



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

**CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE MATERIAL PARTICULADO
DIESEL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MENCIÓN MECÁNICA
MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO**

ORLANDO ANDRÉS VENEGAS VALENCIA

PROFESOR GUÍA:

MAURICIO OSSES ALVARADO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

ALEJANDRO ZÚÑIGA PÁEZ

FRANCISCO GRACIA CAROCA

GRISELDA POLLA

SANTIAGO DE CHILE

ENERO 2009

A los mismos de siempre...

RESUMEN DE LA MEMORIA
PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO Y
MAGÍSTER EN CS. DE LA INGENIERÍA MENCIÓN MECÁNICA
POR: ORLANDO ANDRÉS VENEGAS VALENCIA
FECHA: 7 DE ENERO DE 2009
PROF. GUÍA: SR. MAURICIO OSSES ALVARADO

CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE MATERIAL PARTICULADO DIESEL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La contaminación atmosférica es un tema de gran preocupación, debido a que afecta directamente al medio ambiente y a la salud de las personas. En este contexto, uno de los contaminantes criterio de mayor impacto es el material particulado (MP), el cual es generado principalmente por la combustión en motores diesel. El propósito principal de este estudio es analizar física y químicamente el material particulado emitido por distintas tecnologías de buses urbanos diesel, mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión.

Para lograr este objetivo el estudio se dividió en dos etapas: primero se obtuvieron muestras de MP de algunos buses pertenecientes al sistema Transantiago. Los buses fueron medidos en un dinamómetro de chasis perteneciente al Centro de Control y Certificación Vehicular (3CV), en el cual el bus siguió un ciclo de conducción estándar. La captura de MP se llevó a cabo a través de pequeños soportes de muestreo. La segunda etapa fue desarrollada en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Chile, y consistió en observar las distintas estructuras y morfologías de MP presentes en el soporte.

Se hallaron diversas morfologías, entre las más recurrentes estaban las partículas esféricas y membranas, junto con partículas que presentan nanocintas de carbono en su periferia. Dentro de los elementos químicos se encontró principalmente carbono, azufre, silicio y sodio. Al calcular la distribución de tamaño se observaron partículas en rangos desde 8 [nm] hasta 48 [nm], con un diámetro promedio total de 25 [nm].

El análisis comparativo de sistema de post tratamiento permitió encontrar diferencias muy significativas: en el caso de la masa, el bus con filtro cerámico logró un 94 % de reducción de masa de MP mientras que el bus con filtro metálico logró un 93 %. Respecto a los diámetros promedio, el bus sin filtro obtuvo un diámetro promedio de 31[nm], versus 28 y 23[nm] para los buses con filtro metálico y cerámico. Por el contrario, no se observaron diferencias en la estructura ni la composición química al ir variando los factores antes mencionados. Comparando los tipos de inyección de los buses estudiados, y considerando las diferencias de motor y potencia, no existe un gran contraste en la cantidad de MP. Con respecto al diámetro, se observó una leve disminución para el caso del bus equipado con sistema common rail.

Agradecimientos

Una de las cosas más indirectas que hacemos es agradecer. Se supone que ciertas personas involucradas en cada proceso que vivimos deberían saber que estamos agradecidos por todas las cosas que nos han entregado. Cosas como tiempo, cariño, dedicación, que nos han servido para crecer tanto a nivel intelectual como a nivel personal. Pero no siempre es así, por lo que estas líneas serán decir directamente “gracias” a toda la gente que estuvo en esta etapa de mi vida.

En primer lugar está mi familia. Mi papá, mamá, hermana y abuela, que me estuvieron apoyando en todo momento. Sin ellos, quizás en los peores momentos, no habría llegado a lo que soy hoy. Gracias por la paciencia, por el cariño y por la confianza que me dieron para lograr este objetivo. Gracias a las colaciones de mi señora madre (que la mayoría de mis amigos conoció y degustó con mucho gusto) que sirvieron en esas largas tardes y noches de estudio y trabajos.

A todos mis amigos, que no nombraré por motivos de espacio (y para que los que se me olviden, no se sientan) por los momentos de relajación, sabios consejos de algunos y graciosa compañía de otros. A los que estuvieron desde que entré a la universidad, a los que fui conociendo en el camino y a los que conocí a última hora. Cada uno deja recuerdos imborrables de este fugaz paso por la escuela. También a los que ya no están, que si bien por circunstancias de la vida ya no están en mi entorno, nunca dudaron de mí y me apoyaron hasta el último momento.

A los miembros de mi comisión, especialmente a Mauricio y Alejandro, que tuvieron que soportarme por largas horas en su oficina y laboratorio respectivamente, pero nunca obtuve un no por respuesta e hicieron todo lo que estuvo a su alcance para que este trabajo de tesis quedara lo mejor posible. Muchas gracias a Maricarmen y María Eugenia, que sin su apoyo y “paleteadas”, no hubiera logrado entregar varias cosas a tiempo. Por las conversaciones de pasillo y la broma diaria que sube el ánimo. Agradecimiento especial al profesor Béjar, que me ayudó a crecer tanto académica como personalmente.

Finalmente agradecer a la Fundación para la Transferencia Tecnológica y a la Universidad de los Andes de Bogotá, que permitieron llevar mis conocimientos fuera del país y aprender en mi estadía en Colombia.

Índice General

| | |
|---|------------|
| Índice de Figuras | III |
| Índice de Tablas | IX |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Objetivos | 4 |
| 1.1.1. Objetivo Principal | 4 |
| 1.1.2. Objetivos Secundarios | 4 |
| 1.1.3. Alcances | 4 |
| 2. Antecedentes | 5 |
| 2.1. Composición del Material Particulado en Motores Diesel | 5 |
| 2.1.1. Fracción Sólida | 7 |
| 2.1.2. Fracción Orgánica Soluble (SOF) | 8 |
| 2.1.3. Partículas Sulfatadas (SO_4) | 10 |
| 2.1.4. Tamaño de las partículas | 11 |
| 2.2. Emisiones de Material Particulado en Motores a Gasolina | 14 |
| 2.3. Formación de Material Particulado | 16 |
| 2.4. Microscopio Electrónico de Transmisión | 20 |
| 2.4.1. Tipos de formación de imagen | 24 |
| 2.5. Estudios Previos | 26 |
| 2.5.1. Caracterización física | 26 |
| 2.5.2. Caracterización química | 28 |
| 2.5.3. Caracterización biológica y demográfica | 29 |
| 3. Metodología | 30 |
| 3.1. Descripción del laboratorio de emisiones vehiculares (3CV) | 30 |
| 3.1.1. Dinamómetro de Chasis | 31 |
| 3.1.2. Túnel de dilución | 31 |
| 3.1.3. CVS-CFV | 31 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.1.4. | Banco de analizadores AMA 4000 | 31 |
| 3.1.5. | Termodilutor-CPC | 32 |
| 3.1.6. | TEOM | 32 |
| 3.1.7. | Integración de los Equipos | 32 |
| 3.2. | Buses en Estudio | 33 |
| 3.3. | Medición y Muestreo | 34 |
| 3.3.1. | Soporte de muestreo | 37 |
| 3.3.2. | Ciclos de conducción | 38 |
| 3.4. | Observación en el TEM | 41 |
| 4. | Resultados: Caracterización Físico Química | 43 |
| 4.1. | Medición de Material Particulado mediante el Método Gravimétrico | 43 |
| 4.2. | Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión | 46 |
| 4.3. | Comparación general con estudios anteriores | 46 |
| 4.4. | Caracterización Física | 49 |
| 4.4.1. | Sobreposición de Imágenes | 49 |
| 4.4.2. | Microestructura a través del patrón de difracción | 50 |
| 4.4.3. | Estructura interna (nucleos de partículas) | 53 |
| 4.4.4. | Morfología | 57 |
| 4.5. | Caracterización Química | 64 |
| 4.6. | Comparación de resultados entre tecnologías | 66 |
| 4.6.1. | Según tipo de inyección | 66 |
| 4.6.2. | Según sistema de post tratamiento | 67 |
| 5. | Resultados: Análisis y Procesamiento de Imágenes | 69 |
| 5.1. | Distribución de tamaño | 69 |
| 5.1.1. | Distribución de tamaño para distintos sistemas de post tratamiento | 72 |
| 5.1.2. | Distribución de tamaño para distintas tecnologías de inyección | 73 |
| 5.2. | Cristalinidad | 75 |
| 5.2.1. | Imágenes analizadas | 78 |
| 6. | Conclusiones y Recomendaciones | 81 |
| 6.1. | Conclusiones Generales | 81 |
| 6.2. | Conclusiones Específicas | 82 |
| 6.3. | Recomendaciones | 83 |
| 7. | Bibliografía | 85 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| 2.1. Estructura de una partícula de carbono primario. | 7 |
| 2.2. Composición de MP a diferentes condiciones de operación del motor [15]. | 9 |
| 2.3. Distribución de tamaño y masa de partículas [18]. | 12 |
| 2.4. Diagrama de partículas que son emitidas desde el motor. Se aprecian los 3 modos de crecimiento [7]. | 13 |
| 2.5. Comparación del número de partículas diesel y gasolina [39]. | 14 |
| 2.6. Distribución de tamaño para un motor diesel y uno a gasolina. Notar que fueron medidos a diferente velocidad [39]. | 15 |
| 2.7. Diagrama de formación de partículas. Modificado de ref. [7]. | 17 |
| 2.8. Historia de formación de las partículas. Se observa el tiempo de residencia, la presión y temperatura para cada caso. Nanopartículas más volátiles se forman durante la dilución [18]. | 18 |
| 2.9. Estructura del microscopio electrónico de transmisión [7]. | 21 |
| 2.10. Izquierda, formación de imagen de campo brillante. Derecha, formación de imagen de campo oscuro [9]. | 24 |
| 2.11. Forma y estructura interna de un aglomerado compuesto por partículas primarias [21]. | 26 |
| 2.12. Análisis de cristalinidad para una partícula obtenida por HR-TEM. A la izquierda, imagen obtenida a través del TEM. A la derecha, partícula luego del análisis [30]. | 27 |
| 2.13. Distribución de tamaño de diámetro de partículas primarias [6, 21]. | 27 |

| | |
|--|----|
| 2.14. Fotografías de TEM para partículas diesel: a la izquierda, se observa un aglomerado tipo racimo tomada a 780 rpm y 0 % carga. A la derecha, un aglomerado tipo corona. Muestra tomada a 2500 rpm 100 % de carga [36]. | 28 |
| 2.15. Espectro químico de aglomerados de carbono con su correspondiente imagen [19]. | 29 |
| 3.1. Laboratorio de vehículos pesados de 3CV. | 31 |
| 3.2. Diagrama de equipos del 3CV. | 32 |
| 3.3. Imágenes de buses estudiados. | 33 |
| 3.4. Grilla ubicada sobre el filtro antes de ser puesta en el portafiltro [40]. | 37 |
| 3.5. Ciclo de conducción CTSA, fase 1 y 2 [38]. | 39 |
| 3.6. Ciclo de conducción CTSM1, fase 1 y 2 [38]. | 40 |
| 3.7. Ciclo de conducción CTSM2, fase 1 y 2 [38]. | 41 |
| 3.8. Imagen del TEM ubicado en la Universidad. | 41 |
| 4.1. Factores de emisión de MP para cada bus estudiado. El valor graficado es el promedio de los ciclos. Se observa la gran diferencia entre un bus Volvo B9 sin filtro de partículas y sus similares con filtro de distinto tipo ^{1 2} | 45 |
| 4.2. Imagen de baja magnificación de TEM. Bus Volvo, Inyector Bomba, 179109 km, 7000 cc, CRT Original Volvo. | 46 |
| 4.3. Comparación de dos aglomerados tipo cadena de partículas esféricas. A la izquierda, imagen obtenida de un bus TS Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico. A la derecha, imagen obtenida por Wentzel [34]. | 47 |
| 4.4. A la izquierda, aglomerado tipo racimo proveniente de un bus Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico. A la derecha, aglomerado obtenido a 1300 rpm y 50 % de carga [26]. | 48 |
| 4.5. Partículas del tipo membrana con nanocintas de carbono hacia la periferia. A la izquierda bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT. Imagen de la derecha obtenida de referencia [25] | 48 |

| | |
|--|----|
| 4.6. Ejemplo de imagen de partícula. Bus Volvo, Inyector Bomba, 179109 km, 7000 cc, CRT Original Volvo. | 50 |
| 4.7. Esquema del proceso de formación de imagen en el TEM con la onda del electrón viajando a través de las partículas de hollín en un soporte de film de carbono [32]. . | 50 |
| 4.8. Partícula de carbono amorfo. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT | 51 |
| 4.9. Patrón de difracción de partícula de la figura 4.8. | 51 |
| 4.10. Partícula cristalina. Bus Volvo, Inyector Bomba, 179109 km, 7000 cc, CRT Original Volvo | 52 |
| 4.11. Patrón de difracción de partícula de la figura 4.10. | 52 |
| 4.12. Partícula policristalina. Bus Volvo, Inyector Bomba, 179109 km, 7000 cc, CRT Original Volvo | 52 |
| 4.13. Patrón de difracción de partícula de la figura 4.12. | 52 |
| 4.14. Posibles estructuras internas de partículas primarias [21]. | 53 |
| 4.15. Partículas mononúcleo | 54 |
| 4.16. Partículas multinúcleo | 55 |
| 4.17. Partícula múltinúcleo. Se ha marcado cada partícula interior con el fin de comparar la imagen con el modelo de la figura 4.18. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT. | 55 |
| 4.18. Modelo esquemático de la microestructura de una partícula diesel multinúcleo [14]. | 55 |
| 4.19. Partícula con núcleo amorfo, hacia la periferia se observa una estructura más gráfica. Bus Volvo, common rail, 137158 km, 9400 cc, CRT Metálico. | 56 |
| 4.20. Partícula de estructura amorfa, desde el núcleo hasta la periferia. Bus Volvo, inyector bomba, 177239 km, 9400 cc, sin CRT. | 56 |

| | |
|--|----|
| 4.21. Imagen de baja magnificación donde se observan los distintos tipos de partículas esféricas. El cuadro a) presenta un aglomerado de cadenas de gran tamaño (aprox. 5 μm) de nanopartículas esféricas. En b) se observa una cadena lineal y en c) un anillo de nanopartículas. Finalmente d) muestra un aglomerado del tipo racimo. Bus M. Benz, inyector bomba, 290735 km, 4159 cc , sin CRT. | 57 |
| 4.22. Aglomerado de partículas esféricas de tipo racimo. Bus M. Benz, inyector bomba, 290735 km, 4159 cc , sin CRT. | 58 |
| 4.23. Aglomerado de partículas esféricas tipo cadena. Bus Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico. | 58 |
| 4.24. Aglomerado de partículas esféricas. Bus Volvo, inyector bomba, 137158 km, 9400 cc, CRT Metálico. | 58 |
| 4.25. Aglomerado de partículas esféricas tipo racimo. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT. | 58 |
| 4.26. Nanotubo de carbono inserto en una partícula mayor. Bus Volvo, Inyector Bomba, 179109 km, 7000 cc, CRT Original Volvo | 59 |
| 4.27. Zoom del nanotubo de la figura 4.26. | 59 |
| 4.28. Nanotubo de carbono de largo aprox. 100 nm. Bus Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico. | 60 |
| 4.29. Nanotubo de carbono. Bus M. Benz, inyector bomba, 290735 km, 4159 cc , sin CRT. | 60 |
| 4.30. Partícula con nanocintas de carbono en sus bordes y su respectivo zoom. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT. | 61 |
| 4.31. Nanocinta de carbono en la periferia de la partícula, a la derecha, un acercamiento de la nanocinta. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT. | 61 |
| 4.32. Zoom a la nanocinta de la figura 4.31. La línea es utilizada para medir la intensidad en cada punto. Con esto se genera el gráfico de la figura 4.33. | 62 |
| 4.33. Gráfico de intensidad de la nanocinta de la figura 4.32. Bus Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico. | 62 |

| | |
|--|----|
| 4.34. Partícula con forma de membrana. Las zonas más oscuras representan una mayor concentración de moléculas, en este caso, de carbono (como nanocintas). Bus Volvo, common rail, 137158 km, 9400 cc, CRT Metálico. | 63 |
| 4.35. Partícula con forma de membrana triangular. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT. | 63 |
| 4.36. Partícula con forma de membrana de carbono amorfo. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT | 63 |
| 4.37. Partícula membranosa con aglomerado de nanopartículas esféricas en el borde superior y nanocintas de carbono en la parte inferior. Bus M. Benz, inyector bomba, 290735 km, 4159 cc , sin CRT | 63 |
| 4.38. Membrana. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT | 64 |
| 4.39. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la partícula de la figura 4.38. | 64 |
| 4.40. Partícula esférica. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT. | 65 |
| 4.41. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la partícula de la figura 4.40. | 65 |
| 4.42. Partícula cristalina. Bus Volvo, inyector bomba, 179109 km, 7000 cc, crt original fábrica. | 65 |
| 4.43. Espectro de dispersión de energía de rayos X de la partícula de la figura 4.42. | 65 |
| 4.44. Partículas esféricas encontradas en buses de distinto tipo de inyección. | 66 |
| 4.45. Comparación de partículas a una escala de 2 μm | 67 |
| 4.46. Partículas esféricas encontradas en buses Volvo B9, 9400 cc con distintos filtros de partículas. | 68 |
| 5.1. Imagen de baja magnificación del aglomerado empleada para el análisis. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT. | 70 |
| 5.2. A la izquierda, imagen del aglomerado antes de ser analizado. A la derecha, la misma imagen luego del análisis. | 70 |
| 5.3. Datos entregados por el programa ImageJ. | 71 |

| | |
|--|----|
| 5.4. Distribución de tamaño de partículas primarias del aglomerado de la figura 5.1. . . . | 72 |
| 5.5. Distribución de tamaño de partículas primarias para distintos filtros CRT. | 73 |
| 5.6. Distribución de tamaño de partículas primarias para distintas tecnologías de inyección. | 74 |
| 5.7. Imagen de alta resolución donde se observan planos gráficos en una partícula primaria de MP. | 75 |
| 5.8. Transformada de Fourier de la imagen 5.7. | 76 |
| 5.9. Imagen de FFT luego de aplicar la máscara en las frecuencias cercanas al grafito. . . | 76 |
| 5.10. Comparación entre la imagen original y la imagen luego de haber sido filtrada. . . | 77 |
| 5.11. Imagen filtrada luego de ser binarizada | 77 |
| 5.12. Luego de ser binarizada, la imagen es esquelitizada. | 77 |
| 5.13. Imagen de alta resolución de partícula semi gráfica dentro de una membrana de carbono amorfo. Comparación entre la imagen original y la imagen luego de haber sido filtrada. | 78 |
| 5.14. Nanocinta de carbono inmersa en membrana amorfa. Comparación entre la imagen original y la imagen luego de haber sido filtrada. | 79 |
| 5.15. Nanocinta de carbono. Comparación entre la imagen original y la imagen luego de haber sido filtrada. | 79 |
| 5.16. Partícula amorfa. Comparación entre la imagen original y la imagen luego de haber sido filtrada. | 80 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| 2.1. Comparación del voltaje de aceleración, la longitud de onda, y la resolución de un TEM [9]. | 23 |
| 3.1. Buses en Estudio | 34 |
| 3.2. Comparación de buses según sistema de post-tratamiento | 35 |
| 3.3. Comparación de buses según tecnología de inyección | 35 |
| 3.4. Características principales del ciclo CTSA [38]. | 38 |
| 3.5. Características principales del ciclo CTSM1 [38]. | 39 |
| 3.6. Características principales ciclo CTSM2 [38]. | 40 |
| 4.1. Ejemplo de datos entregado por 3CV para cada bus y cada contaminante. Información de bus PPU: ZN-6267. | 44 |
| 4.2. Resumen de factores de emisión de material particulado para los buses estudiados. Se tiene el factor por cada fase del ciclo, por el ciclo completo y el promedio. . . . | 45 |
| 5.1. Resumen de resultados obtenidos para cada bus en estudio. Todos lo valores en nm. salvo el número total. | 75 |

Lista de Términos

| Símbolo | Descripción |
|-----------------|--|
| 3CV | Centro de Control y Certificación Vehicular |
| CO | Monóxido de Carbono |
| CO ₂ | Dióxido de Carbono |
| COV | Compuestos Orgánicos Volátiles |
| CPC | Contador de Partículas Condensadas |
| CVS | Constant Volume Sampler |
| CFV | Critical Flow Venturi |
| DPM | Material Particulado Diesel |
| HC | Hidrocarburos |
| MP10 | Material Particulado 10 μ |
| NO _x | Óxidos de Nitrógeno (NO + NO ₂) |
| ppm | Partes por millón |
| PPU | Placa patente única |
| SOF | Fracción Orgánica Soluble |
| STEM | Microscopía Electrónica de Transmisión por Barrido |
| TEM | Transmission Electron Microscopy |
| TEOM | Tapered Element Oscillating Microbalance |

Capítulo 1

Introducción

Los motores de combustión interna son una de las mayores fuentes de material particulado (MP) en la atmósfera, ya que una fracción significativa de los inventarios de emisiones en áreas urbanas, aparece asociada a estos vehículos de transporte. Mientras existen muchos motores a gasolina en las calles, los motores diesel están bajo escrutinio debido a sus altas emisiones másicas de MP [16].

El motor diesel es considerado una de las más eficientes y confiables máquinas para la industria de transporte. Sin embargo, las emisiones de partículas de este tipo de motores tienen impactos negativos en la salud humana y el medio ambiente. Estudios de salud han mostrado que el MP diesel puede acumularse en el sistema respiratorio y causar varios problemas a la salud [International agency for research on cancer NIOSH][36]. Mientras que estudios epidemiológicos han demostrado los efectos adversos a la salud que ocurren al exponerse a MP [27], la aplicación de métodos de medición de fuentes también han llegado a la conclusión que generan incrementos en las admisiones hospitalarias e incrementos en la mortalidad [20]. Estudios similares muestran que al vivir cerca de una vía principal que tiene asociada mayores emisiones, incrementa el asma y la mortalidad [2].

También existen grandes preocupaciones acerca del impacto negativo de las partículas muy pequeñas de MP respirable en la salud humana y en el medio ambiente. Específicamente, partículas de plantas de generación, los motores ya nombrados e incendios de gran escala, se depositan en el sistema respiratorio de las personas lo cual está ligado a incrementar el riesgo de complicaciones crónicas [26].

Desde la introducción del *Clean Air Act* en los 70s, ha habido un buen progreso en las tecnologías de control de emisiones de MP. Como resultado de éste, la masa total de emisiones de MP desde motores diesel modernos, ha sido reducida de forma significativa [36]. Sin embargo, estudios

recientes han mostrado que el número de nanopartículas producidas por motores diesel, que están equipados con sistemas de control de MP, ha aumentado considerablemente. Esto es relevante ya que mientras el MP con diámetros de hasta 100 $[\mu m]$ es inhalable, solo las partículas con un diámetro aerodinámico menor a 10 $[\mu m]$ (MP10) son consideradas relevantes para efectos en la salud [19].

La probabilidad de la deposición de una partícula en el sistema respiratorio, varía considerablemente al variar el diámetro aerodinámico de las partículas. Partículas con un tamaño menor a los 4 $[\mu m]$ pueden penetrar profundamente en el pulmón hasta las branquias y la región alveolar, mientras que las partículas más grandes son atrapadas aguas arriba (en los vellos de la nariz) [27]. Los actuales estándares de emisiones imponen restricciones sólo a la masa de MP que es más grande que 2.5 $[\mu m]$. También las partículas muy pequeñas contribuyen considerablemente a la masa total, su exclusión en las regulaciones de polución han sido cuestionadas debido a la importancia del tamaño de las partículas en varias materias[16]. Por ejemplo, las partículas más pequeñas son evidentemente más eficientes en penetrar a través del sistema respiratorio, por lo tanto, son más dañinas depositándose en los pulmones. Además, la habilidad de las partículas en participar en las transformaciones químicas que ocurren en el ambiente aumenta cuando se incrementa la superficie, que es inversamente proporcional al diámetro de la partícula. Estos efectos pueden ser explicados debido que se aumenta el número de partículas y el área activa al disminuir el diámetro de ellas.

Diferencias significativas han sido observadas para partículas diesel de camiones a diferentes condiciones de motor. Las partículas parecen ser amorfas a bajas cargas, mientras que se observan partículas gráficas a altas cargas [36]. Se puede concluir que la temperatura durante el tiempo de formación de la partícula es la mayor responsable en las diferencias encontradas [22]. Esto conlleva a que los tamaños de partículas primarias y aglomerados necesitan ser medidos, debido a que el crecimiento de partículas primarias individuales es responsable de la masa total de emisiones de MP [36].

La morfología de las partículas, además del tamaño, es importante debido a que ambos factores determinan las propiedades ópticas y de transporte, las cuales se encuentran relacionadas con el tiempo de residencia de las partículas y los niveles de balance/visibilidad de radiación en la atmósfera[26]. Mientras que las partículas primarias (esferas) tienen diámetros uniformes, existe una gran variación en tamaños y formas de los aglomerados, que al tener una morfología compleja, pueden ser descritas mediante su “dimensión fractal”. Se han realizado estudios en que se mide el tamaño de partículas y aglomerados usando un muestreo que es llevado el microscopio electrónico y se investiga su variación variando las condiciones de operación, y variando el tipo de motor. En este estudio se variará el tipo de motor y sistema de post tratamiento.

Los procedimientos actuales de medición de MP diesel involucran enfriamiento y dilución de las muestras para simular condiciones ambiente. Mientras que la masa no es sensible a los detalles del proceso de dilución, el tamaño y número de partículas depende fuertemente de la dilución y la tasa de enfriamiento [26].

A diferencia de los aglomerados, el diámetro promedio de las partículas primarias y su desviación estándar, tienen variaciones muy pequeñas en cualquier muestra de partículas [21] y también cuando se varían las condiciones de operación del motor. Por lo tanto, es usual describir las partículas primarias con un diámetro uniforme alrededor de 25 nm [16].

El conocimiento de la velocidad de crecimiento y del tamaño final de las partículas primarias que componen los aglomerados de hollín tiene gran interés debido a varias razones [21]

- Posee información acerca de su proceso de formación en la cámara de combustión y acerca de la atmósfera que rodea al núcleo. La información dada por el tamaño de las partículas primarias podría ser útil para el diagnóstico de las condiciones de combustión locales.
- Es útil para la formulación de modelos de formación de hollín y de oxidación. De hecho, muchos modelos de formación de hollín usan ecuaciones semi empíricas para la velocidad de crecimiento del núcleo. Otro usan un diámetro constante de las partículas primarias, no tomando en cuenta las variaciones de sus patrones de tamaño.
- Podría tener influencia en la determinación de los parámetros estructurales de los aglomerados de hollín, como su dimensión fractal, el número de partículas primarias, y también, su masa y densidad.
- Es útil para explicar la composición del MP y su toxicidad, cómo es afectado por la relación superficie masa de las partículas, y por consiguiente, su capacidad para absorber compuestos orgánicos.
- Es útil para entender el impacto de las partículas diesel en el calentamiento global, el índice de refractividad de las partículas de hollín y de este modo, cómo la eficiencia de extinción de luz (*Light extinction efficiency*) es afectada por su estructura primaria.

Para la caracterización de MP se puede utilizar el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Éste puede ser empleado para caracterizar partículas individuales. El TEM ofrece una resolución para la identificación de partículas nanométricas y tiene la habilidad de entregar información de la estructura molecular de partículas cristalinas usando difracción (SAED) lo cual puede ser complementado con la obtención de información elemental usando la técnica de EDS.

Aunque es un método que requiere más trabajo, ha ganado aceptación como método para la caracterización de MP 2.5. En resumen, el microscopio electrónico consiste en un grupo de poderosas y complementarias herramientas que son capaces de proveer información detallada de las partículas. Información de esta naturaleza puede ser usada para clasificar y caracterizar el material particulado de manera más específica.

1.1. Objetivos

En este trabajo de tesis se analizará el material particulado generado por motores diesel, haciendo hincapié en las nanopartículas. A nivel internacional, se han realizado diversos estudios acerca de las nanopartículas diesel, especialmente en su caracterización física y química, orientados a la morfología, la distribución de tamaño de partículas primarias, dimensión fractal, fracción en volumen y composición. Sin embargo, a nivel local, no existe información específica ni detallada sobre estos aspectos, por lo que este estudio será favorable para futuras investigaciones.

1.1.1. Objetivo Principal

Analizar física y químicamente el material particulado emitido por distintas tecnologías de buses urbanos diesel mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión.

1.1.2. Objetivos Secundarios

- Comprender los distintos mecanismos de acondicionamiento, muestreo y medición de material particulado (MP) proveniente de motores diesel de buses del sistema Transantiago.
- Analizar física y químicamente el material particulado emitido por distintas tecnologías de buses urbanos diesel mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión.
- Realizar un análisis exploratorio de la relación entre, por una parte, la distribución de tamaño de partículas primarias y cristalinidad mediante procesamiento de imágenes, y por otro, las distintas tecnologías de buses urbanos.

1.1.3. Alcances

La idea de este trabajo de tesis es realizar un análisis exploratorio al MP recolectado de distintas tecnologías de buses. Se realizarán comparaciones de las diferentes estructuras y morfologías encontradas, al igual que una comparación. No se harán grandes análisis estadísticos ni cuantitativos de las partículas, por lo que esos puntos pueden ser abordados por un estudio posterior.

Capítulo 2

Antecedentes

En este capítulo se expone información que ayudará a comprender de mejor manera la composición, formación y caracterización de material particulado. Así mismo se mostrará información del funcionamiento del TEM para finalmente señalar estudios previos de caracterización de MP diesel.

2.1. Composición del Material Particulado en Motores Diesel

El Material Particulado (MP) es una compleja mezcla de partículas suspendidas en el aire las que varían en tamaño y composición dependiendo de sus fuentes de emisiones. Las partículas de fuentes móviles tienden a caer en una distribución bi-modal referidas como “modo de nucleación” y “modo de acumulación” [37]. Basado en distintos análisis, el material particulado se puede dividir en tres grandes grupos [15]:

1. Fracción Sólida (SOL)
 - Carbono elemental.
 - Cenizas.
2. Fracción Orgánica Soluble (SOF)
 - Material orgánico derivado del aceite de lubricación del motor.
 - Material orgánico derivado del combustible.
3. Partículas Sulfatadas (SO_4)
 - Ácido sulfúrico.
 - Agua.

De acuerdo con la clasificación anterior, el material particulado se puede definir como:

$$TPM = SOL + SOF + SO_4 \quad (2.1)$$

Las partículas que salen del motor, están compuestas principalmente por una fracción sólida de carbono (SOL). Las cenizas de metal son generadas a partir de aditivos del aceite de lubricación del motor. Se cree que la nucleación de ceniza volátil ocurre durante la carrera de expansión del motor. El núcleo de ceniza puede aglomerarse y, a través del modo de acumulación, formar partículas. La proporción de ceniza en nuevos motores es mayor, debido a que existe una menor cantidad de partículas de carbono y una menor masa de material particulado total. Cabe destacar que las propiedades físicas y químicas del MP cambian cuando los gases de escape entran al dilutor, donde son mezcladas con aire, y enfriadas hasta los 52°C.

La fracción orgánica de MP es formada por los hidrocarburos gruesos, que se forman a partir de aceite lubricante y de combustible no quemado, los cuales condensan en la superficie de las partículas de carbono. Si la cantidad de carbono que actúa como “esponja” no es suficiente, los hidrocarburos pueden nuclear, incrementando el número de partículas volátiles del modo de nucleación. Finalmente, en el dilutor, los hidrocarburos provenientes de la cámara de combustión se encuentran divididos en fracción orgánica soluble y una fase gaseosa de hidrocarburos (en la realidad, también existe una fase sólida).

El ácido sulfúrico en las emisiones diesel, proviene del azufre contenido en el combustible. La mayor parte de azufre es liberado como dióxido de azufre (SO_2) (más del 95 %) y una pequeña fracción es liberada como trióxido de azufre (entre un 2 a un 5 %). En presencia de agua, el SO_3 reacciona formando ácido sulfúrico:



Durante las mediciones de MP, las partículas de azufre son depositadas en los filtros, juntos con las partículas de carbono. Debido a esto, se cree que el ácido sulfúrico se encuentra asociado a partículas de carbono. Estudios recientes encontraron que las partículas de azufre pueden ser separadas de las de carbono [33]. El MP también contiene otras clases de partículas gruesas, como por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), en los cuales las concentraciones son mucho menores en comparación con los componentes primarios del MP, haciéndolos casi invisibles.

2.1.1. Fracción Sólida

Carbono

La fracción sólida del MP está formada principalmente por carbono elemental, también llamado carbono inorgánico. Este carbono es dispersado como hollín, que es el responsable de la emisión de humo negro. La fracción de carbono en el MP, se forma debido a una combustión heterogénea en motores diesel, donde las partículas sólidas se forman tanto con llama de difusión, como con llama de pre-mezcla. Se forman arreglos hexagonales de carbono, los cuales al unirse, forman estructuras parecidas a placas.

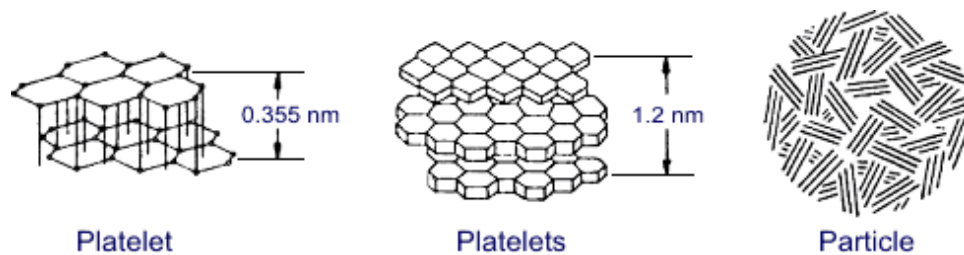


Figura 2.1: Estructura de una partícula de carbono primario.

Ceniza

Las cenizas son una mezcla de distintos elementos nombrados a continuación:

- Sulfatos, fosfatos, óxidos de calcio (Ca), zinc (Zn), magnesio (Mg), y otros metales que se forman en la cámara de combustión debido a la quema de aditivos que se encuentran en el aceite lubricante. Las emisiones de ceniza debido al aceite lubricante pueden ser modeladas basadas en la cantidad de ceniza del aceite y el consumo de aceite.
- Impurezas de metal oxidado que provienen del uso del motor, que son sacadas de la cámara de combustión por el aceite lubricante. Incluye metales como hierro (Fe), cobre (Cu), cromo (Cr) y aluminio (Al).
- Óxidos de hierro provenientes de la corrosión del múltiple de escape y de otros sistemas de escape. Los materiales dependen de cada sistema.

2.1.2. Fracción Orgánica Soluble (SOF)

La fracción orgánica soluble se forma a partir de los hidrocarburos adsorbidos en la superficie de las partículas de carbono. La fracción orgánica de las partículas diesel contiene componentes que pueden causar enfermedades y daño al medio ambiente. Para extraer la fracción orgánica de muestras de particulados se ocupan principalmente dos métodos: método soxhlet y método de sonicación [13]. Debido a que los componentes del MP tienen distinta naturaleza (polar y no polar), para extraer la fracción orgánica se emplean diferentes solventes. Sin embargo, el más usado es el cloruro de metilo (CH_3Cl). A pesar de que se tiene una compleja mezcla, se dividen en 7 fracciones: básicos, ácidos, parafinas, aromáticos, de transición, oxigenados y éter insolubles.

El adjetivo soluble se origina debido a la técnica utilizada con solventes para aislar la fracción orgánica de las partículas. Algunas veces, esta fracción es nombrada como fracción orgánica volátil (VOF), que es medida usualmente en evaporación en vacío y es muy parecido al SOF.

Cabe destacar que la SOF se vuelve líquida, solo después de enfriarse por debajo de los $52^{\circ}C$ en el túnel de dilución. A la temperatura de los gases de escape de un motor diesel, la mayor parte de los componentes de la SOF están en estado gaseoso, especialmente a altas cargas de motor cuando las temperaturas son aún mayores. Es necesario tener en cuenta estos factores para poder entender de mejor manera los cambios que ocurren en el MP diesel en algunos sistemas de post-tratamiento, como catalizadores de oxidación o filtros de partículas.

La proporción de SOF en el total del MP puede variar de forma significativa entre distintos motores. Particulado con un bajo contenido en SOF es llamado *particulado seco*. En el caso de que posea un alto contenido de SOF, es llamado *particulado húmedo*. En el particulado húmedo, la SOF constituye más del 50 % del total de MP. En particulado seco, el contenido de SOF puede ser menor al 10 %. Para un motor dado, la SOF depende fuertemente de las condiciones de operación. Típicamente, el contenido de SOF es mayor mientras menor sea la carga en el motor, ya que la temperatura también es menor.

