



Efecto de la fumigación de alcoholes en la emisión de contaminantes no regulados en un motor diésel de automoción

Yina Fernanda Jiménez Cerón

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Ingeniería Ambiental

Director

John Ramiro Agudelo Santamaría, PostDoctor (PostDoc)

Codirector

Juan Carlos Casas Zapata, Doctor (PhD) en Ingeniería

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería Ambiental

Medellín, Antioquia, Colombia

2023

Cita	Jiménez Cerón, Agudelo Santamaría y Casas Zapata [1]
Referencia	[1] Y. F. Jiménez Cerón, J. R. Agudelo Santamaría y J. C. Casas Zapata, “Efecto de la fumigación de alcoholes en la emisión de contaminantes no regulados en un motor diésel de automoción”, Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería Ambiental, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2023.
Estilo IEEE (2020)	



Maestría en Ingeniería, Cohorte XXIII.

Grupo de Investigación Manejo Eficiente de la Energía (GIMEL).



Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

*A Dios por darme fortaleza y a las cinco mujeres de mi corazón, mi abuela Emma,
mi mamá Luribia, mi hermana Xiomara, mi tía María y prima Sophia, son mi
motivación*

AGRADECIMIENTOS

A Colombia Científica quien, a través de la “Alianza para la sostenibilidad energética de los sectores industrial y de transporte colombiano mediante el aprovechamiento de recursos renovables regionales”, SÉNECA, financió la pasantía para mi formación académica e investigativa en el marco del proyecto (P12) titulado: *Implementación de un kit de inyección de etanol hidratado para disminuir el consumo de diésel y las emisiones contaminantes en sistemas de transporte y aplicaciones estacionarias.*

A mi director John Ramiro Agudelo Santamaría, por guiarme, por su paciencia, motivación, y brindarme su conocimiento y apoyo en estos dos años de trabajo.

A mi codirector Juan Carlos Casas Zapata, por confiar siempre en mí, motivarme y brindarme su apoyo.

Al grupo de investigación en manejo eficiente de la energía (GIMEL) y al equipo de trabajo del Laboratorio de Máquina Térmicas de la Universidad de Antioquia por brindarme un espacio de trabajo, y por todo el apoyo recibido, especialmente de María Luisa Botero, Silvana Arias, Diana Jaramillo, Andrés López, Leonardo Serna y Janio Fidel Suarez.

Al equipo técnico del grupo de investigación en Química de Recursos Energéticos y Medioambiente (QUIREMA) de la Universidad de Antioquia, agradezco por su disposición en la determinación analítica de algunos compuestos evaluados en este trabajo.

A todos los que de alguna manera de forma directa o indirecta contribuyeron al culminar exitosamente este trabajo de investigación de maestría.

RESUMEN

Los alcoholes han mostrado ser una opción atractiva de sustitución parcial de combustible para los motores diésel, principalmente por la reducción de gases de efecto invernadero y por sus beneficios en la disminución de contaminantes críticos regulados como el material particulado y los óxidos de nitrógeno. Sin embargo, la emisión de contaminantes no regulados, que incluyen los carbonilos, puede aumentar con el uso de combustibles oxigenados como los alcoholes. Estos son compuestos tóxicos para la salud humana y contribuyen al *smog* fotoquímico. El objetivo de esta investigación consistió en evaluar la emisión de 13 carbonilos en un motor diésel de automoción Euro 4 operando en modo dual (fumigación en la admisión) con pentanol, butanol, etanol y metanol. Se utilizaron dos combustibles de referencia, B10 (contenido 10% en volumen de biodiésel de palma y 90% de diésel) y B12 (contenido de 12% en volumen de biodiésel de palma y 88% de diésel). Los combustibles se probaron en un modo de operación representativo de conducción urbana (1750 rpm y 71 Nm; -13 kW-). El sistema de muestreo se conformó con cartuchos de 2,4 dinitrofenilhidrazina (DNPH). La sustitución de combustible diésel por alcoholes se realizó en unidades de potencia (kW). El motor primero se operó con B10, la potencia de salida se redujo al 90% (11,7 kW) o al 80 % (10,4 kW) mediante el control de la velocidad del motor, luego se fumigó el alcohol hasta completar nuevamente la potencia inicial del 100% (13kW) alcanzada con el combustible de referencia. Las muestras fueron tomadas directamente en el escape del motor después del catalizador de oxidación (DOC). Para determinar la eficiencia en la oxidación de carbonilos de este sistema de postratamiento, el B12 se sustituyó con etanol reduciendo la potencia al 90% (Eta10) para tomar muestras antes y después del DOC. La extracción de las muestras se realizó con acetonitrilo y la cuantificación con cromatografía líquida de alta resolución. Los resultados mostraron que la fumigación de alcoholes aumentó significativamente las emisiones de carbonilos en comparación con los combustibles de referencia (B10 y B12). Las emisiones de las especies individuales variaron de acuerdo con el alcohol utilizado. El pentanol aumentó principalmente el acetaldehído y el p-Tolualdehído. El butanol aumentó especialmente las emisiones de acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y benzaldehído. El etanol y el metanol aumentaron principalmente las emisiones de acetaldehído y formaldehído, respectivamente. El DOC en las condiciones experimentales ensayadas no fue eficiente en la oxidación de la mayoría de carbonilos, con un máximo de reducción de 9% para el acetaldehído. También se observó que las emisiones de formaldehído generadas por el

B10 y las emisiones de formaldehído, acetaldehído y acroleína generadas por el B12 están entre las más altas en comparación con los resultados reportados en la literatura. Las emisiones de carbonilos, generadas por cada alcohol, jerarquizándolas de mayor a menor abundancia en los gases de escape, corresponden a: etanol > B12 > pentanol > metanol > butanol > B10.

Como variables energéticas y ambientales adicionales, se midieron el consumo específico de combustible, la eficiencia térmica, óxidos de nitrógeno (NOx) y material particulado en masa y número (PM y NP). Los resultados mostraron disminuciones en la emisión de PM, NP y eficiencia, mientras que el consumo específico de combustible, así como las de NOx aumentaron con respecto al B10.

Palabras claves: Emisiones no reguladas, carbonilos, fumigación, alcoholes, biodiésel, motores diésel

ABSTRACT

Alcohols have shown to be an attractive option for partial fuel substitution for diesel engines, mainly due to the reduction of greenhouse gases and their benefits in reducing critical regulated pollutants such as particulate matter and nitrogen oxides. However, the emission of unregulated pollutants, including carbonyls, can be increased with the use of oxygenated fuels such as alcohols. These are compounds that are toxic to human health and contribute to photochemical smog. The objective of this research was to evaluate the emission of 13 carbonyls in a Euro 4 automotive diesel engine operating in dual mode (intake fumigation) with pentanol, butanol, ethanol and methanol. Two reference fuels were used, B10 (content 10% palm biodiesel in volume and 90% diesel) and B12 (content 12% palm biodiesel in volume and 88% diesel). The fuels were tested in a representative urban driving mode of operation (1750 rpm and 71 Nm; -13 kW-). The sampling system was made up of 2,4 dinitrophenylhydrazine (DNPH) cartridges. The substitution of diesel fuel for alcohol was carried out in power units (kW). The engine was first run on B10, power output reduced to 90% (11.7 kW) or 80% (10.4 kW) with engine speed control, then alcohol was fumigated to completion again the initial power of 100% (13kW) achieved with the reference fuel. Samples were taken directly from the engine exhaust after oxidation catalyst (DOC). To determine the carbonyl oxidation efficiency of this after treatment system, B12 was substituted with ethanol reducing potency to 90% (Eta10) to sample before and after DOC.

Sample extraction was performed with acetonitrile and quantification with high-performance liquid chromatography. The results showed that alcohol fumigation significantly increased carbonyl emissions compared to the reference fuels (B10 and B12). Emissions from individual species varied according to the alcohol used. Pentanol increased mainly acetaldehyde and p-Tolualdehyde. Butanol especially increased emissions of acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde and benzaldehyde. Ethanol and methanol mainly increased acetaldehyde and formaldehyde emissions, respectively. Under the experimental conditions tested, DOC was not efficient in the oxidation of most carbonyls, with a maximum reduction of 9% for acetaldehyde. It was also observed that the formaldehyde emissions generated by B10 and the formaldehyde, acetaldehyde and acrolein emissions generated by B12 are among the highest compared to the results reported in the literature. The carbonyl emissions generated by each alcohol, ranking them from greater to lesser abundance in the exhaust gases, correspond to: ethanol > B12 > pentanol > methanol > butanol > B10.

As additional energy and environmental variables, specific fuel consumption, thermal efficiency, nitrogen oxides (NO_x) and particulate matter in mass and number (PM and NP) were measured. The results showed a decreases in the emission of PM, NP and efficiency, while the specific consumption of fuel, as well as those of NO_x increased with respect to B10.

Keywords: Unregulated emissions, carbonyls, fumigation, alcohols, biodiesel, diesel engine

ABREVIATURAS

B10: Mezcla del 10% (v/v) de biodiésel en diésel

B12: Mezcla del 12% (v/v) de biodiésel en diésel

Penta10: Fumigación del 10% de pentanol en base energética

Buta10: Fumigación del 10% de butanol en base energética

Buta20: Fumigación del 20% de butanol en base energética

Eta10: Fumigación del 10% de Etanol en base energética

Eta20: Fumigación del 20% de Etanol en base energética

Meta10: Fumigación del 10% de metanol en base energética

Meta20: Fumigación del 20% de metanol en base energética

DNPH: 2,4 dinitrofenilhidrazina

DOC: Catalizador de oxidación

Eta10-B12-PreDOC: Sustitución de B12 por Eta10 y muestreo de carbonilos antes del DOC

Eta10-B12-DespDOC: Sustitución de B12 por Eta10 y muestreo de carbonilos después del DOC

EGR: Recirculación de gases de escape

PM: Material particulado

NP: Número de partículas

NOx: Óxidos de nitrógeno

THC: Hidrocarburos totales sin quemar

HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1	12
INTRODUCCIÓN	13
1.1. Planteamiento del problema	15
1.2. Antecedentes y estado del arte.....	16
OBJETIVOS	22
1.3. General.....	22
1.4. Específicos	22
Capítulo 2	23
METODOLOGÍA	24
2.1. Combustibles utilizados	24
2.2. Banco de ensayos del motor	25
2.3. Sistema de muestreo.....	27
2.4. Extracción de muestras	29
2.5. Técnicas analíticas	30
2.6. Procedimiento experimental	32
Capítulo 3	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
3.1. Condiciones de muestreo	36
3.1. Distribución de las emisiones en cartuchos en serie.....	38
3.2. Efecto del alcohol en la emisión de carbonilos.....	39
3.2.1. <i>B10</i>	39
3.2.2. <i>Pentanol</i>	41
3.2.3. <i>Butanol</i>	42
3.2.4. <i>Etanol</i>	43
3.2.5. <i>Metanol</i>	45
3.3. Efecto del catalizador de oxidación.....	47

3.4.	Concentraciones totales de carbonilos	51
3.5.	Consumo específico de combustible.....	52
3.6.	Eficiencia térmica.....	53
3.7.	Emisiones de NOx y temperatura de los gases de escape	54
3.8.	Emisiones de partículas en número y en masa.....	55
Capítulo 4	57
CONCLUSIONES	58
TRABAJOS FUTUROS	59
PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTA TESIS.....		59
BIBLIOGRAFÍA		60
ANEXOS		71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Caudales y tiempos de muestreo de carbonilos	21
Figura 2.1.	Sistema de adquisición de datos.....	27
Figura 2.2.	Motor y sala de ensayos utilizados.....	27
Figura 2.3.	Configuración del sistema de muestreo de carbonilos.....	28
Figura 2.4.	Proceso de extracción.....	30
Figura 2.5.	Ejemplo de un cromatograma de los carbonilos analizados obtenido por HPLC-UV del estándar (STD) de 10µg/mL.....	31
Figura 2.6.	Esquema del montaje experimental	34
Figura 3.1.	Emisiones de carbonilos en las condiciones de muestreo.....	36
Figura 3.2.	Distribución de carbonilos por cartucho.....	37
Figura 3.3.	Distribución por cartucho de las emisiones totales de carbonilos por combustible	38
Figura 3.4.	Emisiones de carbonilos de los combustibles probados.....	39
Figura 3.5.	Comparación de las distribuciones relativas de carbonilos con mezcla de biodiésel. Algunas de las distribuciones relativas fueron tomadas de los valores reportados en la literatura, otros fueron calculados utilizando las emisiones específicas.....	41
Figura 3.6.	Comparación de las emisiones de carbonilo con butanol de este estudio y la literatura.....	43

Figura 3.7. Comparaciones de las emisiones específicas y concentraciones de la fumigación y mezcla de etanol con diésel y/o biodiésel.	45
Figura 3.8. Comparación de emisiones específicas de formaldehído con metanol de este y otros estudios.	47
Figura 3.9. Emisiones de carbonilos de B12, antes y después del DOC con fumigación de etanol.....	48
Figura 3.10. Comparación de las emisiones específicas y concentración de carbonilos emitidos por diésel y mezclas con biodiésel.....	49
Figura 3.11. Emisiones totales de carbonilos por combustible	52
Figura 3.12. Relación del consumo específico de combustible (B10 y alcoholes) y potencia generada. La Figura de puntos representa la potencia obtenida (eje Y izquierdo) y la Figura de barras el consumo de combustible (eje Y derecho).....	53
Figura 3.13. Eficiencia generada por combustible probado	54
Figura 3.14. Emisiones de NOx y temperatura de los gases de escape. La Figura de puntos representa la temperatura de escape (eje y izquierdo) y la figura de barras representa las emisiones de NOx (eje y derecho)	55
Figura 3.15. Emisiones de partículas en número (NP) y masa (PM)	56

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Especificaciones de los combustibles utilizados [5], [32], [58].....	25
Tabla 2.2. Especificaciones del motor	26
Tabla 2.3. Condiciones experimentales	29
Tabla 2.4. Método instrumental	31
Tabla 3.1. Contenido de biodiésel en diésel	50

Capítulo 1

Introducción

INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que los motores diésel contribuyen considerablemente a las emisiones de sustancias tóxicas del aire, tanto gaseosas como en partículas. Sin embargo, estos continúan siendo importantes especialmente en el sector de transporte de carga mediana y pesada, debido a su mayor eficiencia, confiabilidad y durabilidad [1]. Por lo tanto, es de esperar que, hasta que no sean implementados definitivamente vehículos sin el uso de combustibles fósiles y los de cero emisiones, el diésel continuará siendo esencial para las actividades económicas en muchos países [2]. En las últimas décadas las emisiones generadas por estos motores han sido una preocupación, ya que los diferentes estudios indican que son cancerígenas para los seres humanos [3]. Esto ha llevado a que se investiguen estrategias de reducción de emisiones que incluyen sistemas de postratamiento, combustión avanzada y combustibles alternativos.

Los alcoholes se consideran como una opción de combustibles para sustituir parcialmente al diésel debido a que implica la reducción del consumo de combustibles fósiles y de emisiones contaminantes reguladas. Los alcoholes inferiores o de cadena corta (metanol y etanol) han sido ampliamente estudiados, por su facilidad de síntesis, amplia gama de materias primas y rutas de producción bien establecidas, por estos motivos los convierten en combustibles sostenibles con potencial de reducir la huella de carbono generada por los combustibles convencionales. La combinación de su alto contenido de oxígeno, nulo contenido de azufre y aromáticos, y baja relación carbono/hidrógeno, ha mostrado resultados favorables en los procesos de combustión, al tiempo que reducen contaminantes atmosféricos regulados. En motores, se han reportado reducciones significativas en material particulado, tanto en número como en masa, así como de óxidos de nitrógeno. Además, la adición de alcoholes superiores o de cadena larga (butanol y pentanol) contribuyen a elevar el poder calorífico inferior y el número de cetano, a una mejor solubilidad en el caso de mezclas con diésel, mientras que conduce a una mayor viscosidad, una mayor tensión superficial y un menor contenido de oxígeno en comparación con alcoholes de cadena corta [4].

Los alcoholes se han usado en mezclas con diésel y/o biodiésel. Esto tiene como ventaja que no se requieren modificaciones significativas a la arquitectura del motor y su conversión es relativamente sencilla. Sin embargo, la fracción de mezcla del alcohol en diésel es

limitada particularmente con metanol y etanol, aún con el uso de agentes emulsionantes o codisolventes. Además, la baja lubricidad de estos combustibles en comparación con la del diésel podrían requerir aditivos lubricantes [5]. La fumigación se ha desarrollado para superar estas desventajas. Este enfoque consiste en la inyección del combustible sustituto (alcohol) en el múltiple de admisión del motor a través de un sistema de inyección independiente durante el proceso de admisión del motor diésel, luego tiene lugar la inyección a alta presión del combustible diésel en la mezcla de aire y alcohol “gaseoso” que está siendo comprimida por el cilindro. El combustible sustituido, como diésel o biodiesel, se inyecta en la configuración normal del motor (inyección directa) para encender la mezcla premezclada de alcohol y aire [6], [7]. Sin embargo, algunos aspectos preocupantes con respecto a su imagen percibida de “combustión más limpia” son las emisiones no reguladas debido a que algunos trabajos han informado que las especies reactivas, como los compuestos carbonílicos, podrían aumentar con el uso de combustibles oxigenados en los motores [8], [9].

Los carbonilos son un grupo de contaminantes emitidos por procesos de combustión, que incluyen aldehídos y cetonas. Se encuentran entre las principales especies de compuestos orgánicos involucrados en la contaminación fotoquímica del aire, ya que juegan un papel importante como productos de foto-oxidación para los hidrocarburos en fase gaseosa en presencia de luz solar. Además, algunas especies como el formaldehído y el acetaldehído pueden ser cancerígenas para los humanos. También inducen enfermedades nasales, irritación de la piel, ojos y mucosas del sistema respiratorio, por eso se encuentran entre los contaminantes tóxicos del aire regulados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) [10]. Estos compuestos son altamente inestables, lo cual dificulta su muestreo. Los métodos existentes (EPA TO-11A, US EPA IP-6A, CARB 1004, y EPA 0100) se centran en aire ambiental y no hay una metodología establecida para su especiación en el escape de motores de combustión interna.

En este proyecto se desarrolló la metodología de muestreo de carbonilos en la corriente de gases de escape de un motor diésel Euro 4 provisto con Recirculación de Gases de Escape y Catalizador de Oxidación Diésel (conocidos por sus siglas en inglés como EGR y DOC respectivamente) para evaluar las emisiones de carbonilos de pentanol, butanol, etanol, metanol y dos mezclas de biodiesel de aceite de palma en diésel como combustibles de referencia (B10 y B12 respectivamente). Se realizaron sustituciones de B10 por el 10% y

20% en base energética de los alcoholes. Además, se evaluó el efecto del DOC en la oxidación de carbonilos sustituyendo B12 antes y después del DOC con 10% en base energética de etanol. También se determinaron variables adicionales como consumo de combustible, eficiencia y emisiones de PM, NP y NOx.

1.1. Planteamiento del problema

El uso de combustibles renovables de bajo contenido de carbono, como los alcoholes, están ganando cada vez mayor participación en la industria de los hidrocarburos, no sólo por la posibilidad que ofrece para descarbonizar sus procesos, sino porque permite mitigar los impactos nocivos sobre la salud humana de las emisiones que van al ambiente. En 2012 la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) clasificó a las emisiones de los motores diésel como cancerígenas para los humanos debido a que encontraron evidencias suficientes de que pueden provocar cáncer de pulmón y estar asociadas con un mayor riesgo de cáncer de vejiga [3]. Las emisiones de PM son la principal fuente de mutagenicidad y carcinogenicidad en el escape del motor [11]. Los alcoholes se han considerado como sustitutos parciales de diésel, debido a que permiten mitigar la contaminación ambiental, satisfacer la creciente demanda de energía y se pueden obtener de materias primas renovables como el maíz, caña de azúcar, residuos maderables, agrícolas entre otros [12], [13].

Se ha evidenciado que la sustitución de diésel por alcoholes genera reducciones simultáneas hasta de un 57% para el PM, 20% para NOx y 12% para el CO₂, en comparación con diésel [7], [14]. Esto ha llevado a que se consideren como combustibles potenciales para su uso en motores diésel [15]. Sin embargo, podrían aumentar la emisión de otro grupo de contaminantes para los cuales no se han establecido límites de emisión en vehículos, que incluyen carbonilos [7].

