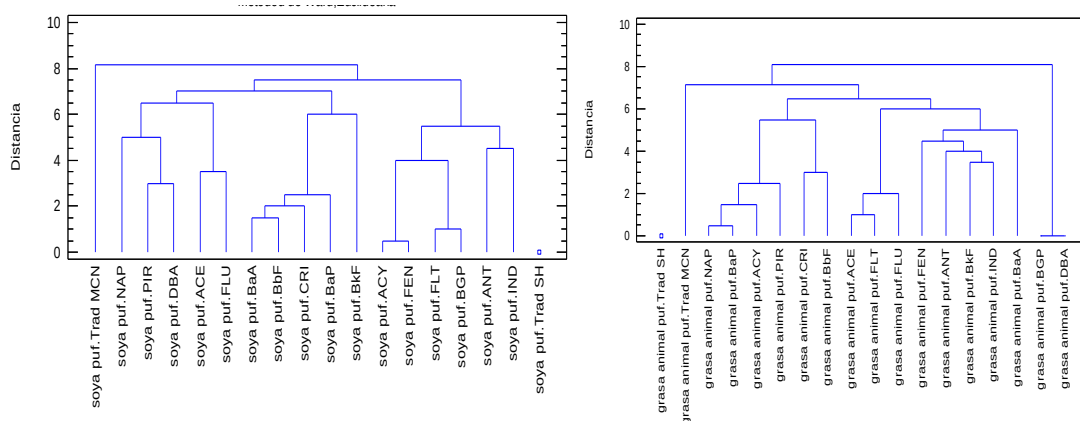


Figura 149: Análisis de conglomerados de datos de especiación de HAPs y datos toxicológicos. Cada grupo de correlación se sometió a un análisis de componentes principales (N° Clusters = 2). El análisis de conglomerados se realizó utilizando el algoritmo de Ward y distancia euclídea.

Los resultados de estos últimos dendrogramas indican que para todos los combustibles comparados (Figura 55 A) existe una correlación entre la mutagenicidad (Trad-SH y Trad MCN). Sin embargo, para el diésel de petróleo el dendrograma no pudo hacer una correlación específica para algún HAP en particular. Todos los demás biocombustibles lograron una correlación entre HAPs en fase volátil detectados contribuyen de distinta manera a la mutagenicidad de los estudios de Tradescantia (micronúcleos) ya que se observan formaciones de conglomerados más cercanos entre los 16 HAPs estudiados. Para el caso del biodiésel de palma, por ejemplo, NAP y ACE forman un conglomerado más cercano lo que puede sugerir que estos HAPs están contribuyendo de manera particular al incremento de mutagenicidad observada. El análisis de comparación general (Figura 55 A) también desprende un conglomerado particular para NAP lo que sugiere al igual que genera una contribución específica, la cual podría ser explicada por su mayor abundancia en las emisiones de HAPs gaseosos.



6. Conclusiones

En la tesis doctoral se realizó el análisis de las emisiones normadas y no-normadas emitidas por un vehículo representativo del nuevo parque vehicular EURO V nacional, alimentado con combustibles alternativos al diésel comercial y de diferentes orígenes; biodiésel de aceite de soya, aceites reciclados, biodiésel de grasa animal y biodiésel de aceite de palma. Todo esto fue realizado en condiciones controladas y reproducibles, mediante instrumentos de medición en tiempo real, análisis en laboratorio y haciendo un uso novedoso del biomonitor *Tradescantia* y el dispositivo *BioToxMonitor*. Los resultados obtenidos entregan una aproximación del impacto toxicológico y ambiental que la introducción de estos nuevos biocombustibles puede traer a la condición atmosférica urbana del país. A continuación, se presentan las conclusiones derivadas de los resultados y discusiones del presente estudio.

Respecto del consumo de combustible y de las emisiones de gases y partículas:

De los biocombustibles en estudio, el uso de biodiésel de aceite de palma al 80% aumentó, de manera estadísticamente significativa, el consumo de combustible en relación con el diésel de petróleo tradicional, usando un 80% en mezcla. Mientras que los biodiésels de grasa animal y aceite de soya no mostraron diferencias significativas con el diésel de origen fósil en ninguna de sus proporciones. Este fenómeno depende en gran medida de la calidad del biodiésel en estudio, principalmente el potencial calorífico del combustible, del cual dependen la capacidad energética liberada durante el proceso de combustión, y por ende su energía motriz. Cabe destacar que el biodiésel de aceite de palma posee, en su mayoría, metil ésteres saturados (derivados del aceite palmítico), aportando menos energía que los metil ésteres insaturados encontrados en los biodiésels de grasa animal y aceite de soya (derivados del aceite linoleico).

Las emisiones de CO₂ no presentaron diferencias significativas con el mayor uso de porcentaje de biocombustibles de cada origen. Posiblemente debido a que la relación estequiométrica aire/combustible del biocombustible (aporte de oxígeno) no es lo suficientemente significativa como para producir diferencias en el proceso de combustión.

Una de las conclusiones más importantes de la presente tesis doctoral son los resultados obtenidos de las emisiones de NO_x. Tradicionalmente se afirma que el uso de Biodiésel, independiente del origen, produce un aumento neto de las emisiones de NO_x, uno de los principales compuestos de la formación de smog fotoquímico. Sin embargo, los resultados obtenidos en la presente investigación demuestran que, si bien el uso de un mayor porcentaje en mezcla de biodiésel produce incrementos de este contaminante, al evaluar las emisiones por etapas NEDC, solo la fase extraurbana del ciclo de conducción es la que produce



mayores incrementos, mientras que los ciclos urbanos en caliente (posteriores a la partida) no demuestran diferencias significativas entre diésel y el uso de un 80% de biodiésel de cualquier origen en la producción de NOx.

Los resultados de emisiones de hidrocarburos Totales (THC) indican una disminución significativa de estos compuestos con el uso de biocombustibles, lo cual ha sido reportado previamente por otros autores y se atribuye a las propiedades químicas y físicas del combustible; como el contenido de oxígeno, un mayor número de cetano y/o un avance en los tiempos de combustión producto de los cambios de viscosidad. En el caso de los orígenes de nuestros combustibles, el que presentó una mayor disminución porcentual de HTC fue el biodiésel de aceite de palma el cual posee a su vez la mejor calidad en términos de contenido de ésteres e impurezas (elementos no identificados como metil ésteres, posiblemente aceites residuales).

Los resultados de material particulado de todos los experimentos indican que las partículas generadas por el proceso de combustión en vehículos EURO V corresponden a partículas nanométricas menores a $1\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro (PM_{10}). Esta característica de tamaño de partícula hizo que fuera difícil cuantificar a través de medios gravimétricos, siendo la única herramienta el espectrómetro óptico, el cual solo pudo cuantificar partículas por sobre los $0.225\text{ }\mu\text{m}$ (límite inferior de medición del equipo). Con el uso de biodiésel, independiente de los orígenes utilizados, se obtuvieron reducciones significativas de las emisiones de partículas de hasta un 80%, de manera proporcional al porcentaje en mezcla. Estos resultados de disminución son positivos en términos de salud pública, ya que el material particulado ultrafino es un transportador de compuestos mutagénicos/carcinogénicos (tales como HAPs) al sistema respiratorio, llegando incluso a los alveolos. Las disminuciones observadas se atribuyen al mayor contenido de oxígeno en los ésteres del biodiésel, menor contenido de azufre y compuestos aromáticos en el bicomcombustible (benceno), los cuales son precursores de la formación de partículas en las emisiones diésel.

Análogamente a las reducciones de material particulado, el uso de biodiésel de grasa animal, soya y palma producen una disminución proporcional al porcentaje de mezcla, en el contenido de black carbon de las emisiones de escape, estas reducciones son estadísticamente significativas, siendo el biodiésel de grasa animal el que produjo una disminución del 90%, seguido por el biodiésel de aceite de palma (80%) y aceite de soya (80%), las cuales se atribuyen a los mismos efectos producidos en la formación de partículas comentados anteriormente.



Respecto a los compuestos carbonílicos:

El contenido de oxígeno presente en los metil ésteres de los biodiésels evaluados juegan un papel importante en las emisiones de carbonilos. De los biocombustibles evaluados, el biodiésel graso animal fue el combustible que más carbonilos emitió (específicamente formaldehído), generando un incremento de hasta un 1200% con el uso de B80 respecto de B0. Los biodiésels de aceite de palma y soya también generaron incrementos, los cuales fueron mayores a un 200%. Tradicionalmente, los incrementos de las emisiones de carbonilos se explican debido a la alta presencia de oxígeno en la composición de este tipo de biocombustible (en nuestro caso, entre un 10 a un 11% de oxígeno). Sin embargo, el enorme incremento de las emisiones de carbonilos con el uso de biodiésel de grasa animal respecto a los otros dos biodiésels no es atribuible a la diferencia en los porcentajes de oxígeno, si no que posiblemente a la mayor cantidad de impurezas (elementos en su composición que no son metil ésteres) las cuales son cercanas al 3%, en comparación a las presentes en el biodiésel de aceite de soya (1%) y palma (<1%). También fue observada una mayor variabilidad (desviación estándar) en las emisiones de los carbonilos con el uso de biodiésel de aceites reciclados, producto de su baja calidad.

Debido a los mayores porcentajes de carbonilos, el potencial formador de ozono (OFP) del biodiésel de grasa animal también fue uno de los más altos (304 kgO₃/kWh), debido a que los principales compuestos detectados fueron formaldehído y acetaldehído, cuyo contenido contribuye en gran medida al incremento en la toxicidad teórica de las emisiones respecto al potencial base del diésel de petróleo (20-30 kgO₃/kWh). El OFP de los biodiésels de aceite de palma y aceite de soya entregaron un potencial de toxicidad similar entre ambos, con el uso de B80(86 kgO₃/kWh),

Respecto a los Hidrocarburos aromáticos policíclicos y su toxicidad.

A diferencia del diésel fósil, la ausencia de moléculas aromáticas (por ej. Benceno), en la composición de los biodiésels, produce una reducción inmediata de los HAPs en las emisiones de los vehículos alimentados por estos biocombustibles. Sin embargo, el origen de un determinado biodiésel también afecta su composición química y física, repercutiendo en las emisiones de los HAPs.

En particular, se evidenció que mayores cantidades de dobles enlaces (insaturaciones) presentes en los metil ésteres del biodiesel de soya, se correlacionaron a una menor reducción de los HAPs en fase partícula respecto del biodiésel de palma, el cual se encuentra principalmente saturado. Adicionalmente, las propiedades físicas que están relacionadas a la temperatura que se alcanza en la cámara de combustión, tales como la entalpía de vaporización y la temperatura de destilación, también afectan las emisiones de los HAPs.

En los resultados de especiación química, se observó que los HAPs más ligeros (de 2 a 3 anillos) son los más emitidos en fase gaseosa, mientras que los HAPs de peso molecular medios y altos se encuentran



asociados a la fase partícula. Este comportamiento, era esperable, ya que se atribuye a las diferencias de volatilidad propias de cada HAP. En fase gaseosa el HAP más abundante es Naftaleno, el más simple de los 16 EPA-HAPs y de mayor volatilidad, mientras que en fase partícula los HAPs más relevantes fueron PYR, PHE y FLT. Respecto a estos tres últimos HAPs (PYR, PHE y FLT), la literatura también los reporta como los HAPs de mayor abundancia para emisiones vehiculares de diésel en fase partícula, siendo estos utilizados como marcadores orgánicos de este tipo de emisiones.

Al evaluar las proporciones de diagnóstico molecular (MDR) de los HAPs emitidos por los diferentes biodiésels, lamentablemente se pudieron establecer diferencias significativas entre las distintas proporciones de estos marcadores. Por lo tanto, es posible, vincular una determinada relación de HAPs con alguno de los orígenes de los biocombustibles evaluados. o al menos relacionar los HAPs a fuentes de combustión vehicular, lo cual puede ser utilizado para evaluar el efecto que la introducción de estos biocombustibles puede tener en la calidad del aire.

La evaluación de los factores de toxicidad equivalente (TEF) analizados para las emisiones de HAPs indican que los riesgos toxicológicos provienen principalmente de la fase partícula. A pesar de que la fase gaseosa contiene NAP en un orden de magnitud superior al resto de los HAPs de mayor peso molecular (como BaP, PYR, FLU, etc.) su aporte a la toxicidad es casi nulo, ya que su valor TEF es cercano a cero ($TEF=0,001$). Compuestos con un valor de TEF mayores, como BaP, poseen concentraciones mucho mayores en la fase partícula. El diésel (B0) es el combustible de mayor toxicidad, debido a una mayor emisión de compuestos aromáticos medianos y pesados con un alto valor de TEF, principalmente BaP. Las reducciones observadas de HAPs evaluadas anteriormente con el uso de biodiésel, reflejan una correlación de su disminución y la toxicidad con BaP_{eq}. El biocombustible que presentó una mayor disminución de los valores de BaP respecto de diésel (B0) fue biodiesel de aceite de soya con un 87% (B80), seguido del biodiésel de aceite de palma con 85% (B80) y el biodiésel de grasa animal con una reducción del 76% (B80).

Respecto a los ensayos toxicológicos con Tradescantia:

Los resultados de los ensayos de pelos estaminales (Trad-SH) y de micronúcleos (Trad-MCN) muestran que tanto las emisiones de diésel y biodiésel presentan un incremento significativo de los eventos de genotoxicidad respecto del control negativo. De los biodiésels estudiados, solo biodiésel de aceite de palma demostró una reducción de su toxicidad, en la prueba de pelos estaminales. Los estudios de clastogenicidad (Trad-MCN) señalan que ninguno de los biocombustibles evaluados generó una reducción de la frecuencia de micronúcleos, e incluso biodiésel de grasa animal presentó incrementos significativos.



Si bien los resultados de los cálculos de toxicidad teórica (BaP eq) proyectaban una reducción de la genotoxicidad. Los datos experimentales en los biomonitores, no fueron correlativos. Esto quiere decir que estas estimaciones de la toxicidad no son lo suficientemente concluyentes para poder aseverar un efecto mutagénico solo en base a las concentraciones de HAPs, y que resulta necesario hacer estudios de toxicidad como el de *Tradescantia*, para estimar el impacto de estas mezclas contaminantes tan complejas.

Los análisis de clústeres realizados para vincular las emisiones y los efectos de la mutagenicidad indican que tanto para Trad-SH y Tras-MCN, las emisiones de HAPs en fase gaseosa y carbonilos son las que se correlacionan con las mutaciones observadas en las plantas, aunque no fue posible asociar el efecto de algún HAP específico en la mutagenicidad en ninguno de los biomonitores. Estos resultados, no quieren decir que los HAPs en partículas no sean importantes en la mutagenicidad de estas emisiones, si no que biológicamente la planta no absorbe estos contaminantes. Los HAPs en fase partícula son los más peligrosos para la salud, ya que transportan estos HAPs potencialmente carcinogénicos dentro del sistema respiratorio humano.

Consideraciones finales

Se destaca que se han logrado una serie de datos novedosos y e importantes para la implementación de biocombustibles a nivel nacional en vehículos EURO V. Se halló, que las emisiones de norma (CO, CO₂, THC y partículas) disminuyen considerablemente con todos los biocombustibles, y que, si bien existe un aumento de las emisiones de NO_x con el uso de los biodiésels probados, esto solo ocurre a altas velocidades y no tendría un impacto negativo en su implementación dentro de zonas urbanas. Por otra parte, las emisiones no normadas indican que se producen disminuciones para BC y HAPs, principalmente en fase partícula. Mientras que, las emisiones de carbonilos, potencialmente, pueden verse incrementadas con estos biocombustibles. Por lo tanto, se puede sugerir el uso de mezclas en un 20%, ya que entrega reducciones significativas de los gases de norma y efecto invernadero sin incrementos elevados de las emisiones de compuestos oxigenados como formaldehído. Esta mezcla es la de que se usa en países como Colombia.

En esta investigación se ha hecho un uso original y nunca descrito para los biomonitores vegetales *Tradescantia pallida* var. *purpurea* y *Tradescantia KU-20*, empleando el equipo BioToxMonitor en condiciones altamente controladas. Los resultados indican que el uso del biodiésel de palma puede disminuir el potencial toxicológico de las emisiones vehiculares. También se reafirma que los datos de toxicidad teóricos no son lo suficientemente concluyentes para estimar el potencial mutagénico de emisiones altamente complejas como las provenientes de gases de escape, siendo necesario su estudio con experimentos de toxicidad como los usados en esta tesis.



En general, los beneficios ambientales de la implementación de mayores porcentajes de biodiésel en Chile superan los riesgos potenciales, siempre y cuando los biocombustibles empleados sean de buena calidad y ricos en metil ésteres saturados, tales como el biodiésel de aceite de palma usado en este estudio. Se recomienda actualizar la normativa nacional de biocombustibles para permitir mezclas de al menos un 20%, ya que permite reducir el potencial daño ambiental y toxicológico de las emisiones de vehículos diésel, sin generar incrementos excesivos de carbonilos u óxidos de nitrógeno.

Como trabajos y sugerencias a futuro se recomienda aumentar el número de experimentos para disminuir los efectos observados en la desviación estándar. Mejorar el sistema de aislamiento del sistema BioToxMonitor, evaluando mayores periodos de exposición. También se recomienda probar nuevos sistemas de cartridge para poder recolectar de manera más eficiente el material particulado. Idealmente, proyectar estos estudios a una matriz mayor de mezclas y orígenes de biocombustibles.



7. Producción científica

Durante la presente tesis doctoral se generaron una serie de publicaciones y presentaciones a congresos enmarcadas en la duración del proyecto FONDEF D09I1070, de las cuales se destacan las siguientes

Publicaciones

- *Tradescantia as a biomonitor for genotoxicity evaluation of diesel and biodiesel exhaust emissions.* Fabian Placencia, Ximena Fadic, Karen Yañez, Francisco Cereceda-Balic. *Science of the Total Environment*, 651 (2019) 2597-2605. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.009.