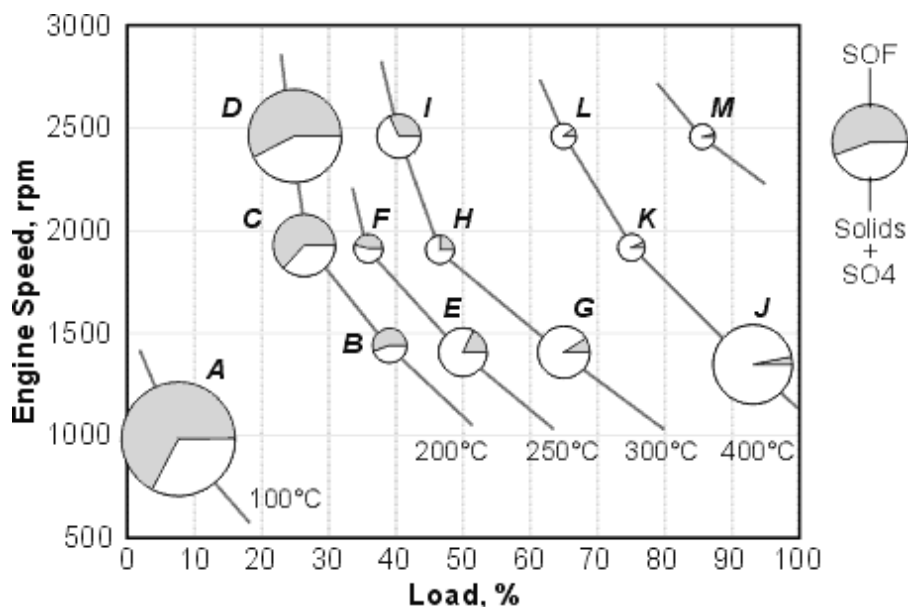


Figura 2.2: Composición de MP a diferentes condiciones de operación del motor [15].

También se ha comprobado que la baja temperatura en partidas en frío, generan un 25 % más de SOF que partidas en caliente. La SOF está compuesta típicamente por hidrocarburos derivados del aceite lubricante del motor, con una pequeña contribución del combustible diesel.

Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (PAH)

El MP también contiene otras clases de partículas gruesas, como por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), en los cuales las concentraciones son mucho menores en comparación con los componentes primarios del MP, haciéndolos casi invisibles. La fracción orgánica soluble contiene la mayoría de PAH y nitro-PAH. Los PAH son hidrocarburos aromáticos que tienen 2 o más (sobre 5 o 6) anillos de benceno unidos, más menos en forma de racimo. Se tiene una especial atención en ellos, debido a que son mutagénicos y en algunos caso, agentes cancerígenos. Los PAHs tienen decenas de componentes, algunos de ellos con una estructura muy compleja. Se pueden encontrar anillos de ciclopentano y anillos heterogéneos con átomos de nitrógeno (PANH) o azufre (PASH).

La EPA (Environmental Protection Agency) introdujo el término material orgánico policíclico (*polycyclic organic matter (POM)*) dentro de los cuales, se encuentran los compuestos tóxicos que

tienen más de un anillo de benceno y un punto de ebullición superior a los 100°C. Es decir, esta clase es casi idéntica que a los PAH. Sin embargo, los componentes más perjudiciales que tienen cuatro o más anillos, se encuentran casi exclusivamente en la fracción orgánica (SOF) del material particulado diesel. Los PAHs se encuentran presentes en el combustible diesel. La concentración puede variar entre un 1.5 % a un 2.5 %, dependiendo del diesel. Del total de PAHs presentes en el combustible, alrededor del 0.2 al 1 % sobrevive al proceso de combustión y puede ser encontrado en los gases de escape [35]. También se cree que la parte más gruesa de los componentes de los PAH son generados por pirosíntesis en el cilindro del motor. Respecto del total de las emisiones de MP, los PAHs representan alrededor de un 0.5 %.

Dioxinas

Se les llama dioxinas a un grupo de compuestos de hidrocarburos polinucleares clorados caracterizados por su gran toxicidad, probablemente cancerígenos y resistentes a ataques biológicos. A pesar de que el término dioxina se refiere químicamente a un anillo “heterocíclico” con dos átomos de oxígeno y sin átomos de cloro, en el caso del estudio del particulado se extiende a tres familias de compuestos clorados: *chlorinated dibenzo-p-dioxins (CDDs)*, *chlorinated dibenzo furans (CDFs)* y *polychlorinated biphenyls (PCBs)*. También se extiende al *tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)*.

Estudios detectaron presencia de CDD/CDFs en aceite de motor usado y también en túneles europeos, lo que llevó a la conclusión de que los motores diesel influyen en los niveles de dioxinas. Varias dioxinas pueden tener una diferente toxicidad. Emisiones de mezclas de dioxinas son expresadas por un factor de equivalencia de toxicidad TEQ, en el cual la concentración de cada componente está basada en su toxicidad. En otras palabras, el TEQ representa la concentración calculada (en masa) de CCD/CDF que podría tener un efecto tóxico equivalente a una mezcla real. Finalmente, algunos aditivos para la combustión, pueden incrementar las emisiones de dioxinas en algunos órdenes de magnitud como fue visto en compuestos de cobre. Por lo tanto, aditivos en el combustible deben ser siempre evaluados debido a que pueden ser precursores de dioxinas.

2.1.3. Partículas Sulfatadas (SO_4)

Las partículas sulfatadas están compuestas principalmente de ácido sulfúrico hidratado que se encuentra mayormente en estado líquido. Para la formación de estas partículas se requiere una reacción entre el ácido sulfúrico y el agua. Este proceso se puede modelar como una “nucleación heteronuclear”. Se cree que las partículas sulfatadas se separan de las partículas de carbono y se encuentran en los gases de escape principalmente, en un modo de nucleación. La formación de partículas en el túnel de dilución depende de la presión de vapor del H_2SO_4 y del H_2O . Estas

presiones son funciones de:

- Cantidad de azufre del combustible.
- Conversión del azufre del combustible en SO_3 .
- Relación aire/combustible.
- Temperatura y humedad relativa del tunel de dilución.

Además del ácido sulfúrico, las partículas sulfatadas incluyen algunas sales sulfatadas. La sal más común es el sulfato de calcio ($CaSO_4$), el cual se forma cuando el H_2SO_4 reacciona con compuestos de calcio que provienen de aditivos del aceite lubricante.

2.1.4. Tamaño de las partículas

La distribución de tamaños en las partículas diesel poseen un carácter bimodal, los cuales tienen *peaks* de concentraciones tanto en el modo de nucleación como en el modo de acumulación. El modo de nucleación, en lo que se refiere a distribución másica, es insignificante. En cambio, en lo que respecta al número de partículas, representa más del 90 % del total de partículas. Además, es creído que el modo de nucleación de las partículas para vehículos diesel, está compuesto principalmente por líquidos condensados, no por sólidos, por lo que debieran tener un efecto menos cancerígeno en los pulmones. Sumado a esto, las partículas más pequeñas tienen un tiempo de vida en la atmósfera muy corto. Se ha encontrado una reducción del 90 % de concentración de partículas (en número) en unos pocos segundos a una distancia de entre 100 a 1000 m. [4].

Al contrario de la masa de las partículas, la distribución de tamaño de las partículas está muy lejos de ser estandarizada. Esto ocurre debido a la variedad en las técnicas de medición y a las diferencias en las muestras. Más adelante se analizarán los distintos factores que influyen en la muestra de particulado.

El material particulado atmosférico es dividido en las siguientes categorías, basadas en el diámetro aerodinámico ¹:

¹El diámetro aerodinámico equivalente es el diámetro de una esfera de unidad de densidad (1 g por cm^3) que tiene la misma velocidad de sedimentación en el mismo gas. Las partículas con el mismo DAE se comportan dinámicamente igual.

- MP_{10} (partículas que tienen un diámetro aerodinámico menores o iguales a $10 \mu\text{m}$).
- Partículas finas con diámetros menores a $2.5 \mu\text{m}$.
- Partículas ultrafinas con diámetros menores a $0.1 \mu\text{m}$ ó 100 nm .
- Nanopartículas, que se caracterizan por tamaños menores a 50 nm .

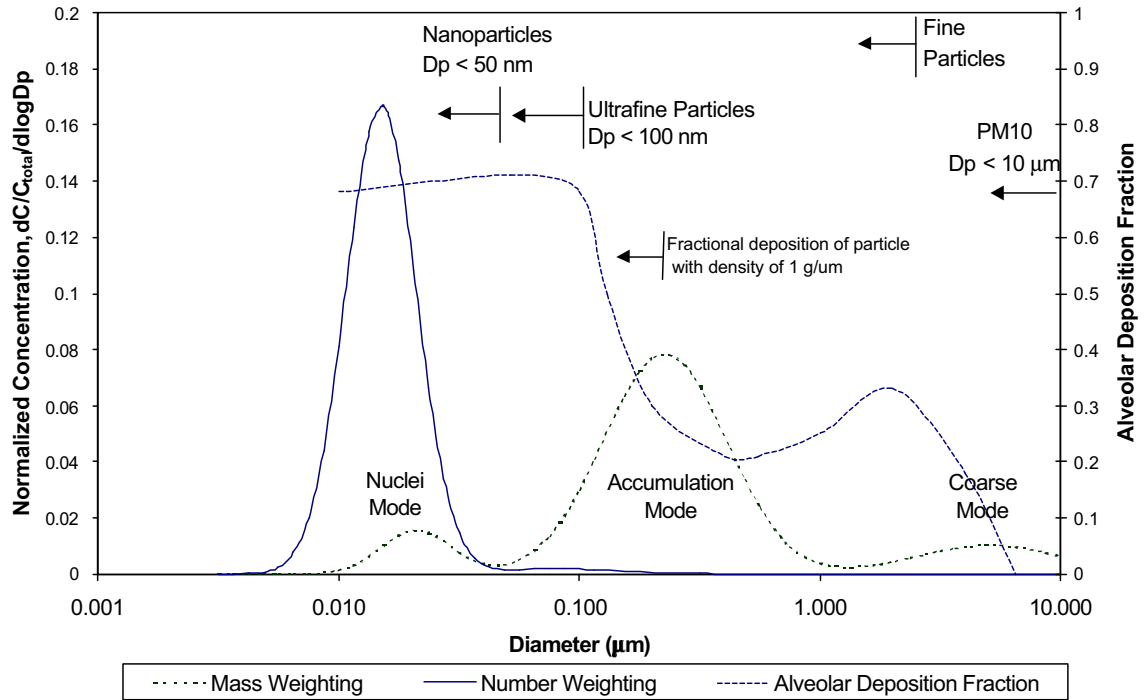


Figura 2.3: Distribución de tamaño y masa de partículas [18].

La mayor cantidad de partículas diesel tienen un tamaño cercano a $1 \mu\text{m}$, lo cual representa una mezcla entre partículas finas, ultrafinas y nanopartículas. Como se ha nombrado anteriormente, la formación de partículas comienza con la nucleación que es seguida por la aglomeración de las partículas nucleadas. La nucleación ocurre tanto en el cilindro (se genera carbono y cenizas) y en el túnel de dilución (hidrocarburos, ácido sulfúrico, agua), a través de mecanismos homogéneos y heterogéneos.

Se puede decir que el material particulado diesel está compuesto por numerosas partículas pequeñas de masa muy pequeña, mezcladas con unas pocas partículas que contienen la mayor parte de la masa del particulado. El crecimiento de este particulado se puede dividir en tres modos:

Modo de nucleación: El diámetro de un núcleo original es de alrededor de 1 nm. Actualmente, las técnicas de medición permiten detectar un tamaño mínimo de 3 nm. En este modo, los diámetros son menores a 40 ó 50 nm. La mayoría de partículas aquí, se encuentran en el rango de las nanopartículas. La máxima concentración ocurre entre los 10 y 20 nm. El modo de nucleación contiene sólo entre el 0.1 % al 10 % del total de la masa de MP, pero incluye más del 90 % del total del número de partículas. Se encuentra compuesto en su mayoría por condensados volátiles (hidrocarburos, ácido sulfúrico) y contiene muy poco material sólido.

Modo de acumulación: Se compone principalmente de partículas que tienen un diámetro entre 50 a 500 nm, con un máximo de concentración entre los 100 y 200 nm. En este modo las partículas están formadas por sólidos (carbono, cenizas metálicas) mezcladas con condensados y material adsorbido (hidrocarburos pesados, azufre).

Modo grueso (*Coarse mode*): Aquí se tienen las partículas con un diámetro aerodinámico mayor a $1 \mu\text{m}$, que contienen entre el 5 % y 20 % del total de masa de MP y casi no contribuyen en el número total de MP. Estas partículas no se generan en el proceso de combustión. Son formadas por deposición y arrastre de MP desde las paredes del cilindro del motor, del sistema de escape o del sistema de muestro.

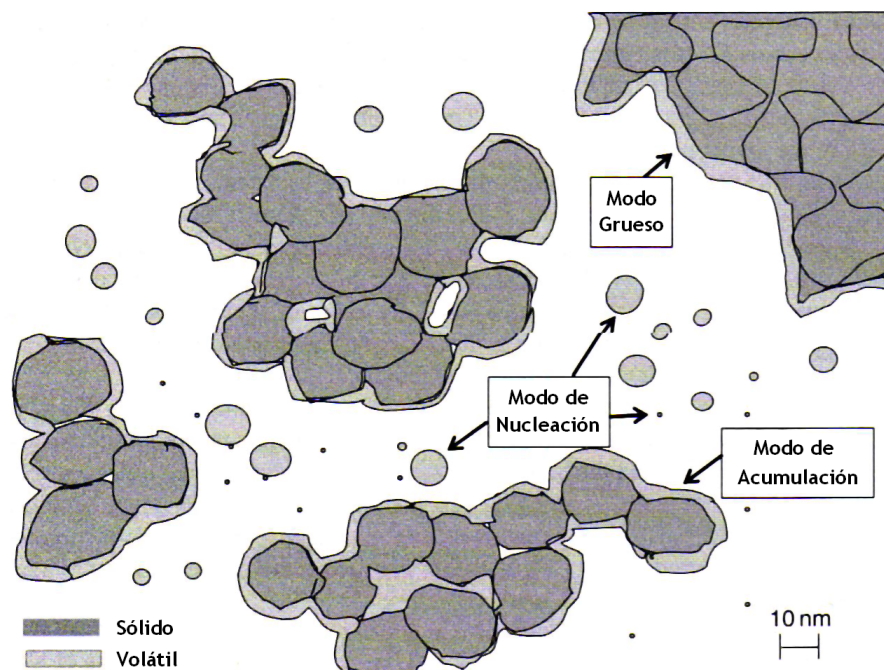


Figura 2.4: Diagrama de partículas que son emitidas desde el motor. Se aprecian los 3 modos de crecimiento [7].

2.2. Emisiones de Material Particulado en Motores a Gasolina

En un comienzo, los descubrimientos acerca del MP se centraban en la caracterización y control de las emisiones diesel de MP, debido a que en los motores a gasolina, emitían cerca del 1 % de las emisiones de un motor diesel. Estudios de caracterización de MP en los motores a gasolina han llegado a las siguientes características:

- El MP de los motores a gasolina (motores SI), está compuesto de muchas partículas más pequeñas que las originadas por motores diesel. Algunos artículos se han encontrado tamaños menores a 50 nm.
- El número de partículas en los motores SI es alrededor de 2 órdenes de magnitud menor que los motores diesel cuando es medido a bajas velocidades o con un ciclo estándar. Sin embargo, el número de partículas aumenta considerablemente, si se trabaja en una mezcla rica de A/F (aire/combustible), por ejemplo, durante un recorrido en una autopista de alta velocidad. En este caso, el número de partículas es comparable en ambos motores.

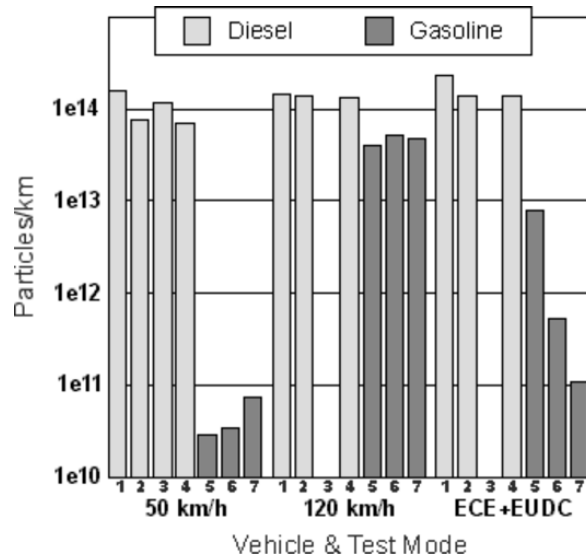


Figura 2.5: Comparación del número de partículas diesel y gasolina [39].

- Cuando se grafica el número de partículas de los motores SI, se muestran repetidas puntas de alta concentración, mientras que el motor diesel emite un número constante de MP, lo cual podría indicar que ambos motores tienen un diferente mecanismo de formación de MP.
- En los motores a gasolina, se tiene un bajo contenido en carbono (elemental) en comparación con un motor diesel.

- Los convertidores catalíticos de tres vías aminoran las concentraciones de partículas finas. Distintos aditivos pueden aminorar o incrementar la concentración de MP.

Según Heywood [13], se tienen tres tipos de emisiones de particulado en los motores a gasolina: plomo, partículas orgánicas (incluye hollín) y sulfatos. Las emisiones de sulfato pueden ocurrir de forma significativa, en motores equipados con catalizadores de oxidación. Debido al contenido de azufre en la gasolina, ocurre una oxidación de este azufre en el proceso de combustión que genera dióxido de azufre (SO_2). El SO_2 puede ser oxidado en el catalizador formando SO_3 , el cual al combinarse con el agua proveniente de la combustión y/o del ambiente, puede formar ácido sulfúrico. Estas emisiones dependen del nivel de azufre en la gasolina.

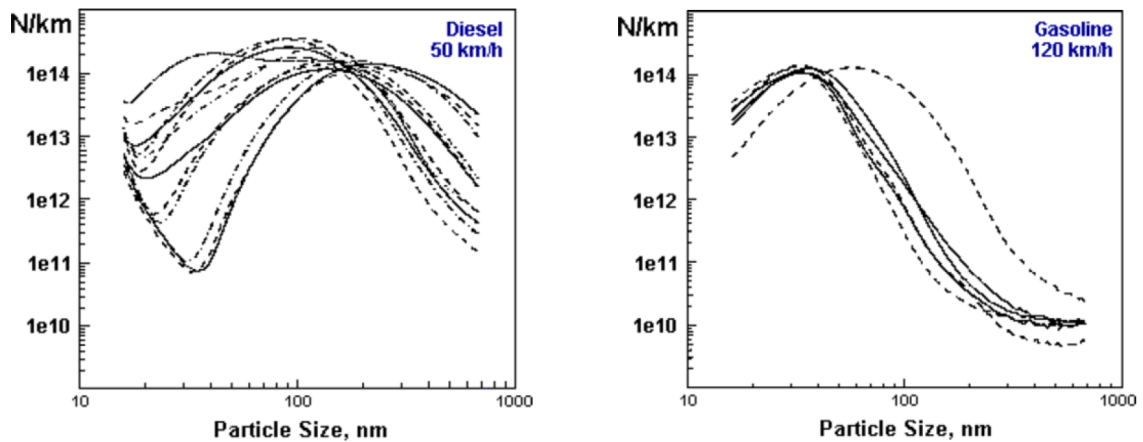


Figura 2.6: Distribución de tamaño para un motor diesel y uno a gasolina. Notar que fueron medidos a diferente velocidad [39].

2.3. Formación de Material Particulado

El estudio de partículas y nanopartículas es de interés debido a que tienen una mayor área superficial por unidad de masa, con lo que se depositan fácilmente en los pulmones (una mayor eficiencia de deposición). Mientras más pequeñas, las partículas pueden pasar a través de las membranas y células, incluso hasta la sangre. En cuanto a los efectos, los referidos a las partículas sólidas están claros, no así los de las partículas volátiles. Las partículas sólidas son típicamente aglomerados de cadenas de carbonos (principalmente carbono elemental) y ceniza y son los que más aportan a la masa de particulado. Material volátil y semi volátil como compuestos de azufre y carbono orgánico (SOF), constituyen típicamente el 35 % de masa de particulado y el 90 % del número de partículas [17], mientras que los compuestos de carbono y azufre derivan principalmente del combustible. Esta fracción orgánica soluble (SOF) y las cenizas provienen principalmente del aceite del motor experimentan un cambio gas-partícula en el enfriamiento ocurrido en el tubo de escape y en la dilución. Esta dilución tiene una gran incidencia en la formación de partículas ya que la dilución atmosférica conduce a la nucleación, adsorción y absorción de ellas. El 90 % del número de partículas podría formarse en la dilución en el escape [17]. Con respecto a las velocidades, el tráfico lento forma principalmente carbono orgánico y en autopistas se encuentra principalmente carbono elemental formando MP.

La formación de partículas comienza con moléculas de combustibles que contienen entre 12 y 22 átomos de carbono y varios átomos de hidrógeno; la formación de hollín termina unos pocos milisegundos después con partículas, o también esférulas, que contienen miles de átomos de carbono y de hidrógeno. Si bien no se tiene claridad de qué pasa exactamente, se sabe que hay tres parámetros que dominan la formación de hollín: razón aire combustible, temperatura y presión.

Esta formación es conocida de la forma que se observa en la figura 2.7. Reacciones pirolíticas descomponen las moléculas originales de combustible y construyen precursores de hollín, siendo estos precursores los que experimentan la nucleación, para formar las primeras partículas perceptibles, o núcleos, de menos de 3 nm. Estos núcleos pasan a la etapa de crecimiento de superficie, durante la cual el carbono es agregado y el hidrógeno removido, con esférulas de entre 20 - 50 nm. Durante este proceso de crecimiento, las esférulas se aglomeran entre ellas, en conjunto con el crecimiento de superficie hasta que finalmente comienzan a asumir sus distintas “identidades”. El cuarto mecanismo, oxidación, se opone al resto, y selecciona hollín de cualquier etapa: precursores, núcleos, esférulas o aglomerados. Algunos autores agregan una etapa de carbonización, en la cual las capas de poliaromáticos son alineadas, o probablemente realineadas, y el carbono amorfo se convierte en carbono grafitico [28].

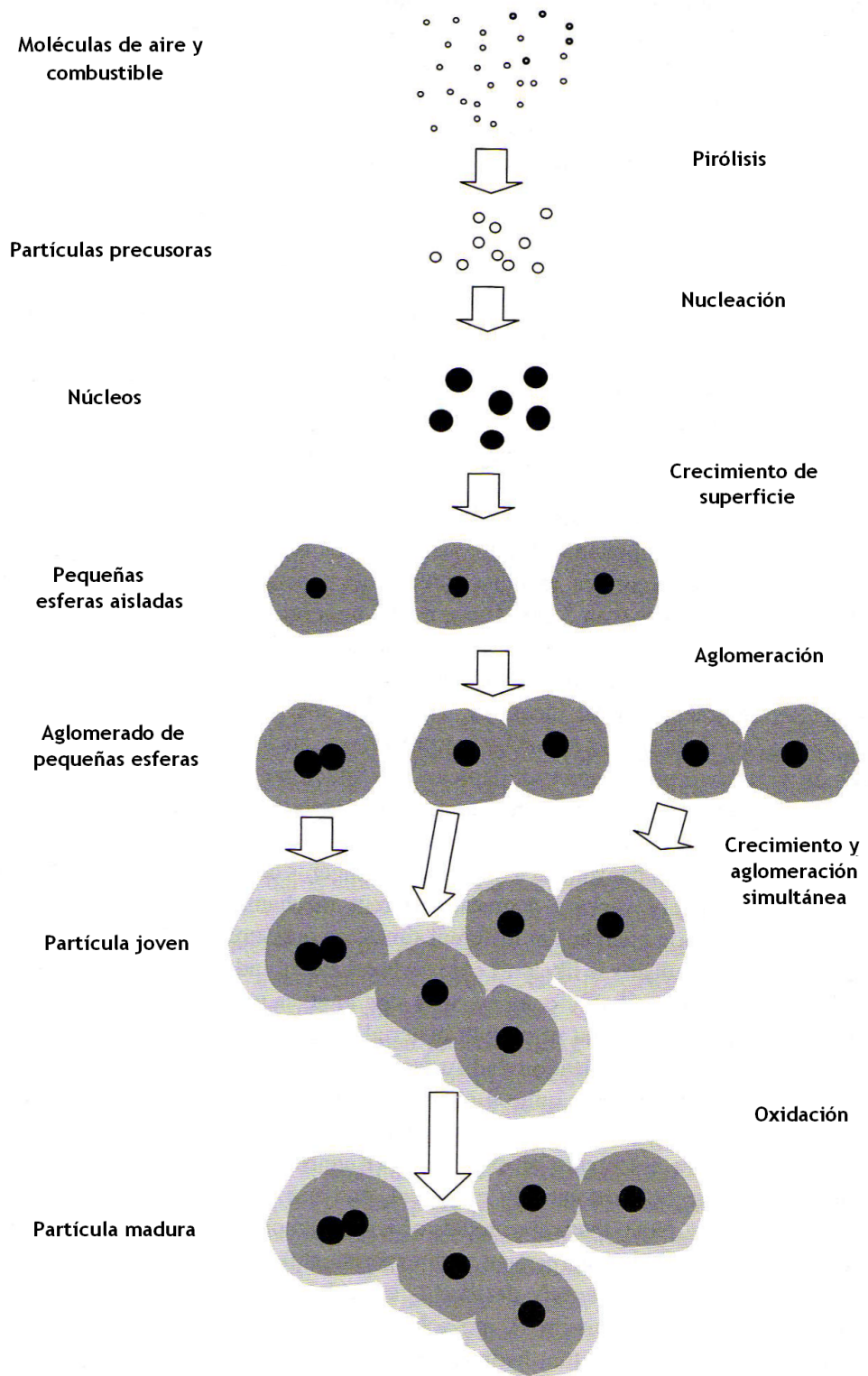


Figura 2.7: Diagrama de formación de partículas. Modificado de ref. [7].

En la figura 2.8 se observa la formación de las partículas con sus respectivas condiciones. Se puede decir que las partículas formadas por la combustión de diesel tienen una fuerte carga bipolar. En la etapa de condensación, si el radio de las cenizas de carbono es alto, es probable que se formen nanopartículas sólidas. Luego, cuando la partícula abandona el tubo de escape, ocurre la nucleación y el crecimiento de sulfatos y SOF. Es aquí donde usualmente las nanopartículas volátiles se forman.

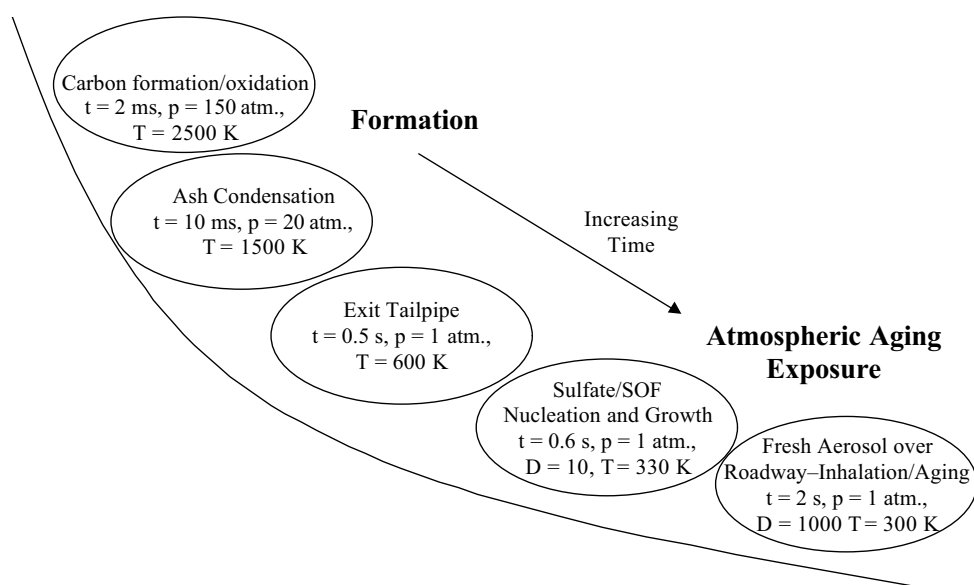


Figura 2.8: Historia de formación de las partículas. Se observa el tiempo de residencia, la presión y temperatura para cada caso. Nanopartículas más volátiles se forman durante la dilución [18].

En cada modo de crecimiento, se tienen distintos precursores y dependencias.

Modo de nucleación: Las partículas del modo de nucleación se forman principalmente de precursores volátiles como hidrocarburos pesados y ácido sulfúrico (en algunos casos, este modo está compuesto por partículas muy pequeñas, que no son medidas por instrumentos convencionales $D_p \leq 10 \text{ nm}$) [17]. La formación de este modo es facilitada por el azufre en el combustible. Su formación es muy dependiente de las condiciones de dilución, especialmente de la razón de dilución y de la temperatura del aire de dilución. También es favorecida por baja cantidad de carbono y alta

concentración de precursores. Aunque estas partículas son volátiles, podrían ser relativamente insolubles; esto podría influenciar su comportamiento en sistemas biológicos. Partículas sólidas del modo de nucleación se pueden formar de los metales que se encuentran en el aceite lubricante bajo condiciones de motor que llevan a la formación de carbono sólido pequeño. También se pueden formar cuando se usan aditivos metálicos [18].

Modo de Acumulación: En el modo de acumulación es donde la mayor cantidad de “hollín” y “humo” reside. Consiste principalmente en aglomerados de carbono e hidrocarburos adsorbidos. El número y la movilidad de tamaño en este modo no son fuertemente influenciados por las condiciones de dilución. Las partículas de este modo han sido reducidas bruscamente al mejorar la tecnología de los motores, dentro de las cuales, las partículas sólidas pueden ser completamente eliminadas por filtración. Estos filtros no pueden remover directamente la fase gaseosa precursora que forma las partículas volátiles del modo de nucleación. Los precursores deben ser removidos por adsorción. Hidrocarburos precursores pueden ser destruidos en sistemas catalíticos en gran parte, pero se debe tener precaución debido a que se puede formar ácido sulfúrico.

Modo grueso: Consiste en partículas del modo de acumulación que son arrastradas nuevamente hacia el escape y humo proveniente del motor que son generados por el desgaste del mismo.

2.4. Microscopio Electrónico de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue el primer microscopio electrónico. El TEM produce una imagen transmitida a través de electrones de una muestra muy delgada que es magnificada desde 100 a 500.000 veces (algunos casos 1.000.000 o más), con un poder de resolución de aproximadamente 0.2 [nm]. Para producir el típico campo brillante (*bright field*) el haz de electrones debe ser capaz de penetrar la muestra, donde muchos electrones deben pasar a través de ella. La calidad de la imagen en el TEM no sólo depende en la experiencia del operador del microscopio, sino que también de la preparación de la muestra. En ciencias de los materiales, el TEM es usado para examinar interfaces en materiales compuestos, dislocaciones en metales, la fina estructura de los polímeros, capas delgadas de metales y otros especímenes para localizar elementos dentro de éstos.

En microscopios electrónicos los electrones son focalizados por el uso de una alta concentración de campos magnéticos formados entre polos de hierro y generados por flujos de corriente a través de un espiral anular. La trayectoria de los electrones es complicada. Los electrones divergen desde un punto y son llevados a un foco, pero la trayectoria del electrón, en especial alrededor del eje del lente, no está limitada a los planos que contienen el lente, como sucede con los rayos de luz [3]. En la formación de una imagen a través del TEM, un haz de electrones nace desde el cañón de electrones el cual ilumina la muestra a través de un sistema de iluminación de lentes. La radiación dispersada es llevada a un foco a través del lente objetivo. Luego, lentes de magnificación (o proyectores) producen la imagen del tamaño deseado. La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de electrones sobre el volumen de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los electrones son difractados por un material con estructura atómica periódica (para materiales cristalinos).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2.3)$$

donde: n es entero,

λ es la longitud de onda del haz de electrones,

d es la distancia entre los planos de la red cristalina,

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

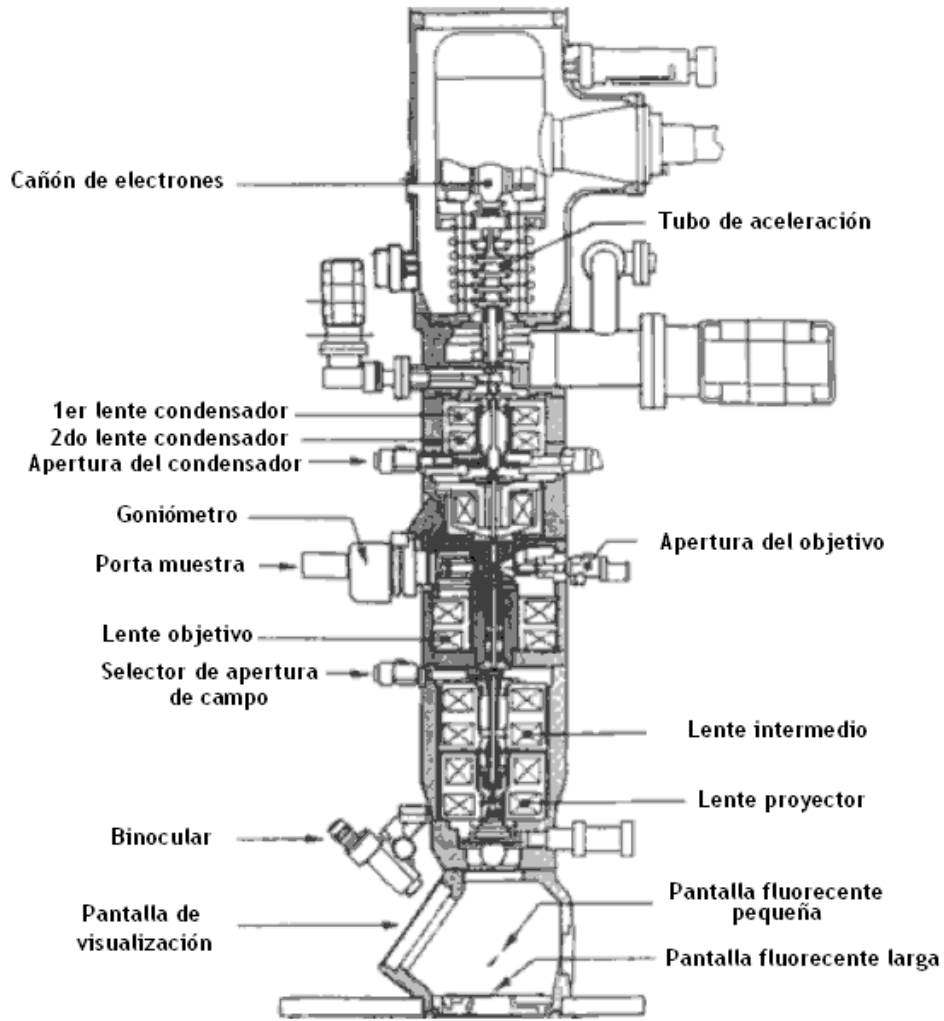


Figura 2.9: Estructura del microscopio electrónico de transmisión [7].

Teoría de operación Los principios fundamentales de la óptica también son aplicados al proceso de imágenes en el TEM. La resolución del TEM está relacionada por la longitud de onda de la fuente de energía usada para la formación de la imagen. De Broglie definió la naturaleza de la onda de electrones y las variables que afectan la longitud de onda. Su ecuación de estado:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (2.4)$$

donde λ es la longitud de onda, h la constante de Planck, m la masa de la partícula y v la velocidad de la partícula. De esta ecuación es fácil observar que la longitud de onda de una partícula

o haz de partículas decrece a medida que se incrementa la velocidad de las partículas. También se tiene la ecuación de Abbe:

$$Resolución = \frac{0,61 \cdot \lambda}{N.A} \quad (2.5)$$

donde la apertura numérica (N.A) es definida como $n \cdot \sin\alpha$, donde α , el ángulo de apertura, es la mitad del ángulo de “aceptación” de los lentes (aproximadamente 0.3° en el TEM), y n es el índice de refracción del medio (aproximadamente 1 para el vacío en el TEM). La apertura numérica define el máximo cono de luz que el lente puede tomar desde un punto de la muestra. La apertura angular es el ángulo dentro del lente donde los rayos que más divergen pueden pasar y formar una imagen. En general una apertura angular grande ayuda a reducir la difracción y por lo tanto, a mejorar la resolución. Sin embargo, este beneficio tiene límites prácticos debido a que se incrementa la aberración al tener una gran apertura angular.