Por su reactividad estos compuestos juegan un papel importante en la química atmosférica y la calidad del aire en áreas urbanas. Son precursores de radicales libres, formación de ozono con contribuciones entre el 17-50% [16]–[18] y *smog* fotoquímico [19]. Además, se ha demostrado que pueden exacerbar el asma, neumonía, irritan las vías respiratorias, los ojos, nariz, la piel y las membranas de sistema respiratorio [20]. Varios carbonilos como el formaldehído, el acetaldehído, la acetona y acroleína son mutagénicos, genotóxicos e

incluso carcinogénicos [21], [22]. Estas especies están incluidas en la lista de sustancias que indican un alto nivel de contaminación del aire en las ciudades [23]. Su determinación suele centrarse en 13 especies (formaldehído, acetaldehído, acetona, acroleína, propionaldehído, crotonaldehído, 2-butanona, butiraldehído, benzaldehído, valeraldehído, p-tolualdehído y hexaldehído y metacroleína) por su reactividad, efectos en la salud humana y encontrarse con mayor frecuencia en el aire exterior [18], [22], [24], interior [22] y en el escape de motores de combustión interna [8], [19], [25], [26].

Por lo tanto, este trabajo dio respuesta la siguiente pregunta de investigación:

¿Cuáles son y en qué cantidad se emiten los compuestos no regulados tipo carbonilos en las emisiones de un motor diésel de automoción operando en modo dual diésel/alcohol?

1.2. Antecedentes y estado del arte

Para minimizar los impactos ambientales generados por los motores diésel, particularmente las que se encuentran reguladas como PM, NO_x, CO y THC, se han utilizado diferentes estrategias. La reducción de PM se ha logrado entre otros, a través de sistemas de combustión avanzada como la de carga homogénea, parcialmente premezclada y de combustible dual como la probada en este proyecto [27]. La reducción de NO_x se ha logrado principalmente mediante el uso de una amplia variedad de biocombustibles [28], [29] y diversos dispositivos de postratamiento como el EGR, y la reducción catalítica selectiva [30]. Estos han permitido reducciones significativas en contaminantes regulados. Sin embargo, aunque todas estas estrategias han sido desarrolladas, los motores continúan generando contaminantes de interés como los carbonilos.

Las investigaciones realizadas con fumigación de alcoholes en motores diésel relacionadas con la emisión de aldehídos y cetonas son pocas, en la mayoría de los casos se han centrado únicamente en la emisión de formaldehído utilizando metanol, en pocos casos en las emisiones de acetaldehído y otras especies de carbonilos. Además, hasta donde se sabe no hay trabajos que hayan realizado comparaciones de las emisiones generadas con alcoholes de los 13 carbonilos anteriormente mencionados. A continuación, se resumen los resultados de los artículos relevantes encontrados en la revisión de literatura.

Cheung *et al.* [31], realizaron ensayos experimentales en un motor diésel Isuzu 4HF1 de inyección directa de cuatro cilindros y aspiración natural. Sustituyeron diésel por metanol en varias cargas, correspondientes al 20, 40, 60, 80 y 95% de las cargas máximas del motor (220, 230 y 200 Nm) y a velocidades de 1280, 1920 y 2560 rpm. Con combustible diésel ocupando el 80 y el 70% de la carga total y el 20 y 30% restante fumigando metanol. Los resultados mostraron que las emisiones de formaldehído fueron 1.3-2.4, 1.7-2.7 y 2.2-3.3 veces más altas con metanol en comparación con las emisiones de diésel para las velocidades de 1280, 1920 y 2560 rpm, respectivamente. También se evidenció reducciones en las emisiones de NO_x y PM en todo el rango de operación del motor, y aumentos significativos en las emisiones de THC y CO, así como las emisiones de NO₂. Además, se presentó una disminución en la eficiencia térmica a bajas cargas del motor, pero no hubo cambios significativos entre medias a altas cargas.

Zhang *et al.* [32], experimentaron en un motor diésel de inyección directa de cuatro cilindros con aspiración natural, inyectaron metanol en la entrada de aire de cada cilindro para evaluar emisiones reguladas (PM, THC, CO) y no reguladas (benceno, tolueno y xileno-BTX-, formaldehído, 1.3 butadieno, metanol no quemado y etino). La fumigación de metanol redujo las emisiones de NO_x, excepto en condiciones de alta carga del motor, aunque condujo a un aumento de THC, CO y NO₂. Las concentraciones en masa y número de partículas disminuyeron. El metanol no quemado, formaldehído y BTX aumentaron significativamente, mientras que las emisiones de etileno, eteno, 1.3 butadieno disminuyeron. El catalizador de oxidación redujo significativamente la mayoría de los contaminantes.

Wei *et al.* [33], modificaron un motor diésel turboalimentado de seis cilindros para fumigar metanol y evaluar las emisiones reguladas (NO_x, CO y THC) y no reguladas (formaldehído, metanol no quemado, 1.3 butadieno, ácido fórmico, benceno y tolueno). Observaron que con el uso de metanol disminuyó las emisiones de NO_x y aumentó las emisiones CO, THC, formaldehído, metanol no quemado 1.3 butadieno, ácido fórmico, benceno y tolueno. Posteriormente [34], realizaron un estudio con el objetivo de comparar el efecto de sistemas de postratamiento en las emisiones no reguladas previamente estudiadas; incluyeron un DOC y un catalizador de oxidación de partículas conocido por sus siglas en inglés como DPOC. Los resultados mostraron que, aunque todas las emisiones no reguladas aumentaron en diferentes grados con la fumigación de metanol, el DOC disminuyó la

mayoría de las emisiones, especialmente a carga media y temperaturas altas en los gases de escape. Las emisiones de formaldehído después del DOC aumentaron a baja carga. Después del DPOC las emisiones evaluadas en la mayoría de los ensayos experimentales no cambiaron significativamente en comparación con las obtenidas con el combustible diésel de referencia.

Wei *et al.* [15], basados en el procedimiento de prueba de Ciclo de Estado Estacionario europeo comprobaron que el motor utilizado que cumple con los requisitos de la legislación Euro IV, podía satisfacer completamente la demanda de la legislación Euro V, sin la ayuda de la reducción catalítica selectiva y con el uso de la fumigación de metanol, recirculación de gases, DOC y DPOC. Los sistemas de postratamiento redujeron las emisiones de formaldehído generadas por la fumigación. De acuerdo con sus resultados desarrollaron una flota de camiones basados en la combustión dual con metanol.

Wei *et al.* [35], exploraron el efecto de la fumigación de metanol en cargas bajas y altas de un motor diésel de seis cilindros turboalimentado en dos condiciones de operación correspondientes a 0.35 MPa-1000 rpm y 0.88 MPa-2200 rpm. Evaluaron las emisiones reguladas (NO_x, THC y CO) y no reguladas (formaldehído). Los resultados mostraron que las emisiones de THC, CO y formaldehído aumentaron significativamente con la fumigación de metanol, pero el DOC redujo sus emisiones, aunque a baja velocidad y carga del motor, el metanol sustituido por fumigación no podía ser demasiado por las elevadas emisiones de estos contaminantes, incluso después del DOC, en comparación con el combustible diésel de referencia. Los NO_x disminuyeron con el aumento de la sustitución de metanol.

Pan *et al.* [36], realizaron experimentos en un motor diésel turboalimentado de seis cilindros y sistema de inyección *common rail* para fumigar metanol con una presión de 0.42 MPa, a una velocidad y carga constante de 1500 rpm y 75% de la carga total del motor respectivamente. Se realizaron sustituciones de metanol de 0, 10, 30 y 40% en base energética y se variaron las temperaturas del aire de admisión en 20, 40, 60, 70 y 80°C. Los resultados mostraron que al aumentar las relaciones de sustitución de alcohol se generaba reducciones en las emisiones de NO_x, mientras incrementaron los THC, CO y formaldehído. Sin embargo, las temperaturas más altas en el aire de admisión inhibieron las emisiones de THC, CO y formaldehído e incrementaron NO_x y eficiencia térmica.

Britto *et al.* [37] estudiaron las emisiones reguladas (NO_x, THC y CO) y no reguladas (formaldehído y acetaldehído) en un motor diésel de un solo cilindro dotado con un sistema dual diésel-etanol. Los resultados mostraron una reducción de 60% para las emisiones de NO_x y un aumento de las emisiones de THC, CO. De igual forma un aumento significativo de las emisiones de formaldehído y acetaldehído principalmente a bajas cargas. Resultados similares fueron reportados por Liu *et al.* [38], quienes en un motor experimental diésel de cuatro cilindros, cuatro tiempos, equipado con un inyector controlado electrónicamente para la inyección de etanol, llevaron a cabo experimentos para la evaluación de emisiones reguladas y contaminantes como el formaldehído y acetaldehído, a una velocidad de torque máxima del motor de 1500 rpm. Utilizaron como combustible de referencia el polioximetileno dimetil éter (PODE). Los resultados mostraron que, con el aumento de la relación de etanol, las emisiones de PM y NO_x tendían a disminuir, especialmente a baja carga. Por el contrario, el formaldehído y acetaldehído tendieron a aumentar en comparación con el combustible de referencia.

Gowtham *et al.* [39] investigaron el rendimiento y las emisiones reguladas y no reguladas de vapores de n-butanol premezclado en un motor diésel de inyección directa y de un solo cilindro. Observaron que las emisiones de NO_x, acetaldehído y acroleína se reducían entre 11.4 y 40.81%. Sin embargo, las emisiones de THC, CO, formaldehído y acetona se incrementaron con mayores sustituciones de n-butanol. En relación con el rendimiento, se observó un 14.76% más de eficiencia térmica cuando se fumigó un 20% de n-butanol en comparación con la operación del combustible diésel de referencia.

Ghadikolaei *et al.* [40], examinaron en un motor diésel Isuzu 4HF1 de cuatro cilindros e inyección directa el impacto de cuatro combustibles, a saber, diésel puro ultrabajo en azufre (ULSD), mezcla (80% ULSD, 5% biodiesel y 15% etanol en volumen), fumigación (5% biodiesel + 15% etanol) y la combinación de mezcla (80% ULSD, 2.5% biodiesel, 7.5% etanol) y fumigación (2.5% biodiesel y 7.5% etanol), este último denominado F + B; en la emisión de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y alcanos en fase particulado. Utilizaron una Unidad de Control Electrónica (ECU) adicional a la propia del motor para ajustar y controlar la tasa de inyección del combustible biodiesel – etanol. Las pruebas se realizaron en cuatro condiciones de operación (1400 rpm - 57 Nm, 1400 rpm - 228, 2200 rpm - 57 Nm y 2200 rpm - 228 Nm). Los resultados mostraron reducciones de 78.4, 57.6 y 31.3% de los HAP totales con mezcla, F+B y fumigación respectivamente en comparación

con el uso de ULSD puro, además disminuyó en 81.7%, 63.5% y 38.9% el benzo[a] pireno equivalente respectivamente. De igual forma se presentó una reducción de casi todos los n-alcanos de cadena media y larga en ambas cargas.

En cuanto a los trabajos previos del grupo de investigación GIMEL de la Universidad de Antioquia, en 2015, López. *et al.*, [41] sustituyeron 10% de etanol hidratado (5% de agua) y n-butanol, en base energética, en un motor diésel de automoción Isuzu 4JA1 pre-Euro, operando en dos modos de operación, baja y alta carga. Encontraron que no se afectaron significativamente la eficiencia térmica y el consumo específico de combustible, sin embargo, incrementaron significativamente las emisiones de THC y CO, mientras que disminuyeron las de NOx y PM, principalmente en altas cargas. La fumigación de n-butanol mostró el mejor compromiso de reducción de PM vs NOx + THC. Ruiz *et al.*, [42] evaluaron la reactividad oxidativa, la nanoestructura y la morfología del material particulado producido por la combustión dual (fumigación) con n-butanol y etanol hidratado. El PM producido por la combustión de los dos alcoholes incrementó la reactividad a la oxidación debido a su mayor área superficial activa, y al mayor contenido de fracción orgánica volátil. Posteriormente, Cadrazco *et al.*, [43] evaluaron la actividad genotóxica del material orgánico soluble extraído del PM producido por la fumigación de etanol hidratado y n-butanol. Encontraron que el PM proveniente de los alcoholes era más genotóxico a los linfocitos de sangre humana que el del ULSD. Estos trabajos dentro del grupo de investigación dejaron problemas planteados, como por ejemplo, explicar cómo era posible que al disminuir el contenido de compuestos aromáticos inducido por la sustitución parcial de un alcohol, se produjera PM más genotóxico.

De la revisión de literatura anterior se puede deducir que hasta el momento las investigaciones con fumigación de alcoholes se han centrado principalmente en las emisiones reguladas, quedando en evidencia la necesidad de continuar evaluando el impacto de esta técnica para conocer si en todo el ciclo de vida de estos combustibles, que incluyen las emisiones generadas (reguladas y no reguladas), son ambientalmente más limpios que los combustibles convencionales, principalmente en la emisiones de compuestos tóxicos que han sido priorizados por el riesgo que representan para la salud humana y el ambiente.

La revisión anterior también permitió concluir que los análisis de carbonilos se realizan principalmente con equipos de medición en línea basados en métodos espectroscópicos, los cuales cuantifican algunas especies de aldehídos [32], [33]. La reacción de carbonilos con 2,4 dinitrofenilhidrazina (DNPH) para formar las correspondientes DNPH hidrazonas, es un método ampliamente utilizado y aceptado para el muestreo de carbonilos [24], [44]. La principal ventaja es que permite el análisis de varios aldehídos y cetonas simultáneamente. Además, es recomendado por la EPA para la captura estos compuestos en el aire ambiental [44]. Sin embargo, para el muestreo en el escape de motores de combustión interna no hay una metodología estándar, por lo tanto, en la literatura se encuentran diferencias, se diluyen los gases de escape [8], [45]–[49], se usan bolsas de Tedlar [46], [47], [49]–[51] o las condiciones de muestreo varían como se observa en la Figura 1.1, donde se presentan los caudales y tiempos utilizados para capturar carbonilos en banco de ensayos [8], [45], [54]–[57], [46]–[53], los cuales se encuentra en rangos de 0.15 a 1.3 L/minuto y de 5 a 20 minutos, respectivamente. Por lo tanto, en este trabajo se diseñó y construyó el sistema de muestreo de carbonilos para capturar estos compuestos directamente de la línea de escape del motor, evitando cualquier interacción con el aire. Además, de determinar las condiciones favorables para su muestreo.

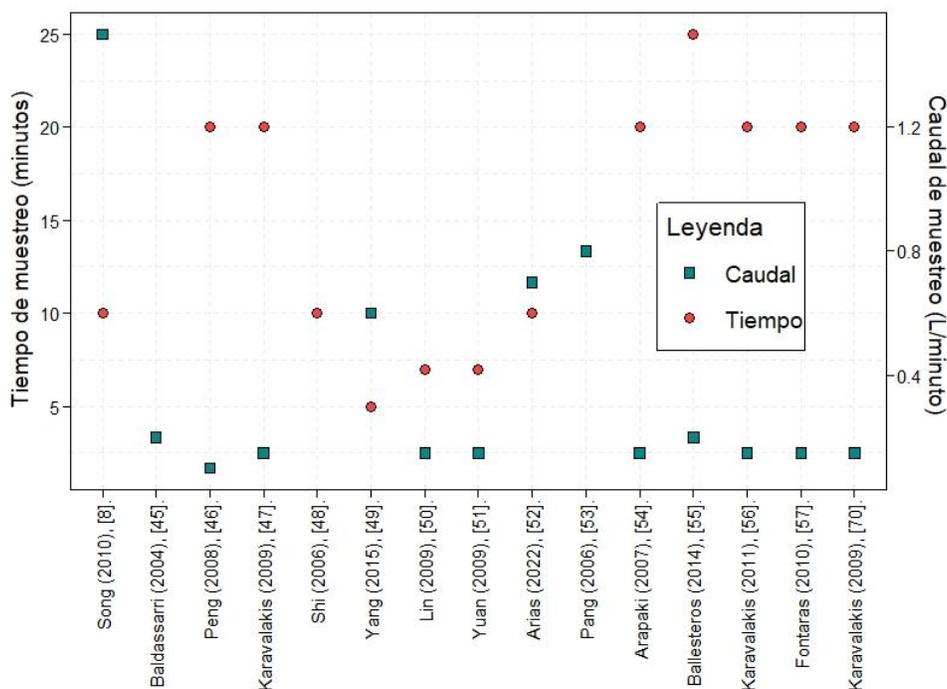


Figura 1.1. Caudales y tiempos de muestreo de carbonilos

OBJETIVOS

1.3. General

Evaluar el efecto de la fumigación de alcoholes sobre la emisión de carbonilos potencialmente peligrosos para la salud humana y el ambiente en un motor diésel de automoción con tecnología Euro 4.

1.4. Específicos

- Desarrollar la metodología de muestreo de carbonilos en un banco de ensayos de motores.
- Caracterizar la emisión y tipo de carbonilos con fumigación de alcoholes en un motor diésel Euro 4.

Capítulo 2

Metodología

METODOLOGÍA

El presente trabajo de investigación se realizó en un motor de automoción altamente representativo del parque automotor colombiano, ubicado en el Laboratorio de Máquinas Térmicas de la Universidad de Antioquia. El banco de ensayos donde estaba montado el motor se instrumentó de manera idónea para medir parámetros de operación (desempeño mecánico/energético), así como para medir emisiones contaminantes gaseosas y material particulado. Adicionalmente, con el desarrollo de esta tesis de maestría, se diseñó y construyó un sistema adicional para capturar una fracción de gases de escape de la que se obtuvieron las muestras para análisis de carbonilos en fase gaseosa.

El grupo GIMEL suministró la infraestructura, los combustibles, materiales y equipos necesarios para el trabajo experimental. En el Laboratorio de Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente (QUIREMA) se realizó la determinación de carbonilos en un HPLC-UV. El grupo QUIREMA facilitó el acceso, servicios, materiales y equipos para realizar la caracterización de carbonilos.

2.1. Combustibles utilizados

En este estudio se utilizaron dos combustibles de referencia: B10 (10% en volumen de biodiésel de aceite de palma en diésel), y B12 (12% en volumen de biodiésel de aceite de palma en diésel). Se evaluaron cuatro alcoholes lineales con sustituciones del 10% y 20% en base energética: metanol (Meta10 y Meta20), etanol (Eta10 y EtaE20), n-butanol (Buta10 y Buta20) y n-pentanol (Penta10). En la Tabla 2.1 se presentan sus propiedades. Estos combustibles y sustituciones se eligieron por el potencial para ser utilizados comercialmente como combustibles tanto en Colombia como en otros países. Además, permitieron establecer tendencias en las emisiones analizadas.

Tabla 2.1. Especificaciones de los combustibles utilizados [5], [32], [58].

Propiedad	B10	Metanol	Etanol	Butanol	Pentanol
Formula química	$C_{15.3}H_{27.6}O_{0.16}$	CH_3OH	C_2H_5OH	$CH_3(CH_2)_3OH$	$CH_3(CH_2)_4OH$
Peso molecular [g/mol]	213.7	32	46	76	88
Poder calorífico inferior [MJ/kg]	42.10	20.09	26.95	33.08	34.94
Poder calorífico superior [MJ/kg]	22.88	29.85	36.07	--	--
Contenido energético volumétrico [MJ/L]	36.2	15.9	21.8	26.8	28.4
Calor latente de vaporización [kJ/kg]	-	1100	900-920	581-584	308.05
Contenido de oxígeno en masa [%]	1.1	49.93	34.73	21.58	18.15
Contenido de hidrogeno en masa [%]	12.9	12.58	13.13	13.60	13.6
Densidad [kg/m ³]	860.87	790	809	810	810
Número de cetano	48	3.0-3.8	5-8	25	12
Número de octano	20-30	--	129	96	112
Temperatura de autoignición [°C]	300	464.85	424.85	342.85	350
Punto de ebullición [°C]	180-370	65	78	117-118	136-138
Viscosidad cinemática 40°C [cSt]	4.10	-	-	2.50	1.45
Temperatura de Flash point [°C]	67	11	13-17	30-37	49.10

2.2. Banco de ensayos del motor

Los ensayos experimentales se realizaron en un motor diésel automotriz Cummins ISF Euro 4, sus especificaciones se presentan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** El motor se acopló a un freno dinamométrico electromagnético Schenck E90, que genera un par con una resolución de ± 1 Nm. El par se midió con una celda de carga de U2A y la velocidad con un codificador angular Heidenhain ROD 426 de 1024 pulsos/rev. El motor también se instrumentó con sensores de temperatura (entrada de compresor, salida intercooler, entrada y salida de turbina, interior del motor, entrada y salida del DOC, EGR, gases de escape) y presiones (antes y después del turbo, después del compresor). El consumo de diésel comercial y alcoholes se determinaron con un medidor de caudal

másico (MASSFLO® MASS 6000 IP67, Danfoss) y una balanza de precisión (PX3202/E ± 0.01 g, Ohaus) respectivamente. El consumo de aire se obtuvo directamente de la ECU del motor.