Congresos internacionales

- *Fabian Andres Placencia Lobos, Francisco Cereceda-Balic, Ximena Fadic, Victor Vidal, Mauricio Osses, Roberto Leiva, Mario Toledo, Chemical and toxicological characterization of diesel and biodiesel combustion emissions from vehicles using a new controlled exposure chamber for in situ toxicity evaluation: equipment validation and first results, 13th Quadrennial iCACGP Symposium/13th IGAC Science Conference on Atmospheric Chemistry, BRASIL, Natal, 2014.*
- *Fabian Andres Placencia Lobos, Francisco Cereceda-Balic, Ximena Fadic, Ana María Dominguez, Toxicological analysis of dimethoate, carbaryl, iprodione and 4,4"-DDE with the biomonitor Tradescantia pallida var. purpurea and Tradescantia Clone KU-20, 13th Quadrennial iCACGP Symposium/13th IGAC Science Conference on Atmospheric Chemistry, BRASIL, Natal, 2014*
- *Fabian Andres Placencia Lobos, Francisco Cereceda-Balic, Ximena Fadic, Víctor Vidal, Karen Yañez, Mauricio Osses, Carbonyl determination in combustion emissions of diesel and biodiesel blends of animal fat in a Euro 5 vehicle, Latin American and Caribbean Aerosol Measurements School: from measurements technologies to applications, Bolivia, La Paz, 2015.*
- *Fabián Placencia, Karen Yañez, Víctor Vidal, Ximena Fadic, Francisco Cereceda-Balic, validación del análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado fino proveniente de la combustión de un vehículo diésel por extracción acelerada por solvente (ase) Ygc-ms., VI Congreso Iberoamericano de Química Analítica y Encuentro Nacional de Química Ambiental, México, Cancún México, 2016.*



Congresos nacionales

- *Fabian Andrés Placencia Lobos, Ximena Fadic, Francisco Cereceda-Balic, Evaluación de Tradescantia como biomonitor de genotoxicidad para ensayos de emisiones vehiculares utilizando Diesel y Biodiesel, VII Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental y el XII Encuentro de Química Analítica y Ambiental, CHILE, Viña del mar, 2014.*
- *Fabián Andrés Placencia Lobos, Ximena Fadic, Víctor Vidal, Mauricio Osses, Mario Toledo, Roberto Leiva, Francisco Cereceda-Balic. caracterización química y toxicológica de emisiones vehiculares por combustión de diésel y biodiesel: validación y primeros resultados., VII congreso iberoamericano de Física y Química Ambiental y el XII Encuentro de Química Analítica y Ambiental, CHILE, Viña del mar, 2014.*
- *Fabian Placencia, Karen Yañez, Víctor Vidal, Ximena Fadic, Francisco Cereceda-Balic, Emisiones vehiculares de gases, MP2,5 y black carbon en mezclas de diésel y biodiesel de aceite de palma, XIII encuentro de química analítica y ambiental, Chile, Valdivia, 2016.*



8. Referencias bibliográficas.

- [1] M. Paneque, «Bioenergía en Chile.,» FAO, Santiago Chile, 2011.
- [2] Ministerio de Economía, «Introduce modificaciones a la ley general de servicios eléctricos respecto de la generación de energía eléctrica con fuentes de energías renovables no convencionales.,» Gobierno de Chile., Santiago, 2007.
- [3] Comisión Nacional Asesor del Cambio Climático Global, «Estrategia Nacional de Cambio Climático.,» Ministerio del Medio Ambiente., Santiago: Chile, 2006.
- [4] Ministerio de Economía, «Aprueba definiciones y especificaciones de calidad para producción, importación, transporte, almacenamiento, distribución y comercialización de bioetanol y biodiesel.,» Gobierno de Chile., Santiago: Chile., 2008.
- [5] Instituto Nacional de Estadísticas, «Informe anual agropecuario 2014.,» 2015.
- [6] Instituto Nacional de Estadísticas, «Compendio estadístico Chile.,» Gobierno de Chile., 2013.
- [7] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky y D. Tiffany., «Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS),» pp. 103(30): 11206-11210., 2006.
- [8] G. Naja, «Assessment of biogás potential hazards.,» *Renewable Energy* ,, pp. 36(12): 3445-3451., 2011.
- [9] B. A. Igliński, « Bioenergy in Poland.,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 15(6): 2999-3007., 2011.
- [10] J. Xue, T. E. Grift y A. C. Hansen, «Effect of biodiesel on engine performances and emissions.,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 15: 1098–1116, 2011.
- [11] M. Hernández y J. Hernández, «Verdades y Mitos de los Biocombustibles.,» *Hernández y Hernández*, 2008, pp. 15 (71): 15-18, 2008.
- [12] A. Dermirbas, «Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections.,» *Energy Conversion and Management* , p. 49: 2106–2116, 2008.
- [13] Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO, «Bio-fuels Research in the CGIAR: A Perspective from the Science Council.,» FAO, Roma, 2008.
- [14] F. Ganduglia, «Manual de Biocombustibles.,» Asociación Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural de América Latina y el Caribe (ARPEL), Montevideo. Uruguay, 2008.
- [15] K. Mollenhauer, *Handbook of Diesel Engines.*, Springer., 2012.
- [16] J. S. Gaffney y N. A. Marley, «The impacts of combustion emissions on air quality and climate - From coal to biofuels and beyond.,» *Atmospheric Environment.*, pp. 43: 23-36, 2009.
- [17] J. McCurry y C. Wang, «Analysis of Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Content and Distribution in Biodiesel Blends Using Heart-Cutting 2D Gas Chromatography Application.,» Agilent Technologies, 2008.
- [18] N. Kumar, V. Sant y R. Chauhan, «Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review.,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, pp. 633-658, 2013.
- [19] A. Kumar, «Biofuels (Alcohols and Biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines.,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 33, nº 3, pp. 233-271, 2007.
- [20] Instituto Nacional de Estadísticas, «Informe anual agropecuario 2014.,» Instituto Nacional de Estadística, Santiago: Chile, 2015.
- [21] Centro Avanzado de Gestión, Innovación y Tecnología para la Agricultura, CATA, «Evaluación y Sensibilización de Estudios Técnico-Económicos. Respecto al Potencial de Biocombustibles en Chile.,» Universidad Federico Santa María, Santiago: Chile, 2007.
- [22] W. Achten, L. Verchot, Y. Franken, E. Mathijs, V. Singh, R. Aerts y B. Muys, «Jatropha bio-diesel production and use.,» *Biomass & Bioenergy*, vol. 32, pp. 1063-1084, 2008.
- [23] UFOP, «UFOP Report on Global Market Supply 2017/2018.,» Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen , Berlin, 2018.



Capítulo 7. Referencias bibliográficas y anexos.



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



- [24] A. García, R. Carmona, M. Lienqueo y O. Salazar, «The current status of liquid biofuels in Chile,» *Energy*, pp. 36: 2077-2084, 2011.
- [25] G. López, «Propuesta para actualización de normas de emisión para vehículos pesados en la región Latinoamericana,» Centro Mario Molina Chile, 2016.
- [26] Ministerio de Economía, «Reforma Tributaria, Impuestos Verdes,» 2015. [En línea]. Available: <http://reformatributaria.gob.cl/principales-modificaciones.html>.
- [27] S. Barlow, A reference book of driving cycles for use in the measurement of road vehicle emissions., TRL limited., 2009.
- [28] Ministerio de Transporte y Telecomunicaciones, Subsecretaría de Transportes., «Dispone normas sobre homologación de vehículos,» Gobierno de Chile, Santiago, 2002.
- [29] G. Wielgosiński, «Pollutant Formation in Combustion Processes, Advances in Chemical Engineering.,» 2012. [En línea]. Available: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-chemical-engineering/pollutants-formation-in-combustionprocesses..>
- [30] K. J. Thome-Kozmiensky, Thermische Abfallbehandlung. Berlin: EF-Verlag für Energieund Umwelttechnik., 1994.
- [31] Á. S. Hernández, Nuevo reglamento Euro5 y Euro6., Madrid: CESVIMAP., 2010.
- [32] Ministerio de Transpores y Telecomunicaciones, «Decreto 211: NORMAS SOBRE EMISIONES DE VEHICULOS MOTORIZADOS LIVIANOS,» Gobierno de Chile, 2012.
- [33] M. A. Majewski, «Diesel Emissions and Their Control.,» SAE International., 2006.
- [34] Environmental Protection Agency, EPA, «Conversion Factors for Hydrocarbon Emission Components. Assessment and Standards Division.,» 2010.
- [35] L. Baldassarri, C. Battistelli, L. Conti, R. Crebelli, B. D. Berardis, A. Lamiceli, M. Gambino y S. Iannaccone, «Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend.,» *Sci Total Environ*, vol. 327, nº 1-3, pp. 147-62, 2004.
- [36] G. Labeckas y S. Slavinskas, «The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions.,» *Energy Convers Manage*, vol. 47, pp. 1954-1967, 2006.
- [37] A. Serdari, F. K. C. Teas, F. Zannikos, S. Stournas y E. Lois, «Effect of biodiesel addition to diesel fuel on engine performance and emissions.,» *J Propul Power*, vol. 2, nº 224-231, p. 15, 1999.
- [38] A. Pinto, L. Guarieiro, J. Rezende, N. Ribeiro, E. Torres, E. Lopes y e. al., «Biodiesel: an overview.,» *J Braz Chem Soc*, p. 16(6B):1313-30, 2005.
- [39] EPA, Environmental Protection Agency, «A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions. EPA420-P-02-001.,» Assessment and Standards Division, 2002.
- [40] N. OMI, «Emission characteristics of diesel engine operating on rapeseed methyl ester.,» *Renew Energy*, vol. 29, pp. 119-129, 2004.
- [41] R. Last, M. Kruger y M. Durnholz, «Emissions and performance characteristics of a 4-stroke, direct injected diesel engine fueled with blends of biodiesel and low sulfur diesel fuel.,» SAE paper, 1995.
- [42] J. Krah, A. Munack, O. Schroder, H. Stein, L. Herbst y A. Kaufmann, «Fuel design as constructional element with the example of biogenic and fossil diesel fuels,» *Agric Eng Int: CIGR J Sci Res Dev*, 2005.
- [43] J. Lavoie, «Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines.,» *Combust. Sci. Tech.*, p. 1 (4): 313-326., 1970.
- [44] Libretexts TM, «Chemistry. Photochemical Smog,» 2016. [En línea]. Available: https://chem.libretexts.org/Exemplars_and_Case_Studies/Exemplars/Environmental_and_Green_chemistry/Photochemical_Smog. [Último acceso: 2018].
- [45] S. Gluck, C. Glenn, T. Logan, B. Vu, M. Walsh y P. Williams, «Evaluation of NOx Flue Gas Analyzers for Accuracy and Their Applicability for Low-Concentration Measurements,» *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 53, nº 6, pp. 749-758, 2012.



- [46] M. Lapuerta, O. Armas y R. Fernández, «Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, p. 198–223, 2007.
- [47] F. E. Technology, «FEV Engine Technology. Emissions and performance characteristics of the Navistar T444E DI engine fuelled with blends of biodiesel and low sulphur diesel,» Final report to National Biodiesel Board, 1994.
- [48] L. Schumacher, S. Borgelt, W. Hires, D. Fosseen y W. Goetz., «Fueling diesel engines with blends of methyl ester soybean oil and diesel fuel,» 1994. [En línea].
- [49] W. Marshall, L. Schumacher y S. Howell., «Engine exhaust emissions evaluation of a cummins L10E when fuelled with a biodiesel blend,» SAE paper, 1995.
- [50] M. Graboski y R. McCormick, «Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines,» *Progr Energy Combust Sci*, p. 24:125–64., 1998.
- [51] M. Grenier, «Measurement of Carbon Monoxide in Diesel Engine Exhaust,» IRSST Report (R-436), 2005.
- [52] Air Pollution., «Motor Vehicle Emission Controls: Fuel Types,» 2015. [En línea]. Available: <http://www.air-quality.org.uk/26.php>. [Último acceso: 2018].
- [53] K. Hansen y M. Jensen, «Chemical and biological characteristics of exhaust emissions from a DI engine fuelled with rapeseed oil methyl ester (RME),» SAE paper, 1997.
- [54] X. Shi, Y. Yu, H. He, S. Shuai, J. Wang y R. Li., «Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine.,» *Fuel*, vol. 84, pp. 1543-1549, 2005.
- [55] K. Hamasaki, E. Kinoshita, H. Tajima, K. Takasaki y D. Morita, «Combustion characteristics of diesel engines with waste vegetable oil methyl ester,» The 5th international symposium on diagnostics and modeling of combustion in internal combustion engines, 2001.
- [56] WHO, World Health Organization, «Health Effects of Particulate Matter,» WHO Regional Office for Europe, Denmark, 2013.
- [57] H. Bockhorn, F. Fetting y H. W. Wenz, «Investigation of the Formation of High Molecular Hydrocarbons and Soot in Premixed Hydrocarbon-Oxygen Flames,» *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 87, nº 11, pp. 1067-1073, 1983.
- [58] H. F. Calcote, «Mechanisms of Soot Nucleation in Flames- A Critical Review,» *Combustion and Flame*, vol. 42, pp. 215-242, 1981.
- [59] M. Frenklach, «Aromatics Growth Beyond the First Ring and the Nucleation of Soot Particles,» Fuel Science Program, 1989.
- [60] M. Frenklach y H. Wang, «Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation,» de *Soot Formation in Combustion.*, Berlin, Heidelberg, Springer, 1994, pp. 165-192.
- [61] K. H. Homann y H. G. Wagner., «Some aspects of soot formation,,» de *Dynamics of Exothermicity, Combust. Sci. and Technol. Vol 2*, 1996, pp. 151-184.
- [62] H. Bockhorn, Soot Formation in Combustion, Springer, 1994.
- [63] I. Glassman, «Soot formation in combustion processes,» de *22nd Symp. (Int). on Combustion, Combustion Inst.*, Pittsburgh , 1988.
- [64] H. Richter y J. Howard, «Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 26, pp. 565-608, 2000.
- [65] B. Haynes y H. Wagner, «Soot formation,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 7, nº 4, pp. 229-273, 1981.
- [66] W. Bone y H. Coward, «The thermal decomposition of hydrocarbons. Part I.,» *J Chem Soc*, vol. 93, p. 1197–225, 1908.
- [67] J. Davidson, «The formation of aromatic hydrocarbons from natural gas condensate.,» *Ind Engng Chem*, vol. 10, pp. 901-10, 1918.



- [68] W. R. Hague EN, «The mechanism of thermal decomposition of normal paraffins,» *J Chem Soc*, pp. 378-93, 1929.
- [69] C. Hurd y L. Spence, «The pyrolysis of hydrocarbons: isobutylene.,» *J Am Chem Soc*, vol. 51, pp. 3561-72, 1929.
- [70] M. Berthelot, «Sur la Formation des Carbures Pyrogenes,» *Ann Chim Phys eme Serie*, vol. 16, pp. 143-148, 1869.
- [71] J. A. Miller y R. J. Lee, «Chemical Kinetics and Combustion Modelling,» *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 41, pp. 345-387, 1990.
- [72] J. A. Miller y C. F. Melius, «Kinetic and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatic Compounds in Flames of Aliphatic Fuels,» *Combust. Flame*, vol. 91, pp. 21-39, 1992.
- [73] R. Dobbins, R. Chang y H. Fletcher, «The evolution of soot precursor particles in a diffusion flame,» *Combust. Flame*, vol. 115, p. 285, 1998.
- [74] B. Stanmore, J. F. Brilha y P. Gilot, «The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models,» *Carbon*, vol. 39, nº 15, pp. 2247-2268, 2001.
- [75] M. Lapuerta, O. Armas y R. Ballesteros, «Diesel particulate emissions from biofuels derived from Spanish vegetable oils,» SAE paper, 2002.
- [76] S. Bagley, L. Gratz, J. Johnson y J. McDonald, «Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine,» *Environ Sci Technol*, vol. 32, pp. 1183-1191, 1998.
- [77] R. Wedel, «Technical Handbook for Marine Biodiesel,» U.S. Department of Energy, San Francisco. California, 1999.
- [78] M. Canakci y J. H. V. Gerpen, «Comparison of engine performance and emissions for petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel, and soybean oil biodiesel,» ASAE Annual international meeting, 2001.
- [79] C. Peterson y D. Reece, «Emissions testing with blends of esters of rapeseed oil fuel with and without a catalytic converter,» SAE paper, 1996.
- [80] A. Munack, O. Schröder, J. Krahel y J. Bünger, «Comparison of Relevant Exhaust Gas Emissions from Biodiesel and Fossil Diesel Fuel,» *Federal Agricultural Research Centre, Institute of Technology and Biosystems Engineering*, 2001.
- [81] C. Cheung, L. Zhu y Z. Huang, «Regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with biodiesel and biodiesel blended with methanol,» *Atmospheric Environment*, p. 43; 4865-4872, 2009.
- [82] EPA, «Human Health Risk Assessment,» 2012. [En línea]. Available: http://www.epa.gov/risk_assessment/dose-response.htm.
- [83] X. Wang, C. Heald, A. Sedlacek, S. d. Sá, S. Martin, M. Alexander, T. Watson, A. Aiken, S. Springston y P. Artaxo., «Deriving brown carbon from multiwavelength absorption measurements: method and application to AERONET and Aethalometer observations,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 12733-12752, 2016.
- [84] J.-F. Lamarque, T. C. Bond, V. Eyring, C. Granier, A. Heil, Z. Klimont, D. Lee, C. Lioussé, A. Mieville, B. Owen, M. G. Schultz, D. Shindell y e. al., «Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application,» *Atmos. Chem. Phys.*, pp. 7017-7039, 2010.
- [85] S. Paulson, «Southern California Environmental Report Card,» UCLA Institute of the Environment, 2010.
- [86] Y. Cheng, S.-M. Li, J. Liggio, K. Hayden, Y. Han, C. Stroud, T. Chan y M.-J. Poitras, «The effects of biodiesels on semivolatile and nonvolatile particulate matter emissions from a light-duty diesel engine,» *Environmental Pollution*, vol. 230, pp. 72-80, 2017.
- [87] C. EPA., «Method 1004: Determination of aldehyde and ketone compounds in automotive Source Samples by high performance liquid chromatography, en California Non-Methane Organic Gas Test Procedures,» 2017. [En línea]. Available: http://www.arb.ca.gov/msprog/levprog/cleandoc/clean_nmogtps_final.pdf.



- [88] S. Kumar, M. Nayel, A. Kumar, A. Tandon, P. Mondal, P. Vijay y e. al., «Aldehyde, Ketone and Methane Emissions from Motor Vehicle Exhaust: A Critical Review.,» *American Chemical Science Journal*. DOI: 10.9734/ACSJ/2011/214., pp. 1(1): 1-27, 2011.
- [89] C. Sharp, S. A. Howell y J. Jobe, «The Effect of Biodiesel Fuels on Transient Emissions from Modern Diesel Engines, Part II Unregulated Emissions and Chemical Characterization.,» SAE Technical Paper, 2000.
- [90] B. Buchholz, C. Mueller, A. Upatnieks, G. Martin, W. J. Pitz y C. K. Westbrook, «Using Carbon-14 Isotope Tracing to Investigate Molecular Structure Effects of the Oxygenate Dibutyl Maleate on Soot Emissions from a DI Diesel Engine.,» SAE Technical Paper , 2004.
- [91] J. Szybist, J. Song, M. Alam y A. Boehman, «Biodiesel combustion, emissions and emission control.,» *Fuel processing technology*, pp. 88 (7), 679-691, 2007.
- [92] F. Staat y P. Gateau, «The effects of rapeseed oil methyl ester on diesel engine performance, exhaust emissions and long-term behavior.,» SAE International paper, 1995.
- [93] P. Tritthart y P. Zelenka, «Vegetable oils and alcohols- Additive fuels for diesel engines.,» SAE paper, 1990.
- [94] R. Ballesteros, J. Hernández, L. Lyons y A. Tapia., «Speciation of diesel exhaust hydrocarbons emissions using biofuels on an automotive engine.,» *Conference on thermo- and fluid dynamic processes in diesel engines*, pp. Valencia, Spain., 2006.
- [95] J. Krahl, H. Seidel y J. Bemger, «Exhaust gas emissions and effects on environment and human health of rapeseed oil based fuels.,» *Biomass Energy Environ. Proc. Env. Bioenergy Conf.* , pp. 3, 1657-1661, 1996.
- [96] K. Hamasaki, E. Kinoshita, H. Tajima, K. Takasaki y D. Morita., «Combustion characteristics of diesel engines with waste vegetable oil methyl ester.,» *The fifth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines* , Nagoya, Japan. , 2001.
- [97] M. G. R. McCormic, T. Alleman y A. Herring, «The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine.,» National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 2003.
- [98] M. Ferreira, «Polycyclic aromatic hydrocarbons: a QSPR study.,» *Chemosphere*. DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00275-7., pp. 44(2): 125-146, 2001.
- [99] U. EPA., «Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust - EPA/600/8-90/057F.,» 2017. [En línea]. Available: <http://www.epa.gov/ttnatw01/dieselfinal.pdf>.
- [100] H. Richter y J. Howard, «Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways.,» *Progress in Energy and Combustion Science*. DOI: 10.1016/S0360-1285(00)00009-5., pp. 26(4–6): 565-608, 2000.
- [101] J. Schneider, N. Hock, S. Weimer, S. Borrmann, U. Kirchner, R. Vogt y e. al., «Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from *In situ* Mass Spectrometric Analysis.,» *Environmental Science & Technology*. DOI: 10.1021/es049427m., pp. 39(16): 6153-6161, 2005.
- [102] L. D. Gratz, S. T. Bagley, D. G. Leddy, J. H. Johnson, C. Chiu y P. Stommel, «Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust.,» *Journal of Hazardous Materials*. DOI: 10.1016/S0304-3894(99)00197-1., pp. 74(1-2): 37-46, 2000.
- [103] K. Ravindra, R. Sokhi y R. V. Grieken, «Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation.,» *Atmospheric Environment*, pp. 42(13): 2895-2921, 2008.
- [104] N. Marchand, J. L. Besombes, N. Chevron, P. Masclet, G. Aymoz y J. L. Jaffrezzo, «Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns.,» *Atmos. Chem. Phys.*, pp. 4(5): 1167-1181, 2004.
- [105] L. Lyons, «Especiación de hidrocarburos gaseosos y aromáticos policíclicos emitidos por un motor diésel ensayado con diferentes biocombustibles.,» *Universidad de Castilla-La Mancha. Tesis Doctoral.*, 2010.
- [106] M. Lim, G. A. Ayoko, L. Morawska, Z. D. Ristovski y E. R. Jayaratne, «Influence of fuel composition on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of in-service passenger cars.,» *Atmospheric Environment*, pp. 41(1): 150-160, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.07.044., 2007.