Las ecuaciones de Abbe y De Broglie demuestran que, además de la aberración de los lentes, la resolución está limitada por la longitud de onda de la fuente de energía usada para construir las imágenes magnificadas y esta longitud de onda está relacionada con la velocidad y la masa de la fuente de energía. La longitud de onda de la luz es de entre 0.5 y 1 $[\mu m]$ aproximadamente, mientras que la longitud de onda de un electrón con un voltaje de aceleración de 50 [kV] es de aprox. 0.005[nm], con 5 órdenes de magnitud de diferencia. Incrementando la velocidad de los electrones se logra una menor longitud de onda y en consecuencia, incrementa la resolución. Pero debido a la limitación impuesta por la aberración de los lentes, estos órdenes de magnitud son sólo 3.

Específicamente, la aberración esférica varía con el cubo de la apertura numérica ($d_s = 1/2C_s \cdot \alpha^3$) y la aberración cromática aumenta linealmente con la apertura numérica ($d_c = C_c \cdot \alpha(\Delta E/E)$), donde α es el ángulo de apertura en radianes, d es definido como el disco de menor confusión (es decir, el área a lo largo del eje del lente que corresponde al foco real del lente), C es el coeficiente de aberración para cada caso y ΔE es el promedio de pérdida de energía de los electrones. Ambas aberraciones contribuyen a la limitación práctica de la resolución del TEM.

Tabla 2.1: Comparación del voltaje de aceleración, la longitud de onda, y la resolución de un TEM [9].

| Voltaje de aceleración [V] | Longitud de onda [nm] | Resolución [nm] |
|----------------------------|-----------------------|-----------------|
| 20.000 | 0,0087 | 0,44 |
| 40.000 | 0,0061 | 0,31 |
| 60.000 | 0,0050 | 0,25 |
| 80.000 | 0,0043 | 0,21 |
| 100.000 | 0,0039 | 0,19 |
| 1.000.000 | 0,00087 | 0,10 |

El microscopio electrónico de transmisión ha comenzado a ser la mejor herramienta para la caracterización de materiales. En la práctica, el patrón de difracción medido con métodos de rayos x es más cuantitativo que los patrones de difracción de electrones, pero los electrones tienen una ventaja importante sobre los rayos x; pueden ser focalizados fácilmente. La óptica de los microscopios electrónicos puede ser usada para crear imágenes de la intensidad de electrones emergiendo de la muestra. Por ejemplo, variaciones en la intensidad de difracción de electrones a través de una muestra delgada, llamado “contraste de difracción”, es usado para generar imágenes de defectos como dislocaciones, interfaces y partículas de una segunda fase. Más allá de la microscopía por contraste de difracción, que mide la intensidad de las ondas de difracción, en la microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) la fase de la onda de electrones difractados es conservada e interfiere constructiva o destructivamente con la fase de la onda transmitida. Esta técnica de “imagen por contraste de fase” es usada para formar imágenes de columnas de átomos [9]. Además de la formación espacial y por difracción de imágenes, los electrones de alta energía en TEM causan excitaciones electrónicas en los átomos de la muestra. El TEM analítico usa dos tipos de espectrometrías para obtener información química:

- En la espectrometría por dispersión de energía de rayos x (EDS), un espectro de rayos x es obtenido de pequeñas regiones de la muestra iluminada con un haz de electrones focalizado, usualmente usando un detector sólido. Los rayos x característicos de los elementos químicos son usados para determinar las concentraciones de los diferentes elementos de la muestra.
- En la espectrometría por energía perdida de electrones (EELS), la energía perdida por los electrones es medida después que los electrones de alta energía han traspasado la muestra. La información química y estructural es obtenida de características obtenidas del espectro de EELS.

Además, se tienen varias técnicas de TEM:

- formación de imagen convencional (*bright-field and dark-field TEM*)
- difracción de electrones (*selected area electron diffraction SAD*)
- difracción de electrones de haz convergente (CBED)
- formación de imagen por contraste de fase (*high-resolution TEM, HRTEM*)
- *Z-contrast imaging*

2.4.1. Tipos de formación de imagen

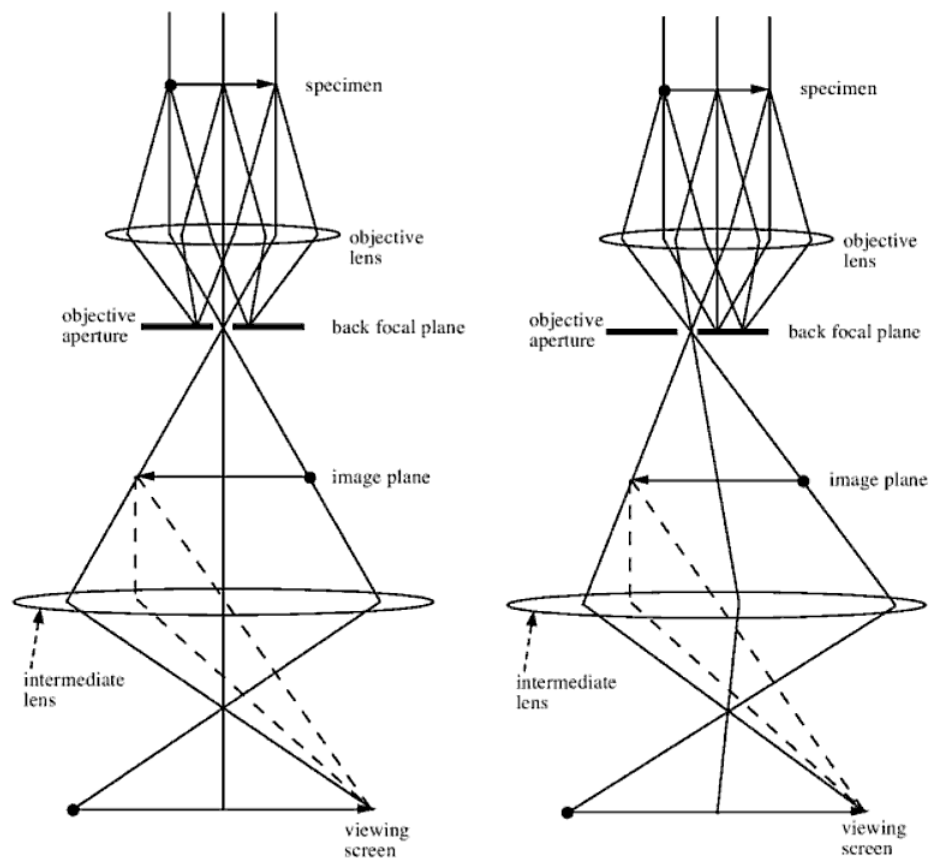


Figura 2.10: Izquierda, formación de imagen de campo brillante. Derecha, formación de imagen de campo oscuro [9].

Como se observa en la figura 2.10 el lente intermedio es focalizado en el plano de la imagen del lente objetivo. Se asume que el sistema de iluminación proporciona los rayos que viajan a través del microscopio (paralelo al eje óptico) antes de que golpee la muestra. Todos los rayos

transmitidos y difractados de la muestra se combinan para formar una imagen en la pantalla. En este modo simple de formación de imágenes, la muestra exhibe bajo contraste. Trazando los rayos individuales se puede chequear que cada punto del plano focal, antes del lente objetivo, contiene rayos provenientes de todas partes de la muestra. Sin embargo, no todos los rayos del plano focal antes de la muestra son requeridos para formar la imagen. Lo que distingue los puntos localizados en el plano focal trasero, es que todos los rayos que entran en un punto dado, han sido dispersados por el espécimen en el mismo ángulo que todos los puntos que vienen de ese plano [9].

Posicionando una “apertura del objetivo” en un punto específico del plano focal anterior, la imagen es creada con los electrones que han difractado en ese ángulo específico. Esto define dos modos de imágenes:

- Cuando la apertura está posicionada para que pasen sólo los electrones transmitidos (no-difractados), se forma una imagen de campo brillante (*bright field*).
- Si la apertura está posicionada para que pasen solo electrones difractados, se forma una imagen de campo oscuro (*dark field*)

STEM En la microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM), un estrecho haz de electrones (entre 0.2 y 2 [nm]) es movido en forma de zig zag (*raster*) a lo largo de la muestra. En sincronización con el “*raster scan*”, se obtiene información de la muestra, como la cantidad de rayos x emitidos, electrones secundarios y electrones redispersados (**backscattered**). Los electrones transmitidos son detectados con un detector móvil en la parte de abajo de la columna del microscopio. El modo STEM es especialmente útil para el trabajo de espectroscopía, ya que permite la adquisición de un “mapa químico” de la muestra. Por ejemplo, se puede crear una imagen de la distribución de Fe a lo largo de la muestra. Tradicionalmente, el modo STEM se diferencia del modo convencional en que el lente objetivo es operado en conjunto con el lente del sistema de iluminación para ayudar a la formación de un haz muy fino sobre la muestra.

2.5. Estudios Previos

Diversos autores han medido y caracterizado el material particulado diesel. Esta sección describe los estudios que se han llevado a cabo, y muestra los resultados obtenidos por dichos autores. Existen distintos criterios para caracterizar el MP, en los cuales se puede dividir en cuatro grandes grupos [7]:

2.5.1. Caracterización física

Dentro de la caracterización física se consideran cinco ámbitos:

Microestructura: Se pueden encontrar distintos tipos de microestructura. Los átomos de carbono forman estructuras centradas en las caras llamadas “platelets”. Varios de estos “platelets” se juntan formando *crystallites*. Miles de estas últimas estructuras forman una esférula. El grado de orden en la microestructura depende de la posición de estas esférulas. En regiones hacia la periferia, se tiene un alineamiento tangencial a la superficie; en las regiones interiores la orientación puede ser mas desordenada y aleatoria.

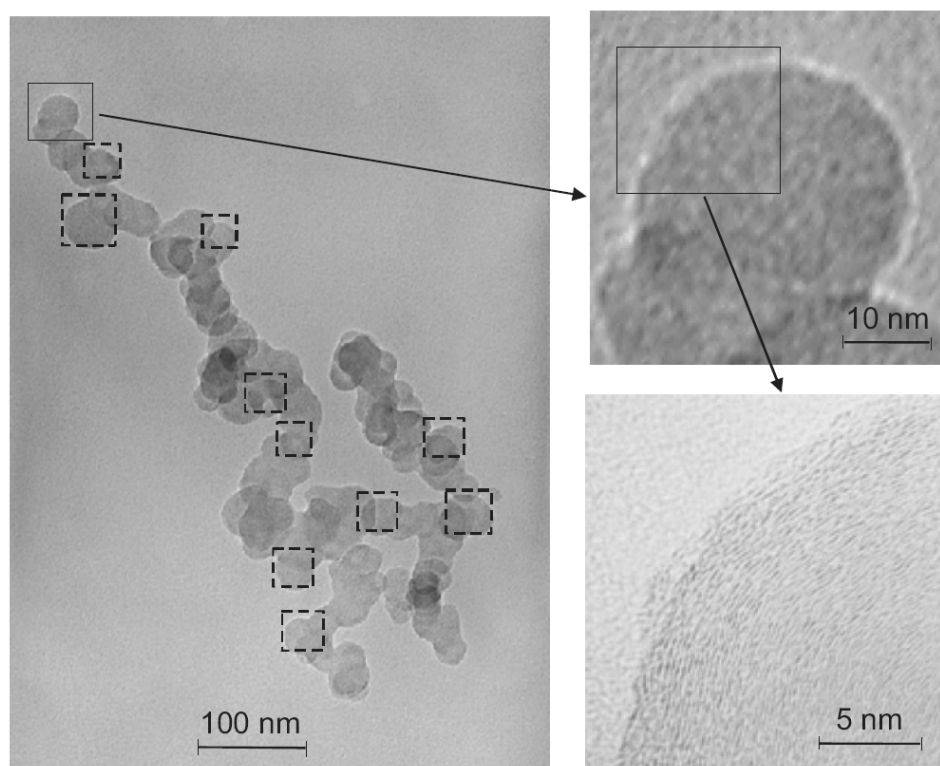


Figura 2.11: Forma y estructura interna de un aglomerado compuesto por partículas primarias [21].

Para analizar de mejor forma la microestructura, algunos autores señalan el procesamiento de imágenes como una buena opción para caracterizar las distintas partículas, ya sea por el grado de cristalinidad o por la orientación de los planos grafiticos.

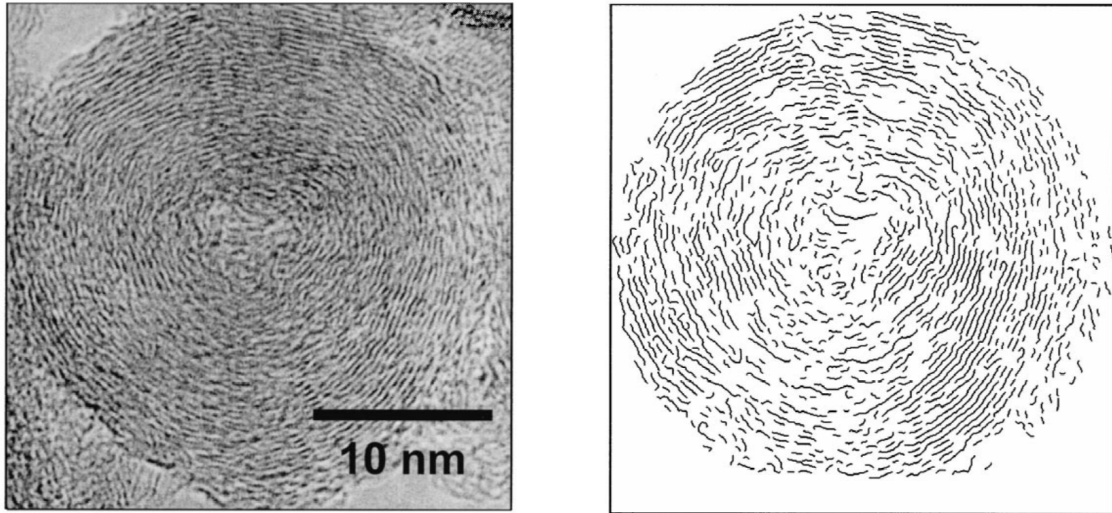


Figura 2.12: Análisis de cristalinidad para una partícula obtenida por HR-TEM. A la izquierda, imagen obtenida a través del TEM. A la derecha, partícula luego del análisis [30].

Morfología: El tamaño de las esférulas se distribuye como una función normal. Éste depende ligeramente de las condiciones del motor. Se han encontrado distintas morfologías de partículas: lineales, racimos, coronas y aglomerados de gran tamaño. Estudios han mostrado que a distinta velocidad y carga del motor, se encuentra una morfología distinta de MP [36] (figura 2.14). Se pueden analizar también otros aspectos como la dimensión fractal o la distribución de tamaño de partículas primarias de un aglomerado como se ve en la figura 2.13.

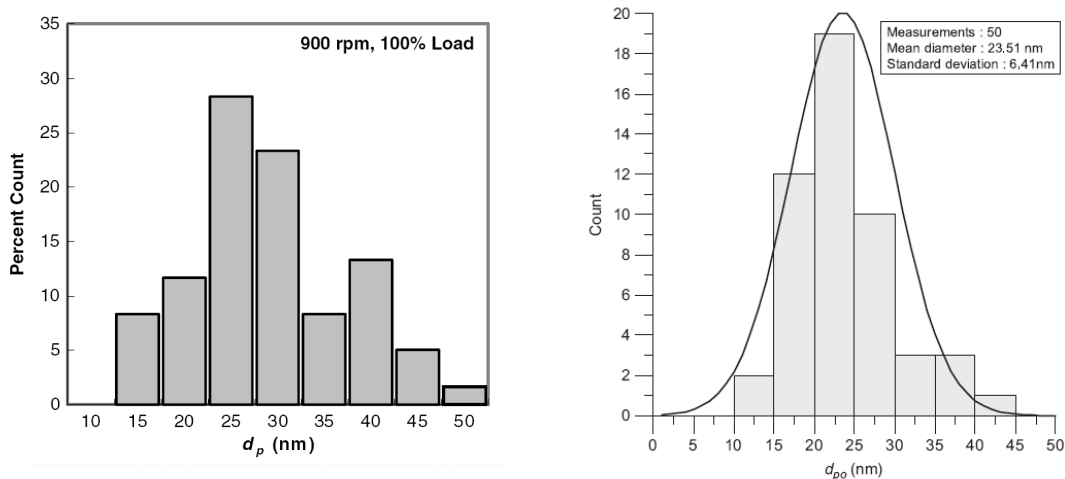


Figura 2.13: Distribución de tamaño de diámetro de partículas primarias [6, 21].

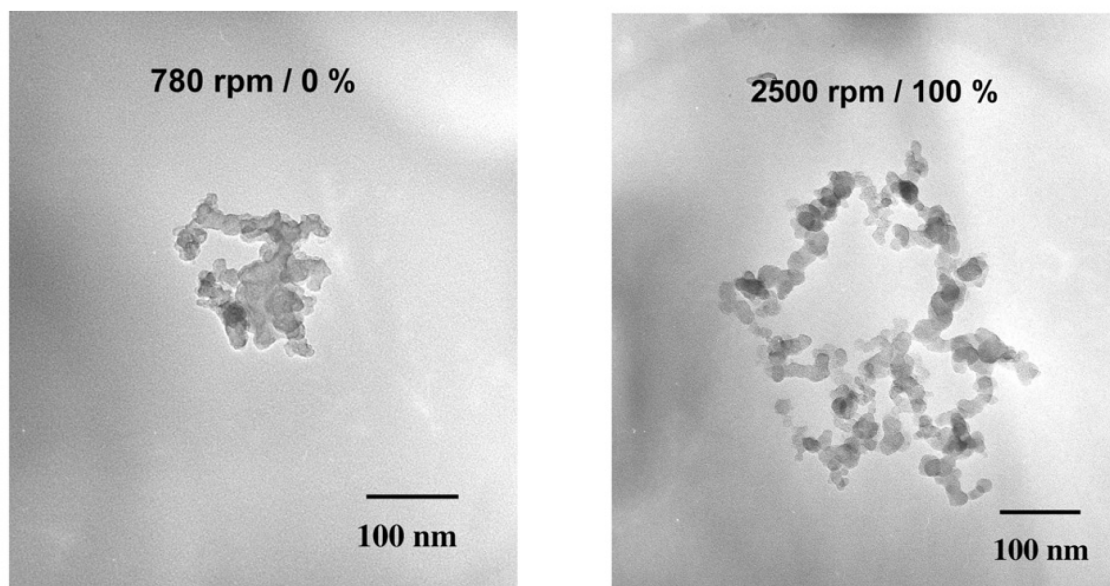


Figura 2.14: Fotografías de TEM para partículas diesel: a la izquierda, se observa un aglomerado tipo racimo tomada a 780 rpm y 0 % carga. A la derecha, un aglomerado tipo corona. Muestra tomada a 2500 rpm 100 % de carga [36].

Densidad, superficie y carga eléctrica: También se estudian estas características: la densidad que es calculada con el volumen del sólido o del líquido (incluyendo la porosidad si es densidad efectiva), la superficie que es basada simplemente en consideraciones geométricas y la carga eléctrica, principalmente asociadas al hollín. Sin embargo, ninguna de estas características son abordadas por el presente trabajo.

2.5.2. Caracterización química

Si bien existen diversos métodos para caracterizar químicamente una partícula, la mayoría lleva a la composición por cada elemento. A pesar de esto, se pueden distinguir cuatro grupos para la caracterización química: fracción carbonácea, fracción de ceniza, fracción orgánica y fracción de azufre.

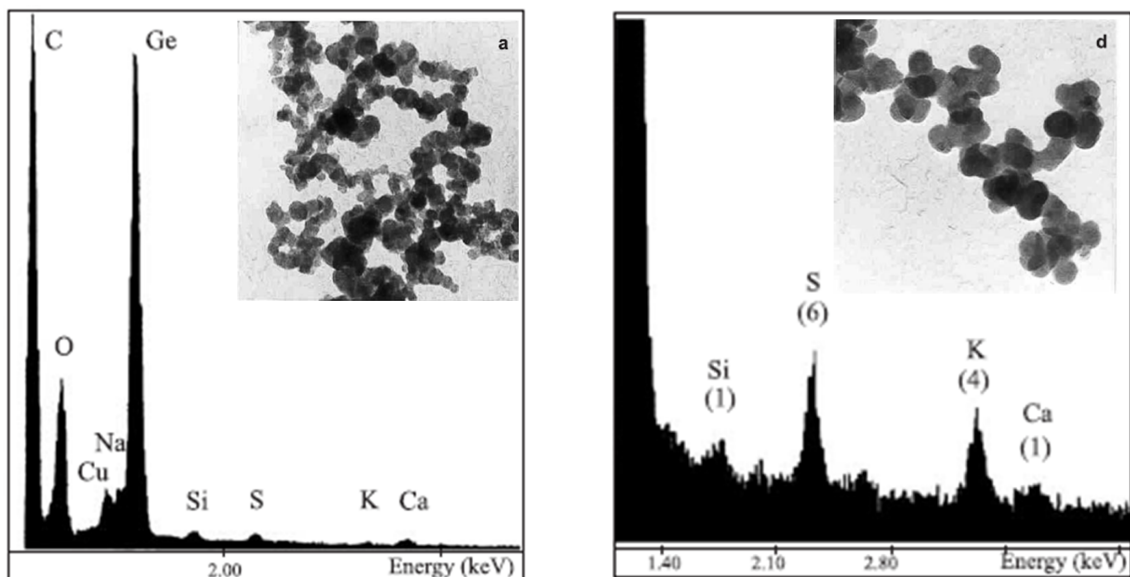


Figura 2.15: Espectro químico de aglomerados de carbono con su correspondiente imagen [19].

2.5.3. Caracterización biológica y demográfica

Finalmente, existen estudios mutagénicos y de toxicidad acerca del MP, mayormente enfocados a los PAHs, y estudios demográficos, en los cuales se toma en cuenta la tecnología del motor, combustible utilizado, ubicación de la fuente y sistema de postratamiento entre otros. Tampoco estos aspectos son abordados en este estudio.

Capítulo 3

Metodología

El presente estudio fue realizado en dos etapas. La recolección de muestras fue realizada en el Laboratorio de Vehículos Pesados del Centro de Control y Certificación Vehicular (3CV), ubicado en la comuna de Maipú, en la ciudad de Santiago. El análisis de las muestras fue realizado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.1. Descripción del laboratorio de emisiones vehiculares (3CV)

Las mediciones de emisiones de la flota experimental en estudio se realizaron en el Laboratorio de Vehículos Pesados del 3CV. El laboratorio cuenta con tecnología de punta en lo referido a equipos de muestreo y medición de emisiones vehiculares. Se encuentra equipado con un sistema de dilución de la muestra a volumen constante, con doble túnel de dilución, banco de analizadores y sistema gravimétrico para el análisis de los gases contaminantes y el material particulado respectivamente. Todo este equipamiento cumple con las especificaciones establecidas en la Directiva 1999/96 EC de la Comunidad Económica Europea, para la medición de emisiones de motores de vehículos pesados. En todo caso y a diferencia de dicha Directiva, el laboratorio cuenta con un dinamómetro de chasis en sustitución de un dinamómetro de motor. Una descripción detallada de cada equipo se refiere a continuación:



Figura 3.1: Laboratorio de vehículos pesados de 3CV.

3.1.1. Dinamómetro de Chasis

Dinamómetro eléctrico marca AVL-Zöllner, con rodillo simple de 48 pulgadas. La capacidad de inercia máxima es de 30 [ton] y su potencia máxima de 300 [kW]. El peso admisible por eje es de 10 [ton].

3.1.2. Túnel de dilución

Túnel de doble dilución marca AVL-Pierburg, de acero inoxidable, con sistema de muestreo gravimétrico para material particulado, conforme Directiva Europea 1999/96 EC.

3.1.3. CVS-CFV

Sistema de muestreo de volumen constante, mediante control de flujo por medio de tres venturis de 30, 40 y 50 [m³/min], que pueden operar en todas sus combinaciones. Un intercambiador de calor regula la temperatura de los gases de escape dentro de un rango controlado de 11 [°K]. El equipo cuenta con dos pares de bolsas para la acumulación de muestra de gases de escape diluidos y de aire de dilución, separadamente en cada par.

3.1.4. Banco de analizadores AMA 4000

Sistema analizador de gases AVL-Pierburg, con método FID para hidrocarburos totales (HCT) y metano (CH₄). Método IRD para monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂), y método CLD para óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxidos de nitrógeno (NO₂).

3.1.5. Termodilutor-CPC

Sistema que comprende un termodilutor de la muestra, regulable en rangos de dilución entre 18 y 1800 veces y de temperaturas de entre 0 y 400 °C. El equipo CPC (*Condensation Particle Counters*), permite medir las concentraciones de número de partículas sólidas en la muestra termo-acondicionada, en rango de tamaños desde 10 nm.

3.1.6. TEOM

Equipo marca Rupprecht & Patashnick Co. Inc, modelo TEOM Serie 1105, para medir la concentración instantánea de la masa de partículas totales, en microgramos por metro cúbico.

3.1.7. Integración de los Equipos

Los equipos del laboratorio, a excepción del Termodilutor-CPC y TEOM, están integrados a través de un Sistema de Automatización que controla y sincroniza la operación de los equipos, registra los valores medidos y calcula las emisiones de THC, NOx, CO, CO2 y Material Particulado durante la prueba en gramos por kilómetro.

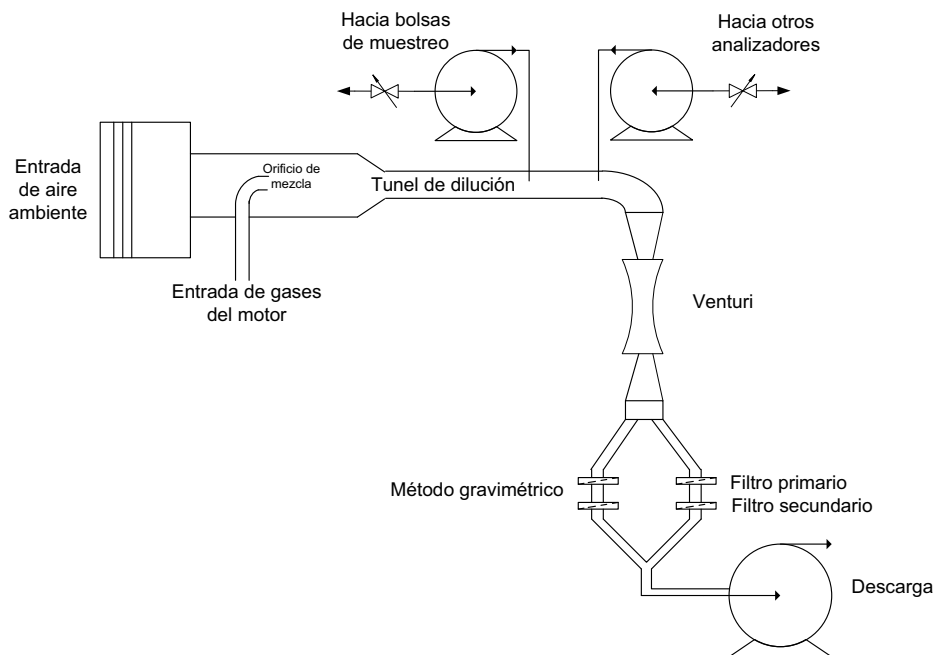


Figura 3.2: Diagrama de equipos del 3CV.

3.2. Buses en Estudio

Los vehículos pesados a estudiar corresponden a buses del sistema Transantiago (TS), entre los cuales se encuentran buses de distinta tecnología, tipo, tamaño y año. Con el objetivo de estudiar comparativamente el comportamiento de las emisiones de las distintas tecnologías disponibles en la flota de Transantiago, se puso a disposición del laboratorio una flota constituida por buses con motores de estándar de emisiones EURO I, EURO II y EURO III. A su vez dentro de los buses EURO III se distinguen aquellos que cumplen con los estándares constructivos de Transantiago (Volvo B7 y Volvo B9 ver figura 3.3). Adicionalmente se contó con un bus EURO II equipado con un filtro de partículas certificado por el Centro de Control y Certificación Vehicular dentro del programa de reacondicionamiento de buses EURO I y EURO II previsto para Transantiago.



(a) Bus Volvo B7 rígido.

(b) Bus Volvo B9 articulado.

Figura 3.3: Imágenes de buses estudiados.

Dentro de los buses EURO III con estándar Transantiago la flota experimental cuenta con un bus Volvo B7 y otro Volvo B9 con filtro de partículas original de fábrica (OEM).

Tabla 3.1: Buses en Estudio

| Muestra | Tecnología | Filtro | Inyección | Fase | Política |
|---------|------------|--------------|-------------|--------|----------|
| 1 | EURO I | S/F | Electrónica | Fase 1 | Pre TS |
| 2 | EURO II | S/F | Electrónica | Fase 1 | Pre TS |
| 3 | EURO III | S/F | Electrónica | Fase 1 | Pre TS |
| 4 | EURO I | S/F | Electrónica | Fase 2 | Pre TS |
| 5 | EURO II | S/F | Electrónica | Fase 2 | Pre TS |
| 6 | EURO III | S/F | Electrónica | Fase 2 | Pre TS |
| 7 | EURO III | CRT Metálico | Electrónica | Fase 1 | TS |
| 8 | EURO III | CRT Cerámico | Electrónica | Fase 1 | TS |
| 9 | EURO III | Sin CRT | Electrónica | Fase 1 | TS |
| 10 | EURO III | S/F | Bomba | Fase 1 | TS |
| 11 | EURO III | S/F | Common Rail | Fase 1 | TS |
| 12 | EURO III | S/F | Electrónica | Fase 1 | TS |
| 13 | EURO III | S/F | Electrónica | Fase 1 | TS |

3.3. Medición y Muestreo

El bus es llevado al 3CV; en primer lugar se toma una muestra de diesel, para luego medir opacidad y finalmente pasar al dinamómetro de chasis instalado en el laboratorio de vehículos pesados.

Con el fin de tener trazabilidad de los resultados durante todo el programa y con otros programas experimentales en el extranjero, se realizan ciclos ETC a todos los buses en estudio. Seguidamente se realizan pruebas con el ciclo de Santiago que se definió para cada tecnología y aplicación, a fin de contar con resultados bajo las condiciones de operación lo más reales posible, en el escenario antes y después de Transantiago.

Por último para obtener resultados por tecnología independientes del contenido de azufre en el combustible se realizan ensayos con diesel de referencia con contenido de azufre ≤ 3 ppm, adicionalmente a los ensayos realizados con combustible comercial (≤ 50 ppm de azufre). Para este último se reportan los niveles de azufre medidos en laboratorio de combustible del 3CV, en muestras obtenidas directamente de los buses ensayados. Para este estudio, se utilizaron los ciclos modelados de transantiago (CTSM) para buses rígidos y articulados que más adelante serán descritos. Para el caso del combustible, se obtuvieron muestras con combustible de 50 ppm de azufre.

Entre la matriz total de buses estudiados, se han elegido 6 buses en los cuales se llevarán las muestras de MP al microscopio electrónico de transmisión. Éstos fueron elegidos principalmente para la comparación de dos factores:

- Tipo de sistema de post-tratamiento
- Tecnología de inyección

Tabla 3.2: Comparación de buses según sistema de post-tratamiento

| Muestra | PPU | Tecnología | Filtro | Inyección | Kilometraje | Política | Cilindrada | Marca |
|---------|---------|------------|---------------|----------------|-------------|----------|------------|-------|
| 1 | ZU-5676 | EURO III | CRT Ce-rámico | Inyector Bomba | 124.823 | TS | 9400 | Volvo |
| 2 | ZU-5660 | EURO III | CRT Me-tálico | Inyector Bomba | 137.158 | TS | 9400 | Volvo |
| 3 | ZN-5601 | EURO III | S/FILTRO | Inyector Bomba | 177.239 | TS | 9400 | Volvo |

Tabla 3.3: Comparación de buses según tecnología de inyección

| Muestra | PPU | Tecnología | Filtro | Inyección | Kilometraje | Política | Cilindrada | Marca |
|---------|---------|------------|-------------------|----------------|-------------|----------|------------|---------------|
| 4 | ZN-6267 | EURO III | CRT Original Fab. | Inyector Bomba | 179.109 | TS | 7000 | Volvo |
| 5 | ZW-5069 | EURO III | S/FILTRO | Common Rail | 78.236 | TS | 7000 | Volvo |
| 6 | YE-9692 | EURO III | S/FILTRO | Inyector Bomba | 290.735 | Pre-TS | 4159 | Mercedes Benz |

Para la determinación de las sustancias contaminantes emitidas, los buses de la flota experimental fueron sometidos a ciclos de conducción simulados sobre el dinamómetro de chasis. Dichos ciclos son una representación de las condiciones de carga, velocidad y aceleración a las que es sometido el vehículo en la operación real en la vía pública.

Durante el desarrollo del ciclo, la totalidad de los gases de escape son recolectados a través de una sonda que los conduce al túnel de dilución, donde se mezclan con aire ambiente adecuadamente filtrado, para generar una muestra diluida. Existen dos métodos para diluir la muestra: a) túnel de flujo total donde se diluyen todos los gases de escape (incluyendo sólidos) y luego se toma una muestra a un flujo proporcional; y b) túnel de flujo parcial que toma una muestra de flujo proporcional y luego diluye esa muestra. En el muestreo a volumen constante (CVS), que es un método de flujo total, la razón de dilución varía con respecto a la condición de operación del motor, por lo que el flujo combinado (escape + aire) permanece constante. Este muestreo debe ser isocinético¹ para permitir que la muestra sea homogénea.

¹La muestra debe tomarse cumpliendo con el requisito de no generar una separación mecánica de los contaminantes

Las condiciones constructivas del túnel permiten esta homogenización de la muestra, la que es posteriormente conducida a los distintos instrumentos de análisis, para la determinación de las concentraciones de cada sustancia en estudio. El flujo de los gases diluidos es conocido y prácticamente constante, debido al uso del equipo CVS-CFV, que cuenta con venturis cuyos coeficientes de calibración conocidos permiten el cálculo de dicho flujo. Para mayor exactitud en la estimación del éste, el equipo CVS-CFV posee un intercambiador de calor, que regula la temperatura de la muestra diluida, en un rango de ± 6 [°K].

Para la medición de MP, la masa total de material particulado es determinada a través del método gravimétrico. Para ello una muestra de los gases diluidos es conducida a través de filtros que acumulan el material particulado. Es en estos filtros donde se coloca la grilla para la toma de muestra de MP que es llevada al microscopio electrónico. Dichos filtros son pesados en una cámara de pesaje acondicionada, previa estabilización de 3 o más horas, en condiciones de humedad y temperatura controladas. La masa de material particulado es determinado por diferencia del peso del filtro con material particulado, menos el peso del filtro medido antes del ensayo (método gravimétrico). Adicionalmente, otra muestra es conducida al equipo TEOM, que calcula instantáneamente la concentración de material particulado, mediante un elemento oscilante, por variación de la frecuencia de oscilación, asociada a la variación de la masa en un filtro dispuesto en dicho elemento.

Para la determinación del número de partículas la muestra es conducida hasta un termodilutor donde es nuevamente diluida a razón de 16 a 1800 veces para posteriormente pasar a través de un tubo de evaporación donde se eliminan las sustancias líquidas presentes en la muestra. Debido a la dilución previa se evita la recondensación de las sustancias volátiles aguas abajo del tubo de evaporación. Dicha muestra, acondicionada, es analizada por el equipo CPC (Condensation Particle Counter), donde se determinan las partículas sólidas por centímetro cúbico.

con respecto al gas portador, en otras palabras la toma de la muestra debe realizarse a la misma velocidad en que son transmitidos los contaminantes en el ducto de muestreo; al cumplimiento de este requisito se le denomina muestreo isocinético.

3.3.1. Soporte de muestreo

Para realizar el análisis posterior en el TEM, se necesita obtener una muestra de MP. Esto se logra por medio de soportes de muestro llamados grillas colocados en el filtro primario del método gravimétrico. Las grillas consisten en un soporte de cobre (en este caso) el cual posee una malla con varias cavidades; el número de cavidades depende del tamaño de la malla (75, 200, 300, 400 *Mesh*). Dentro de estas cavidades posee un *film* de carbono con orificios. Para este trabajo de tesis se utilizó un solo tipo de grilla, pero se varió el tipo de *film*. Dentro de éstos, los utilizados fueron:

- *Lacey Formvar Stabilized with Carbon, 200 mesh* (grilla de carbono)
- *Lacey Carbon Type-A, 300 mesh* (grilla de carbono)
- *Lacey Silicon Monoxide on Formvar* (grilla de monóxido de silicio)

Como se dijo anteriormente, la grilla es colocada en el filtro que es utilizado para la medición de material particulado para el método gravimétrico. Los equipos que permiten colocar los filtros, tienen cabida para 3 ciclos, cada ciclo con 2 filtros. Estos filtros se llamarán filtro primario y filtro secundario. En un estudio anterior se evaluó la factibilidad de poder obtener MP directamente en ambos filtros. De aquel se llegó a la conclusión de que se debe colocar la grilla en el filtro primario, con el cual se obtiene una cantidad adecuada de MP que puede ser evaluada posteriormente en el TEM. Sumado a esto, se colocó grilla solamente en una repetición del ciclo.