Tabla 2.2. Especificaciones del motor

Especificación	Descripción
Tipo	Cummins ISF 2.8, turboalimentado, 4 tiempos
Configuración	4 cilindros línea
Sistema de inyección	Inyección directa de riel común (700 a 1800 bar)
Tratamiento gases de escape	EGR refrigerado más DOC
Diámetro y carrera [mm]	94x100
Desplazamiento [L]	2.8
Índice de compresión	17.5:1
Potencia [kW @ min ⁻¹]	120 @ 3600
Par máximo [Nm @ min ⁻¹]	360 @ 1800

El modo de funcionamiento del motor correspondió a 1750 rpm-71 Nm. Este modo se seleccionó por ser representativo de condiciones urbana (velocidad de 35 km/h), su estabilidad y respetabilidad durante el funcionamiento en el banco de pruebas con B10 y etanol.

Para la inyección de alcoholes, el motor se adaptó con cuatro inyectores en el colector de aire de admisión con un sistema de inyección que controló electrónicamente el caudal másico de alcohol a sustituir. El suministro de alcohol contenía un tanque, una bomba y un regulador de presión. Los alcoholes se inyectaron a 0,4 MPa.

En la Figura 2.1 se presenta la interfaz del sistema de adquisición de datos desarrollado en LabView™ por el grupo GIMEL para monitorear y registrar el estado de funcionamiento del motor de acuerdo con las variables de entrada (Par y régimen de giro) y salida (consumo de aire, consumo de diésel, consumo de alcohol, consumo de aire, potencia, temperaturas, presiones y tiempos de inyección). En la Figura 2.2 se muestra la sala de ensayos.

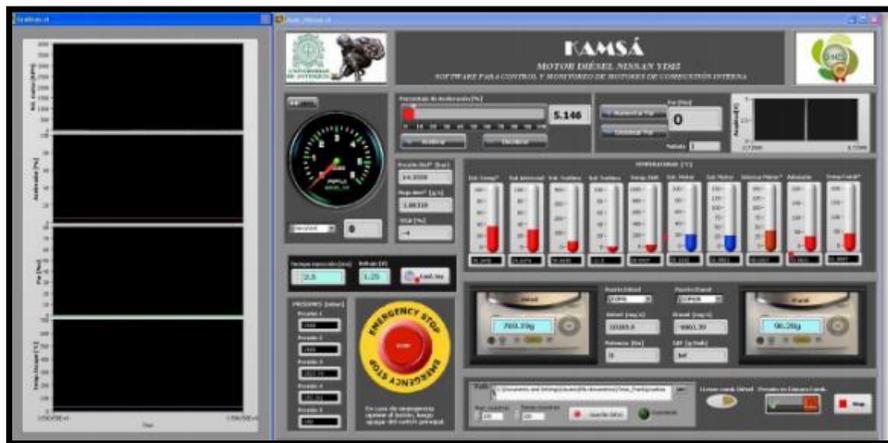


Figura 2.1. Sistema de adquisición de datos



Figura 2.2. Motor y sala de ensayos utilizados

2.3. Sistema de muestreo

El sistema de muestreo de carbonilos se adaptó de la metodología recomendada por EPA (método TO-11A) para la captura de carbonilos en aire ambiental [44], generalmente incluye una entrada calentada, contenedor de filtros para retener partículas y evitar la obstrucción de componentes posteriores, depuradores de ozono (para evitar su interferencia al reaccionar con la DNPH), cartuchos impregnados con DNPH que pueden ser comerciales o preparados en laboratorio, medidor de flujo y bomba de vacío. Otros trabajos han

adaptado este método para el muestreo de carbonilos en el escape de motores de combustión interna, los gases de escape remplazan al aire ambiental [8], [59]. Por lo tanto, para capturar los compuestos de interés del presente trabajo, se conformó el tren de muestreo con los siguientes componentes: una bomba de vacío (Thomas modelo 2737COP39-TFE) que permite redireccionar los gases de escape al sistema, pulmón de acero inoxidable con filtros de fibra de vidrio (Advantec®, 47 mm de diámetro), cartuchos (Supelco®) que contienen gel de sílice recubierto con 270 mg de 2-4 dinitrofenilhidrazina y 130 mg de 1,2-bis-(2-piridil) etileno (2BPE) como depurador de ozono por su eficiencia [60], un rotámetro y una línea calorífugada. Se utilizaron cartuchos comerciales porque presentan mayor eficiencia en la recolección de carbonilos a los preparados en laboratorio [61]. En la Figura 2.3. se presenta la configuración del sistema.

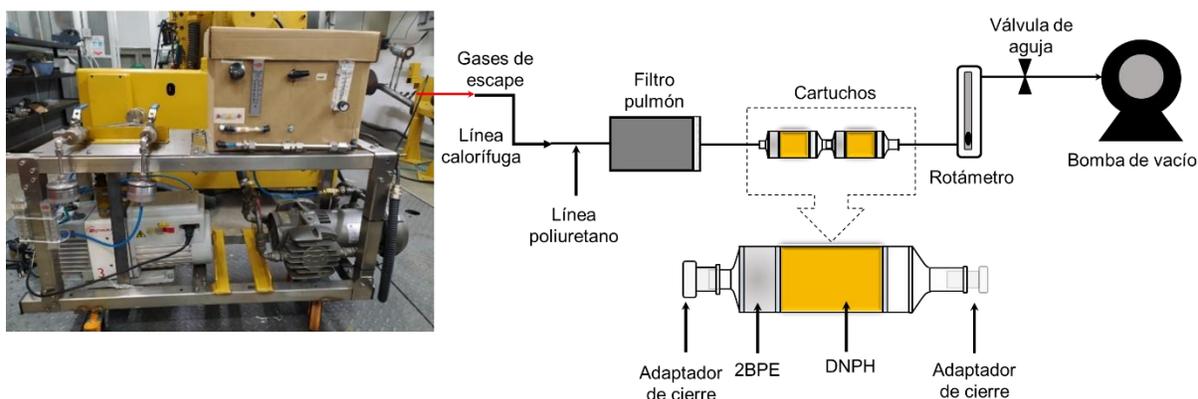


Figura 2.3. Configuración del sistema de muestreo de carbonilos

El método de la EPA recomienda establecer las condiciones de muestreo (caudal, tiempo y número de cartuchos) que maximizan la captura de carbonilos. Por lo tanto, se realizaron ensayos utilizando un combustible B10 en un modo de operación correspondiente a 2200 rpm y 90 Nm, el cual se seleccionó por la buena estabilidad del motor con este combustible [62]. Las condiciones de muestreo experimentales se tomaron de la literatura [8], [26], [49], [57] y teniendo en cuenta que, los tiempos de muestreo cortos maximizan la eficiencia de recolección de carbonilos [63]. Para determinar las fugas de los carbonilos individuales e dispusieron uno, dos o hasta tres cartuchos conectados en serie, buscando optimizar el uso de estos. En la Tabla 2.3 se presentan las condiciones experimentales ensayadas con el sistema de muestreo desarrollado.

Tabla 2.3. Condiciones experimentales

Condición	No. de cartuchos	Flujo (L/minuto)	Tiempo (minutos)
1	2	0.20	5
2	3	0.30	10
3	1	0.50	8
4	2	1.50	8

Se analizó cada uno de los cartuchos por separado. Las concentraciones totales corresponden a la suma de las concentraciones parciales en cada uno de los cartuchos en serie.

2.4. Extracción de muestras

El solvente estándar para la elución de carbonilos, cuando se realiza el muestreo en fase sólida con el método de derivatización con DNPH, es el acetonitrilo [44], [64] debido a que no genera interferencias o contribución de fondo. El proceso de desorción se realiza manualmente con una jeringa graduada que contiene el solvente. Esta se conecta al cartucho en dirección inversa al flujo de muestreo. El extracto se recoge en un vial ámbar, luego una alícuota se inyecta en el equipo de análisis. En la Figura 2.4 se muestra el proceso de extracción.

El uso entre 3 a 5 mL de solvente es suficiente para la extracción completa de los analitos de la fase sólida (cartucho) de acuerdo al método de la EPA TO-11A y otros estudios [44], [49]. Aunque se han utilizado volúmenes de acetonitrilo hasta de 1 y 1.5 mL [25], [57], [64], [65]. En este trabajo la extracción se realizó con 4 mL, dado que se esperaban concentraciones altas y era necesario garantizar que estas concentraciones estuvieran dentro del rango de trabajo (curva de calibración). Después de la extracción, los cartuchos cambiaban de coloración de amarillo a blanco, lo cual indicaba la completa elución de la hidrazonas absorbidas. Con una segunda elución del cartucho no se cuantificaron compuestos.

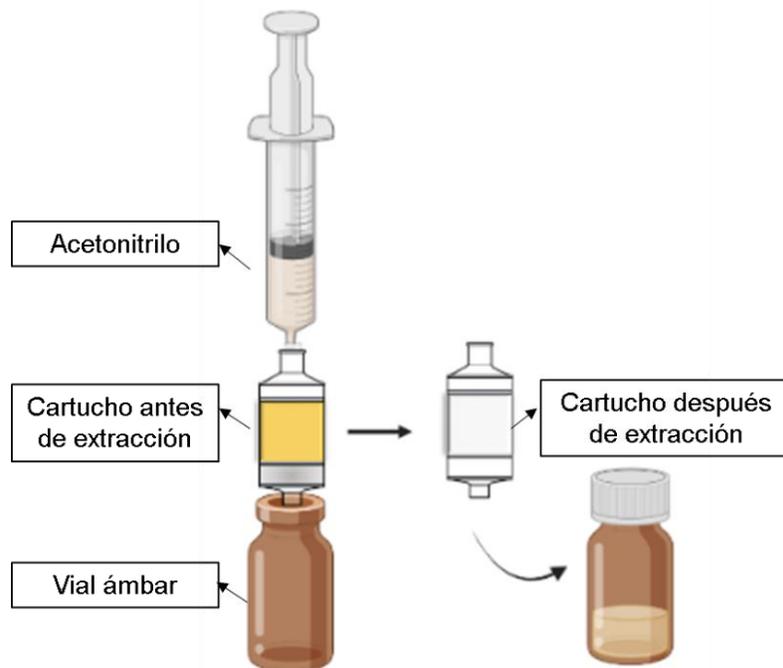


Figura 2.4. Proceso de extracción

2.5. Técnicas analíticas

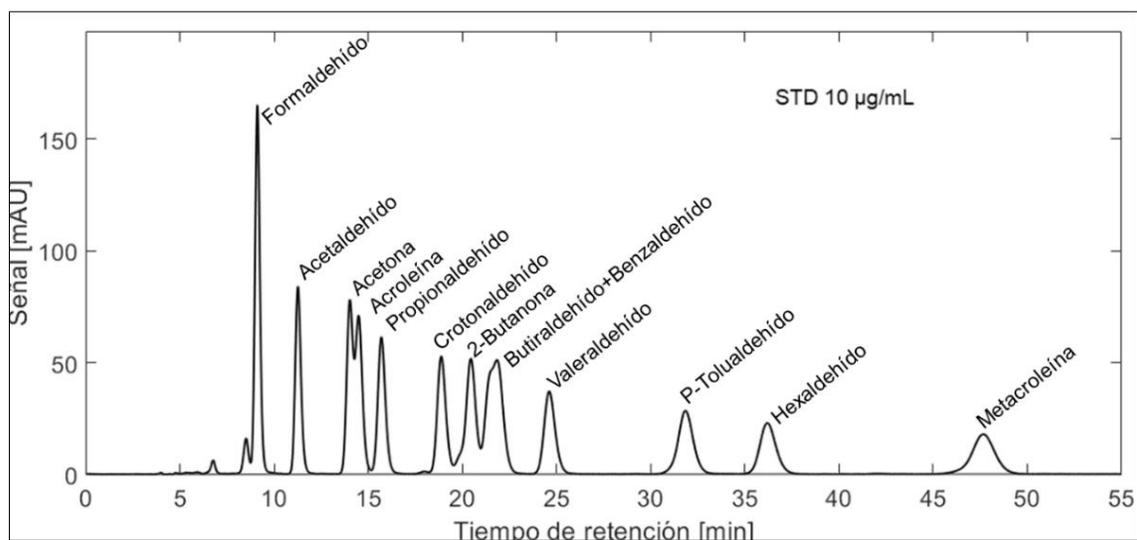
Para la cuantificación e identificación de carbonilos se utilizó Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detector de UV visible-HPLC-UV. Es una de las técnicas más usadas para la determinación de estos compuestos por las ventajas de selectividad, especificidad y sensibilidad para analizar carbonilos. Actualmente es el método analítico estándar para carbonilos atmosféricos reconocidos por la Unión Europea (UE) y la EPA de los Estados Unidos [44], [66].

La caracterización de las muestras de carbonilos se realizó en laboratorio con un cromatógrafo líquido de alto rendimiento Agilent® modelo 1200, con un detector de UV visible y una columna Eclipse XDB-C18. Se utilizaron dos disolventes A (acetoniitrilo) y B (10% (v/v) de metanol en agua) como fase móvil. En la Tabla 2.4 se presentan los detalles del método instrumental utilizado.

Tabla 2.4. Método instrumental

Variable	Especificaciones	
Temperatura de la columna	40°C	
Longitud de onda del detector	360 nm (Ultravioleta)	
Volumen de muestreo	10 µL	
Disolvente A	Acetonitrilo	
Disolvente B	10% (v/v) de metanol en agua	
Flujo total	1 mL/min	
Programa de disolventes	50% de A; 50% de B	0 (tiempo inicial)
	65% de A; 35% de B	De 0 a 2 minutos
	100% de A; 0% de B	De 2 a 22 minutos
	50% de A; 50% de B	De 22 a 37 minutos

La cuantificación se realizó con base en la determinación del área bajo la curva, mediante integración de los picos cromatográficos y curva de calibración externa. En la Figura 2.5 se presenta un ejemplo del cromatograma obtenido por HPLC-UV para un estándar inyectado.

**Figura 2.5.** Ejemplo de un cromatograma de los carbonilos analizados obtenido por HPLC-UV del estándar (STD) de 10µg/mL

Las curvas de calibración se realizaron correlacionando los valores de las concentraciones de estándares y las áreas respectivas de los mismos. Para formaldehído la curva se

construyó a partir de 0.6; 1; 5; 10; 20 y 40 ug/mL; para los demás carbonilos (acetaldehído, acetona, acroleína, propionaldehído, crotonaldehído, 2-butanona, butiraldehído, benzaldehído, valeraldehído p-tolualdehído, hexaldehído y metacroleína) la curva se construyó a partir de 0.3, 0.5, 2.5, 5, 10 y 20 ug/mL. La respuesta lineal observada permitió, en cada caso, calcular la pendiente y el coeficiente de correlación.

En el Anexo 1 se presentan las curvas de regresión lineal de cada uno de los compuestos estudiados, las cuales fueron utilizadas para la determinación de los carbonilos emitidos en los experimentos con cada uno de los combustibles ensayados. Los coeficientes de correlación para las curvas estuvieron por encima de 0.996, con un p-valor <0.05 (se rechaza la hipótesis nula: no existe relación o dependencia lineal entre las dos variables), en todos los casos evaluados. Un valor p bajo y R^2 alto indicaron que los cambios en los predictores se relacionan con cambios en la variable de respuesta y que el modelo explica gran parte de la variedad de la respuesta.

Debido a la dificultad para resolver los picos cromatográficos del butiraldehído y el benzaldehído los resultados se presentan como la suma de ambos (Buti+Benza). La acetona y acroleína si se cuantificaron por separado debido a que se podían distinguir ambos picos.

Para la verificación de la calibración del equipo se insertó en todos los casos un estándar en la secuencia de análisis mientras se cuantificaron las muestras recolectadas con cada combustible, además se incluía un blanco de campo y de solvente como parte del control de calidad de la metodología. No se determinó el porcentaje de recuperación, por la naturaleza del método, el cual es de extracción directa sin pasos intermedios, lo que garantizaba que no hubiera lugar a pérdidas de analitos. La cuantificación se realizó de acuerdo al método de la EPA con estándar externo, en la literatura también se reporta la cuantificación mediante este método [45], [48], [54], [67]. El método EPA TO-11A no recomienda estándar interno.

2.6. Procedimiento experimental

Para cada uno de los alcoholes probados, primero el motor se operó con B10, como combustible de referencia, hasta alcanzar condiciones de estado estacionario. Se

monitoreaban continuamente las variables de entrada y salida. El tiempo de estabilización de las variables fue de aproximadamente 1 hora. La potencia de salida en el modo de operación seleccionado fue de 13 kW, para realizar la fumigación de alcoholes, la potencia se redujo a 11.7 kW (90%), o 10.4 kW (80%) controlando la velocidad del motor, luego se fumigó el alcohol hasta alcanzar nuevamente la potencia de frenado inicial de 13 kW (100%). Se dejó el motor en funcionamiento durante un período de tiempo suficiente para estabilizarse en su nueva condición (aproximadamente 1 hora). Los parámetros del motor (velocidad de rotación, par, consumo de combustibles, entre otros) se registraron cuando este estaba en un estado estable, en paralelo se realizó el muestreo de carbonilos.

Dado que en Colombia existen altas probabilidades de incrementar el contenido de biodiésel a 12% (B12), en este trabajo se evaluó dicha mezcla. Adicionalmente, también se evaluó el efecto del catalizador de oxidación diésel (DOC) sobre las emisiones de carbonilos. Se tomaron muestras en los gases de escape antes y después del catalizador de oxidación con B12. Los ensayos se denominaron Eta10-B12-PreDOC y Eta10-B12-DepDOC, respectivamente. Las condiciones de operación del motor y muestreo fueron las mismas que para los anteriores combustibles.

Para todos los combustibles ensayados, el sistema de muestreo se conectó directamente en los gases de escape. Se tomaron muestra para la caracterización de carbonilos por triplicado para B10 y Eta10. Por la disponibilidad de cartuchos, se tomaron muestra por duplicado para los demás alcoholes (Penta10, Buta10, Buta20, Eta20, Meta 10, Meta20), y una sola medición para B12, Eta10-B12-PreDOC y Eta10-B12-DepDOC. Se utilizaron dos cartuchos en serie para cuantificar la fuga de los compuestos. El flujo y tiempo de muestreo seleccionados fueron de 0.3 L/minuto y 10 minutos respectivamente. Estos se determinaron de acuerdo con los resultados obtenidos de los ensayos experimentales preliminares con las condiciones de muestreo (Tabla 2.3).

Después del muestreo, los cartuchos de DNPH se mantuvieron en cadena de frío con geles y cubiertos en bolsas para evitar su exposición a la luz. Después se transportaron al laboratorio y se realizó la extracción con acetonitrilo. Los extractos se refrigeraron a -20°C hasta su análisis.

La medición de las concentraciones de carbonilos en el escape fue el principal enfoque de este trabajo. Sin embargo, con B10 y su sustitución con cada uno de los alcoholes, también se realizaron mediciones de partículas en masa y número (PM y NP), y NOx. Las emisiones de partículas se midieron con un Sensor de Partículas Pegasor (PPS™) que funciona por el método de descarga iónica en corona. Las emisiones de NOx con un analizador de gases CAPELEC (CAP 3201). Estos dos instrumentos se pusieron a cero mediante gas de purga de nitrógeno y se calibró con un gas patrón certificado de concentración conocida. Las comprobaciones de puesta a cero y calibración se realizaron cada vez que se medía en el motor. Las mediciones de partículas y NOx se realizaron en línea entre cuatro y dos veces durante 10 minutos. En la Figura 2.6 se presenta un esquema general de la metodología.

El procesamiento de los datos se realizó mediante el programa informático R-Studio.