- [10] J. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill Education. ISBN: 9780070286375, 7] 1988.
- [10] M. Cardone, M. Vittoria, V. Rocco, M. Seggiani, A. Senatore y S. Vitolo., «Brassica carinata as an 8] Alternative Oil Crop for the Production of Biodiesel in Italy: Engine Performance and Regulated and Unregulated Exhaust Emissions,» *Environ. Sci. Technol.*, p. 36 (21): 4656–4662, 2002.
- [10] N. Kado, R. Okamoto y P. Kuzmicky, «Chemical and bioassay analyses of diesel and biodiesel particulated 9] matter: pilot study. Final report,» Department of Environmental Toxicology, University of California., 1996.
- [11] M. Mittelbach y P. Tritthart, «Emission Tests Using Methyl Esters of Used Frying Oil,» *J. Am. Oil Chem. 0] Soc.*, p. 65:1185–1187, 1998.
- [11] J. Bünger, J. Krahl, O. S. K. Baum, M. Müller, G. Westphal y E. Hallier, «Cytotoxic and mutagenic effects, 1] particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel,» *Archives of Toxicology*, pp. 74 (8): 490-498, 2000.
- [11] E. Kisin, N. Yanamala, M. Farcas, D. Gutkin, M. Shurin, V. Kagan, A. Bugarski y A. Shvedova, 2] «Abnormalities in the Male Reproductive System After Exposure to Diesel and Biodiesel Blend,» *Environmental and Molecular Mutagenesis*, p. 56(2), 2014.
- [11] G. Bandeira y H. Meneses, *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons: Chemistry, occurrence and 3] health issues*, Nova Science Publishers Incorporated,, 2012.
- [11] IARC, 2013. [En línea]. Available: [http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/..](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/) 4]
- [11] J. Guillen., «Tesis Doctoral: Especiación de hidrocarburos en un motor diésel empleando distintos 5] combustibles y modos de operación,» Universidad de Castilla-La Mancha, 2016.
- [11] OEHA, «Consolidated Table of OEHA / ARB Approved Risk Assessment Health Values,» 2012. [En 6] línea]. Available: <http://www.arb.ca.gov/toxics/healthval/healthval.htm..>
- [11] A. Andersen, «Final report on the safety assessment of benzaldehyde,» *International Journal of 7] Toxicology*, pp. 25 (1): 11-27, 2006.
- [11] A. Shah, G. Yunshan y T. Jianwei, «Carbonyl emission comparison of a turbocharged diesel engine fuelled 8] with diesel, biodiesel, and biodiesel-diesel blend,» *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, pp. 3(2): 111-118., 2009.
- [11] M. Madden, L. Bhavaraju y U. P. Kodavanti, «Toxicology of Biodiesel Combustion products,» *Biofuels. 9] InTech*, pp. 2:196-214, 2011.
- [12] S. M. Geyer, M. J. Jacobus y S. S. Lestz, «Comparison of diesel engine performance and emissions from 0] neat and transesterified vegetable oils,» *Trans. Am. Soc. Agri. Eng.*, p. 27: 375–381, 1984.
- [12] K. Swanson, N. Kado, W. Funk y e. al, «Release of proinflammatory markers by BEAS-2B cells following 1] in-vitro exposure to biodiesel extracts,» *Open Toxicol J*, vol. 3, pp. 8-15, 2009.
- [12] J. Inche, «Monitoreo Atmosférico,» de *Gestión de la calidad del aire: Causas, Efectos y Soluciones*, Lima, 2] Perú, Instituto de Investigación de Ingeniería Industrial - UNMSM, 2004, p. 78.
- [12] R. Faden, «Commelinaceae en Flora of North America,» de *The European Garden Flora*, Oxford 3] University Press, 2000, pp. 22: 170-197.
- [12] K. Sax y H. Edmonds, «Development of the male gametophyte in Tradescantia,» *Bot. Gaz*, pp. 95: 153- 4] 163, 1933.
- [12] S. Smith y A. Lofty, «Comparative effects of certain chemicals on Tradescantia chromosomes as 5] observed at pollen tube mitosis,» *Amer. J. Bot.*, vol. 41, pp. 589-593, 1954.
- [12] A. Underbrink, L. Schairer y A. Sparrow, «Tradescantia stamen hairs: a radiobiological test system 6] applicable to chemical mutagenesis,» de *Chemical Mutagens: Principles and Methods for their Detection*, New York, 1973, pp. 171-207.
- [12] A. Cebulska-Wasilewska, «Tradescantia stamen-hair mutation bioassay on the mutagenicity of 7] radioisotope-contaminated air following the Chernobyl nuclear accident and one year later,» *Mut. Research*, vol. 270, nº 1, pp. 23-29, 1992.



- [12] E. T. Sakamoto y C. S. Takahashi, «Action of benlate fungicide on Tradescantia stamen hairs and Allium cepa root-tip cells,» *Rev. Brasil. Genet*, pp. 4: 367-381, 1981.
- [12] V. Souza y H. Lorenzi, «Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de fanerógamas nativas e exóticas no Brasil,» baseado em APG II. 2ª ed., Instituto Plantarum, Nova Odessa., 2008.
- [13] J. Cardoso y E. Marcílio, «Use of the Micronucleus Test on Tradescantia (Trad-MCN) to Evaluate the Genotoxic Effects of Air Pollution,» IntechOpen, 2011.
- [13] G. Cabrera, D. Rodriguez y A. Maruri, «Genotoxicity of the extracts from the compost of the organic and the total municipal garbage using three plant bioassays,» *Mutat. Res./Fundam. Mol. Mechan. Mutag.*, pp. 426: 201-206., 1999.
- [13] J. Heddle, M. Fenech, M. Hayashi y J. MacGregor, «Reflections on the development of micronucleus assays,» *Mutagenesis*, pp. 26 (1), 3-10, 2010.
- [13] M. Terradas, M. Martín, L. Tusell y A. Genescá, «Genetic activities in micronuclei: is the DNA entrapped in micronuclei lost for the cell?,» *Mutat Res.*, vol. 705, nº 1, pp. 60-67, 2010.
- [13] J. Escher, G. Mazivero y C. Fontanetti, «Mutagenic Action of Sugarcane Vinasse in the Tradescantia Pallida Test System,» *Journal of Ecosystem & Ecography*, vol. 4, nº 2, pp. 1-4, 2014.
- [13] T. Ma, G. Cabrera, R. Chen, B. Gill, S. Sandhu, A. Vandenberg y M. Salamone., «Tradescantia micronucleus bioassay,» *Mutat Res*, vol. 310, nº 2, pp. 221-230, 1994.
- [13] J. Batalha, E. Guimarães, D. Lobo, A. Lichtenfels, T. Deur, H. Carvalho, E. Alves, M. Domingos, G. Rodrigues y P. Saldiva., «Exploring the clastogenic effects of air pollutants in São Paulo (Brazil) using the Tradescantia micronuclei assay,» *Mutation Research*, vol. 426, nº 2, pp. 229-232, 1999.
- [13] G. Rodriguez, T. Ma, D. Pimentel y L. Weinstein, «Tradescantia bioassays as monitoring system for environmental mutagenesis: a critical review,» *Critical Review in Plant Science*, pp. 16(4):335-359, 1997.
- [13] E. Guimaraes, M. Domingos, E. Alves, J. Caldini. N., D. Lobo, A. Lichtenfels y P. Saldiva, «Detection of the Genotoxic Potential of Air Pollution in the City of Sao Paulo (Brazil) with Tradescantia allida Using Tradescantia Micronucleus Assay (Trad-MCN),» *Environ. Exp. Botany*, pp. 44, 1-8, 2000.
- [13] D. Lobo, «Manual práctico para utilização de Tradescantia como biomonitor, Allium cepa L. (cebola) e pollen abortion,» 2001. [En línea]. Available: <https://docplayer.com.br/30231441-Manual-pratico-para-utilizacao-de-tradescantia-como-biomonitor-bioacumulador-allium-cepa-l-cebola-e-pollen-abortion.html>. [Último acceso: 2018].
- [14] M. Ferreira, H. Petrenko, D. Lobo, G. Rodrigues, A. Moreira y P. Saldiva, «In situ Monitoring of the Mutagenic Effects of the Gaseous Emissions of a Solid Waste Incinerator in Metropolitan Sao Paulo, Brazil, Using the Tradescantia Stamen-Hair Assay,» *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, vol. 50, pp. 1852-1856, 2003.
- [14] E. Guimarães, M. Macchione, D. Lobo, M. Domingos y P. Saldiva., «Evaluation of the mutagenic potential of urban air pollution in São Paulo, Southeastern Brazil, using the Tradescantia stamen-hair assay,» *Environ Toxicol*, vol. 19, nº 6, pp. 578-584, 2004.
- [14] P. Baron y K. Willeke, *Aerosol Measurement, Principles, Techniques, and Applications.*, New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [14] International Council on Clean Transportation, «Real-driving emissions test procedure for exhaust gas pollutant emissions of cars and light commercial vehicles in Europe,» 2017.
- [14] I. DeGraff, L. Nolan, C. Woolley y A. Fiorante, «Analysis of Formaldehyde-DNPH and Other Carbonyl-DNPH Derivatives by Capillary Gas Chromatography,» Supelco Inc., Bellefonte, USA, 1996.
- [14] F. Suyama, E. Guimarães, D. Lobo, G. Rodrigues, M. Domingos, E. Alves, H. Carvalho y P. Saldiva, «Pollen mother cells of Tradescantia clone 4430 and Tradescantia pallida var. purpurea are equally sensitive to the clastogenic effects of X-rays,» *Braz J Med Biol Res*, vol. 35, nº 1, pp. 127-129, 2002.
- [14] M. Lapuerta, O. Armas y A. Gómez, «Diesel Particle Size Distribution Estimation from Digital Image Analysis,» *Aerosol Science and Technology*, pp. 37:4, 369-381, 2010.



- [14] J. Jimenez, C. Claiborn, T. Larson, T. Gould, T. Kirchstetter y L. Gundel, «Loading Effect Correction for
7] Real-Time Aethalometer Measurements of Fresh Diesel Soot,» *t, Journal of the Air & Waste
Management Association*, pp. 57:7, 868-873, 2007.
- [14] E. Weingartner, H. Saathoff, M. Schnaiter, N. Streit, B. Bitnar y U. Baltensperger, «Absorption of Light by
8] Soot Particles: Determination of the Absorption Coefficient by Means of Aethalometers,» *J. Aerosol Sci*,
pp. 34, 1445-1463., 2000.
- [14] D. Anneken, R. Striebich, M. DeWitt y C. Klingshirn, «Development of methodologies for identification
9] and quantification of hazardous air pollutants from turbine engine emissions,» *Journal of the Air &
Waste Management Association*, vol. 65, nº 3, pp. 336-346, 2015.
- [15] E. Environmental Protection Agency, «Compendium of methods for the determination of toxic organic
0] compounds in ambient air, method TO-13A, EPA/625/R-96/010b.,» 1999. [En línea]. Available:
<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf>.
- [15] S. Fernández, «Análisis de conglomerados,» Universidad Autonoma de Madrid, 2011.
1]
- [15] M. Vargas, «Análisis de Cluster,» 2018. [En línea]. Available:
2] <https://www.ugr.es/~mvargas/2.RESUMENANLISISCLUSTER.pdf>.
- [15] C. Stillman, «Alternative energy news,» 2017. [En línea]. Available: [http://www.alternative-energy-
3\] news.info/biodiesel-banned-texas/](http://www.alternative-energy-3] news.info/biodiesel-banned-texas/).
- [15] L. Xinjian y O. Gulder, «Effects of fuel cetane number, density and aromatic content on diesel engine
4] NOx emissions at different operating conditions.,» de *The fourth international symposium COMEDIA*,
1998.
- [15] T. Pham y S. Hausberger, «Emissions from a euro v truck fueled by diesel, biodiesel blends, neat biodiesel
5] and vegetable oil,» *ASEAN Engineering Journal*, vol. 1, nº 1, pp. 102-109, 2012.
- [15] K. Phoungthong, S. Tekasakul, P. Tekasakul, G. Prateepchaikul, N. Jindapetch, M. Fuuruchi y M. Hata,
6] «Emissions of particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons from agricultural
diesel engine fueled with degummed deacidified mixed crude palm oil blends,» *Journal of Environmental
Sciences*, vol. 25, nº 4, pp. 751-757, 2013.
- [15] M. Andreae y A. Gelencser, «Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous
7] aerosols,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 6, pp. 3131-3148, 2006.
- [15] X. Fadic, F. Placencia, A. Domínguez y F. Cereceda-Balic, «Tradescantia as a biomonitor for pesticide
8] genotoxicity evaluation of iprodione, carbaryl, dimethoate and 4,4'-DDE,» *Science of the Total
Environment*, p. 575: 146–151, 2017.
- [15] U. Eichhorn, B. Mayer y A. Richter, «Facts and Arguments about Fuel Consumption,» Verband der
9] Automobilindustrie e. V., Berlin, 2014.
- [16] A. Patil, A. Desai, A. Madavi, S. Kamble, S. Navale y V. Dhutmal, «Comparative study on Effect of Biodiesel
0] on CI Engine Performance and Emission Characteristics,» *materialstoday: proceedings*, vol. 5, nº 2, pp.
3556-3562, 2018.
- [16] H. Acevedo y J. Mantilla, «Performance and emissions of a heavy duty diesel engine fuelled with palm
1] oil biodiesel and premium diesel,» *Dyna rev.fac.nac.minas*, vol. 78, nº 170, pp. 153-158, 2011.
- [16] V. Feddern, A. Cunha, M. D. Prá, M. B. d. Silva, R. Nicoloso, M. Higarashi, A. Coldebella y P. d. Abreu.,
2] «Effects of biodiesel made from swine and chicken fat residues on carbon monoxide, carbon dioxide,
and nitrogen oxide emissions.,» *J Air Waste Manag Assoc.*, vol. 67, nº 7, pp. 754-752, 2017.
- [16] M. Tat y J. V. Gerpen., «Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing.,»
3] *Nat Renew Energy Lab*, pp. NREL/SR-510-31462., 2003.
- [16] V. G. J. Monyem A, «The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions.,» *Biomass*
4] *Bioenergy*, p. 20:317–25., 2001.



- [16 5] K. Yamane, A. Ueta y Y. Shimamoto, «Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine.,» *Int J Engine Res*, p. 4:249–61., 2004.
- [16 6] W. Yuan, A. Hansen, M. Tat, J. V. Gerpen y Z. Tan, «Spray, ignition and combustion modeling of biodiesel fuels for investigating NOx emissions.,» *Trans ASAE*, vol. 48, nº 3, p. 933–9., 2005.
- [16 7] D. Chang y J. V. Gerpen., «Determination of particulate and unburned hydrocarbon emissions from diesel engines fueled with biodiesel,» *SAE paper*, 1998.
- [16 8] L. Schumacher, S.Borgelt, D. Fosseen, W.Goetz y W.Hires, «Heavy-duty engine exhaust emission tests using methyl ester soybean oil/diesel fuel blends,» *Bioresource Technology*, vol. 57, nº 1, pp. 31-36, 1996.
- [16 9] S. Wirawan, A. Tambunan, M. Djamin y H. Nabetani., «The Effect of Palm Biodiesel Fuel on the Performance and Emission of the Automotive Diesel Engine,» *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*, pp. 1-13, 2008.
- [17 0] C. Barrios, A. Domínguez-Sáez, C. Martín y P. Álvarez, «Effects of animal fat based biodiesel on a TDI diesel engine performance, combustion characteristics and particle number and size distribution emissions,» *Fuel*, vol. 117, pp. 618-623, 2014.
- [17 1] M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, F. Oliva y L. Canoira, «Biodiesel from Low-Grade Animal Fats: Diesel Engine Performance and Emissions,» *Energy & Fuels*, vol. 23, nº 1, pp. 121-129, 2008.
- [17 2] C. Romig y A. Spataru, «Emissions and engine performance from blends of soya and canola methyl esters with ARB#2 diesel in a DDC 6V92TA MUI Engine,» *Bioresource Technol*, vol. 56, pp. 25-34, 1996.
- [17 3] D. Srivastava y A. Agarwal, «Particulate Matter Emission from Single Cylinder Diesel Engine: Effect of Engine Load on Size and Number Distribution,» *SAE International*, Kanpur, India, 2008.
- [17 4] M. Zavala, L. Molina, T. Yacovitch, E. Fortner, J. Roscioli, C. Floerchinger, S. Herndon, C. Kolb, W. Knighton, V. Paramo, S. Zirath, J. Mejía y A. Jazcilevich, «Emission factors of black carbon and co-pollutants from diesel vehicles in Mexico City,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 15293-15305, 2017.
- [17 5] R. Ballesteros, J. Guillén-Flores y J. Martínez, «Carbonyl emission and toxicity profile of diesel blends with an animal-fat biodiesel and a tire pyrolysis liquid fuel,» *Chemosphere*, p. 96; 155–166, 2014.
- [17 6] B. Buchholz, C. Mueller, A. Upatnieks, G. Martin, W. Pitz y C. Westbrook, «Using carbon-14 isotope tracing to investigate molecular structure effects of the oxygenate dibutyl maleate on soot emissions from a DI diesel engine.,» *SAE paper*, pp. 2004-01-1849., 2004.
- [17 7] J. Szybist, A. Boehman, D. Haworth y H. Koga, «Premixed ignition behavior of alternative diesel fuel-relevant compounds in a motored engine experiment,» *Combust Flame*, vol. 149, p. 112–28., 2007.
- [17 8] C. S. M. a. L. D. P. William R. Schwartz, «Decomposition and Hydrocarbon Growth Processes for Esters in Non-Premixed Flames,» *J. Phys. Chem. A*, pp. 110, 6643-6648, 2006.
- [17 9] C. He, Y. Ge, J. Tan, K. You, X. Han, J. Wang y e. al., «Comparison of carbonyl compounds emissions from diesel engine fueled with biodiesel and diesel.,» *Atmospheric Environment*, pp. 43(24): 3657-3661, 2009.
- [18 0] M. Chai, M. Lu, F.Liang, A. Tzillah, N. Dendramis y L. Watson., «The use of biodiesel blends on a non-road generator and its impacts on ozone formation potentials based on carbonyl emissions,» *Environmental Pollution.*, vol. 178, nº 0, pp. 159-165, 2013.
- [18 1] S. Lin, J. Tsai, S. Chen, K. Huang, C. Lin, H. Huang, Y. Hsieh y C. Chiu, «Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Particle-Bound Metals from a Diesel Engine Generator Fueled with Waste Cooking Oil-Based Biodiesel Blends,» *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 17, p. 1679–1689, 2017.
- [18 2] M. Pemberton y R. Rhead, «Sources of Naphthalene in Diesel Exhaust Emissions,» *Energy & Fuels*, pp. 10, 837-843, 1996.
- [18 3] C. He, Y. Ge, J. Tan, K. You, X. Han y J. Wang, «Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel,» *Fuel* 89, p. 2040–2046, 2010.
- [18 4] X. Han y S. K. A. a. K. Brezinsky, «Effect of Unsaturated Bond on NOx and PAH Formation in n-Heptane and 1-Heptene Triple Flames,» *Energy Fuels*, p. 27: 537–548, 2013.