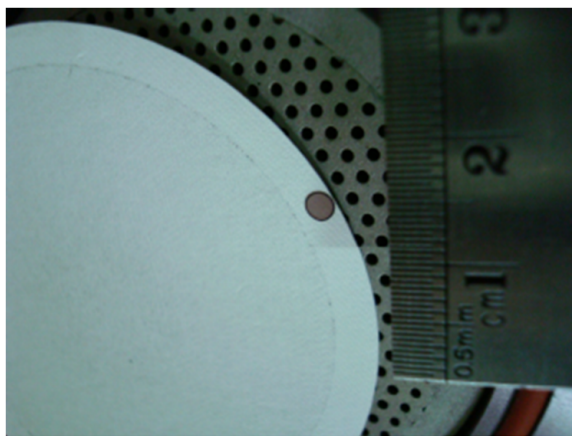


Figura 3.4: Grilla ubicada sobre el filtro antes de ser puesta en el portafiltro [40].

Se colocaron 2 tipos de grillas en un mismo filtro: una grilla de monóxido de silicio, la cual permite obtener un buen espectro químico de las partículas (composición) pero no permite ver la muestra en alta resolución² y una grilla de carbono (Lacey Carbon) con la cual se obtuvieron las imágenes de alta resolución que serán presentadas más adelante.

3.3.2. Ciclos de conducción

El ciclo que se aplica a cada bus depende de sus características. En este caso, se tienen tres tipos de buses: bus rígido antes que se implementara el sistema transantiago, bus rígido después de la implementación y bus articulado.

Cada vehículo incluido en los ensayos experimentales de emisión fue sometido a un mismo ciclo de conducción, con dos fases por ciclo, y tres repeticiones de cada ciclo. El primer ciclo es de carácter preparatorio y no se efectúan mediciones de contaminantes ya que la función de esta primera prueba es obtener condiciones estables de temperatura y operación del conjunto vehículo/dinamómetro. Habiéndose desarrollado satisfactoriamente la primera repetición, se procede inmediatamente a las dos pruebas siguientes, que contemplan la medición de contaminantes, y sus resultados son promediados al momento de analizar los valores finales de emisión y consumo de combustible. Por lo tanto, se tienen tres ciclos de conducción:

- **Ciclo Transantiago Antes (CTSA):** anterior a la implementación del sistema de transporte público, para buses tipo M con chasis rígido.

Tabla 3.4: Características principales del ciclo CTSA [38].

| Características | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo Total |
|---------------------------------|--------|--------|-------------|
| Nº puntos [seg] | 600 | 600 | 1200 |
| Ralentí [%] | 28 % | 4 % | 16 % |
| Operación [%] | 72 % | 96 % | 84 % |
| Aceleración [%] | 42 % | 59 % | 51 % |
| Frenada [%] | 30 % | 37 % | 33 % |
| Vel. Prom. [km/h] | 13.10 | 34.15 | 23.65 |
| Acel. Prom. [m/s ²] | 0.56 | 0.53 | 0.54 |
| Fren Prom. [m/s ²] | -0.74 | -0.83 | -0.78 |
| Vel. max. [km/h] | 51.00 | 66.38 | 66.38 |

²La muestra vibra debido a que el haz de electrones se encuentra concentrado, por lo tanto, genera mayor temperatura. La grilla, al poseer una cantidad ínfima de carbono, no es capaz de disipar ese calor, por lo que vibra.

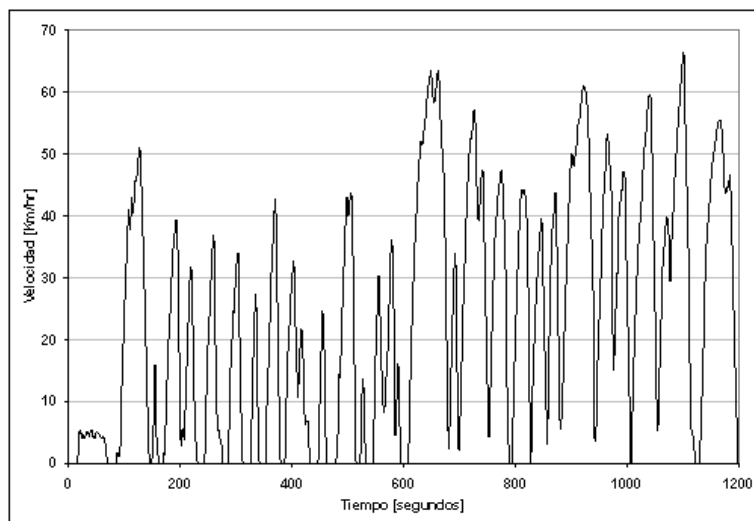


Figura 3.5: Ciclo de conducción CTSA, fase 1 y 2 [38].

- Ciclo Transantiago Modelado 1 (CTSM-1):** ciclo modelado que representa las condiciones de conducción después de la implementación del sistema de transporte público, para buses tipo C2 con chasis articulado.

Tabla 3.5: Características principales del ciclo CTSM1 [38].

| Características | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo Total |
|---------------------------------|--------|--------|-------------|
| Nº puntos [seg] | 600 | 600 | 1200 |
| Ralentí [%] | 34 % | 15 % | 24 % |
| Operación [%] | 67 % | 85 % | 76 % |
| Aceleración [%] | 37 % | 49 % | 43 % |
| Frenada [%] | 30 % | 36 % | 33 % |
| Vel. Prom. [km/h] | 12.12 | 32.61 | 22.38 |
| Acel. Prom. [m/s ²] | 0.62 | 0.61 | 0.62 |
| Fren Prom. [m/s ²] | -0.73 | -0.79 | -0.76 |
| Vel. max. [km/h] | 51.21 | 61.76 | 61.76 |

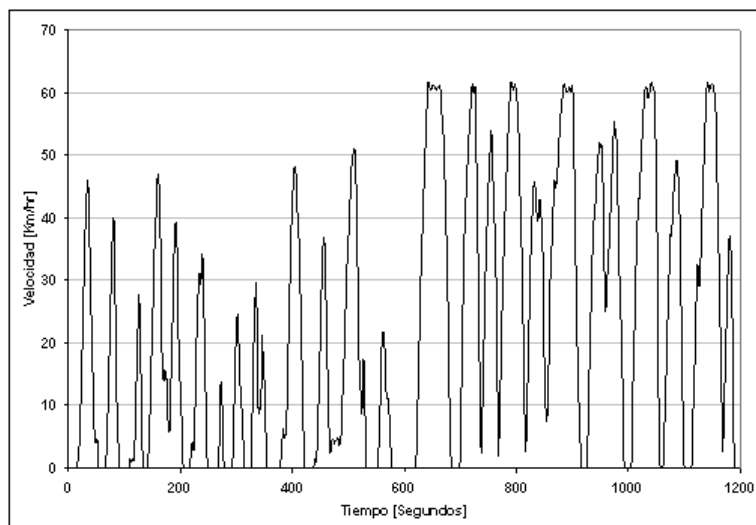


Figura 3.6: Ciclo de conducción CTSM1, fase 1 y 2 [38].

- Ciclo Transantiago Modelado 2 (CTSM-2):** ciclo modelado que representa las condiciones de conducción después de implementación del sistema de transporte público, para buses tipo B2 con chasis rígido.

Tabla 3.6: Características principales ciclo CTSM2 [38].

| Características | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo Total |
|---------------------------------|--------|--------|-------------|
| Nº puntos [seg] | 600 | 600 | 1200 |
| Ralentí [%] | 32 % | 15 % | 23 % |
| Operación [%] | 68 % | 85 % | 77 % |
| Aceleración [%] | 37 % | 47 % | 42 % |
| Frenada [%] | 32 % | 38 % | 35 % |
| Vel. Prom. [km/h] | 13.03 | 30.88 | 21.93 |
| Acel. Prom. [m/s ²] | 0.68 | 0.66 | 0.66 |
| Fren Prom. [m/s ²] | -0.75 | -0.81 | -0.77 |
| Vel. max. [km/h] | 49.63 | 61.93 | 61.93 |

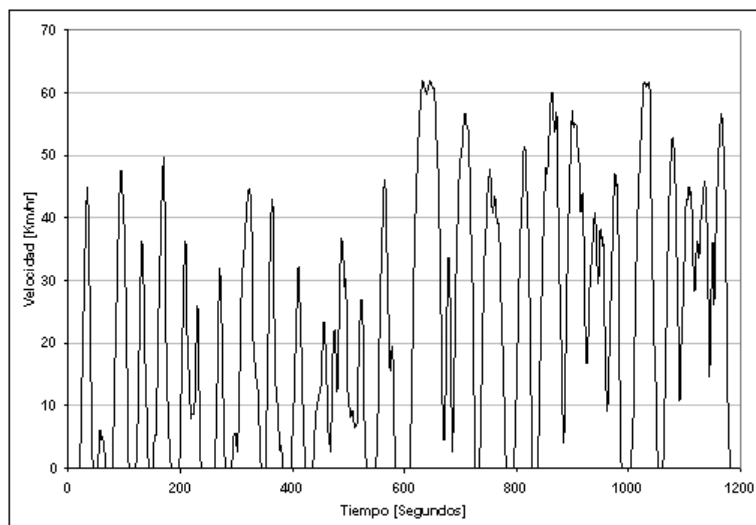


Figura 3.7: Ciclo de conducción CTSM2, fase 1 y 2 [38].

3.4. Observación en el TEM

Luego de tomada la muestra (el MP es recolectado en la grilla) es guardada en cajas de protección para después ser llevada al análisis en el TEM en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.



Figura 3.8: Imagen del TEM ubicado en la Universidad.

El laboratorio cuenta con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM) marca FEI modelo Tecnai G2 F20 S-Twin (figura 3.8) equipado con un cañón de electrones de emisión de campo, capaz de producir un haz de electrones de 2 Amstrongs de diámetro, altamente coherente y brillante. El voltaje de aceleración puede ser seleccionado de entre 80 y 200 [kV], dependiendo del tipo de muestra. El microscopio cuenta con una cámara digital CCD³ marca GATAN, modelo 794, acoplada a un sistema de adquisición de imágenes completamente digital (Digital Micrograph), un módulo de barrido STEM capaz de producir imágenes de campo claro y oscuro (através de un detector anular ADF), y un sistema de espectroscopía y microanálisis por rayos-X marca EDAX. El microscopio cuenta con una resolución de punto de 2,4 Amstrongs, un límite de información de 1 Amstrong, y una resolución en modo STEM de 2 Amstrongs. La máxima magnificación del microscopio es de 1.050.000 X.

Para el análisis de la distribución de las partículas primarias se trabajó con magnificaciones entre 19.500 - 38.000 X (depende del tipo de tecnología o sistema de post tratamiento) y para la cristalinidad, se trabajó con imágenes de alta resolución (HR TEM) con magnificaciones de 400.000 - 450.000 X.

³Siglas en inglés del charge-coupled device: dispositivo de cargas [eléctricas] interconectadas

Capítulo 4

Resultados: Caracterización Físico Química

La caracterización física de MP fue dividida en dos partes: primero se obtuvieron los resultados de factores de emisión (en gr/km) de MP y otros contaminantes criterio realizadas en el laboratorio 3CV y segundo, se realizó la caracterización de las muestras realizada a través del TEM.

4.1. Medición de Material Particulado mediante el Método Gravimétrico

Como fue descrito anteriormente, la medición de MP se realiza a través de filtros que son pesados antes y después de obtener la muestra. Este método es uno de los más utilizados y aceptado en los estándares internacionales. La gran falencia que tiene es que no se conoce la concentración instantánea de MP, sólo la concentración al final del ciclo. Tampoco diferencia el número de partículas ni la distribución de tamaño de éstas.

En la tabla 4.1 se observa un ejemplo de la información entregada por 3CV que incluye los datos completos del bus medido más la información de los contaminantes criterio. Los contaminantes se encuentran expresados en factores de emisión, es decir, en la cantidad de contaminante por kilometro recorrido, en este caso [gr/km]. Las fichas de los otros buses se encuentran en el anexo.

Tabla 4.1: Ejemplo de datos entregado por 3CV para cada bus y cada contaminante. Información de bus PPU: ZN-6267.

| Bus PPU: ZN-6267 | | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo |
|---|-------------------|--------------|-------------|-------------|
| HC [gr/km] | Ciclo 1 | -0,04 | -0,01 | -0,02 |
| | Ciclo 2 | -0,04 | -0,01 | -0,02 |
| | Prom Ciclo | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| NOx [gr/km] | Ciclo 1 | 12,64 | 6,77 | 8,53 |
| | Ciclo 2 | 12,31 | 6,68 | 8,39 |
| | Prom Ciclo | 12,47 | 6,73 | 8,46 |
| CO [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 0,29 | 0,25 | 0,26 |
| | Ciclo 2 | 0,40 | 0,21 | 0,26 |
| | Prom Ciclo | 0,35 | 0,23 | 0,26 |
| CO [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 0,26 | 0,22 | 0,23 |
| | Ciclo 2 | 0,34 | 0,24 | 0,27 |
| | Prom Ciclo | 0,30 | 0,23 | 0,25 |
| CO2 [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 1618 | 1004 | 1187 |
| | Ciclo 2 | 1598 | 998 | 1179 |
| | Prom Ciclo | 1608 | 1001 | 1183 |
| CO2 [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 1624 | 996 | 1184 |
| | Ciclo 2 | 1585 | 988 | 1169 |
| | Prom Ciclo | 1605 | 992 | 1177 |
| MP Grav. [gr/km] | Ciclo 1 | 0,14 | 0,09 | 0,10 |
| | Ciclo 2 | 0,08 | 0,06 | 0,07 |
| | Prom Ciclo | 0,11 | 0,07 | 0,08 |
| Consumo de combustible calculado desde bolsas [km/lt] | Ciclo 1 | 1,65 | 2,65 | 2,24 |
| | Ciclo 2 | 1,67 | 2,67 | 2,26 |
| | Prom Ciclo | 1,66 | 2,66 | 2,25 |
| Consumo de combustible calculado desde túnel [km/lt] | Ciclo 1 | 1,64 | 2,67 | 2,25 |
| | Ciclo 2 | 1,68 | 2,70 | 2,28 |
| | Prom Ciclo | 1,66 | 2,68 | 2,26 |

Al tener las concentraciones de MP, se obtiene una comparación entre cada bus y cada tecnología. En el caso de post tratamiento se obtienen resultados totalmente coherentes. Comparando el mismo tipo de bus, es decir, bus Volvo articulado, 9400cc con kilometrajes similares, en la tabla 4.2 se observa la gran diferencia entre el bus de PPU ZN-5601 con 1.1 [gr/km] que no posee sistema de post tratamiento versus los buses de PPU ZU-5676 con 0.06 [gr/km] y ZU 5660 con 0.07 [gr/km] que poseen filtro cerámico y metálico respectivamente. En este resultado cabe destacar la importancia de los sistemas de post tratamiento para disminuir la concentración total de MP. Si bien esta tecnología es de un valor elevado, la influencia en el cuidado del medio ambiente es muy alta.

Tabla 4.2: Resumen de factores de emisión de material particulado para los buses estudiados. Se tiene el factor por cada fase del ciclo, por el ciclo completo y el promedio.

| PPU: ZU-5660 | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo | PPU: YE-9692 | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| Ciclo 1 | 0,06 | 0,10 | 0,09 | Ciclo 1 | 0,18 | 0,11 | 0,13 |
| Ciclo 2 | 0,07 | 0,04 | 0,05 | Ciclo 2 | 0,18 | 0,11 | 0,13 |
| Prom Ciclo | 0,06 | 0,07 | 0,07 | Prom Ciclo | 0,18 | 0,11 | 0,13 |

| PPU: ZN-6267 | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo | PPU: ZN-5601 | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| Ciclo 1 | 0,14 | 0,09 | 0,10 | Ciclo 1 | 1,72 | 1,06 | 1,24 |
| Ciclo 2 | 0,08 | 0,06 | 0,07 | Ciclo 2 | 1,22 | 0,87 | 0,96 |
| Prom Ciclo | 0,11 | 0,07 | 0,08 | Prom Ciclo | 1,47 | 0,96 | 1,10 |

| PPU: ZW-5069 | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo | PPU: ZU-5676 | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| Ciclo 1 | 0,27 | 0,18 | 0,21 | Ciclo 1 | 0,02 | 0,09 | 0,07 |
| Ciclo 2 | 0,16 | 0,14 | 0,14 | Ciclo 2 | 0,02 | 0,05 | 0,04 |
| Prom Ciclo | 0,22 | 0,16 | 0,18 | Prom Ciclo | 0,02 | 0,07 | 0,06 |

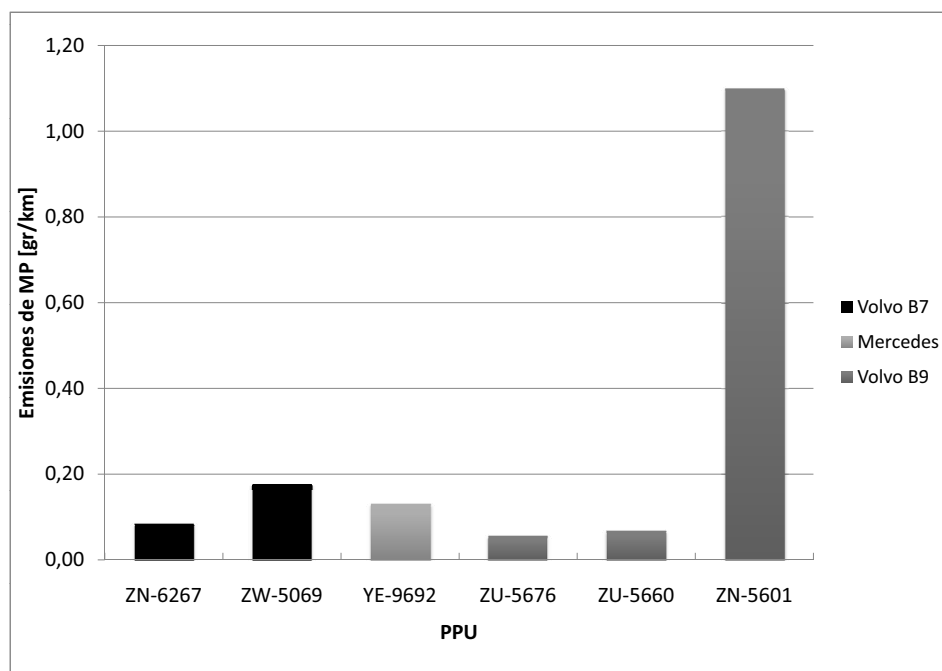


Figura 4.1: Factores de emisión de MP para cada bus estudiado. El valor graficado es el promedio de los ciclos. Se observa la gran diferencia entre un bus Volvo B9 sin filtro de partículas y sus similares con filtro de distinto tipo ^{1 2}.

¹Post tratamiento: ZU-5676 CRT Cerámico, ZU-5660 CRT Metálico, ZN-5601 S/FILTRO.

²Sistema de Inyección: ZN-6267 CRT Original Fab. Inyector Bomba, ZW-5069 Common Rail, YE-9692 Inyector Bomba.

4.2. Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión

En esta sección se mostrarán los distintos resultados obtenidos del análisis de muestras de MP a través del TEM, acorde a las propiedades descritas en el capítulo de antecedentes. Como fue nombrado, las imágenes expuestas a continuación serán caracterizadas primero por observación y luego, por análisis realizados a ellas. Dentro del primer punto se caracterizarán física y química-mente para finalizar con una comparación entre las distintas tecnologías. En la parte de análisis, se hará hincapié a las diferencias encontradas en los dos grupos señalados: sistema de inyección y filtro de partículas. Una típica imagen de MP depositado en una grilla es la figura 4.2 que es una imagen de baja magnificación a 2550 X.

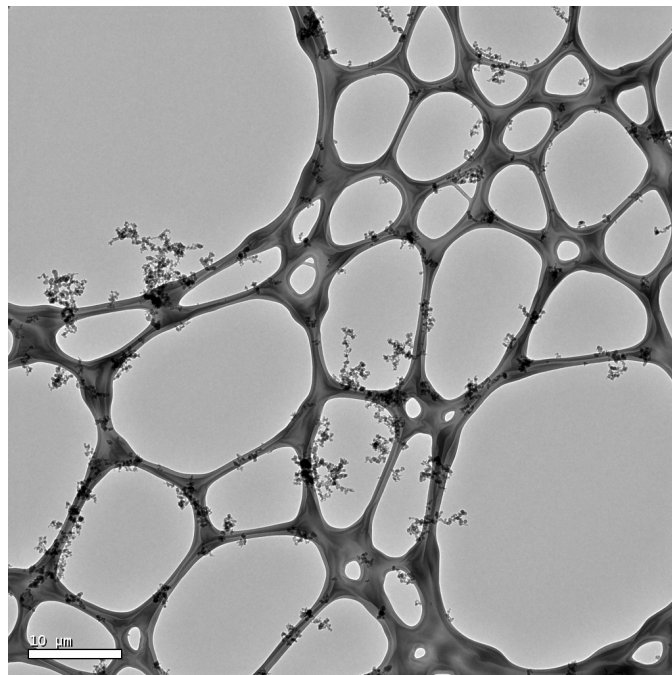


Figura 4.2: Imagen de baja magnificación de TEM. Bus Volvo, Inyector Bomba, 179109 km, 7000 cc, CRT Original Volvo.

4.3. Comparación general con estudios anteriores

Si bien la idea de este estudio es comparar el particulado generado por motores de distinta tecnología y sistema de post tratamiento, es conveniente comparar algunas imágenes con estudios realizados anteriormente. En esta sección se mostrarán imágenes tomadas por otros autores de partículas de distinto tipo.

En la figura 4.3 se observan dos aglomerados tipo cadena. A pesar de provenir de motores distintos, la morfología sigue siendo congruente. En ambos aglomerados se observan cadenas lineales de partículas esféricas presumiblemente formadas solo por carbono. Este tipo de partícula recurrente a lo largo del estudio, ya que provienen de la combustión de hidrocarburos, y al encontrarse en condiciones adecuadas, la partícula luego de pasar por los distintos procesos de formación, se junta con otras (aglomera) formando el aglomerado de las figuras 4.3 y 4.4. En esta última la toma de la muestra fue distinta ya que, como se señaló en el capítulo anterior, la muestra obtenida en este estudio fue tomada mientras el motor seguía un ciclo de conducción, al contrario que en la muestra obtenida por Wentzel, que fue tomada a condiciones estables de velocidad (1300 rpm) y carga (50 %).

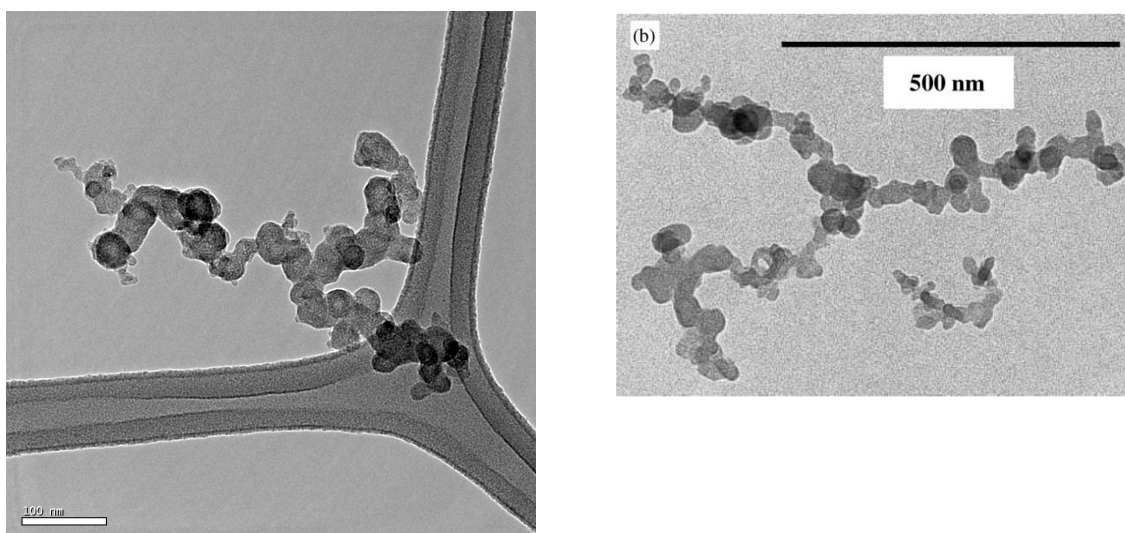


Figura 4.3: Comparación de dos aglomerados tipo cadena de partículas esféricas. A la izquierda, imagen obtenida de un bus TS Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico. A la derecha, imagen obtenida por Wentzel [34].

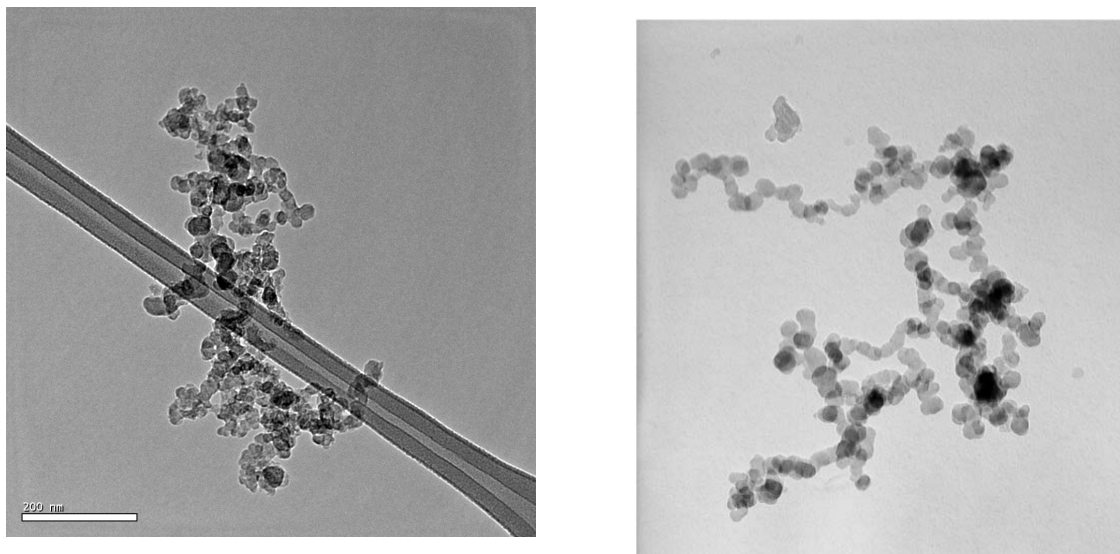


Figura 4.4: A la izquierda, aglomerado tipo racimo proveniente de un bus Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico. A la derecha, aglomerado obtenido a 1300 rpm y 50 % de carga [26].

Otro tipo de partículas encontrada fue la que se observa en la figura 4.5. Se observó en la mayoría de las muestras observadas en el TEM y consiste en una partícula membranosa en la cual se van formando nanocintas de carbono a medida que se acerca a la periferia. Cabe destacar que este tipo de partículas fue encontrada en la mayoría de buses estudiados, en mayor número en las muestras tomadas de los buses con filtro de partículas, por lo que será interesante observar su estructura interna.

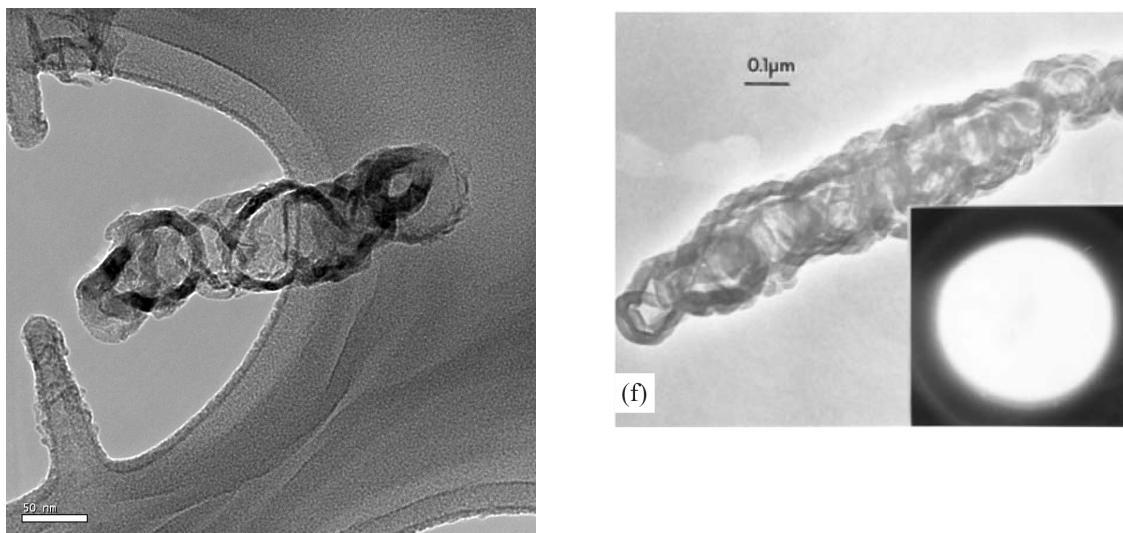


Figura 4.5: Partículas del tipo membrana con nanocintas de carbono hacia la periferia. A la izquierda bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT. Imagen de la derecha obtenida de referencia [25]

4.4. Caracterización Física

Uno de los principales análisis que se pueden realizar a las partículas sin tener que trabajar con programas especializados, es la caracterización física, en la cual se llegan a conocer diversas cualidades de ellas y también se observan las diferencias entre tipos de motores y tipos de partículas. Dentro de la caracterización física se tienen varios aspectos; en este trabajo de tesis se abordaron dos: microestructura y morfología de las partículas. La mayoría de estudios respecto a estos factores está orientado a la comparación de distintas velocidades del motor y condiciones de carga. En este caso, debido a que la medición fue hecha cuando el motor estaba sometido a un ciclo de conducción, no se puede diferenciar ninguno de estos aspectos. Lo que si se puede comparar, es la diferencia entre las tecnologías de cada bus ya que fueron sometidos al mismo ciclo de conducción.

Se encuentran diversas características mediante la observación de las imágenes: se tiene una gran variación de tamaños al observar el total de partículas, independiente de la tecnología. De la misma manera, se visualizan distintas formas y estructuras de cada partícula o cada aglomerado de ellas. Finalmente se puede decir que dependiendo de la muestra observada, la cantidad de partículas que se depositaron en el soporte de muestro fue variando en número y ubicación; por ejemplo, se encontró un mayor número de partículas hacia los bordes del soporte que en el centro.

4.4.1. Sobreposición de Imágenes

La imagen obtenida a través del TEM es una imagen de dos dimensiones, por lo que hay que tener cierto cuidado al analizar las partículas que se observan en esa imagen. Debido a que el soporte de muestreo y las partículas se encuentran en tres dimensiones, al obtener la imagen se superponen partículas.

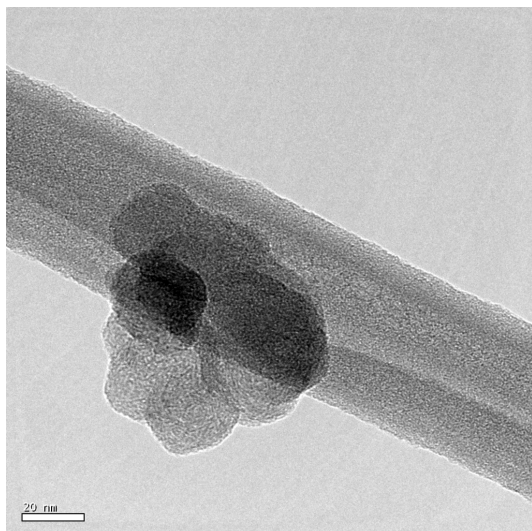


Figura 4.6: Ejemplo de imagen de partícula. Bus Volvo, Inyector Bomba, 179109 km, 7000 cc, CRT Original Volvo.

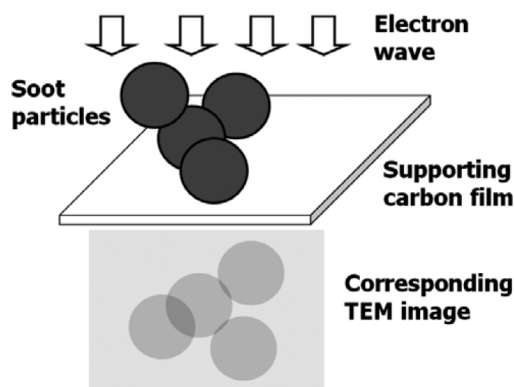


Figura 4.7: Esquema del proceso de formación de imagen en el TEM con la onda del electrón viajando a través de las partículas de hollín en un soporte de film de carbono [32].

4.4.2. Microestructura a través del patrón de difracción

En esta sección se mostrarán partículas de distinta estructura, con su respectivo patrón de difracción. Estudios anteriores [22] identificaron dos tipos de estructuras internas en imágenes de TEM; se tenían estructuras amorfas para bajas cargas y estructuras más cristalinas a altas cargas. En este estudio también se encontró esta diferencia, pero como se dijo anteriormente, variando el tipo de tecnología. Se hará hincapié en las estructuras amorfas y grafíticas encontradas a través de las imágenes de alta resolución.

Partículas amorfas

Si bien el carbono es un gran precursor de MP, no necesariamente se presenta como cristalino. Se encontraron partículas en las cuales éste se presenta como un material amorfo, tanto en el núcleo como en la partícula completa. No hay que dejar de lado que el carbono que forma el MP proviene directamente del hidrocarburo quemado (en este caso diesel). Posee principalmente una estructura amorfa; sin embargo, esta estructura amorfa es esencialmente grafito, pero no llega a una estructura cristalina macroscópica. Se señala en estudios que al someter al motor a una menor carga, lo cual implica que el gradiente de presiones dentro del cilindro es menor, se generan partículas que tienden a ser amorfas [36]. En la figura 4.8 se observa una gran partícula de carbono amorfo, esto se comprueba con el patrón de difracción de la figura 4.9.

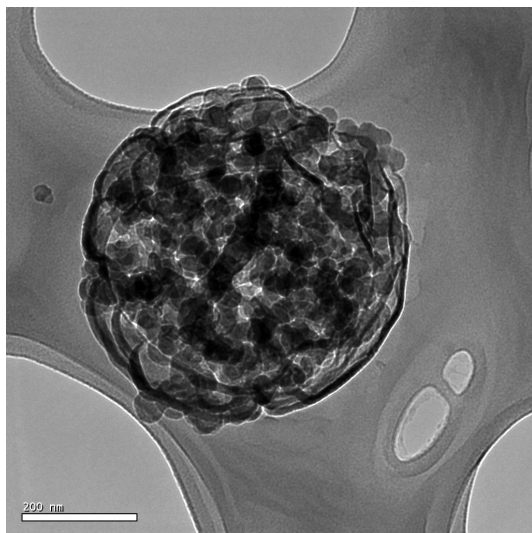


Figura 4.8: Partícula de carbono amorfo. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT

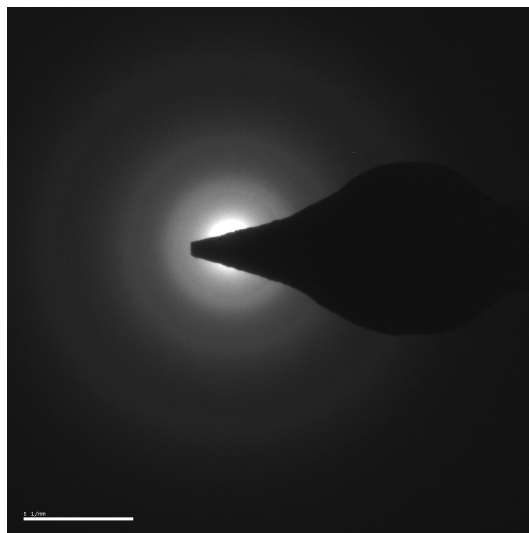


Figura 4.9: Patrón de difracción de partícula de la figura 4.8.