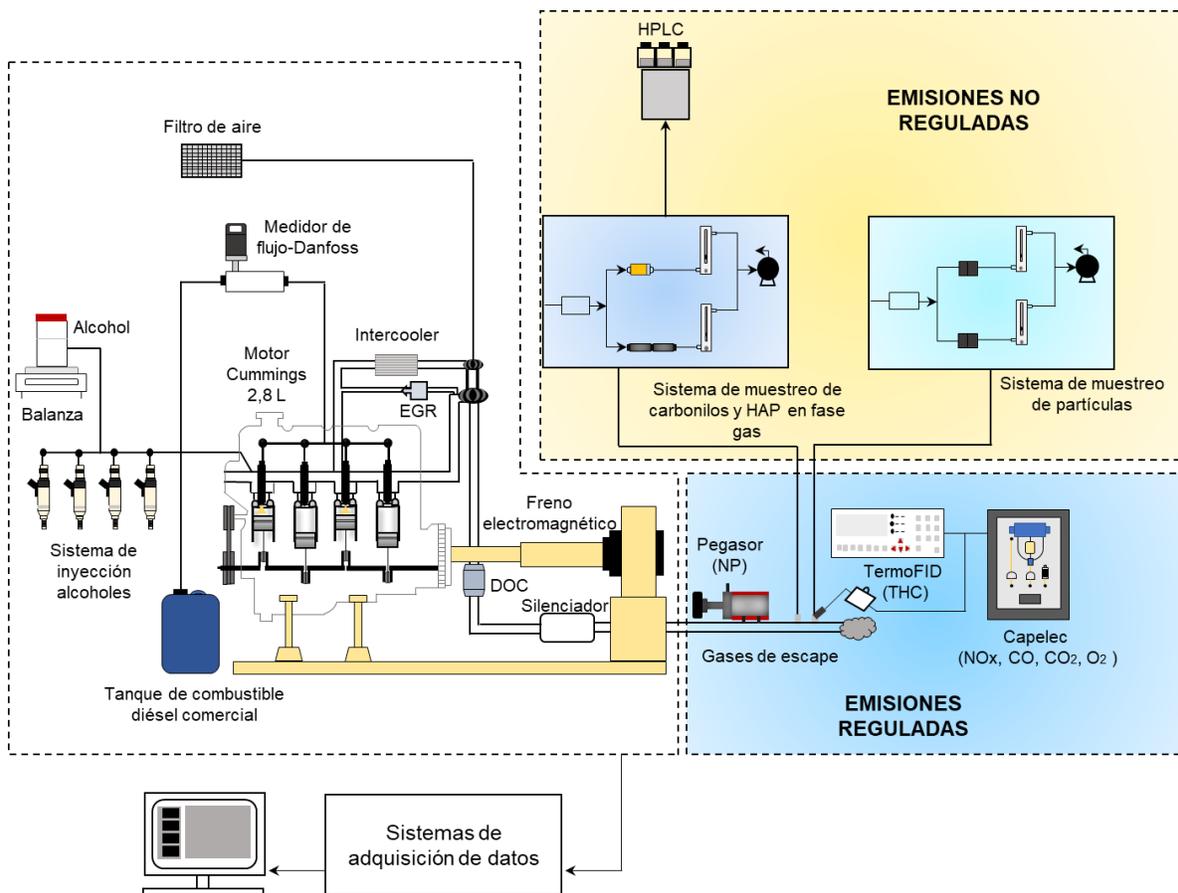


Figura 2.6. Esquema del montaje experimental

Capítulo 3

Resultados

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Condiciones de muestreo

En la Figura 3.1 se presentan los resultados obtenidos. Se cuantificaron: formaldehído, acetaldehído, acroleína, propionaldehído y Buti+Benza. En las condiciones 1 y 2 de la Tabla 2.4 se presentaron las mayores concentraciones de acetaldehído, acroleína y propionaldehído. Sin embargo, se observó una disminución significativa en las condiciones 3 y 4 (Tabla 2.4). El formaldehído no mostró ninguna tendencia al variar las condiciones de muestreo (caudal y tiempo de muestreo), la mayor concentración se presentó en la condición 3 (0.5 L/min y 8 min), mientras que en las condiciones 1 y 2 no se observaron diferencias. De los carbonilos cuantificados, el Buti+ Benza fue el que presentó la menor abundancia, pero en la condición 2 (0.3 L/min y 10 min) exhibió la mayor concentración. Estos resultados revelaron que las condiciones de muestreo influyen en la abundancia de las especies individuales, y que, además, fueron selectivas para algunos compuestos como el formaldehído. Sus tendencias con respecto a los demás carbonilos fueron diferentes bajo los mismos flujos y tiempos de muestreo.

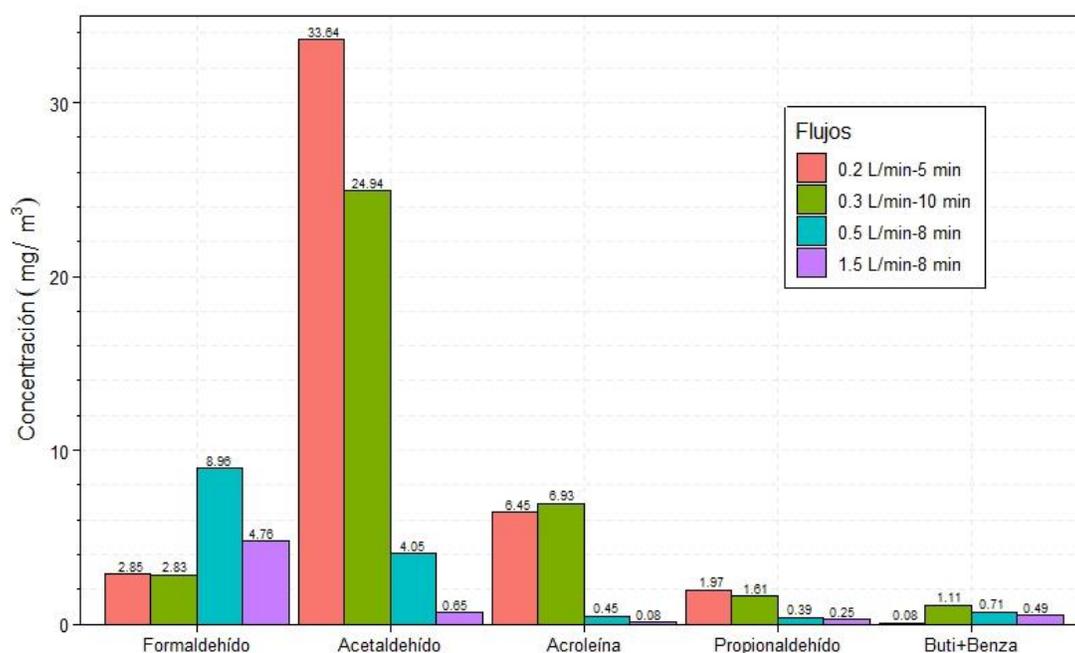


Figura 3.1. Emisiones de carbonilos en las condiciones de muestreo

En la Figura 3.2 se presentan las concentraciones parciales de carbonilos por cartucho. Se observa que en las condiciones de muestreo 1 y 2 se cuantificaron las menores concentraciones de formaldehído y acetaldehído en el cartucho 2 en comparación con la condición 4 (1.5 L/min y 8 min), donde las concentraciones aumentaron para la mayoría de los compuestos, hasta en un 20% para formaldehído, 62% para acetaldehído, 39% para propionaldehído y 47% para Buti+Benza. Las condiciones 1 y 2 minimizaron las fugas de los carbonilos, aunque, en la condición 2, fueron menores, en la cual con dos cartuchos se capturaron aproximadamente el 97%, 99%, 85%, 100% y el 98% de formaldehído, acetaldehído, acroleína, propionaldehído y Buti+Benza, respectivamente. Estos resultados permitieron concluir que el muestreo con dos cartuchos era suficiente para capturar entre el 90% y 95% de la mayoría de los carbonilos y que la condición 2 (0.3 L/min y tiempo de muestreo de 10 minutos) era la óptima.

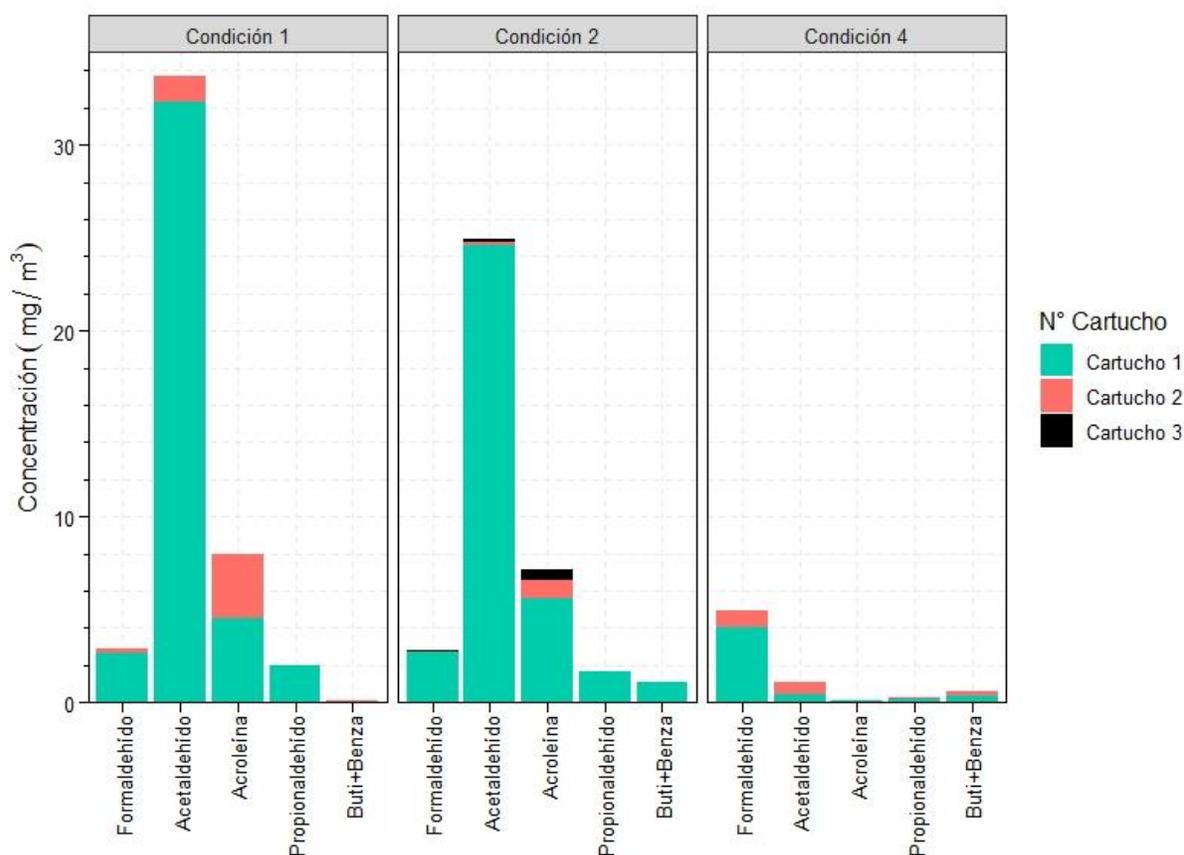


Figura 3.2. Distribución de carbonilos por cartucho

3.1. Distribución de las emisiones en cartuchos en serie

En la Figura 3.3 se presentan las distribuciones de las emisiones cuantificadas en el cartucho 1 y 2 para evaluar la eficiencia de recolección de las especies de carbonilos identificadas con B10 y los alcoholes. Se puede observar que en la condición de muestreo (0,3 L/minuto-10 minutos), el mayor porcentaje de la concentración total para todos los compuestos se retuvo en el Cartucho 1. Las fugas al Cartucho 2 del formaldehído, propionaldehído, crotonaldehído, 2-Butanona y p-Tolualdehído fueron menores al 2% para todos los alcoholes, por lo tanto, el 98% de la concentración de estas especies se cuantificó en el Cartucho 1. Para el acetaldehído entre el 2% al 10% se cuantificó en el Cartucho 2 con todos los combustibles. Mientras la acroleína fue el compuesto que presentó las fugas más altas, especialmente con Meta10 y Eta10, las cuales variaron en un rango entre 27 y 18%, para los demás combustibles, las fugas al Cartucho 2 estuvieron por debajo del 9%. Independientemente de las condiciones de operación del motor y las emisiones generadas por tipo de combustible, las variables que influyen en el muestreo de carbonilos con cartuchos impregnados con DNPH, son el caudal y/o tiempo de muestreo, sin embargo, se sugiere realizar el muestreo de carbonilos mínimo con dos cartuchos para garantizar la confiabilidad de los resultados, especialmente en la especiación de la acroleína, debido a que esta especie particularmente es muy difícil de muestrear [68].

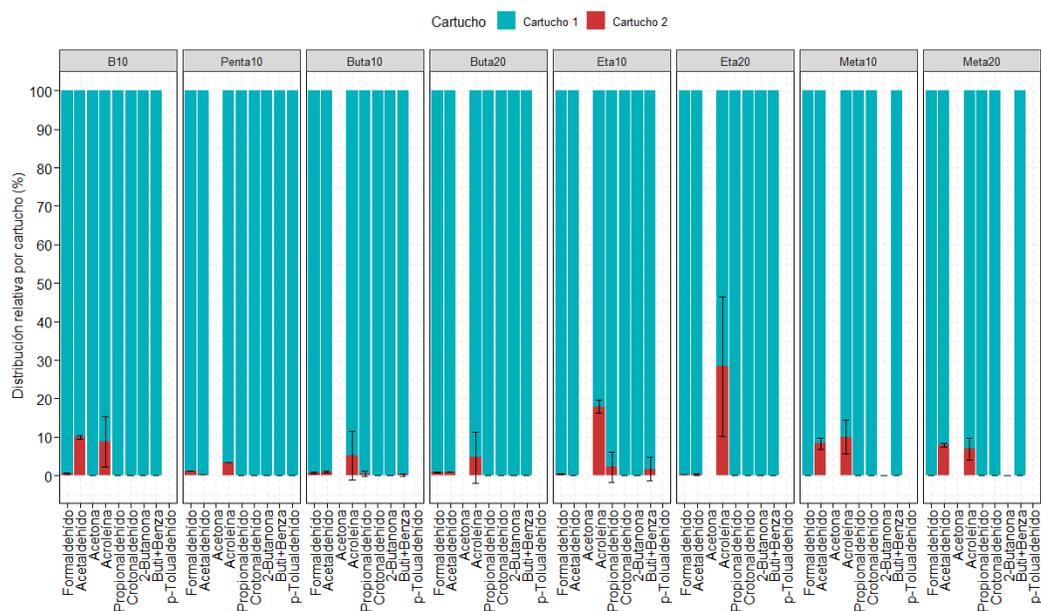


Figura 3.3. Distribución por cartucho de las emisiones totales de carbonilos por combustible

3.2. Efecto del alcohol en la emisión de carbonilos

En la Figura 3.4 se presentan los resultados de las emisiones específicas de carbonilos al sustituir B10 por cada uno de los alcoholes. Se identificaron nueve carbonilos: formaldehído, acetaldehído, acetona, acroleína, propionaldehído, crotonaldehído, 2-butanona, Buti+Benza y p-Tolualdehído. Se observa que la emisión de especies individuales varía de acuerdo con el combustible utilizado.

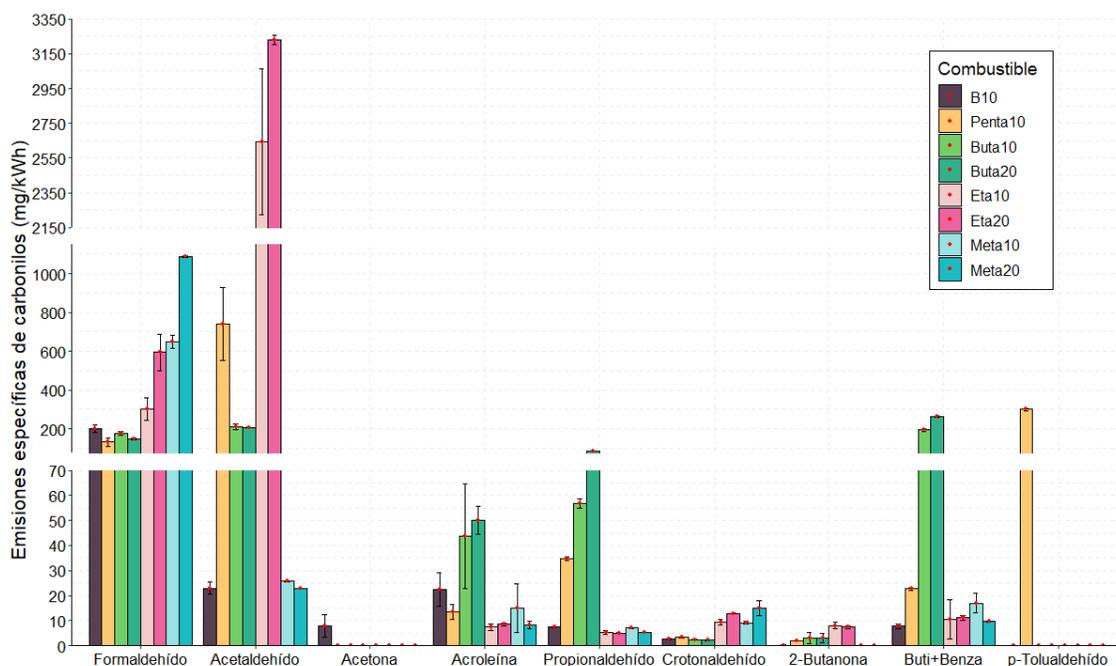


Figura 3.4. Emisiones de carbonilos de los combustibles probados

A continuación, se explican los resultados de emisión de carbonilos para cada combustible.

3.2.1. B10

El compuesto más abundante de la combustión del B10 fue el formaldehído, seguido del acetaldehído, acroleína, y en menor abundancia se emitieron: acetona, propionaldehído, Buti+Benza y crotonaldehído (Figura 3.4). Estos resultados están acorde con los resultados en la literatura [45], [46], [69]–[71], [47]–[52], [59], [67], mostrando el predominio de carbonilos más ligeros, generalmente formaldehído o acetaldehído, en las emisiones de combustible diésel mezclado con biodiésel. Los carbonilos son producto de la oxidación

incompleta de los hidrocarburos o de los compuestos oxigenados en el combustible [72]. El contenido de biodiésel en diésel puede llevar al aumento de algunas especies como el formaldehído, lo cual se le atribuye al contenido de oxígeno presente en el grupo éster (componente principal del biodiésel). La cinética de combustión del biodiésel forma carbonilos por la abstracción molecular del hidrógeno [73]. Se ha demostrado que la fuente de la materia prima de la que se obtiene el biodiésel influye en la emisión de carbonilos, el biodiésel de aceite de palma y el de colza están entre los que más incrementan las emisiones de carbonilos en comparación con biodiésel de girasol, soja y aceite de frituras usado [53]. Por otro lado, el haber usado un B10 sometido a un almacenamiento de alrededor de 3 años pudo haber influir en las emisiones de carbonilos, a pesar de que este parámetro no fue objeto de este estudio. La composición química de los biocombustibles envejecidos es principalmente de productos oxigenados y su combustión lleva a un aumento de las emisiones de carbonilos [74]. La presencia de ésteres metílicos de cadena corta y saturados presentes en el biodiésel de palma [53], y los hidrocarburos alifáticos saturados presentes en el diésel [52], [75], favorecen la formación de los aldehídos de cadena más corta (formaldehído o acetaldehído) durante los procesos de combustión [26].

Como un medio simple para evaluar los perfiles de emisión de las especies individuales de carbonilos de diésel y sus mezclas con biodiésel, en la Figura 3.5 se compararon las distribuciones relativas de los resultados obtenidos en el presente y otros estudios. Los patrones de distribución relativa de todas las diferentes especies de carbonilos cuantificadas son bastante similares entre sí, independientemente de las condiciones experimentales específicas encontradas para cada estudio. Los resultados muestran que, en orden descendente, los carbonilos dominantes son en la mayoría de los casos formaldehído y acetaldehído, acetona, acroleína, propionaldehído, crotonaldehído, butiraldehído, benzaldehído y otros componentes menores, las cuales están línea con los resultados.