- [18] R. Ballesteros, J. Hernández y J. Guillén, «Speciation of particulate-associated pah emissions in a diesel
5] single-cylinder engine using a hplc-uvd method,» *Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology*, Athens, Greece., 2013.
- [18] H. Yang, M. Lo, J. Lan, J. Wang y D. Hsieh., «Characteristics of trans,trans-2,4-decadienal and polycyclic
6] aromatic hydrocarbons in exhaust of diesel engine fueled with biodiesel,» *Atmospheric Environment*, vol. 41, pp. 3373-3380, 2007.
- [18] R. Jin, M. Zheng, H. Yang, L. Y. X. Wu, Y. Xu y G. Liu, «Gas-particle phase partitioning and particle size
7] distribution of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in haze,» *Environmental Pollution*, pp. 231 (2); 1601-1608, 2017.
- [18] Y. Lin, W. Lee, T. Wu y C. Wang, «Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from
8] biodiesel blends and paraffinic fuel blends on engine accumulated mileage test,» *Fuel*, p. 85:2516-23., 2006.
- [18] J. Tsai, S. Chen, K. Huang, Y. Lin, W. Lee, C. Lina y W. Line, «PM, carbon, and PAH emissions from a diesel
9] generator fuelled with soy-biodiesel blends,» *Journal of Hazardous Materials*, p. 179; 237-243, 2010.
- [19] K. Magara-Gomez, M. Olson, T. Okuda, K. Walz y J. Schauer, «Sensitivity of Diesel Particulate Material
0] Emissions and Composition to Blends of Petroleum Diesel and Biodiesel Fuel,» *Aerosol Science and Technology*, vol. 46, pp. 1109-1118, 2012.
- [19] X. Zheng, Y. Wu, S. Zhang, J. Hu, K. M. Zhang, Z. Li, L. He y J.Hao., «Characterizing particulate polycyclic
1] aromatic hydrocarbon emissions from diesel vehicles using a portable emissions measurement system,» *Nature: Scientific Reports*, vol. 7, 2017.
- [19] B. Zielinska, J. Sagebiel, W. P. Arnott, C. F. Rogers, K. E. Kelly, D. A. Wagner, J. S. Lighty, A. F. Sarofim y G.
2] Palmer., «Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions,» *Environ. Sci. Technol*, pp. 38, 2557-2567, 2004.
- [19] N. R. Khalili, P. A. Scheff y T. M. Holsen, «Pah source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline
3] engines, highway tunnels, and wood combustion emissions,» *Atmospheric Environment* ,, pp. 29 (4): 533-542, 1994.
- [19] W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass y B. R. Simoneit, «Sources of fine organic
4] aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks,» *Environ. Sci. Technol*, vol. 27, pp. 636-651, 1993.
- [19] S. D. Shah, T. A. Ogunyoku, J. W. Miller y D. R. Cocker, «On-road emission rates of PAH and n-alkane
5] compounds from heavyduty diesel vehicles,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, p. 5276-5284, 2005.
- [19] S. Riddle, M. Robert, C. Jakober, M. Hannigan y M. Kleeman, «Size distribution of trace organic species
6] emitted from heavy-duty diesel vehicles,» *Environ. Sci. Technol.* , vol. 41, p. 1962-1969, 2007.
- [19] J. Schauer, M. Kleeman, G. Cass y B. Simoneit, «Measurement of emissions from air pollution sources.
7] 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 1578-1587, 1999.
- [19] C. Laroo, «Light-Duty Tier III PM Test Procedure Changes and Future PM Measurement Challenges,»
8] [En línea]. Available: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-11/documents/laroo.pdf>.
- [19] P. Pakbin, Z. Ning, J.Schauer y C.Sioutas, «Characterization of particle bound organic carbon from diesel
9] vehicles equipped with advanced emission control technologies.),» *Environ. Sci. Technol*, vol. 43, pp. 4679-4686, 2009.
- [20] A. Katsoyiannis, A. Sweetman y K. Jones, «AH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric
0] sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK,» *Environ. Sci. Technol.* , vol. 45, p. 8897-8906, 2011.
- [20] M. Yunker, R. Macdonald, R. Vingarzan, R. Mitchell, D. Goyette y S. Sylvestre, «PAHs in the Fraser River
1] basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition,» *Org. Geochem*, vol. 33, pp. 489-515, 2002.



- [20 K. Ravindra, R. Sokhi y R. V. Grieken., «Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source
2] attribution, emission factors and regulation.,» *Atmos. Environ.*, pp. 2895-2921, 2008.
- [20 S. Chien, Y. Huang, S. Chuang y H. Yang., «Effects of Biodiesel Blending on Particulate and Polycyclic
3] Aromatic Hydrocarbon Emissions in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Ranges from Diesel Engine,» *Chien et al., Aerosol and Air Quality Research*, vol. 9, nº 1, pp. 18-31, 2009.
- [20 G. Karavalakis, G. Fontaras, D. Ampatzoglou, M. Kousoulidou, S. Stournas, Z. Samaras y E. Bakeas,
4] «Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions,» *Environmental Pollution*, vol. 158, nº 5, pp. 1584-1594, 2010.
- [20 J. Tsai, S. Chen, K. Huang, W. Lee, W. Kuo y W. Lin., «Characteristics of particulate emissions from a
5] diesel generator fueled with varying blends of biodiesel and fossil diesel.,» *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*, vol. 46, nº 2, pp. 204-213, 2011.
- [20 W. Wang, S. Gowdagiri y M. Oehlschlaeger, «The high-temperature autoignition of biodiesels and
6] biodiesel components,» *Combustion and Flame*, pp. 3014-3021, 2014.
- [20 C. Collins y E. Finnegan, «Modeling the Plant Uptake of Organic Chemicals, Including the Soil-Air-Plant
7] Pathway,» *Environmental Science and Technology*, pp. 44; 998-103, 2010.
- [20 W. Sriprapat, P. Suksabye, S. Areephak, P. Klantup, A. Waraha, A. Sawattan y P. Thiravetyan, «Uptake of
8] toluene and ethylbenzene by plants: Removal of volatile indoor air contaminants,» *Ecotoxicology and Environmental Safety*, pp. 102; 47-151, 2014.
- [20 M. Hossein, A. A. Jafarian y G. a. A. Mosaddegh, «Phytoremediation of benzene, toluene, ethylbenzene
9] and xylene contaminated air by *D. deremensis* and *O. microdasys* plants,» *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, p. 12:39, 2014.
- [21 S. Fares, F. Loreto, E. Kleist y J. Wildt., «Stomatal uptake and stomatal deposition of ozone in isoprene
0] and monoterpene emitting plants,» *Plant Biology*, pp. 10: 44-54, 2007.
- [21 D. T. Mazak, I. Ávila, A. M. Cordoba, P. M. Crnkovic y J. Pagliuso, «The Mutagenic Potential Caused by
1] the Emissions from Combustion of Crude Glycerin and Diesel Fuel,» *Brazilian Archives of Biology and Technology*, pp. 58: 309-317, 2015.
- [21 R. M. d. Carvalho, J. L. C. Machado, R. S. d. Aguiar y A. O. F. d. e. a. Mata, «*Tradescantia pallida* as a
2] biomonitoring tool to assess the influence of vehicle exhaustion and benzene derivatives,» *African Journal of Biotechnology*, pp. 16(6): 280-287, 2017.
- [21 A. M. Santos, S. I. Segura-Muñoz, M. NadaL, M. Schuhmacher, J. L. Domingo, C. Martinez y A. M. M.
3] Takayanagui, «Traffic-related air pollution biomonitoring with *Tradescantia pallida* (Rose) Hunt. cv. *purpurea* Boom in Brazil,» *Environmental Monitoring and Assessment*, p. 187:39, 2015.
- [21 A. Klumpp, W. Ansel, G. Klumpp, V. Calatayud, J. P. Garrec, S. He, J. Peñuelas, A. Ribas, H. Ro-Poulsen, S.
4] Rasmussen, M. Sanz y P. Vergne, «*Tradescantia micronucleus* test indicates genotoxic potential of traffic emissions in European cities,» *Environmental Pollution*, pp. 139: 515-522, 2006.
- [21 B. B. Pereira, E. O. d. Campos, J. P. d. Lima, M. S. Barrozo y S. Morelli, «Biomonitoring air quality during
5] and after a public transportation strike in the center of Uberlândia, Minas Gerais, Brazil by *Tradescantia micronucleus* bioassay,» *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 21 (5): 3680-3685, 2014.
- [21 Y. Woo, D. Lai, M. Argus y J. Arcos, «Development of structure-activity relationship rules for predicting
6] carcinogenic potential of chemicals.,» *Toxicol Lett*, vol. 79, nº 1-3, pp. 219-228, 1995.
- [21 A. Conney, «Induction of microsomal enzymes by foreign chemicals and carcinogenesis by polycyclic
7] aromatic hydrocarbons: G. H. A. Clowes Memorial Lecture.,» *Cancer Research*, vol. 42, nº 12, pp. 4875-4917, 1982.
- [21 R. Benigni, L. Conti, R. Crebelli, A. Rodomonte y M. Vari, «Simple and a,b-unsaturated aldehydes: correct
8] prediction of genotoxic activity through structure-activity relationship models,» *Environ. Mol. Mutagen.*, vol. 46, p. 268, 2005.



- [21] W. Zhang, B. Wang y X. Niu, «Study on the Adsorption Capacities for Airborne Particulates of Landscape
9] Plants in Different Polluted Regions in Beijing (China),» *Int. J. Environ. Res. Public Health*, pp. 12: 9623-9638, 2015.
- [22] W. Zhang, B. Wang y X. Niu, «Relationship between Leaf Surface Characteristics and Particle Capturing
0] Capacities of Different Tree Species in Beijing,» *forests*, pp. 8: 92-104, 2017.
- [22] I. T. Khalek, «CRC Report: Phase 1 Of The Advanced Collaborative Emissions Study .,» Alpharetta, GA,
1] USA: Coordinating Research Council., 2009.
- [22] V. S. ParamvirSingh, «Carbonyl and aromatic hydrocarbon emissions from diesel engine exhaust using
2] different feedstock: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 63; 269–291, 2016.
- [22] U. EPA, «Control of emissions of hazardous air pollutants from mobile sources, final rule: Federal
3] Register 40 CFR Parts 80, and 86,» 2001.
- [22] A. J. E. Votisek-Lom, Development of heavy duty diesel portable, on-board mass exhaust emissions
4] monitoring system with NOx, CO2 and qualitative PM capabilities, Warrendale PA: SAE Technical Paper 2001-01-2641., 1998, pp. No. 2, 117–128.
- [22] R. North, «Development of a vehicle emissions monitoring system Transport: Proceedings of the
5] Institution of Civil Engineers,,» *Loughborough University Institutional Repository*, pp. 158 (3), pp. 167 - 177, 2005.
- [22] E. Unión Europea, «European Chemicals Agency, ECHA.,» 2017. [En línea]. Available:
6] <https://echa.europa.eu/es/regulations/biocidal-products-regulation/product-types>.
- [22] C. Correa y A. Martínez, «Información Tecnológica de productos forestales no madereros del bosque
7] nativo de Chie: Antecedentes Silvícolas y Tecnológicos de Quillaja saponaria Mol,» Ministerio de Agricultura, CONAF, 2013.
- [22] K. Schneider, M. Roller, F. Kalberlah y U. Schuhmacher-Wolz, «Cancer risk assessment for oral exposure
8] to PAH mixtures,» *Journal of Applied Toxicology*, pp. 22(1): 73-83, 2002.
- [22] C. Zorn, M. Kohler, N. Weis y W. Scharenberg, «Proposal for assessment of indoor air polycyclic aromatic
9] hydrocarbon (PAH),» de *Indoor Air 2005: Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, Beijing, ISBN 978-7-89494-830-4: 2535-2540., 2005.
- [23] M. Katase, T. Ushijima y T. Tazaki, «The relationship between absorption of sulfur dioxide (SO2) and
0] inhibition of photosynthesis in several plants,» *Journal of Plant Research*, vol. 96, nº 1, pp. 1-13, 1983.
- [23] S. Muneer, T. Hwan, K. Byung, C. Choi, B. Seon, L. Jeong y H. Lee, «Effect of CO, NOx and SO2 on ROS
1] production, photosynthesis and ascorbate–glutathione pathway to induce *Fragaria xannasa* as a hyperaccumulator,» *Redox Biology*, vol. 2, pp. 91-98, 2014.
- [23] R. V. Wedel, «Technical Handbook for Marine Biodiesel,» [En línea]. Available:
2] <http://www.cytoculture.com/Biodiesel%20Handbook.htm>. [Último acceso: 2018].
- [23] Y. Zhang, Q.-S. Wang, Y.-L. Cui y e. al, «Changes in the intestinal absorption mechanism of icariin in the
3] nanocavities of cyclodextrins,» *International Journal of Nanomedicine*, vol. 7, pp. 4239-49, 2012.
- [23] C. Zhang, Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, New Jersey: Wiley-Interscience, 2007.
4]
- [23] Official Journal of the European Union, «Commission Regulation (EU) No.582/2011, L 167/1,» 25 Junio
5] 2011. [En línea]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:167:0001:0168:en:PDF>.
- [23] M. Grant, Concise lexicon of Environmental Terms, Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 1995.
6]
- [23] International Council on Clean Transportation, ICCT, From laboratory to road. A 2014 update of official
7] and 'real-world' fuel consumption and CO2 values for passenger cars in Europe, Washington DC, USA, 2014b.
- [23] G. Arbilla y S. Corrêa., «Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust,» *Atmospheric
8] Environment*, vol. 40, nº 35, pp. 6821-6826, 2006.



9. Anexos

Anexo 1: Especificaciones de Calidad para petróleo diésel A1

Propiedades		Grado A	Método de ensayo ASTM
1	punto de inflamación, °C, mínimo	52	D93, D3828
2	punto de escurrimiento, °C, máximo	-1	D97 D5950 D5949
3	Agua y sedimento, % v/v, máximo	0,05	D2709
4	Residuo Carbonoso sobre 10% residuo, % (m/m), máximo -Ramsbottom -Micrométodo	0,21 0,2	D524 D4530
5	Cenizas, % (m/m), máximo	0,01	D482
6	Destilación, temperatura °C al 90% recuperado -Mínimo -Máximo	282 350	D86
7	Viscosidad Cinemática a 40°C, mm ² /s, (cST) -Mínimo -Máximo	1,9 4,1	D445 D5453
8	Azufre, ppm, máximo	15	D2622 D7039
9	Corrosión de la lámina de cobre, máxima	Nº1	D130
10	Número de cetano, mínimo	50	D976, D613
11	Densidad, kg/L, a 15°C -Mínimo -Máximo	0,82 0,85	D4052 D1298



Capítulo 7. Referencias bibliográficas y anexos.



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



12	Aromáticos totales, %(v/v), máximo	35	D5186
13	Aromáticos policíclicos, %(v/v), máximo	8	D5186
14	Color	Sin colorante	D1500
15	Lubricidad, um	460	D6079
16	Punto de obstrucción en frío (CFPP)	Informar	D6371



Anexo 2: Especificaciones de Calidad para biodiésel nacional

	Propiedad	Unidad de Medida	Valor
1	Densidad a 15°C	g/cm ³	mín. 0,86 máx. 0,90
2	Viscosidad a 40°C	mm ² /s (cST=centiStokes)	mín. 3,5 máx. 5,0
3	Punto de inflamación	°C	mín. 120
4	Punto de escurrimiento	°C	máx. -1
5	Azufre total	% masa	máx. 0,005
6	Residuos de Carbono Conradson (CCR) al 100%	% masa	máx. 0,05
7	Contenido de ceniza sulfatada	% masa	máx. 0,02
8	Agua y sedimentos	% volumen	máx. 0,05
9	Corrosión de la lámina de cobre (3 horas, 50°C)	grado de corrosión	máx. N° 2
10	Valor de neutralización (valor de ácido mg KOH/g)	mg KOH/g muestra	máx. 0,5
11	Contenido de éster Contenido de Metanol	% masa % masa	mín. 96,5 máx. 0,20
13	Glicerina Libre	% masa	máx. 0,02
14	Glicerina total	% masa	máx. 0,25
15	Fósforo	mg/kg	máx. 10
16	Contenido de alcalinos (Na+K)	mg/kg	máx. 5
17	Contenido de Metales (Ca+Mg)	mg/kg	máx. 5
18	Estabilidad a la oxidación a 110°C	Horas	Min 6

Anexo 3: Métodos de estimación de propiedades termoquímicas de combustibles.

- Las propiedades termoquímicas del biodiésel pueden estimarse a partir del perfil de ácidos grasos por medio de métodos de contribución de grupos. Estos métodos están contrastados experimentalmente.
- El procedimiento general se ilustra en la Figura 1

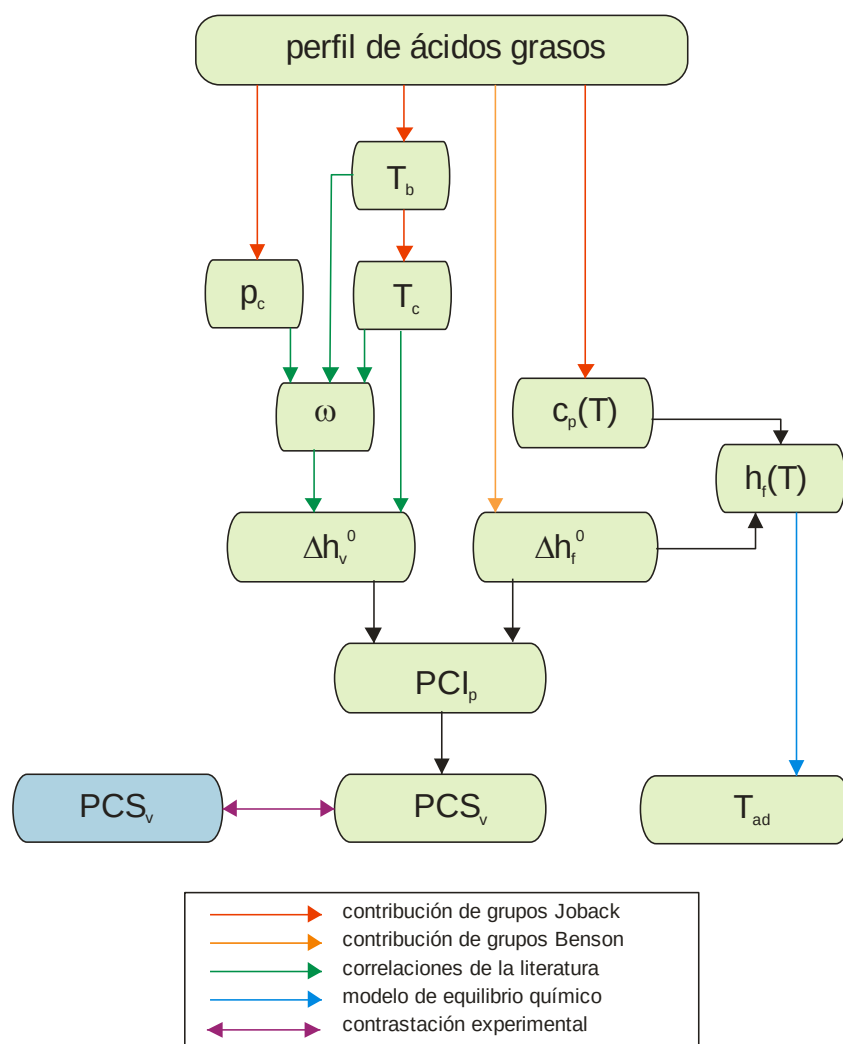


Figura 1. Esquema general para estimación de propiedades del biodiésel

Notación:

p_c , T_c : presión y temperatura críticas

T_b : temperatura de ebullición



Capítulo 7. Referencias bibliográficas y anexos.