Partículas cristalinas

Un tipo de estructura de MP encontrada menos frecuentemente, es la estructura cristalina. Estudios señalan que a mayores cargas, las partículas tienden a ser más cristalinas que amorfas [31, 36]. Esto se explica debido a que el motor a mayor carga, genera una mayor presión en el cilindro que es el principal lugar de formación de partículas y se obtiene una temperatura mayor. Al tener un gradiente de presiones mayor, se genera una mayor cantidad de partículas que pueden ser cristalinas. En los distintos buses se encontraron tanto partículas monocristalinas (fig. 4.10), como partículas policristalinas (fig. 4.12). Se observa en la figura 4.11 el patrón de difracción de la partícula cristalina, donde se observan claramente los puntos que representan a cada plano del cristal. Más adelante se verá otro tipo de partícula, que a pesar de ser amorfa en su interior, tiende a cristalizar en sus bordes.

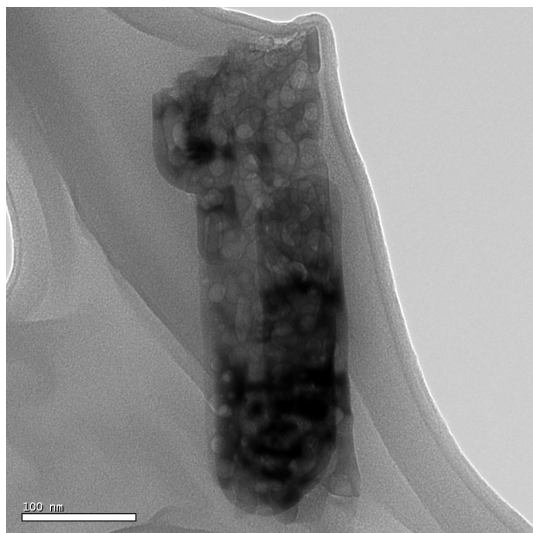


Figura 4.10: Partícula cristalina. Bus Volvo, Inyector Bomba, 179109 km, 7000 cc, CRT Original Volvo

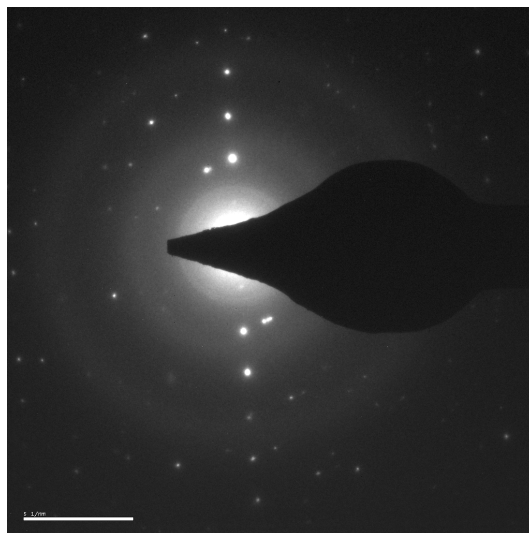


Figura 4.11: Patrón de difracción de partícula de la figura 4.10.

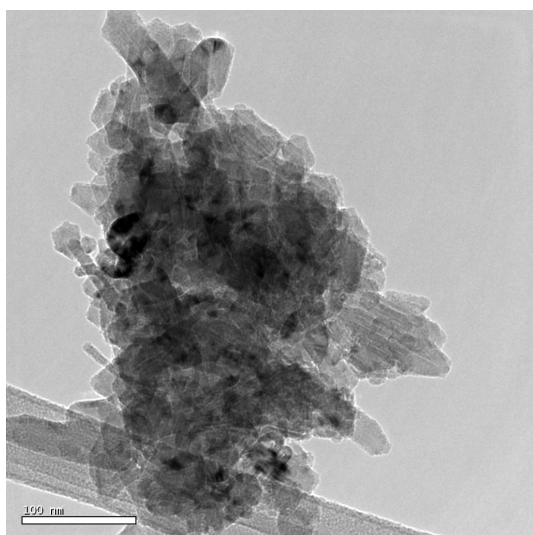


Figura 4.12: Partícula policristalina. Bus Volvo, Inyector Bomba, 179109 km, 7000 cc, CRT Original Volvo

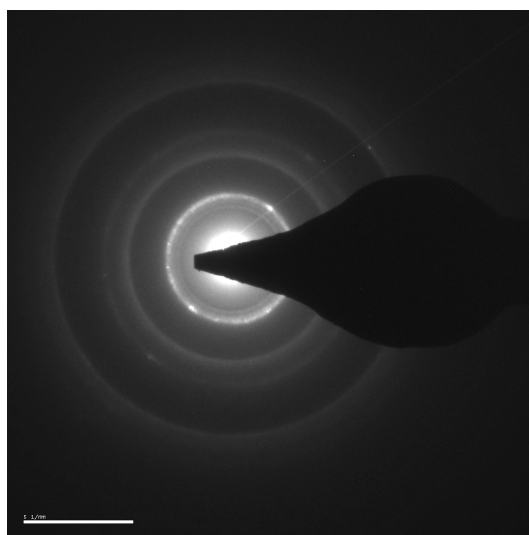


Figura 4.13: Patrón de difracción de partícula de la figura 4.12.

Grafito

Gracias a que se pueden obtener imágenes de alta resolución, se puede observar la presencia de grafito en las partículas. Éste se puede presentar de distintas formas y arreglos. Principalmente se encuentra hacia la periferia de las partículas, ya que el centro de una partícula carbonácea es principalmente amorfo. Esto puede formarse en una post etapa de las partículas llamada carboni-

zación, donde el carbono amorfo se convierte en carbono grafitico [28]. La presencia de oxígeno puede facilitar la transformación física y química a una estructura más grafitica [31]. En la próxima sección se analizará de mejor manera el grafito encontrado en la periferia de las partículas.

4.4.3. Estructura interna (nucleos de partículas)

Nuevamente, gracias a la alta resolución entregada por el TEM, se pueden identificar distintas estructuras internas de las partículas. En este caso se hará hincapié en el tipo de núcleo encontrado en las diversas imágenes. Dependiendo de cual fue el camino seguido por la partícula, se pueden encontrar que tienen uno, dos o más núcleos. En la figura 4.14 se aprecian cuatro tipos de estructuras internas: la figura (a) representa una partícula mononúcleo del tipo “cebolla” debido a sus circunferencias concéntricas, en (b) se observan estructuras de grafito formadas por pequeñas placas de orientación indefinida. La figura (c) muestra puramente arreglos desordenados y (d) estructuras formadas por varios núcleos esféricos rodeados de varias capas grafiticas. De este último se puede inferir que los pequeños núcleos originales pueden coalescer juntos, para luego seguir creciendo en la superficie.

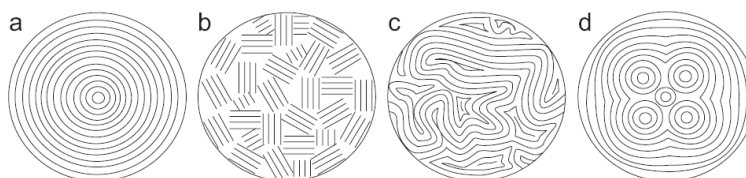
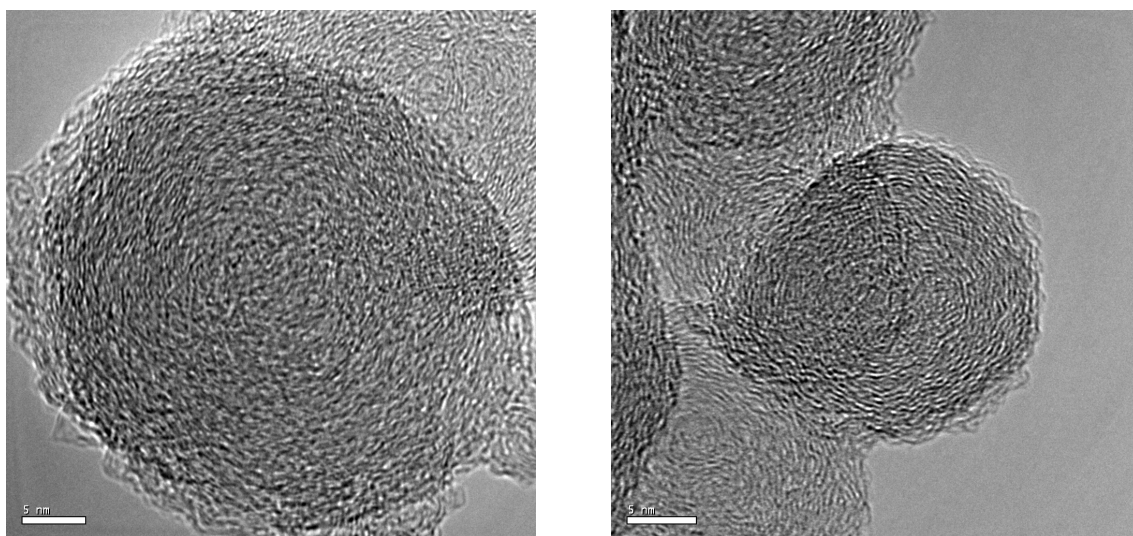


Figura 4.14: Posibles estructuras internas de partículas primarias [21].

Mononúcleo

Las fotos de la figura 4.15 corresponden a partículas con un sólo núcleo; esto se debe a que en vez de aglomerarse, las partículas siguieron creciendo aisladamente (ver proceso figura 2.7). Dentro de una partícula se observan 2 partes: el núcleo central (*inner core*) y la cáscara externa (*outer shell*). Fue encontrado en todas las muestras estudiadas. El núcleo central de la partícula primaria tiene un diámetro aproximado de 10 [nm] y está compuesto por varias partículas finas de 3 ó 4 [nm] de diámetro. La estructura de esta partícula tiene las siguientes cualidades: Las partículas finas tienen a su vez un núcleo con un diámetro de 1 [nm], en la región central, que corresponden a varios miles de átomos de carbono. El núcleo está cubierto por varias capas de carbono de estructura distorsionada. No se encuentran en forma de arreglo (*turbostratic structure*). Respecto a la cáscara externa, está compuesta por micro *crystallites* con una orientación periódica como hojas de carbono, más conocida como estructura grafitica. Los *crystallites* son planos con

anchos entre 1 y 2.5 [nm] y están orientados perpendiculares al radio de la partícula primaria. A continuación se muestran partículas del tipo (a) de la figura 4.14.



(a) Bus Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico.

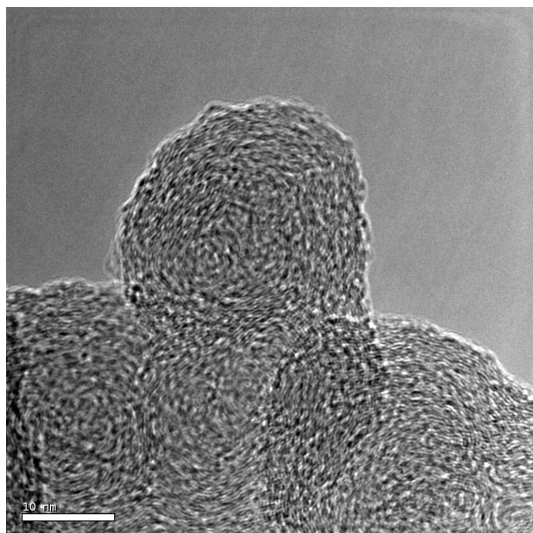
(b) Bus Volvo, common rail, 137158 km, 9400 cc, CRT Metálico.

Figura 4.15: Partículas mononúcleo

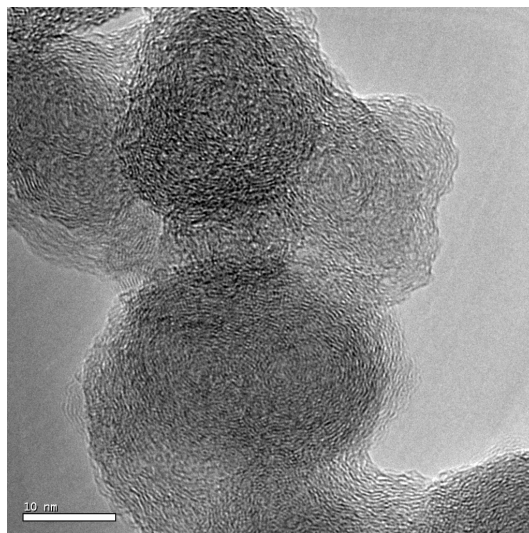
Multinúcleo

Al contrario de las partículas anteriores, este tipo de partículas luego de nuclear y encontrarse como pequeñas esférulas, se aglomeran con otras partículas y luego crecen junto a éstas, creando una partícula más grande. El núcleo más pequeño (de diámetro 1 nm) está en la región central de la partícula primaria. Alrededor de éste, varias capas formadas por estructuras malladas de átomos de carbono están apiladas concéntricamente en un estado turboestrático; estas redes de carbono parecen tener una estructura curva. La formación del núcleo central se detiene luego de la coagulación de varias de las partículas finas. Algunos autores han descrito que las partículas primarias están formadas por agrupación de partículas esféricas muy pequeñas y crecimiento de superficie [14].

Si las partículas crecen por coagulación de moléculas de PAH con orientaciones totalmente aleatorias, los bordes entre una partícula y otra no se podrían distinguir. En este caso, no se observó esto. Por otra parte, partículas finas serían formadas por capas con algún tipo de ordenamiento concéntrico. Respecto a la cáscara externa, se piensa que crece por reacción de la superficie y la condensación de pequeñas especies químicas, debido a que los *crystallites* grafíticos, que forman la cáscara, no han sido observados solos dentro de los gases de escape [14]. En la figura 4.16 se observan partículas del tipo (d) de la figura 4.14.



(a) Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT.



(b) Bus Volvo, common rail, 137158 km, 9400 cc, CRT Metálico.

Figura 4.16: Partículas multinúcleo

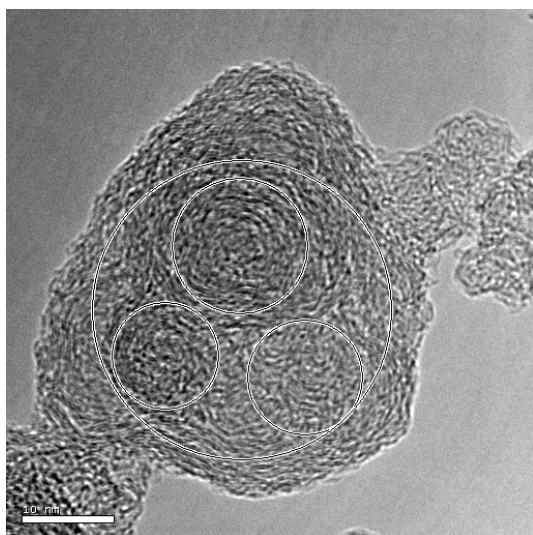


Figura 4.17: Partícula múltinúcleo. Se ha marcado cada partícula interior con el fin de comparar la imagen con el modelo de la figura 4.18. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT.

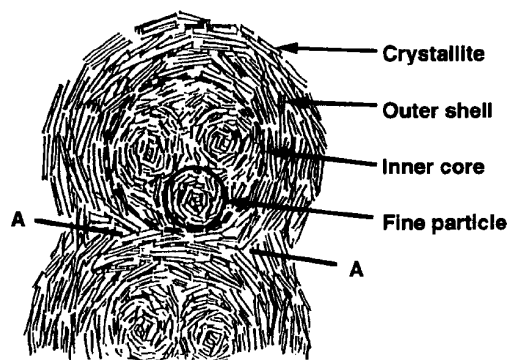


Figura 4.18: Modelo esquemático de la microestructura de una partícula diesel multinúcleo [14].

Como se dijo anteriormente, existen núcleos internos de diámetro aproximado de 10 nm en la región central de una partícula primaria como se observa en el círculo de la figura 4.18. Además, el núcleo interno puede estar compuesto por más partículas de diámetros muy pequeños. Este núcleo está cubierto por capas de carbono de estructura no uniforme. Se observa que hacia la periferia la

imagen no tiene una forma clara. Se observa la comparación entre una partícula multinúcleo y el esquema de la figura 4.18.

El crecimiento de la cáscara externa y la formación de estructuras tipo cadenas podrían ocurrir simultáneamente. Los elementos químicos tanto en el núcleo central como en la cáscara externa pueden ser distintos, ya que el tiempo que transcurre entre la pirólisis y el comienzo de cada proceso de formación difiere. En la formación del núcleo central, moléculas no planas contribuirían a la nucleación y el crecimiento de partículas. En cambio, en la formación de la cáscara externa, moléculas, radicales e iones, que incluyen 2 ó 4 átomos de carbono, podrían contribuir a la reacción en la superficie, promoviendo el crecimiento policíclico de *crystallites* gráficas [14].

No importando si la partícula tiene uno o más núcleos, éstos son de distinta estructura (al igual que las partículas). Se pueden encontrar núcleos amorfos que luego son rodeados por *crystallites* que son de estructura gráfica. Otros, simplemente siguen amorfos hasta la periferia de la partícula, con lo cual se forma una partícula en su mayor parte amorfa como se observa en la figura 4.20. Esta corresponde a una estructura del tipo (c) de la figura 4.14.

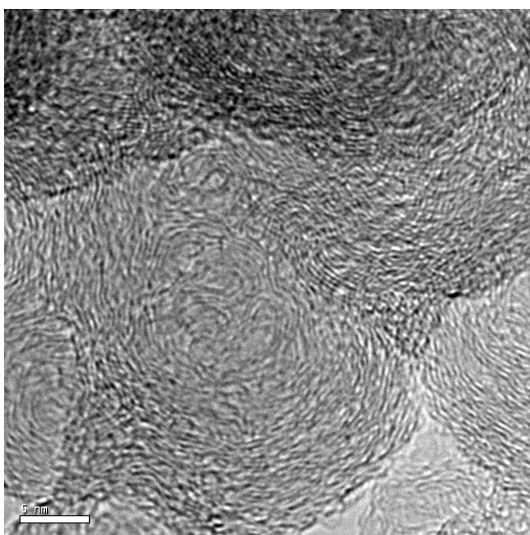


Figura 4.19: Partícula con núcleo amorfo, hacia la periferia se observa una estructura más gráfica. Bus Volvo, common rail, 137158 km, 9400 cc, CRT Metálico.

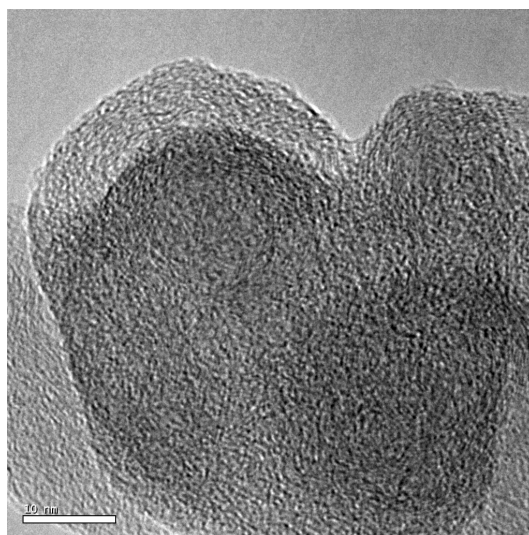


Figura 4.20: Partícula de estructura amorfa, desde el núcleo hasta la periferia. Bus Volvo, inyector bomba, 177239 km, 9400 cc, sin CRT.

Un último punto a destacar es que cuando el hollín se coloca en ácido nítrico, el núcleo interno se disuelve pero no la cáscara externa. Esto indica que la cáscara que se compone de grafito es una estructura rígida, mientras que el núcleo interno es fácil de oxidar debido a la inestabilidad termodinámica de la estructura turboestrática [14].

4.4.4. Morfología

Mediante la simple observación de las imágenes, se pueden observar distintas morfologías y tamaños de aglomerados de partículas (y partículas primarias) en una misma muestra. Fueron encontradas partículas esféricas, nanotubos de carbono (*nanotubes*), nanocintas de carbono (*nanoribbons*) y membranas.

Partículas esféricas

Como se puede observar en la figura 4.2 se encuentran muchas partículas primarias de forma esférica (*spherules*) las cuales se unen formando racimos (*clusters*) o aglomerados. Estos aglomerados pueden tomar diversas formas: se han encontrados arreglos lineales, racimos, cadenas y anillos de partículas (ver figura 4.21). Además de la forma, también varía el número de partículas primarias que forman estos arreglos. Se encuentran cadenas más pequeñas o más largas.

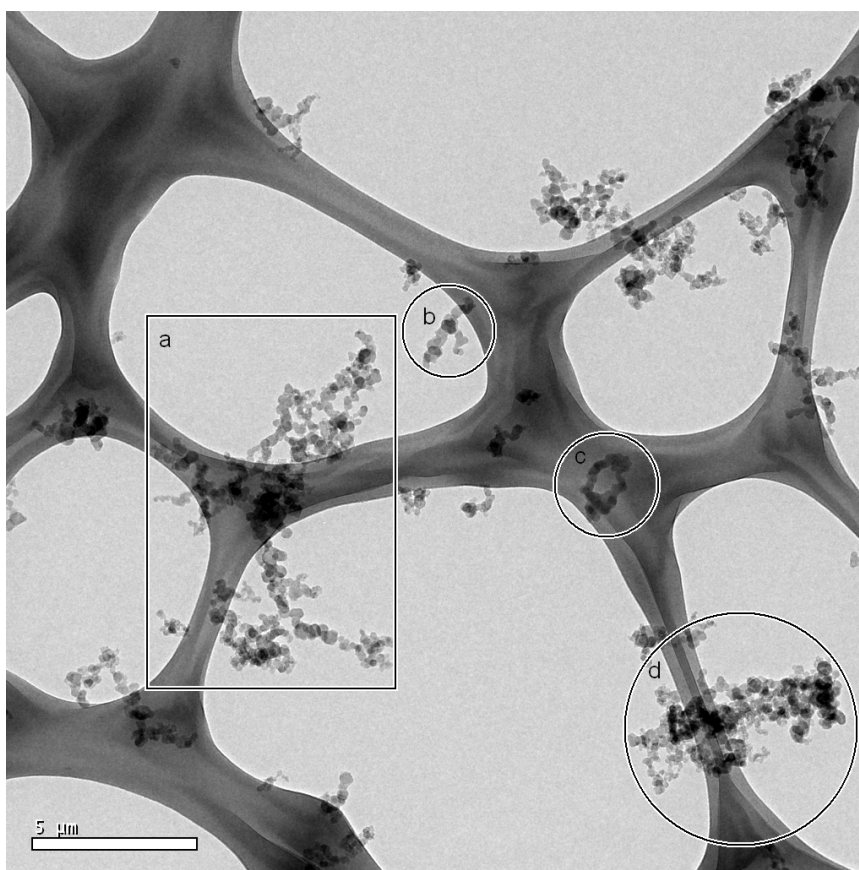


Figura 4.21: Imagen de baja magnificación donde se observan los distintos tipos de partículas esféricas. El cuadro a) presenta un aglomerado de cadenas de gran tamaño (aprox. 5 μm) de nanopartículas esféricas. En b) se observa una cadena lineal y en c) un anillo de nanopartículas. Finalmente d) muestra un aglomerado del tipo racimo. Bus M. Benz, inyector bomba, 290735 km, 4159 cc , sin CRT.

Las partículas esféricas es el tipo más común en las muestras de MP. Esto puede deberse a que las partículas precursoras son formadas principalmente por moléculas de aire, combustible y aceite lubricante del motor. Las partículas precursoras al nuclearse, forman partículas más grandes pero conservando su forma esférica. Se encuentran nanopartículas esféricas (en cuanto a partículas primarias) con variados diámetros que van desde los 15 [nm] a los 55 [nm] aprox. A continuación se muestran distintos aglomerados de nanopartículas esféricas encontradas en distintos buses.

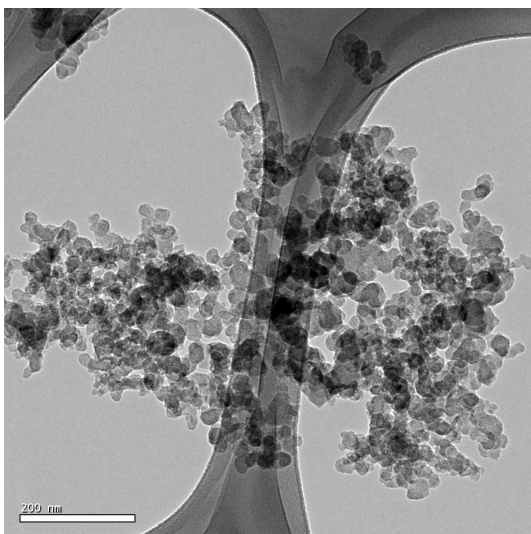


Figura 4.22: Aglomerado de partículas esféricas de tipo racimo. Bus M. Benz, inyector bomba, 290735 km, 4159 cc , sin CRT.

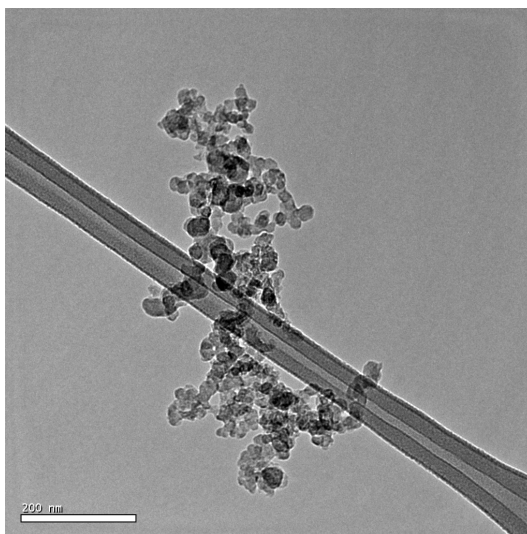


Figura 4.23: Aglomerado de partículas esféricas tipo cadena. Bus Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico.

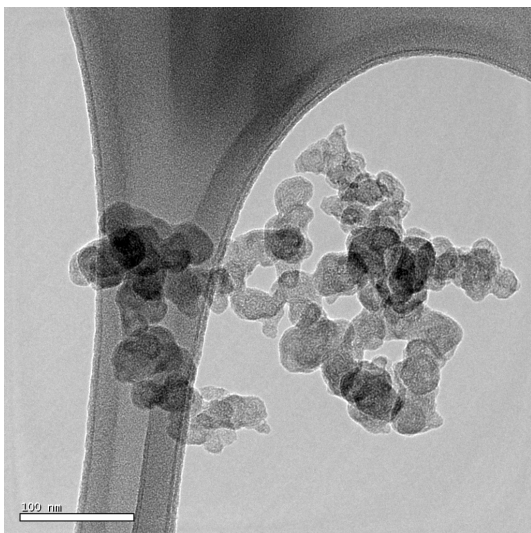


Figura 4.24: Aglomerado de partículas esféricas. Bus Volvo, inyector bomba, 137158 km, 9400 cc, CRT Metálico.

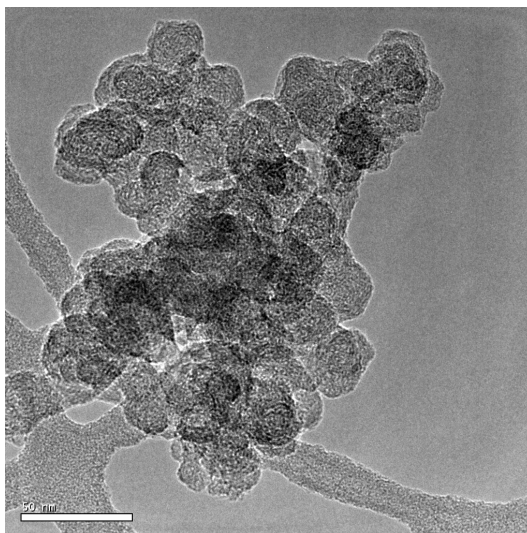


Figura 4.25: Aglomerado de partículas esféricas tipo racimo. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT.

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs) están constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, formando tubos de carbono nanométricos. Se pueden considerar como láminas de grafito enrolladas formadas durante el proceso de combustión de pared simple (SWNT) con diámetros de 1-2 nm o de pared múltiple (MWNT), siendo el diámetro interno de unos 5-10 nm y el externo de hasta 80 nm. La partícula catalítica que lo ha formado suele estar en uno de los extremos. De forma general, se obtienen estas estructuras utilizando Fe como catalizador en una fuente de hidrocarburos. Este hierro podría ser el proveniente del desgaste del cilindro del motor. Se encuentran principalmente en los bordes de partículas carbonáceas, no siendo muy comunes. Se encontraron nanotubos en distintas tecnologías de buses, pero con dificultad.



Figura 4.26: Nanotubo de carbono inserto en una partícula mayor. Bus Volvo, Inyector Bomba, 179109 km, 7000 cc, CRT Original Volvo

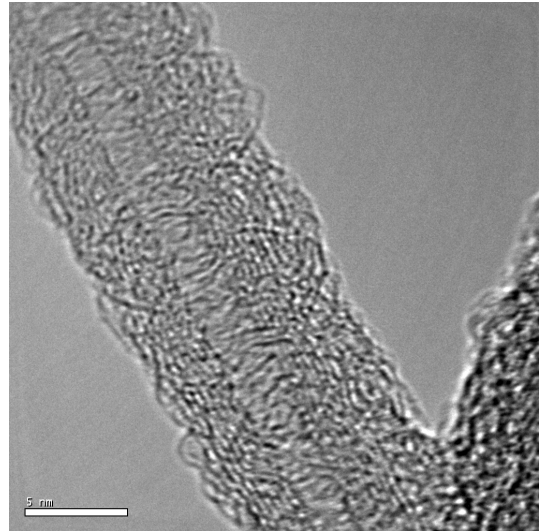


Figura 4.27: Zoom del nanotubo de la figura 4.26.

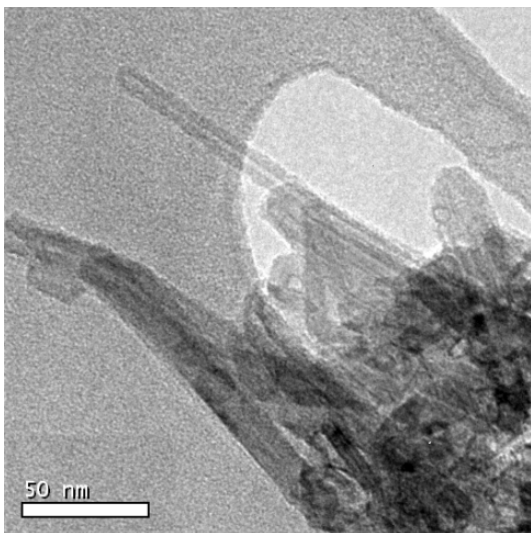


Figura 4.28: Nanotubo de carbono de largo aprox. 100 nm. Bus Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico.

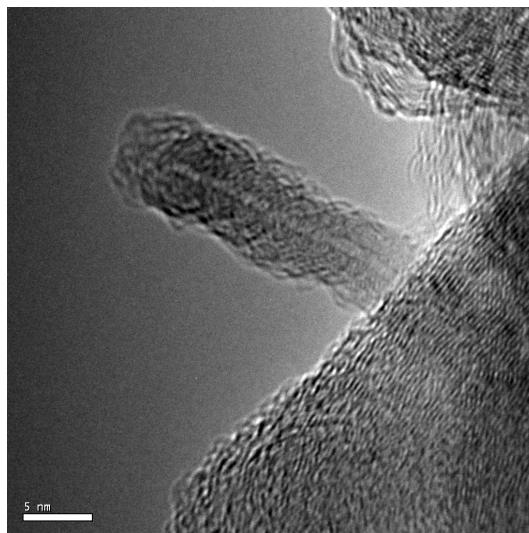


Figura 4.29: Nanotubo de carbono. Bus M. Benz, inyector bomba, 290735 km, 4159 cc , sin CRT.

Nanocintas de carbono

Al igual que los nanotubos, la nanocintas o nanofibras (*nanoribbons*) son formadas por planos de grafito. Pero a diferencia de los anteriores, las redes hexagonales de carbono no son cerradas. Son nanofilamentos generados catalíticamente, de dimensiones semejantes a los nanotubos, pero con una disposición diferente de los planos de grafito, siendo por tanto el hidrógeno necesario para la estabilización de estas estructuras. Se han descubierto un total de cuatro tipos diferentes, entre los cuales se encontraron de dos tipos [29]:

Platelet: Los planos gráfiticos son perpendiculares al eje. Suelen obtenerse a partir de mezclas de CO/H₂, tanto con Fe como Ni de catalizadores, pudiendo dar los mismos reactivos otras estructuras dependiendo de la temperatura. Pueden ser tanto rectos con respecto al eje, como helicoidales, denominándose en ocasiones nanocoils a estos últimos. El metal suele estar en medio de la fibra, para un crecimiento bidireccional.

Ribbon: Es un tipo de estructura de planos gráfiticos paralelos al eje, que puede confundirse fácilmente con los nanotubos cuando es el TEM el elemento de análisis. Por ello, no se conoce con exactitud cuando se obtienen, especialmente si la fuente de carbono es etileno o metano. Este tipo de partículas se encontraron en todos los buses estudiados, y eran muy recurrentes en las diversas imágenes. Se encontraron típicamente en partículas de carbono amorfo, las cuales poseían en sus bordes nanocintas de carbono.

Como se observa en las figuras 4.30 y 4.31 se forman nanocintas en los bordes de la partícula, dejando la parte central con carbono amorfo.

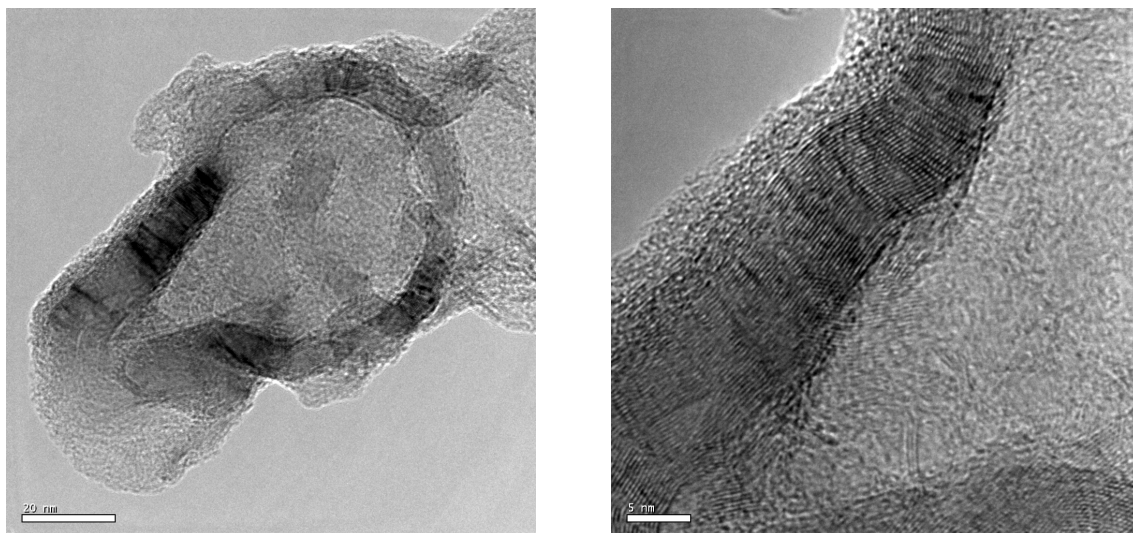


Figura 4.30: Partícula con nanocintas de carbono en sus bordes y su respectivo zoom. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT.

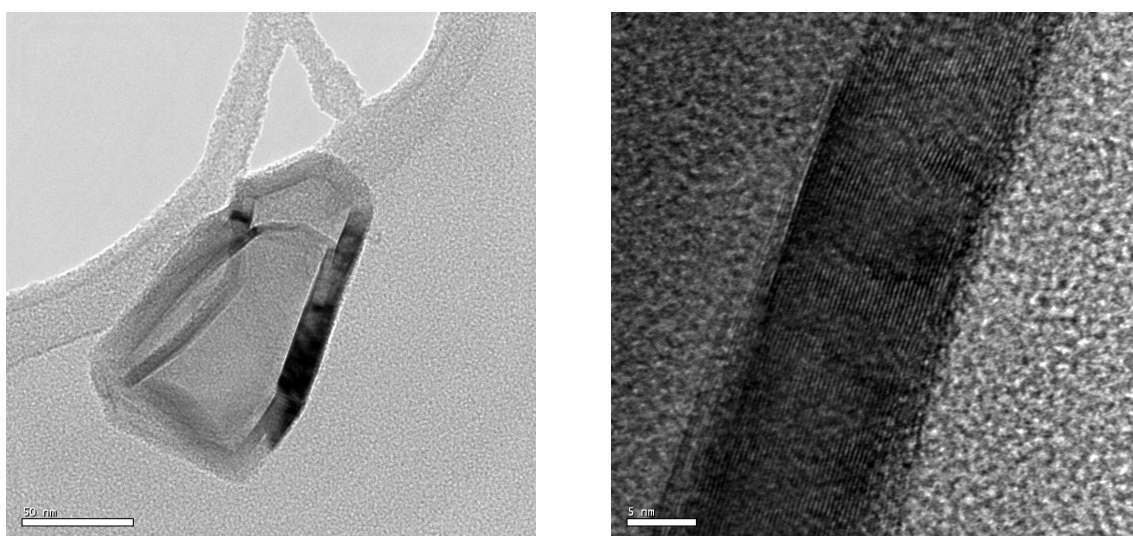


Figura 4.31: Nanocinta de carbono en la periferia de la partícula, a la derecha, un acercamiento de la nanocinta. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT.