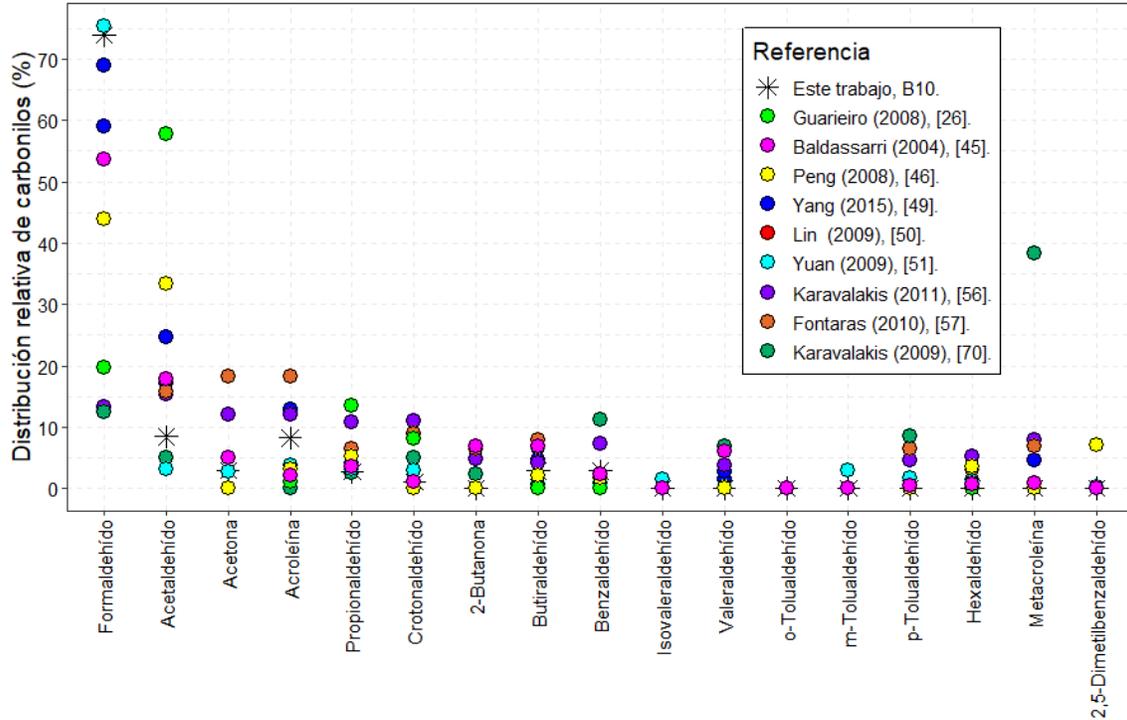


Figura 3.5. Comparación de las distribuciones relativas de carbonilos con mezcla de biodiésel. Algunas de las distribuciones relativas fueron tomadas de los valores reportados en la literatura, otros fueron calculados utilizando las emisiones específicas

3.2.2. Pentanol

Con la adición de pentanol las especies individuales de carbonilos emitidos, en orden de mayor a menor abundancia fueron: acetaldehído, p-Tolualdehído, formaldehído, propionaldehído, Buti+Benza, acroleína, crotonaldehído y 2-Butanona (Figura 3.4). En comparación con las emisiones de B10, se observa una leve disminución de formaldehído y acroleína, un leve aumento de crotonaldehído y 2-Butanona, y aumentos significativos en acetaldehído de aproximadamente 32 veces y p-Tolualdehído que no se detectó con los demás combustibles. Hasta donde se sabe, son pocos los estudios que han evaluado carbonilos con el uso de pentanol en motores diésel. Arias *et al.*, [76], caracterizaron carbonilos con mezclas en volumen de 13%, 15.5% y 20% de pentanol en diésel de ultra-bajo contenido de azufre y libre de biodiésel. Las emisiones oscilaron entre 17.5 y 34.5 mg/kWh para formaldehído, 4.5 y 7.5 mg/kWh para acetaldehído, 4.5 y 7.5 mg/kWh para acroleína, 3.5 y 4 mg/kWh para propionaldehído y entre 4.9 y 6.5 mg/kWh para Buti+Benza. Estas emisiones se encuentran por debajo de los resultados obtenidos en este estudio, lo

cual se puede explicar por el contenido de biodiésel en el B10, lo que contribuye junto con el pentanol a generar más emisión de carbonilos. Además, se ha informado que la fumigación de alcoholes en comparación con las mezclas de alcohol en motores diésel, tiene mayor influencia en el aumento de contaminantes, especialmente cuando el motor se opera en las regiones de baja carga y temperatura (es decir, baja velocidad o par) [40]. Por otro lado, sorprenden las altas emisiones de p-Tolualdehído que es un carbonilo aromático, aunque algunos estudios también han reportado aumentos de especies como benzaldehído y p-Tolualdehído con el uso de alcoholes en comparación con el combustible de referencia [8], [39].

3.2.3. Butanol

Con la fumigación de butanol, los principales carbonilos emitidos fueron: Buti+Benza, formaldehído, propionaldehído y acroleína. En menor abundancia: 2-Butanona y Crotonaldehído (Figura 3.4). En comparación con el B10, la fumigación de Buta10 y Buta20, generaron un aumento significativo de Buti+Benza (34 veces respecto al B10), acetaldehído (9x), propionaldehído (11x) y acroleína (2x). La suma de butiraldehído + benzaldehído requirió especial atención porque la concentración de estas especies fue la mayor con el uso de butanol en comparación con los demás combustibles. Si bien se ha mostrado que la combustión de butanol genera gran variedad de radicales libres y compuestos intermedios [77], [78], el aumento de estas especies probablemente se debió al hecho de que el butiraldehído fue el primer carbonilo en formarse durante la oxidación del butanol, ya que ambas moléculas comparten el mismo número de carbonos y la misma estructura de cadena. Estos perfiles de emisión de carbonilos coinciden con los que se han reportado con el uso de butanol en motores diésel y son especies intermedias comunes en la combustión del butanol [54], [79]–[81].

En la Figura 3.6 se presentan las comparaciones de las emisiones específicas de los resultados encontrados en este estudio y la literatura donde utilizaron butanol en mezcla con diésel y/o biodiésel. No se presentan comparaciones con fumigación de butanol, debido a que, si bien se han evaluado algunas especies de carbonilos [39], los resultados no fueron reproducibles. Estas comparaciones permiten analizar los perfiles de emisión de cada uno de los compuestos analizados. Se puede observar que las emisiones obtenidas con fumigación de Buta10 y Buta20 están en el mismo rango de magnitud que las reportadas

en literatura para mezclas con butanol. Los compuestos más abundantes producto de la combustión de butanol generalmente corresponden a formaldehído, acetaldehído, acroleína y butiraldehído [54], [80], [82].

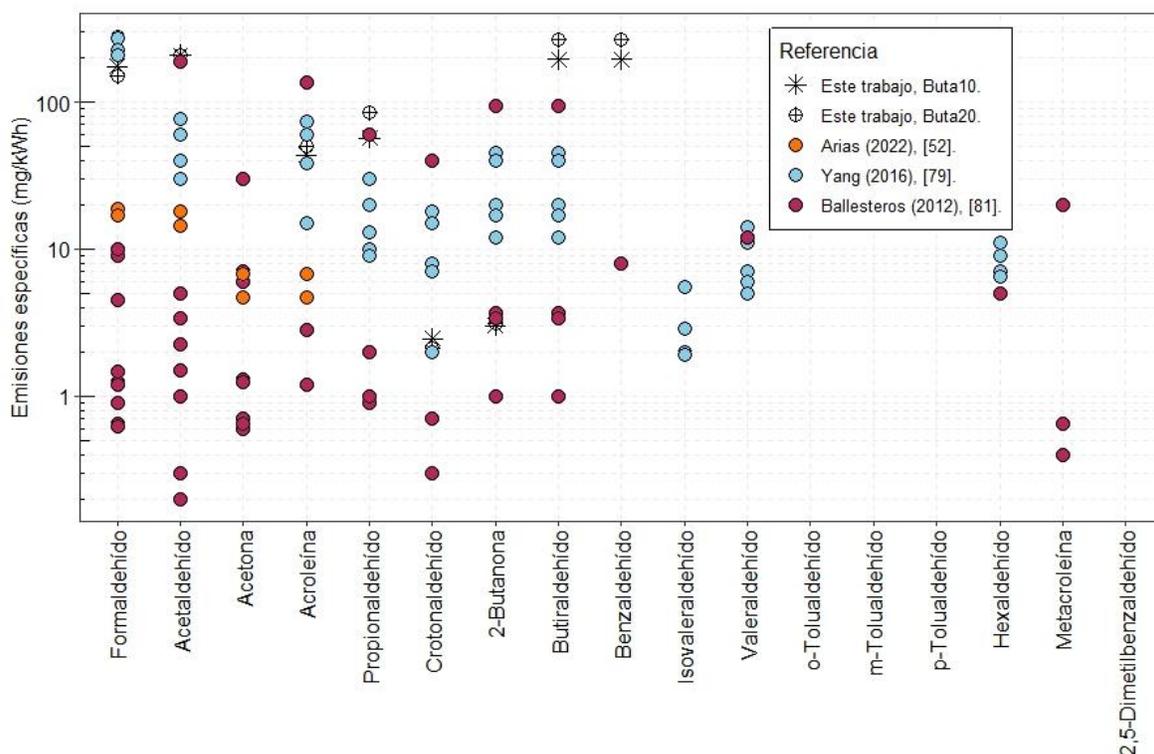


Figura 3.6. Comparación de las emisiones de carbonilo con butanol de este estudio y la literatura

3.2.4. Etanol

Las emisiones de carbonilos con la fumigación de etanol estuvieron dominadas principalmente por acetaldehído, seguido de formaldehído (Figura 3.4). En menor abundancia crotonaldehído, Buti+Benza, 2-Butanona, acetona, acroleína y propionaldehído; los niveles de emisión de estos carbonilos son marcadamente más bajos a las emisiones de acetaldehído y formaldehído. En comparación con las emisiones de B10, el uso de Eta10 y Eta20 generó aumentos drásticos de acetaldehído en 115 y 140 veces y de formaldehído en 1.5 y 3 veces para ambas adiciones de etanol, respectivamente. El acetaldehído fue el carbonilo emitido en mayor abundancia cuando se utilizó etanol como combustible. Esto se debió a que el acetaldehído es un compuesto intermedio en su

oxidación y aumenta linealmente con el contenido de etanol. El formaldehído es otro compuesto intermedio que se forma en cantidades apreciables en su descomposición [8], [37], [38], [55], [81], [82]. Las reacciones de abstracción de átomos de hidrógeno en la combustión del etanol proceden de los sitios α , β o del grupo hidroxilo. De forma general el consumo de etanol en procesos de combustión a altas temperaturas se inicia con la abstracción de hidrogeno por radicales como OH, HO₂ y H, que generan radicales etoxi (C₂H₅O), α -hidroxietilo (CH₃CHOH) y β -hidroxietilo (CH₂CH₂OH) (R1, R2, R3). Estos se consumen por descomposición térmica para formar formaldehído a través de la escisión C-C (R4) del primer radical o en acetaldehído a través de escisiones C-H (R5) y O-H (R6) del segundo radical. Mientras que a temperaturas más bajas (por debajo de los 1000 K) los radicales α - y β - hidroxietilo pueden reaccionar con O₂ para generar productos intermedios que incluyen formaldehído (R7) y acetaldehído (R6). Las rutas que llevan a la formación de acetaldehído son las que predominan la descomposición del etanol [78], [83], [84]:



Donde R* corresponde a los radicales OH, HO₂ o H, mientras M son los productos H₂O, H₂O₂ o H₂ generados de las reacciones de etanol con cada radical respectivamente.



En la Figura 3.7 se presentan comparaciones de las emisiones de carbonilos reportadas en la literatura frente a las obtenidos en este trabajo cuando se utiliza etanol fumigado y en mezcla con diésel y/o biodiésel. Se observa que las emisiones de algunas especies individuales están entre los rangos encontrados en la literatura con mezclas de etanol [37], [38], [48], [55], [82], [83], [85], con excepción del formaldehído y el acetaldehído que fueron significativamente superiores en este trabajo. El volumen de diésel y/o biodiesel que se

puede sustituir con etanol en mezcla puede ser menor en comparación con las sustituciones que se pueden realizar de etanol en la admisión, en consecuencia, las emisiones de estas dos especies se pueden emitir en un grado de magnitud mayor.

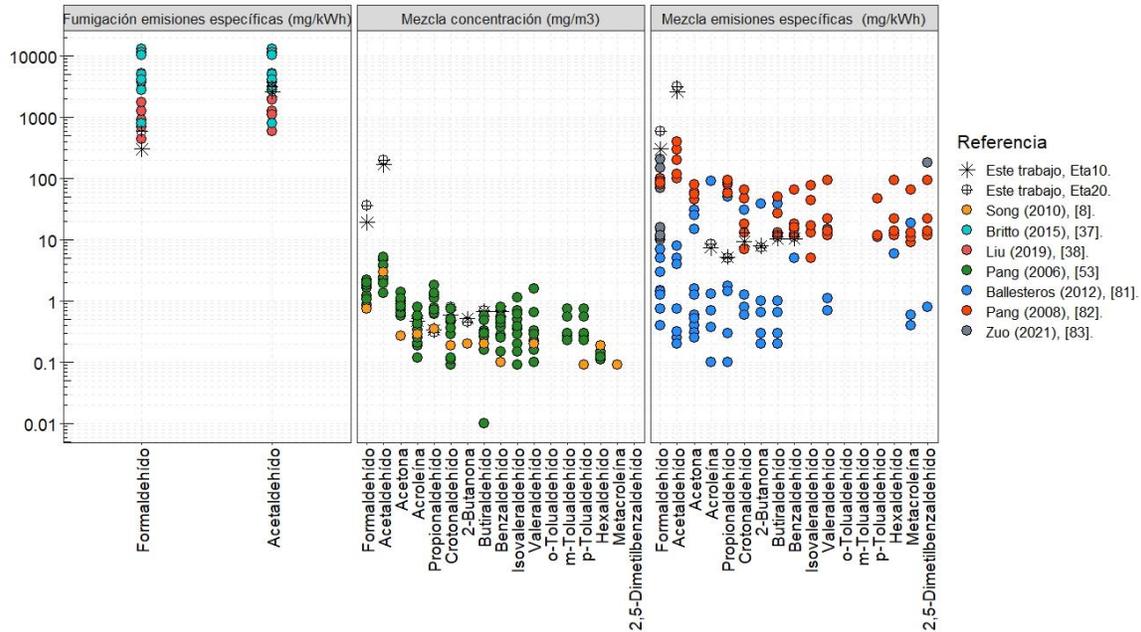


Figura 3.7. Comparaciones de las emisiones específicas y concentraciones de la fumigación y mezcla de etanol con diésel y/o biodiésel.

3.2.5. Metanol

La fumigación de metanol generó emisiones más abundantes de formaldehído, las otras especies cuantificadas como acetaldehído, crotonaldehído, Buti+Benza, acroleína y propionaldehído se emitieron en menor proporción, y en orden de magnitud similares a las emisiones generadas con B10 (Figura 3.4). En comparación con B10, el metanol generó aumentos absolutos de las emisiones de formaldehído en 3.2 veces y 5.4 veces con Meta10 y Meta20 respectivamente. Se ha mostrado que el uso de metanol incrementa principalmente el formaldehído [86]–[89] y sus aumentos con fumigación de alcoholes son significativamente más altos en comparación con los combustibles de referencias utilizados [15], [32]–[34], [90], [91]. En la Figura 3.8 se presentan las comparaciones de emisiones específicas de formaldehído encontradas en la literatura y el presente estudio, se observan rangos de emisión que van desde los 100 mg/kWh hasta los 17000 mg/kWh. A excepción de formaldehído y acetaldehído (las representaciones de este carbonilo en los trabajos

consultados no permiten realizar comparaciones, motivo por el cual no se presentan) en la búsqueda realizada no se encontraron trabajos de caracterización para los demás carbonilos con fumigación de metanol, mientras que con mezclas se encontraron rangos de emisión que van desde 5 a 94 mg/kWh para formaldehído y desde 4 a 74 mg/kWh para acetaldehído [87].

Los mecanismos de formación de formaldehído a partir de la combustión de metanol han sido estudiados, independiente del combustible la formación del formaldehído puede seguir la misma ruta que incluye exceso de radicales CH_3 [84]. La deshidrogenación o extracción de hidrógeno de la porción de OH (R9), o de la porción CH_3 (R10) de la molécula de este alcohol conduce a la formación de formaldehído (CH_2O) [92]: Por un lado los enlaces $\alpha\text{-CH}$ unidos al mismo átomo de carbono que el grupo OH son relativamente más débiles, lo que favorece la formación de intermediarios de formaldehído (R11, R12), mientras que los enlaces OH se debilitan por la atracción de los electrones desapareados en los radicales deshidrogenados, los cuales reaccionan fácilmente con O_2 para producir formaldehído (R13) [78].



Donde R^* corresponde a radicales H, OH, HO_2 y M son los productos H_2 , H_2O o H_2O_2 generados de las reacciones del metanol con cada radical respectivamente.



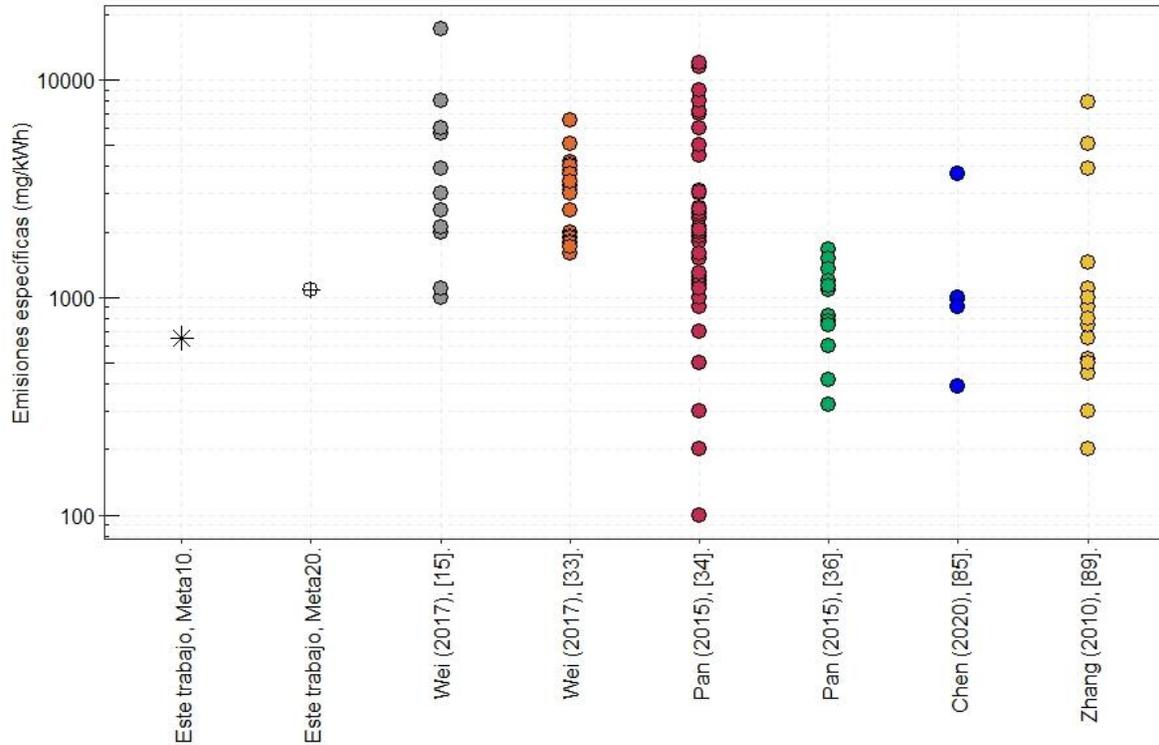


Figura 3.8. Comparación de emisiones específicas de formaldehído con metanol de este y otros estudios.

En general, comparando los resultados obtenidos para todos los combustibles ensayados, las emisiones de las especies individuales de carbonilos están relacionadas con las estructuras moleculares de los alcoholes evaluados. En resumen, el pentanol y butanol generan emisiones de especies de carbonilos de mayor peso molecular en comparación con el metanol y etanol, que emiten principalmente formaldehído y acetaldehído respectivamente.

3.3. Efecto del catalizador de oxidación

En la Figura 3.9 se presentan las emisiones específicas de carbonilos para B12, Eta10-B12-PreDOC y Eta10-B12-DepDOC. También, para efectos comparativos, se muestran los resultados con B10 y la fumigación del 10% de etanol en base energética anteriormente mostrados (Eta10-B10)). Se puede observar que el B12 generó más emisiones de algunas especies en comparación con el B10, especialmente de acetaldehído y acroleína con una evidente diferencia. Para los demás carbonilos no se observaron diferencias tan

significativas entre ambos combustibles. Se han relacionado las altas emisiones de acetaldehído y acroleína con el contenido de glicéridos y glicerol libre o total en el biodiésel [56], [93]. En la literatura se ha reportado que cuando se emiten concentraciones elevadas de acetaldehído, se corresponde con altas emisiones de acroleína [57], [82].

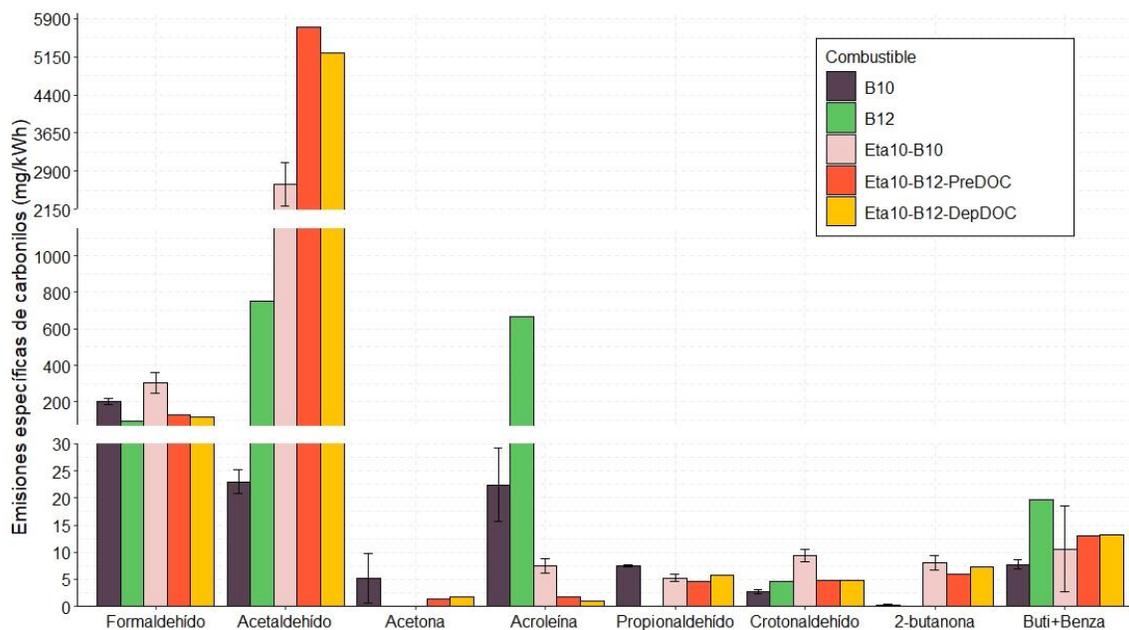


Figura 3.9. Emisiones de carbonilos de B12, antes y después del DOC con fumigación de etanol.