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



T_{ad} : Temperatura adiabática de llama

ω : factor acéntrico

PCI_p , PCS_v : Poderes caloríficos inferior y superior (el primero a presión constante y el segundo a volumen constante)

Δh_v^0 : Entalpía de vaporización en condiciones estándar (1 atm y 298.15K)

Δh_f^0 : Entalpía de formación en condiciones estándar

h_f : Entalpía de formación

c_p : calor específico a presión constante

Para el combustible en fase gas, el calor específico a presión constante se puede estimar utilizando el método de contribución de grupos de Joback [1], que propone una correlación polinómica definida a través de cuatro coeficientes, como se muestra en la ecuación (3), mientras que el de volumen constante es fácil obtenerlo, una vez conocido el de presión constante, por medio de la relación de Mayer.

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (1)$$

Para determinar los coeficientes que definen el polinomio de c_p , se calculan los coeficientes correspondientes a cada éster. Para ello, se considera la cantidad de unidades de los distintos grupos químicos presentes en la molécula de cada éster y su valor de contribución. El valor de contribución de cada grupo químico se muestra en la Tabla 1. Con estos valores, a través de las ecuaciones (2-5) propuestas por Joback, se obtienen los coeficientes para los distintos ésteres.

Tabla 1. Valores de contribución para cada grupo químico para la determinación del calor específico a presión constante por el método de Joback.

Grupos	Estructura	A_j [kJ/kmolK]	B_j [kJ/kmolK ²]	C_j [kJ/kmolK ³]	D_j [kJ/kmolK ⁴]
-CH ₃	lineal	19.500	$-8.08 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-4}$	$-9.67 \cdot 10^{-8}$
-CH ₂ -	lineal	-0.909	$9.50 \cdot 10^{-2}$	$-5.44 \cdot 10^{-5}$	$1.19 \cdot 10^{-8}$
=CH-	lineal	-8.000	$1.05 \cdot 10^{-1}$	$-9.63 \cdot 10^{-5}$	$3.56 \cdot 10^{-8}$
-COO	lineal	24.500	$4.02 \cdot 10^{-2}$	$4.02 \cdot 10^{-5}$	$-4.52 \cdot 10^{-8}$
-CH<	lineal	-23.000	$2.04 \cdot 10^{-1}$	$-2.62 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-7}$

$$A_i = \sum N_j A_j - 37.93 \quad A_i = \sum N_j A_j - 37.93 \quad (2)$$

$$B_i = \sum N_j B_j + 0.21 \quad B_i = \sum N_j B_j + 0.21 \quad (3)$$



$$C_i = \sum N_j B_j - 3.91 \cdot 10^{-4} \quad C_i = \sum N_j C_j - 3.91 \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

$$D_i = \sum N_j D_j + 2.06 \cdot 10^{-7} \quad D_i = \sum N_j D_j + 2.06 \cdot 10^{-7} \quad (5)$$

donde i es el subíndice que define al éster, j es el subíndice que define al grupo químico y N_j es el número de cada grupo químico j presente en cada éster i .

Para la estimación de la entalpía de formación se ha hecho uso del método de contribución de grupos propuesto por Benson [2,3], tomando como coeficientes los propuestos en 1976 [4], listados en la Tabla 2 (junto a otros propuestos para el mismo método en otras publicaciones).



Tabla 2. Valores de contribución para cada grupo químico para la determinación de la entalpía de formación estándar por el método de Benson (kJ/mol).

Tipo	Contribución 1968 [2]	Contribución 1976 [3]	Contribución 1993 [4]	Contr. después 1993 [1]
[C-(C)(H) ₃]	-42.19	-42.71	-41.87	-42.19
[C-(C) ₂ (H) ₂]	-20.72	-20.64	-20.93	-20.64
[C-(CO) (C)(H) ₂]	-20.93	-21.77	-21.77	-21.77
[CO-(C)(O)]	-139.81	-146.96	-147.38	-
[O-(CO)(C)]	-172.88	-180.45	-180.45	-180.41
[C-(O)(H) ₃]	-42.19	-42.20	-41.87	-42.19
[C-(CO)(H) ₃]	-42.19	-42.71	-41.87	-42.19
[CO-(H)(O)]	-123.49	-134.40	-134.40	-134.37
[C _d -(C)(H)]	33.15	35.96	35.80	35.96
[C-(C _d) (C)(H) ₂]	-19.92	-19.93	-20.10	-19.92
[C-(C) ₂ (H)(O)]	-29.30	-30.14	-30.14	-30.14
[O-(C)(H)]	-158.57	-158.68	-158.47	-158.56
[C-(C _d) ₂ (H) ₂]	-17.96	-17.96	-18.00	-17.96
[C _d -(C _d)(H)]	28.38	28.39	28.39	28.38
[C _d -(C _d) (H) ₃]	-	-42.20	-41.87	-42.19
[C _d -(H) ₂]	26.20	26.21	26.25	26.20
[C-(C _d) (CO)(H) ₂]	-	-15.91	-15.91	-15.91
[C-(O)(C) (H) ₂]	-35.58	-33.91	-33.91	-33.91
[C _d -(CO)(H)]	32.15	20.93	20.93	20.93
[CO-(C _d) (O)]	-140.29	-133.98	-120.16	-
[C-(O) ₂ (H) ₂]	-74.09	-67.39	-69.92	67.39
[O-(C) ₂]	-96.28	-97.12	-98.39	-97.11

La expresión final para un metil éster a partir de la composición del ácido medio de origen resulta, tal y como se explica en [5]:

$$\Delta h_f^0(\text{FAME}) = -372.16 - 20.64c + 114 - 63db + db_c + 1.25(db_3 - 1) - 16.58(db_2 - 1) - 0.21\omega_2 - 11.69\omega_1 + 5.15ct_3 - 1.63ct_2 \quad [\text{kJ/mol}] \quad (6)$$

donde el significado de cada variable se describe en la Tabla 3.



Tabla 3. Definición de variables para el cálculo de la entalpía de formación estándar por el método de Benson (kJ/mol) según la ecuación (6).

Variables		
db	Nº de dobles enlaces	
db₂	Nº de dobles enlaces conjugados	
db₃	Nº de dobles enlaces interrumpidos por metileno	
w₁	1	Si el ácido es de tipo α -1
w₂	1	Si el ácido es de tipo β -2
ct₃	1	Si el ácido es de tipo <i>cis</i> -3 ó <i>trans</i> -3
ct₂	1	Si el ácido es de tipo <i>cis</i> -2 o <i>trans</i> -2

Una vez conocida la entalpía de formación estándar, y dado que se conocen los valores del calor específico a presión constante, es posible calcular la entalpía de formación frente a la temperatura:

$$\Delta h_f(T) = \Delta h_f^0 + \int_{298.15}^T c_p(T) dT = \Delta h_f^0 + A(T - 298.15) + \frac{B}{2}(T^2 - 298.15^2) + \frac{C}{3}(T^3 - 298.15^3) + \frac{D}{4}(T^4 - 298.15^4) \quad (7)$$

Para el cálculo de la temperatura de ebullición, la temperatura crítica y la presión crítica se ha optado también por el método de contribución de grupos de Joback (los valores de las contribuciones se muestran en la Tabla 4) [1]. Las ecuaciones utilizadas son las siguientes:

$$T_b = 198 + \sum_k N_k (tbk) \quad [K] \quad (8)$$

$$T_c = \frac{T_b}{0.584 + 0.965 \left(\sum_k N_k (tck) \right) - \left(\sum_k N_k (tck) \right)^2} \quad (9)$$

$$p_c = \frac{1}{\left(0.113 + 0.0032 N_{\text{atomos}} - \sum_k N_k (pck) \right)^2} \quad (10)$$

Tabla 4. Valores de contribución para cada grupo químico para la determinación de la temperatura de ebullición, la temperatura crítica y la presión crítica por el método de Joback.

Grupos	Estructura	<i>tbk</i>	<i>pck</i>	<i>tck</i>
--------	------------	------------	------------	------------



-CH ₃	lineal	23.25	-0.0012	0.0141
-CH ₂ -	lineal	22.88	0.0000	0.0189
=CH-	lineal	24.96	-0.0006	0.0129
-COO	lineal	81.10	0.0005	0.0481
-CH<	lineal	21.74	0.0020	0.0164

Por último, el factor acéntrico (que cuantifica la desviación del comportamiento termodinámico de la molécula con respecto a la ley de estados correspondientes), se puede estimar por medio de la correlación de Pitzer [1]:

$$\omega = \frac{\ln\left(\frac{p_c}{101325}\right) - 5.97214 + \frac{6.09648}{\theta} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347 \theta^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{\theta} - 13.4721 \ln \theta + 0.43577 \theta^6} \quad (11)$$

Siendo $\theta = \frac{T}{T_c}$.

Para estimar la entalpía de vaporización se utiliza la siguiente correlación, igualmente propuesta por Pitzer a partir de la ley de estados correspondientes:

$$\Delta h_{vap}(T) = \left[7.08 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0.354} + 10.95 \omega \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0.456} \right] \quad (12)$$

Posteriormente se comprobó que esta ecuación sobreestima $T < T_b$ el valor de la entalpía para valores de temperatura inferiores a la temperatura de ebullición, por lo que se aplica la corrección de Watson combinada con el exponente n recomendado por Viswanath y Kuloor [1]:

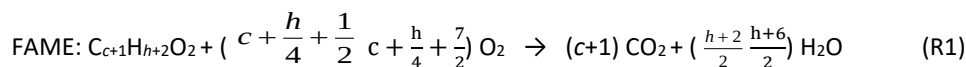
$$\Delta h_{vap}(T) = \Delta h_{vap}(T_b) \left(\frac{1 - \frac{T}{T_c}}{1 - \frac{T_b}{T_c}} \right)^n \quad (13)$$

$$n = \left(0.00264 \frac{\Delta h_{vap}(T_b) W}{RT_b} + 0.8794 \right)^{10} \quad (14)$$

donde W es el peso molecular y R la constante universal del gas.



Para la estimación del PCI_p es necesario conocer la reacción estequiométrica de combustión, que para los casos del FAME es:



Debido a que el combustible FAME se encuentra en estado líquido, para la estimación del PCI_p debe restarse la entalpía de vaporización, ya que para la combustión es necesario que se encuentre en estado gaseoso. Por tanto, el PCI_p se obtiene a partir del balance de entalpías entre reactivos y productos:

$$PCI_p(\text{FAME}) = \frac{\Delta h_f^0(\text{FAME}) - (c+1)\Delta h_f^0(CO_2) - \left(\frac{h+2}{2} \right) \Delta h_f^0(H_2O)}{W(\text{FAME})} - \Delta h_{vap}^0(\text{FAME}) \quad (15)$$

Para la estimación del poder calorífico superior a volumen constante (PCS_v, PCS_v) a partir del PCI_p , se realiza la conversión de inferior a superior y de presión constante a volumen constante. La ecuación siguiente realiza ambas conversiones simultáneamente, y es una extrapolación de la ecuación que se propone para hidrocarburos en las normas ASTM D240-02 (2007) y UNE-51123 (1986), para el caso en que éstos sean oxigenados (cosa que no se ha contemplado aún en las normas):

$$PCS_v = PCI_p + 21365.32Y_H + 77.43Y_O \quad (16)$$

1. Método de estimación de la densidad

Para la estimación de la densidad se ha utilizado la correlación propuesta en la referencia [6].

Para la estimación del Flash Point se ha utilizado el método de Kinney, descrito en las referencias [7] y [8].

2. Referencias

1. Poling, B.E. Prausnitz, J.M. O'Connell, J.P. 2000. The properties of Gases and Liquids. 50th ed. McGraw-Hill.
2. Benson, S.W.; Buss, J.M. 1968. Additivity rules for the estimation of molecular properties, thermodynamic properties. Journal of Chemical Physics 29, 546-572.
3. Benson, S.W. 1976. Thermochemical Kinetic, 2nd ed. Wiley, New York.
4. Cohen, N.; Benson, S.W. 1993. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods. Chemical Reviews 93(7), 2419-2438.
5. Lapuerta, M.; Rodríguez-Fernández, J.; Oliva, F. 2010. Determination of enthalpy of formation of methyl and Ethyl esters of Fatty acids. Chemistry and Physics of Lipids 163, 172-181.



Capítulo 7. Referencias bibliográficas y anexos.



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



6. Lapuerta, M.; Rodríguez-Fernández, J.; Armas, O. Correlation for the estimation of the density of fatty acid esters and its implications. A proposed Biodiesel Cetane Index. *Chemistry and Physics of Lipids*, 163, 720-727. 2010.
7. Carrol, F.A.; Lin, C.Y.; Quina, F.H. 2010. Calculating flash point numbers from molecular structure: an improved method for predicting the flash points of acyclic alkanes. *Energy and Fuels* 24, 392-395.
8. Carrol, F.A.; Lin, C.Y.; Quina, F.H. 2010. Improved prediction of hydrocarbon flash points from boiling point data. *Energy and Fuels* 24, 4854-4856.



Anexo 4: Curva de calibrado y validación analítica de los 13 carbonilos estudiados.

a) Conversión de concentraciones DNPH a concentraciones individuales de carbonilos

Concentración mix carbonilos-DNPH (ng/μL)									Concentración Carbonilos (ng/μL)
	2	1.5	1	0.75	0.5	0.25	0.1	0.05	
FOR	14.00	10.50	7.00	5.25	3.50	1.75	0.70	0.35	
ACE	10.18	7.63	5.09	3.82	2.54	1.27	0.51	0.25	
ACR+ATN	16.63	12.47	8.31	6.24	4.16	2.08	0.83	0.42	
PRO	8.20	6.15	4.10	3.08	2.05	1.03	0.41	0.21	
CRO	7.14	5.36	3.57	2.68	1.79	0.89	0.36	0.18	
MET	7.14	5.36	3.57	2.68	1.79	0.89	0.36	0.18	
BUTYR	7.00	5.25	3.50	2.62	1.75	0.87	0.35		
BUT	7.00	5.25	3.50	2.62	1.75	0.87	0.35	0.17	
BEN	5.39	4.05	2.70	2.02	1.35	0.67	0.27		
VAL	5.60	4.20	2.80	2.32	1.40	0.70	0.28	0.14	
TOL	5.00	3.75	2.50	1.88	1.25	0.63	0.25	0.13	
HEX	6.18	4.64	3.09	2.10	1.55	0.77	0.31		

b) Datos de áreas para el cálculo de calibración de carbonilos.

Concentración DNPH (ng/μL)								
	2	1.5	1	0.75	0.5	0.25	0.1	0.05
FOR	406063	341153	212894	125195	102554	48709	23689	11050
ACE	323891	273473	170130	100463	82409	39502	19607	8744
ACR+ATN	546865	462409	288438	168608	137699	64405	32145	7508
PRO	244485	207159	129443	76489	63205	30524	15525	14360
CRO	242437	204568	127239	75614	62813	31322	16484	5977
MET	215411	182778	111828	66222	55272	26544	12725	5429
BUTYR	178369	147255	93024	54329	44109	20937	10569	
BUT	210163	175894	108921	64114	52395	25096	12700	4747
BEN	145464	122596	77234	46013	37868	18978	9945	



VAL	177558	150121	94942	57297	46498	22633	12183	4851
TOL	123776	105027	66272	39768	32329	16147	8705	5119
HEX	142817	120836	76135	45376	37611	18546	9626	

c) Áreas de los blancos del análisis de carbonilos

	FOR	ACE	ACR+ATN	PRO	CRO	MET	BUTYR	BUT	BEN	VAL	TOL	HEX
Blanco metodológico	48.677	71.664	84.779	63.543	51.505	48.198	47.804	42.344	86.909	84.235	94.187	91.952

d) Porcentaje de recuperación para carbonilos en cartuchos de DNPH.

	Promedio Recuper. 1	Promedio Recuper. 2	Promedio Recuper. 3	Promedio STD	% Porcentaje Rec. 1	% Porcentaje Rec. 2	% Porcentaje Rec. 3
FOR	198540	167715	182416	211795	94	79	86
ACE	186226	139588	157489	169296	110	82	93
ACR+ATN	229949	223799	232233	287437	80	78	81
PRO	114792	108432	112045	128980	89	84	87
CRO	89619	98882	98744	128027	70	77	77
MET	96407	86042	92358	113420	85	76	81
BUTYR	72507	74896	75926	94166	77	80	81
BUT	73659	86571	84578	109938	67	79	77
BEN	56082	65316	63022	76825	73	85	82
VAL	84029	79468	82082	94521	89	84	87
TOL	58061	52910	55818	65979	88	80	85
HEX	48573	62824	59146	75895	64	83	78



Anexo 5: Curva de calibrado y validación analítica de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos prioritarios por la EPA.

a) Datos de áreas relativas para el cálculo de calibración de Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Concentración (ng/uL)	NAF	ACY	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR
0.01	1.4E-03	1.3E-03	2.7E-03	1.9E-03	3.5E-03	2.4E-03	1.8E-03	2.2E-03
0.05	6.3E-03	3.3E-03	6.9E-03	5.0E-03	1.4E-02	1.0E-02	7.8E-03	4.7E-03
0.1	9.3E-03	7.1E-03	1.2E-02	8.3E-03	1.1E-02	8.6E-03	6.3E-03	7.6E-03
0.25	2.6E-02	1.6E-02	2.5E-02	1.7E-02	2.4E-02	1.7E-02	1.3E-02	1.8E-02
0.5	4.9E-02	3.0E-02	4.3E-02	3.4E-02	4.3E-02	3.4E-02	2.9E-02	3.9E-02
1	9.9E-02	7.1E-02	5.0E-02	4.7E-01	9.5E-02	8.1E-02	7.0E-02	9.4E-02
5	3.5E-01	3.7E-01	4.4E-01	4.6E-01	4.3E-01	4.1E-01	3.8E-01	6.2E-01
10	6.2E-01	7.4E-01	7.7E-01	8.8E-01	8.9E-01	8.9E-01	6.2E-01	1.0E+00
15	8.9E-01	9.8E-01	1.1E+00	1.2E+00	1.2E+00	1.2E+00	1.0E+00	1.6E+00
25	1.4E+00	1.6E+00	1.7E+00	1.9E+00	1.9E+00	2.0E+00	1.8E+00	2.7E+00
35	1.6E+00	1.8E+00	2.0E+00	2.2E+00	2.4E+00	2.4E+00	2.4E+00	3.8E+00
50	1.9E+00	2.1E+00	2.3E+00	2.6E+00	2.7E+00	2.7E+00	3.1E+00	4.9E+00
Concentración (ng/uL)	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	BGP	DBA
0.01	3.4E-03	5.4E-03	1.6E-03	2.2E-03	2.2E-03	1.0E-03	9.6E-04	2.0E-03
0.05	6.3E-03	4.2E-03	3.0E-03	4.1E-03	4.2E-03	1.4E-03	1.2E-03	3.4E-03
0.1	9.8E-03	1.1E-02	4.8E-03	6.5E-03	7.3E-03	2.1E-03	2.1E-03	5.4E-03
0.25	2.1E-02	1.9E-02	1.1E-02	1.4E-02	1.5E-02	5.7E-03	4.8E-03	1.2E-02
0.5	3.9E-02	3.5E-02	2.5E-02	3.1E-02	3.4E-02	1.3E-02	1.1E-02	2.9E-02
1	8.7E-02	7.6E-02	6.6E-02	7.2E-02	4.2E-01	2.0E-01	1.6E-01	3.4E-01
5	4.2E-01	4.9E-01	3.4E-01	3.8E-01	4.0E-01	1.8E-01	2.2E-01	2.6E-01
10	6.5E-01	6.6E-01	6.8E-01	7.5E-01	8.2E-01	4.3E-01	5.0E-01	5.2E-01
15	1.1E+00	1.2E+00	9.7E-01	1.0E+00	1.2E+00	5.5E-01	6.5E-01	8.1E-01



Capítulo 7. Referencias bibliográficas y anexos.