Se puede comprobar que estas “cintas” efectivamente corresponden a grafito. Se tiene una imagen de una nanocinta; a través del programa Digital Micrograph se genera un histograma de intensidad (ver figura 4.33). Al medir la distancia entre cada *peak* de intensidad, que representa a cada plano de la nanocinta, se encuentra que es de 0.348 [nm], que corresponde aproximadamente a la distancia interplanar del grafito.

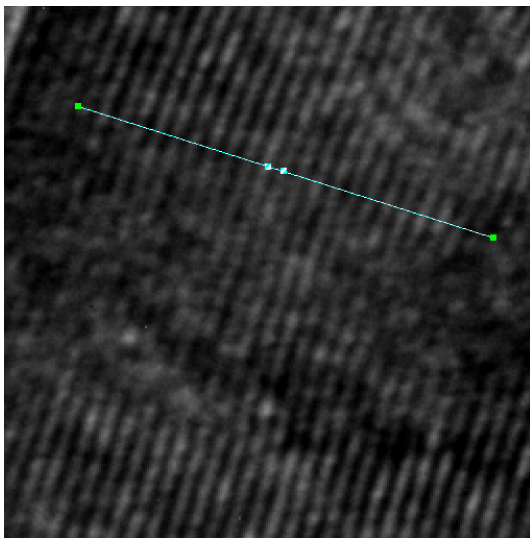


Figura 4.32: Zoom a la nanocinta de la figura 4.31. La línea es utilizada para medir la intensidad en cada punto. Con esto se genera el gráfico de la figura 4.33.

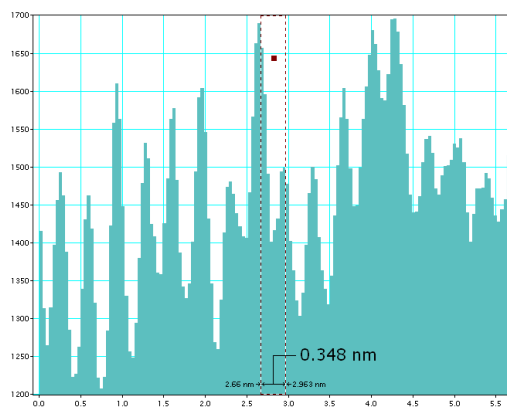


Figura 4.33: Gráfico de intensidad de la nanocinta de la figura 4.32. Bus Volvo, inyector bomba, 124823 km, 9400 cc, CRT Cerámico.

Membranas

Otra morfología encontrada en el particulado estudiado, es el de membrana. Estas membranas están compuestas principalmente de carbono amorfo, teniendo en sus bordes grafito (como fue mencionado anteriormente, en la mayoría de los casos esos bordes son nanocintas). Membranas fueron encontradas frecuentemente en las distintas tecnologías de buses, de distinto tamaño y con distinta composición química. Si bien estudios anteriores han mostrado que las membranas están compuestas por azufre [19], se encontró que un gran número de ellas son de carbono amorfo. En las membranas que se aprecian en las figuras 4.34 y 4.37 se observa que hacia la periferia de la partícula, la partícula tiene un color más oscuro, al realizar un acercamiento se notan nanocintas de carbono.

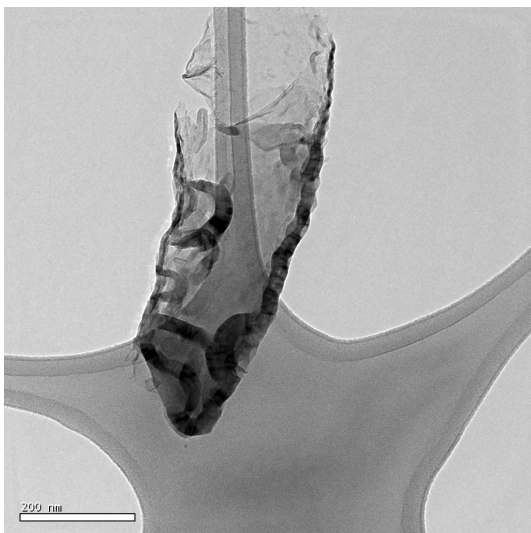


Figura 4.34: Partícula con forma de membrana. Las zonas más oscuras representan una mayor concentración de moléculas, en este caso, de carbono (como nanocintitas). Bus Volvo, common rail, 137158 km, 9400 cc, CRT Metálico.

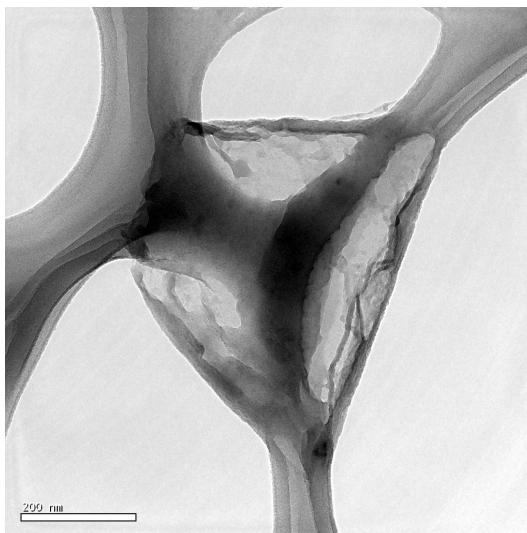


Figura 4.35: Partícula con forma de membrana triangular. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT.

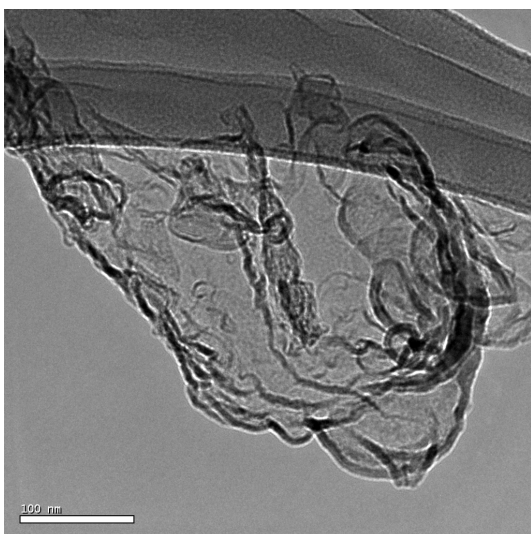


Figura 4.36: Partícula con forma de membrana de carbono amorfo. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT

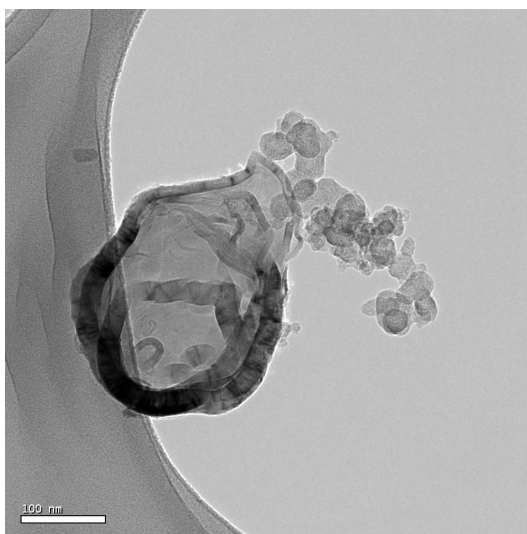


Figura 4.37: Partícula membranosa con aglomerado de nanopartículas esféricas en el borde superior y nanocintitas de carbono en la parte inferior. Bus M. Benz, inyector bomba, 290735 km, 4159 cc, sin CRT

4.5. Caracterización Química

La caracterización química de las partículas también es realizada en el TEM, ya que posee un sistema espectroscopía y microanálisis por rayos x. Este sistema analiza la muestra y entrega información de la cantidad de cada elemento encontrado. Esta información es entregada en un gráfico de cuentas versus energía. Cada segmento de energía representa un elemento.

Los artículos estudiados señalan que en las muestras, se encuentra principalmente C y S proveniente del diesel. Otros estudios indican la existencia de otros elementos, tales como K, Si, Ca, Al, Cl y Zn, que pueden derivarse del aceite lubricante, del uso del motor o de aditivos que se emplean en el combustible [7, 19].

Se estudió la composición de varias partículas de distinto tipo. En la figuras 4.38 y 4.43 se tiene la imagen de TEM y el espectro de la partícula respectivamente. En este caso se tiene una membrana que tiene gran cantidad de azufre y sodio, además del carbono que se encuentra más lejano a los bordes de la partícula. Cabe destacar que el cobre observado en los espectros a continuación, proviene del soporte de muestreo, al igual que un porcentaje de carbono.

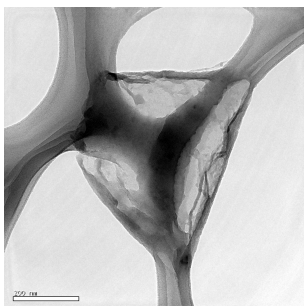


Figura 4.38: Membrana. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT

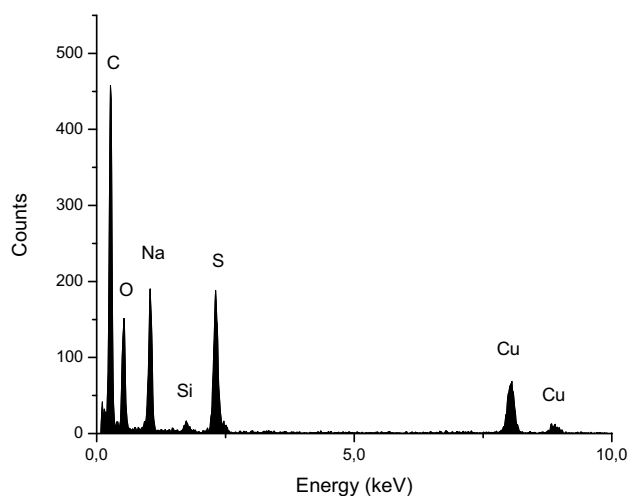


Figura 4.39: Espectro de dispersión de energía de rayos X de la partícula de la figura 4.38.

Se puede apreciar en la figura 4.40 una partícula esférica en una imagen de alta resolución. Este tipo de partículas se encontró en todos los motores estudiados. Se observa que contiene silicio y oxígeno, pero más que estar compuesta por otro elemento, el carbono es el principal, lo cual esta acorde a la composición partículas esféricas (formadas principalmente de hidrocarburos).

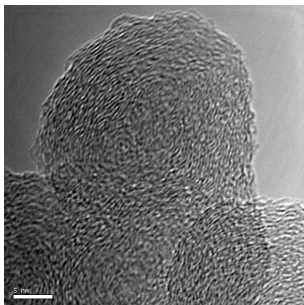


Figura 4.40: Partícula esférica.
Bus Volvo, common rail,
78236 km, 7000 cc, sin CRT.

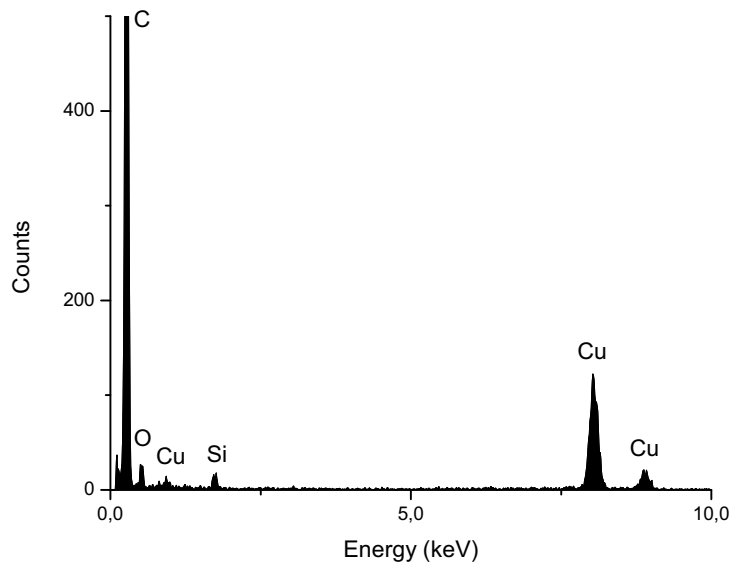


Figura 4.41: Espectro de dispersión de energía de rayos X de la partícula de la figura 4.40.

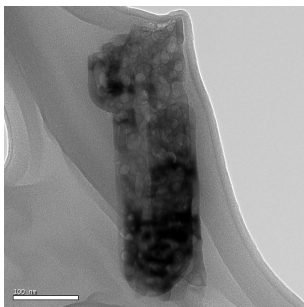


Figura 4.42: Partícula
cristalina. Bus Volvo, inyector
bomba, 179109 km, 7000 cc,
crt original fábrica.

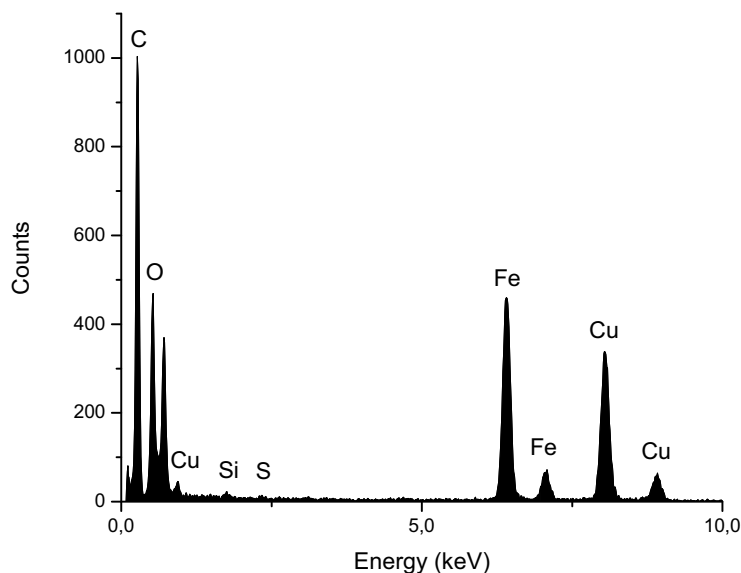


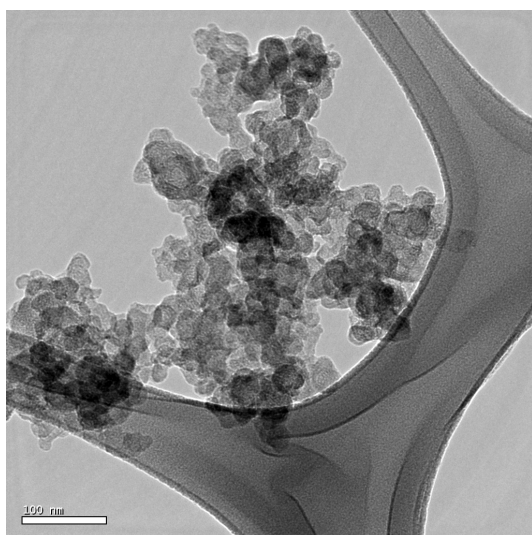
Figura 4.43: Espectro de dispersión de energía de rayos X de la partícula de la figura 4.42.

Finalmente, se observa una partícula cristalina. Debido a los elementos que la componen, se puede decir que proviene del desgaste del motor. Este tipo de partículas se generan en la combustión del motor, y posteriormente, cuando se diluyen con el aire ambiente, se oxidan. La alta cantidad de hierro y oxígeno hace pensar en un óxido de hierro. Además posee una pequeña pero no despreciable cantidad de silicio y azufre.

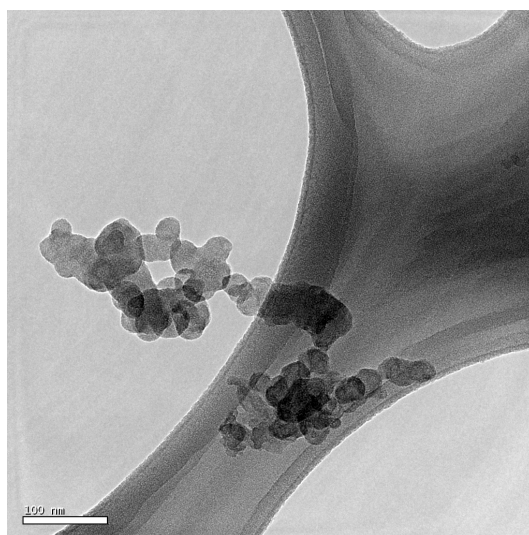
4.6. Comparación de resultados entre tecnologías

En esta sección se comparan diversas morfologías encontradas, al ir variando alguno de los factores en estudio (inyección, post-tratamiento).

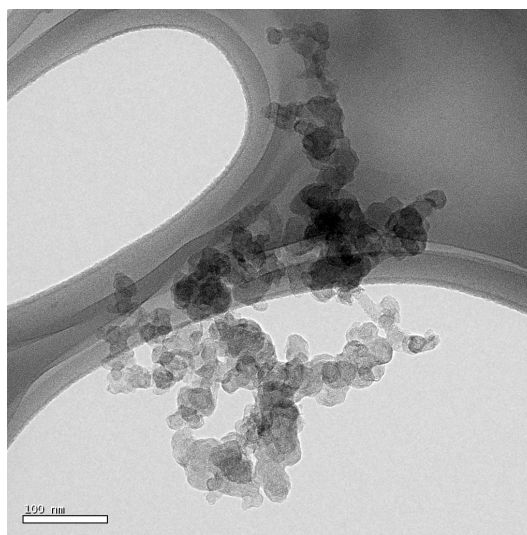
4.6.1. Según tipo de inyección



(a) Bus Volvo, 179.109 km, inyector bomba



(b) Bus Volvo, 78.236 km, common rail

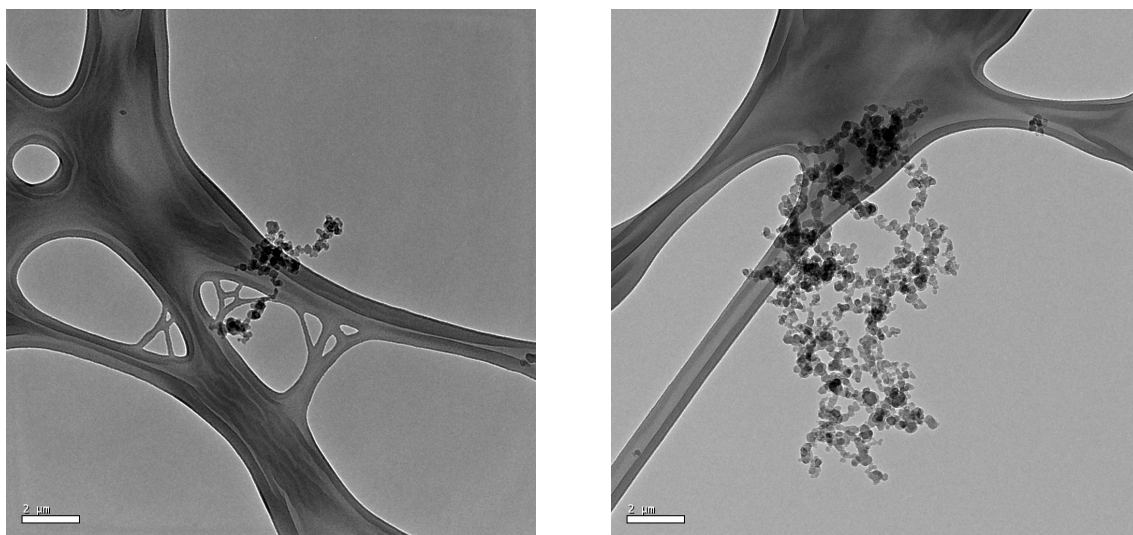


(c) Bus M. Benz, 290.735 km, inyector bomba

Figura 4.44: Partículas esféricas encontradas en buses de distinto tipo de inyección.

Analizando la figura 4.44 que contiene aglomerados de los tres buses con distinta inyección, se observa una leve diferencia en el tamaño y morfología de los aglomerados. La imagen (a) contiene un aglomerado con mayor cantidad de partículas que el resto. En la imagen (b) se aprecia menor cantidad de partículas y son de menor tamaño. Esto es acorde a la tecnología common rail, debido a que al inyectar diesel a una gran presión, las gotas de combustible son más pequeñas. Las diferencias cuantitativas de tamaño entre cada tipo de tecnología se explican con mayor detalle en el próximo capítulo.

Nuevamente se encuentran diferencias de tamaño en aglomerados más grandes como se aprecia en la figura 4.45. Para el caso del bus (a) se observa que tiene un tamaño mucho menor (aprox. $PM_{2,5}$) que el bus (b) (aprox. PM_{10}). Se



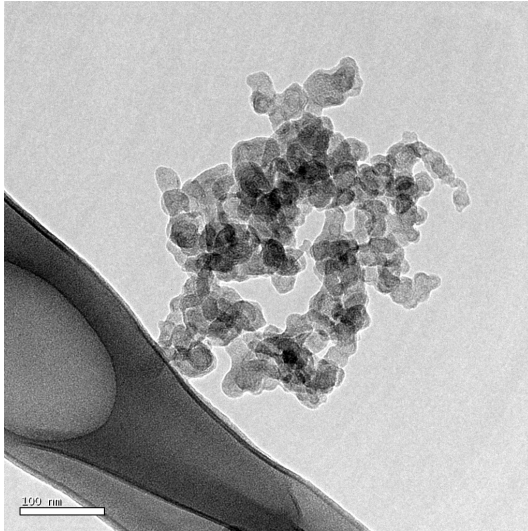
(a) Bus Volvo, 78.236 km, common rail

(b) Bus M. Benz, 290.735 km, inyector bomba

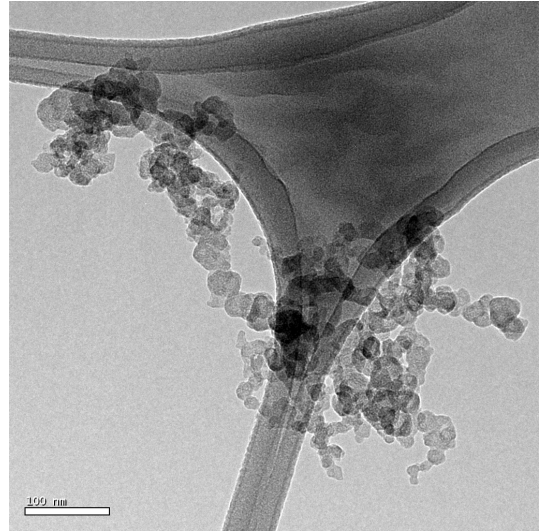
Figura 4.45: Comparación de partículas a una escala de $2 \mu\text{m}$.

4.6.2. Según sistema de post tratamiento

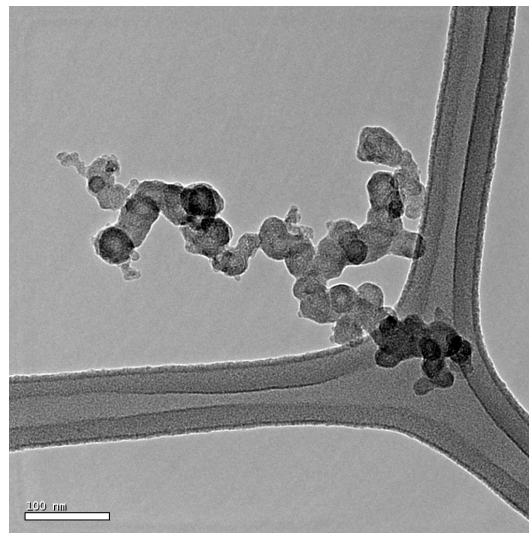
Para el caso de las partículas esféricas encontradas en buses Volvo con el mismo sistema de inyección y motorización, se encontraron algunas diferencias en tamaño de partículas primarias de los aglomerados, así también como del tamaño del mismo. Se aprecian estas diferencias entre cadenas lineales y aglomerados tipo racimo en la figura 4.46. También el análisis de tamaño de partículas primarias es analizado en el próximo capítulo.



(a) Sin filtro, 177.239 km



(b) CRT Metálico, 137.158 km



(c) CRT Cerámico, 124.823 km

Figura 4.46: Partículas esféricas encontradas en buses Volvo B9, 9400 cc con distintos filtros de partículas.

Capítulo 5

Resultados: Análisis y Procesamiento de Imágenes

En esta sección se explicará el proceso realizado a las imágenes adquiridas por el TEM, con el fin de obtener información de ellas y poder hacer una comparación entre los distintos tipos de tecnologías propuestos anteriormente. Cabe destacar que este capítulo tiene carácter de exploratorio, con el fin de encontrar una correcta metodología para el análisis de partículas.

El estudio fue dividido en dos partes:

- Distribución de tamaño: corresponde al análisis de imágenes de baja magnificación (imágenes donde se observa el aglomerado completo de partículas) con el fin de obtener una distribución estadística de tamaño de las partículas primarias que forman el aglomerado.
- Cristalinidad: corresponde al análisis de imágenes de alta resolución (HR-TEM) con el objetivo de mostrar cuán cristalina es la partícula (la imagen de alta resolución muestra sólo una partícula).

Se emplearon los programas computacionales ImageJ, Digital Micrograph e Image Pro Plus.

5.1. Distribución de tamaño

Para lograr obtener un gráfico que represente el diámetro de cada partícula primaria, se deben seguir los pasos descritos a continuación:

Se debe tener una imagen de baja magnificación, en la cual se observe el aglomerado en su totalidad, con el fin de poder identificar cada partícula primaria del aglomerado y poder realizar la medición de su diámetro equivalente.

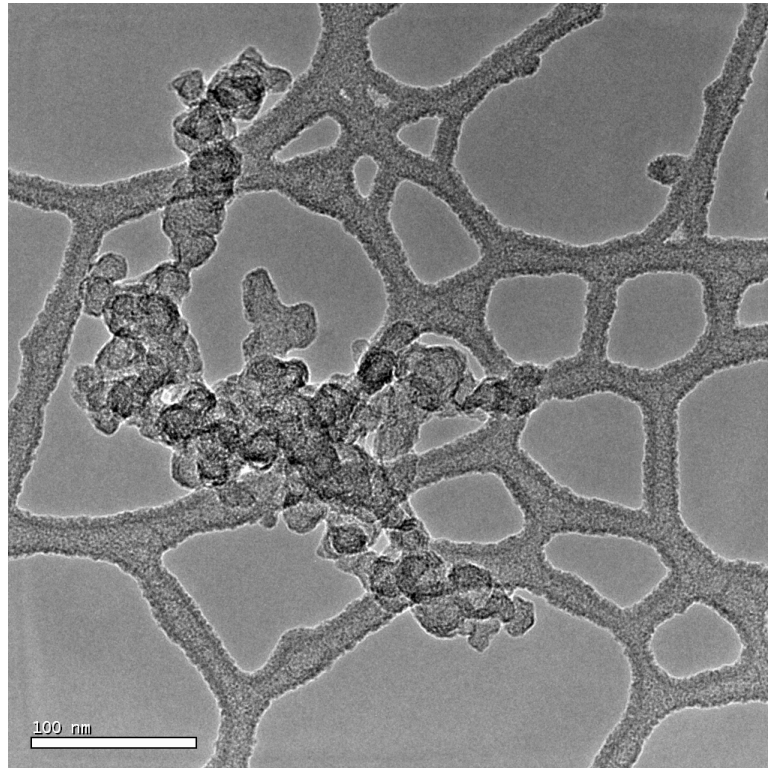


Figura 5.1: Imagen de baja magnificación del aglomerado empleada para el análisis. Bus Volvo, common rail, 78236 km, 7000 cc, sin CRT.

Con el programa ImageJ, se reconoce cada partícula y se marca su contorno (figura 5.2). Debido a que ninguna partícula es perfectamente circular, no se puede obtener el diámetro simplemente midiendo el centro de la partícula.

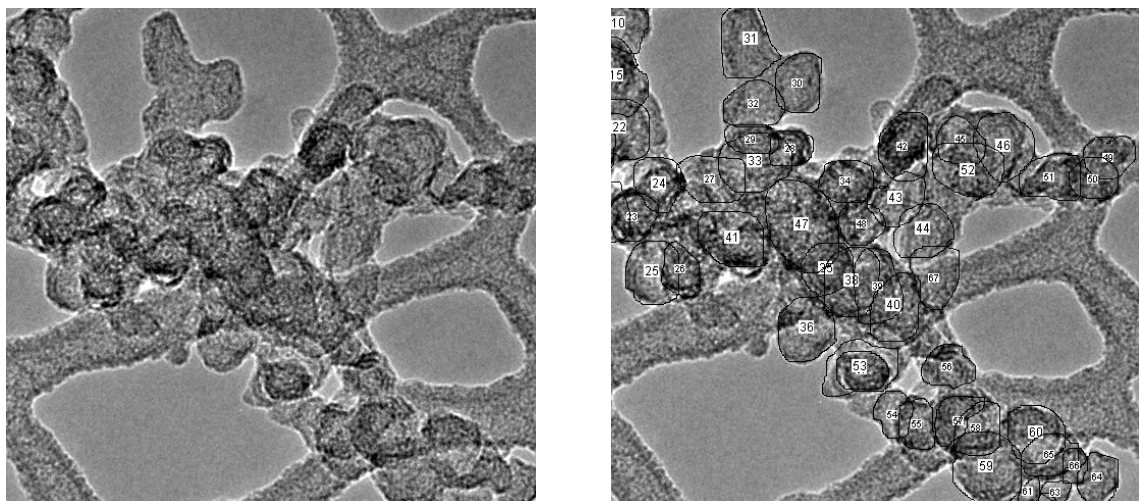


Figura 5.2: A la izquierda, imagen del aglomerado antes de ser analizado. A la derecha, la misma imagen luego del análisis.

El programa permite obtener una serie de detalles de ella (ángulo, perímetro, área, distancia de elipse entre otras), pero para obtener un diámetro equivalente, el cual pueda ser comparable con otros aglomerados, se necesita el área y el perímetro.

| | Label | Area | X | Y | XM | YM | Perim. | Major | Minor | Angle | Circ. | Median | Kurt | %Area |
|----|---------------------------|---------|---------|--------|----------|---------|--------|--------|--------|---------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | ZW5069-6-AN.dm3:0064-0328 | 460.817 | 76.655 | 14.959 | 88.911 | 21.482 | 79.446 | 26.370 | 22.250 | 13.882 | 0.917 | 1322 | 26.069 | 96.779 |
| 2 | ZW5069-6-AN.dm3:0110-0359 | 133.688 | 84.280 | 26.049 | 82.325 | 24.295 | 44.380 | 14.176 | 12.008 | 51.525 | 0.853 | 1295 | 5.497 | 90.378 |
| 3 | ZW5069-6-AN.dm3:0148-0409 | 471.042 | 95.956 | 34.534 | -143.273 | -78.679 | 86.046 | 26.902 | 22.294 | 178.248 | 0.799 | 1329 | 20.088 | 96.009 |
| 4 | ZW5069-6-AN.dm3:0137-0233 | 619.022 | 54.583 | 32.531 | 57.380 | 40.955 | 95.793 | 31.526 | 25.001 | 31.296 | 0.848 | 1321 | 28.131 | 96.981 |
| 5 | ZW5069-6-AN.dm3:0141-0320 | 99.002 | 75.299 | 33.243 | 74.528 | 30.741 | 36.454 | 12.406 | 10.161 | 6.916 | 0.936 | 1265 | 5.282 | 90.172 |
| 6 | ZW5069-6-AN.dm3:0179-0294 | 323.281 | 69.944 | 42.224 | 65.654 | 35.154 | 67.916 | 22.527 | 18.272 | 80.851 | 0.881 | 1279 | 11.765 | 94.015 |
| 7 | ZW5069-6-AN.dm3:0235-0198 | 441.798 | 47.004 | 54.250 | 33.170 | 40.547 | 84.336 | 29.403 | 19.131 | 161.240 | 0.781 | 1273 | 17.801 | 95.608 |
| 8 | ZW5069-6-AN.dm3:0294-0143 | 403.098 | 33.452 | 68.912 | 23.516 | 46.728 | 75.762 | 25.097 | 20.450 | 3.236 | 0.883 | 1304 | 17.261 | 95.500 |
| 9 | ZW5069-6-AN.dm3:0248-0298 | 214.385 | 70.082 | 58.307 | 67.030 | 52.010 | 58.077 | 18.037 | 15.133 | 87.661 | 0.799 | 1302 | 12.236 | 94.179 |
| 10 | ZW5069-6-AN.dm3:0325-0299 | 421.459 | 69.892 | 76.430 | 62.344 | 71.274 | 77.204 | 26.491 | 20.257 | 79.987 | 0.889 | 1300 | 13.306 | 94.522 |
| 11 | ZW5069-6-AN.dm3:0137-0770 | 242.860 | 180.752 | 32.214 | 173.142 | 27.146 | 58.591 | 17.962 | 17.215 | 129.507 | 0.889 | 1256 | 12.866 | 94.387 |
| 12 | ZW5069-6-AN.dm3:0095-0744 | 245.113 | 173.756 | 21.446 | 171.389 | 20.770 | 60.000 | 19.342 | 16.136 | 32.546 | 0.856 | 1298 | 8.155 | 92.353 |
| 13 | ZW5069-6-AN.dm3:0068-0766 | 294.312 | 179.823 | 15.837 | 170.187 | 8.060 | 68.440 | 24.366 | 15.379 | 162.683 | 0.790 | 1316 | 14.802 | 94.938 |
| 14 | ZW5069-6-AN.dm3:0127-0685 | 282.163 | 160.588 | 29.917 | 156.348 | 18.091 | 64.161 | 23.345 | 15.389 | 154.960 | 0.861 | 1287 | 16.428 | 95.324 |
| 15 | ZW5069-6-AN.dm3:0138-0568 | 428.275 | 132.901 | 32.317 | 94.522 | 21.234 | 78.744 | 27.896 | 19.547 | 55.963 | 0.868 | 1287 | 19.923 | 95.983 |
| 16 | ZW5069-6-AN.dm3:0209-0681 | 209.108 | 160.077 | 49.372 | 159.272 | 46.466 | 56.104 | 20.986 | 12.687 | 160.844 | 0.835 | 1222 | 9.698 | 93.165 |
| 17 | ZW5069-6-AN.dm3:0195-0752 | 280.184 | 176.502 | 45.204 | 168.618 | 39.014 | 65.327 | 22.382 | 15.939 | 160.384 | 0.825 | 1298 | 12.161 | 94.153 |

Figura 5.3: Datos entregados por el programa ImageJ.

Al tener estos parámetros, se obtiene el diámetro equivalente mediante una ecuación que permite la normalización:

$$D_p = \frac{4 \cdot Area}{Perimetro} \tag{5.1}$$

Finalmente, con el diámetro equivalente de cada partícula, se construye un histograma por cada aglomerado estudiado, obteniéndose un promedio y una desviación estándar para cada uno.