En el Figura 3.10 se presentan las emisiones específicas y las concentraciones de las emisiones de carbonilos obtenidos en este frente a otros estudios con diésel y mezclas de biodiésel. Se puede observar que las emisiones de carbonilos generadas por B10 y B12 están entre las más altas en comparación con las emisiones reportadas en la literatura, particularmente para formaldehído, acetaldehído, acroleína, butiraldehído y benzaldehído. Uno de los factores que puede influir a las diferencias encontradas, es debido a que la mayoría de estudios realizan dilución de los gases de escape con aire ambiental para medir carbonilos, las relaciones de dilución pueden variar (entre 8 y 20 veces) [45], [59], [69], [94] o no se especifican [46], [49]–[53], [70], [71], [95], [96] y pocos han tomado las muestras directamente de los gases de escape [26], [57], [67]. Estas comparaciones se realizaron para mostrar que cuando se desea caracterizar las emisiones de un combustible, tomar muestras del escape con aire diluido podría no garantizar medir las emisiones reales de

carbonilos que generan los combustibles, sino el resultado de todas las reacciones de estos compuestos con los componentes del aire ambiental, ya que como se mencionó anteriormente estas especies son altamente reactivas. Esto también se ha evidenciado en otros trabajos en los cuales la dilución de los gases de escape subestima las concentraciones reales emitidas por el combustible [97], [98]. Las emisiones altas encontradas con B10 y B12 alerta frente a las emisiones de estos compuestos, teniendo en cuenta que son combustibles que se están comercializando como se observa en la Tabla 3.1, donde se presentan las mezclas de biodiésel que se encuentran reguladas para uso con diésel en el transporte.

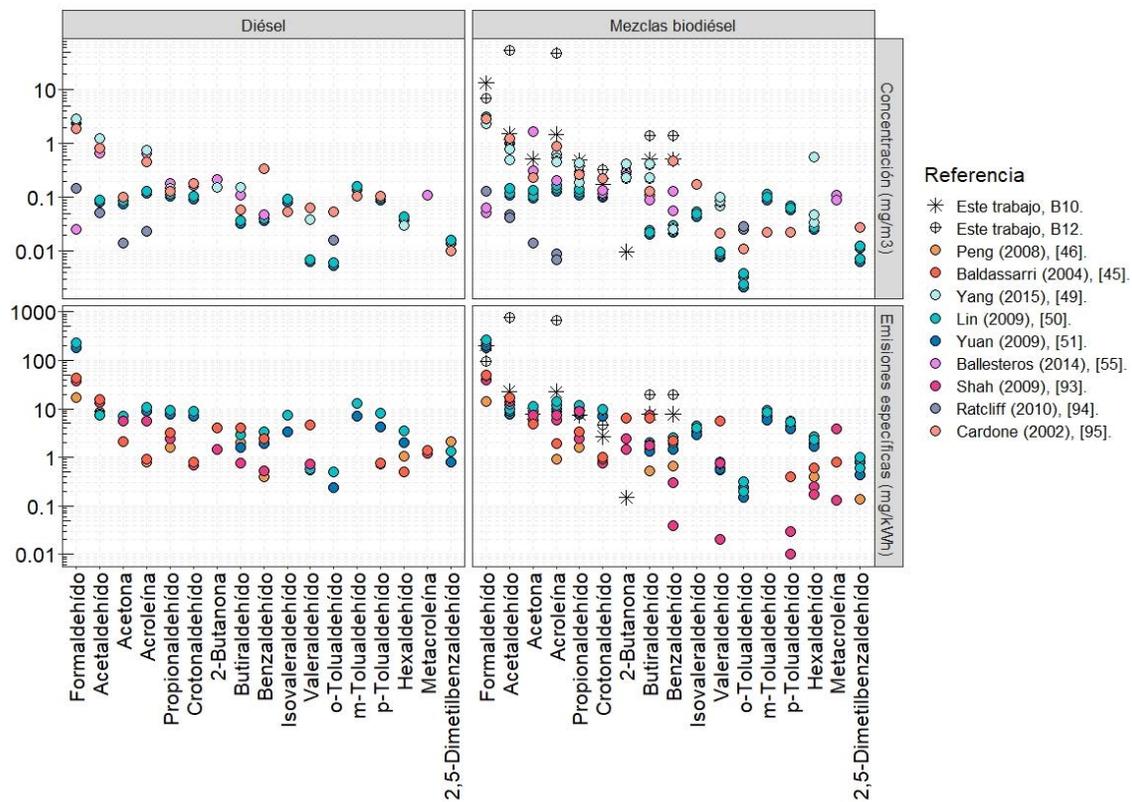


Figura 3.10. Comparación de las emisiones específicas y concentración de carbonilos emitidos por diésel y mezclas con biodiésel

En este trabajo se encontró que elevar la concentración de biodiésel en sólo 2% (v/v), pasando de B10 a B12, produjo un incremento en la emisión de acetaldehído cercana al 33 veces (Figura 3.9), esto confirmó que el envejecimiento del biodiesel no era la principal causa de las elevadas emisiones de carbonilos. Por otro lado, los resultados antes y

después del DOC, mostraron que, en las condiciones experimentales, las emisiones de acetaldehído pasaron de 5735 mg/kWh a 5230 mg/kWh antes y después del DOC, respectivamente, representando una reducción cercana al 9% en este compuesto. Se observaron leves disminuciones para formaldehído y acroleína, y aumentos para acetona, propionaldehído, 2-Butanona y Buti+Benza. Resultados similares fueron reportados por [82], [99], [100]. A bajas cargas de operación, el DOC no es efectivo para la reducción de la mayoría de carbonilos, y en algunos casos, incluso puede contribuir a su formación. Las bajas temperaturas en los gases de escape facilita la oxidación parcial del combustible no catalizado dentro del DOC, por lo tanto, pueden aumentar las emisiones de algunas especies de carbonilos cuando la tasa de generación es mayor que la tasa de oxidación [34]. Además, la efectividad del DOC depende de la especie de carbonilo, así por ejemplo, [57] encontraron que el DOC aumenta la emisiones de formaldehído y acetona, pero en contraste reduce especies como acetaldehído y acroleína. De igual forma Shukla *et al.* [100], mostraron que en cargas bajas, las reducciones de formaldehído después del DOC fueron negativas o casi nulas, mientras que las emisiones de acetaldehído disminuyeron especialmente en cargas medias. Cosserson *et al.* [101], también encontraron aumentos en las emisiones de carbonilos después del DOC, especialmente para compuestos como acetona, propionaldehído y acroleína (reportados como la suma de los tres compuestos), y leves disminuciones en la emisión de formaldehído y acetaldehído, por esto, concluyeron que el DOC como sistema de postratamiento presentaba una importante selectividad en la oxidación de las especies de carbonilos.

Tabla 3.1. Contenido de biodiésel en diésel

País	Contenido de biodiésel en diésel (%)	Referencia
Colombia	11	[102]
Brasil	10	[103]
Argentina	10	[104]
Perú	7	[105]
Estado Unidos	5-20	[106]
Unión Europea	7	[107]
Tailandia	5	[108]
China	5	[109]

3.4. Concentraciones totales de carbonilos

En la Figura 3.11 se presentan las emisiones totales de carbonilos generadas por todos los combustibles ensayados. Con el uso de alcoholes se produjo un aumento significativo de algunas especies específicas de carbonilos las cuales contribuyeron a un aumento drástico en las emisiones totales. El etanol incrementó de manera contundente y significativa (más de 11 veces) las emisiones de carbonilos, por encima de todos los combustibles ensayados. La segunda variable que más incrementó los carbonilos fue el contenido de biodiésel. Pasar de B10 a B12 (2% en la mezcla elevó 5.6 veces), elevó los carbonilos por encima del resto de alcoholes, a excepción del etanol. Los carbonilos generados por los demás alcoholes estuvieron más cercanos entre ellos, en orden de mayor a menor fueron: Penta10 (4.6 veces) > Meta20 (4.2x) > Buta20 (2.8x) > Meta10 (2.7x) > Buta10 (2.5x).

A bajas cargas, las emisiones de carbonilos con alcoholes son altas debido al exceso de aire y la baja temperatura en el cilindro. El mayor calor latente de evaporación de alcoholes genera un efecto de enfriamiento, por lo tanto, una combustión menos eficiente que contribuye a la formación de productos intermedios de combustión como los carbonilos [65], [84], [110], [65], [111]. [8]. Se ha informado que la oxidación del aldehído se genera a temperaturas superiores a 850 K, por debajo de esta se favorece su formación [72]. Asimismo, el combustible sin quemar que puede quedar en las paredes o hendiduras en la cámara de combustión, cuando ingresa al tubo de escape, favorece la formación de carbonilos, especialmente los más livianos, por la oxidación parcial del combustible [82]. En la literatura se ha reportado que los carbonilos disminuyen al elevar la carga del motor (mayor temperatura), y aumentan con la velocidad del motor [55], [83].

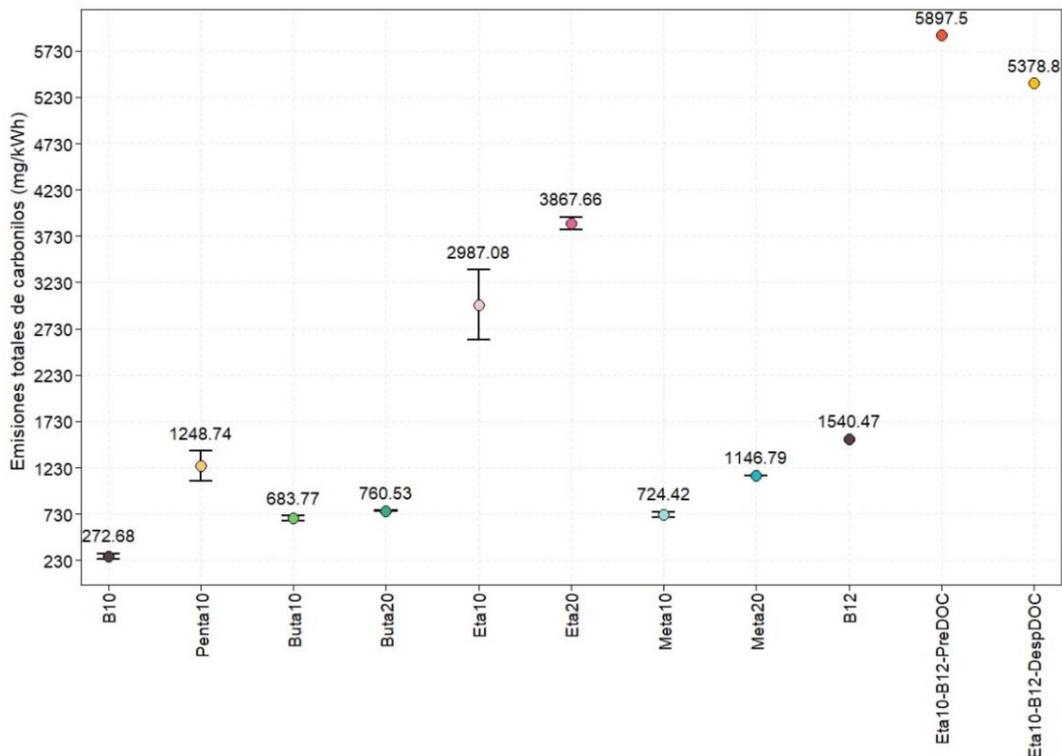


Figura 3.11. Emisiones totales de carbonilos por combustible

3.5. Consumo específico de combustible

En la Figura 3.12, se presenta el consumo específico de combustible. Se observó que el uso de alcoholes incrementó el consumo específico de combustible total en comparación con el consumo de B10. Los alcoholes que generaron el mayor consumo, en proporción directa a su menor contenido de carbono molecular. En orden de mayor a menor consumo fueron: metanol > etanol > butanol > pentanol. Esto se puede explicar por el menor poder calorífico de los alcoholes, se consume más combustible para producir la misma cantidad de energía que el B10 en las mismas condiciones de operación. Además, debido a que el número de cetano de los alcoholes es bajo, el tiempo de retraso aumenta y, por lo tanto, aumenta el consumo específico de combustible [112]. Estos resultados coinciden con la literatura [83], [113].

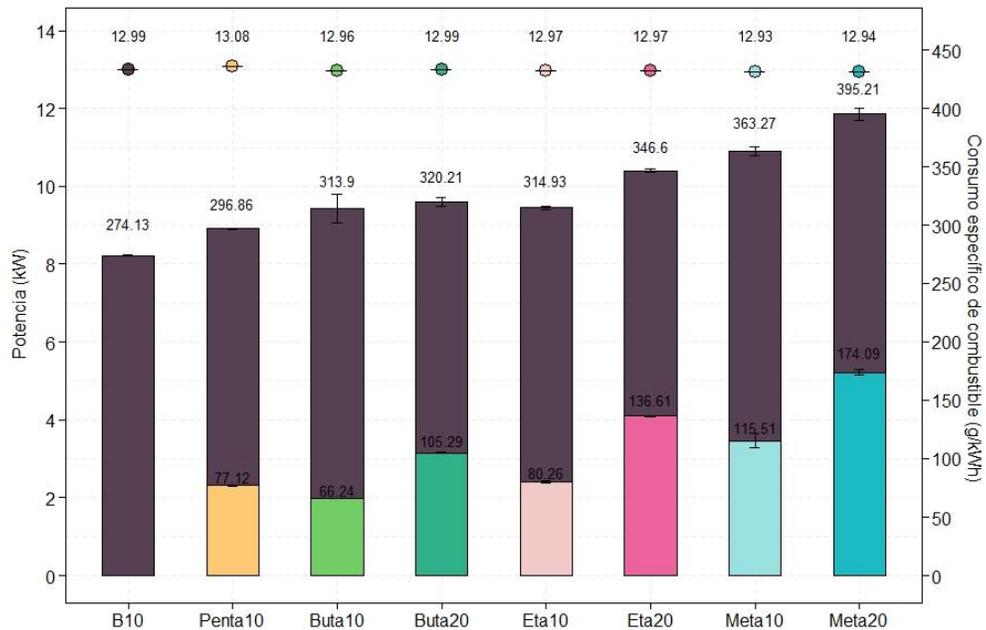


Figura 3.12. Relación del consumo específico de combustible (B10 y alcoholes) y potencia generada. La Figura de puntos representa la potencia obtenida (eje Y izquierdo) y la Figura de barras el consumo de combustible (eje Y derecho).

3.6. Eficiencia térmica

En la Figura 3.13. se presentan los resultados de la eficiencia con cada combustible utilizado. Esta se define como la relación entre la potencia en el eje, y la potencia del combustible suministrada a través de la inyección (consumo del combustible por poder calorífico) [13]. Se puede observar que todos los alcoholes provocaron menor eficiencia en comparación con B10. El pentanol fue el alcohol que generó la eficiencia más próxima al B10, mientras que el metanol fue el más bajo. Este se relaciona con la entalpía de vaporización de los alcoholes (capacidad de enfriamiento de la mezcla dentro del cilindro), el cual es inversamente proporcional al contenido de carbono en los alcoholes [114].

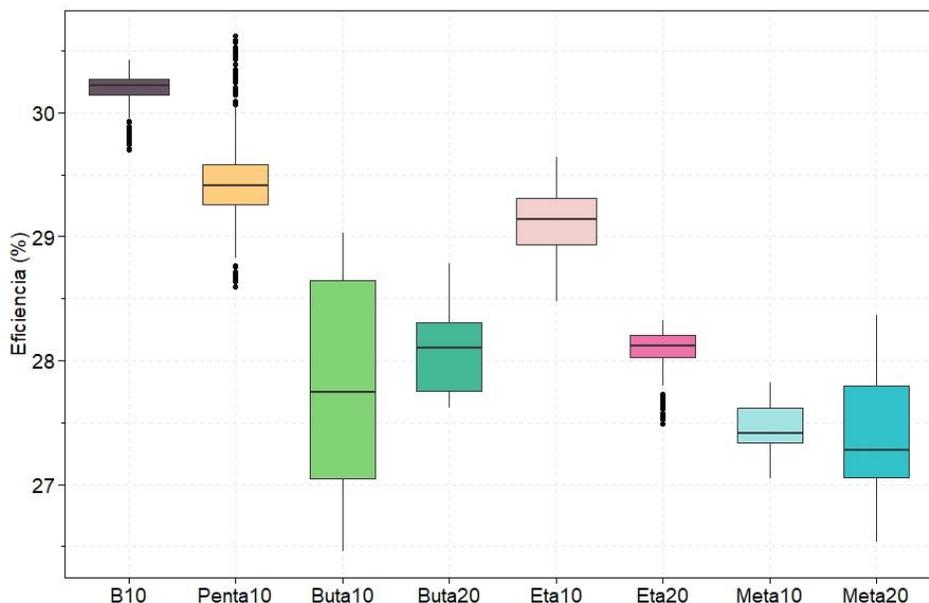


Figura 3.13. Eficiencia generada por combustible probado

3.7. Emisiones de NOx y temperatura de los gases de escape

En la Figura 3.14, se presentan las emisiones específicas de NOx con cada combustible probado. Se observa que todos los alcoholes aumentaron las emisiones de NOx. El pentanol presentó las emisiones más altas y el etanol las emisiones más bajas. A excepción de Meta20, las emisiones aumentaron con el aumento del contenido de alcohol. En relación con las temperaturas de los gases de escape se observa un incremento con todos los alcoholes en comparación con la temperatura de los gases con B10. La formación de NOx depende de las temperaturas en el cilindro, la concentración de oxígeno y el tiempo de residencia para que tenga lugar las reacciones de formación. Es bien sabido que la formación de NOx, principalmente NO se describe mediante el mecanismo térmico descrito por Zeldovich, en el cual, la reacción química $N_2+O \leftrightarrow NO+N$, es predominante y se requiere que la temperatura sea superior a 1500°C [4]. Otra fuente importante es la rápida conversión del átomo de nitrógeno en NO al reaccionar con OH ($N+OH \leftrightarrow NO+H$)[115]. Por lo tanto, la formación de NOx también dependen de las propiedades de combustible que contribuyan a cualquiera de los factores mencionados. En este sentido cuando se utiliza alcoholes su menor número de cetano aumenta el tiempo de retraso, lo que permite mezclar más combustible y quemarlo en la fase de combustión premezclada, lo cual debería aumentar la presión máxima en el cilindro y las temperaturas máximas de combustión, en

consecuencia, aumentarían las emisiones de NOx [4], [112], [116]–[119]. El mayor calor latente de evaporación de los alcoholes y menor poder calorífico generan temperaturas bajas en el cilindro, por lo tanto, disminuciones de NOx [15], [33], [120], [121]. Las competencias entre los factores mencionados pueden cambiar la tendencia de formación de NOx, dependiendo de las características del motor o las condiciones de operación [33]. Además, la combustión de una mejor mezcla aire-combustible ofrece más moléculas de oxígeno que promueven la reacción de oxidación del nitrógeno ($N + O$, $N + O_2$) y el contenido de oxígeno en la molécula de los alcoholes proporciona oxígeno adicional disponible para la reacción de oxidación del nitrógeno [122]–[124].