DOCTORADO
CONJUNTO QUÍMICA



25	1.9E+00	1.9E+00	1.8E+00	1.8E+00	2.2E+00	9.8E-01	1.1E+00	1.3E+00
35	2.9E+00	2.4E+00	2.6E+00	2.6E+00	3.1E+00	1.4E+00	1.5E+00	1.9E+00
50	3.8E+00	3.3E+00	3.9E+00	3.6E+00	4.2E+00	2.0E+00	2.1E+00	2.6E+00

b) Áreas de los blancos del análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

	NAF	ACY	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR
Blanco Instrumental	1.40E-04	8.70E-05	4.10E-05	2.00E-04	1.60E-04	8.40E-05	1.50E-04	1.70E-04
Blanco Metodológico	2.30E-04	5.30E-05	9.50E-06	1.20E-04	1.80E-04	1.00E-04	2.80E-04	3.30E-04

	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	BGP	DBA
Blanco Instrumental	7.80E-05	2.50E-05	5.10E-05	2.70E-05	6.80E-05	1.50E-04	1.10E-04	4.40E-05
Blanco Metodológico	6.60E-05	1.20E-04	1.40E-04	3.20E-05	5.90E-05	1.20E-05	1.90E-05	4.60E-05

c) Porcentaje de recuperación para HAPs deuterados en PUFs con muestra real.

Analito	Extracción 1 (Area)	Extracción 2 (Area)	Extracción 3 (Area)	STD referencia (Area)	% Recuperación 1	% Recuperación 2	% Recuperación 3
D-Naftaleno	1361891	1246651	1304271	1684717	81	74	77
D-Acenaftaleno	1447880	1400798	1424339	1703677	85	82	84
D-Fenantreno	1071053	1043455	1057254	1494835	72	70	71
D-criseno	551055	639229	595142	746725	74	86	80
D-perileno	430946	387911	409428.5	421499	102	92	97
M pireno	1057659	1064665	1061162	1099586	96	97	97
Binafteno	554657	513855	534256	528246	105	97	101
Indeno/Fluoranteno	258178	215125	236651.5	199826	129	108	118



d) Porcentaje de recuperación para HAPs deuterados en Filtros con muestra real.

Analito	Extracción 1 (Area)	Extracción 2 (Area)	Extracción 3 (Area)	STD referencia (Area)	% Recuperación 1	% Recuperación 2	% Recuperación 3
D-Naftaleno	1361891	1246651	1304271	1684717	81	74	77
D-Acenaftaleno	1447880	1400798	1424339	1703677	85	82	84
D-Fenantreno	1071053	1043455	1057254	1494835	72	70	71
D-criseno	551055	639229	595142	746725	74	86	80
D-perileno	430946	387911	409428.5	421499	102	92	97
M pireno	1057659	1064665	1061162	1099586	96	97	97
binafteno	554657	513855	534256	528246	105	97	101
Ind/Flu	258178	215125	236651.5	199826	129	108	118



Anexo 6: Comparaciones estadísticas de consumo de biodiésel (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

1. Datos por biodiésel de grasa animal:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Grasa animal B0	3	0.865333	a
Grasa animal B5	3	0.873	a
Grasa animal B20	3	0.921333	ab
Grasa animal B80	3	0.965333	b

2. Datos por biodiésel de aceite de soya:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Soya B0	3	0.84	a
Soya B20	3	0.86	a
Soya B5	3	0.872667	a
Soya B80	3	0.994333	b

3. Datos por biodiésel de aceite de palma:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B0 Palma	3	0.960333	a
B20 Palma	3	0.996	ab
B5 Palma	3	1.00467	ab
B80 Palma	3	1.07667	b

4. Datos por biodiésel de aceites reciclados:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B0 Aceite reciclado	3	0.865333	a
B20 Aceite reciclado	3	1.041	a
B5 Aceite reciclado	3	1.043	a

Anexo 7: Comparaciones estadísticas de factores de emisión para CO₂ (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.



Capítulo 10. Anexos



Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

1. Datos por biodiésel de aceite de soya:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B20 Soya	3	0.223625	b
B5 Soya	3	0.24032	ab
B80 Soya	3	0.258061	ab
B0 Soya	3	0.265803	a

2. Datos por biodiésel de grasa animal:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 Grasa animal	3	0.236864	a
B5 Grasa animal	3	0.243593	a
B20 Grasa animal	3	0.280037	a
B0 Grasa animal	3	0.284	a

3. Datos por biodiésel de aceite de palma:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 Palma	3	0.231549	a
B20 Palma	3	0.240013	a
B0 Palma	3	0.251106	a
B5 Palma	3	0.253827	a

Anexo 8: Comparaciones estadísticas de factores de emisión para NOx (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.



Capítulo 10. Anexos



1. Datos por biodiésel de aceite de soya:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B20 Soya	3	0.202097	a
B5 Soya	3	0.207752	ab
B0 Soya	3	0.215828	ab
B80 Soya	3	0.221982	b

2. Datos por biodiésel de grasa animal:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B0 Grasa animal	3	0.209337	a
B5 Grasa animal	3	0.218727	a
B20 Grasa animal	3	0.292379	b
B80 Grasa animal	3	0.297806	b

3. Datos por biodiésel de aceite de palma:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B0 Palma	3	0.174983	a
B20 Palma	3	0.194677	ab
B5 Palma	3	0.200507	ab
B80 Palma	3	0.221346	b

Anexo 9: Comparaciones estadísticas de factores de emisión para hidrocarburos totales (THC) (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

1. Datos por biodiésel de aceite de soya:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 Soya	3	0.00511261	b
B20 Soya	3	0.0133005	a
B0 Soya	3	0.0195909	a
B5 Soya	3	0.0198505	a



Capítulo 10. Anexos



2. Datos por biodiésel de aceite de grasa animal:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B20 Grasa animal	3	0.00450025	b
B80 Grasa animal	3	0.00544336	ab
B5 Grasa animal	3	0.0066584	ab
B0 Grasa animal	3	0.010271	a

3. Datos por biodiésel de aceite de palma:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 Palma	3	0.00201919	b
B20 Palma	3	0.00439826	ab
B5 Palma	3	0.00694147	ab
B0 Palma	3	0.00797761	a

Anexo 10: Comparaciones estadísticas de factores de emisión para Partículas en tiempo real (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

1. Datos por biodiésel de aceite de soya:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 Soya	3	4.68989E-7	b
B20 Soya	3	6.15119E-7	ab
B5 Soya	3	8.32963E-7	ab
B0 Soya	3	0.0000010825	a

2. Datos por biodiésel de grasa animal:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 grasa animal	3	0.00118955	b
B20 grasa animal	3	0.00251313	a
B0 grasa animal	3	0.00305116	a
B5 grasa animal	2	0.00309656	a



3. Datos por biodiésel de aceite de palma:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 Palma	3	1.87091E-7	a
B20 Palma	3	3.42682E-7	b
B5 Palma	3	4.27569E-7	c
B0 Palma	3	0.00000125371	d

Anexo 11: Comparaciones estadísticas de factores de emisión para partículas gravimétricas (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

1. Datos para biodiésel de soya PM_{2.5}

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B5 Soya	3	0.0	a
B20 Soya	3	0.0000204236	a
B80 Soya	3	0.0000749902	a
B0 Soya	3	0.000111819	a

2. Datos para biodiésel de grasa animal PM_{2.5}

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B5 Grasa animal	3	0.00193412	a
B0 Grasa animal	3	0.00210315	a
B20 Grasa animal	3	0.0021032	a
B80 Grasa animal	3	0.00214547	a

3. Datos para biodiésel de Palma PM_{2.5}

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 Palma	3	0.0000253702	a
B20 Palma	3	0.00108778	b
B5 Palma	3	0.00220598	c
B0 Palma	3	0.0025403	d



Anexo 12: Comparaciones estadísticas de factores de emisión para Black Carbon (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

1. Datos por biodiésel de aceite de palma:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 Palma	3	0.0605097	b
B20 Palma	3	0.229523	a
B5 Palma	3	0.285295	a
B0 Palma	3	0.315041	a

1. Datos por biodiésel de grasa animal:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 Grasa animal	3	0.0371224	b
B20 Grasa animal	2	0.0780688	b
B5 Grasa animal	2	0.317168	a
B0 Grasa animal	3	0.349975	a

1. Datos por biodiésel de aceite de soya:

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 Soya	3	0.0652121	b
B20 Soya	2	0.0704564	b
B5 Soya	3	0.303915	a
B0 Soya	3	0.348253	a

Anexo 13: Análisis estadístico de emisiones de CO₂ por etapas NEDC. (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

a) biodiésel de grasa animal.

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
etapas grasa animal.B80 Inter 3	3	0.239593	b
etapas grasa animal.B80 Inter 2	3	0.253091	b
etapas grasa animal.B5 Inter 4	3	0.258167	b



Capítulo 10. Anexos



etapas grasa animal.B80 Inter 4	3	0.269094	b
etapas grasa animal.B5 Inter 3	3	0.269204	b
etapas grasa animal.B5 Inter 2	3	0.273691	b
etapas grasa animal.B0 Inter 4	3	0.288873	b
etapas grasa animal.B20 Inter 4	3	0.292227	b
etapas grasa animal.B20 Inter 3	3	0.316725	b
etapas grasa animal.B0 Inter 3	3	0.325553	b
etapas grasa animal.B20 Inter 2	3	0.335549	b
etapas grasa animal.B0 Inter 2	3	0.385956	b
etapas grasa animal.B5 Inter 1	3	0.501469	a
etapas grasa animal.B80 Inter 1	3	0.51127	a
etapas grasa animal.B20 Inter 1	3	0.562598	a
etapas grasa animal.B80 Extra	3	1.20575	c
etapas grasa animal.B5 Extra	3	1.23362	c
etapas grasa animal.B0 Extra	3	1.23915	c
etapas grasa animal.B20 Extra	3	1.35997	c
etapas grasa animal.B0 Inter 1	3	1.41019	a

b) biodiésel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
etapas palma.b20 inter 2	3	0.297022	b
etapas palma.b80 inter 2	3	0.309615	b
etapas palma.b0 inter 2	3	0.311909	b
etapas palma.b5 inter 2	3	0.330533	b
etapas palma.b80 inter 4	3	0.605505	b
etapas palma.b20 inter 4	3	0.618589	b
etapas palma.b0 inter 4	3	0.623321	b
etapas palma.b5 inter 4	3	0.650437	b
etapas palma.b20 inter 1	3	0.663383	a
etapas palma.b80 inter 1	3	0.674079	a
etapas palma.b0 inter 1	3	0.815789	a
etapas palma.b5 inter 1	3	0.860037	a
etapas palma.b80 inter 3	3	0.960425	c
etapas palma.b20 inter 3	3	0.974194	c
etapas palma.b0 inter 3	3	1.12736	c
etapas palma.b5 inter 3	3	1.1716	c
etapas palma.b80 extra	3	2.08559	c
etapas palma.b20 extra	3	2.18271	c
etapas palma.b0 extra	3	2.27954	c
etapas palma.b5 extra	3	2.39555	c



Capítulo 10. Anexos



c) biodiésel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
etapas soya.B20 Inter 3	3	242.378	b
etapas soya.B20 Inter 2	3	253.613	b
etapas soya.B20 Inter 4	3	262.45	b
etapas soya.B5 Inter 3	3	269.124	b
etapas soya.B80 Inter 4	3	275.887	b
etapas soya.B5 Inter 2	3	289.88	b
etapas soya.B5 Inter 4	3	292.415	b
etapas soya.B80 Inter 3	3	295.5	b
etapas soya.B0 Inter 3	3	299.829	b
etapas soya.B0 Inter 4	3	304.095	b
etapas soya.B80 Inter 2	3	314.994	b
etapas soya.B0 Inter 2	3	316.322	b
etapas soya.B20 Inter 1	3	509.562	a
etapas soya.B5 Inter 1	3	564.971	a
etapas soya.B80 Inter 1	3	645.328	a
etapas soya.B0 Inter 1	3	661.837	a
etapas soya.B20 Extra	3	1070.82	d
etapas soya.B5 Extra	3	1121.61	cd
etapas soya.B80 Extra	3	1177.44	c
etapas soya.B0 Extra	3	1197.65	d

d) Biodiésel de aceites reciclados

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
etapas AR.B0 Inter 4	3	0.286401	a
etapas AR.B0 Inter 3	3	0.325942	a
etapas AR.B0 Inter 2	3	0.38564	a
etapas AR.B20 Inter 4	3	0.420413	a
etapas AR.B20 Inter 3	3	0.425886	a
etapas AR.B20 Inter 2	3	0.440991	a
etapas AR.B5 Inter 4	3	0.749524	ab
etapas AR.B5 Inter 2	3	0.766555	ab
etapas AR.B5 Inter 3	3	0.816246	ab
etapas AR.B20 Inter 1	3	0.837861	ab
etapas AR.B0 Extra	3	1.23791	b
etapas AR.B5 Inter 1	3	1.27276	b
etapas AR.B0 Inter 1	3	1.4093	b
etapas AR.B20 Extra	3	2.39908	c
etapas AR.B5 Extra	3	2.79784	c



Capítulo 10. Anexos



Anexo 14: Análisis estadístico de emisiones de NOx por etapas NEDC. (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

a) biodiésel de grasa animal.

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Etapas Grasa.B0 Inter 3	3	0.149051	c
Etapas Grasa.B5 Inter 4	3	0.15682	c
Etapas Grasa.B5 Inter 2	3	0.15741	c
Etapas Grasa.B0 Inter 2	3	0.159856	c
Etapas Grasa.B0 Inter 4	3	0.163186	c
Etapas Grasa.B5 Inter 3	3	0.172577	c
Etapas Grasa.B20 Inter 3	3	0.219713	c
Etapas Grasa.B20 Inter 2	3	0.225276	c
Etapas Grasa.B20 Inter 4	3	0.226565	c
Etapas Grasa.B80 Inter 3	3	0.246887	c
Etapas Grasa.B80 Inter 2	3	0.25765	c
Etapas Grasa.B80 Inter 4	3	0.264092	c
Etapas Grasa.B0 Inter 1	3	0.386192	a
Etapas Grasa.B5 Inter 1	3	0.397886	a
Etapas Grasa.B80 Inter 1	3	0.556015	b
Etapas Grasa.B20 Inter 1	3	0.717414	b
Etapas Grasa.B0 Extra	3	1.32016	d
Etapas Grasa.B5 Extra	3	1.39257	d
Etapas Grasa.B20 Extra	3	1.72927	e
Etapas Grasa.B80 Extra	3	1.7777	e

b) biodiésel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Etapas palma.B0 Inter 3	3	0.126363	c
Etapas palma.B0 Inter 2	3	0.126791	c
Etapas palma.B0 Inter 4	3	0.1294	c
Etapas palma.B20 Inter 4	3	0.130146	c
Etapas palma.B80 Inter 3	3	0.131866	c
Etapas palma.B20 Inter 3	3	0.134901	c
Etapas palma.B20 Inter 2	3	0.13853	c
Etapas palma.B80 Inter 2	3	0.153756	c
Etapas palma.B5 Inter 3	3	0.153875	c
Etapas palma.B80 Inter 4	3	0.155525	c
Etapas palma.B5 Inter 4	3	0.16015	c
Etapas palma.B5 Inter 2	3	0.161929	c
Etapas palma.B0 Inter 1	3	0.403976	a
Etapas palma.B20 Inter 1	3	0.472815	a
Etapas palma.B5 Inter 1	3	0.627037	b
Etapas palma.B80 Inter 1	3	0.745086	b
Etapas palma.B0 Extra	3	1.23632	d
Etapas palma.B5 Extra	3	1.30672	de



Capítulo 10. Anexos



Etapas palma.B80 Extra	3	1.38958	e
Etapas palma.B20 Extra	3	1.39858	e

c) biodiésel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Etapas Soya.B20 Inter 3	2	0.118516	c
Etapas Soya.B20 Inter 4	2	0.128692	c
Etapas Soya.B5 Inter 2	3	0.141409	c
Etapas Soya.B20 Inter 2	2	0.143268	c
Etapas Soya.B0 Inter 2	2	0.14705	c
Etapas Soya.B5 Inter 3	3	0.147113	c
Etapas Soya.B5 Inter 4	3	0.15206	c
Etapas Soya.B0 Inter 4	2	0.154628	c
Etapas Soya.B0 Inter 3	2	0.154723	c
Etapas Soya.B80 Inter 2	3	0.157753	c
Etapas Soya.B80 Inter 3	3	0.168728	c
Etapas Soya.B80 Inter 4	3	0.170243	c
Etapas Soya.B20 Inter 1	2	0.448335	a
Etapas Soya.B5 Inter 1	3	0.486147	ab
Etapas Soya.B0 Inter 1	2	0.509563	ab
Etapas Soya.B80 Inter 1	3	0.561492	b
Etapas Soya.B5 Extra	3	1.26732	d
Etapas Soya.B80 Extra	3	1.27217	d
Etapas Soya.B20 Extra	2	1.27485	d
Etapas Soya.B0 Extra	2	1.29113	d

d) biodiésel de aceites reciclados

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Etapas AR.B5 Inter 4	3	0.211693	a
Etapas AR.B0 Inter 2	3	0.212922	a
Etapas AR.B0 Inter 3	3	0.218457	a
Etapas AR.B20 Inter 4	3	0.229498	a
Etapas AR.B0 Inter 4	3	0.232772	a
Etapas AR.B5 Inter 2	3	0.232857	a
Etapas AR.B5 Inter 3	3	0.23303	a
Etapas AR.B20 Inter 2	3	0.244008	a
Etapas AR.B20 Inter 3	3	0.245238	a
Etapas AR.B0 Inter 1	3	0.572522	a
Etapas AR.B20 Inter 1	3	0.596101	a
Etapas AR.B5 Inter 1	3	0.619793	a
Etapas AR.B0 Extra	3	1.4604	b
Etapas AR.B5 Extra	3	2.37107	c
Etapas AR.B20 Extra	3	2.78673	c

Anexo 15: Análisis estadístico de emisiones de THC por etapas NEDC. (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.