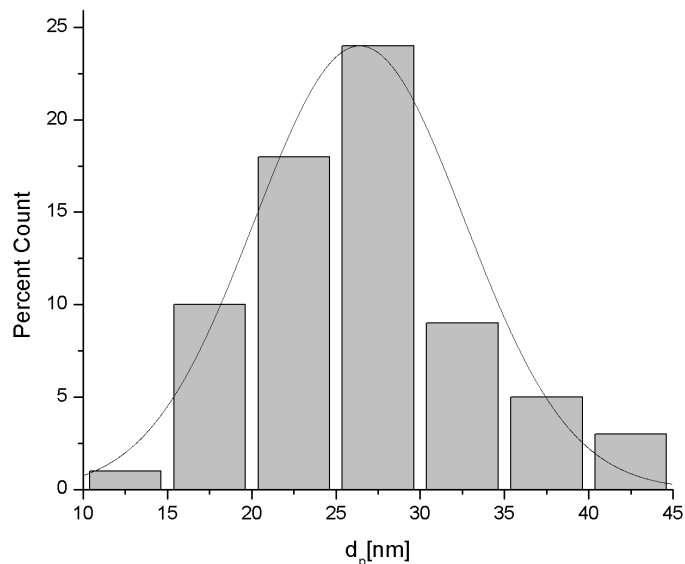
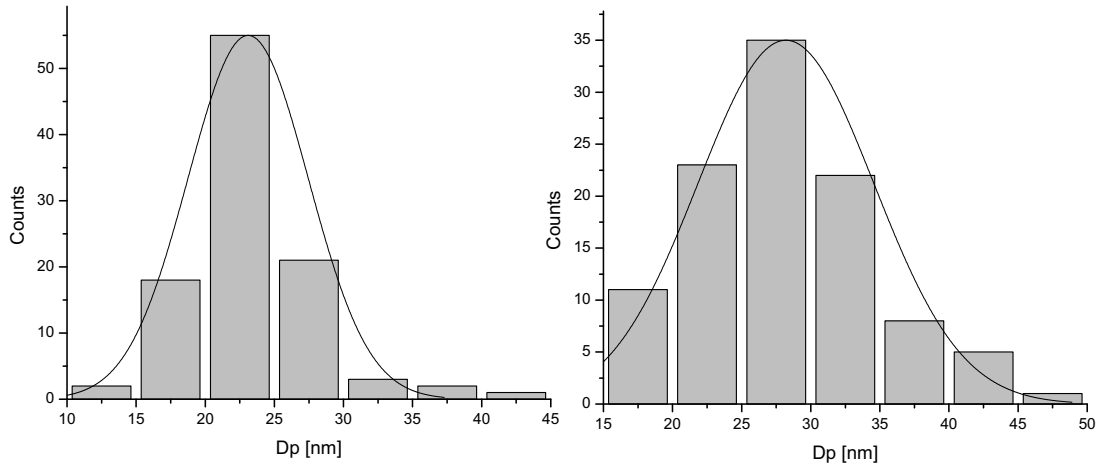


Figura 5.4: Distribución de tamaño de partículas primarias del aglomerado de la figura 5.1.

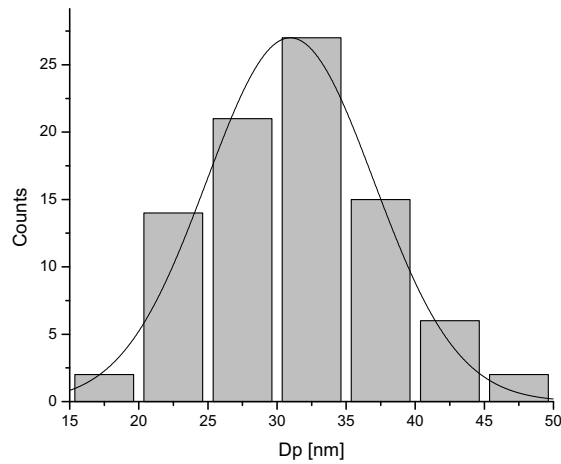
5.1.1. Distribución de tamaño para distintos sistemas de post tratamiento

Para obtener las distribuciones se tomaron en cuenta las partículas de varios aglomerados por cada factor. Analizando las partículas se obtuvo que se distribuyen con una distribución tipo normal, la cual fue ajustada en cada uno de los gráficos, mostrando el comportamiento y la media de cada gráfico.

Para el caso del tipo de filtro de partículas, se compararon buses idénticos, que sólo se diferenciaban en el kilometraje de manera poco notoria, poseían el mismo tipo de inyección (inyector bomba) y motor (9.400 cc). El bus sin CRT obtuvo el mayor diámetro promedio de partículas con 31 nm. Se esperaba que el tamaño de partículas de los buses equipados con sistema de post tratamiento fueran menores, lo cual fue encontrado, pero no en forma muy significativa para el bus con filtro metálico. Para éste bus se obtuvo un diámetro promedio de 28 nm., contra los 23 nm. del bus equipado con CRT cerámico. Esto es acorde a la realidad debido a que los sistemas de post tratamiento están orientados a disminuir la masa de MP. El problema, es que disminuyen la cantidad de partículas más grandes (ya que tienen mayor masa) pero las partículas más pequeñas no se ven muy afectadas (que influyen en el número total de partículas).



(a) Distribución de tamaño para bus con crt cerámico. (b) Distribución de tamaño para bus con crt metálico.



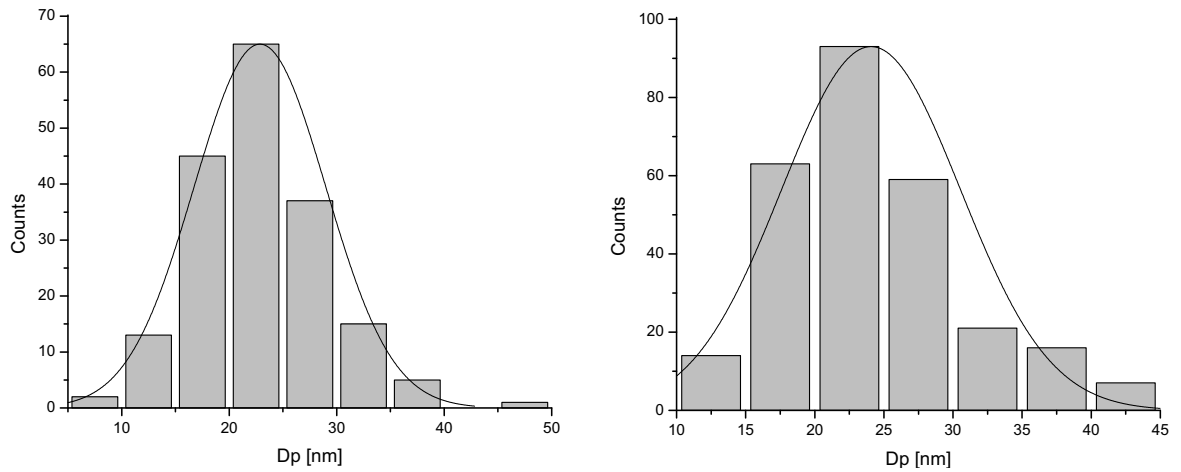
(c) Distribución de tamaño para bus sin crt.

Figura 5.5: Distribución de tamaño de partículas primarias para distintos filtros CRT.

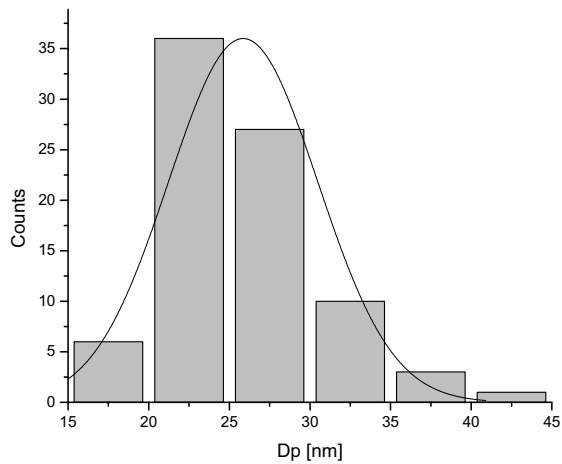
5.1.2. Distribución de tamaño para distintas tecnologías de inyección

Se comparan las tecnologías de inyección de cada bus. A diferencia de la comparación anterior, debido a la disponibilidad de buses, se obtuvieron muestras tanto para buses Volvo como para un bus Mercedes Benz. Se tienen dos buses Volvo con sistema inyector bomba y common rail, con 179.109 y 78.236 km. respectivamente que poseen la misma cilindrada (7.000 cc). El tercer bus estudiado es un bus Mercedes Benz con sistema de inyector bomba, de 4.159 cc con 290.735 km. Se obtuvo un mayor tamaño de partículas para los buses equipados con sistema inyector bomba (24-26 nm.) y para el bus con sistema common rail se encontró un tamaño promedio de 22.86 nm. Como fue explicado anteriormente, el sistema common rail inyecta diesel a una gran presión

(cercana a 2000 psi) por lo que las gotas de combustible que son inyectadas en el cilindro, son de menor tamaño que las inyectadas por el inyector bomba. Esto puede ser una causa de la leve variación de tamaño entre ambas tecnologías. También se puede apreciar que a pesar de variar el tipo de motor y el kilometraje de los buses, el diámetro promedio en ambos casos es muy cercano, con lo que se podría concluir que el tamaño del motor no afecta de mayor manera al tamaño de las nanopartículas (partículas primarias).



(a) Distribución de tamaño para bus Volvo con inyección com-
mon rail. (b) Distribución de tamaño para bus M. Benz con inyector bomba



(c) Distribución de tamaño para bus Volvo con inyector bomba.

Figura 5.6: Distribución de tamaño de partículas primarias para distintas tecnologías de inyección.

Finalmente se muestra en la tabla un resumen con los resultados obtenidos para cada bus y sus respectivos valores estadísticos.

Tabla 5.1: Resumen de resultados obtenidos para cada bus en estudio. Todos lo valores en nm. salvo el número total.

| Tipo | Bus | N total | Promedio | D. Estándar | Mínimo | Mediana | Máximo |
|------------------|------------------------|---------|----------|-------------|--------|---------|--------|
| Post tratamiento | CRT cerámico | 102 | 23,10 | 4,36 | 12,41 | 22,41 | 41,04 |
| | CRT metálico | 105 | 28,20 | 6,36 | 15,70 | 28,19 | 45,11 |
| | Sin CRT | 87 | 30,96 | 6,05 | 18,41 | 30,57 | 48,42 |
| Inyección | Inyector bomba Volvo | 83 | 25,85 | 4,63 | 18,73 | 24,93 | 41,88 |
| | Common rail | 183 | 22,86 | 6,14 | 7,86 | 22,27 | 45,09 |
| | Inyector bomba M. Benz | 274 | 24,07 | 6,48 | 9,82 | 23,65 | 43,35 |

5.2. Cristalinidad

Se analizaron imágenes de alta resolución, en las cuales, a diferencia de las imágenes de baja magnificación, se observa una partícula primaria. Este es un análisis exploratorio en el cual se buscará observar las líneas dentro de la partículas que representen a la dispersión del plano 002 de carbono. La idea es lograr observar qué tan cristalina es la partícula en estudio a través de diversos filtros de programas computacionales que ayudan a lograr este objetivo. Los pasos a seguir son los siguientes:

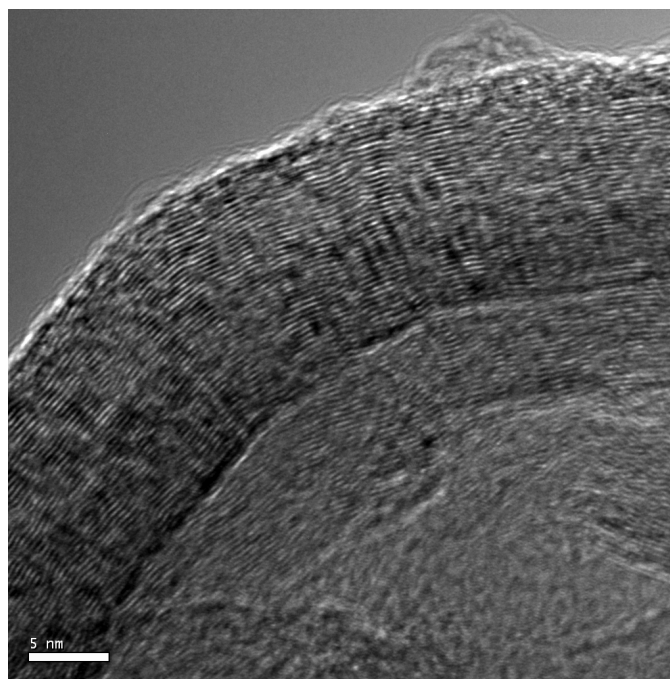


Figura 5.7: Imagen de alta resolución donde se observan planos gráficos en una partícula primaria de MP.

Se tiene la imagen de alta resolución donde se observan regiones gráficas (figura 5.7). Se intentarán encontrar planos de grafito en las partículas. Para poder encontrarlos, se necesita la dis-

tancia interplanar de estos. La distancia entre dos planos de grafito es de $0.335[\text{nm}]$ [23]. La imagen es trabajada mediante el programa Digital Micrograph. El primer paso es llevar la imagen a su espacio recíproco, es decir, se le aplica una transformada de Fourier FFT (Fast Fourier Transformation). Entonces, la frecuencia que buscamos es la inversa de la distancia en el espacio normal, es decir:

$$f = \frac{1}{d} = \frac{1}{0,335[\text{nm}]} = 2,985[\text{nm}^{-1}] \quad (5.2)$$

Una vez en el espacio recíproco, es aplicada una máscara en las frecuencias cercanas a la del grafito. Es decir, se establece una región cercana a $2.985 [\text{nm}^{-1}]$. En este caso la máscara fue aplicada entre las frecuencias 2.2 y $3.3 [\text{nm}^{-1}]$ recomendada por la bibliografía [30].

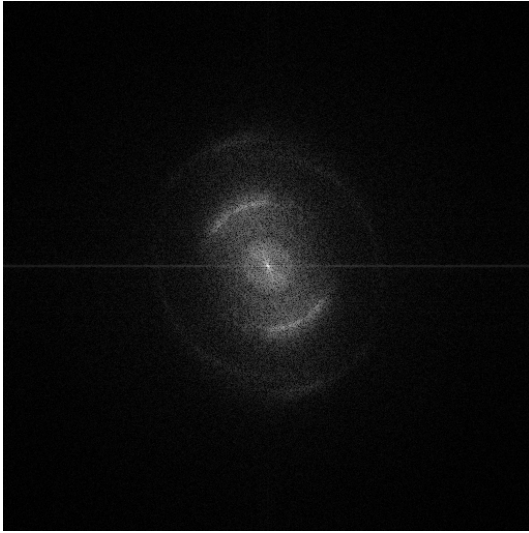


Figura 5.8: Transformada de Fourier de la imagen 5.7.

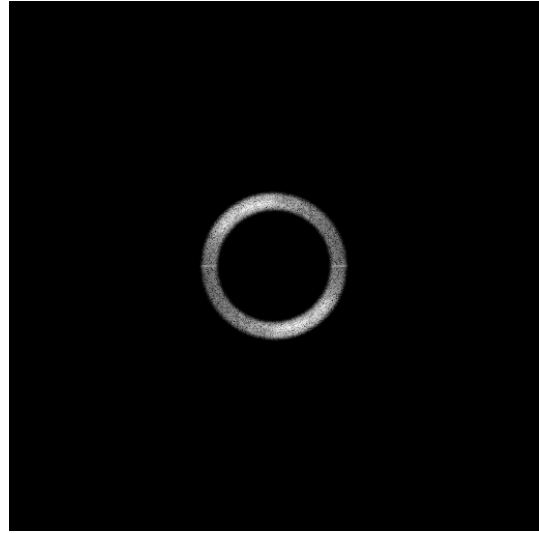


Figura 5.9: Imagen de FFT luego de aplicar la máscara en las frecuencias cercanas al grafito.

Al tener la imagen ya filtrada, se vuelve al espacio normal aplicando la anti transformada de Fourier (IFFT). Ahora, la imagen contará sólo con la información de la región filtrada, es decir, resaltará aquellas regiones con las frecuencias dadas en la máscara anteriormente aplicada.

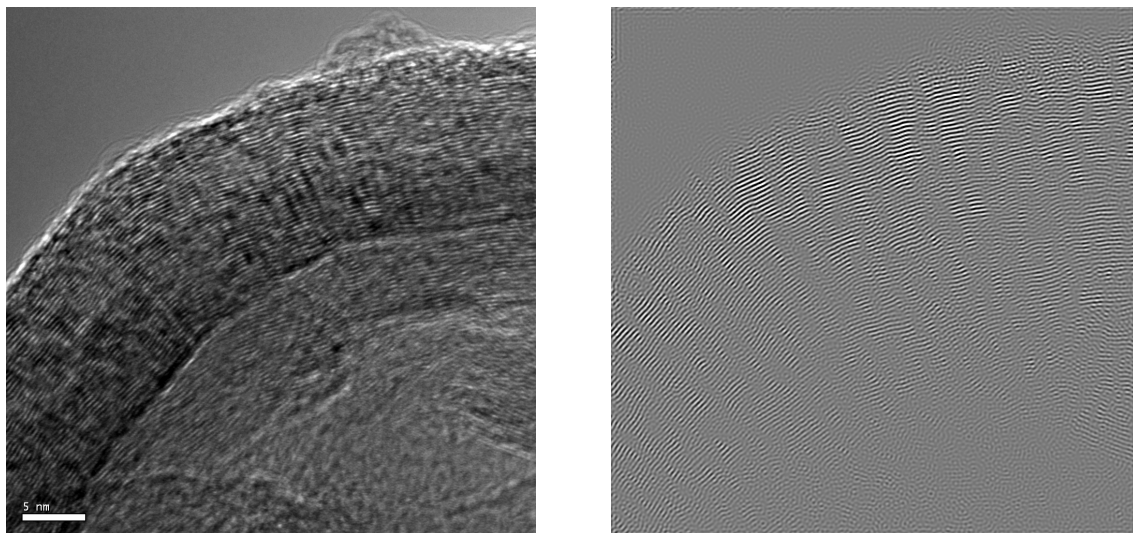


Figura 5.10: Comparación entre la imagen original y la imagen luego de haber sido filtrada.

Una vez obtenida la imagen filtrada, es llevada al programa ImageJ. Es aquí donde se deben identificar las regiones más gráficas a través del umbral de intensidades (*threshold*). No se puede señalar exactamente entre qué valores filtrar la imagen, esto queda a criterio del investigador, pero la idea es tomar en cuenta las regiones de la partícula, y no las del fondo (*background*) de la imagen. Luego, esta imagen se binariza, es decir, se deja cada pixel como valor 0 ó 1 para poder aplicar un filtro de imagen binaria. El último filtro aplicado es la esquelitización, que consiste en tomar cada línea de la imagen binaria y dejar sólo su esqueleto, es decir, una línea central que identifique cada línea mayor.

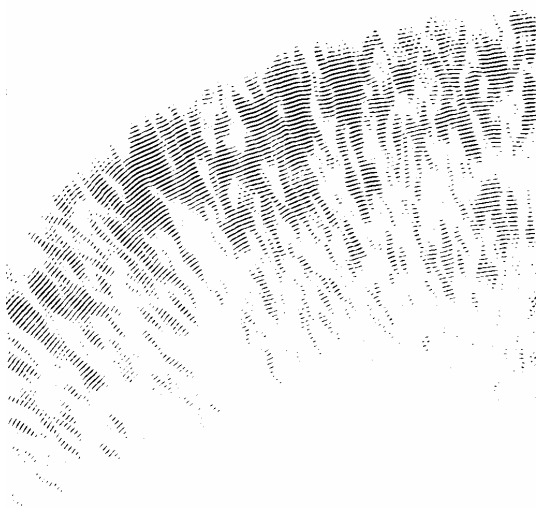


Figura 5.11: Imagen filtrada luego de ser binarizada

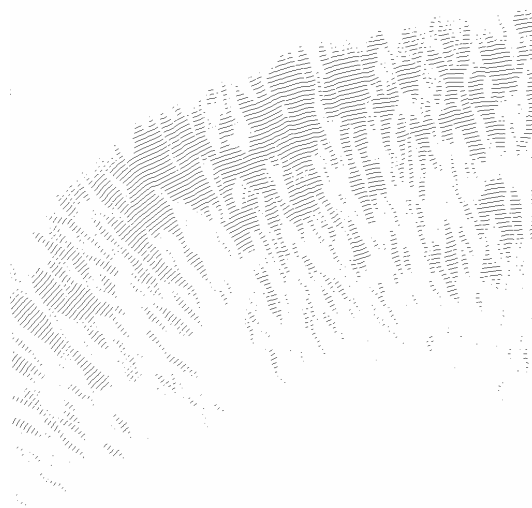


Figura 5.12: Luego de ser binarizada, la imagen es esquelitizada.

Si bien se puede seguir trabajando con las imágenes, esta parte del estudio tiene un fin más bien exploratorio, por lo que se expondrán los resultados de imágenes de distintos buses hasta este punto de análisis, y se hará una comparación cualitativa de ellas.

5.2.1. Imágenes analizadas

A continuación se muestra un paralelo entre la imagen original de la partícula tomada mediante el TEM, y la imagen luego de haber pasado por el procesamiento explicado anteriormente.

En la figura 5.13 se aprecia una región gráfica en medio de una membrana amorfa de carbono. Como se observa en la parte analizada, la región amorfa casi no se observa, es decir, aparece en blanco debido a la no existencia de grafito.

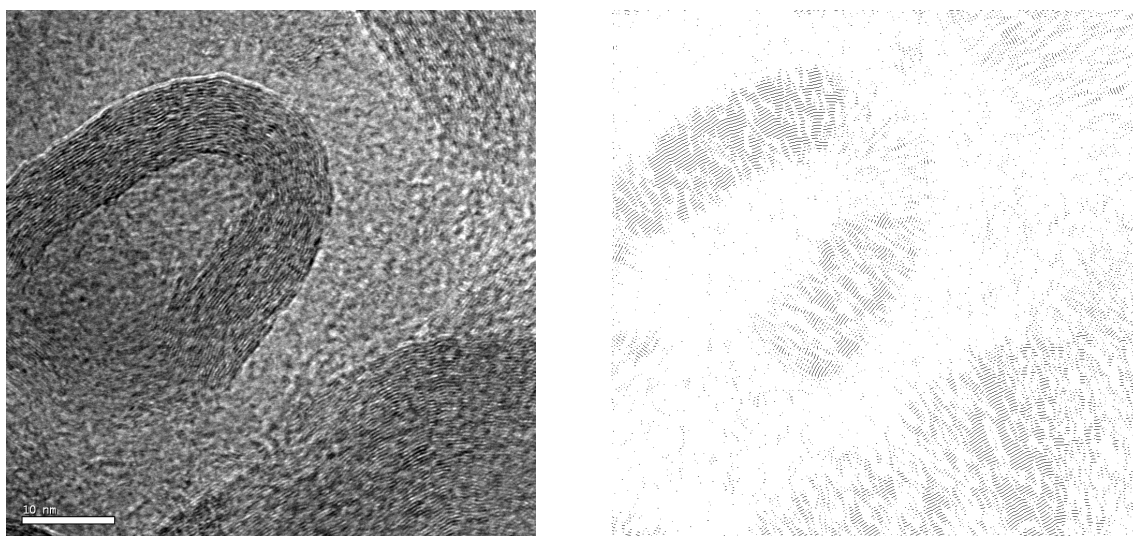


Figura 5.13: Imagen de alta resolución de partícula semi gráfica dentro de una membrana de carbono amorfo. Comparación entre la imagen original y la imagen luego de haber sido filtrada.

La nanocinta de carbono de la figura 5.14 se presenta claramente en la imagen analizada; cada línea representa un plano de carbono gráfico alineado de la nanocinta, mientras que las regiones exteriores, nuevamente son amorfas, y casi no se aprecian en la imagen analizada. En la siguiente imagen también se observa la nanocinta, pero esta vez las regiones externas no son tan amorfas, por lo que poseen cierto grado de grafitización.

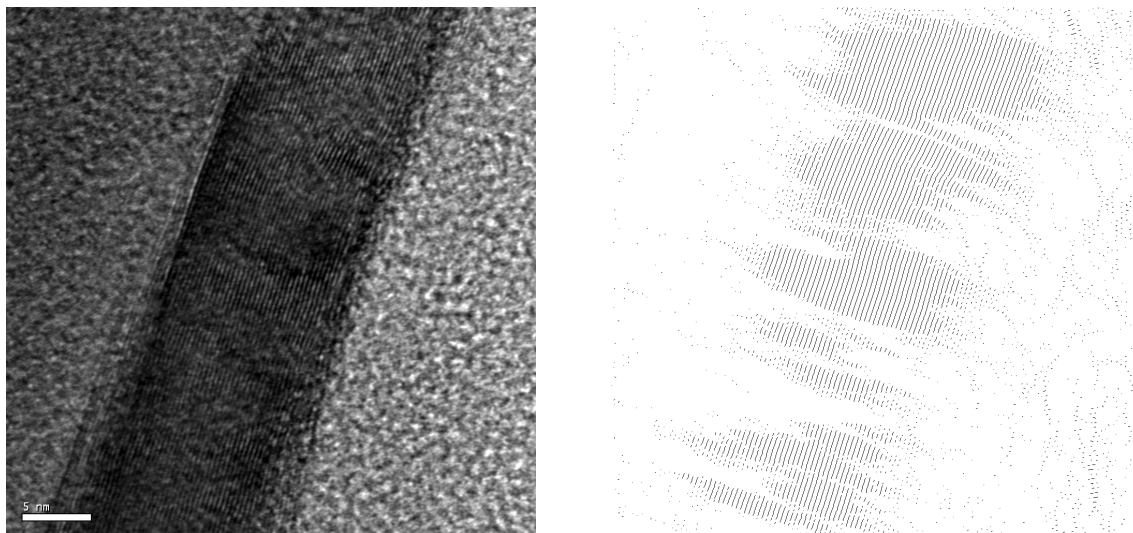


Figura 5.14: Nanocinta de carbono inmersa en membrana amorfa. Comparación entre la imagen original y la imagen luego de haber sido filtrada.

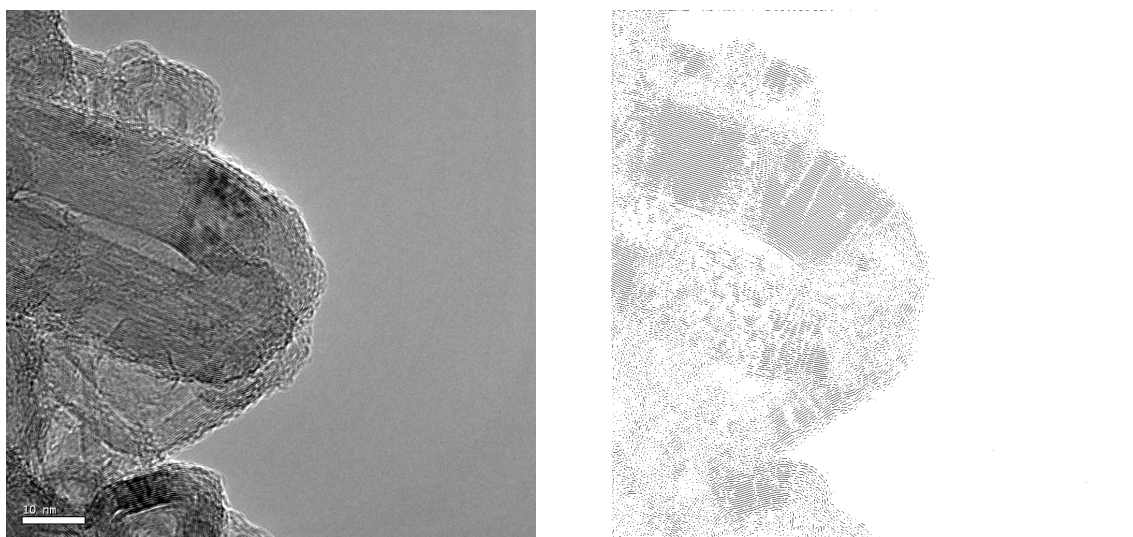


Figura 5.15: Nanocinta de carbono. Comparación entre la imagen original y la imagen luego de haber sido filtrada.

Se observa la imagen de una partícula casi totalmente amorfa en la figura 5.16. Debido a esto, la imagen filtrada solo muestra pequeñas líneas en toda la partícula.

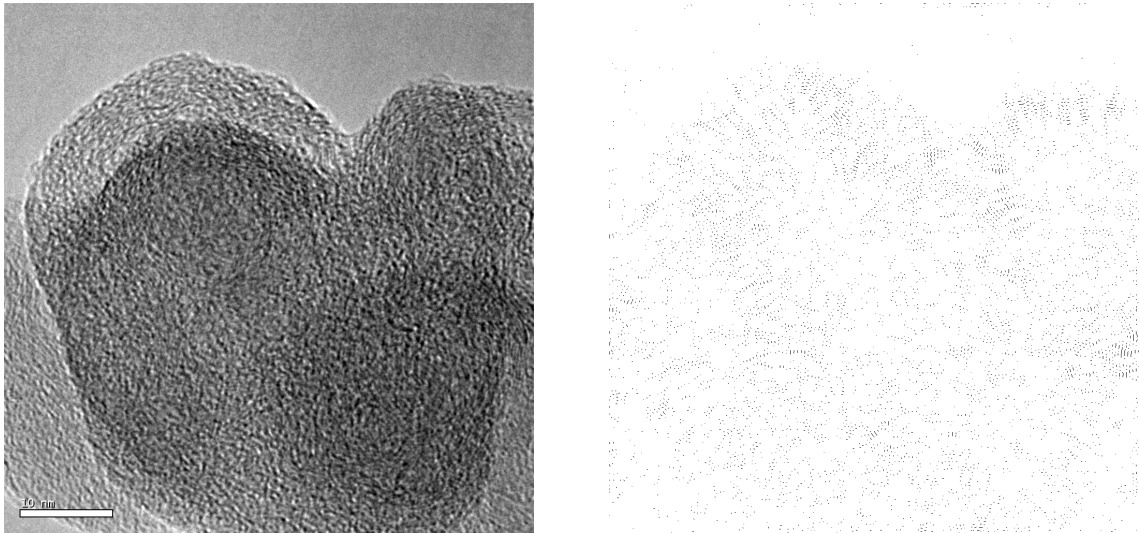


Figura 5.16: Partícula amorfa. Comparación entre la imagen original y la imagen luego de haber sido filtrada.

Si bien este análisis fue sólo exploratorio, se encontraron partículas más cristalinas que otras, consecuentemente con lo observado en las imágenes obtenidas por campo brillante en el TEM. Aplicando otros algoritmos se pueden lograr mejores imágenes filtradas, los cuales quedan propuestos para un futuro estudio.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

En este estudio se recolectaron muestras de material particulado de distintos buses del sistema Transantiago, en los cuales se variaron dos parámetros principales: la tecnología de inyección y el sistema de post tratamiento. Esto se logró mediante la colocación de un soporte de muestreo en primer filtro usado para el método gravimétrico de MP, los cuales luego fueron llevadas al TEM. El análisis en el TEM mostró que las partículas estaban formadas principalmente por carbono, ya sea amorfo o grafitico las cuales se aglomeraban formando estructuras más grandes. Se realizaron comparaciones tanto morfológicas como microestructurales, llegando a resultados acorde a la bibliografía estudiada. Esto es importante ya que a nivel local, no existe información específica y detallada de la caracterización de MP. Combinando TEM y procesamiento de imágenes, se logró obtener la distribución de partículas para cada aglomerado encontrado para su posterior comparación. Lo mismo ocurrió con la cristalinidad, recordando que era un estudio orientado más bien a la factibilidad del método. Las siguientes conclusiones fueron obtenidas basadas en los resultados de este trabajo de tesis:

6.1. Conclusiones Generales

El análisis comparativo entre los buses que poseían filtro de partículas y el bus sin filtro, permitió encontrar diferencias muy significativas en la masa y el diámetro de las partículas de MP. En el caso de la masa, el bus sin filtro de partículas obtuvo un factor de emisión de 1.1 [g/km], a diferencia del bus con filtro cerámico que logró un 94 % de reducción de masa de MP (0.06 [g/km]) mientras que el filtro metálico logró un 93 % (0.07 [g/km]). Un comportamiento similar ocurrió con los diámetros promedio calculados para cada bus: el bus sin filtro obtuvo un diámetro promedio de 31[nm], versus 28 y 23[nm] para los buses con filtro metálico y cerámico, que equivalen a un 9 y 25 % de reducción respectivamente. Por el contrario, no se observaron diferencias en la estructura ni la composición química al ir variando los factores antes mencionados.

Comparando los tipos de inyección de los buses estudiados, y considerando las diferencias de motor y potencia, no existe un gran contraste en la cantidad de MP. El bus equipado con sistema de inyección common rail, de 260[CV], obtuvo 0.18 [g/km] a diferencia del bus Mercedes, de 150[CV] que obtuvo 0.13[g/km]. Con respecto al diámetro, se observó una leve disminución para el caso del bus equipado con sistema common rail (23[nm] equivalente a un 12 % menor) versus el bus con inyector bomba (26[nm]).

Se logró tomar de forma efectiva una muestra de material particulado, sin necesidad de modificar el método de medición de un estudio paralelo. Es muy importante que el proceso de muestreo y el posterior análisis en el TEM estén completamente ligados para que los datos entregados por la muestra sean coherentes a los del TEM. Se identificaron partículas para cada muestra y se observó su composición, tanto a nivel microestructural como químico. Se observó también que la mayoría de partículas tienen 2 partes: un núcleo central y una cáscara externa. Dependiendo del proceso de formación, se encontraron distintas microestructuras que fueron descritas durante el trabajo.

Con las herramientas disponibles a nivel Universidad, se obtuvo información muy importante de partículas generadas por buses del sistema Transantiago. Esto quiere decir que ya se dispone de los recursos necesarios para comenzar a estudiar de manera más periódica el tema de las emisiones vehiculares y contaminación atmosférica, especialmente en la ciudad de Santiago que es una de las más contaminadas del mundo.

6.2. Conclusiones Específicas

- Se encontraron diversas morfologías como partículas esféricas, nanotubos de carbono, nanocintas de carbono y membranas y diferentes microestructuras en las partículas estudiadas. Si bien en cada muestra se encontró una gran cantidad de partículas de distinta morfología, se puede decir que algunas de éstas fueron más recurrentes en unas muestras que en otras. Por ejemplo, para el bus con CRT cerámico no se observó gran cantidad de partículas esféricas, pero si se encontró un gran número de aglomerados amorfos. También en cuanto a la microestructura, se encontraron estructuras tanto cristalinas como amorfas en todas las muestras. Siguiendo con lo anterior, los distintos tipos de partículas encontrados se deben a que la combustión en el cilindro del motor dista bastante de ser homogénea por lo que tener varios tipos de partículas en una misma muestra, es atribuible a esa causa
- Caracterizando químicamente las partículas, se encontró C en todas las muestras (obviando al perteneciente a la grilla), y en menor cantidad S, Si, Na, Fe. Mientras el C y S son generados principalmente del combustible (hidrocarburo con 50 ppm de azufre), el Si y Na pueden provenir del aceite lubricante que queda en las paredes del cilindro, que luego de la combus-

tión es arrastrado hacia el escape. Metales más pesados como Fe son atribuidos directamente al desgaste del motor.

- Se encontraron diferencias en la distribución de tamaño para los distintos filtros CRT. El bus estudiado que no poseía filtro presentó el mayor diámetro promedio, lo cual es consecuente debido a que los filtros se preocupan mayoritariamente en reducir la masa de particulado, dejando de lado las nanopartículas. Sin embargo, también se encontró gran diferencia entre la media de ambos buses con CRT. El bus con CRT cerámico obtuvo el menor diámetro promedio de todas las muestras. Queda para el análisis la influencia del catalizador del filtro en la formación de partículas secundarias.
- Se encontraron también diferencias en el diámetro promedio cuando se varió el tipo de inyección. El bus con inyección common rail obtuvo el menor promedio, lo cual se puede deber a la alta presión a la que es inyectada el diesel en el cilindro en ese sistema.
- Se realizó el procesamiento de imágenes de alta resolución con el fin de obtener qué tan cristalina es la partícula. Si bien este era sólo un análisis exploratorio, se logró identificar regiones gráficas y amorfas en todas las partículas analizadas.

6.3. Recomendaciones

- La caracterización realizada incluyó la variación de dos factores relacionados directamente con el tipo de bus, debido a que se aprovechó un estudio en curso para la obtención de las muestras. Sin embargo, existieron otros factores relacionados con las condiciones de operación que fueron variando en cada instante debido a que el bus era sometido a un ciclo de conducción. Es por esto que se propone realizar el estudio variando sólo una condición (carga, velocidad, combustible) dejando el resto de los parámetros fijos, para obtener una mejor percepción de la influencia de cada factor en la formación de particulado.
- Si bien se realizó un análisis y procesamiento de imágenes, queda propuesto para un posterior estudio, la incorporación de un experto en el tema de procesamiento de imágenes, para poder realizar un trabajo más exhaustivo y llegar a análisis cuantitativos de cristalinidad en partículas.
- En cuanto a la caracterización química, los espectros obtenidos pueden ser mejorados configurando un mayor tiempo de exposición para la toma del espectro, por ejemplo, esperando que el carbono llegue a cierta cuenta.
- Se utilizaron grillas de carbono y de monóxido de silicio. En un comienzo se suponía que la grilla de monóxido de silicio serviría para obtener una composición más nítida (que no fuera

afectada por el carbono). Pero debido a su gran inestabilidad a alta resolución (la muestra vibraba) y a que también poseía una pequeña cantidad de carbono, este soporte no es recomendable para estudios posteriores.

- Se observó en algunas grillas la existencia de menor cantidad de partículas (en número). Se puede hacer un paralelo entre los resultados obtenidos en concentración de tamaño de partículas obtenidos a través del CPC y las partículas obtenidas por TEM.