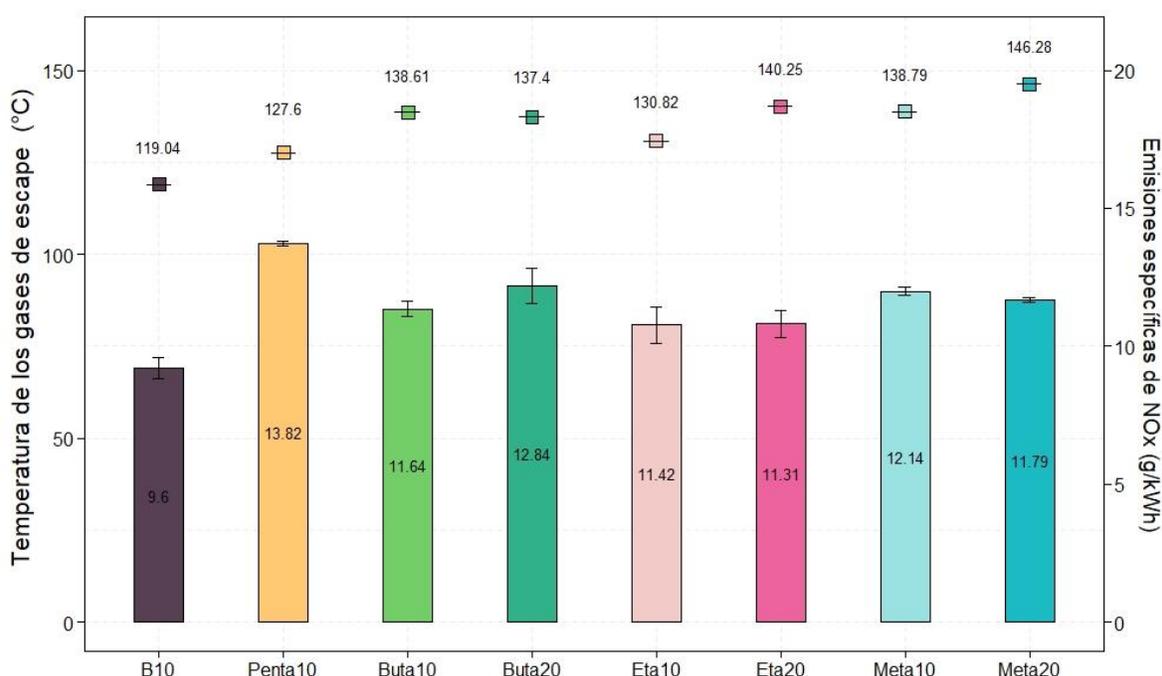


Figura 3.14. Emisiones de NOx y temperatura de los gases de escape. La Figura de puntos representa la temperatura de escape (eje y izquierdo) y la figura de barras representa las emisiones de NOx (eje y derecho)

3.8. Emisiones de partículas en número y en masa

En la Figura 3.15 se muestran las emisiones de partículas en número y masa. Se observa una disminución significativa con el uso de alcoholes. El efecto de estos combustibles en la reducción de las emisiones de PM puede atribuirse a varios factores. El aumento en el contenido de oxígeno, la menor proporción de carbono/hidrógeno [125]. La reducción

global del contenido de azufre y de compuestos aromáticos [73]. Además, de la presencia del grupo R-OH en los alcoholes, inhibe la formación partículas en número y masa [29], [40]. El pentanol generó la mayor disminución en comparación con los demás alcoholes, esto puede estar relacionado con una combustión más eficiente (Figura 3.13) [126].

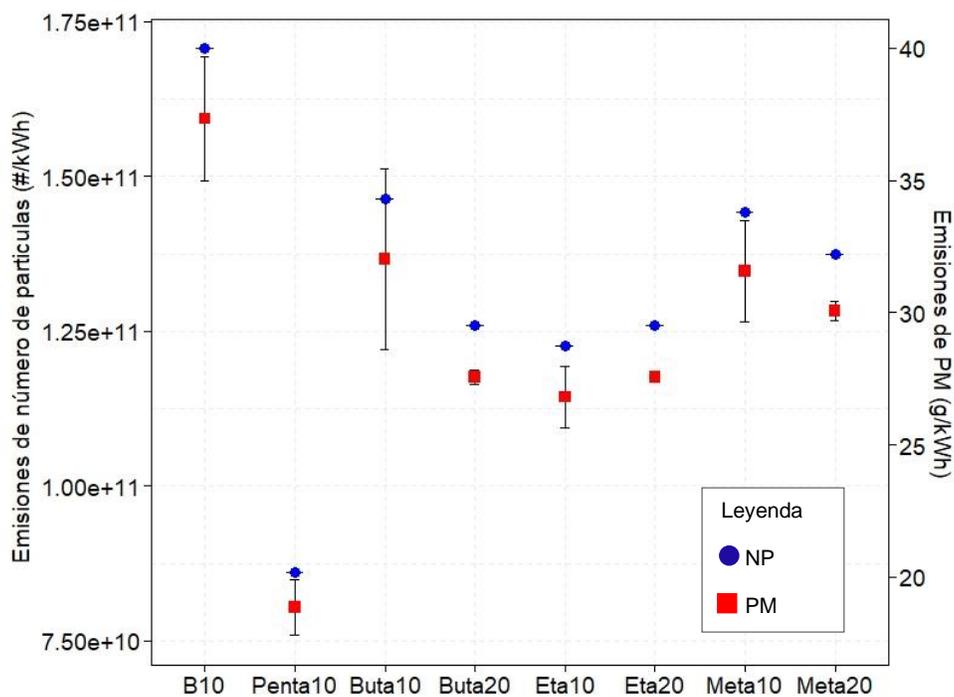


Figura 3.15. Emisiones de partículas en número (NP) y masa (PM)

Capítulo 4

Conclusiones y trabajos futuros

CONCLUSIONES

En este estudio se evaluaron experimentalmente las emisiones de 13 carbonilos sustituyendo diésel comercial (B10) por fumigación de alcoholes. Los experimentos se realizaron en un motor diésel automotriz Euro 4 instalado en un banco de ensayos operando en un modo estacionario altamente representativo de conducción urbana (1750 rpm y 71 Nm, i.e. 13 kW). En las pruebas se utilizaron como combustibles de referencia mezclas de diésel con biodiesel de aceite de palma (B10-mezcla en volumen de 90% diésel-10% biodiesel, B12-mezcla en volumen de 88% diésel-12% biodiesel), y se realizaron sustituciones en base energética del 10% y 20% con pentanol, butanol, etanol y metanol. Se usaron cartuchos con DNPH para la recolección de las muestras en los gases de escape sin diluir. El análisis se realizó con Cromatografía Líquida de Alta Resolución-HPLC. Los principales hallazgos del presente estudio se concluyen a continuación:

- Las condiciones de muestreo influyeron en la abundancia de las especies individuales de carbonilos. El caudal de 0.3 L/minuto y tiempo de muestreo de 10 minutos, permitieron minimizar las fugas de todos los carbonilos, independiente del tipo de combustible y modo de operación, por lo tanto, las fugas dependen del caudal y tiempo de muestreo. Se recomienda realizar el muestreo mínimo con dos cartuchos en serie.
- La fumigación con alcoholes incrementó drásticamente las emisiones de carbonilos. Los aumentos se relacionaron con la estructura molecular de los alcoholes. Los carbonilos más abundantes fueron: formaldehído, acetaldehído, propionaldehído y p-Tolualdehído. El orden de mayor a menor aumento de emisión fue generado por etanol > pentanol > metanol > butanol.
- El incremento de biodiésel en la mezcla elevó la emisión de carbonilos. Se evidenció que al elevar en 2% la concentración de biodiésel incrementó las emisiones de carbonilos en 5.6 veces (B12 respecto de B10). Esta investigación evidenció que las políticas de promoción del biodiesel para transporte terrestre deben ser cuidadosamente abordadas considerando su impacto en las emisiones tóxicas no reguladas como carbonilos.

- El DOC produjo una reducción máxima de carbonilos cercana al 9%.
- Aunque el consumo de combustible diésel disminuyó, la fumigación de alcoholes aumentó el consumo específico de combustible total del motor en proporción del contenido de carbono de cada alcohol de la siguiente manera: metanol > etanol > butanol > pentanol.
- La fumigación de alcoholes aumentó las emisiones de NOx, mientras que disminuyó las emisiones de partículas en masa y número. La eficiencia disminuyó con todos los alcoholes, el orden de mayor a menor disminución fue generado por: metanol > butanol > etanol > pentanol.

TRABAJOS FUTUROS

- Profundizar en la influencia del caudal y tiempo de muestreo en la emisión de carbonilos.
- Incluir otros modos de operación y tecnologías del control de emisiones de otros motores.
- Caracterizar las emisiones de carbonilos con otros combustibles renovables con baja o nula huella de carbono, de interés para el país.
- Caracterizar las emisiones de carbonilos en el aire ambiente y relacionar con indicadores de salud pública.

PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTA TESIS

- Y. F. Jiménez-Cerón, R. Palacio, D. López, J. C. Casas-Zapata and J. R. A. Santamaría, "Desarrollo de un sistema de muestreo de carbonilos en gases de escape de motores de combustión interna", *X Congreso Internacional de Ingeniería Mecánica Mecatronica y Automatización (XCIIMM)*, 2021, pp. 1.
- Y. F. Jiménez-Cerón, R. Palacio, D. López, J. C. Casas-Zapata and J. R. A. Santamaría, "Assessment of carbonyl emissions from an automotive diesel engine fuelled with fumigated bioethanol," *2021 Congreso Colombiano y Conferencia Internacional de Calidad de Aire y Salud Pública (CASAP)*, 2021, pp. 1-4, doi: 10.1109/CASAP54985.2021.9703416.

- Y. F. Jiménez-Cerón, S. Arias, R. Palacio, D. López, J. C. Casas-Zapata and J. R. A. Santamaria, "Experimental comparison of carbonyl compounds from a diesel engine fueled with pentanol in blended and fumigation modes," *2021 Congreso Colombiano y Conferencia Internacional de Calidad de Aire y Salud Pública (CASAP)*, 2021, pp. 1-4, doi: 10.1109/CASAP54985.2021.9703399.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. D. Reitz, "Directions in internal combustion engine research," *Combust. Flame*, vol. 160, no. 1, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1016/j.combustflame.2012.11.002.
- [2] M. A. Ghadikolaei *et al.*, "Impact of lower and higher alcohols on the physicochemical properties of particulate matter from diesel engines: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 143, no. May 2020, p. 110970, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110970.
- [3] D. T. Silverman *et al.*, "The diesel exhaust in miners study: A nested case-control study of lung cancer and diesel exhaust," *J. Natl. Cancer Inst.*, vol. 104, no. 11, pp. 855–868, 2012, doi: 10.1093/jnci/djs034.
- [4] H. Chen, X. Su, J. He, and B. Xie, "Investigation on combustion and emission characteristics of a common rail diesel engine fueled with diesel / n-pentanol / methanol blends," *Energy*, vol. 167, pp. 297–311, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.10.199.
- [5] S. Verhelst, J. W. Turner, L. Sileghem, and J. Vancoillie, "Methanol as a fuel for internal combustion engines," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 70, pp. 43–88, 2019, doi: 10.1016/j.pecs.2018.10.001.
- [6] E. E. Ecklund, R. L. Bechtold, T. J. Timbario, and P. W. McCallum, "State-of-the-art report on the use of alcohols in diesel engines," *SAE Tech. Pap.*, 1984, doi: 10.4271/840118.
- [7] M. A. Ghadikolaei, "Effect of alcohol blend and fumigation on regulated and unregulated emissions of IC engines - A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 1440–1495, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.128.
- [8] C. Song, Z. Zhao, G. Lv, J. Song, L. Liu, and R. Zhao, "Carbonyl compound emissions from a heavy-duty diesel engine fueled with diesel fuel and ethanol-diesel blend," *Chemosphere*, vol. 79, no. 11, pp. 1033–1039, 2010, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.03.061.
- [9] D. Zhou and C. Qiu, "Experimental Study on Unregulated Emissions Characteristics of Alcohol-Diesel Dual-Fuel Combustion with Diesel Oxidation Catalyst," *J. Energy Eng.*, vol. 145, no. 2, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000596.
- [10] C. A. Weitekamp *et al.*, "An examination of national cancer risk based on monitored hazardous air pollutants," *Environ. Health Perspect.*, vol. 129, no. 3, 2021, doi: 10.1289/EHP8044.
- [11] M. M. Maricq, "Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review," vol. 38, pp. 1079–1118, 2007, doi: 10.1016/j.jaerosci.2007.08.001.

- [12] M. A. Ghadikolaei, "Effect of alcohol blend and fumigation on regulated and unregulated emissions of IC engines — A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 1440–1495, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.128.
- [13] A. Imran, M. Varman, H. H. Masjuki, and M. A. Kalam, "Review on alcohol fumigation on diesel engine : A viable alternative dual fuel technology for satisfactory engine performance and reduction of environment concerning emission," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 26, pp. 739–751, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.05.070.
- [14] A. Atmanli, "Comparative analyses of diesel – waste oil biodiesel and propanol , n-butanol or 1-pentanol blends in a diesel engine," *FUEL*, vol. 176, pp. 209–215, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.02.076.
- [15] H. Wei *et al.*, "To meet demand of Euro V emission legislation urea free for HD diesel engine with DMCC," *Fuel*, vol. 207, no. 2, pp. 33–46, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.06.070.
- [16] B. Yuan *et al.*, "Measurements of ambient hydrocarbons and carbonyls in the Pearl River Delta (PRD), China," *Atmos. Res.*, vol. 116, pp. 93–104, 2012, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.03.006.
- [17] J. Duan, J. Tan, L. Yang, S. Wu, and J. Hao, "Concentration , sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing," vol. 88, pp. 25–35, 2008, doi: 10.1016/j.atmosres.2007.09.004.
- [18] Z. Wu, Y. Zhang, C. Pei, Z. Huang, and Y. Wang, "Real-world emissions of carbonyls from vehicles in an urban tunnel in south China," *Atmos. Environ.*, vol. 258, no. May, p. 118491, 2021, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118491.
- [19] X. Cao, S. Feng, X. Shen, X. Li, X. Yao, and Z. Yao, "The effects of biodiesel blends on real-world carbonyl emissions from diesel trucks," *Atmos. Environ.*, vol. 238, no. June, p. 117726, 2020, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117726.
- [20] S. Kumar, M. Nayek, A. Kumar, A. Tandon, and P. Mondal, "Aldehyde , Ketone and Methane Emissions from Motor Vehicle Exhaust : A Critical Review," vol. 1, no. 1, pp. 1–27, 2011.
- [21] International Agency for Reserach on Cancer (IARC), "Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Formaldehyde , 2-Butoxyethanol," 2004.
- [22] G. Fan, J. Xie, H. Yoshino, H. Zhang, Z. Li, and N. Li, "Concentration characteristics of gaseous carbonyl compounds in urban houses in two different climatic zones of China and health risk assessment for schoolchildren," *Sustain. Cities Soc.*, vol. 60, no. 100, p. 102270, 2020, doi: 10.1016/j.scs.2020.102270.
- [23] V. Soni, P. Singh, V. Shree, and V. Goel, "Effects of VOCs on Human Health," in *Air Pollutionand Control*, 2018, pp. 119–142.
- [24] Y. Huang, X. Li, X. Chen, W. Wang, Y. Wang, and Z. Liu, "Low-molecular-weight carbonyl volatile organic compounds on the North China Plain," *Atmos. Environ.*, vol. 275, no. February, p. 119000, 2022, doi: 10.1016/j.atmosenv.2022.119000.
- [25] R. M. Khatmullina, V. I. Safarova, S. A. Bekreneva, I. M. Kitaeva, and F. K. Kudasheva, "Specific features of the determination of carbonyl compounds in atmospheric air," *J. Anal. Chem.*, vol. 71, no. 4, pp. 426–430, 2016, doi: 10.1134/S1061934816040055.

- [26] L. L. N. Guarieiro, P. A. de P. Pereira, E. A. Torres, G. O. da Rocha, and J. B. de Andrade, "Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel-diesel blends: Sampling optimization and emissions profile," *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 35, pp. 8211–8218, 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.053.
- [27] E. Shim, H. Park, and C. Bae, "Comparisons of advanced combustion technologies (HCCI, PCCI, and dual-fuel PCCI) on engine performance and emission characteristics in a heavy-duty diesel engine," *Fuel*, vol. 262, no. November 2019, p. 116436, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116436.
- [28] M. Parravicini, C. Barro, and K. Boulouchos, "Experimental characterization of GTL, HVO, and OME based alternative fuels for diesel engines," *Fuel*, vol. 292, no. February, p. 120177, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120177.
- [29] H. Venu *et al.*, "Analysis of particle size diameter (PSD), mass fraction burnt (MFB) and particulate number (PN) emissions in a diesel engine powered by diesel/biodiesel/n-amy alcohol blends," *Energy*, vol. 250, p. 123806, 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.123806.
- [30] J. Hu *et al.*, "Experimental investigation on emission characteristics of non-road diesel engine equipped with integrated DOC + CDPF + SCR aftertreatment," *Fuel*, vol. 305, no. May 2021, p. 121586, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121586.
- [31] C. S. Cheung, Z. H. Zhang, T. L. Chan, and C. Yao, "Investigation on the effect of port-injected methanol on the performance and emissions of a diesel engine at different engine speeds," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 11, pp. 5684–5694, 2009, doi: 10.1021/ef9005516.
- [32] Z. H. Zhang, C. S. Cheung, T. L. Chan, and C. D. Yao, "Experimental investigation of regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with Euro V diesel fuel and fumigation methanol," *Atmos. Environ.*, vol. 44, no. 8, pp. 1054–1061, 2010, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.12.017.
- [33] H. Wei *et al.*, "Experimental investigations of the effects of pilot injection on combustion and gaseous emission characteristics of diesel/methanol dual fuel engine," *Fuel*, vol. 188, pp. 427–441, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.056.
- [34] H. Wei, C. Yao, Z. Dou, B. Wang, C. Chen, and M. Liu, "Comparison of the conversion efficiency of DOC and DPOC to unregulated emissions from a DMDF engine," *Fuel*, vol. 204, no. 92, pp. 71–84, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.05.021.
- [35] L. Wei, C. Yao, Q. Wang, W. Pan, and G. Han, "Combustion and emission characteristics of a turbocharged diesel engine using high premixed ratio of methanol and diesel fuel," *Fuel*, vol. 140, no. October, pp. 156–163, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.070.
- [36] W. Pan, C. Yao, G. Han, H. Wei, and Q. Wang, "The impact of intake air temperature on performance and exhaust emissions of a diesel methanol dual fuel engine," *Fuel*, vol. 162, pp. 101–110, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.08.073.
- [37] R. F. Britto and C. A. Martins, "Emission analysis of a Diesel Engine Operating in Diesel-Ethanol Dual-Fuel mode," *Fuel*, vol. 148, pp. 191–201, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.01.008.
- [38] J. Liu, J. Yang, P. Sun, W. Gao, C. Yang, and J. Fang, "Compound combustion and

- pollutant emissions characteristics of a common-rail engine with ethanol homogeneous charge and polyoxymethylene dimethyl ethers injection,” *Appl. Energy*, vol. 239, no. February, pp. 1154–1162, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.02.036.
- [39] M. Gowtham, C. G. Mohan, and R. Prakash, “Effect of n-butanol fumigation on the regulated and unregulated emission characteristics of a diesel engine,” *Fuel*, vol. 242, no. November 2018, pp. 84–95, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.01.019.
- [40] M. A. Ghadikolaei, K. F. Yung, C. S. Cheung, S. S. H. Ho, and P. K. Wong, “Non-polar organic compounds, volatility and oxidation reactivity of particulate matter emitted from diesel engine fueled with ternary fuels in blended and fumigation modes,” *Chemosphere*, vol. 249, p. 126086, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126086.
- [41] A. F. López, M. Cadrazco, A. F. Agudelo, L. A. Corredor, J. A. Vélez, and J. R. Agudelo, “Impact of n-butanol and hydrous ethanol fumigation on the performance and pollutant emissions of an automotive diesel engine,” *Fuel*, vol. 153, pp. 483–491, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.03.022.
- [42] F. A. Ruiz, M. Cadrazco, A. F. López, J. Valdepeñas, and J. R. Agudelo, “Impact of dual-fuel combustion with n-butanol or hydrous ethanol on the oxidation reactivity and nanostructure of diesel particulate matter,” *Fuel*, vol. 161, pp. 18–25, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.08.033.
- [43] M. Cadrazco, J. R. Agudelo, L. Y. Orozco, and V. Estrada, “Genotoxicity of Diesel Particulate Matter Emitted by Port-Injection of Hydrous Ethanol and n-Butanol,” *J. Energy Resour. Technol. Trans. ASME*, vol. 139, no. 4, 2017, doi: 10.1115/1.4036253.
- [44] EPA, “Method TO-11A: Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition Compendium Method TO-11A Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromat,” *EPA Methods*, no. January, 1999.
- [45] L. Turrio-Baldassarri *et al.*, “Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and ‘biodiesel’ blend,” *Sci. Total Environ.*, vol. 327, no. 1–3, pp. 147–162, 2004, doi: 10.1016/j.scitotenv.2003.10.033.
- [46] C. Y. Peng, H. H. Yang, C. H. Lan, and S. M. Chien, “Effects of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust,” *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 5, pp. 906–915, 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.10.016.
- [47] G. Karavalakis, F. Alvanou, S. Stournas, and E. Bakeas, “Regulated and unregulated emissions of a light duty vehicle operated on diesel/palm-based methyl ester blends over NEDC and a non-legislated driving cycle,” *Fuel*, vol. 88, no. 6, pp. 1078–1085, 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2008.11.003.
- [48] X. Shi *et al.*, “Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine,” *Atmos. Environ.*, vol. 40, no. 14, pp. 2567–2574, 2006, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.12.026.
- [49] P. M. Yang *et al.*, “Comparison of carbonyl compound emissions from a diesel engine generator fueled with blends of n-butanol, biodiesel and diesel,” *Energy*, vol. 90, no. X, pp. 266–273, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.06.070.