Capítulo 10. Anexos



a) Biodiésel de grasas animales

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Etapas Grasa.B20 Inter 3	3	6.65543	b
Etapas Grasa.B20 Inter 2	3	6.66222	b
Etapas Grasa.B20 Extra	3	7.30376	b
Etapas Grasa.B80 Inter 2	3	8.12125	b
Etapas Grasa.B80 Inter 3	3	8.13095	b
Etapas Grasa.B20 Inter 4	3	8.16899	b
Etapas Grasa.B5 Inter 2	3	9.85665	b
Etapas Grasa.B80 Extra	3	9.86526	b
Etapas Grasa.B80 Inter 4	3	9.98655	b
Etapas Grasa.B5 Inter 3	3	10.0317	b
Etapas Grasa.B5 Inter 4	3	12.3447	b
Etapas Grasa.B5 Extra	3	13.0318	b
Etapas Grasa.B0 Inter 2	3	14.9362	b
Etapas Grasa.B0 Inter 3	3	15.5876	b
Etapas Grasa.B20 Inter 1	3	18.2762	ab
Etapas Grasa.B0 Inter 4	3	18.8971	ab
Etapas Grasa.B80 Inter 1	3	21.0409	ab
Etapas Grasa.B0 Extra	3	23.2104	ab
Etapas Grasa.B5 Inter 1	3	25.0539	ab
Etapas Grasa.B0 Inter 1	3	34.7815	a

b) Biodiésel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Etapas Palma.B0 Extra	3	0.356912	d
Etapas Palma.B80 Extra	3	0.475244	d
Etapas Palma.B20 Extra	3	0.922091	d
Etapas Palma.B5 Extra	3	1.96414	d
Etapas Palma.B80 Inter 3	3	3.4898	d
Etapas Palma.B80 Inter 2	3	3.49594	d
Etapas Palma.B80 Inter 4	3	3.66451	d
Etapas Palma.B0 Inter 4	3	5.83145	d
Etapas Palma.B0 Inter 3	3	6.6349	d
Etapas Palma.B20 Inter 4	3	7.05082	d
Etapas Palma.B20 Inter 3	3	7.08288	d
Etapas Palma.B5 Inter 4	3	7.56908	d
Etapas Palma.B5 Inter 3	3	8.62963	d
Etapas Palma.B0 Inter 2	3	8.98889	d
Etapas Palma.B20 Inter 2	3	9.33632	d
Etapas Palma.B80 Inter 1	3	9.90907	d
Etapas Palma.B5 Inter 2	3	9.93542	d
Etapas Palma.B20 Inter 1	3	22.5157	c
Etapas Palma.B5 Inter 1	3	44.1725	b
Etapas Palma.B0 Inter 1	3	61.206	a

c) Biodiésel de aceite de soya



Capítulo 10. Anexos



Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Etapas Soya.B0 Extra	3	4.68873	c
Etapas Soya.B80 Inter 2	3	9.0885	c
Etapas Soya.B80 Inter 3	3	9.30811	c
Etapas Soya.B0 Inter 3	3	9.85423	c
Etapas Soya.B5 Extra	2	10.454	c
Etapas Soya.B20 Inter 3	3	10.6529	c
Etapas Soya.B0 Inter 4	3	10.7282	c
Etapas Soya.B20 Inter 4	3	11.5536	c
Etapas Soya.B80 Inter 4	3	12.4235	c
Etapas Soya.B20 Extra	3	12.4318	c
Etapas Soya.B80 Extra	3	13.1565	c
Etapas Soya.B80 Inter 1	3	15.5191	c
Etapas Soya.B5 Inter 3	2	18.4553	c
Etapas Soya.B5 Inter 4	2	19.1107	c
Etapas Soya.B20 Inter 1	3	23.0928	bc
Etapas Soya.B20 Inter 2	3	25.8809	bc
Etapas Soya.B5 Inter 2	2	37.4383	bc
Etapas Soya.B5 Inter 1	2	37.7383	b
Etapas Soya.B0 Inter 2	3	38.775	a
Etapas Soya.B0 Inter 1	3	55.7013	a

Anexo 16: *Análisis estadístico de emisiones de partículas en tiempo real por etapas NEDC. (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.*

a) Biodiésel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Etapas grasa.B80 Inter 1	3	0.00601859	b
Etapas grasa.B80 Inter 3	3	0.00935441	b
Etapas grasa.B80 Inter 4	3	0.010607	b
Etapas grasa.B20 Inter 2	3	0.0135307	b
Etapas grasa.B20 Inter 3	3	0.0151716	b
Etapas grasa.B20 Inter 1	3	0.0151797	b
Etapas grasa.B80 Inter 2	3	0.0152376	b
Etapas grasa.B20 Inter 4	3	0.0154533	b
Etapas grasa.B5 Inter 2	3	0.0161242	b
Etapas grasa.B5 Inter 3	3	0.0163188	b
Etapas grasa.B5 Inter 4	3	0.0196915	b
Etapas grasa.B0 Inter 3	3	0.0206883	a
Etapas grasa.B5 Inter 1	3	0.0215551	a
Etapas grasa.B0 Inter 1	3	0.02359	a
Etapas grasa.B0 Inter 2	3	0.0262398	a
Etapas grasa.B0 Inter 4	3	0.0283678	a
Etapas grasa.B80 Extra	3	0.0588256	e
Etapas grasa.B20 Extra	3	0.177797	d
Etapas grasa.B5 Extra	3	0.207511	c
Etapas grasa.B0 Extra	3	0.218813	c



Capítulo 10. Anexos



b) Biodiésel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Etapas Palma.B80 Inter 2	3	0.00406469	g
Etapas Palma.B80 Inter 3	3	0.00846026	f
Etapas Palma.B80 Inter 4	3	0.00899973	f
Etapas Palma.B20 Inter 2	3	0.00958418	f
Etapas Palma.B20 Inter 3	3	0.0100758	f
Etapas Palma.B20 Inter 4	3	0.0102445	f
Etapas Palma.B5 Inter 4	3	0.0132811	e
Etapas Palma.B5 Inter 2	3	0.013999	e
Etapas Palma.B5 Inter 3	3	0.0141855	e
Etapas Palma.B0 Inter 3	3	0.0206883	h
Etapas Palma.B0 Inter 2	3	0.0262398	l
Etapas Palma.B0 Inter 4	3	0.0283678	l
Etapas Palma.B80 Inter 1	3	0.0340647	d
Etapas Palma.B80 Extra	3	0.03512	d
Etapas Palma.B20 Inter 1	3	0.0395842	c
Etapas Palma.B5 Inter 1	3	0.043999	b
Etapas Palma.B0 Inter 1	3	0.0562398	a
Etapas Palma.B20 Extra	3	0.118892	k
Etapas Palma.B5 Extra	3	0.140519	j
Etapas Palma.B0 Extra	3	0.218813	i

c) Biodiésel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Etapas soya.B5 Inter 3	3	0.0107865	a
Etapas soya.B20 Inter 2	3	0.0109432	a
Etapas soya.B20 Inter 3	3	0.0110176	a
Etapas soya.B5 Inter 2	3	0.011534	a
Etapas soya.B80 Inter 1	3	0.0120868	a
Etapas soya.B0 Inter 1	3	0.0128345	a
Etapas soya.B80 Inter 2	3	0.0145678	a
Etapas soya.B20 Inter 4	3	0.014783	a
Etapas soya.B80 Inter 3	3	0.0154544	a
Etapas soya.B5 Inter 4	3	0.0157409	a
Etapas soya.B20 Inter 1	3	0.0167321	a
Etapas soya.B5 Inter 1	3	0.0177053	a
Etapas soya.B80 Inter 4	3	0.017707	a
Etapas soya.B0 Inter 2	3	0.0194123	a
Etapas soya.B0 Inter 3	3	0.0197955	a
Etapas soya.B0 Inter 4	3	0.0202019	a
Etapas soya.B80 Extra	3	0.110242	d
Etapas soya.B20 Extra	3	0.112518	d
Etapas soya.B5 Extra	3	0.127792	c
Etapas soya.B0 Extra	3	0.146551	b



Capítulo 10. Anexos



d) Biodiésel de aceites reciclados

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Etapas AR.B5 Inter 2	3	0.00199294	c
Etapas AR.B20 Inter 3	3	0.0021626	c
Etapas AR.B5 Inter 4	3	0.0023009	c
Etapas AR.B20 Inter 2	3	0.00241736	c
Etapas AR.B20 Inter 4	3	0.00257231	c
Etapas AR.B5 Inter 3	3	0.00296525	c
Etapas AR.B5 Inter 1	3	0.0077599	bc
Etapas AR.B20 Inter 1	3	0.00882053	bc
Etapas AR.B0 Inter 3	3	0.0102946	bc
Etapas AR.B0 Inter 4	3	0.0160519	bc
Etapas AR.B20 Extra	3	0.0202799	bc
Etapas AR.B0 Inter 2	3	0.0226048	bc
Etapas AR.B5 Extra	3	0.0277178	b
Etapas AR.B0 Inter 1	3	0.0661613	a
Etapas AR.B0 Extra	3	0.0787962	a

Anexo 17: Análisis estadístico de emisiones de Black Carbon por etapas NEDC. (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

a) Biodiésel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Etapas grasa.B80 Inter 4	3	0.0331413	c
Etapas grasa.B80 Inter 3	3	0.033995	c
Etapas grasa.B80 Inter 2	3	0.0436913	c
Etapas grasa.B20 Inter 3	2	0.0602004	c
Etapas grasa.B20 Inter 4	2	0.0674797	c
Etapas grasa.B20 Inter 2	2	0.0806125	c
Etapas grasa.B20 Inter 1	2	0.0921333	c
Etapas grasa.B80 Inter 1	3	0.107134	c
Etapas grasa.B80 Extra	3	0.168754	ab
Etapas grasa.B5 Inter 2	2	0.330655	ab
Etapas grasa.B0 Inter 3	2	0.344948	ab
Etapas grasa.B5 Inter 3	2	0.352952	ab
Etapas grasa.B5 Inter 4	2	0.370134	ab
Etapas grasa.B0 Inter 4	2	0.375031	ab
Etapas grasa.B20 Extra	2	0.532183	ab
Etapas grasa.B0 Inter 2	2	0.555405	a
Etapas grasa.B5 Inter 1	2	0.737859	a
Etapas grasa.B0 Inter 1	2	1.15644	b
Etapas grasa.B5 Extra	2	1.51058	ad
Etapas grasa.B0 Extra	2	1.90699	d

b) Biodiésel de aceite de palma



Capítulo 10. Anexos



Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Etapas Palma.B80 Inter 3	3	0.0503918	d
Etapas Palma.B80 Inter 4	3	0.0554386	d
Etapas Palma.B80 Inter 2	3	0.0733051	d
Etapas Palma.B80 Inter 1	3	0.0758556	d
Etapas Palma.B20 Inter 4	3	0.1576	e
Etapas Palma.B20 Inter 3	3	0.176005	e
Etapas Palma.B0 Inter 3	3	0.231287	c
Etapas Palma.B20 Inter 2	3	0.256629	c
Etapas Palma.B5 Inter 4	3	0.280041	c
Etapas Palma.B0 Inter 4	3	0.307795	c
Etapas Palma.B5 Inter 3	3	0.328407	c
Etapas Palma.B20 Inter 1	3	0.376362	c
Etapas Palma.B0 Inter 2	3	0.381792	c
Etapas Palma.B5 Inter 2	3	0.405026	c
Etapas Palma.B80 Extra	3	0.449163	abc
Etapas Palma.B0 Inter 1	3	0.577829	a
Etapas Palma.B5 Inter 1	3	0.660273	b
Etapas Palma.B20 Extra	3	1.71557	f
Etapas Palma.B5 Extra	3	1.75495	f
Etapas Palma.B0 Extra	3	2.14327	g

c) Biodiésel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Etapas Soya.B20 Inter 3	2	0.0688181	c
Etapas Soya.B20 Inter 4	2	0.0720685	c
Etapas Soya.B80 Inter 3	3	0.0760688	c
Etapas Soya.B80 Inter 4	3	0.0790579	c
Etapas Soya.B20 Inter 2	2	0.080359	c
Etapas Soya.B80 Inter 2	3	0.099099	c
Etapas Soya.B80 Inter 1	3	0.128955	c
Etapas Soya.B0 Inter 3	2	0.219407	bc
Etapas Soya.B0 Inter 4	2	0.223489	bc
Etapas Soya.B20 Inter 1	2	0.225211	bc
Etapas Soya.B20 Extra	2	0.290423	bc
Etapas Soya.B5 Inter 3	3	0.29891	bc
Etapas Soya.B80 Extra	3	0.301423	bc
Etapas Soya.B5 Inter 4	3	0.318029	bc
Etapas Soya.B0 Inter 2	2	0.342322	bc
Etapas Soya.B5 Inter 2	3	0.413561	bc
Etapas Soya.B0 Inter 1	2	0.638895	ab
Etapas Soya.B5 Inter 1	3	0.897714	ab
Etapas Soya.B0 Extra	2	1.18671	a
Etapas Soya.B5 Extra	3	1.2814	a



d) Biodiésel de aceites reciclados

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Etapas AR.B5 Inter 4	3	0.00369237	c
Etapas AR.B5 Inter 3	3	0.00371127	c
Etapas AR.B5 Inter 2	3	0.00439389	c
Etapas AR.B0 Inter 3	3	0.0166331	ab
Etapas AR.B5 Inter 1	3	0.0179658	ab
Etapas AR.B20 Inter 3	3	0.0261563	ab
Etapas AR.B0 Inter 4	3	0.0265942	ab
Etapas AR.B20 Inter 4	3	0.0289995	ab
Etapas AR.B20 Inter 2	3	0.0306573	ab
Etapas AR.B0 Inter 2	3	0.0318242	ab
Etapas AR.B5 Extra	3	0.0375092	b
Etapas AR.B20 Inter 1	3	0.0460873	ab
Etapas AR.B0 Inter 1	3	0.0658367	ab
Etapas AR.B0 Extra	3	0.155056	d
Etapas AR.B20 Extra	3	0.160926	d

Anexo 18: Comparaciones estadísticas de factores de emisión de carbonilos (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

1. Datos por biodiésel de grasa animal **a. Formaldehído**

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B0 FOR Grasa animal	3	1.50173	a
B20 FOR Grasa animal	3	2.58076	ab
B5 FOR Grasa animal	3	4.43906	ab
B80 FOR Grasa animal	3	6.63947	b

b. Acetaldehído

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B0 ACE Grasa animal	3	0.906868	a
B20 ACE Grasa animal	3	1.02273	a
B5 ACE Grasa animal	3	1.14931	a
B80 ACE Grasa animal	3	14.0271	b



Capítulo 10. Anexos



c. Acroleína y Acetona

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B0 ACR _ ATN Grasa animal	3	0.461686	a
B20 ACR _ ATN Grasa animal	3	1.07147	b
B5 ACR _ ATN Grasa animal	3	1.51979	b
B80 ACR _ ATN Grasa animal	3	8.14777	c

d. Propionaldehído

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B5 PRO Grasa animal	3	0.391489	a
B80 PRO Grasa animal	3	8.14777	b

2. Datos por biodiésel de aceite de soya

a. Formaldehído

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B0 FOR Soya	3	1.48954	a
B5 FOR Soya	3	2.31011	a
B20 FOR Soya	3	4.00098	b
B80 FOR Soya	3	7.88957	c

b. Acetaldehído

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 ACE Soya	3	0.0326844	a
B20 ACE Soya	3	0.381187	b
B5 ACE Soya	3	0.417124	b
B0 ACE Soya	3	0.739281	c

c. Acroleína y Acetona

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B20 ACR _ ATN Soya	3	0.105728	a
B5 ACR _ ATN Soya	3	0.196745	ab
B0 ACR _ ATN Soya	3	1.25037	b

3. Datos por biodiésel de aceite de palma

a. Formaldehído

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B5 FOR Palma	3	0.877481	a
B0 FOR Palma	3	1.04204	a
B20 FOR Palma	3	2.25017	a
B80 FOR Palma	3	5.18533	b



b. Acetaldehído

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B5 ACE Palma	3	0.602038	a
B0 ACE Palma	3	0.738083	a
B20 ACE Palma	3	1.02701	a
B80 ACE Palma	3	1.94646	b

c. Acroleína y Acetona

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
B80 ACR _ ATN Palma	3	0.977566	b
B0 ACR _ ATN Palma	3	1.8297	a
B5 ACR _ ATN Palma	3	1.87046	a
B20 ACR _ ATN Palma	3	2.2062	a

Anexo 19: Comparaciones estadísticas de emisión para HAPs en fase gaseosa (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

Pruebas de Múltiple Rangos para NAF por Porcentaje de biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	5.75386	a
80	2	5.98058	a
20	2	7.26143	a
0	3	11.8737	a

Pruebas de Múltiple Rangos para ACY por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.741382	a
80	2	0.942605	b
0	3	1.58284	ab
20	2	3.75245	b

+



Capítulo 10. Anexos



Pruebas de Múltiple Rangos para ACE por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.0665853	a
80	2	0.160674	a
20	2	0.303548	a
0	3	1.2235	a

Pruebas de Múltiple Rangos para FLU por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.8002	a
80	2	1.4308	a
0	3	1.49483	a
20	2	3.61093	a

Pruebas de Múltiple Rangos para FEN por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	2	1.10947	a
0	3	1.65412	a
20	2	2.66922	a
5	3	3.6069	a

Pruebas de Múltiple Rangos para ANT por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.124667	a
80	2	0.26617	ab
0	3	0.382041	b
20	2	0.393996	b

Pruebas de Múltiple Rangos para FLT por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.173873	a
80	2	0.245417	ab
0	3	0.411745	ab
20	2	0.776121	b

Pruebas de Múltiple Rangos para PIR por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.214988	a
5	3	0.339545	a



Capítulo 10. Anexos



80	2	0.382887	a
20	2	1.47082	b

Pruebas de Múltiple Rangos para BaA por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	2	0.04002	a
80	2	0.0788597	a
5	3	0.0917778	a
20	2	0.102217	a

Pruebas de Múltiple Rangos para CRI por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	1	0.0217699	a
80	2	0.0254064	a
5	3	0.0415384	a
20	2	0.0664433	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BbF por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.0537621	a
20	2	0.0658501	a
80	2	0.0856196	a
5	3	0.106884	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BkF por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.0392299	a
20	2	0.0567507	a
80	2	0.0790667	a
5	3	0.103286	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BaP por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	2	0.0507444	a
5	3	0.0705837	a
0	3	0.072844	a
20	2	0.103479	b



Capítulo 10. Anexos



Pruebas de Múltiple Rangos para IND por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	2	0.0897823	a
5	3	0.123946	a
0	3	0.238224	a
20	2	0.769279	b

Pruebas de Múltiple Rangos para BGP por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	2	0.110768	a
5	3	0.141145	a
0	3	0.238968	a
20	2	1.08567	a

Pruebas de Múltiple Rangos para DBA por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	2	0.0500774	X
5	3	0.0813855	X
0	3	0.114455	X
20	2	0.565742	X

HAPs de partículas biodiésel de aceite de palma

Pruebas de Múltiple Rangos para NAF por Porcentaje de biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	2	14.0048	a
80	1	16.0203	ab
5	3	56.1808	bc
0	3	82.2956	c

Pruebas de Múltiple Rangos para ACY por Porcentaje biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.106288	a
80	2	0.41204	b
5	3	0.454656	b
20	2	0.464824	b



Capítulo 10. Anexos



Pruebas de Múltiple Rangos para ACE por Porcentaje biodiesel de aceite de palma.