Capítulo 7

Bibliografía

- [1] ANDREWS, G.E. and Ahamed F.M., *The Composition of Spark Ignition Engine Steady State Particulate Emission*. SAE 1999 01 1143, SAE International, Warrendale, PA, 1999.
- [2] BRAUER, M. “et al”. *Air pollution from traffic and the development of respiratory infections and asthmatic and allergic symptoms in children*. Am J Respir Crit Care Med, 166:1092-1100, 2002.
- [3] BUSECK, P., COWLEY, J., EYRING, L. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy: And Associated Techniques* Oxford University, 1992. 672p.
- [4] CAPALDO, K., PANDIS, S. *Lifetimes of Ultrafine Diesel Aerosol.*, Final Report E 43, Department of Chemical Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, December 1 (2001)
- [5] CASUCCIO G.S. “et al”. *Measurement of fine particulate matter using electron microscopy techniques*. Fuel Processing Technology, 85:763-779, 2004.
- [6] CHANDLER, M.F., TENG, Y., KOYLU, U.O. *Diesel engine particulate emissions: A comparison of mobility and microscopy size measurements*. Proceedings of the Combustion Institute, 31:2971-2979, 2007.
- [7] EASTWOOD, Peter. *Particulate Emissions from Vehicles*. John Wiley and Sons, 2008. 512p.
- [8] FLEGER, Stanley L., HECKMAN, John W., KLOMPARENS, Karen L. *Scanning and fluorescence Electron Microscopy: An Introduction* (1995)
- [9] FULTZ, B., HOWE, J.M. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* (2005)

- [10] GRASKOW, B.R. “et al”. *Exhaust Particulate Emission from a Direct Injection Spark Ignition Engine*. SAE Paper N° 1999 01 11 45, SAE International, Warrendale, PA, (1999).
- [11] GRASKOW, B.R. “et al”. *Exhaust Particulate Emission from Two Port Fuel Injected Spark Ignition Engines*. SAE Paper N° 1999 01 1144, SAE International, Warrendale, PA, 1999.
- [12] GRASKOW, B.R. “et al”. *Characterization of Exhaust Particulate Emission from a Spark Ignition Engine*. SAE Paper N° 980528, SAE International, Warrendale, PA, 1998.
- [13] HEYWOOD, J. B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw Hill, 1988. 930p.
- [14] ISHIGURO, T., TAKATORI, Y., AKIHAMA, K. *Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell*. Toyota Central Research and Development Laboratories.
- [15] KHAIR, Magdi K., MAJEWSKI, W.A. *Diesel emissions and their control* SAE International, 2006. 561p.
- [16] KITTELSON, David B. *Engines and nanoparticles: a review* (1998)
- [17] KITTELSON, David B. *Ultrafine particle emission and control strategies* En: South Coast Air Quality Management District Conference on Ultrafine Particles: The Science, Technology, and Policy Issues: 30 Abril-2 de Mayo de 2006. Los Ángeles, Wilshire Grand Hotel.
- [18] KITTELSON, D.B., WATTS, W.F., JOHNSON, J.P. *On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols-Part I: Summary of diesel engine results*. Journal of Aerosol Science, 37:913-930, 2006.
- [19] KOCBACH, A., JOHANSEN, B.V., SCHWARZE, P.E., NAMORK, E. *Analytical electron microscopy of combustion particles: a comparison of vehicle exhaust and residential wood smoke*. Science of the total environment, 346:231-243, 2005.
- [20] LADEN F., NEAS L., DOCKERY D., SCHWARTZ J. *Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities* (2000)
- [21] LAPUERTA, M., MARTOS, F., HERREROS, J. *Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates*. Journal of Aerosol Science, 38:455-466, 2007.
- [22] LEE, Kyeong O. “et al”. *Morphological investigation of the microstructure, dimensions, and fractal geometry of diesel particulates*. Proceedings of the Combustion Institute, 29:647-653, 2002.

- [23] MITCHELL, Brian S. *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers* (pág. 134) (2003)
- [24] MURR, L. E., SOTO, K.F. *A TEM study of soot, carbon nanotubes, and related fullerene nanopolyhedra in common fuel-gas combustion sources. Materials Characterization*, 55:50-65, 2005
- [25] MURR, L.E., BANG, J.J. *Electron microscope comparisons of the fine and ultra-fine carbonaceous and non-carbonaceous, airborne particulates. Atmospheric Environment*, 37:4795-4806, 2003.
- [26] NEER, A., KOYLU, U.O. *Effect of operating conditions on the size, morphology, and concentration of submicrometer particulates emitted from a diesel engine. Combustion and Flame*, 146:142-154, 2006.
- [27] POPE C., BURNETT R., THUN M., CALLE E., KREWSKI D., ITO K., THURSTON G. *Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution* (2002)
- [28] RICHTER, H., HOWARD J.B. *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot: a review of chemical reaction pathways. Progress in Energy and Combustion Science*, 26(4-6):565-608, 2000.
- [29] SCHWARZ, James A., CONTESCU Cristian I. , PUTYERA Karol. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology: Volume 1. A-C* CRC Press, 2004. 4014 p.
- [30] SHIM H., HURT R., YANG N. *A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons. Carbon*, 38:29-45, 2000.
- [31] VANDER WAL, Randy L. "et al". *HRTEM study of diesel soot collected from diesel particulate filters. Carbon*, 45:70-77, 2007.
- [32] TIAN, K., THOMSON, K.A., LIU, F., SNELLING, D.R., SMALLWOOD, G.J., WANG, D. *Determination of the morphology of soot aggregates using the relative optical density method for the analysis of. Combustion and Flame*, 144:782-791, 2006.
- [33] WALTERS, R. B. "et al". *A Generator for the Production of Sulfuric Acid Coated Diesel Soot Aerosols. Atmospheric Environment*, 22(1):17-23, 1988.
- [34] WENTZEL, M. "et al". *Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. Journal of Aerosol Science*, 34:1347-1370, 2003.

- [35] WILLIAMS, Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*(1996)
- [36] ZHU, J. “et al”. *Effects of engine operating conditions on morphology, microstructure, and fractal geometry of light-duty diesel engine particulates*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30:2781-2789, 2005.
- [37] 7a. conferencia ETH en combustión generadora de nanopartículas. *El material particulado- qué es eso?* Agosto 2003, Zurich.
- [38] Departamento de Ingeniería Mecánica. *Desarrollo de pruebas de campo para la evaluación comparada de tecnologías de buses para Santiago*. Informe Final. Para: Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo PNUD. Santiago, Chile, Julio, 2007.
- [39] Diesel Exhaust Particle Size [En línea]
<www.dieselnet.com>[consulta: 20 Noviembre 2008]
- [40] SOTO Barrales, Felipe Alejandro. *Análisis y cuantificación de material particulado diesel: Caracterización físico-química de partículas ultrafinas y Modelación de emisiones producidas por vehículos fuera de ruta*. Tesis (Magíster en ciencias, mención mecánica) Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2003. 112 h.

Anexos

A continuación se muestran los resultados obtenidos por 3CV en la medición de cada bus estudiado.

| | |
|-------------------|---------|
| FICHA TECNICA BUS | YE-9692 |
|-------------------|---------|

| | | |
|---------------------------------|--|--------------------------------|
| Identificación | Código | YE-9692 |
| | Operador | BUSES METROPOLITANA S.A. |
| | Patente | YE-9692 |
| | Tipo Bus | Pre - Transantiago |
| | Año | 2005 |
| | Km Recorridos | 290735 |
| | Fecha 3CV | 27-12-2007 |
| Chasis | Sistema Post-Tratamiento de Gases | S/FILTRO |
| | VIN | 8AB3900534A130368 |
| | Marca | Mercedez Benz |
| Carrocería | Modelo | OH-1115/46 |
| | Carrocería | METALPAR |
| Proveedor | Modelo | TRONADOR |
| | Representante Chile | METALPAR |
| Dimensiones | Origen | Argentina |
| | PBV [Kg] | 12200 |
| | Largo [m] | 9,8 |
| | Ancho [m] | 2,56 |
| | Alto [m] | 3,01 |
| Motor | Marca | MBz |
| | Modelo | OM 904 LA |
| | Nº Motor | 90496500585954 |
| | Tipo de Inyección | Inyector Bomba |
| | Pot. Máxima [CV] | 150 (2200 rpm) |
| | Par Motor [Nm] | 580 (1200-1600 rpm) |
| | Cilindrada [cm3] | 4159 |
| | Nº Cilindros | 4 |
| | Posición Cilindros | Linea |
| | Nº Valv. X Cilindro | 2 |
| | Turbo | SI |
| | Intercooler | SI |
| | Norma Emisión | EURO III |
| | Caja de cambios | Marca |
| Modelo | | Serie 2000 |
| Tipo | | AT |
| Capac. de Pasajeros | Nº Marchas | 5 |
| | Nº Asientos | 33 |
| Capacidad de Lubricantes | Pasajeros Total | 62 |
| | Motor [lts] | 20 |
| | Caja [lts] | 9 |
| | Dirección [lts] | 2,5 |
| Neumáticos - llantas | Diferencial [lts] | 3 |
| | Dimen. Eje Delantero | 255/70R22.5 |
| | Dimen. Eje Trasero | 255/70R22.5 |
| | Llantas Eje Delantero* | 7,50x22,5 |
| Sistema de frenos | Llantas Eje Trasero* | 7,50x22,5 |
| | Accionamiento | Aire comprimido de 2 circuitos |
| | Eje Delantero | Disco |
| | Eje Medio | NC |
| | Eje Trasero | Tambor |
| Sistema eléctrico | Area de frenado (cm2) | 4541 |
| | Nº Baterías | 2 |
| | Tensión | 24V |
| | Alternad. | 80 |
| Combustible | Bater.(Ah) | 135 |
| | Tipo HC | Diesel |
| | Cap.est. [lts] | 150 |

| | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|
| DATOS OBTENIDOS EN 3CV | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|

| Bus PPU: YE-9692 | | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo |
|---|-------------------|--------------|-------------|-------------|
| HC [gr/km] | Ciclo 1 | 0,29 | 0,13 | 0,18 |
| | Ciclo 2 | 0,29 | 0,13 | 0,18 |
| | Prom Ciclo | 0,29 | 0,13 | 0,18 |
| NOx [gr/km] | Ciclo 1 | 7,54 | 4,54 | 5,37 |
| | Ciclo 2 | 7,54 | 4,54 | 5,37 |
| | Prom Ciclo | 7,54 | 4,54 | 5,37 |
| CO [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 0,00 | 1,25 | 0,91 |
| | Ciclo 2 | 0,00 | 1,25 | 0,91 |
| | Prom Ciclo | 0,00 | 1,25 | 0,91 |
| CO [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 2,71 | 1,26 | 1,66 |
| | Ciclo 2 | 2,71 | 1,26 | 1,66 |
| | Prom Ciclo | 2,71 | 1,26 | 1,66 |
| CO2 [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 127 | 616 | 481 |
| | Ciclo 2 | 127 | 616 | 481 |
| | Prom Ciclo | 127 | 616 | 481 |
| CO2 [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 866 | 616 | 685 |
| | Ciclo 2 | 866 | 616 | 685 |
| | Prom Ciclo | 866 | 616 | 685 |
| MP Grav. [gr/km] | Ciclo 1 | 0,18 | 0,11 | 0,13 |
| | Ciclo 2 | 0,18 | 0,11 | 0,13 |
| | Prom Ciclo | 0,18 | 0,11 | 0,13 |
| Consumo de combustible calculado desde bolsas [km/lt] | Ciclo 1 | 20,85 | 4,31 | 5,51 |
| | Ciclo 2 | 20,85 | 4,31 | 5,51 |
| | Prom Ciclo | 20,85 | 4,31 | 5,51 |
| Consumo de combustible calculado desde túnel [km/lt] | Ciclo 1 | 3,06 | 4,31 | 3,87 |
| | Ciclo 2 | 3,06 | 4,31 | 3,87 |
| | Prom Ciclo | 3,06 | 4,31 | 3,87 |



| | |
|-------------------|---------|
| FICHA TECNICA BUS | ZW-5069 |
|-------------------|---------|

| | | |
|---------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| Identificación | Codigo | ZW-5069 |
| | Operador | SUBBUS S.A. |
| | Patente | ZW-5069 |
| | Tipo Bus | Estandar Transantiago Rígido |
| | Año | 2007 |
| | Km Recorridos | 78236 |
| | Fecha 3CV | 26-12-2007 |
| Chasis | VIN | YV3R6K7267A117984 |
| | Marca | Volvo |
| | Modelo | B7RLE |
| Carrocería | Carrocería | MARCOPOLO |
| | Modelo | GRAN VIALE RIGIDO |
| Proveedor | Representante Chile | EPYSA |
| | Origen | Brasil |
| Dimensiones | PBV [Kg] | 18500 |
| | Largo [m] | 12,12 |
| | Ancho [m] | 2,52 |
| | Alto [m] | 3,2 |
| | Marca | Volvo |
| Motor | Modelo | D7C 275 EC99 |
| | Nº Motor | D7E29010233847 |
| | Tipo de Inyección | Common Rail |
| | Pot. Máxima [CV] | 260 (2200 rpm) |
| | Par Motor [Nm] | 1100 (1300 rpm) |
| | Cilindrada [cm3] | 7000 |
| | Nº Cilindros | 6 |
| | Posición Cilindros | Linea |
| | Nº Valv. X Cilindro | 2 |
| | Turbo | SI |
| | Intercooler | SI |
| | Norma Emisión | EURO III |
| | Caja de cambios | Marca |
| Modelo | | 5HP500 |
| Tipo | | Aut. C/retar. |
| Capac. de Pasajeros | Nº Marchas | S/I |
| | Nº Asientos | S/I |
| Capacidad de Lubricantes | Pasajeros Total | S/I |
| | Motor [lts] | S/I |
| | Caja [lts] | S/I |
| | Dirección [lts] | S/I |
| Neumáticos - llantas | Diferencial [lts] | S/I |
| | Dimen. Eje Delantero | 295/80R22,5 |
| | Dimen. Eje Trasero | 295/80R22,5 |
| | Llantas Eje Delantero* | 9,0X22,5 |
| | Llantas Eje Trasero* | 9,0X22,5 |
| Sistema de frenos | Accionamiento | Aire comprimido de 3 circuitos |
| | Eje Delantero | Disco |
| | Eje Medio | S/I |
| | Eje Trasero | Disco |
| Sistema eléctrico | Area de frenado (cm2) | S/I |
| | Nº Baterías | 2 |
| | Tensión | 24V |
| | Alternad. | 1- 80A |
| Combustible | Bater.(Ah) | 135 |
| | Tipo HC | Diesel |
| | Cap.est. [lts] | 280 |

| | | | |
|------------------------|--|--|--|
| DATOS OBTENIDOS EN 3CV | | | |
|------------------------|--|--|--|

| Bus PPU: ZW-5069 | | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo |
|---|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| HC [gr/km] | Ciclo 1 | 0,09 | 0,08 | 0,09 |
| | Ciclo 2 | 0,15 | 0,08 | 0,10 |
| | Prom Ciclo | 0,12 | 0,08 | 0,09 |
| NOx [gr/km] | Ciclo 1 | 18,53 | 10,63 | 13,00 |
| | Ciclo 2 | 17,84 | 10,68 | 12,81 |
| | Prom Ciclo | 18,19 | 10,65 | 12,91 |
| CO [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 4,82 | 0,06 | 1,49 |
| | Ciclo 2 | 5,20 | 2,51 | 3,31 |
| | Prom Ciclo | 5,01 | 1,29 | 2,40 |
| CO [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 4,82 | 2,37 | 3,10 |
| | Ciclo 2 | 5,01 | 2,52 | 3,26 |
| | Prom Ciclo | 4,91 | 2,44 | 3,18 |
| CO2 [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 1791 | 134 | 631 |
| | Ciclo 2 | 1782 | 1204 | 1377 |
| | Prom Ciclo | 1786 | 669 | 1004 |
| CO2 [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 1796 | 1188 | 1370 |
| | Ciclo 2 | 1723 | 1194 | 1352 |
| | Prom Ciclo | 1760 | 1191 | 1361 |
| MP Grav. [gr/km] | Ciclo 1 | 0,27 | 0,18 | 0,21 |
| | Ciclo 2 | 0,16 | 0,14 | 0,14 |
| | Prom Ciclo | 0,22 | 0,16 | 0,18 |
| Consumo de combustible calculado desde bolsas [km/lt] | Ciclo 1 | 1,48 | 19,78 | 4,21 |
| | Ciclo 2 | 1,49 | 2,21 | 1,93 |
| | Prom Ciclo | 1,48 | 10,99 | 3,07 |
| Consumo de combustible calculado desde túnel [km/lt] | Ciclo 1 | 1,48 | 2,23 | 1,94 |
| | Ciclo 2 | 1,54 | 2,22 | 1,96 |
| | Prom Ciclo | 1,51 | 2,23 | 1,95 |



| | |
|-------------------|---------|
| FICHA TECNICA BUS | ZN-6267 |
|-------------------|---------|

| | | |
|---------------------------------|--|--------------------------------|
| Identificación | Codigo | ZN-6267 |
| | Operador | SUBBUS S.A. |
| | Patente | ZN-6267 |
| | Tipo Bus | Estandar Transantiago Rígido |
| | Año | 2006 |
| | Km Recorridos | 179109 |
| | Fecha 3CV | 04-12-2007 |
| Chasis | Sistema Post-Tratamiento de Gases | CRT Original Fab. |
| | VIN | YV3R6G7246A108311 |
| | Marca | Volvo |
| Carrocería | Modelo | B7RLE |
| | Carrocería | CAIO |
| Proveedor | Modelo | MONDEGO RIGIDO |
| | Representante Chile | DITEC |
| Dimensiones | Origen | Brasil |
| | PBV [Kg] | 18000 |
| | Largo [m] | 12,12 |
| | Ancho [m] | 2,52 |
| | Alto [m] | 3,2 |
| Motor | Marca | Volvo |
| | Modelo | D7C 275 EC99 |
| | Nº Motor | D7C188888 |
| | Tipo de Inyección | Bomba Iny.elect. |
| | Pot. Máxima [CV] | 260 (2200 rpm) |
| | Par Motor [Nm] | 1100 (1300 rpm) |
| | Cilindrada [cm3] | 7000 |
| | Nº Cilindros | 6 |
| | Posición Cilindros | Linea |
| | Nº Valv. X Cilindro | 2 |
| | Turbo | SI |
| | Intercooler | SI |
| | Norma Emisión | EURO III |
| Caja de cambios | Marca | ZF |
| | Modelo | 5HP500 |
| | Tipo | Aut. C/retar. |
| Capac. de Pasajeros | Nº Marchas | S/I |
| | Nº Asientos | S/I |
| Capacidad de Lubricantes | Pasajeros Total | S/I |
| | Motor [Its] | S/I |
| | Caja [Its] | S/I |
| Neumáticos - llantas | Dirección [Its] | S/I |
| | Diferencial [Its] | S/I |
| | Dimen. Eje Delantero | 295/80R22,5 |
| | Dimen. Eje Trasero | 295/80R22,5 |
| Sistema de frenos | Llantas Eje Delantero* | 9,0X22,5 |
| | Llantas Eje Trasero* | 9,0X22,5 |
| | Accionamiento | Aire comprimido de 3 circuitos |
| | Eje Delantero | Disco |
| | Eje Medio | S/I |
| Sistema eléctrico | Eje Trasero | Disco |
| | Area de frenado (cm2) | S/I |
| | Nº Baterías | 2 |
| | Tensión | 24V |
| Combustible | Alternad. | 1- 80A |
| | Bater.(Ah) | 135 |
| | Tipo HC | Diesel |
| | Cap.est. [Its] | 280 |

| | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|
| DATOS OBTENIDOS EN 3CV | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|

| Bus PPU: ZN-6267 | | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo |
|--|-------------------|--------------|-------------|-------------|
| HC [gr/km] | Ciclo 1 | -0,04 | -0,01 | -0,02 |
| | Ciclo 2 | -0,04 | -0,01 | -0,02 |
| | Prom Ciclo | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| NOx [gr/km] | Ciclo 1 | 12,64 | 6,77 | 8,53 |
| | Ciclo 2 | 12,31 | 6,68 | 8,39 |
| | Prom Ciclo | 12,47 | 6,73 | 8,46 |
| CO [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 0,29 | 0,25 | 0,26 |
| | Ciclo 2 | 0,40 | 0,21 | 0,26 |
| | Prom Ciclo | 0,35 | 0,23 | 0,26 |
| CO [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 0,26 | 0,22 | 0,23 |
| | Ciclo 2 | 0,34 | 0,24 | 0,27 |
| | Prom Ciclo | 0,30 | 0,23 | 0,25 |
| CO2 [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 1618 | 1004 | 1187 |
| | Ciclo 2 | 1598 | 998 | 1179 |
| | Prom Ciclo | 1608 | 1001 | 1183 |
| CO2 [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 1624 | 996 | 1184 |
| | Ciclo 2 | 1585 | 988 | 1169 |
| | Prom Ciclo | 1605 | 992 | 1177 |
| MP Grav. [gr/km] | Ciclo 1 | 0,14 | 0,09 | 0,10 |
| | Ciclo 2 | 0,08 | 0,06 | 0,07 |
| | Prom Ciclo | 0,11 | 0,07 | 0,08 |
| Consumo de combustible calculado desde bolsas [km/t] | Ciclo 1 | 1,65 | 2,65 | 2,24 |
| | Ciclo 2 | 1,67 | 2,67 | 2,26 |
| | Prom Ciclo | 1,66 | 2,66 | 2,25 |
| Consumo de combustible calculado desde túnel [km/t] | Ciclo 1 | 1,64 | 2,67 | 2,25 |
| | Ciclo 2 | 1,68 | 2,70 | 2,28 |
| | Prom Ciclo | 1,66 | 2,68 | 2,26 |



| | |
|-------------------|---------|
| FICHA TECNICA BUS | ZN-5601 |
|-------------------|---------|

| | | | |
|---------------------------------|--|----------------------------------|---------------|
| Identificación | Codigo | ZN-5601 | |
| | Operador | SUBUS S.A. | |
| | Patente | ZN-5601 | |
| | Tipo Bus | Estandar Transantiago Articulado | |
| | Año | 2006 | |
| | Km Recorridos | 177239 | |
| | Fecha 3CV | 03-12-2007 | |
| | Sistema Post-Tratamiento de Gases | S/FILTRO | |
| Chasis | VIN | 9BVS6J1236E320206 | |
| | Marca | Volvo | |
| | Modelo | B9SALF | |
| Carrocería | Carrocería | CAIO | |
| | Modelo | MONDEGO ARTICULADO | |
| Proveedor | Representante Chile | DITEC | |
| | Origen | Brasil | |
| Dimensiones | PBV [Kg] | 30500 | |
| | Largo [m] | 18,5 | |
| | Ancho [m] | 2,65 | |
| | Alto [m] | 3,35 | |
| | Motor | Volvo | |
| Motor | Modelo | D9A | |
| | Nº Motor | D9107798A2L | |
| | Tipo de Inyección | Inyector Bomba | |
| | Pot. Máxima [CV] | 340 (1900 rpm) | |
| | Par Motor [Nm] | 1600 (1200 rpm) | |
| | Cilindrada [cm3] | 9400 | |
| | Nº Cilindros | 6 | |
| | Posición Cilindros | Linea | |
| | Nº Valv. X Cilindro | 4 | |
| | Turbo | SI | |
| | Intercooler | SI | |
| | Norma Emisión | EURO III | |
| | Caja de cambios | Marca | ZF |
| | | Modelo | 6HP602 CN |
| | | Tipo | Aut. C/retar. |
| Nº Marchas | | S/I | |
| Capac. de Pasajeros | Nº Asientos | S/I | |
| | Pasajeros Total | S/I | |
| Capacidad de Lubricantes | Motor [lts] | S/I | |
| | Caja [lts] | S/I | |
| | Dirección [lts] | S/I | |
| | Diferencial [lts] | S/I | |
| Neumáticos - llantas | Dimen. Eje Delantero | 295/80R22,5 | |
| | Dimen. Eje Trasero | 295/80R22,5 | |
| | Llantas Eje Delantero* | 9,0X22,5 | |
| | Llantas Eje Trasero* | 9,0X22,5 | |
| Sistema de frenos | Accionamiento | Sistema EBD | |
| | Eje Delantero | Disco | |
| | Eje Medio | S/I | |
| | Eje Trasero | Disco | |
| | Area de frenado (cm2) | S/I | |
| Sistema eléctrico | Nº Baterías | 2 | |
| | Tensión | 24V | |
| | Alternad. | 2-80A | |
| | Bater.(Ah) | 170 | |
| Combustible | Tipo HC | Diesel | |
| | Cap.est. [lts] | 320 | |

| | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|
| DATOS OBTENIDOS EN 3CV | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|

| Bus PPU: ZN-5601 | | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo |
|---|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| HC [gr/km] | Ciclo 1 | 0,26 | 0,14 | 0,17 |
| | Ciclo 2 | 0,30 | 0,14 | 0,18 |
| | Prom Ciclo | 0,28 | 0,14 | 0,18 |
| NOx [gr/km] | Ciclo 1 | 14,64 | 8,27 | 9,98 |
| | Ciclo 2 | 14,76 | 8,11 | 9,92 |
| | Prom Ciclo | 14,70 | 8,19 | 9,95 |
| CO [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 25,00 | 12,99 | 16,22 |
| | Ciclo 2 | 24,55 | 13,32 | 16,37 |
| | Prom Ciclo | 24,77 | 13,15 | 16,30 |
| CO [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 22,92 | 12,29 | 15,15 |
| | Ciclo 2 | 22,69 | 12,18 | 15,04 |
| | Prom Ciclo | 22,80 | 12,24 | 15,09 |
| CO2 [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 1932 | 1347 | 1505 |
| | Ciclo 2 | 2002 | 1334 | 1516 |
| | Prom Ciclo | 1967 | 1341 | 1510 |
| CO2 [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 1950 | 1345 | 1508 |
| | Ciclo 2 | 2009 | 1321 | 1508 |
| | Prom Ciclo | 1979 | 1333 | 1508 |
| MP Grav. [gr/km] | Ciclo 1 | 1,72 | 1,06 | 1,24 |
| | Ciclo 2 | 1,22 | 0,87 | 0,96 |
| | Prom Ciclo | 1,47 | 0,96 | 1,10 |
| Consumo de combustible calculado desde bolsas [km/lt] | Ciclo 1 | 1,35 | 1,95 | 1,74 |
| | Ciclo 2 | 1,30 | 1,97 | 1,73 |
| | Prom Ciclo | 1,33 | 1,96 | 1,73 |
| Consumo de combustible calculado desde túnel [km/lt] | Ciclo 1 | 1,34 | 1,95 | 1,74 |
| | Ciclo 2 | 1,30 | 1,99 | 1,74 |
| | Prom Ciclo | 1,32 | 1,97 | 1,74 |

| | |
|-------------------|---------|
| FICHA TECNICA BUS | ZU-5676 |
|-------------------|---------|

| | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Identificación | Codigo | ZU-5676 |
| | Operador | SUBUS S.A. |
| | Patente | ZU-5676 |
| | Tipo Bus | Estandar Transantiago Articulado |
| | Año | 2006 |
| | Km Recorridos | 124823 |
| | Fecha 3CV | 13-11-2007 |
| | Sistema Post-Tratamiento de Gases | CRT Ceramico |
| Chasis | VIN | 9BVS6J1216E321032 |
| | Marca | Volvo |
| | Modelo | B9SALF |
| Carroceria | Carroceria | CAIO |
| | Modelo | MONDEGO ARTICULADO |
| Proveedor | Representante Chile | DITEC |
| | Origen | Brasil |
| Dimensiones | PBV [Kg] | 30500 |
| | Largo [m] | 18,5 |
| | Ancho [m] | 2,65 |
| | Alto [m] | 3,35 |
| Motor | Marca | Volvo |
| | Modelo | D9A |
| | Nº Motor | D9112595A2L |
| | Tipo de Inyección | Inyector Bomba |
| | Pot. Máxima [CV] | 340 (1900 rpm) |
| | Par Motor [Nm] | 1600 (1200 rpm) |
| | Cilindrada [cm3] | 9400 |
| | Nº Cilindros | 6 |
| | Posición Cilindros | Linea |
| | Nº Valv. X Cilindro | 4 |
| | Turbo | SI |
| | Intercooler | SI |
| | Norma Emisión | EURO III |
| | Caja de cambios | Marca |
| Modelo | | 6HP602 CN |
| Tipo | | Aut. C/retar. |
| Nº Marchas | | S/I |
| Capac. de Pasajeros | Nº Asientos | S/I |
| | Pasajeros Total | S/I |
| Capacidad de Lubricantes | Motor [lts] | S/I |
| | Caja [lts] | S/I |
| | Dirección [lts] | S/I |
| | Diferencial [lts] | S/I |
| Neumáticos - llantas | Dimen. Eje Delantero | 295/80R22,5 |
| | Dimen. Eje Trasero | 295/80R22,5 |
| | Llantas Eje Delantero* | 9,0X22,5 |
| | Llantas Eje Trasero* | 9,0X22,5 |
| Sistema de frenos | Accionamiento | Sistema EBD |
| | Eje Delantero | Disco |
| | Eje Medio | S/I |
| | Eje Trasero | Disco |
| | Area de frenado (cm2) | S/I |
| Sistema eléctrico | Nº Baterías | 2 |
| | Tensión | 24V |
| | Alternad. | 2-80A |
| | Bater.(Ah) | 170 |
| Combustible | Tipo HC | Diesel |
| | Cap.est. [lts] | 320 |

| | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|
| DATOS OBTENIDOS EN 3CV | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|

| Bus PPU: ZU-5676 | | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo |
|---|------------|--------|--------|-------|
| HC [gr/km] | Ciclo 1 | -0,05 | -0,01 | -0,02 |
| | Ciclo 2 | -0,02 | -0,01 | -0,01 |
| | Prom Ciclo | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| NOx [gr/km] | Ciclo 1 | 16,77 | 9,81 | 11,77 |
| | Ciclo 2 | 15,86 | 9,50 | 11,34 |
| | Prom Ciclo | 16,32 | 9,65 | 11,55 |
| CO [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 2,07 | 0,11 | 0,66 |
| | Ciclo 2 | 6,64 | 0,13 | 2,00 |
| | Prom Ciclo | 4,36 | 0,12 | 1,33 |
| CO [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 2,06 | 0,12 | 0,67 |
| | Ciclo 2 | 6,42 | 0,13 | 1,94 |
| | Prom Ciclo | 4,24 | 0,13 | 1,31 |
| CO2 [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 2204 | 1659 | 1813 |
| | Ciclo 2 | 2156 | 1646 | 1793 |
| | Prom Ciclo | 2180 | 1653 | 1803 |
| CO2 [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 2221 | 1655 | 1814 |
| | Ciclo 2 | 2164 | 1640 | 1790 |
| | Prom Ciclo | 2192 | 1647 | 1802 |
| MP Grav. [gr/km] | Ciclo 1 | 0,02 | 0,09 | 0,07 |
| | Ciclo 2 | 0,02 | 0,05 | 0,04 |
| | Prom Ciclo | 0,02 | 0,07 | 0,06 |
| Consumo de combustible calculado desde bolsas [km/lt] | Ciclo 1 | 1,21 | 1,61 | 1,47 |
| | Ciclo 2 | 1,23 | 1,62 | 1,48 |
| | Prom Ciclo | 1,22 | 1,61 | 1,48 |
| Consumo de combustible calculado desde túnel [km/lt] | Ciclo 1 | 1,20 | 1,61 | 1,47 |
| | Ciclo 2 | 1,23 | 1,62 | 1,49 |
| | Prom Ciclo | 1,21 | 1,62 | 1,48 |



| | |
|-------------------|---------|
| FICHA TECNICA BUS | ZU-5660 |
|-------------------|---------|

| | | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------|
| Identificación | Codigo | ZU-5660 | |
| | Operador | SUBBUS S.A. | |
| | Patente | ZU-5660 | |
| | Tipo Bus | Estandar Transantiago Articulado | |
| | Año | 2006 | |
| | Km Recorridos | 137158 | |
| | Fecha 3CV | 12-11-2007 | |
| | Sistema Post-Tratamiento de Gases | CRT Metalico | |
| Chasis | VIN | 9BVS6J1296E321005 | |
| | Marca | Volvo | |
| | Modelo | B9SALF | |
| Carrocería | Carrocería | CAIO | |
| | Modelo | MONDEGO ARTICULADO | |
| Proveedor | Representante Chile | DITEC | |
| | Origen | Brasil | |
| Dimensiones | PBV [Kg] | 30500 | |
| | Largo [m] | 18,5 | |
| | Ancho [m] | 2,65 | |
| | Alto [m] | 3,35 | |
| Motor | Marca | Volvo | |
| | Modelo | D9A | |
| | Nº Motor | S/I | |
| | Tipo de Inyección | Inyector Bomba | |
| | Pot. Máxima [CV] | 340 (1900 rpm) | |
| | Par Motor [Nm] | 1600 (1200 rpm) | |
| | Cilindrada [cm3] | 9400 | |
| | Nº Cilindros | 6 | |
| | Posición Cilindros | Linea | |
| | Nº Valv. X Cilindro | 4 | |
| | Turbo | SI | |
| | Intercooler | SI | |
| | Norma Emisión | EURO III | |
| | Caja de cambios | Marca | ZF |
| | | Modelo | 6HP602 CN |
| Tipo | | Aut. C/retar. | |
| Capac. de Pasajeros | Nº Marchas | S/I | |
| | Nº Asientos | S/I | |
| Capacidad de Lubricantes | Pasajeros Total | S/I | |
| | Motor [lts] | S/I | |
| | Caja [lts] | S/I | |
| | Dirección [lts] | S/I | |
| Neumáticos - llantas | Diferencial [lts] | S/I | |
| | Dimen. Eje Delantero | 295/80R22,5 | |
| | Dimen. Eje Trasero | 295/80R22,5 | |
| | Llantas Eje Delantero* | 9,0X22,5 | |
| Sistema de frenos | Llantas Eje Trasero* | 9,0X22,5 | |
| | Accionamiento | Sistema EBD | |
| Sistema eléctrico | Eje Delantero | Disco | |
| | Eje Medio | S/I | |
| | Eje Trasero | Disco | |
| | Area de frenado (cm2) | S/I | |
| | Nº Baterías | 2 | |
| Combustible | Tensión | 24V | |
| | Alternad. | 2-80A | |
| | Bater.(Ah) | 170 | |
| | Tipo HC | Diesel | |
| | Cap.est. [lts] | 320 | |

| | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|
| DATOS OBTENIDOS EN 3CV | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|

| Bus PPU: ZU-5660 | | Fase 1 | Fase 2 | Ciclo |
|---|------------|--------|--------|-------|
| HC [gr/km] | Ciclo 1 | -0,09 | 0,00 | -0,02 |
| | Ciclo 2 | -0,05 | 0,00 | -0,02 |
| | Prom Ciclo | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| NOx [gr/km] | Ciclo 1 | 20,23 | 10,72 | 13,21 |
| | Ciclo 2 | 17,79 | 10,45 | 12,52 |
| | Prom Ciclo | 19,01 | 10,58 | 12,87 |
| CO [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 1,11 | 0,57 | 0,71 |
| | Ciclo 2 | 0,95 | 0,52 | 0,64 |
| | Prom Ciclo | 1,03 | 0,55 | 0,68 |
| CO [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 1,16 | 0,59 | 0,74 |
| | Ciclo 2 | 0,89 | 0,52 | 0,63 |
| | Prom Ciclo | 1,02 | 0,55 | 0,68 |
| CO2 [gr/km] BOLSAS | Ciclo 1 | 2418 | 1447 | 1702 |
| | Ciclo 2 | 2201 | 1408 | 1632 |
| | Prom Ciclo | 2310 | 1427 | 1667 |
| CO2 [gr/km] TUNEL | Ciclo 1 | 2429 | 1443 | 1702 |
| | Ciclo 2 | 2209 | 1397 | 1626 |
| | Prom Ciclo | 2319 | 1420 | 1664 |
| MP Grav. [gr/km] | Ciclo 1 | 0,06 | 0,10 | 0,09 |
| | Ciclo 2 | 0,07 | 0,04 | 0,05 |
| | Prom Ciclo | 0,06 | 0,07 | 0,07 |
| Consumo de combustible calculado desde bolsas [km/lt] | Ciclo 1 | 1,10 | 1,84 | 1,56 |
| | Ciclo 2 | 1,21 | 1,89 | 1,63 |
| | Prom Ciclo | 1,16 | 1,87 | 1,60 |
| Consumo de combustible calculado desde túnel [km/lt] | Ciclo 1 | 1,10 | 1,85 | 1,56 |
| | Ciclo 2 | 1,21 | 1,91 | 1,64 |
| | Prom Ciclo | 1,15 | 1,88 | 1,60 |