- [50] Y. C. Lin, T. Y. Wu, W. C. Ou-Yang, and C. B. Chen, "Reducing emissions of carbonyl compounds and regulated harmful matters from a heavy-duty diesel engine fueled with paraffinic/biodiesel blends at one low load steady-state condition," *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 16, pp. 2642–2647, 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.007.
- [51] C. S. Yuan, Y. C. Lin, C. H. Tsai, C. C. Wu, and Y. S. Lin, "Reducing carbonyl emissions from a heavy-duty diesel engine at US transient cycle test by use of paraffinic/biodiesel blends," *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 39, pp. 6175–6181, 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.09.007.
- [52] G. Karavalakis, V. Boutsika, S. Stournas, and E. Bakeas, "Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions," *Sci. Total Environ.*, vol. 409, no. 4, pp. 738–747, 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.11.010.
- [53] G. Fontaras *et al.*, "Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 2: Impact on carbonyl compound emissions," *Environ. Pollut.*, vol. 158, no. 7, pp. 2496–2503, 2010, doi: 10.1016/j.envpol.2009.11.021.
- [54] S. Arias, F. Molina, R. Palacio, D. López, and J. R. Agudelo, "Assessment of carbonyl and PAH emissions in an automotive diesel engine fueled with butanol and renewable diesel fuel blends," *Fuel*, vol. 316, no. October 2021, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123290.
- [55] X. Pang *et al.*, "Characteristics of carbonyl compounds emission from a diesel-engine using biodiesel-ethanol-diesel as fuel," *Atmos. Environ.*, vol. 40, no. 36, pp. 7057–7065, 2006, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.010.
- [56] N. Arapaki, E. Bakeas, G. Karavalakis, E. Tzirakis, S. Stournas, and F. Zannikos, "Regulated and unregulated emissions characteristics of a diesel vehicle operating with diesel/biodiesel blends," *SAE Tech. Pap.*, no. 724, 2007, doi: 10.4271/2007-01-0071.
- [57] R. Ballesteros, J. Guillén-Flores, and J. D. Martínez, "Carbonyl emission and toxicity profile of diesel blends with an animal-fat biodiesel and a tire pyrolysis liquid fuel," *Chemosphere*, vol. 96, pp. 155–166, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.017.
- [58] V. B. M. Vinod Babu, M. M. K. Madhu Murthy, and G. Amba Prasad Rao, "Butanol and pentanol: The promising biofuels for CI engines – A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 78, no. June 2016, pp. 1068–1088, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.038.
- [59] C. He *et al.*, "Comparison of carbonyl compounds emissions from diesel engine fueled with biodiesel and diesel," *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 24, pp. 3657–3661, 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.04.007.
- [60] S. Uchiyama, Y. Inaba, and N. Kunugita, "Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography," *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, vol. 879, no. 17–18, pp. 1282–1289, 2011, doi: 10.1016/j.jchromb.2010.09.028.
- [61] C. Dutta, D. Som, A. Chatterjee, A. K. Mukherjee, T. K. Jana, and S. Sen, "Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 148, no. 1–4, pp. 97–107, 2009, doi: 10.1007/s10661-007-0142-0.

- [62] C. David and Á. Jiménez, "Influence of collection methods on the characteristics of particulate matter emitted by an automotive diesel engine," 2019.
- [63] J. S. Herrington and M. D. Hays, "Concerns regarding 24-h sampling for formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)-coated solid sorbents," *Atmos. Environ.*, vol. 55, pp. 179–184, 2012, doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.02.088.
- [64] S. García-Alonso, A. M. Bernal-Páez, and R. M. Pérez-Pastor, "Reduced solvent and reagent amounts: Effect on carbonyl dinitrophenylhydrazone measurements at low concentrations," *Anal. Methods*, vol. 13, no. 16, pp. 1976–1985, 2021, doi: 10.1039/d0ay02288h.
- [65] R. Ballesteros, J. Guillén-Flores, and J. Barba, "Environmental and health impact assessment from a heavy-duty diesel engine under different injection strategies fueled with a bioethanol-diesel blend," *Fuel*, vol. 157, pp. 191–201, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.04.077.
- [66] Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo, "Determinación de formaldehído en aire, método de captación en sílica gel impregnada con 2,4-Dinitrofenilhidracina/cromatografía líquida de alta resolución," 2008, [Online]. Available: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/Metodos Analisis/Ficheros/MA/mta_ma_062_a08.pdf.
- [67] M. Chai, M. Lu, F. Liang, A. Tzillah, N. Dendramis, and L. Watson, "The use of biodiesel blends on a non-road generator and its impacts on ozone formation potentials based on carbonyl emissions," *Environ. Pollut.*, vol. 178, pp. 159–165, 2013, doi: 10.1016/j.envpol.2013.03.021.
- [68] T. M. Cahill and R. A. Okamoto, "Materila complementario: Emissions of Acrolein and Other Aldehydes from Biodiesel-fueled Heavy-duty Vehicles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 15, pp. 8382–8388, 2012.
- [69] S. Machado Corrêa and G. Arbilla, "Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust," *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 4, pp. 769–775, 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.073.
- [70] A. Macor, F. Avella, and D. Faedo, "Effects of 30% v/v biodiesel/diesel fuel blend on regulated and unregulated pollutant emissions from diesel engines," *Appl. Energy*, vol. 88, no. 12, pp. 4989–5001, 2011, doi: 10.1016/j.apenergy.2011.06.045.
- [71] G. Karavalakis, S. Stournas, and E. Bakeas, "Effects of diesel/biodiesel blends on regulated and unregulated pollutants from a passenger vehicle operated over the European and the Athens driving cycles," *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 10, pp. 1745–1752, 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.12.033.
- [72] J. W. Baxter and J. R. Bumby, "Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers , Part I : Journal of Systems and Control Engineering," 1995, doi: 10.1243/PIME.
- [73] C. S. McEnally and L. D. Pfefferle, "Decomposition and hydrocarbon growth processes for hexadienes in nonpremixed flames," *Combust. Flame*, vol. 152, no. 4, pp. 469–481, 2008, doi: 10.1016/j.combustflame.2007.11.003.
- [74] K. Bacha, A. Ben-Amara, A. Vannier, M. Alves-Fortunato, and M. Nardin, "Oxidation

stability of diesel/biodiesel fuels measured by a petrooxy device and characterization of oxidation products,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 7, pp. 4345–4355, 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00450.

- [75] C. Pattamaprom, W. Pakdee, and S. Ngamjaroen, “Storage degradation of palm-derived biodiesels: Its effects on chemical properties and engine performance,” *Renew. Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 412–418, 2012, doi: 10.1016/j.renene.2011.05.032.
- [76] S. Arias, M. L. Botero, F. Molina, and J. R. Agudelo, “Pentanol/diesel fuel blends: Assessment of inhalation cancer risk and ozone formation potential from carbonyl emissions emitted by an automotive diesel engine,” *Fuel*, vol. 321, no. April, p. 124054, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.124054.
- [77] P. S. Veloo, Y. L. Wang, F. N. Egolfopoulos, and C. K. Westbrook, “A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames,” *Combust. Flame*, vol. 157, no. 10, pp. 1989–2004, 2010, doi: 10.1016/j.combustflame.2010.04.001.
- [78] S. M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen, and K. Kohse-Höinghaus, “Alcohol combustion chemistry,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 44, pp. 40–102, 2014, doi: 10.1016/j.pecs.2014.04.003.
- [79] R. Ballesteros and J. Barba, “Environmental and health impact assessment from a heavy-duty diesel engine under different injection strategies fueled with a bioethanol – diesel blend,” *Fuel*, vol. 157, pp. 191–201, 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2015.04.077.
- [80] P. M. Yang, K. C. Lin, Y. C. Lin, S. R. Jhang, and S. C. Chen, “Emission evaluation of a diesel engine generator operating with a proportion of isobutanol as a fuel additive in biodiesel blends,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 100, pp. 628–635, 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.01.118.
- [81] K. H. Kim, B. Choi, S. Park, E. Kim, and D. Chiaramonti, “Emission characteristics of compression ignition (CI) engine using diesel blended with hydrated butanol,” *Fuel*, vol. 257, no. March, p. 116037, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116037.
- [82] R. Ballesteros, J. J. Hernández, and J. Guillén-Flores, “Carbonyls speciation in a typical European automotive diesel engine using bioethanol/butanol-diesel blends,” *Fuel*, vol. 95, pp. 136–145, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.012.
- [83] L. Zuo, J. Wang, D. Mei, S. Dai, and D. Adu-Mensah, “Experimental investigation on combustion and (regulated and unregulated) emissions performance of a common-rail diesel engine using partially hydrogenated biodiesel-ethanol-diesel ternary blend,” *Renew. Energy*, vol. 185, pp. 1272–1283, 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.12.085.
- [84] E. Zervas, X. Montagne, and J. Lahaye, “Emission of alcohols and carbonyl compounds from a spark ignition engine. Influence of fuel and air/fuel equivalence ratio,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 11, pp. 2414–2421, 2002, doi: 10.1021/es010265t.
- [85] X. Pang, Y. Mu, J. Yuan, and H. He, “Carbonyls emission from ethanol-blended gasoline and biodiesel-ethanol-diesel used in engines,” vol. 42, pp. 1349–1358, 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.10.075.
- [86] C. Chen, A. Yao, C. Yao, and G. Qu, “Experimental study of the active and passive

regeneration procedures of a diesel particulate filter in a diesel methanol dual fuel engine,” *Fuel*, vol. 264, no. 92, p. 116801, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116801.

- [87] 1382–1391. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.10.086> Fan, CFan, C., Song, C., Lv, G., Wang, G., Zhou, H., & Jing, X. (2018). Evaluation of carbonyl compound emissions from a non-road machinery diesel engine fueled with a methanol/diesel blend. *Applied Thermal Engineering*, 129, C. Song, G. Lv, G. Wang, H. Zhou, and X. Jing, “Evaluation of carbonyl compound emissions from a non-road machinery diesel engine fueled with a methanol/diesel blend,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 129, pp. 1382–1391, 2018, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.10.086.
- [88] V. Kumar, A. P. Singh, and A. K. Agarwal, “Gaseous emissions (regulated and unregulated) and particulate characteristics of a medium-duty CRDI transportation diesel engine fueled with diesel-alcohol blends,” *Fuel*, vol. 278, no. April, p. 118269, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118269.
- [89] C. S. Cheung, L. Zhu, and Z. Huang, “Regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with biodiesel and biodiesel blended with methanol,” *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 32, pp. 4865–4872, 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.07.021.
- [90] Z. H. Zhang, C. S. Cheung, T. L. Chan, and C. D. Yao, “Experimental investigation on regulated and unregulated emissions of a diesel/methanol compound combustion engine with and without diesel oxidation catalyst,” *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 4, pp. 865–872, 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.060.
- [91] L. Wei, C. Yao, Q. Wang, W. Pan, and G. Han, “Combustion and emission characteristics of a turbocharged diesel engine using high premixed ratio of methanol and diesel fuel,” *Fuel*, vol. 140, no. X, pp. 156–163, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.070.
- [92] P. S. Veloo, Y. L. Wang, F. N. Egolfopoulos, and C. K. Westbrook, “A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames,” *Combust. Flame*, vol. 157, no. 10, pp. 1989–2004, 2010, doi: 10.1016/j.combustflame.2010.04.001.
- [93] M. S. G. and R. L. McCormick and Colorado, “Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines,” *Science (80-.)*, vol. 24, no. 97, pp. 125–164, 1998.
- [94] S. A. Naeem, G. Yun-shan, and T. Jian-wei, “Carbonyls Emission Comparison of a Turbocharged Diesel Engine Fuelled with Diesel, Biodiesel, and Biodiesel-Diesel Blend,” *Jordan J. Mech. Ind. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 111–118, 2009.
- [95] M. A. Ratcliff *et al.*, “Diesel particle filter and fuel effects on heavy-duty diesel engine emissions,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 21, pp. 8343–8349, 2010, doi: 10.1021/es1008032.
- [96] M. Cardone, M. V. Prati, V. Rocco, M. Seggiani, A. Senatore, and S. Vitolo, “Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: Engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 21, pp. 4656–4662, 2002, doi: 10.1021/es011078y.
- [97] S. Arias, F. Molina, and J. R. Agudelo, “Palm oil biodiesel : An assessment of PAH emissions , oxidative potential and ecotoxicity of particulate matter,” vol. 101, pp. 326–338, 2021, doi: 10.1016/j.jes.2020.08.022.

- [98] A. Singer *et al.*, “Aging studies of biodiesel and HVO and their testing as neat fuel and blends for exhaust emissions in heavy-duty engines and passenger cars,” *Fuel*, vol. 153, no. 2015, pp. 595–603, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.03.050.
- [99] L. Zhu, C. S. Cheung, W. G. Zhang, J. H. Fang, and Z. Huang, “Effects of ethanol-biodiesel blends and diesel oxidation catalyst (DOC) on particulate and unregulated emissions,” *Fuel*, vol. 113, pp. 690–696, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.06.028.
- [100] P. C. Shukla, T. Gupta, and A. K. Agarwal, “Performance evaluation of a biodiesel fuelled transportation engine retrofitted with a non-noble metal catalysed diesel oxidation catalyst for controlling unregulated emissions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 344, pp. 615–625, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.052.
- [101] A. F. Cosseron, H. Bennadji, G. Leyssens, L. Coniglio, T. J. Daou, and V. Tschamber, “Evaluation and treatment of carbonyl compounds and fine particles emitted by combustion of biodiesels in a generator,” *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 10, pp. 6160–6167, 2012, doi: 10.1021/ef300994m.
- [102] Ministerio de Minas y Energía, Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, and Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, “Res_40111_MezclasBios_B12_042021.” 2021, [Online]. Available: http://www.fedebiocombustibles.com/files/Res_40111_MezclasBios_B12_042021.pdf.
- [103] Ministério de Minas y Energía, “RESOLUÇÃO Nº 25, DE 22 DE NOVEMBRO DE 2021.” p. 1, 2021, [Online]. Available: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/despachodo-presidente-da-republica-367937138>.
- [104] M. R. D. E. Biocombustibles, “Marco regulatorio de biocombustibles,” pp. 1–8.
- [105] Ministerio de Minas y Energía, “Resolución Nº 095-2022-MINEM-DM_ 11 de marzo de 2022_Lima Peru_ 5% de biodisel .pdf.” Lima-Peru, p. 5, 2022, [Online]. Available: <https://www.gob.pe/institucion/minem/normas-legales/2816588-095-2022-minem-dm>.
- [106] E. Mcdermott and O. Oust, “Revising underground storage tank regulations - Revisions to existing requirements and new requirements for secondary containment and operator training,” *Fed. Regist.*, vol. 80, no. 135, pp. 41565–41683, 2015.
- [107] G. Patias and E. Gouliarou, “Fuel quality monitoring in the EU in 2018,” no. October, 2020.
- [108] S. Npueng, P. Oosterveer, and A. P. J. Mol, “Implementing a palm oil-based biodiesel policy: The case of Thailand,” *Energy Sci. Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 643–657, 2018, doi: 10.1002/ese3.240.
- [109] USA, “China - Peoples Republic of Biofuels Annual,” *Gain Rep.*, pp. 1–25, 2019, [Online]. Available: https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels Annual_Beijing_China - Peoples Republic of_8-9-2019.pdf.
- [110] K. Takada, F. Yoshimura, Y. Ohga, J. Kusaka, and Y. Daisho, “Experimental study on unregulated emission characteristics of turbocharged di diesel engine with common rail fuel injection system,” *SAE Tech. Pap.*, 2003, doi: 10.4271/2003-01-3158.

- [111] B. Choi and X. Jiang, "Individual hydrocarbons and particulate matter emission from a turbocharged CRDI diesel engine fueled with n-butanol/diesel blends," *Fuel*, vol. 154, pp. 188–195, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.03.084.
- [112] A. O. Emiroğlu and M. Şen, "Combustion, performance and emission characteristics of various alcohol blends in a single cylinder diesel engine," *Fuel*, vol. 212, no. October 2017, pp. 34–40, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.10.016.
- [113] L. Tipanluisa, K. Thakkar, N. Fonseca, and J.-M. López, "Investigation of diesel/n-butanol blends as drop-in fuel for heavy-duty diesel engines: Combustion, performance, and emissions," *Energy Convers. Manag.*, vol. 255, p. 115334, 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2022.115334.
- [114] Z. H. Zhang, K. S. Tsang, C. S. Cheung, T. L. Chan, and C. D. Yao, "Effect of fumigation methanol and ethanol on the gaseous and particulate emissions of a direct-injection diesel engine," *Atmos. Environ.*, vol. 45, no. 11, pp. 2001–2008, 2011, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.12.019.
- [115] A. N. Ozsezen, "Influence of pilot fuel injection and boost air pressure on combustion characteristics in a diesel engine fueled with Ethanol-Butan-2-ol-Fossil diesel blends," vol. 314, no. January, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.123081.
- [116] M. Lapuerta, Á. Ramos, J. Barba, and D. Fernández-rodíguez, "Cold- and warm-temperature emissions assessment of n -butanol blends in a Euro 6 vehicle," *Appl. Energy*, vol. 218, no. February, pp. 173–183, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.02.178.
- [117] C. Sayin and M. Canakci, "Effects of injection timing on the engine performance and exhaust emissions of a dual-fuel diesel engine," *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 1, pp. 203–213, 2009, doi: 10.1016/j.enconman.2008.06.007.
- [118] A. Jamrozik, W. Tutak, M. Pyrc, M. Gruca, and M. Kočiško, "Study on co-combustion of diesel fuel with oxygenated alcohols in a compression ignition dual-fuel engine," *Fuel*, vol. 221, no. February, pp. 329–345, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.098.
- [119] A. O. Hasan, U. M. Elghawi, A. H. Al-Muhtaseb, A. Abu-jrai, H. Al-Rawashdeh, and A. Tsolakis, "Influence of composite after-treatment catalyst on particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons–vapor-phase emitted from modern advanced GDI engines," *Fuel*, vol. 222, no. February, pp. 424–433, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.114.
- [120] S. Pinzi, M. D. Redel-Macías, M. Carmona-Cabello, A. Cubero, J. M. Herreros, and M. P. Dorado, "Influence of 1-butanol and 1-pentanol addition to diesel fuel on exhaust and noise emissions under stationary and transient conditions," *Fuel*, vol. 301, no. May, p. 121046, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121046.
- [121] D. K. Jamuwa, D. Sharma, and S. L. Soni, "Experimental investigation of performance, exhaust emission and combustion parameters of stationary compression ignition engine using ethanol fumigation in dual fuel mode," *Energy Convers. Manag.*, vol. 115, pp. 221–231, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.055.
- [122] M. Tongroon, P. Saisirirat, A. Suebwong, J. Aunchaisri, M. Kananont, and N. Chollacoop, "Combustion and emission characteristics investigation of diesel-ethanol-biodiesel blended fuels in a compression-ignition engine and benefit

- analysis," *Fuel*, vol. 255, no. June, p. 115728, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115728.
- [123] C. D. Rakopoulos, A. M. Dimaratos, E. G. Giakoumis, and D. C. Rakopoulos, "Investigating the emissions during acceleration of a turbocharged diesel engine operating with bio-diesel or n-butanol diesel fuel blends," *Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 5173–5184, 2010, doi: 10.1016/j.energy.2010.07.049.
- [124] M. R. Saxena, R. K. Maurya, and P. Mishra, "ScienceDirect Assessment of performance , combustion and emissions characteristics of methanol-diesel dual-fuel compression ignition engine : A review," *J. Traffic Transp. Eng. (English Ed.,* vol. 8, no. 5, pp. 638–680, 2021, doi: 10.1016/j.jtte.2021.02.003.
- [125] F. Takahashi and I. Glassman, "Sooting Correlations for Premixed Flames," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 1–19, 1984, doi: 10.1080/00102208408923743.
- [126] X. Liu, H. Wang, Z. Zheng, J. Liu, R. D. Reitz, and M. Yao, "Development of a combined reduced primary reference fuel-alcohols (methanol / ethanol / propanols / butanols / n-pentanol) mechanism for engine applications," *Energy*, vol. 114, pp. 542–558, 2016, doi: 10.1016/j.energy.2016.08.001.

ANEXOS