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.10357	a
20	2	0.169393	ab
5	3	0.208761	bc
80	2	0.264136	c

Pruebas de Múltiple Rangos para FLU por Porcentaje biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.113054	a
20	2	0.42733	b
5	3	0.438174	b
80	2	0.593861	b

Pruebas de Múltiple Rangos para FEN por Porcentaje biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	2	0.638662	a
5	3	0.68731	a
20	2	0.767728	ab
0	3	1.48987	b

Pruebas de Múltiple Rangos para ANT por Porcentaje biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.0343662	a
5	3	0.121905	b
80	2	0.136427	b
20	2	0.159334	b

Pruebas de Múltiple Rangos para FLT por Porcentaje biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.0925608	a
80	2	0.252303	b
5	3	0.301236	bc
20	2	0.360733	c

Pruebas de Múltiple Rangos para PIR por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.258422	a
80	2	0.386754	b



Capítulo 10. Anexos



5	3	0.479614	c
20	1	0.598518	d

Pruebas de Múltiple Rangos para BaA por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.092475	a
5	3	0.123496	b
20	1	0.125005	b
80	2	0.138554	b

Pruebas de Múltiple Rangos para CRI por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.0503844	a
20	2	0.0906737	b
5	3	0.0959441	b
80	2	0.108762	b

Pruebas de Múltiple Rangos para BbF por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	2	0.128556	a
5	3	0.139498	a
80	2	0.161371	b
0	3	0.164074	b

Pruebas de Múltiple Rangos para BkF por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.107494	a
20	2	0.123979	ab
5	3	0.132782	b
80	2	0.153729	c

Pruebas de Múltiple Rangos para BaP por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	2	0.119464	a
0	3	0.133147	a
5	3	0.137953	a
80	2	0.174221	a



Capítulo 10. Anexos



Pruebas de Múltiple Rangos para IND por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.165585	a
20	2	0.219949	ab
5	3	0.240992	b
80	2	0.318104	c

Pruebas de Múltiple Rangos para BGP por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0	3	0.214843	a
20	2	0.240886	a
5	3	0.259752	a
80	2	0.307665	a

Pruebas de Múltiple Rangos para DBA por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	2	0.0912497	a
0	3	0.103611	a
20	2	0.143729	ab
5	3	0.164221	b

HAPs de partículas biodiésel de aceite de grasa animal

Pruebas de Múltiple Rangos para NAP por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	1.37329	a
80	2	1.6501	a
5	2	4.87624	a
0	3	82.2956	b

Pruebas de Múltiple Rangos para ACY por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.0526727	a
0	3	0.106288	ab
80	2	0.21487	ab
5	3	0.226629	b



Capítulo 10. Anexos



Pruebas de Múltiple Rangos para ACE por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.0169049	a
80	2	0.0541526	ab
0	3	0.10357	b
5	3	0.168358	c

Pruebas de Múltiple Rangos para FLU por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.062243	a
0	3	0.113054	ab
5	3	0.172435	bc
80	2	0.223895	c

Pruebas de Múltiple Rangos para FEN por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.101949	a
0	3	0.187261	b
5	3	0.251721	c
80	2	0.327763	d

Pruebas de Múltiple Rangos para ANT por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.01871	a
0	3	0.0343662	b
5	3	0.0405276	b
80	2	0.0785397	c

Pruebas de Múltiple Rangos para FLT por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.0630862	a
0	3	0.0925608	ab
80	2	0.123257	bc
5	3	0.140113	c

Pruebas de Múltiple Rangos para PYR por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	2	0.15911	a
0	3	0.258422	ab



Capítulo 10. Anexos



80	2	0.311771	ab
5	3	0.453766	b

Pruebas de Múltiple Rangos para BaA por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	2	0.0850323	a
0	3	0.092475	a
80	1	0.0948691	a
5	3	0.0973413	a

Pruebas de Múltiple Rangos para CRI por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.0360191	a
0	3	0.0503844	b
5	3	0.0625442	b
80	1	0.295753	c

Pruebas de Múltiple Rangos para BbF por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.0961377	a
0	3	0.0978434	a
80	1	0.107699	ab
5	3	0.116913	b

Pruebas de Múltiple Rangos para BkF por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.0925735	a
0	3	0.107494	ab
5	3	0.111268	b
80	1	0.123714	b

Pruebas de Múltiple Rangos para BaP por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.062758	a
80	1	0.0838084	ab
5	3	0.0913848	a
0	3	0.210238	b



Pruebas de Múltiple Rangos para IND por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.142314	a
0	3	0.165585	a
5	3	0.187424	ab
80	1	0.240674	b

Pruebas de Múltiple Rangos para BGP por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.199214	a
5	3	0.204202	a
0	3	0.214843	a
80	1	0.244194	a

Pruebas de Múltiple Rangos para DBA por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	1	0.054518	a
0	3	0.103611	a
20	3	0.113666	a
5	3	0.150859	a

Anexo 20: Comparaciones estadísticas de factores de emisión de HAPs partículas (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

Pruebas de Múltiple Rangos para NAF por Porcentaje de biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
20	3	0.00510561	0.00487193	a
80	3	0.00531172	0.00487193	a
5	3	0.0133129	0.00487193	ab
0	3	0.0254539	0.00487193	b



Capítulo 10. Anexos



Pruebas de Múltiple Rangos para ACY por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.00314278	a
80	3	0.0036426	a
0	3	0.0103786	a
5	3	0.011421	a

Pruebas de Múltiple Rangos para ACE por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.0	a
20	3	0.00193789	ab
5	3	0.00769825	ab
0	3	0.0091087	b

Pruebas de Múltiple Rangos para FLU por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.00477185	a
20	3	0.00507822	a
5	3	0.0261291	b
0	3	0.0298437	b

Pruebas de Múltiple Rangos para FEN por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.0562013	a
20	3	0.0733781	a
5	3	0.092588	a
0	3	0.124598	a

Pruebas de Múltiple Rangos para ANT por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.00633257	a
80	3	0.0142241	a
0	3	0.022137	a
20	3	0.0221858	a

Pruebas de Múltiple Rangos para FLT por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.0680681	a
0	3	0.0680732	a



Capítulo 10. Anexos



20	3	0.0968589	a
80	3	0.164693	a

Pruebas de Múltiple Rangos para PIR por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.132132	a
20	3	0.166219	a
0	3	0.222829	a
5	3	0.232653	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BaA por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.00669655	a
20	3	0.0172955	ab
5	3	0.0190778	ab
0	3	0.0291518	b

Pruebas de Múltiple Rangos para CRI por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.0112484	a
20	3	0.0128704	a
80	3	0.0149932	a
0	3	0.0221466	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BbF por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.00551555	a
5	3	0.0084003	a
20	3	0.0141178	a
0	3	0.028202	b

Pruebas de Múltiple Rangos para BkF por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.00265533	a
80	3	0.00482068	a
5	3	0.00759509	a
0	3	0.0287426	b

Pruebas de Múltiple Rangos para BaP por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD



Capítulo 10. Anexos



Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.00660383	a
20	3	0.0109192	a
5	3	0.0161991	ab
0	3	0.0463577	b

Pruebas de Múltiple Rangos para IND por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.0114018	a
5	3	0.0527668	a
0	3	0.0642227	a
20	3	0.0749095	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BGP por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.0126106	a
5	3	0.0418184	ab
20	3	0.0729788	ab
0	3	0.082623	b

Pruebas de Múltiple Rangos para DBA por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.00799641	a
20	3	0.0235541	a
5	3	0.0261197	a
0	3	0.0411957	a

HAPs de partículas biodiésel de aceite de palma

Pruebas de Múltiple Rangos para NAF por Porcentaje de biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	2	0.231409	ab
0	3	0.604985	bc
5	3	0.748809	bc
20	3	0.910609	d

Pruebas de Múltiple Rangos para ACY por Porcentaje biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.189042	a
5	3	0.189802	a
0	3	0.246676	a
20	3	0.291701	a



Pruebas de Múltiple Rangos para ACE por Porcentaje biodiesel de aceite de palma.

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.0530156	a
80	2	0.0863844	ab
5	3	0.173473	ab
0	3	0.216494	b

Pruebas de Múltiple Rangos para FLU por Porcentaje biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.19374	a
5	3	0.685794	a
20	3	0.696105	a
0	3	0.70932	a

Pruebas de Múltiple Rangos para FEN por Porcentaje biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.449755	a
20	3	1.746	b
0	3	2.96143	c
5	3	3.56009	c

Pruebas de Múltiple Rangos para ANT por Porcentaje biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.15104	a
20	3	0.181443	a
80	3	0.203145	a
0	3	0.526149	b

Pruebas de Múltiple Rangos para FLT por Porcentaje biodiesel de aceite de palma

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.15104	a
20	3	0.181443	a
80	3	0.203145	a
0	3	0.526149	b

Pruebas de Múltiple Rangos para PIR por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.144855	a
80	3	0.172293	a



Capítulo 10. Anexos



20	3	0.567315	a
0	3	0.692876	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BaA por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.00669655	a
20	3	0.0172955	ab
5	3	0.0190778	ab
0	3	0.0291518	b

Pruebas de Múltiple Rangos para CRI por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.130473	b
5	3	0.137603	b
80	3	0.219278	b
0	3	0.526378	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BbF por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.226474	b
20	3	0.51309	ab
5	3	0.660069	a
0	3	0.670301	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BkF por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.189394	b
20	3	0.517987	a
5	3	0.6724	a
0	3	0.68315	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BaP por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.115124	a
20	2	0.551642	a
5	3	1.08398	a
0	3	1.10182	a

Pruebas de Múltiple Rangos para IND por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD



Capítulo 10. Anexos



Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.256956	c
20	3	0.665972	b
5	3	0.871246	a
0	3	0.893176	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BGP por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.234104	a
0	3	0.256243	a
80	3	0.264907	a
5	3	0.309515	a

Pruebas de Múltiple Rangos para DBA por Porcentaje biodiesel de aceite de soya

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.11922	b
20	3	0.357859	a
0	3	0.385847	a
5	3	0.468028	a

HAPs de partículas biodiésel de aceite de grasa animal

Pruebas de Múltiple Rangos para NAP por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.319536	a
80	2	0.385238	a
0	3	0.604985	a
20	3	0.761534	a

Pruebas de Múltiple Rangos para ACY por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.242653	a
0	3	0.246676	a
5	3	0.274127	a
20	3	0.670192	b

Pruebas de Múltiple Rangos para ACE por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.0467629	a
80	3	0.0840286	a
5	3	0.184774	a
0	3	0.216494	a



Capítulo 10. Anexos



Pruebas de Múltiple Rangos para FLU por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.247234	a
20	3	0.621432	a
5	3	0.627153	a
0	3	0.70932	a

Pruebas de Múltiple Rangos para FEN por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.630408	a
20	3	1.37895	b
5	3	2.2223	c
0	3	2.96143	d

Pruebas de Múltiple Rangos para ANT por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.121655	b
5	3	0.151995	b
20	3	0.22694	b
0	3	0.526149	a

Pruebas de Múltiple Rangos para FLT por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.346081	a
20	3	0.488797	a
0	3	1.61795	a
5	3	1.63378	a

Pruebas de Múltiple Rangos para PYR por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	1.76678	a
20	3	4.77429	a
0	3	5.29617	a
5	3	5.58415	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BaA por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.110656	b
80	3	0.231288	b



Capítulo 10. Anexos



5	3	0.457907	ab
0	3	0.692876	a

Pruebas de Múltiple Rangos para CRI por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.212256	a
20	3	0.219835	a
5	3	0.269986	a
0	3	0.526378	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BbF por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	0.182081	b
5	3	0.201625	b
80	3	0.25881	b
0	3	0.670301	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BkF por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	0.182298	b
20	3	0.212519	b
80	3	0.264306	b
0	3	0.68315	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BaP por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
80	3	0.161175	b
20	2	0.271106	ab
5	3	0.388812	ab
0	3	1.10182	a

Pruebas de Múltiple Rangos para IND por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	2	0.382226	a
80	3	0.464425	a
20	3	0.77799	a
0	3	1.20212	a

Pruebas de Múltiple Rangos para BGP por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD



Capítulo 10. Anexos



Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	2	0.103313	b
20	2	0.195268	b
80	3	0.552269	b
0	3	2.152	a

Pruebas de Múltiple Rangos para DBA por Porcentaje biodiesel de grasa animal

Método: 95.0 porcentaje LSD

Porcentaje	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	2	0.0413729	b
20	3	0.12253	b
80	3	0.264459	b
0	3	0.92397	a

Anexo 21: Comparaciones estadísticas de los análisis de MDR para HAPs en fase gaseosa y partícula (Statgraphics Centurion XV) por prueba de múltiples rangos.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se identifican los grupos homogéneos según la alineación de las letras en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma letra. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

MDR para HAPs en fase gaseosa

Método: 95.0 porcentaje LSD

		Casos	Media	Grupos Homogéneos
FLT/(PYR+FLT)	Diésel	3	0.303406	a
	Biodiésel de aceite de soya	3	0.391063	ab
	Biodiésel de grasa animal	2	0.51828	ab
	Biodiésel de aceite de palma.	2	0.606082	b
ANT/(PHE+ANT)	Diésel	3	0.154996	a
	Biodiésel de aceite de soya	3	0.156059	a
	Biodiésel de grasa animal	2	0.177101	a
	Biodiésel de aceite de palma.	2	0.193589	a
BaA/(CHR+BaA)	Diésel	1	0.242867	a
	Biodiésel de aceite de soya	2	0.560416	b
	Biodiésel de grasa animal	3	0.620566	b
	Biodiésel de aceite de palma.	3	0.647278	b



Capítulo 10. Anexos



<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
B0 FLT/(PYR+FLT)_ - Palma.B80 FLT/(PYR+FLT)_	*	-0.302675
B0 BaA __Chr_BaA_ - datos MDR grasa.B80 BaA __Chr_BaA __1	*	0.404411
Palma.B80 BaA/(CHR+BaA)_ - Grasa.B80 BaA/(CHR+BaA)	*	0.31755
Aoya.B80 BaA/(CHR+BaA)_ - Grasa.B80 BaA/(CHR+BaA)	*	0.377699

MDR para HAPs en fase partícula

Método: 95.0 porcentaje LSD

		<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
FLT/(PYR+FLT)	Biodiésel de grasa animal	2	0.193095	a
	Diésel _	3	0.246769	a
	Biodiésel de aceite de palma	2	0.346662	ab
	Biodiésel de aceite de soya	3	0.614011	b
ANT/(PHE+ANT)	Biodiésel de grasa animal	2	0.106808	a
	Diésel _	3	0.150123	a
	Biodiésel de aceite de palma	3	0.185188	a
	Biodiésel de aceite de soya	2	0.351769	b
BaA/(CHR+BaA)	Biodiésel de grasa animal	3	0.399777	a
	Diésel _	2	0.472818	a
	Biodiésel de aceite de palma	1	0.56209	a
	Biodiésel de aceite de soya	3	0.680969	a

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
B0 FLT/(PYR+FLT)_ - Soya.B80 FLT/(PYR+FLT)_	*	-0.367
Grasa B80 FLT/(PYR+FLT)_ - Soya.B80 FLT/(PYR+FLT)_	*	0.421
B0 ANT/(PHE+ANT)_ - Palma.B80 ANT/(PHE+ANT)	*	-0.201
Grasa.B80 ANT/(PHE+ANT)- Palma.B80 ANT/(PHE+ANT)	*	-0.245
Soya.B80 ANT/(PHE+ANT)1 - Palma.B80 ANT/(PHE+ANT)	*	-0.167



Anexo 22: Frecuencia de mutaciones en 1000 pelos estaminales (Trad-SH) durante los experimentos de mutagenicidad con *Tradescantia* clon KU-20

	Día	Prom.Mut en 1000	DE
Control negativo (agua desionizada)	30-dic	16	10
	31-dic	10	3
	01-ene	17	9
	02-ene	29	16
	03-ene	21	12
	04-ene	20	11
	05-ene	21	10
Control positivo (Azida)	30-dic	20	5
	31-dic	14	7
	01-ene	18	6
	02-ene	18	8
	03-ene	20	9
	04-ene	19	11
	05-ene	17	5
Control positivo (Formaldehído)	30-dic	45	4
	31-dic	29	10
	01-ene	18	1
	02-ene	35	7
	03-ene	35	8
	04-ene	18	8
	05-ene	33	11
Diésel	30-dic	35	4
	31-dic	43	8
	01-ene	39	8
	02-ene	38	9
	03-ene	16	13
	04-ene	12	3
	05-ene	15	8
Diésel	31-dic	35	17
	01-ene	23	7
	02-ene	20	12
	03-ene	25	5
	04-ene	21	7
	05-ene	20	6
	06-ene	23	6
Control negativo (agua desionizada)	07-ene	5	2
	08-ene	5	4
	09-ene	6	1



Capítulo 10. Anexos



	10-ene	5	3
	11-ene	8	3
	12-ene	7	3
Biodiésel de grasa animal (B80)	07-ene	17	4
	08-ene	25	8
	09-ene	18	8
	10-ene	16	4
	11-ene	24	6
	12-ene	25	7
Biodiésel de aceite de palma (B80)	07-ene	6	2
	08-ene	15	8
	09-ene	9	4
	10-ene	12	2
	11-ene	5	3
	12-ene	7	4
Biodiésel de aceite de soya (B80)	31-dic	35	8
	01-ene	18	7
	02-ene	25	6
	03-ene	39	11
	04-ene	18	9
	05-ene	28	9
	06-ene	20	9



Anexo 23: Frecuencia de micronúcleos (Trad-MCN) durante los experimentos de mutagenicidad con *Tradescantia pallida* var. *purpurea*.

Control negativo						Control positivo (Azida)					
Sin MCN	1 MCN	2 MCN	3 MCN	Tota I	en 100	Sin MCN	1 MCN	2 MCN	3 MCN	Tota I	en 100
299	1	0	0	1	0.33	300	0	0	0	0	0.00
299	0	1	0	2	0.67	299	1	0	0	1	0.33
300	0	0	0	0	0.00	298	2	0	0	2	0.67
299	1	0	0	1	0.33	300	0	0	0	0	0.00
299	1	0	0	1	0.33	299	1	0	0	1	0.33
300	0	0	0	0	0.00	300	0	0	0	0	0.00
297	2	1	0	4	1.33	299	1	0	0	1	0.33
						300	0	0	0	0	0.00
						300	0	0	0	0	0.00
						299	1	0	0	1	0.33
Control positivo (Formaldehido)						Biodiésel de aceite de soya (B80)					
Sin MCN	1 MCN	2 MCN	3 MCN	Tota I	en 100	Sin MCN	1 MCN	2 MCN	3 MCN	Tota I	en 100
267	22	9	2	46	15.33	293	6	1	0	8	2.67
255	36	6	3	57	19.00	295	5	0	0	5	1.67
267	24	7	2	44	14.67	295	4	1	0	6	2.00
278	13	8	1	32	10.67	295	3	1	1	8	2.67
259	31	6	4	55	18.33	292	7	1	0	9	3.00
279	13	8	0	29	9.67	292	8	0	0	8	2.67
275	13	10	2	39	13.00	294	3	2	1	10	3.33
259	25	9	7	64	21.33	292	8	0	0	8	2.67
262	24	12	2	54	18.00	295	3	2	0	7	2.33
274	15	10	1	38	12.67	290	9	0	1	12	4.00
						289	9	1	1	14	4.67
						288	10	1	1	15	5.00
Biodiésel de grasa animal (B80)						Biodiésel de aceite de palma (B80)					
Sin MCN	1 MCN	2 MCN	3 MCN	Tota I	en 100	Sin MCN	1 MCN	2 MCN	3 MCN	Tota I	en 100
288	11	0	1	14	4.67	291	5	2	2	15	5.00
280	13	6	1	28	9.33	292	6	2	0	10	3.33
286	11	1	2	19	6.33	292	4	2	2	14	4.67
281	14	5	0	24	8.00	295	3	1	1	8	2.67
283	13	1	3	24	8.00	294	1	4	1	12	4.00
286	11	2	1	18	6.00	296	3	1	0	5	1.67
283	12	1	4	26	8.67	295	3	2	0	7	2.33
295	1	4	0	9	3.00	296	3	0	1	6	2.00
278	16	1	5	33	11.00	291	7	2	0	11	3.67



Capítulo 10. Anexos



293	4	3	0	10	3.33	293	5	1	1	10	3.33
287	10	2	1	17	5.67						
290	9	0	1	12	4.00						
Diésel						Diésel					
Sin MCN	1 MCN	2 MCN	3 MCN	Tota I	en 100	Sin MCN	1 MCN	2 MCN	3 MCN	Tota I	en 100
291	8	0	1	11	3.67	291	9	0	0	9	3.00
286	10	3	1	19	6.33	289	11	0	0	11	3.67
290	8	0	2	14	4.67	291	9	0	0	9	3.00
289	11	0	0	11	3.67	288	12	0	0	12	4.00
290	10	0	0	10	3.33	294	5	0	1	8	2.67
291	8	0	1	11	3.67	296	4	0	0	4	1.33
285	11	4	0	19	6.33	292	2	5	1	15	5.00
291	9	0	0	9	3.00	295	4	1	0	6	2.00
285	12	3	0	18	6.00	292	4	4	0	12	4.00
289	11	0	0	11	3.67	295	4	1	0	6	2.00
290	9	0	1	12	4.00	289	8	2	1	15	5.00
289	10	0	1	13	4.33	293	6	0	1	9	3.00